

氟化石墨烯复合膜的制备及 胶黏剂对其性能的影响

奚伟彬,王秀春,勾紫璇,赵金平*

(山东理工大学化学化工学院,山东 淄博 255000)

摘要:将具有超疏水性能的氟化石墨烯(FG)与不同胶黏剂组合制备成复合膜,研究了抽滤、喷涂制备工艺以及胶黏剂的种类[聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)]对FG复合膜性能的影响,同时探究了FG对改性高分子胶黏剂的作用。利用扫描电子显微镜(SEM)、接触角测量仪、粗糙度测量仪对FG复合膜进行表征测试,结果表明,胶黏剂的分散性、化学结构、亲疏水性会影响到复合膜的表面结构、机械耐磨性、疏水性。以PVDF为代表的柔性疏水胶黏剂在胶黏FG成膜过程中显示出独特的优势。同时,FG与胶黏剂复合后薄膜具有更高的表面疏水性及导热性。

关键词:氟化石墨烯;复合膜;制备工艺;胶黏剂;表面结构

中图分类号:TQ436

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)11-0111-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.11.022

Preparation of fluorinated graphene composite film and effect of adhesive on its properties

XI Wei-bin, WANG Xiu-chun, GOU Zi-xuan, ZHAO Jin-ping*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255000, China)

Abstract: Fluorinated graphene (FG) with superhydrophobic properties is combined with different adhesives to prepare FG composite film. The influences of filtration, spray coating process, and adhesive types on the properties of FG composite film are investigated. Adhesive types include polystyrene (PS), polycarbonate (PC), polyacrylonitrile (PAN), polyvinylidene fluoride (PVDF), polytetrafluoroethylene (PTFE), polyvinylpyrrolidone (PVP). Additionally, the effect of FG on modified polymer adhesives is explored. The prepared FG composite film is characterized by means of scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurement, and roughness measurement. The results show that the dispersibility, chemical structure, and hydrophobicity of the adhesive have an impact on the surface structure, mechanical wear resistance, and hydrophobicity of the composite film. Flexible hydrophobic adhesives, represented by PVDF, exhibit unique advantages during the adhesion process with FG. Furthermore, the composite film presents better surface hydrophobicity and thermal conductivity due to the combination of FG with adhesives.

Key words: fluorinated graphene; composite film; preparation process; adhesive; surface structure

氟化石墨烯(FG)是一种石墨烯衍生材料,其具有二维层状结构、高化学稳定性及热稳定性^[1]。F原子的引入赋予了其疏水、宽禁带、高比容量、高导热等特性^[2-4],使其在能量存储与转换、润滑、能量传输、自清洁等方面得到广泛应用^[5]。

FG在应用过程中,会将其与胶黏剂复合组装为薄膜或涂层结构^[6-8]。Zhang等^[9]将FG与聚酰亚胺(PI)树脂共混,制备出具有低介电常数的FG/PI复合膜,FG的存在增强了复合膜的疏水、热、机械性能。Li等^[10]用石墨烯及FG增强全氟烷氧基烷烃(PFA)的液体阻隔性能,证明了FG/PFA在防腐上的优异性能。Yang等^[11]将FG黏附于环氧树

脂表面,构筑微/纳米粗糙表面,复合膜表现出优异的自清洁、机械耐磨性及化学稳定性。同时,FG因其独特的电子特性被广泛应用于电池材料,复合膜制备常用的胶黏剂为PVDF^[12-14],而其他胶黏剂的选择却很少报道。因此研究FG复合膜的制备、胶黏剂对复合膜的影响十分重要。

笔者主要研究了抽滤、喷涂制备工艺及聚苯乙烯(PS)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯腈(PAN)、聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)胶黏剂对FG复合膜的影响。最后,以PS为高分子载体,探究了FG复合PS后薄膜的导热性及疏水性。

收稿日期:2023-01-18;修回日期:2023-09-10

基金项目:山东省自然科学基金面上项目(ZR2019MB034)

作者简介:奚伟彬(1997-),男,硕士生,主要从事新能源材料研究,1670756236@qq.com;赵金平(1984-),女,博士,副教授,主要从事碳基新能源材料的研究,通讯联系人,jpzhao@sdut.edu.cn。

1 材料与试剂

1.1 实验材料

FG, 工业级, 山东重山光电材料股份有限公司生产; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、甲苯, 分析纯, 国药化学试剂有限公司生产; PS、PC、PAN、PVDF、PTFE、PVP, 化学纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司生产; 多孔尼龙基底膜, 天津津腾科技有限公司生产。

1.2 实验仪器

QUANTA 200 型扫描电子显微镜 (SEM), 荷兰 FEI 公司生产; WJGS-031 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司生产; WJGS-009 型 X-射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 TFS 公司生产; X-射线粉末衍射仪 (XRD), 德国 Bruker AXS 公司生产; SZ-CAMC33 型接触角测量仪, 上海轩准仪器有限公司生产; TR200 型粗糙度测量仪, 掘场仪器有限公司生产; TPS2500S 型导热系数仪, 瑞典 HotDisk 公司生产。

2 实验方法

2.1 不同工艺制备 FG 复合膜

将 0.01 g PVDF 溶解于 5 mL DMF 中, 0.005 g FG 分散于 10 mL 无水乙醇中, 超声分散 30 min, 按照 PVDF/FG 质量比为 5%, 将 PVDF 溶液加入 FG 分散液中, 超声分散 30 min。将 Nylon 基底膜置于抽滤装置上, 将以上 FG 浆料倒入滤杯中, 抽滤 10 min, 抽滤完成的 FG 复合膜于 70℃ 烘箱中干燥 4 h, 干燥完成后密封保存, 备用。

参照以上步骤制备 FG 混合浆料。将浆料倒入喷枪储料杯中, 调试喷枪, 喷涂于 Nylon 基底膜上, 喷涂完毕, 于 70℃ 烘箱中干燥, 干燥完成后密封保存, 备用。

2.2 不同胶黏剂 FG 复合膜的制备

依据 2.1 中所述的喷涂法制备 FG 复合膜, 将 PVDF 分别替换为 PS、PC、PAN、PTFE、PVP, 其他实验条件不变, 得到不同胶黏剂种类的 FG 复合膜, 密封保存, 备用。

2.3 FG 复合 PS 薄膜的制备

称取 1 g PS 于 10 mL 甲苯中, 搅拌 PS 完全溶解。加入 0.15 g FG, 搅拌 2 h, 将 PS、FG/PS 分散液分别均匀涂覆于 22 mm×22 mm 载玻片上, 常温常压干燥 48 h。将复合膜取下, 密封保存, 备用。

2.4 测定或表征

利用 SEM、TEM、XPS、XRD 对复合膜的表面结构、元素组成、官能团进行表征。利用接触角测量仪

(GB/T 19619) 对复合膜的疏水性进行测定。利用探针式粗糙度测量仪 (GB/T 29505—2013) 对复合膜的粗糙度进行测试。利用导热系数仪 (ISO 22007-2) 对复合膜的热性能进行测定。

3 结果与分析

3.1 FG 结构、元素组成、官能团分析

利用 SEM、TEM、XPS、XRD 对 FG 样品的微观结构、元素组成和官能团进行表征与分析, 结果如图 1 所示。

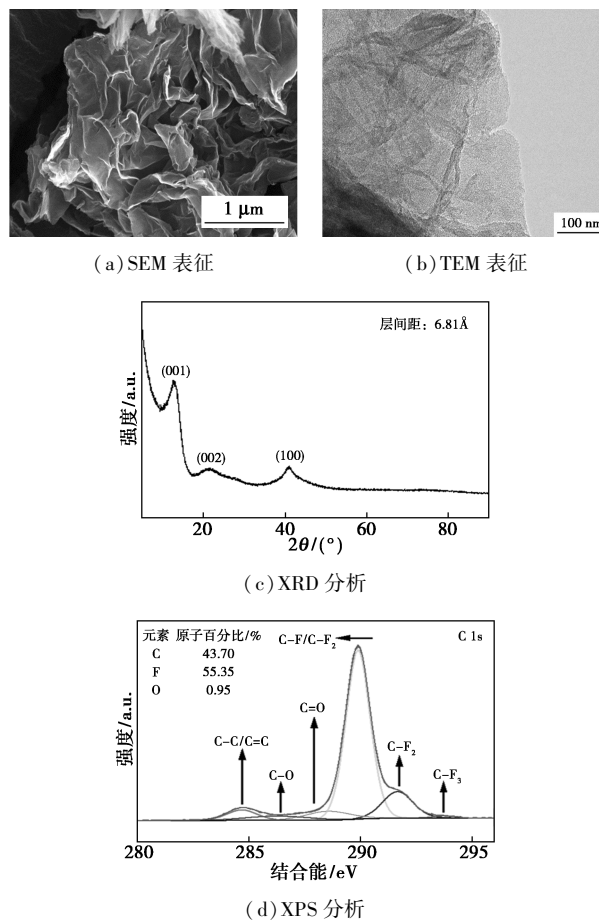


图 1 FG 的 SEM、TEM、XPS、XRD 表征与分析

从图 1(a) 中可以看出, FG 表现出典型的二维层状结构。从图 1(b) 中可以看出, FG 具有片层结构, 且边缘为单层或几层 FG 纳米片。从图 1(c) 中可以看出, FG 有 3 个标准衍射峰 (001)、(002)、(100), 根据 (002) 峰的位置, 由布拉格衍射定律 $2d\sin\theta = n\lambda$ 计算 FG 层间距为 6.81 Å。从图 1(d) 中可以看出, FG 样品中官能团主要为 C—F_x 键, 且 F/C 原子比接近 6:4, 较高的 F/C 原子比将极大地提高 FG 的疏水性、稳定性等性能, 从而提高 FG 复合膜的综合性能。

3.2 膜制备工艺对 FG 复合膜的影响

对抽滤、喷涂制备的复合膜进行形貌、结构、接触角及粗糙度表征,结果如图 2 所示。

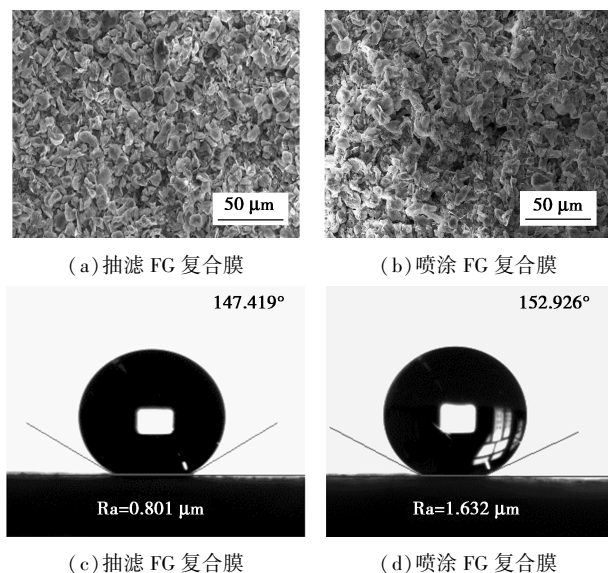


图 2 抽滤、喷涂 FG 复合膜 SEM、接触角(粗糙度)图

由图 2(a)、图 2(b)中可以看出,相比喷涂,抽滤所制备的 FG 复合膜表面更致密,表面微孔少。另外,PVDF 作为 FG 复合膜胶黏剂在抽滤和喷涂工艺中均表现出良好的胶黏性,这与 PVDF 良好的分散性、柔性及在分散剂中的分散稳定性有关。由图 2(c)、图 2(d)中可以看出,相较喷涂,抽滤所制备的 FG 复合膜的接触角低 5° 左右,粗糙度小 $0.8 \mu\text{m}$ 左右,相比喷涂,抽滤所得到的复合膜具有更小的接触角和粗糙度,粗糙度的减小将减小接触角的大小。

3.3 不同胶黏剂对 FG 复合膜的影响

对不同胶黏剂 FG 复合膜进行形貌、结构、元素分布表征,结果如图 3 所示。

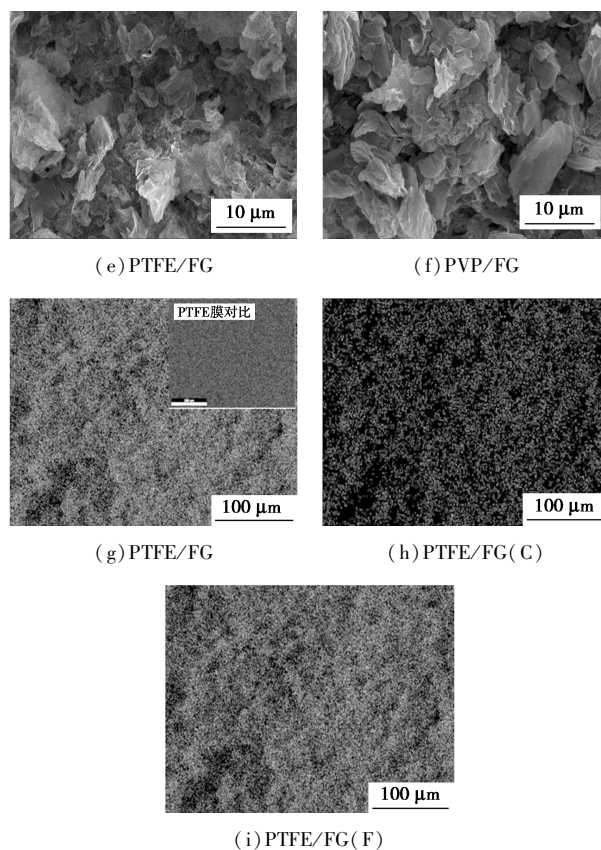
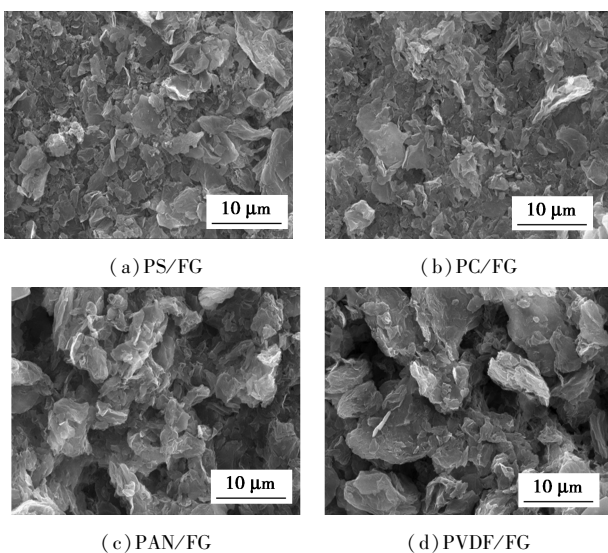


图 3 不同胶黏剂 FG 复合膜的 SEM 及其元素分布

由图 3 中可以看出,PS/FG、PC/FG、PAN/FG、PVDF/FG、PVP/FG 复合膜表面均表现出 FG 的标准结构形貌,说明胶黏剂在复合膜制备过程中可以很好地溶解到 FG 分散液中,并插层至 FG 片层之间起到良好的胶黏的作用。相反,PTFE/FG 复合膜表面出现微小颗粒,考虑 PTFE 难溶解性,在 FG 分散液中分散不稳定,胶黏过程中发生团聚,PTFE/FG 复合膜 Mapping 图中 F、C 元素分布不均匀证实了以上结果。值得注意的是,相比其他复合膜,PS/FG、PC/FG 复合膜表面分布更致密,考虑 PS、PC 中的苯环结构使胶黏剂刚性大、柔性小,胶黏过程中改变了 FG 在膜表面的分布状态。

对不同胶黏剂 FG 复合膜进行接触角、粗糙度表征,结果如图 4 所示。

由图 4 中可以看出,相比 PC/FG、PVP/FG、PAN/FG 复合膜,PS/FG、PTFE/FG、PVDF/FG 复合膜表现出更大的疏水性,考虑 PS、PTFE、PVDF 属于疏水材料,而 PC、PAN、PVP 属于亲水材料,胶黏剂的疏水性将影响复合膜的接触角。PS/FG、PTFE/FG、PC/FG 复合膜在采用探针法测粗糙度后出现明显划痕,膜机械强度相比其他复合膜较低,是由于 PS 及 PC 的刚性结构以及 PTFE 自团聚导致的,这

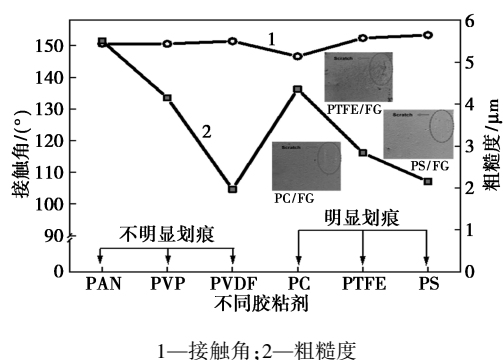


图 4 不同胶黏剂 FG 复合膜对接触角和粗糙度的影响

与 SEM 中复合膜的形貌相吻合。相比之下, PVDF/FG 复合膜的低粗糙度、高疏水性显示出更大的优势。值得注意的是, PAN/FG、PVP/FG 复合膜同样具有超疏水性。因此, 具有良好分散性的柔性胶黏剂在 FG 复合膜中均有较大应用的可能。

3.4 FG 复合对 PS 薄膜的影响

根据以上研究可知, PS/FG 复合膜表现出最大的接触角, PS 的刚性结构将 FG 片层与片层之间胶黏的更加紧密, 容易形成导热渗流网络, 结合 PS 易分散、易加工等优点, 选择 PS 作为 FG 复合的高分子载体, 探究 FG 复合对高分子材料的影响。

对 PS、FG 复合 PS 薄膜进行形貌、结构、接触角及粗糙度测试, 结果如图 5 所示。

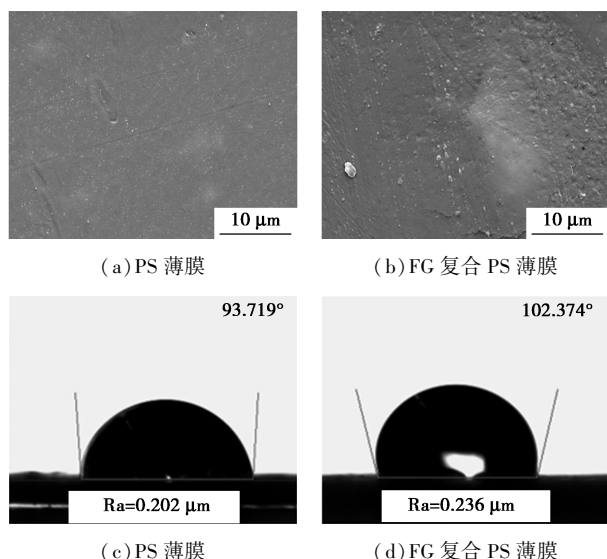


图 5 PS、FG 复合 PS 薄膜 SEM、接触角(粗糙度)图

由图 5(a)、图 5(b)中可以看出, 相比 PS 薄膜, FG 复合的 PS 薄膜表面出现层状突起, 说明 FG 与 PS 复合较好。由图 5(c)、图 5(d)中可以看出, 相比 PS 薄膜, 复合 FG 的 PS 薄膜地接触角升高, 粗糙

度增加, 但增加幅度较小, 这与 SEM 表征结果相对应。

对 PS、FG 复合 PS 薄膜进行导热系数表征, 结果如表 1 所示。

表 1 PS 膜、FG 复合 PS 薄膜导热系数

名称	温度/℃	导热系数/[W·(m·K) ⁻¹]
PS	25	0.2052
PS/FG	25	0.2314

由表 1 中可以看出, FG 的复合增加了 PS 薄膜的导热系数, 因此, FG 的复合有利于提高胶黏高分子材料的疏水及导热性能。

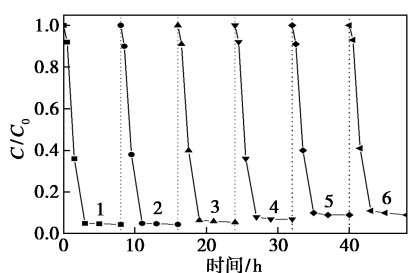
4 结论

比较了制备工艺及添加不同胶黏剂对 FG 复合膜的影响, 结果发现: 相比抽滤, 喷涂法制备的 FG 复合膜具有更大的粗糙度及表面疏水性。具有柔性、良好分散性、疏水性的胶黏剂可优化 FG 复合膜的表面结构, 提高其机械耐磨性、疏水性等性能。PVDF 作为 FG 复合膜胶黏剂显示出独特的优势, 提高复合膜机械耐磨性的同时保证复合膜高疏水性。同时, 将 FG 与 PS 复合发现, FG 的复合能够提高高分子材料的疏水性及导热性能。

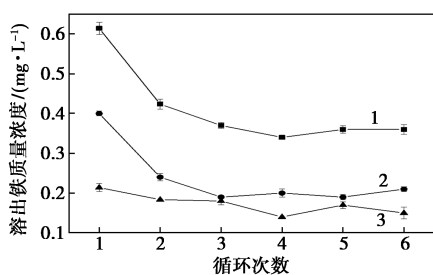
参考文献

- [1] Khan M, Tahir M N, Adil S F, *et al.* Graphene based metal and metal oxide nanocomposites: Synthesis, properties and their applications[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(37): 18753-18808.
- [2] Nair R R, Ren W, Jalil R, *et al.* Fluorographene: A two-dimensional counterpart of Teflon[J]. *Small*, 2010, 6(24): 2877-2884.
- [3] Lazar P, Otyepková E, Karlický F, *et al.* The surface and structural properties of graphite fluoride[J]. *Carbon*, 2015, 94: 804-809.
- [4] Ho K I, Huang C H, Liao J H, *et al.* Fluorinated graphene as high performance dielectric materials and the applications for graphene nanoelectronics[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4(1): 1-7.
- [5] 白瑞, 赵九蓬, 李焱, 等. 氟化石墨烯的研究及其在表面处理方面的应用进展[J]. *表面技术*, 2014, 43(1): 131-136.
- [6] Han H, Sun H, Lei F, *et al.* Flexible ethylene-vinyl acetate copolymer/fluorographene composite films with excellent thermal conductive and electrical insulation properties for thermal management[J]. *ES Materials & Manufacturing*, 2021, 15: 53-64.
- [7] Sun H, Li T, Lei F, *et al.* Graphite fluoride and fluorographene as a new class of solid lubricant additives for high-performance polyamide 66 composites with excellent mechanical and tribological properties[J]. *Polymer International*, 2020, 69(5): 457-466.

(下转第 120 页)



1—第 1 次;2—第 2 次;3—第 3 次;4—第 4 次;
5—第 5 次;6—第 6 次
(a) 催化剂循环利用实验



1—总铁质量浓度;2—Fe²⁺质量浓度;3—Fe³⁺的质量浓度
(b) 催化剂溶出铁

图 10 Sch/ZSM-5 的循环利用和溶出铁实验

注: $\rho(\text{PHE}) = 1.0 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{H}_2\text{O}_2) = 150 \text{ mg/L}$, $\rho(\text{Sch-ZSM-5}) = 1.0 \text{ g/L}$, $\text{pH} = 3.0$, $T = 28^\circ\text{C}$ 。

3 结论

(1) ZSM-5 的引入使 Sch 的扩散程度提高, 增强了表面电子转移速率及铁离子的氧化还原性能, 同时比表面积增大, 增加了吸附活性位点, 从而显著提高了催化性能。

(2) Sch/ZSM-5 活化 H_2O_2 去除 PHE 的最佳反应条件: 当 PHE 初始质量浓度为 1.0 mg/L 、 $\text{pH} = 3.0$ 、催化剂质量浓度为 1.0 g/L 、 H_2O_2 质量浓度为 150 mg/L 、反应时间为 3 h 时, PHE 去除率达 96.13% 。

(3) 催化剂循环利用 6 次后, PHE 的去除率仍在 90% 以上, 且铁溶出质量浓度较低, 证明 Sch/ZSM-5 具有良好的重复利用性和稳定性。

(上接第 114 页)

[8] Li W, Zhao W, Mao L, *et al.* Investigating the fluorination degree of FG nanosheets on the tribological properties of FG/PI composite coatings[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2020, 139: 105481.
[9] Zhang P, Zhao J, Zhang K, *et al.* Fluorographene/polyimide composite films: Mechanical, electrical, hydrophobic, thermal and low dielectric properties[J]. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, 84: 428-434.
[10] Li B, Xu K, Sun W, *et al.* Beyond graphene: Anticorrosion performance of fluorographene-filled perfluoroalkoxy alkane composite coatings for condensing heat exchanges[J]. *Progress in Organic Coatings*, 2022, 165: 106748.

参考文献

- [1] 范博, 王晓南, 黄云, 等. 我国七大流域水体多环芳烃的分布特征及风险评价[J]. *环境科学*, 2019, 40(5): 2101-2114.
[2] Li T, Liang J R, Zhou L X. Fabricating Fe_3O_4 -schwertmannite as a Z-scheme photocatalyst with excellent photocatalysis-Fenton reaction and recyclability[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2020, 98(12): 186-195.
[3] 骆中璨, 彭波, 夏龙贵, 等. 分子筛 ZSM-5 改性能研究进展[J]. *江西化工*, 2022, 38(5): 19-24.
[4] 李浙英, 梁剑茹, 柏双友, 等. 生物成因与化学成因施氏矿物的合成、表征及其对 As(III) 的吸附[J]. *环境科学学报*, 2011, 31(3): 460-467.
[5] 文晟, 赵进才, 盛国英, 等. 非在 TiO_2 催化下的光降解研究[J]. *感光科学与光化学*, 2002, (6): 405-410.
[6] 江玲, 李煜杭, 王鑫洋, 等. Ce/ZSM-5 气相催化氧化甲苯制备苯甲醛[J]. *精细化工中间体*, 2021, 51(3): 52-58.
[7] Loan M, Richmond W, Parkinson G. On the crystal growth of nanoscale schwertmannite[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2005, 275(1-2): e1875-e1881.
[8] 郭文珪, 辛勤, 张慧, 等. ZSM-5 型沸石的红外光谱结构分析[J]. *催化学报*, 1981, (1): 36-41.
[9] Bigham J M, Schwertmann U, Carlson L, *et al.* A poorly crystallized oxyhydroxysulfate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(10): 2743-2758.
[10] Yan S, Zheng G Y, Meng X Q, *et al.* Assessment of catalytic activities of selected iron hydroxysulphates biosynthesized using *Acidithiobacillus ferrooxidans* for the degradation of phenol in heterogeneous Fenton-like reactions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 185: 83-93.
[11] Burbano A A, Dionysiou D D, Suidan M T, *et al.* Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent[J]. *Water Research*, 2005, 39(1): 107-118.
[12] 汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 等. 生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究[J]. *环境科学*, 2015, 36(3): 995-999.
[13] 赵志红, 张燕娟, 黄祖强, 等. Cu-Fe@C 复合材料的制备及其光芬顿催化降解硝基苯研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(3): 123-127, 132.
[14] Zhong P, Yu Q Q, Zhao J W, *et al.* Degradation of bisphenol A by Fe-Al layered double hydroxides: A new synergy of homo- and heterogeneous Fenton systems[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2019, 552(C): 122-133.
[15] 武奇, 范建伟. Fe_3O_4 -RGO 纳米复合催化剂类芬顿处理垃圾渗滤液[J]. *环境工程*, 2022, 40(5): 25-30. ■
[11] Yang Z, Wang L, Sun W, *et al.* Superhydrophobic epoxy coating modified by fluorographene used for anti-corrosion and self-cleaning[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 401: 146-155.
[12] Lv J, Zeng P, Abbas S C, *et al.* Electrochemically scalable production of bilayer fluorographene nanosheets for solid-state supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(28): 16876-16882.
[13] Zhou R, Li Y, Feng Y, *et al.* The electrochemical performances of fluorinated hard carbon as the cathode of lithium primary batteries[J]. *Composites Communications*, 2020, 21: 100396.
[14] 许耀, 詹亮, 王赞, 等. 氟化石墨烯用作一次锂电池正极材料的性能[J]. *新型炭材料*, 2015, 30(1): 79-85. ■