

纳米氧化锌负载氧化石墨烯/环氧树脂 复合材料性能研究

Properties of Graphene Oxide Loaded by Nano-ZnO/Epoxy Resin Composites

左银泽, 陈 亮, 朱 斌, 高延敏

(江苏科技大学 材料科学与工程学院, 江苏 镇江 212003)

ZUO Yin-ze, CHEN Liang, ZHU Bin, GAO Yan-min

(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of
Science and Technology, Zhenjiang 212003, Jiangsu, China)

摘要: 氧化石墨烯(GO)和纳米氧化锌(ZnO)具有优异的性能,但在环氧树脂中容易出现团聚现象,为解决这一问题,必须对其进行表面改性。以七水合硫酸锌为原料,将 ZnO 负载到 GO 表面,通过 FT-IR, XRD, SEM, EDS, TG 和接触角测试,纳米 ZnO 均匀分散在 GO 基体上,并可以在不改变 GO 片层结构的条件下,改善 GO 的团聚问题的同时降低 GO 的亲水性。然后将 ZnO 负载 GO 与环氧树脂制备纳米 ZnO 负载 GO/环氧复合材料。结果表明:纳米 ZnO 负载 GO/环氧复合材料力学性能和热稳定性明显提高,当 ZnO/GO 加入量为 0.250%(质量分数)时复合材料综合性能最佳,拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和冲击强度分别比纯环氧树脂提高了 99.87%, 12.09%, 98.35% 和 151.48%,吸水率比纯环氧树脂降低了 81.48%。

关键词: 纳米氧化锌;氧化石墨烯;环氧树脂;表面改性;综合性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2016.000935

中图分类号: TQ323.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2018)05-0022-07

Abstract: Graphene oxide and nano-ZnO have excellent performance, but are prone to agglomeration in epoxy. To solve this problem, surface modification needs to be carried out. Using zinc sulfate heptahydrate as the raw material, the zinc oxide was loaded on the surface of graphene oxide. Nano-ZnO was dispersed evenly on GO by FT-IR, XRD, SEM, EDS, TG and contact angle measurement, and the GO-sheet structure can be retained, while the agglomeration is avoided and the hydrophilicity of GO is reduced. Then nano-ZnO/GO/epoxy composite is obtained by nano-ZnO loaded GO with epoxy resin. The results show that mechanical properties and thermal stability of GO/nano-ZnO/epoxy composite are increased significantly. When the mass fraction of ZnO/GO is 0.250%, the overall performance of the composite is the best. The tensile strength, tensile modulus, elongation at break, impact strength of the nano-ZnO/GO/epoxy composites are improved by 99.87%, 12.09%, 98.35%, 151.48% than pure epoxy. Compared with pure epoxy, the water absorption of nano-ZnO/GO /epoxy composite is decreased 81.48%.

Key words: nano-ZnO; graphene oxide; epoxy; surface-modification; overall performance

环氧树脂是一种重要的复合材料。提高环氧树脂力学和热学性能是研究者追求的目标。为达到此目的,人们先后从共混改性,固化剂,化学改性方面入手来提高和改善力学性能,通过这样的努力,其复合材料性能得到了一定的改善。随着环氧树脂应用领域的扩大,其复合材料性能并不能完全满足人们的要求,尤其是在力学和耐热性能方面,因此,人们设想利用无机物质来改善其性能。传统的无机材料尽管有很好的耐温

性能,但是由于和环氧树脂存在界面的相容性问题,其取得研究成果有限,还不能满足人们的要求,在新型的无机材料中,纳米材料引起了研究者高度关注^[1-7]。

氧化石墨烯(GO)凭借表面含有羧基、羟基等丰富的含氧官能团,和其制备工业简单并且可以批量生产的优势在树脂基复合材料领域中得到了极大的关注^[8-13]。但是 GO 表面丰富的官能团具有较强的极性,片层之间容易形成团聚,使其难溶于有机溶剂之

中,所以想要利用 GO 与树脂形成高性能的复合材料,必须对 GO 表面进行改性。许多学者对 GO 改性环氧树脂的性能做了众多研究,例如:Yu 等^[14-15]制备了环氧树脂/GO 纳米复合材料,结果发现掺杂少量 GO 后其导热性得到显著改善。张竞等^[16]水热法 GO 改性环氧树脂,材料的力学性能得到显著提高。

纳米 ZnO 是一种新型高功能无机材料,具有很好的抗氧化性、抗腐蚀性、耐老化性等能力,被广泛应用到树脂改性领域中。例如:高延敏等^[17]将纳米 ZnO 加入丙烯酸聚氨酯涂层中,明显提高涂层的防腐性和耐老化性。但是由于纳米 ZnO 粒径小、表面积大、表面自由能较高,很容易产生团聚,影响其使用效果。所以 ZnO 在应用时必须将其进行表面改性。

在此基础上,本工作利用 GO 表面所带有的含氧官能团,将纳米 ZnO 负载到 GO 表面,达到相互改性的作用为目标。利用 GO 为基体,在低温条件下制备纳米 ZnO/GO 复合材料。GO 和 ZnO 的复合,不仅很好地解决了 GO 和 ZnO 两者的团聚问题,而且在其本身性能不受损害的同时还可赋予其他丰富的性能。再与环氧树脂复合,得到纳米 ZnO 负载 GO/环氧树脂复合材料具有优异的性能。

1 实验部分

1.1 实验试剂

七水合硫酸锌,AR,江苏强盛化工有限公司;氢氧化钠,AR,上海鸿冒化工有限公司;环氧树脂(E51),工业级,蓝星新材料无锡树脂厂;二乙烯三胺,AR,上海润捷化学试剂有限公司;GO,蒸馏水,实验室自制。

1.2 实验步骤

1.2.1 纳米 ZnO 负载 GO 的制备

首先将 100mL 蒸馏水倒入烧杯中,然后加入 0.500g GO,用 NaOH 调节 pH 值到 11,在 60℃ 下超声 0.5h。然后在水浴锅中,再加入锌源为 25mL 0.2mol/L ZnSO₄ 混合继续搅拌 10min,60℃ 下反应 30min,过程中不断使用 25mL 4mol/L NaOH 作为碱源滴定最后将所得的混合液进行过滤、水洗,最后将所得样品放入烘箱 130℃ 保温 2h,然后在鼓风干燥箱中 80℃ 干燥 24h 即可。

1.2.2 纳米 ZnO 负载 GO/环氧复合材料的制备

首先分别称取含量为 0.025% (质量分数,下同),0.050%,0.100%,0.250%,0.500% 的 ZnO/GO 分别加入到 50mL DMF 中超声 1h,然后加入到 60g 环氧树脂 E51 中,60℃ 下磁力搅拌 2h 之后,在 80℃ 真空烘箱中保温 12h,继续超声 2h,接下来放到冰水浴中加入

10% 的二乙烯三胺,在真空烘箱中室温真空脱气 10min,放入 60℃ 烘箱中固化 6h,最后脱模得到浇铸体板块。

1.3 测试与表征

粉末 X 射线衍射(XRD)测试:CuK_α 靶辐射,测试角度 5°~70°,扫描速率 4(°)/min;红外光谱(FT-IR)测定:采用 FT-1703X 红外光谱仪(KBr 压片),测试范围在 400~4000cm⁻¹之间;热重分析实验测试:通入 N₂,升温区间从室温到 800℃ 左右,升温速率为 15℃/min;扫描电镜测试(SEM)及能谱(EDS)分析:JSM-6390LV 型扫描电子显微镜。接触角测试:将试样压片后,放于接触角测定仪上,固体试片上滴加水滴后进行测试。力学性能测试按照 GB/T2567-2008 测试。

2 结果与讨论

2.1 ZnO 负载 GO 表征

2.1.1 ZnO 负载 GO 的红外光谱分析

图 1 为 GO 和 ZnO/GO 的红外光谱图。ZnO 负载 GO 后,原本氧化石墨在 3240,1732,1620,1391,1223,1057cm⁻¹ 处的—OH,C=O,H₂O,C—OH,C—O—C,C—O 吸收震动峰都消失或者减弱,表明 GO 表面的含氧官能团部分被 NaOH 所还原;而在 1570cm⁻¹ 处出现了共轭 C=C 骨架的伸缩振动吸收峰,这是由于反应过程中 NaOH 还原 GO 而形成了类似石墨的物质。同时在 449cm⁻¹ 左右处出现了 ZnO 特征吸收峰^[18],说明 ZnO 成功接枝到 GO 表面,形成了 ZnO/GO 复合材料。

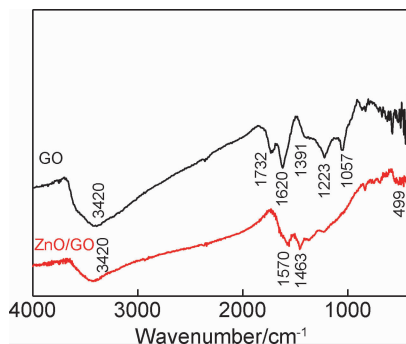


图 1 GO 和 ZnO/GO 红外吸收光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of GO and ZnO/GO

2.1.2 ZnO 负载 GO 的 X 射线衍射分析

图 2 所示分别为 GO 和 ZnO/GO 复合材料的 XRD 图。从图中可以看出,ZnO 负载到 GO 表面后,在 $2\theta=11.5^\circ$ 的明显的(002)晶面衍射峰完全消失的同时生成 ZnO 的(100),(002),(101),(102),(110),

(103),(200),(112)和(201)晶面衍射峰,分别为: $2\theta=31.72,34.32,36.16,47.50,56.58,62.86,66.54,67.84,69.06$,表明得到的 ZnO 已经成功负载到了氧化石墨载体上。但是在 ZnO/GO 复合材料中原本的

GO 特征峰消失,取而代之的是在 22.3° 左右与石墨衍射峰相近的衍射峰,结合 FTIR 数据说明:ZnO 成功负载到 GO 表面,并且部分 GO 被 NaOH 还原,形成了类石墨物质。

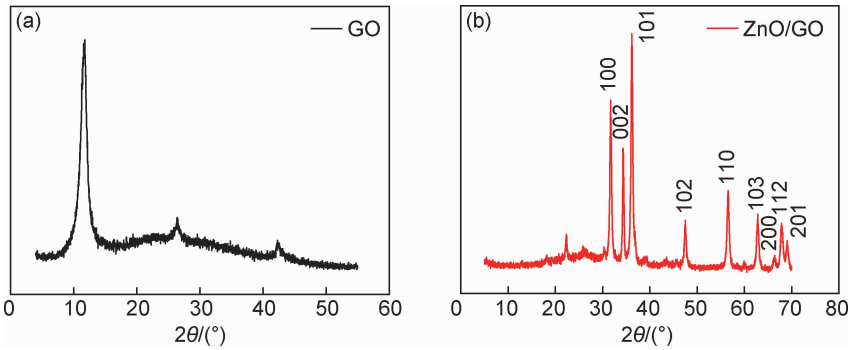


图 2 GO(a)和 ZnO/GO(b)的 XRD 图
Fig. 2 XRD patterns of GO(a) and ZnO/GO(b)

2.1.3 ZnO 负载 GO 的微观结构分析

图 3 为 GO 和 ZnO/GO 的 SEM 图。由图 3 可以看出,GO 成片层状,并且片层表面很光滑,但是片状的 GO 由于含有大量极性基团容易形成团聚现象。ZnO 负载到 GO 表面并未改变 GO 的片层结构,GO 的团聚现象达到了改善。同时可以看到 ZnO 在 GO 表面呈现颗粒状,并均匀地分布在 GO 表面,这表明 NaOH 与 GO 表面的极性基团发生还原反应,使 GO

表面极性基团减少,并且 ZnO 负载到 GO 表面,在反应过程中 NaOH 将 GO 表面极性的官能团还原,解决了自身的团聚问题,同时由于 Zn^{2+} 可以通过溶液的作用扩散,与 GO 层面上极性基团形成配位反应,GO 片层间的含氧极性基团与 Zn^{2+} 分别对应使其较好的固定在 GO 层面上,形成活性点,从而使得反应得到的 ZnO 纳米颗粒整体具有较好的分散性,这样也使较多的 ZnO 纳米颗粒能够与 GO 直接接触,使 GO 拥有更

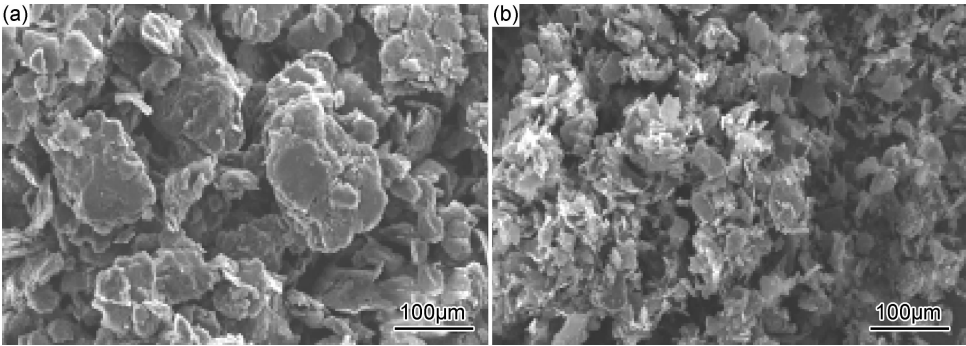


图 3 GO(a)和 ZnO/GO(b)的微观形貌
Fig. 3 Morphologies of GO(a) and ZnO/GO(b)

高的比表面积。

2.1.4 ZnO 负载 GO 的元素分析

图 4 为 ZnO/GO 复合材料的 EDS 能谱图,表 1 为 ZnO/GO 成分分析表。结合图 4 和表 1 可知主要有 C,O,Zn 三种元素,其原子分数分别为 69.47%,17.91%,12.62%,同时可以看到 O,Zn 原子分数比为 1.7:1.2,但是 O 原子要略高于 Zn,这是因为 NaOH 只是还原了一部分 GO,还有一部分含氧官能团未被

还原的结果。

2.1.5 ZnO 负载 GO 的热稳定性分析

图 5 是 GO 与 ZnO/GO 的 TG 曲线图。GO 主要在 $20\sim150^{\circ}\text{C}$ 和 $150\sim300^{\circ}\text{C}$ 两个温度区间内发生失重现象,第一个温度区间的轻微失重主要为层间游离水和吸附水的分解,第二个温度区间由于含氧官能团的分解发生了明显的失重。对于 ZnO/GO 复合材料有三个失重的温度区间,分别为 $20\sim150^{\circ}\text{C}$, $150\sim700^{\circ}\text{C}$

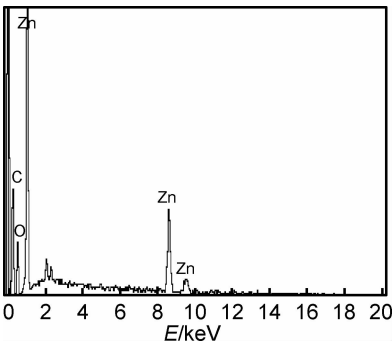


图 4 ZnO/GO 的能谱分析图
Fig.4 EDS analysis of ZnO/GO

表 1 ZnO/GO 成分分析表

| Table 1 Component analysis of ZnO/GO | | |
|--------------------------------------|-----------------|-----------------|
| Element | Mass fraction/% | Atom fraction/% |
| C | 42.88 | 69.47 |
| O | 14.72 | 17.91 |
| Zn | 42.40 | 12.62 |

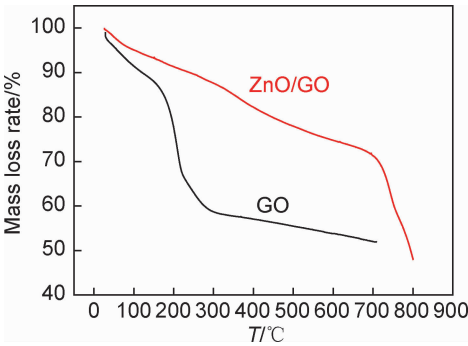


图 5 GO 和 ZnO/GO 的 TG 图
Fig.5 TG curves of GO and ZnO/GO

和 700℃ 以后。前一个同样是层间游离水和吸附水的分解。而第二个失重温度区间明显增大,这主要是由于 ZnO 非常稳定,ZnO 负载到 GO 表面使 ZnO/GO 复合材料的热稳定性提高,同时,ZnO/GO 复合材料的质量损失相比 GO 要小很多,主要是体系中 NaOH 还原了 GO 表面大量的含氧官能团所致。在 700℃ 以后复合材料出现的失重较大,这主要是 GO 的分解所致,因为由于 ZnO 的负载和 NaOH 的还原作用,使 GO 拥有了类似石墨的热稳定性。这与文献报道是一致的^[19-20]。

2.1.6 ZnO 负载 GO 的接触角测试

表 2 为 GO 和 ZnO/GO 的接触角值,从表中数据可以看出,ZnO/GO 粉末的接触角明显增大,说明 ZnO 负载 GO 后使 GO 的亲水性显著降低,其原因为 GO 中的大部分亲水基团由于 NaOH 的加入发生还原反应而移除,使亲水性明显降低。

表 2 GO 和 ZnO/GO 的接触角
Table 2 Contact angle of GO and ZnO/GO

| Sample | Contact angle/(°) |
|--------|-------------------|
| GO | 19.83 |
| ZnO/GO | 65.10 |

2.2 ZnO/GO 环氧复合材料的冲击断面微观结构分析

图 6 是不同含量 ZnO/GO 的环氧树脂复合材料的冲击断面微观形貌图。从图 6 可以看出,纯环氧树脂断面是呈水纹状的光滑平面,裂纹方向基本一致,没有出现较明显的应力分散,说明是一种典型的脆性断裂。但是由于 ZnO/GO 的加入,ZnO/GO/环氧树脂复合材料的断口形貌有了显著变化,由单一的水纹状平面变成高低不平的阶梯状结构,是一种韧性断裂。分析原因主要有两个方面:一方面是材料的纳米效应和 ZnO/GO 复合材料的分散效果;另一方面 ZnO 可以增强 GO 和环氧树脂的界面结合作用,有利于应力传递。当基体受到冲击时,粒子与基体之间产生微裂纹,从而使冲击时作用在树脂上的负载并通过界面转移到了 ZnO/GO 上,进而吸收更多的冲击能,显著提高其冲击强度。

2.3 ZnO/GO 环氧复合材料的力学性能分析

图 7 为 ZnO/GO 含量对复合材料力学性能的影响,从图中可以看出,相比于纯环氧树脂来说,ZnO/GO 的加入,复合材料的力学性能都明显提高,当 ZnO/GO 含量为 0.250% 时,复合材料的综合力学性能最好,复合材料拉伸强度、断裂伸长率、拉伸模量、冲击强度分别提高了 99.87%,98.35%,12.09%,151.48%。复合材料的力学性能的提高,主要与纳米 ZnO 负载 GO 的作用相关,只需极少量的 ZnO/GO 的加入即可实现复合材料综合性能的大幅度提高,具有非常重要的意义。但是 ZnO/GO 含量太高,复合材料拉伸性能就会呈下降的趋势。其原因在于:ZnO 负载到 GO 表面上有效改善了两者的分散性,当 ZnO/GO 含量较低时,ZnO/GO 可以在环氧树脂均匀分散,并且可以与环氧树脂紧密结合。在加载载荷时,环氧树脂基体可以将应力传递到 ZnO/GO 上,从而提高了复合材料的力学性能。当 ZnO/GO 含量超过一定量时,一部分可以在均匀分散,另一部分 ZnO/GO 则在树脂中发生团聚,从而造成应力集中。

2.4 ZnO/GO 环氧复合材料的热稳定性分析

图 8 是 GO 和 ZnO/GO 环氧复合材料的 TG 图,表 3 为 ZnO/GO 添加量对热稳定性性能的测试结果。三个样品主要在 50~150℃,150~300℃ 和 330~430℃ 三个温度区间发生失重,第一个温度区间是水分

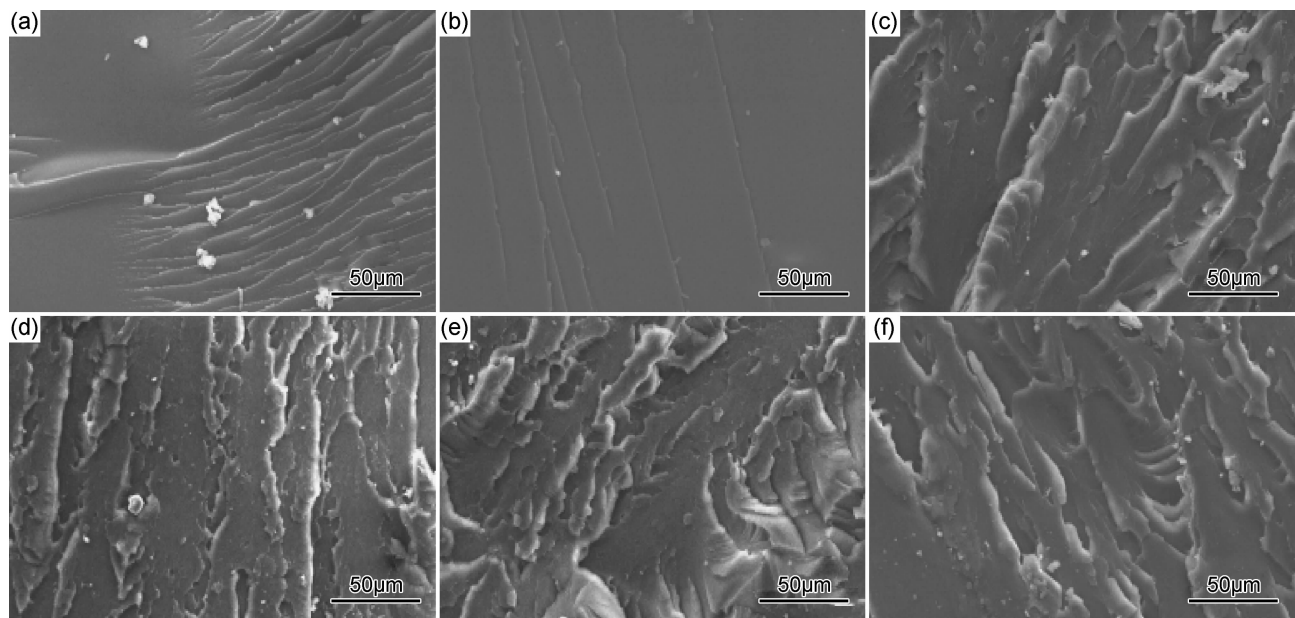


图 6 不同含量 ZnO/GO 环氧复合材料的冲击断面的微观形貌 (a)0% ZnO/GO;(b)0.025% ZnO/GO;
(c)0.050% ZnO/GO;(d)0.100% ZnO/GO;(e)0.250% ZnO/GO;(f)0.500% ZnO/GO

Fig. 6 Morphologies of impact fracture of composites with different contents of ZnO/GO

(a)0% ZnO/GO;(b)0.025% ZnO/GO;(c)0.050% ZnO/GO;(d)0.100% ZnO/GO;(e)0.250% ZnO/GO;(f)0.500% ZnO/GO

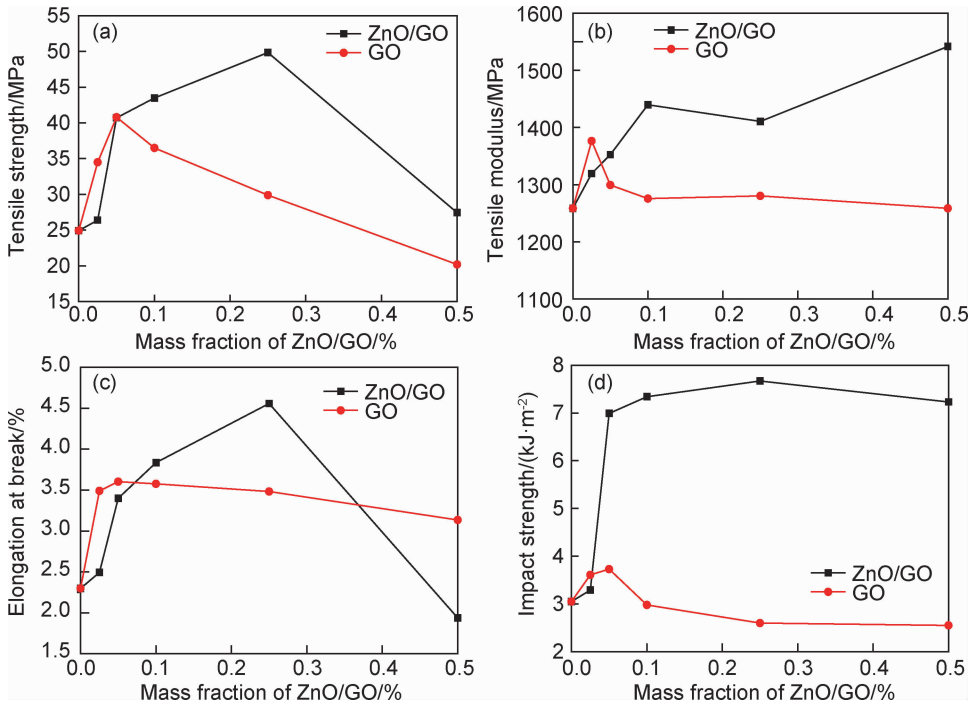


图 7 不同含量 ZnO/GO 和 GO 的环氧复合材料的拉伸强度(a)、拉伸模量(b)、断裂伸长率(c)和冲击强度(d)曲线

Fig. 7 Tensile strength(a), tensile modulus(b), elongation at break(c) and impact strength(d) curves of composites with different contents of ZnO/GO and GO

分解造成的轻微失重,第二个温度区间是部分含氧官能团的分解所造成的失重,第三个温度区间是最主要的失重区间,主要是环氧树脂骨架分解而造成的。结合图 8 和表 3 可知,ZnO/GO 与复合材料结合力增强,

最终分解温度提高,热分解残炭量提高,复合材料热稳定性提高。聚合物基体中加入适量的碳材料起到屏障作用,可以降低热释放速率,减少质量的损失和延缓环氧基体的分解,复合材料热稳定性提高。

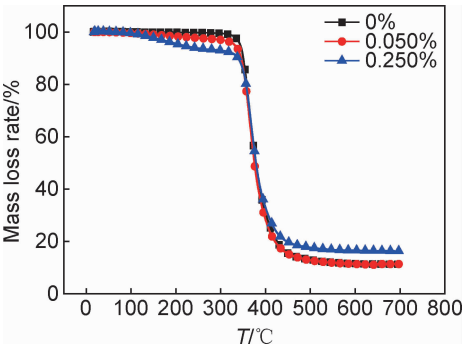


图 8 ZnO/GO 环氧树脂复合材料的 TG 图

Fig. 8 TG curves of ZnO/GO epoxy composites

表 3 ZnO/GO 添加量对热稳定性能的影响

Table 3 Effect of adding amount of ZnO/GO on thermal stability

| Mass fraction of ZnO/GO/% | Initial decomposition temperature/°C | Stop decomposition temperature/°C | Carbon residue rate/% |
|---------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| 0 | 315 | 440 | 11.29 |
| 0.050 | 313 | 440 | 11.31 |
| 0.250 | 310 | 449 | 16.31 |

2.5 ZnO/GO 环氧复合材料的吸水率分析

图 9 为不同含量 ZnO/GO 环氧复合材料的吸水率测试结果,图 10 为水在不同复合材料中的扩散趋势示意图。从图 9 和图 10(a)可以看出,环氧树脂对水没有任何阻隔作用,水在复合材料中以较快的速度扩散,吸水率比较大。但是加入 ZnO/GO 后,复合材料的吸水率大幅下降,结合图 9 和图 10(b)可以看出:当 ZnO/GO 的添加量为 0.250% 时,复合材料的吸水率达到了最低,该复合材料的疏水性能十分优异,浸泡 3d 吸水率为 0。浸泡 12d 后,与纯环氧树脂相比吸水率降低了 81.48%。这不仅由于 GO 的片层阻水效果,更归因于纳米 ZnO 的负载提高了片层的阻挡性,使其疏水性明显升高。而当 ZnO/GO 含量继续增加,吸水

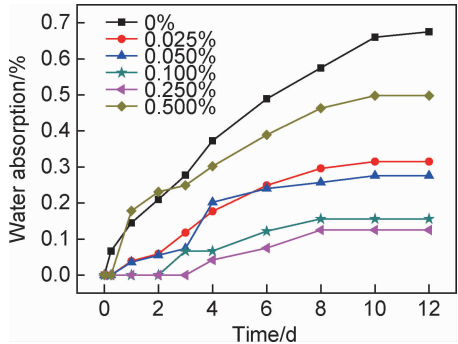


图 9 不同含量 ZnO/GO 环氧复合材料的吸水率

Fig. 9 Water absorption of composites with different contents of ZnO/GO

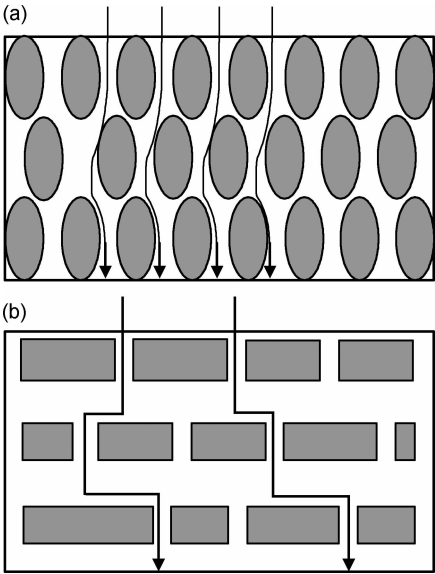


图 10 水在不同复合材料中的扩散趋势

(a)纯环氧复合材料;(b)ZnO/GO 环氧复合材料

Fig. 10 Water diffusion trend in different composite materials

(a)pure epoxy composite materials;(b)ZnO/GO epoxy composite materials

率反而增加,由于 ZnO/GO 添加量的增加,使得 ZnO/GO 在环氧树脂中团聚,造成了局部的缺陷和孔隙,从而提高了吸水率。

3 结论

(1)ZnO 均匀地分散在 GO 表面,GO 被还原,其表面含氧官能团大部分被移除,提升了原来 GO 的热稳定性和亲油性。

(2)添加了 ZnO/GO 的环氧复合材料的力学性能好于纯环氧树脂。当 ZnO/GO 加入量为 0.250% 时复合材料综合性能最佳,拉伸强度、拉伸模量、断裂伸长率和冲击强度分别比纯环氧树脂提高了 99.87%,12.09%,98.35%和 151.48%,性能显著提升,同时稳定性也大幅提高。

(3)ZnO 负载 GO 复合材料的疏水性能十分优异。当 ZnO/GO 的添加量为 0.250% 时,吸水率比纯环氧树脂降低了 81.48%。

参考文献

[1] 王富忠,秦岩,黄志雄,等. 纳米材料改性树脂基耐烧蚀材料研究新进展[J]. 材料导报, 2012, 26(7):93-96.
WANG F Z, QIN Y, HUANG Z X, et al. Recent studies on the modification of resin-matrix ablative material by nano-materials [J]. Materials Review, 2012, 26(7):93-96.
[2] 刘刚,张代军,张晖,等. 纳米粒子改性环氧树脂及其复合材料力学性能研究[J]. 材料工程, 2010(1):47-53.

- LIU G, ZHANG D J, ZHANG H, et al. Mechanical properties of nanoparticles modified epoxy matrix and composites[J]. Journal of Material Engineering, 2010(1):47-53.
- [3] 田爱娟, 李小红, 束华东, 等. 表面改性纳米 SiO₂ 原位聚合增强 PVC 树脂性能研究[J]. 中国氯碱, 2010(5):16-20.
- TIAN A J, LI X H, SHU H D, et al. Study on PVC property strengthen by polymerization *in-situ* with surface modified nanometer SiO₂[J]. China Chlor-Alkali, 2010(5):16-20.
- [4] 王寅, 傅和青, 颜财彬, 等. 纳米材料改性水性聚氨酯研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(2):463-469.
- WANG Y, FU H Q, YAN C B, et al. Research progress of water-borne polyurethane modified by nanomaterials [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(2):463-469.
- [5] 吴利敏, 齐暑华, 刘乃亮, 等. 纳米材料改性酚醛树脂研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2011(4):58-62.
- WU L M, QI S H, LIU N L, et al. Research progress of PF modified by nano-material[J]. China Adhesives, 2011(4):58-62.
- [6] 李晓娇. 纳米材料改性水泥基复合材料及其界面性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2015.
- LI X J. Investigation on the interfacial properties of nanomaterials modified cement-based composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2015.
- [7] 马莉娜, 齐暑华, 程博, 等. 纳米材料改性环氧树脂的研究进展[J]. 粘接, 2014(1):75-80.
- MA L N, QI S H, CHENG B, et al. Research advance in epoxy resins modified with nanomaterials[J]. Adhesion, 2014(1):75-80.
- [8] 徐伟华, 韦春, 刘红霞, 等. 氧化石墨烯/酚醛树脂原位复合材料的热性能和动态力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(5):79-82.
- XU W H, WEI C, LIU H X, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of graphene oxide/phenol formaldehyde resin *in-situ* composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(5):79-82.
- [9] YAN J, WEI T, SHAO B, et al. Preparation of graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance [J]. Carbon, 2009, 48:487-493.
- [10] 黄绍军, 韦春, 刘红霞, 等. KH550 表面改性氧化石墨烯/酚醛树脂复合材料的力学性能和摩擦性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(7):44-47.
- HUANG S J, WEI C, LIU H X, et al. Mechanical and friction properties of KH550 modified graphene oxide sheets/phenolic formaldehyde composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(7):44-47.
- [11] 周宏, 朴明昕, 李芹, 等. 氧化石墨烯纳米片/环氧树脂复合材料的制备与性能[J]. 复合材料学报, 2015, 32(5):1309-1315.
- ZHOU H, PU M X, LI Q, et al. Preparation and properties of graphene oxide nanosheets/epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(5):1309-1315.
- [12] 陈智明, 林起浪, 蔡秋红, 等. 氧化石墨烯/双马来酰亚胺树脂纳米复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(11):169-172.
- CHEN Z M, LIN Q L, CAI Q H, et al. Preparation and properties of graphene oxide/bismaleimide resin nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2012, 28(11):169-172.
- [13] VERDEJO R, BUJANS F B, RODRIGUEZ M A, et al. Functionalized graphene sheet filled silicone foam nanocomposites [J]. Mater Chem, 2008, 18:2221-2226.
- [14] YU A, RAMESH P, ITKIS M E, et al. Graphite nanoplatelet-epoxy composite thermal interface materials[J]. J Phys Chem C, 2007, 111: 7565-7569.
- [15] YU A, RAMESH P, SUN X, et al. Enhanced thermal conductivity in a hybrid graphite nanoplatelet-carbon nanotube filler for epoxy composites[J]. Adv Mater, 2008, 20: 4740-4744.
- [16] 张竞, 王洪亮, 叶端. 水热法氧化石墨烯改性环氧树脂的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6):167-171.
- ZHANG J, WANG H L, YE R. Preparation and mechanical properties of graphene oxide reinforced epoxy resin matrix composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(6):167-171.
- [17] 高延敏, 张海凤, 曹霞, 等. 纳米 ZnO 对丙烯酸聚氨酯的性能影响[J]. 江苏科技大学学报(自然科学版), 2010, 24(6):549-551.
- GAO Y M, ZHANG H F, CAO X, et al. Effect on properties of nano-ZnO addition in acrylic polyurethane[J]. Journal of Jiangsu University of Science and Technology(Natural Science Edition), 2010, 24(6):549-551.
- [18] MA C C M, CHEN Y J, KUANG H C. Polystyrene nanocomposite materials-preparation, mechanical, electrical and thermal properties, and morphology[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 100(1):508-515.
- [19] LV H, SANG D, LI H, et al. Thermal evaporation synthesis and properties of ZnO nano/microstructures using carbon group elements as the reducing agents[J]. Nanoscale Res Lett, 2010, 5:620-624.
- [20] YOUSEFI R, MUHAMAD M R, ZAK A K. The effect of source temperature on morphological and optical properties of ZnO nanowires grown using a modified thermal evaporation setup[J]. Curr Appl Phys, 2011, 11:767-770.

基金项目: 国家自然科学基金(51075197); 江苏省产学研前瞻(BY2013066-12); 江苏科技大学研究生创新基金(YCX11S-24)

收稿日期: 2016-08-02; 修订日期: 2018-01-10

通讯作者: 高延敏(1964—), 男, 教授, 博士后, 研究方向为涂料、黏合剂、油墨、复合材料、金属腐蚀与防护等, 联系地址: 江苏科技大学材料科学与工程学院(212003), E-mail: ymgjust@126.com

(本文责编: 解 宏)