

改性石墨烯/介电弹性体的制备及传感性能

许博皓, 杨会歌, 刘旭影, 代坤, 王猛, 钱彬彬, 陈金周
(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 制备具有优异介电性能, 可用于传感器的热塑性聚氨酯弹性体复合材料。 **方法** 使用十八烷基胺修饰氧化石墨烯片层, 通过热处理工艺部分还原改性后的氧化石墨烯, 利用溶液混合法将改性石墨烯分散到热塑性聚氨酯的基体中, 通过絮凝-热压的方法成形, 并测试其结构、介电性能及传感性能。 **结果** 十八烷基胺通过共价键的形式接枝到氧化石墨烯表面, X 射线衍射表明, 十八烷基胺通过表面接枝改性, 增大了石墨烯片层的层间距。 **结论** 改性石墨烯填充的介电弹性体具有较高的介电常数和较低的介电损耗, 且表现出良好的弯曲形变-介电敏感响应。

关键词: 改性石墨烯; 介电弹性体; 介电传感

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0051-04

Preparation and Sensing Property of Modified Graphene/Dielectric Elastomer

XU Bo-hao, YANG Hui-ge, LIU Xu-ying, DAI Kun, WANG Meng, QIAN Bin-bin, CHEN Jin-zhou
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to fabricate thermoplastic polyurethane elastomer composites with superior dielectric properties used for sensors. Octadecylamine was used to modify the oxidized graphene lamella. The oxidized graphene was partly reduced and modified through the technology of heat treatment. The modified graphene was dispersed into the matrix of thermoplastic polyurethane in the solution blending method and then formed by means of flocculation-hot pressing. Structures, dielectric properties and sensing properties of this material were tested. The octadecylamine was grafted to the oxidized graphene surface in the form of covalent bond. The X-ray diffraction showed that the octadecylamine modified through surface grafting increased the lamellar spacing. The dielectric elastomer filled with the modified graphene has higher dielectric constant and lower dielectric loss, and it exhibits good bending deformation-dielectric sensitive response.

KEY WORDS: modified graphene; dielectric elastomer; dielectric sensing

介电弹性体作为一种优异的电绝缘材料, 引起了科研工作者的广泛关注^[1]。因其具有相对较高的介电常数和较好的力学性能, 被广泛地应用于电子器件包装、传感器和电致动领域^[2]。近年来, 随着电子科技的不断发展, 传感器件对介电弹性体的介电性能提出了更高的要求^[3]。单一组分的弹性体目前已经不能满足科技的需要, 因此诸多的研究主要集中在通过加入介电填料来提高介电弹性体的介电性能^[4]。

石墨烯是由平面单层碳原子紧密结合在一起形

成的二维蜂窝晶格材料^[5], 因为它具有较高的长径比和优越的导电性能^[6], 作为一种介电填料加入聚合物基体中可增强聚合物的介电性能^[7]。石墨烯自身较大的比表面积使得它在加工过程中极易团聚^[8], 影响了其实际应用。文中研究通过十八烷基胺的修饰改性, 以改善石墨烯在热塑性聚氨酯弹性体中的分散性, 从而获得具有较高介电常数的介电弹性体材料, 并设计成柔性介电型传感器, 考察其形变-介电敏感行为。

收稿日期: 2017-04-16

基金项目: 郑州大学博士人才基金(F0000907)

作者简介: 许博皓(1993—), 男, 郑州大学硕士生, 主攻功能包装材料。

通讯作者: 陈金周(1959—), 男, 博士, 郑州大学教授, 主要研究方向为绿色与功能包装材料。

1 实验

1.1 原料与试剂

主要原料：热塑性聚氨酯(TPU)，聚酯型4495A，台湾金伦企业股份有限公司；氧化石墨烯(GO)，厚度为0.55~1.2 nm，直径为0.5~3 μm ，北京岛津科技有限公司；N, N, -二甲基甲酰胺(DMF)、正丁醇，分析纯，天津市风船化学试剂科技有限公司；十八烷基胺，分析纯，天津市登科化学试剂有限公司；

1.2 试样制备

1.2.1 改性石墨烯的制备

把200 mg氧化石墨烯分散在40 mL的DMF溶液中，在超声破碎仪中处理3 h（功率为400 W）。随后加入2 mL氯化亚砷，75 $^{\circ}\text{C}$ 下在油浴锅中持续磁力搅拌并冷凝回流24 h。将反应液从油浴中取出，在60 $^{\circ}\text{C}$ 条件下减压蒸馏，至几乎无溶剂，除去未反应的氯化亚砷。然后取出减压蒸馏产物，以丁醇为溶剂，用砂芯漏斗(G4)抽滤、洗涤数次。添加550 mg十八烷基胺，加适量丁醇，120 $^{\circ}\text{C}$ 油浴下反应48 h至反应结束。反应产物用正丁醇抽滤并洗涤数次，在60 $^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中烘干，得到功能化石墨烯(GO-ODA)^[9]。最后将烘箱温度升至200 $^{\circ}\text{C}$ ，热处理3 h后得到最终产物。

1.2.2 改性石墨烯/介电弹性体的制备

实验分别称取5, 10, 15, 20 mg改性石墨烯溶解在1, 2, 3, 4 mL DMF中，超声分散3 h。然后分别加入TPU/DMF溶液中，其中，TPU质量保持1 g不变，在加入DMF溶液后搅拌2 h。将两者混合后的溶液继续超声分散30 min，之后在快速搅拌的甲醇溶液中絮凝得到黑色固体^[10]。在真空烘箱中80 $^{\circ}\text{C}$ 下放置12 h，充分进行干燥。最后将干燥后的固体剪碎，在真空镀膜机（真空度为0.8 MPa）中热压成形，制得复合材料。同时制备纯TPU试样以作对照。

2 性能测试与表征

1) 红外光谱表征。在室温下，用Nicolet.iS50-ART（Thermo Fisher公司），在500~4000 cm^{-1} 波数范围内扫描记录红外吸收光谱。

2) XRD表征。在X'Pert Pro MPD衍射仪上，以铜作为电极材料，从2 $^{\circ}$ ~50 $^{\circ}$ 以0.02 $^{\circ}$ 的步长进行扫描和记录。

3) 原子力显微镜(AFM)观察。利用日本岛津公司生产的SPM-9500J3扫描探针显微镜分析样品形貌及片层厚度。制样过程为：将GO-ODA分散于DMF中，质量浓度约为0.1 mg/mL，然后将溶液滴到硅片上，待溶剂完全挥发后，在扫描探针显微镜上对其形貌进行观测。

4) 介电性能表征。使用高频Q表（上海爱仪电子设备有限公司QBG-3E），根据GB 1409—78测量聚合物材料的介电常数和介电损耗因子。

5) 传感性能表征。将LCR数字电桥测试仪（宁波中策电子有限公司DF2811A）与量角器连用，测试不同弯曲角度下介电弹性体的电容数值。

3 结果与讨论

3.1 改性石墨烯的红外光谱图

GO与GO-ODA的红外光谱图见图1。GO的特征峰分别出现在1736（羧酸中C=O伸缩振动峰），1633（芳烃环中的C=C振动峰），1402（C—OH中的O—H变形振动峰），1057 cm^{-1} （环氧基的C—O—C的伸缩振动峰）附近，另外在3000~3500 cm^{-1} 出现了一个大宽峰（醇羟基的振动峰或水峰）。

GO-ODA在2920和2849 cm^{-1} 处出现了烷烃（—CH₂）中碳氢键(C—H)的伸缩振动峰，表明经过亲核取代反应，十八烷基胺链通过共价键成功接枝在GO片层上。此外，谱图在1205 cm^{-1} 处出现了C—N键的伸缩振动峰，在1569 cm^{-1} 处出现了N—H键的弯曲振动峰，这些新峰的出现共同说明了ODA的伯胺和石墨烯的羧基基团发生了亲核取代反应。上述讨论的结果与文献报道基本一致^[11]。除此之外，1402 cm^{-1} 处氢氧键的振动峰明显减弱，说明氧化石墨烯在热还原过程中羟基被大量去除，sp³杂化的碳原子被还原为sp²结构，片层得到部分还原。笔者认为这种具有一定导电能力的石墨烯片层对于增强介电弹性体的界面极化是有利的，界面极化将提高弹性体的介电性能。

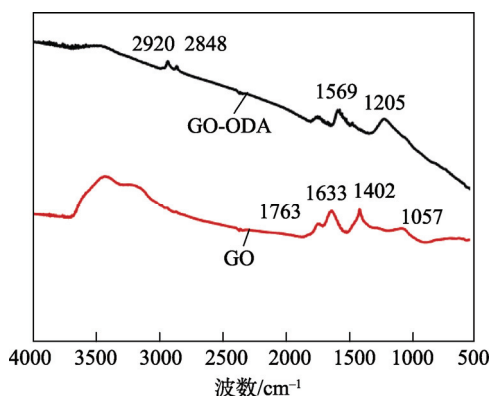


图1 GO和GO-ODA的红外光谱
Fig.1 FT-IR spectra of GO and GO-ODA

3.2 改性石墨烯的X射线衍射图谱

XRD（X射线衍射）谱图见图2。氧化石墨烯的特征峰2 θ 在11.53 $^{\circ}$ ，其表面还含有羧基、羟基以及环氧官能团。文中研究的改性石墨烯经过热处理后特征峰消失，同样证明了热处理工艺有效还原了氧化石墨烯片层，提高了材料的介电性能^[12]。同时，在22.63 $^{\circ}$

处出现了1个新峰,其对应的是无定形碳的堆积。与文献中还原石墨烯在该处的峰位置相比^[13],由十八烷基胺修饰后的氧化石墨烯的无定形碳峰向小角度方向进行了移动。根据布拉格方程^[14],该峰位置的前移反映了改性后石墨烯层间距的增大,证明了接枝改性工艺可以显著提高分离相邻石墨烯片层的效果。

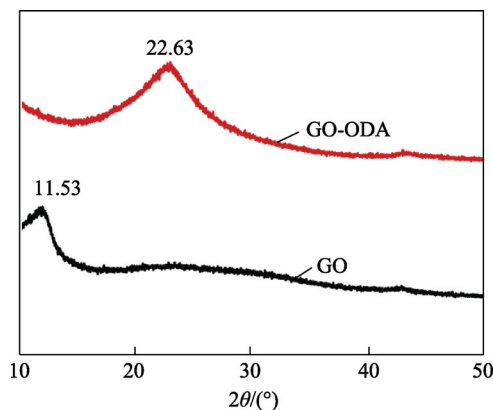


图2 GO和GO-ODA的XRD图
Fig.2 XRD curves of GO and GO-ODA

3.3 改性石墨烯的形貌观察

GO-ODA的AFM图见图3。该实验所购买的氧化石墨烯的片层厚度在0.5~1.2 nm。由图3可知,接枝改性后GO-ODA的平均尺寸为几百纳米至几微米。经ODA改性后,其片层厚度增加到1.8 nm左右,当进一步还原后其片层厚度略有增加,为2 nm左右。这可能是因为ODA分子接枝到GO表面后,在一定程度上扩大了GO的片层厚度;也有可能是GO-ODA中 sp^3 的存在引起片层厚度的增加^[15]。

3.4 介电弹性体的介电性能

介电弹性体在室温110 kHz下的介电常数和介电损耗见图4。可以看出,随着改性石墨烯含量的不断增加,介电弹性体的介电常数和介电损耗也不断增长。这种现象可以通过渗流理论解释,即通过填料的不断添加,聚合物基体内开始构建一个三维的网状结构。当填料的含量到达某个点时(渗流阈值),材料的物理性能(如导电率和介电性能)开始产生突变^[16]。该实验中介电弹性体的渗流阈值介于1.5%~2.0%,且当改性石墨烯的质量分数达到2.0%时,弹性体的介电性能已达到比较理想的状态。此时较高的介电常数(97.3)可能是由3种因素共同作用的结果:改性后的石墨烯因其较大的层间距增大了石墨烯片层间的空间位阻,从而能够在基体中较好分散,提高了介电性能;改性后的石墨烯通过热处理,部分还原了石墨烯的 π 共轭结构,从而增强了石墨烯的导电能力,进而更多的自由电子能够运动到石墨烯与基体的界面处,增强了界面极化,提高了介电性能;TPU弹性体的分子链与石墨烯可能形成了氢键^[17],从而提高了材料的偶极

极化,提高了介电性能。基于以上的分析,可知在该体系中界面极化和偶极极化是导致弹性体获得较优介电性能的主要原因^[18]。

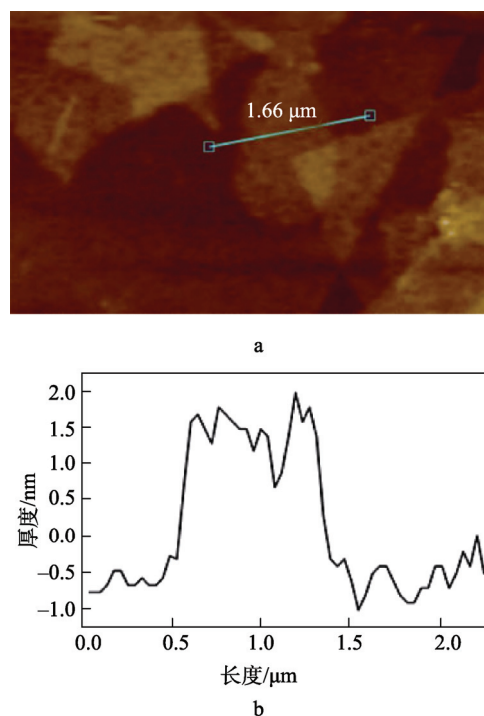


图3 GO-ODA的AFM图
Fig.3 AFM images of GO-ODA

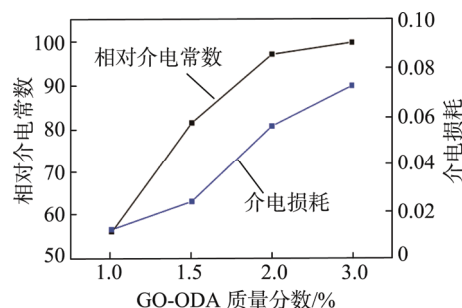


图4 不同GO-ODA质量分数对介电弹性体介电性能的影响

Fig.4 Dielectric properties of elastomers with different content of GO-ODA

3.5 介电弹性体的传感性能初探

基于 $C = \epsilon_0 \epsilon_r A / d$ (C 为电容; ϵ_0 和 ϵ_r 为材料的真空介电常数和相对介电常数; A 为电极板面积; d 为两极板间距),具有较高介电常数的材料可以作为电容式传感器监测外界力的变化^[19]。将质量分数为2%的改性石墨烯填充的热塑性聚氨酯弹性体两端嵌入铜网,构建一个电容式的介电传感器,并对其传感性能进行探索,见图5,其特征公式为 $y = 1.95 - 0.004x$ 。

由图5可知,弹性体传感器在不同的弯曲角度下,其电容随弯曲角度的不同而改变。当弯曲角度从 180° 到 30° ,以 30° 的梯度逐步递减时,弹性体的电容值从1.26 pF逐渐增大。这是因为介电弹性体在

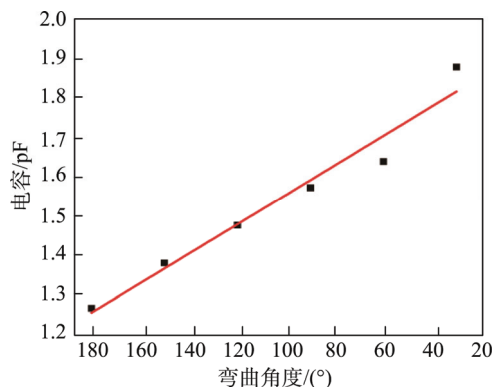


图5 不同弯曲角度下介电弹性体的电容数值
Fig.5 Capacitance of dielectric elastomer with
ent bending angles

弯曲过程中两电极的间距逐渐变小,导致弹性体的一侧形成拉伸状态,更多的电荷开始聚集在弹性体上,因此电容增大。值得注意的是,当使用软件对角度-电容的数据进行拟合后,两者呈现出线性关系。机械能的线性响应对于构建一个灵敏的传感器是极为重要的,它可以更为直观地反映所监测物体力的变化^[20]。

4 结语

十八烷基胺通过共价键的形式有效接枝在石墨烯表面,拉大了石墨烯的片层间距,提高了其在介电弹性体中的分散性,从而获得了一种具有较好介电性能的介电弹性体。文中所制备的石墨烯-聚氨酯弹性体复合材料可以作为一种电容式介电传感器应用在传感领域,且在机械能的作用下具有较好的线性响应特征,在构筑灵敏传感器件的应用中将发挥更加重要的作用。

参考文献:

- [1] 党智敏, 赵军, 任粒. 介电高分子复合材料研究新进展[J]. 功能材料信息, 2014, 11(4): 7—13.
DANG Zhi-min, ZHAO Jun, REN Li. Advances and Research on Dielectric Polymer Composites[J]. Functional Materials Information, 2014, 11(4): 7—13.
- [2] 曹开东, 张平, 喻建明, 等. 聚氨酯弹性体介电性能的研究[J]. 聚氨酯工业, 2013, 28(5): 8—11.
CAO Kai-dong, ZHANG Ping, YU Jian-ming, et al. Research on Dielectric Properties of Polyurethane Elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2013, 28(5): 8—11.
- [3] 田明, 白雪, 杨丹, 等. 弹性体材料的高性能和功能性改性[J]. 高分子学报, 2012(5): 490—497.
TIAN Ming, BAI Xue, YANG Dan, et al. High Performance and Functionality Modification of Elastomer Materials[J]. Acta Polymer Sinica, 2012(5): 490—497.
- [4] 许博皓, 杨会歌, 陈金周. 功能性石墨烯改善聚合物介电性能的研究进展[J]. 包装工程, 2017, 38(1): 7—12.
XU Bo-hao, YANG Hui-ge, CHEN Jin-zhou. Research Progress of Functional Graphene Used to Improve the Dielectric Properties of the Polymer[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(1): 7—12.
- [5] 谢元仲, 徐淑艳, 张维丽, 等. 石墨烯/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 7—11.
XIE Yuan-zhong, XU Shu-yan, ZHANG Wei-li, et al. Preparation and Properties of Graphene and Polylactic Acid Composites[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 7—11.
- [6] DANG Z M, ZHENG M S, ZHA J W. 1D/2D Carbon Nanomaterial-Polymer Dielectric Composites with High Permittivity for Power Energy Storage applications[J]. Small, 2016, 12(13): 1688—1701.
- [7] LIU S T, TIAN M, YAN B Y, et al. High Performance Dielectric Elastomers by Partially Reduced Graphene Oxide and Disruption of Hydrogen Bonding of Polyurethanes[J]. Polymer, 2015(6): 375—384.
- [8] PARK S, RUOFF S R. Chemical Methods for the Production of Graphenes[J]. Nature Nanotechnology, 2010, 4(4): 217—224.
- [9] 朱婷. 热塑性聚氨酯/功能化石墨烯纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2016.
ZHU Ting. Preparation and Property of Thermoplastic Polyurethane/Functionalized-Graphene Nanocomposite Material[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2016.
- [10] LIU H, GAO J C, HUNG W J, et al. Electrically Conductive Strain Sensing Polyurethane Nanocomposites with Synergistic Carbon Nanotubes and Graphene Bifillers[J]. Nanoscale, 2016, 26(8): 77—89.
- [11] LOH K P, BAO Q L, ANG P K, et al. The Chemistry of Graphene[J]. Journal of Material Chemistry, 2010, 20(12): 2277—2289.
- [12] TIAN M, WEI Z Y, ZAN X Q, et al. Thermally Expanded Graphene Nanoplates/polydimethylsiloxane Composites with High Dielectric Constant, Low Dielectric Loss and Improved Actuated Strain[J]. Composites Science and Technology, 2014(9): 37—44.
- [13] YANG X Y, MEI T, YANG J, et al. Synthesis and Characterization of Alkylamine-functionalized Graphene for Polyolefin-based Nanocomposites[J]. Applied Surface Science, 2014(3): 725—731.
- [14] CHEN H, XIAO L, XU Y, et al. A Novel Nanodrag Reducer for Low Permeability Reservoir Water Flooding: Long-Chain Alkylamines Modified Graphene Oxide[J]. Journal of Nanomaterials, 2016(1): 1—9.
- [15] TAPAS K, PARTHA K, ANATA K M, et al. Functionalized-graphene/ethylene Vinyl Acetate Co-polymer Composites for Improved Mechanical and Thermal Properties[J]. Polymer Testing, 2012, 31(2): 282—289.
- [16] NAN C W, SHEN Y, MA J. Physical Properties of Composites Near Percolation[J]. Annual Review of Materials Research, 2010, 40(1): 131—151.
- [17] NING N, YAN B, LIU S, et al. Improved Actuated Strain of Dielectric Elastomer through Disruption of Hydrogen Bonds of Thermoplastic Polyurethane by Adding Diaminonaphthalene[J]. Smart Materials & Structures, 2015, 24(3): 1—8.
- [18] DANG Z M, YUAN J K, YUAN J W, et al. Fundamentals, Processes and Applications of High-permittivity Polymer-matrix Composites[J]. Progress in Materials Science, 2012, 57(4): 660—723.
- [19] JANG H, YOON H K, KO Y, et al. Enhanced Performance in Capacitive Force Sensors Using Carbon Nanotube/Polydimethylsiloxane Nanocomposites with High Dielectric Properties[J]. Nanoscale, 2016, 8(10): 5667—5675.
- [20] AMJADI M, KYUNG K, PARK I, et al. Stretchable, Skin-mountable, and Wearable Strain Sensors and Their Potential Applications: A Review[J]. Advanced Functional Materials, 2016, 26(11): 1678—1698.