



微量氧化石墨烯改性聚酯的结构及热性能分析

李曹杰¹, 郑兵², 张顺花¹

(1.浙江理工大学材料科学与工程学院, 杭州 310018; 2.浙江万凯新材料有限公司, 浙江 海宁 314415)

摘要: 为探究微量改性剂氧化石墨烯对聚酯结构性能的影响,以 PTA 和 EG 为单体,氧化石墨烯为改性剂,采用直接酯化原位聚合法得到改性聚酯。通过红外光谱、热重和差示扫描量热法等测试方法来分析表征改性试样的结构、结晶性能和热稳定性。结果表明:在聚合反应过程中,氧化石墨烯与聚酯大分子间并未形成新的官能团;在 280~310 °C 加热过程中,添加氧化石墨烯的改性聚酯试样,改性试样热失重量均小于未改性聚酯;当改性剂氧化石墨烯添加量为 10^{-5} wt%、 10^{-4} wt% 时,试样的熔点、结晶温度和结晶度均出现不同程度的升高,结晶度分别升高了 15.3% 和 16.9%。因此添加少量氧化石墨烯改性剂,有助于提升聚酯的结晶性能,并能提高聚酯材料在加工成型过程中的热稳定性。该研究结果可为提高聚酯材料的品质提供参考。

关键词: 改性聚酯;氧化石墨烯;结构;热稳定性;结晶度

中图分类号: TS195.644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2020)07-0478-05

Analysis of structure and thermal properties of trace graphene oxide modified Polyester

LI Caojie¹, ZHENG Bing², ZHANG Shunhua¹

(1.College of Materials Science and Engineering,Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;
2.Zhejiang Wankai New Material Co., Ltd., Haining 314415, China)

Abstract: For purpose of investigating the effect of trace modifiers of graphene oxide on the structural properties of polyesters, modified polyesters were prepared by direct esterification in situ polymerization with PTA and EG as monomers and graphene oxide as a modifier. Analysis and characterization of the structure, crystallization properties and thermal stability of the modified samples were carried out with infrared spectroscopy, thermogravimetry and differential scanning calorimetry. Results showed that no new functional group was formed between the graphene oxide and the polyester macromolecule during polymerization reaction; the thermal loss weight of the modified polyester samples added with graphene oxide during heating at 280~310 °C was less than that of the unmodified polymer. When the modifier graphene oxide was added in an amount of 10^{-5} wt% or 10^{-4} wt%, the melting point, crystallization temperature, and crystallinity of the samples all increased to varying degrees, and the crystallinity increased by 15.3% and 16.9%, respectively. Therefore, the addition of an appropriate amount of graphene oxide modifier can help improve the crystallization performance of polyester and improve the thermal stability of polyester materials during processing and molding. The results of this study can provide a reference for improving the quality of polyester materials.

Key words: modified polyester; graphene oxide; structure; thermal stability; crystallinity

收稿日期:2019-10-30 网络出版日期:2020-03-05

作者简介:李曹杰(1992-),男,江苏南通人,硕士研究生,主要从事新纤维材料及功能性纤维材料方面的研究。

通信作者:张顺花,E-mail:zshzhj@163.com

0 引言

石墨烯以其优异的导电性能和力学性能引起了众多专家学者的关注,在材料、航天及生物医药领域具有较好的应用潜力^[1-3]。石墨烯在纤维材料方面充当良好的改性剂,杨勉等^[4]、赵晓凤等^[5]用石墨烯原位聚合制得改性聚酯,分别提高聚酯的玻璃化转变温度、结晶度、热稳定性及力学性能。石墨烯在金属材料中也发挥着作用,Cui等^[6]将石墨烯应用在防腐涂层中,增强了涂层的防腐性能;经过氧化后的石墨烯不再具有导电性,力学性能也有所降低,但因其表面含有大量的含氧官能团、羧基、羟基和环氧基等,从而使得其分散性能更好且易与有机物等发生反应。苗苗等^[7]采用氧化石墨烯(GO)对丙纶非织造布进行改性,提高了非织造布的力学性能。Shateri等^[8]与Molina等^[9]利用氧化石墨烯作为改性剂进行抗静电改性。Zhang等^[10]利用电沉积和化学相结合的方法将碳纳米管和氧化石墨烯结合到一起增强复合材料。本文将氧化石墨烯纳入改性剂的考虑范围,通过直接酯化原位聚合制备改性聚酯,对聚酯及改性聚酯进行测试分析,研究改性剂微量氧化石墨烯对聚酯结构及热性能的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料及设备

精制对苯二甲酸(PTA)购于逸盛大石化有限公司台化兴业(宁波)有限公司,乙二醇(EG)购于中国石油化工北京燕山石油化工有限公司,溴化钾(KBr)购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司,氧化石墨烯浆料购于常州第六元素材料科技有限公司和三氧化二锑购于辽宁省宏伟区合成催化剂厂。

50 L聚合装置,应用于液相聚合中试实验,由浙江万凯新材料公司自主研发设计;70 L的转鼓增粘装置,应用于固相聚合实验,由浙江万凯新材料公司自主研发设计。

1.2 改性聚酯的制备

用50 L聚合装置制备不同含量的氧化石墨烯改性聚酯。以PTA、EG为单体,氧化石墨烯为改性剂,改性剂添加量分别为 0 、 10^{-5} wt%、 10^{-4} wt%和 10^{-3} wt%,在一次性投料的基础上,通过阀门的切换,实现酯化和缩聚在同一反应釜进行,酯化温度为 255 °C,压力为 295 kPa;缩聚温度为 280 °C,绝对压力 100 Pa。聚酯熔体经铸带、冷却切粒制成聚酯切

片。为提高熔融温度防止切片结块,再使用70 L的转鼓增粘装置进行预结晶,预结晶温度为 120 °C。得到的4个含量 0 、 10^{-5} wt%、 10^{-4} wt%、 10^{-3} wt%的改性聚酯分别记样品号为1#、2#、3#、4#。

1.3 测试与表征

为了保证实验的准确性,测试所用改性试样聚酯切片,聚酯粉末均在真空干燥箱中 110 °C的条件下,真空干燥24 h后取用,进一步降低含水率。

1.3.1 红外光谱测试(FTIR)

将 $30\sim 40$ g聚酯切片放到莱驰研磨机中,在 30 Hz的振动频率下,高速振动 3 min获得聚酯粉末。采用美国Thermo Scientific公司的Nicolet iS50 FTIR红外光谱测试仪对改性试样的分子结构性能进行表征。称取 2 mg粉末状改性试样加入研钵中,在需测试的试样加入 100 mg的KBr,充分研磨(30 min)后压片,然后进行红外扫描测试。红外扫描范围 $4000\sim 500$ cm^{-1} ,分辨率为 4 cm^{-1} ,扫描次数 36 次。整个过程在控制程序中进行,测试结束后对实验数据进行分析。

1.3.2 结晶性能测试

采用美国Perkin Elmer公司的DSC800对改性试样进行的结晶性能测试分析。具体方法为:将试样粉末压片后放入测试仪器中测试,整个流程在 N_2 保护下。由室温 30 °C升温至 280 °C,升温速率为 10 °C/min,保温 5 min以消除热历史,再由 280 °C降温至 30 °C,降温速率为 10 °C/min,保温 5 min,再从 30 °C升温至 280 °C,升温速率为 10 °C/min,保温 5 min,保证试样充分熔融。整个反应流程在程序控制下进行,根据软件记录的数据,对结果进行讨论分析。

1.3.3 热稳定性能的测试

采用美国Perkin Elmer公司的Pyris 1 TGA对改性试样的热稳定性能进行测试分析。具体方法为:将试样置于坩埚中,在 10 °C/min的 N_2 保护下,由室温升温至 600 °C,记录实验的整个过程。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯改性聚酯的结构表征

图1为氧化石墨烯改性聚酯试样的红外光谱图,其中吸收峰位置范围 $4000\sim 500$ cm^{-1} 。由图1可知,纯聚酯的红外谱图与改性试样的谱图峰的位置基本类似,波数在 $915\sim 652$ cm^{-1} 是确定苯环^[11]存在的峰,在波数为 727 cm^{-1} 处的吸收峰为对位取代苯环C—H的弯曲振动吸收峰^[11]。 1724 、 3431 cm^{-1} 处

附近比较明显特征峰,分别为羰基(C=O)的伸缩振动峰^[12]以及羟基^[13]的特征吸收峰。氧化石墨烯(GO)改性后的试样,与纯聚酯(PET)相比,两者的红外光谱图十分相似,仅部分峰的强度会有所差异,随着浓度的增加,未出现新的特征峰,但在 727 cm^{-1} 处苯环上H的弯曲振动峰、 1724 cm^{-1} 处C=O的伸缩振动峰的强度随GO的添加量的提高而增强。因此在本实验范围内改性剂氧化石墨烯的加入没有改变聚酯的链段结构,未产生新的官能团,但氧化石墨烯与聚酯之间很好地结合在一起^[14]。改性剂氧化石墨烯的加入,对C=O官能团的含量也有影响,氧化石墨烯表面含有的含氧官能团赋予了氧化石墨烯良好的亲水性,并提高了与聚酯的结合性能。

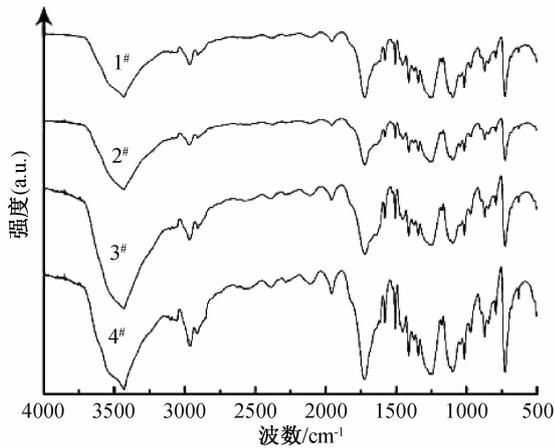


图1 试样红外光谱图

2.2 结晶性能分析

结晶是高聚物的分子链以及链段通过构象的调整堆砌成一个稳定的三维有序的晶体结构的一个过程。结晶过程包括晶核的形成和晶体的成长两个过程。均相成核是指高聚物分子链自身形成的晶核的一种成核方式。异相成核则更多的借助于外界的杂质形成晶核。在温度、分子结构等其他条件相同的情况下,随着结晶时间的增加,高聚物分子链有足够的时间调整自己的构象,从而规整有序地在空间排列,形成稳定的三维结构^[15]。

为了研究改性剂氧化石墨烯对试样的熔融性能以及结晶性能的影响,对纯聚酯以及改性试样进行DSC测试。对于部分结晶或结晶性高聚物其结晶度的计算,可通过对DSC升温曲线的熔融热焓 ΔH_m 与完全熔融的理论热焓的比值求得。结晶度的计算如下所示

$$X_c = \Delta H_m / ((1 - \theta) * \Delta H_m^0)$$

其中: X_c 为高聚物的结晶度,%; ΔH_m 为高聚物的

熔融热焓, J/g ; ΔH_m^0 为高聚物完全结晶时的熔融热焓, J/g 。由于高聚物不能100%结晶,此处的完全结晶的熔融热焓为推算出的理论热焓为 140 J/g ^[16]; θ 为氧化石墨烯在聚酯中的含量。

图2—图3分别为纯PET与改性试样的降温结晶曲线以及二次升温曲线。由测试软件处理可得 T_0 (初始结晶温度)、 T_p (结晶峰温度)、 ΔT (过冷度)、 ΔH_m (高聚物的熔融热焓)、 X_c (高聚物的相对结晶度),所得结果具体如表1所示。

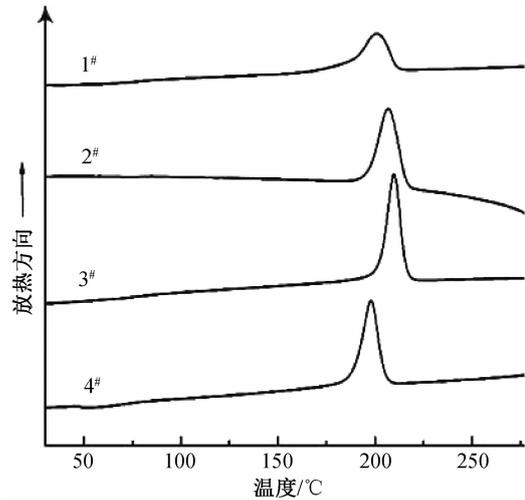


图2 试样的降温结晶曲线

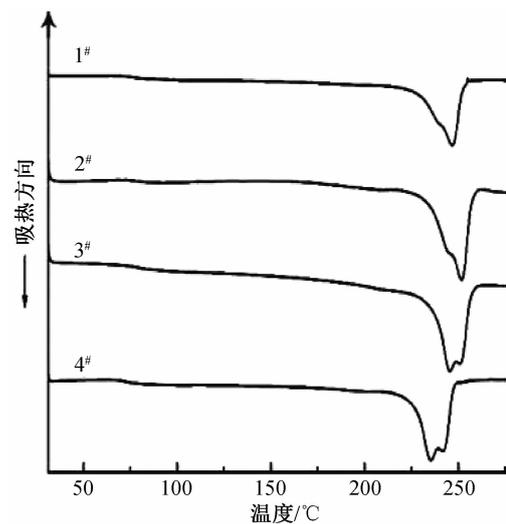


图3 试样二次升温熔融曲线

表1 纯聚酯及改性试样DSC部分数据

试样	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$\Delta T / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_m / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m / ^\circ\text{C}$	$X_c / \%$
1#	210.4	199.8	36.3	36.6	246.7	26.1
2#	215.6	207.1	35.7	42.1	252.0	30.1
3#	216.1	210.0	36.2	42.7	252.3	30.5
4#	204.9	198.1	38.1	36.1	243.0	25.8

由图 2 结晶曲线可知,纯聚酯结晶峰的高度较低,随着改性剂氧化石墨烯的添加,结晶峰变窄,更加尖锐,其原因可能是因为微量改性剂的添加加快了 PET 的结晶速率。由表 1 可知,2[#] 和 3[#] 氧化石墨烯的加入提高了改性聚酯的结晶峰温度 T_p 。即改性剂氧化石墨烯的添加起到了异相成核的作用。添加了改性剂的聚酯的初始结晶温度也向高温方向略微发生了移动。

改性剂的加入使试样的结晶性能有了小幅的提高,3[#] 改性试样较纯聚酯的结晶度提高了近 17%。但随着改性剂的进一步加入,改性试样的结晶度出现了下降,甚至低于纯聚酯。这是因为结晶性高聚物的结晶包括晶核的形成和晶体的成长,在晶核的形成部分,改性剂氧化石墨烯的加入会增加晶核数,起到了异相成核的作用,但在晶体的生长部分也因为氧化石墨烯的加入限制了聚酯链的活动,从而阻碍了聚酯晶体成长的过程,最终导致了结晶度的下降。

从图 3 二次升温熔融过程曲线可以显示,纯聚酯的熔融峰有不太明显的肩峰的存在,随着改性剂氧化石墨烯浓度的升高,肩峰逐渐变大,最终形成了熔融双峰,其原因可能是改性试样中,异相成核的存在,导致晶区的完善程度不一样,最终熔点不一样,形成熔融双峰。

随着改性剂氧化石墨烯的添加, T_m 出现了不同程度的上升,添加改性剂氧化石墨烯的试样的熔点向高温方向移动,2[#] 改性聚酯的熔点较纯聚酯提高了近 6 °C。但改性剂的添加量为 10^{-3} wt% 的 4[#] 改性试样熔点较纯聚酯出现了下降。当氧化石墨烯添加量较少、分别为 10^{-5} wt% 的 2[#] 和 10^{-4} wt% 的 3[#] 时,改性剂添加,整个分子链移动的困难,阻碍了大分子运动,从而导致了熔点的上升。而氧化石墨烯添加量较大为 10^{-3} wt% 的 4[#],改性剂的添加起到了异相成核的作用,4[#] 改性聚酯中过多的晶核,导致结晶不完善。结晶越不完善,熔点越低,从而致使 4[#] 改性试样熔点降低。

2.3 热稳定性分析

采用热重分析法来表征改性试样的热稳定性,改性试样的 TG 曲线如图 4 所示。由图 4 可知,改性试样的热重曲线与纯聚酯曲线十分接近,都只有一个失重过程。随着改性剂的加入,改性试样的分解温度均有不同程度的降低,由局部放大图可知,改性试样约在 100~350 °C 范围内,随着温度的升高,改性试样的失重量均小于纯聚酯,在 290 °C 时加热温度时纯聚酯试样的失重率为 2.676%,改性试样

的失重率分别为 -0.338%、0.315% 和 0.095%。聚酯的加工温度大约在 280~300 °C,试样在 285~310 °C 之间热重分析如表 2 所示。通过 TG 分析,将 1[#]、2[#]、3[#]、4[#] 四个含量的试样升温至相同温度,了解不同含量的试样的失重情况,具体如表 2 所示。在加工温度的温度区间内,改性试样的失重率始终小于纯聚酯,改性试样的热稳定性优于纯聚酯。即改性剂氧化石墨烯的添加,提高了聚酯材料在加工成型过程中的热稳定性。

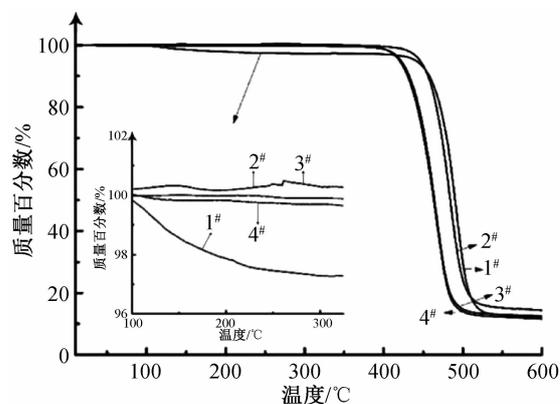


图 4 试样 TG 曲线

表 2 改性试样的热重失重率分析表 %

试样	温度/°C					
	285	290	295	300	305	310
1 [#]	2.662	2.676	2.702	2.714	2.726	2.726
2 [#]	-0.359	-0.338	-0.317	-0.290	-0.284	-0.280
3 [#]	0.316	0.315	0.311	0.312	0.308	0.311
4 [#]	0.096	0.095	0.100	0.101	0.101	0.102

另外,由表 2 看出,2[#] 改性试样在 285~310 °C 之间,均出现增重现象,经重复实验,这一结果仍然存在,具体原因需进一步探究。

3 结 论

本文以微量氧化石墨烯作为改性剂,用直接酯化原位聚合法制备改性聚酯,并对聚酯及改性聚酯进行测试分析,主要结论如下:

a) 改性试样的特征峰与纯聚酯一致,没有形成新的官能团,但氧化石墨烯与聚酯之间很好地结合在一起。

b) 分别添加了 10^{-5} wt%、 10^{-4} wt% 改性剂的 2[#] 和 3[#],改性试样的熔点较纯聚酯均有不同程度的提高,试样的初始结晶温度 T_0 和结晶度 X_c 也出现不同程度提高。其中结晶度较纯聚酯分别提高了 15.3% 和 16.9%。但当添加的改性剂含量为 10^{-3} wt% 时,4[#] 改性聚酯熔点 T_m 、结晶度 X_c 均下降,

其中结晶度降低约为 1.2%。因此添加少量改性剂,可以提高改性试样的熔点和结晶度。

c)随着氧化石墨烯的添加,在加工温度范围内,改性试样的热稳定性均优于纯聚酯,即氧化石墨烯可以增加聚酯的加工稳定性。

参考文献:

- [1] 孙帅,戴康,张智辉,等.功能化石墨烯/聚合物阻燃材料研究进展[J].广东化工,2018,45(11):136.
- [2] Bezerra de Araujo C M, Filipe Oliveira do Nascimento G, Rodrigues Bezerra da Costa G, et al. Adsorptive removal of dye from real textile wastewater using graphene oxide produced via modifications of hummers method [J]. Chemical Engineering Communications, 2019, 206(11):1375-1387.
- [3] Wang X X, Yin H X, Guan Y X, et al. Graphene Oxide Covalently Grafted Fe₂B@SiO₂ Nanoparticles for epirubicin loading and releasing [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2020,20(4): 2104-2113.
- [4] 杨勉. 石墨烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的合成及其性能研究[D].杭州:浙江理工大学,2016:1-56.
- [5] 赵晓凤,郑兵,杨逢春,等.原位聚合制备石墨烯/PET及其性能研究[J].浙江理工大学学报(自然科学版),2017,37(4):497-501.
- [6] Cui G, Bi Z X, Zhang R Y, et al. A comprehensive review on graphene-based anti-corrosive coatings [J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 373:104-121.
- [7] 苗苗,许多,鹿娜,等.氧化石墨烯对丙纶非织造布抗静电改性研究[J].产业用纺织品,2017,35(11):39-43.
- [8] Shateri-Khalilabad M, Yazdanshenas M E. Fabricating electroconductive cotton textiles using graphene [J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 96(1):190-195.
- [9] Molina J, Fernández J, del Río A I, et al. Chemical and electrochemical study of fabrics coated with reduced graphene oxide[J]. Applied Surface Science, 2013, 279: 46-54.
- [10] Zhang T, Cheng Q C, Xu Z M, et al. Improved interfacial property of carbon fiber composites with carbon nanotube and graphene oxide as multi-scale synergetic reinforcements[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 125: 105573.
- [11] 钱军,王少博,邢喜全,等.废旧涤纶织物醇解再生制备低熔点粘合纤维[J].合成纤维工业,2016,39(4):45-48.
- [12] 韦树琛,丁欣,李文霞,等.废旧聚酯纤维制品近红外定量分析模型的建立及验证[J].纺织学报,2018,39(7): 63-68.
- [13] Bashiri Rezaie A, Montazer M, Mahmoudi Rad M. Facile fabrication of cytocompatible polyester fiber composite incorporated via photocatalytic nano copper ferrite/myristic-lauric fatty acids coating with antibacterial and hydrophobic performances [J]. Materials Science and Engineering: C, 2019, 104: 109888.
- [14] 刘圆圆,马晓飞,胡红梅,等.氧化石墨烯共聚改性 PET 纤维的制备及表征[J].产业用纺织品,2019,37(6):25-32.
- [15] 韩哲文,张德震,杨全兴,等.高分子科学教程[M].2版.上海:华东理工大学出版社,2001:75-83.
- [16] 孙帅.低色度光学聚酯的合成与性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2017:56-60.

(责任编辑:廖乾生)