

改性氧化石墨烯/聚碳酸亚丙酯复合材料的 制备及性能研究

刘海龙^a, 王家俊^{a,b}, 吴玲玲^a, 姚金松^a

(浙江理工大学, a. 材料与纺织学院; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018)

摘 要: 通过溶液共混法制备了改性氧化石墨烯/聚碳酸亚丙酯(MGO/PPC)复合材料,利用 FT-IR 表征了材料的化学结构,采用热重分析(TGA)、扫描电镜(SEM)分别研究了复合材料的热性能、微观形貌,并分析了 MGO 对 MGO/PPC 复合材料的力学性能和水蒸汽阻隔性能的影响。结果表明:改性氧化石墨烯(MGO)质量分数为 2.0% 时复合材料的热性能与力学性能最佳,阻隔性能提高,水蒸汽透过量由 $69.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低为 $32.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。

关键词: 聚碳酸亚丙酯; 改性氧化石墨烯; 热性能; 力学性能

中图分类号: TQ341

文献标志码: A

0 引 言

近年来,塑料制品的广泛应用给人们带来了诸多方便,但由于塑料制品的废弃物很难降解导致了如白色污染、温室效应等严重的环境问题^[1]。聚碳酸亚丙酯(poly(propylene carbonate), PPC)是由 CO_2 与环氧丙烷共聚而成的一种新型脂肪族聚碳酸酯,可生物降解且所用原料为 CO_2 ,被称之为双绿色材料^[2]。因此,PPC 材料受到了许多科研人员的关注,成为近些年来研究热点。

PPC 分子链柔性较好,表现出一定的流动性和黏性^[3],但由于其热性能和机械性能不理想而阻碍了其应用^[4]。于昊等^[5]以 PPC 和玉米淀粉为主要原料制备完全可生物降解 PPC/玉米淀粉共混物,研究了助剂对共混物力学性能的影响。陈柳鹏等^[6]通过熔融共混的方法制备了 PPC/埃洛纳纳米管复合材料,复合材料的拉伸强度有一定提高。周庆海等^[7]采用熔融插层法制备了改性蒙脱土/PPC 复合材料,当蒙脱土质量分数为 5% 时,复合材料的综合性能最佳。

氧化石墨烯(GO)具有优异的机械性能,且在片

状结构的表面含有大量含氧官能团^[8],赋予其良好的分散性、与聚合物相容性等^[9]。Ramanathan 等^[10]制备了 GO/PMMA 复合薄膜,实验发现只加入很少量的 GO 就可以使复合材料的玻璃化温度、极限应力及热分解温度明显提高。GO 的表面能较高,若不进行表面改性很容易发生团聚^[11],本文首先采用硅烷偶联剂 KH550 改性 GO 制备改性氧化石墨烯(MGO),以提高 GO 与 PPC 基体之间的相互作用;然后通过溶液共混法制备 MGO/PPC 复合材料,研究 MGO 对 PPC 性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料与试剂

聚碳酸亚丙酯(PPC,河南天冠企业集团有限公司);石墨粉(化学纯,国药集团化学试剂有限公司);浓硫酸、高锰酸钾、浓盐酸(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司);硝酸钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);双氧水(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司);硅烷偶联剂 KH550(分析纯,南京硅越化工有限公司);N,N-二甲基甲酰胺(DMF,分析纯,天津永大化学试剂有限公司);蒸馏水(自制)。

收稿日期: 2013-03-01

作者简介: 刘海龙(1987-),男,内蒙古赤峰人,硕士研究生,主要从事可降解高分子复合材料的研究。

通信作者: 王家俊,电子邮箱: wangjjhz@163.com

1.2 试样制备

1.2.1 改性氧化石墨烯(MGO)的制备

首先以石墨粉(NGP)为原料,通过 Hummers 法^[10]制备氧化石墨,采用超声剥离法制备氧化石墨烯,将超声后的氧化石墨烯悬浮液置于 80℃ 水浴锅中蒸发掉大部分水,然后转移到冷冻干燥箱中充分干燥,即得氧化石墨烯(GO)。

依次将 100 mL 蒸馏水、50 mL 无水乙醇和 0.2 g GO 加入到三颈烧瓶中,搅拌混合均匀后超声分散 1 h,然后在 80℃ 水浴加热条件下边搅拌边缓慢加入 20 mL 含有 0.6 g KH550 无水乙醇溶液,反应 12 h 后,将反应液静置过夜,沉淀物用乙醇/水混合液($V_{\text{乙醇}} : V_{\text{水}} = 1 : 1$)洗涤三次除去未反应的 KH550 及其水解产生的硅氧烷化合物,然后用蒸馏水洗涤三次,干燥后即得改性氧化石墨烯(MGO)。

1.2.2 MGO/PPC 复合膜的制备

采用溶液法制备 MGO/PPC 复合材料。将一定量的 MGO 加入到 DMF 溶剂中,配置成浓度为 1 mg/mL 的 MGO 悬浮液,超声分散 1 h 后,将其加入到含有一定量 PPC 的 DMF 溶液中,40℃ 水浴下机械搅拌反应 12 h 后,将混合液倒入玻璃培养皿中,在鼓风干燥箱中一定温度下干燥除去大部分溶剂,然后转移至真空干燥箱中进一步干燥,待溶剂完全蒸发后,将复合膜从培养皿中取出,放入干燥器中备用。

1.3 结构表征与性能测试

1.3.1 红外吸收光谱(FT-IR)分析

采用美国热电公司生产的 Nicolet 5700 型傅立叶红外光谱仪,采用 KBr 压片法制样测定 GO、MGO 的红外吸收曲线;在表面全反射(ATR)模式下测定 MGO/PPC 复合材料的红外吸收光谱。

1.3.2 扫描电镜(SEM)观察

采用日本电子公司的 JSM-5610 LV 扫描电镜观察复合材料的表面并拍摄样品图像。

1.3.3 热重分析(TGA)

采用美国柏金-埃尔默公司 PYRIS 1 型热重分析仪测试在升温过程中样品的失重情况, N_2 保护,升温速率为 20℃/min。

1.3.4 拉伸性能测试

使用济南兰光生产的 XLW 型智能电子拉力试验机,参照塑料拉伸性能试验方法(GB 13022—1991)测试复合材料的力学性能。

1.3.5 水蒸汽阻隔性能

使用济南兰光机电技术有限公司 TSY-T3 型透湿性测试仪,参照 GB/T 16928—1997:《包装材料试验方法透湿率》,测试条件:温度 38℃,相对湿度 90%。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为石墨(NGP)、GO、改性氧化石墨烯(MGO)的红外谱图。从图 1 可以看出,石墨几乎没有红外吸收峰,而在 GO 的曲线上出现大量的吸收峰,其中 3 401 cm^{-1} 处的吸收峰为羟基($-\text{OH}$)的伸缩振动;1 718 cm^{-1} 处为羧基上的 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰;1 380 cm^{-1} 处的吸收峰可归为 $\text{C}-\text{OH}$ 的特征峰^[12],1 150 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 的振动吸收峰。红外图上这些特征吸收峰的出现说明了在制备氧化石墨烯的过程中引入了大量的含氧官能团。KH550 改性后的 MGO 红外曲线在 1 720 cm^{-1} 的羧基吸收峰红移到了 1 678 cm^{-1} 处,说明形成了酰胺键($-\text{C}=\text{O}-\text{NH}-$),另外在 1 490~1 570 cm^{-1} 处出现的 $\text{N}-\text{H}$ 键的弯曲振动吸收峰也可以进一步说明了酰胺键的存在,与 GO 相比 MGO 的红外吸收曲线在 1 109 cm^{-1} 处出现 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰,可能是 KH550 中部分烷氧基水解缩合的结果。图 2 为 PPC 及 MGO/PPC 复合材料的 FT-IR 谱图。在图 2 PPC 的红外吸收曲线中,在 1 735 cm^{-1} 处为羧基($\text{C}=\text{O}$)的伸缩振动吸收峰,1 220 cm^{-1} 处为碳氧单键($-\text{C}-\text{O}-$)的不对称伸缩振动吸收峰,1 060 cm^{-1} 处为碳氧单键($-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$)的对称伸缩振动吸收峰。当加入 MGO 后,随着 MGO 含量的增加原来在 1 735 cm^{-1} 处的羧基($\text{C}=\text{O}$)的振动吸收峰开始向波数较小的方向移动,当 MGO 质量分数为 1.0% 时,羧基的振动吸收峰移动到 1 729 cm^{-1} 处,比纯 PPC 中羧基的吸收峰减小了 6 cm^{-1} 。由于 MGO 中含有大量羟基,MGO/PPC 复合材料中羧基的移动原因可能为 MGO 中的羟基与 PPC 基体中羧基之间发生了氢键作用的结果。

2.2 SEM 分析

微观形态结构是聚合物复合材料的一个重要特性,对复合材料的力学性能和热稳定性有很大的影响。图 3 为不同配比 MGO/PPC 复合材料的 SEM 图。当 MGO 含量较低时 MGO 在 PPC 基体中可以均匀分散,当 MGO 质量分数增加到 1.0% 时可以看到在 PPC 基体中出现类似于纤维状结构。这可

能是由于 MGO 与 PPC 分子间发生氢键作用后形成的,MGO 在 PPC 基体中可以作为网状结构的缠结点而阻止 PPC 分子链的运动,进而提高其热稳定性和拉伸性能。随着 MGO 含量继续增加,其在 PPC 中的分散性变差,当 MGO 质量分数为 3.0% 时发生团聚现象。

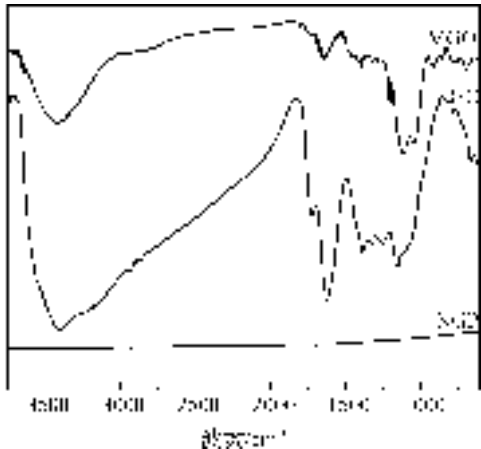


图 1 NGP、GO、MGO 的 FT-IR 谱图

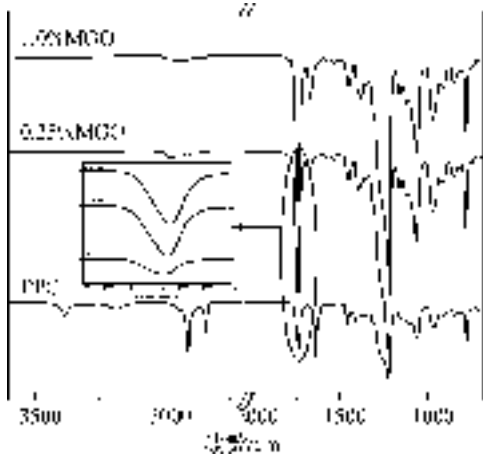


图 2 PPC 及复合材料的 FT-IR 谱图

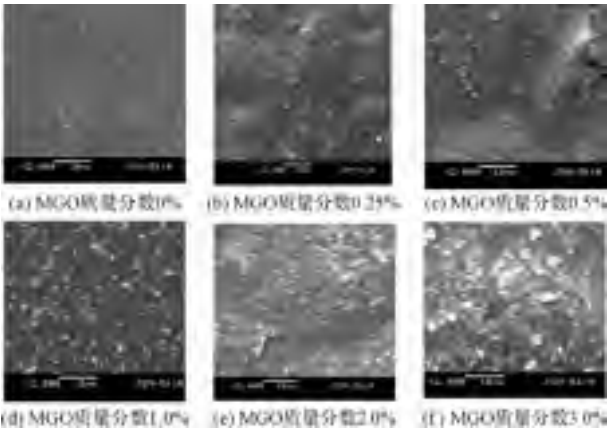


图 3 不同配比 MGO/PPC 复合材料的 SEM 图

2.3 TGA 分析

PPC 大分子在热或催化剂的作用下,容易因发生无规断裂而转变为低聚物,与此同时更容易发生“解拉链”式降解反应,每次从主链末端脱落一个环状碳酸酯,高温下更容易发生无规断裂反应^[13]。图 4 为不同配比 MGO/PPC 复合材料的 TGA 曲线,MGO/PPC 复合材料的热性能数据如表 1 所示。当加入 0.25% MGO 时,与纯 PPC 相比 MGO/PPC 复合材料的热性能明显提高, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别提高了 9℃和 28℃。随着 MGO 含量的增加复合材料的热性能逐渐增加,当 MGO 质量分数为 2.0% 时, $T_{5\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别达到最大值 214、292℃,分别提高了 19℃和 56℃;图 4 中,纯 PPC 的热分解保留率高于 MGO/PPC 复合材料,可能为实验过程中误差所致。MGO 改善 PPC 热稳定性的主要原因可以归结为:MGO 片状结构对 PPC 分解所需的传热、传质过程的阻隔作用,以及对 PPC 大分子链段运动的束缚作用^[14],即在 PPC 热分解的过程中 MGO 充分发挥其阻隔和限制作用,从而使复合材料的热分解温度滞后,大幅提高复合材料的热稳定性。MGO/PPC 复合材料的热分解温度与纯 PPC 比较有明显提高,说明溶液共混法制备 MGO/PPC 复合材料可以有效提高 PPC 材料的热性能。

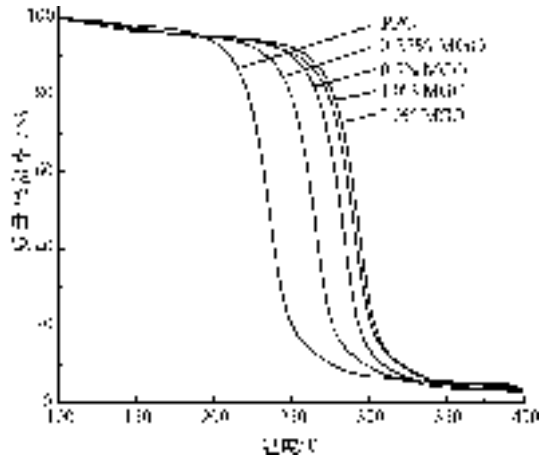


图 4 不同配比 MGO/PPC 复合材料的 TGA 曲线

表 1 PPC 及 MGO/PPC 复合材料的热性能

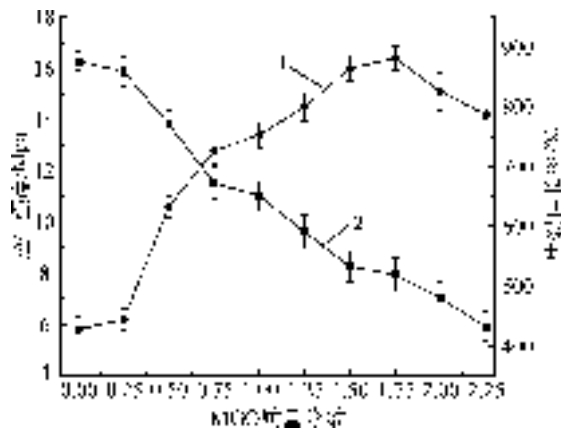
MGO 质量分数	0%	0.25%	0.5%	1.0%	2.0%
$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	195	204	211	212	214
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	236	264	282	289	292

注: $T_{5\%}$ 为材料失重 5% 时的温度, $T_{50\%}$ 为材料失重 50% 时的温度。

2.4 拉伸性能

图 5 为 MGO/PPC 复合材料的拉伸性能与 MGO 质量分数之间关系曲线。由图 5 可知,加入

MGO后 PPC 的拉伸强度有明显的提高,加入 0.75%的 MGO 时 PPC 的拉伸强度由原来的 5.8 MPa增加到 12.8 MPa,大约提高了 121%;当 MGO 含量为 1.75%时,复合材料的拉伸强度达到最大值 16.5 MPa,约为纯 PPC 强度的 2.85 倍;当 MGO 含量超过 2.0%后复合材料的拉伸强度稍有降低。复合材料的断裂伸长率随 MGO 含量的增加呈降低的趋势,纯 PPC 的断裂伸长率为 876.20%,当复合材料的拉伸强度达到最大值时其断裂伸长率降低为 518.93%。复合材料的拉伸强度提高的主要原因是 PPC 与 MGO 之间形成较强的界面强度,当 MGO 含量较低时,其在 PPC 基体中的尺寸较小可以均匀分散,PPC 与 MGO 之间形成的界面强度较大,MGO 作为网状结构的连结点阻碍了 PPC 大分子链的运动,使得材料的拉伸强度显著提高。随着 MGO 质量分数的继续增加,当质量分数超过 2.0%后,结合 SEM 图可知 MGO 在 PPC 基体中的分散性能下降,出现一定的团聚现象。团聚后的颗粒内部 MGO 不能与 PPC 大分子充分接触,使得 PPC 与 MGO 之间的界面强度降低,另一方面团聚后的 MGO 容易成为应力集中点,使复合材料出现局部缺陷而造成复合材料拉伸强度降低^[15]。MGO/PPC 复合材料的断裂伸长率随着 MGO 质量分数的增加而降低的主要原因为 MGO 的加入限制了 PPC 分子链链段的运动,使复合材料的延展性降低,断裂伸长率变差。



1. 拉伸强度; 2. 断裂伸长率

图5 不同配比 MGO/PPC 复合材料的拉伸性能曲线

2.5 水蒸汽阻隔性能

图6为 MGO/PPC 复合材料的水蒸汽阻隔性能与 MGO 质量分数的关系曲线。纯 PPC 膜材料的水蒸汽透过量为 $69.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$,加入 MGO 后复合材料的水蒸汽透过量随 MGO 质量分数的增加

而明显降低,在 MGO 质量分数为 1.5%时达到最低值 $32.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。加入 MGO 后 PPC 大分子与 MGO 发生了氢键作用形成网状结构,使得 PPC 分子间排列的更加致密,分子链间空隙率减小,气体分子透过薄膜的路径更加曲折,从而降低水蒸汽的透过量;当 MGO 质量分数增加后形成的网络结构也随之增大,使得水蒸汽分子的曲折路径增长,所以水蒸汽的透过量随着 MGO 质量分数的增大而呈现逐渐降低的趋势,当 MGO 质量分数继续增加后其在基体 PPC 中的分散性下降,使得 MGO/PPC 复合材料的水蒸汽透过量反而增大。

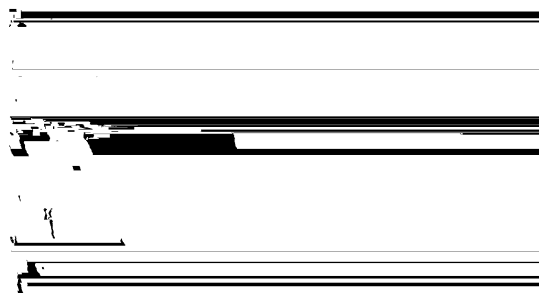


图6 不同配比 MGO/PPC 复合材料的水蒸汽阻隔性能曲线

3 结论

采用 Hummers 法制备氧化石墨,然后通过超声剥离的方法制备氧化石墨烯(GO),以硅烷偶联剂 KH550 对 GO 进行接枝改性,成功制备改性氧化石墨烯(MGO)。通过溶液共混法制备了 MGO/PPC 复合材料并测试表征复合材料的结构与性能。MGO 与 PPC 基体间产生了氢键作用;当 MGO 质量分数不超过 2.0%时可以在 PPC 基体中均匀分散,充分发挥其阻隔限制作用。当 MGO 为 2.0%时复合材料的拉伸强度达到最大值 16.5 MPa,约为纯 PPC 拉伸强度的 2.85 倍;与纯 PPC 比较 $T_{50\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别提高了 19°C 和 56°C ;MGO 质量分数为 1.5%时,水蒸汽透过量由 $69.08 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 降低为 $32.69 \text{ g}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h})$ 。研究结果表明,通过溶液共混法制备 MGO/PPC 复合材料可以有效提高 PPC 的热性能和力学性能。

参考文献:

- [1] Masahiko O. Chemical syntheses of biodegradable polymers[J]. Progress in Polymer Science, 2002(27): 87-133.
- [2] 叶晓光, 庞浩, 黄玉惠. 脂肪族聚碳酸酯: 二氧化碳共聚物的性能及应用[J]. 化学通报, 1997(10): 29-34.

- [3] 庞浩, 廖兵, 黄玉惠, 等. 聚(1, 2-亚丙基碳酸酯)的应用研究新进展[J]. 应用化学, 2001, 18(5): 347-350.
- [4] Peng S W, An Y X, Cheng C, et al. Thermal degradation kinetics of uncapped and end-capped poly(propylene carbonate)[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003 (80): 141-147.
- [5] 于昊, 李立, 王鸿志, 等. 完全生物降解材料聚丙撑碳酸酯/玉米淀粉共混物的研究[J]. 沈阳化工学院学报, 2005, 19(3): 188-192.
- [6] 陈柳鹏, 王拴紧, 肖敏, 等. 二异氰酸酯增容聚甲基乙撑碳酸酯/埃洛石纳米管共混复合材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2011, 27(8): 157-159.
- [7] 周庆海, 高凤翔, 卢会敏, 等. 聚碳酸 1-2 丙二酯/蒙脱土复合材料的制备与性能[J]. 高分子学报, 2008(12): 1123-1128.
- [8] Stankovich S, Piner R D, Chen X Q, et al. Stable aqueous dispersions of graphitic nanoplatelets via the reduction of exfoliated graphite oxide in the presence of poly(sodium 4-styrenesulfonate)[J]. Journal of Materials Chemistry, 2006(16): 155-158.
- [9] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nature Nanotechnology, 2008(3): 327-331.
- [10] Hummers W, Richard E. Preparation of graphitic oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958(80): 1339.
- [11] 谢普, 吕晴, 王丽娥, 等. 石墨烯的制备改性及其与聚合物的复合研究进展[J]. 材料导报, 2010, 24(16): 163-166.
- [12] Paredes J I, Villar R S, Martínez A A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents[J]. Langmuir, 2008, 24(19): 10560-10564.
- [13] Li X H, Meng Y Z, Zhu Q, et al. Thermal decomposition characteristics of poly(propylene carbonate) using TG/IR and Py-GC/MS techniques[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81(1): 157-165.
- [14] Bian J, Wei X W, Gong S J, et al. Improving the thermal and mechanical properties of poly-(propylene carbonate) by incorporating functionalized graphite oxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123: 2743-2752.
- [15] Chen B Q, Evans J R. Poly(ϵ -caprolactone)-clay nanocomposites: structure and mechanical properties[J]. Macromolecules, 2006, 39: 747-754.

Research on Preparation and Properties of Modified Graphene Oxide/Propylene Carbonate Composite Material

LIU Hai-long^a, WANG Jia-jun^{a,b}, WU Ling-ling^a, YAO Jin-song^a

(a. College of Materials and Textiles; b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This research prepares modified graphene oxide/polypropylene carbonate(MGO/PPC) composite material with solution blended process, characterizes the chemical structure of the material with FT-IR, studies the thermal property and microstructure of composite material respectively with thermogravimetric analysis(TGA) and scanning electron microscope(SEM) and analyzes the influence of MGO on mechanical property and water vapor barrier property of MGO/PPC composite material. The result shows that when the mass fraction of modified grapheme oxide(MGO) is 2.0wt%, the thermal property and mechanical property of the composite material is optimal, the barrier property is improved and water vapor permeance decreases from 69.08 g/(m² · 24 h) to 32.69 g/(m² · 24 h).

Key words: polypropylene carbonate; modified graphene oxide; thermal properties; mechanical property

(责任编辑: 张祖尧)