



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110452415 B

(45) 授权公告日 2021.04.13

(21) 申请号 201910785918.4

C01B 32/184 (2017.01)

(22) 申请日 2019.08.23

B29C 35/02 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B29B 13/10 (2006.01)

申请公布号 CN 110452415 A

审查员 杜珩

(43) 申请公布日 2019.11.15

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72) 发明人 彭庆宇 赫晓东 赵旭 周敏

(74) 专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公  
司 23206

代理人 高媛

(51) Int. Cl.

C08K 7/24 (2006.01)

C08L 79/08 (2006.01)

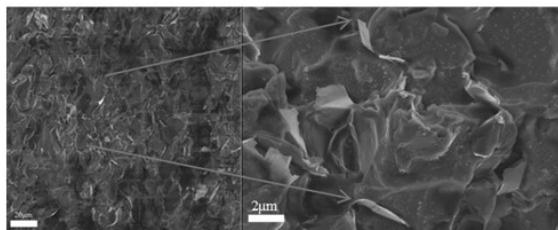
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54) 发明名称

一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,所述方法将三维石墨烯骨架通过真空灌注的方法制备复合材料浆料前躯体,再采用高速搅拌超声辅助的方法制备高分散石墨烯双马树脂基复合材料浆料,最后通过梯度固化的方法制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料。本发明解决了现有方法无法将石墨烯高度分散到双马树脂基体当中这一难题,扩展了其应用范围,基于石墨烯填充的双马树脂浆料调配任意比例的石墨烯增强双马高温树脂复合材料,在提升双马树脂耐温的同时提升了双马树脂基体力学性能,加大了双马树脂基复合材料在应用领域竞争的优势,为纳米填充提供了一种新型的高分散制备方法。



1. 一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,其特征在于所述方法包括如下步骤:

步骤一、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

利用负压法,通过真空灌注的方法,将粘度为 $10^{-4}\sim 10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{S}$ 的纯双马树脂吸入到石墨烯海绵多孔结构当中;

步骤二、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌超声的方法,利用剪切力将灌注双马树脂的石墨烯海绵打碎,获得石墨烯填充的双马树脂浆料,将石墨烯填充的双马树脂浆料与纯双马树脂基体混合均匀,获得高分散石墨烯增强树脂基复合材料浆料,所述搅拌的转速为 $800\sim 2000\text{r}/\text{min}$ ;

步骤三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

将高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,所述固化为梯度固化,梯度固化条件如下: $160\sim 180^\circ\text{C}$ 固化2h, $190\sim 210^\circ\text{C}$ 固化1小时, $220\sim 240^\circ\text{C}$ 固化4小时, $250\sim 260^\circ\text{C}$ 固化4小时。

2. 根据权利要求1所述的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,其特征在于所述步骤一中,将纯双马吸入到石墨烯海绵多孔结构当中的具体步骤如下:利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-4}\sim 10^{-2}\text{Pa}\cdot\text{S}$ 的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空,即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中。

3. 根据权利要求1或2所述的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,其特征在于所述石墨烯海绵的制备方法如下:采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为 $0.1\sim 20\text{mg}/\text{ml}$ 的石墨烯水溶液在低温下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵。

4. 根据权利要求1或2所述的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,其特征在于所述石墨烯海绵的制备方法如下:将 $0.1\sim 30\text{mg}/\text{ml}$ 氧化石墨烯水溶液在低温下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵;采用过量的水合肼在温度 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 下进行24h化学还原或者在 $200\sim 1000^\circ\text{C}$ 热还原的方法制备出石墨烯海绵。

## 一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料科学技术领域,涉及一种分散石墨烯增强树脂基复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 复合材料区别于其他传统意义上的材料,它具有多尺度、多层次、多组合、多功能的特点,可通过顶层设计对材料本身的性能进行优化,达到预期的功能化应用。先进复合材料发源于20世纪50年代,应航空、航天和国防等尖端技术领域的需求而被重视与发展。

[0003] 双马树脂(BMI)具有与典型的热固性树脂相似的流动性和可模塑性,可用与环氧树脂类同的工艺方法进行加工成形;同时,BMI树脂具有良好的耐高温、耐辐射、耐湿热、吸湿率低和线膨胀系数等优良特性,克服了环氧树脂耐热性相对较低和耐高温聚酰亚胺树脂成形温度高压力大的缺点。因此结合双马树脂的优点一般应用于航空航天等一些需要轻质的同时耐高温的高精端领域。

[0004] 纳米增强材料以其轻质、高强、多功能性在航空航天事业的未来发展上具有强大的推动作用。而2010年获得诺贝尔奖的新材料石墨烯更是纳米增强体家族中的翘楚。在近些年的研究当中,石墨烯增强纳米复合材料较其他纳米增强复合材料强度都要强,而质量更轻,这也正是石墨烯作为增强体在复合材料设计当中作为最佳备选材料之一的原因。并且石墨烯不仅在力学方面有卓越的性能,在电学、热学方面都有着令人瞩目的优秀性能,这也为未来航空航天事业发展中结构-功能一体化材料的设计、制备以及应用提供了一个更好的选择。工欲善其事,必先利其器。虽然未来石墨烯的应用广泛,但是石墨烯本身为二维纳米材料,无法独立应用,因此做成复合材料是其实现应用的重要途径。近年研究表明,石墨烯在基体中的分散性好与坏是影响复合材料性能高与低的决定性因素,这也是近年来研究纳米复合材料的重中之重。

### 发明内容

[0005] 针对以上对于石墨烯增强双马树脂复合材料研究的迫切性,以及解决石墨烯在双马树脂中的分散性问题,本发明提供了一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法。本发明解决了现有方法无法将石墨烯高度分散到双马树脂基体当中这一难题,扩展了其应用范围,基于石墨烯填充的双马树脂浆料调配任意比例的石墨烯增强双马高温树脂复合材料,在提升双马树脂耐温的同时提升了双马树脂基体力学性能,加大了双马树脂基复合材料在应用领域竞争的优势,为纳米填充提供了一种新型的高分散制备方法。

[0006] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0007] 一种高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0009] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为0.1~20mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥

法获得多孔的石墨烯海绵(密度为0.1~20mg/ml)；

[0010] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将0.1~30mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为0.1~30mg/ml);采用过量的水合肼在温度70~90℃下进行24h化学还原或者在200~1000℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0011] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0012] 利用负压法,通过真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到步骤一中制备的石墨烯海绵多孔结构当中,具体步骤如下:利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ Pa·S的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^4$ ~ $10^5$ Pa),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中,直到石墨烯三维骨架被灌满;

[0013] 步骤三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

[0014] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌(800~2000r/min)超声的方法,利用剪切力将灌注双马树脂的石墨烯海绵打碎,获得具有高比例分散的石墨烯填充的双马树脂浆料,将石墨烯填充的双马树脂浆料与纯双马树脂基体混合均匀,二者混合比例根据实际需求配制即可,获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料;

[0015] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

[0016] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,其中:固化为梯度固化,梯度固化条件如下:160~180℃固化2h,190~210℃固化1小时,220~240℃固化4小时,250~260℃固化4小时。

[0017] 相比于现有技术,本发明具有如下优点:

[0018] 1、本发明采用冷冻干燥法预先制备石墨烯宏观体,通过真空辅助灌注成型的方法制备石墨烯增强双马树脂基复合材料,攻克了石墨烯增强树脂基复合材料关键制备技术,解决了石墨烯在双马树脂基体分散不均匀、团聚的关键性难题,实现了石墨烯在双马树脂中高密度、高均匀分散,获得了高分散的石墨烯增强双马树脂基复合材料。

[0019] 2、本发明实现了石墨烯纳米带海绵增强体、石墨烯海绵宏观增强体的制备与微观结构调控,获得密度在0.1~20 mg/ml密度可控的石墨烯海绵。获得石墨烯增强双马树脂基复合材料,扫描证明石墨烯能够高度分散在双马树脂基体当中,同时相对双马树脂基体复合材料力学性能提升10~30%。

[0020] 3、本发明通过全新的制备概念,以石墨烯三维骨架为分散体,采用真空灌注的方法制备石墨烯增强树脂基复合材料浆料前躯体,以高速搅拌超声辅助方法制备石墨烯增强树脂基复合材料浆料,梯度固化后获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,不但将石墨烯有效的分散到双马树脂基体当中,同时提升了复合材料的力学性能。

## 附图说明

[0021] 图1是实施例2步骤一中所得石墨烯海绵的实物图;

[0022] 图2是实施例2步骤三中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料实物图;

[0023] 图3是实施例2步骤四中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料的微观扫描照片;

[0024] 图4是实施例2步骤四中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料的力学性能照片。

## 具体实施方式

[0025] 下面结合附图对本发明的技术方案作进一步的说明,但并不局限于此,凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的精神和范围,均应涵盖在本发明的保护范围中。

[0026] 具体实施方式一:本实施方式提供了一种可用于制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备方法,所述方法将三维石墨烯骨架通过真空灌注的方法制备复合材料浆料前躯体,再采用高速搅拌超声辅助的方法制备高分散石墨烯双马树脂基复合材料浆料,最后通过梯度固化的方法制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料。具体包括如下步骤:

[0027] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0028] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为0.1~20mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵(密度为0.1~20mg/ml);

[0029] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将0.1~30mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为0.1~30mg/ml);采用过量的水合肼在温度70~90℃下进行24h化学还原或者在200~1000℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0030] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0031] 利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-4}$ ~ $10^{-2}$ Pa·S的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^4$ ~ $10^5$ Pa),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中;

[0032] 步骤三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

[0033] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌(800~2000r/min)超声辅助的方法将灌注双马树脂的石墨烯三维骨架打碎的同时与纯双马树脂基体混合均匀,获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体浆料;

[0034] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

[0035] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,其中:固化为梯度固化,梯度固化条件如下:160~180℃固化2h,190~210℃固化1小时,220~240℃固化4小时,250~260℃固化4小时。

[0036] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中,所述石墨烯水溶液的浓度为5~10mg/ml;氧化石墨烯水溶液的浓度为5~20mg/ml。

[0037] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一或二不同的是:步骤一中,所述化学还原水合肼使用的温度为90℃,使用时间为24h;热还原温度为600~800℃。

[0038] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一至三之一不同的是:步骤二中,所述树脂的粘度为 $10^{-3}$ ~ $10^{-2}$ Pa·S。

[0039] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤三中,所述搅拌转速为1000~1500r/min。

[0040] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一至五之一不同的是:步骤四中,所

述梯度固化条件为:170~180℃固化2h;200~210℃固化1小时;230~240℃固化4小时;250℃固化4小时。

[0041] 采用以下实施例验证本发明的有益效果:

[0042] 实施例1

[0043] 本实施例中,制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的方法按以下步骤实现:

[0044] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0045] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为5mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵(密度为5mg/ml);

[0046] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将5mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为5mg/ml);采用过量的水合肼在温度90℃下进行24h化学还原或者在700℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0047] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0048] 利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-2}$ Pa·S的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^4$ Pa),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中;

[0049] 三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

[0050] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌(1000r/min)超声辅助的方法将灌注双马树脂的石墨烯三维骨架打碎的同时与纯双马树脂基体混合均匀,获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体浆料;

[0051] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

[0052] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,其中:固化为梯度固化,梯度固化条件如下:180℃固化2h,210℃固化1小时,240℃固化4小时,260℃固化4小时。

[0053] 本实施例采用冷冻干燥法预先制备石墨烯宏观体,通过真空辅助灌注成型的方法制备石墨烯增强双马树脂基复合材料。攻克了石墨烯增强双马树脂基复合材料关键制备技术,解决了石墨烯在双马树脂基体分散不均匀,团聚的关键性难题,实现了石墨烯在双马树脂中高密度、高均匀分散,获得了高分散的石墨烯增强双马树脂基复合材料。实现了石墨烯纳米带海绵增强体,石墨烯海绵宏观增强体的制备与微观结构调控,获得密度在5 mg/ml密度可控的石墨烯海绵。获得石墨烯增强双马树脂基复合材料,扫描证明石墨烯能够高度分散在双马树脂基体当中,同时相对双马树脂基体复合材料力学性能提升10%。

[0054] 实施例2

[0055] 本实施例中,制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的方法按以下步骤实现:

[0056] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0057] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散

好的浓度为10mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵(密度为10mg/ml);

[0058] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将10mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为10mg/ml);采用过量的水合肼在温度90℃下进行24h化学还原或者在1000℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0059] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0060] 利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-2}$ Pa·S的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^5$ Pa),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中;

[0061] 三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

[0062] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌(1500r/min)超声辅助的方法将灌注双马树脂的石墨烯三维骨架打碎的同时与纯双马树脂基体混合均匀,获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体浆料;

[0063] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

[0064] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,其中:固化为梯度固化,梯度固化条件如下:180℃固化2h,210℃固化1小时,240℃固化4小时,260℃固化4小时。

[0065] 图1是本实施例步骤一中所得石墨烯海绵的实物图,由图1可知,所得石墨烯海绵三维骨架表面平整;图2是本实施例步骤三中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料实物图,由图2可知,所得石墨烯增强双马树脂基复合材料表面平整成型性好;图3是本实施例步骤四中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料的微观扫描照片,由图3可知,石墨烯均匀分散在双马树脂基体当中;图4是本实施例步骤四中所得石墨烯增强双马树脂基复合材料的力学性能照片,由图4可知,所得石墨烯增强双马树脂基复合材料的力学性能提升20%。

[0066] 本实施例采用冷冻干燥法预先制备石墨烯宏观体,通过真空辅助灌注成型的方法制备石墨烯增强双马树脂基复合材料。攻克了石墨烯增强双马树脂基复合材料关键制备技术,解决了石墨烯在双马树脂基体分散不均匀,团聚的关键性难题,实现了石墨烯在双马树脂中高密度、高均匀分散,获得了高分散的石墨烯增强双马树脂基复合材料。实现了石墨烯纳米带海绵增强体,石墨烯海绵宏观增强体的制备与微观结构调控,获得密度在10 mg/ml密度可控的石墨烯海绵。获得石墨烯增强双马树脂基复合材料,扫描证明石墨烯能够高度分散在双马树脂基体当中,同时相对双马树脂基体复合材料力学性能提升20%。

[0067] 实施例3

[0068] 本实施例中,制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的方法按以下步骤实现:

[0069] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0070] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为8mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵(密度为8mg/ml);

[0071] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将8mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为8mg/ml);采用过量的水合肼在温度90℃下进行24h化学还原或者在800℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0072] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0073] 利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-3}\text{Pa}\cdot\text{S}$ 的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^5\text{Pa}$ ),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中;

[0074] 三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备:

[0075] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体,通过搅拌(2000r/min)超声辅助的方法将灌注双马树脂的石墨烯三维骨架打碎的同时与纯双马树脂基体混合均匀,获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体浆料;

[0076] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备:

[0077] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中,进行真空除泡,通过控制温度场以满足固化要求,固化完成后,最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料,其中:固化为梯度固化,梯度固化条件如下:180℃固化2h,210℃固化1小时,240℃固化4小时,260℃固化4小时。

[0078] 本实施例采用冷冻干燥法预先制备石墨烯宏观体,通过真空辅助灌注成型的方法制备石墨烯增强双马树脂基复合材料。攻克了石墨烯增强双马树脂基复合材料关键制备技术,解决了石墨烯在双马树脂基体分散不均匀,团聚的关键性难题,实现了石墨烯在双马树脂中高密度、高均匀分散,获得了高分散的石墨烯增强双马树脂基复合材料。实现了石墨烯纳米带海绵增强体,石墨烯海绵宏观增强体的制备与微观结构调控,获得密度在8mg/ml密度可控的石墨烯海绵。获得石墨烯增强双马树脂基复合材料,扫描证明石墨烯能够高度分散在双马树脂基体当中,同时相对双马树脂基体复合材料力学性能提升15%。

[0079] 实施例4

[0080] 本实施例中,制备高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的方法按以下步骤实现:

[0081] 步骤一、石墨烯海绵的制备:

[0082] 方法一、采用改进冷冻干燥的方法进行石墨烯海绵的制备,具体步骤如下:将分散好的浓度为15mg/ml的石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的石墨烯海绵(密度为15mg/ml);

[0083] 方法二、采用还原的方法制备石墨烯海绵,具体步骤如下:将15mg/ml氧化石墨烯水溶液在低温(0℃以下)下进行冷冻,同时利用冷冻干燥法获得多孔的氧化石墨烯海绵(密度为15mg/ml);采用过量的水合肼在温度90℃下进行24h化学还原或者在700℃热还原的方法制备出石墨烯海绵;

[0084] 步骤二、石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体的制备:

[0085] 利用负压法,将石墨烯海绵放置到粘度为 $10^{-4}\text{Pa}\cdot\text{S}$ 的纯双马树脂当中,通过真空泵将烘箱抽真空( $10^4\text{Pa}$ ),即真空灌注的方法,将纯双马树脂吸入到石墨烯海绵的多孔结构当中;



[0086] 三、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料的制备：

[0087] 以预先灌注双马树脂的石墨烯海绵作为前躯体，通过搅拌(1800r/min)超声辅助的方法将灌注双马树脂的石墨烯三维骨架打碎的同时与纯双马树脂基体混合均匀，获得高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料前躯体浆料；

[0088] 步骤四、高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料的制备：

[0089] 将步骤三中制备的高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料浆料注入到模具当中，进行真空除泡，通过控制温度场以满足固化要求，固化完成后，最终制备出高分散石墨烯增强双马树脂基复合材料，其中：固化为梯度固化，梯度固化条件如下：180℃固化2h，210℃固化1小时，240℃固化4小时，260℃固化4小时。

[0090] 本实施例采用冷冻干燥法预先制备石墨烯宏观体，通过真空辅助灌注成型的方法制备石墨烯增强双马树脂基复合材料。攻克了石墨烯增强双马树脂基复合材料关键制备技术，解决了石墨烯在双马树脂基体分散不均匀，团聚的关键性难题，实现了石墨烯在双马树脂中高密度、高均匀分散，获得了高分散的石墨烯增强双马树脂基复合材料。实现了石墨烯纳米带海绵增强体，石墨烯海绵宏观增强体的制备与微观结构调控，获得密度在15mg/ml密度可控的石墨烯海绵。获得石墨烯增强双马树脂基复合材料，扫描证明石墨烯能够高度分散在双马树脂基体当中，同时相对双马树脂基体复合材料力学性能提升30%。

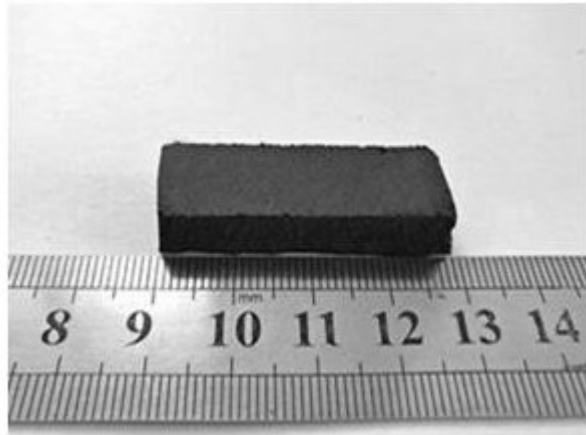


图1

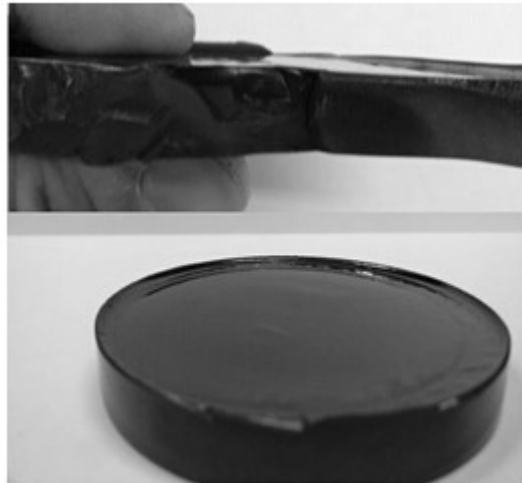


图2

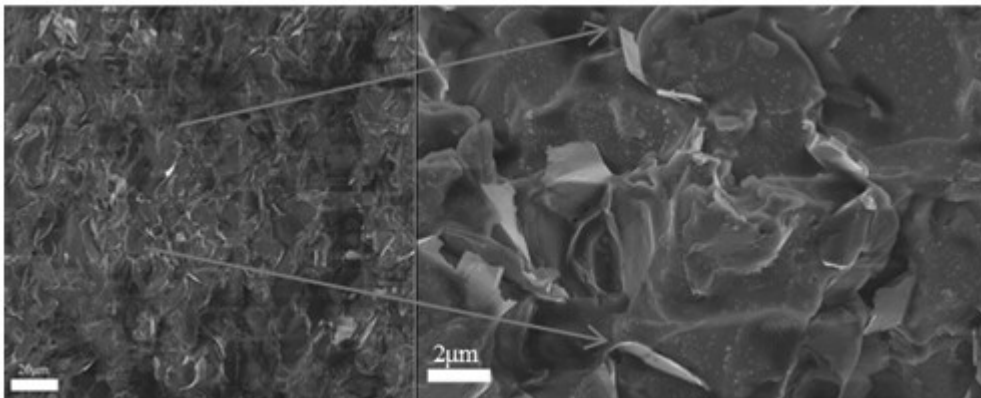


图3

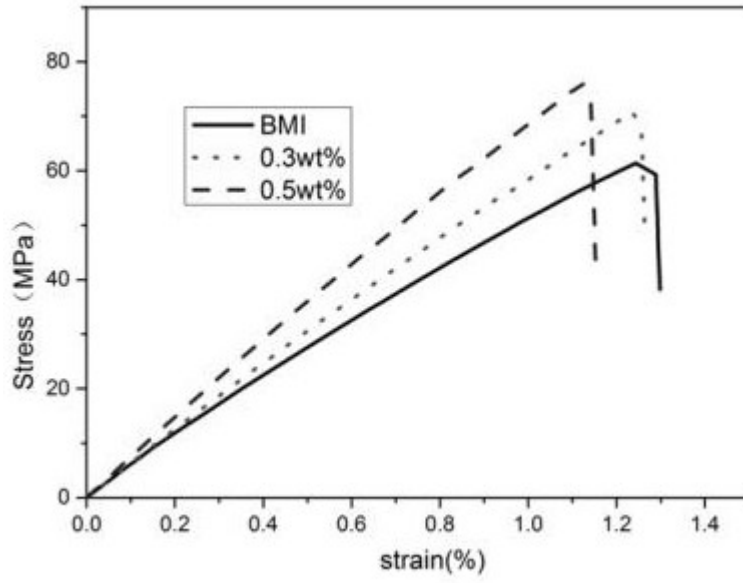


图4