

原位聚合制备石墨烯/PET 及其性能研究

赵晓凤¹, 郑兵², 杨逢春², 张顺花¹

(1. 浙江理工大学材料与纺织学院, 杭州 310018; 2. 浙江万凯新材料有限公司, 浙江 海宁 314415)

摘 要: 选用硅烷偶联剂 KH560 改性石墨烯, 通过原位聚合法制备石墨烯/PET。用 TEM 对表面改性前后的石墨烯进行表征, 并用 FTIR、TG、DSC 和特性黏度测试对石墨烯/PET 的结构、热稳定性及结晶性能等进行研究。结果表明: 石墨烯经硅烷偶联剂处理后分散效果较好; 在实验范围内, 原位聚合制备的石墨烯/PET 中未检测到石墨烯与 PET 分子之间的化学结合键; 石墨烯的加入使 PET 的 DSC 曲线发生了明显的变化, 结晶曲线中出现了细而窄的结晶峰, 熔融曲线中出现了明显的熔融双峰; 石墨烯的加入提高了 PET 的热稳定性、结晶温度和结晶速率; 当石墨烯含量为 0.075 wt% 时, 石墨烯/PET 比纯 PET 的结晶峰顶温度 T_p 提高了 34.20 °C, 过冷度 ΔT 降低了 29.37 °C。

关键词: 石墨烯; KH560; PET; 原位聚合; 结晶

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2017) 04-0497-05

0 引 言

石墨烯(Gr)是一种新型二维平面 sp^2 杂化碳材料, 具有优异的导电性、超大的比表面积、超高的弹性模量等, 被誉为 2016 年度 20 大未来最具潜力新材料之一^[1-2]。石墨烯因其优异的性能被广泛应用于纳米器件、储能材料以及催化剂载体等领域。石墨烯的生产原料在我国储量大, 随着石墨烯生产实现工业化, 石墨烯改性聚合物的研究及其应用价值越来越受到关注^[3-5]。黄卫明^[6]通过熔融共混制备了增韧的石墨烯-炭黑/聚碳酸酯纳米复合材料, Wajid 等^[7]采用溶液混合法得到了超高导电强度的石墨烯/环氧树脂复合材料, Zhen 等^[8]采用原位聚合法制备了 PA6/石墨烯复合材料。PET 是一种综合性能优异的热塑性树脂, 具有成本低、熔点高、机械性能优良与成型性好等优点, 在纤维、包装、薄膜等领域应用十分广泛。目前, 石墨烯改性聚酯的相关研究报道较少。制备石墨烯/聚合物复合材料的关键在于石墨烯在单体或溶剂中分散的均匀性, 因此本文选用 KH560 对石墨烯进行改性处理^[9], 通

过原位聚合法制备了石墨烯/PET, 并研究了材料的热性能和结晶性能。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

对苯二甲酸、乙二醇、乙二醇醚、磷酸等, 均为工业级; 石墨烯, SE1430 型, 常州第六元素材料科技股份有限公司生产; KH560, 南京联硅化工有限公司生产。

1.2 石墨烯/PET 的制备方法

对苯二甲酸(PTA)与乙二醇(EG)酸醇比为 1 : 1.5, 对应质量分别为 700 g 和 392 g; 催化剂(乙二醇醚)0.021 wt%; 热稳定剂(磷酸)0.001 wt%; 石墨烯的添加量分别为 0.000、0.075、0.100、0.300、0.500 wt%, 其中质量百分数均以理论所得 PET 为依据。

将石墨烯、KH560 分别在 EG 分散液中超声分散 30 min, 然后将二者混合再超声分散 150 min; 其中, KH560 的加入量为石墨烯质量分数的 10 wt%。将石墨烯分散液和 PTA、催化剂、稳定剂在高速剪

切乳化机中以转速 1000 r/min 搅拌 60 min。将上述悬浮液投入到 3 L 聚合反应釜中,进行酯化、缩聚反应。整个过程在 N_2 保护下进行,设定釜内压力为 0.25 MPa(绝对压强),搅拌速度为 68 r/min,酯化温度为 240 $^{\circ}C$,缩聚温度 285 $^{\circ}C$,当达到预设的搅拌功率时,缩聚结束,出料并切粒。

1.3 测试表征

1.3.1 KH560 改性石墨烯的分散性测试

选用 JSM-2100 型透射电子显微镜(日本 JEOL 公司)对 KH560 处理前后的石墨烯内部结构的分散性进行表征。

1.3.2 石墨烯/PET 的结构性能分析

选用 Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国热电公司)对处理前后石墨烯、纯 PET 及石墨烯/PET 进行红外光谱测试。取在 115 $^{\circ}C$ 下真空干燥 24 h 的样品切片进行压片,采用衰减全反射法(ATR 法)测试得到光谱图,扫描范围:4000~400 cm^{-1} 。

1.3.3 石墨烯/PET 的特性黏度测试

样品置于液氮中冷却后,用 ZM-200 型莱驰粉碎机(德国 Retsch 公司)在 18000 r/min 转速下粉碎 15 s,得到粉末;配制苯酚、四氯乙烷质量比为 3:2 的混合溶剂将样品粉末溶解,得到石墨烯/PET 的稀溶液;然后,在 25 $^{\circ}C$ 恒温水浴中,用 NCY-4 型自动黏度计(上海思尔达公司)测定样品的特性黏度。

1.3.4 石墨烯/PET 的热性能和结晶性能测试

采用 TG 209 型热重分析仪(德国 Netzsch 公司)分析试样热性能。将样品在 115 $^{\circ}C$ 下干燥 24 h 以上,在 N_2 保护下以 10 $^{\circ}C/min$ 的升温速率,从 25 $^{\circ}C$ 升至 600 $^{\circ}C$,记录 TG 曲线。

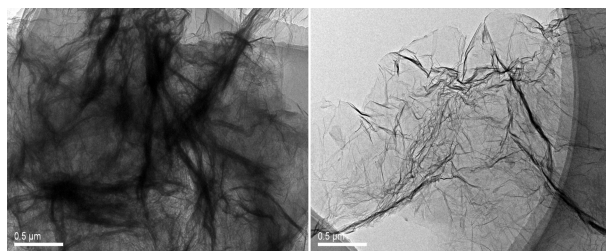
采用 DSC-4000 型差示扫描量热仪(美国 Perkin Elmer 公司)对试样进行 DSC 测试。将测试样品以 10 $^{\circ}C/min$ 的速率升温到 285 $^{\circ}C$,保温 5 min 消除热历史。然后以 10 $^{\circ}C/min$ 的速率降温至 40 $^{\circ}C$,保温 5 min,再以 10 $^{\circ}C/min$ 升温至 285 $^{\circ}C$ [10]。整个测试过程在 30 mL/min 流速的 N_2 气氛保护下进行,以避免试样的氧化降解。

2 结果与讨论

2.1 KH560 改性石墨烯的分散性分析

图 1 为石墨烯经偶联剂表面改性前后的 TEM 图。从图中可以看出,未经改性的石墨烯片层堆叠在一起,不易分散,团聚现象较为严重。经 KH560 处理后石墨烯的分散稳定性得到明显改善,其表面

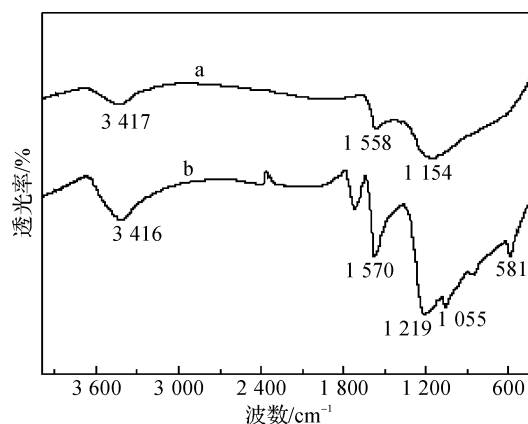
褶皱更加明显,石墨烯片层很好的剥离,分散效果较好。



(a) 未处理石墨烯 (b) KH560处理石墨烯

图 1 石墨烯经偶联剂表面改性前后的 TEM 图

图 2 为石墨烯改性前后的红外光谱图,从图 2 中谱线 a 和 b 中可以看出,3400 cm^{-1} 左右有一个相对较弱的羟基吸收峰,这是石墨烯表面仍然有部分羟基基团或者其吸收的水分子。改性后的石墨烯在 1055 cm^{-1} 处出现了 Si—O—C 或者 Si—O—Si 键的特征吸收峰(图 2 中谱线 b),这是由于偶联剂中的部分烷氧基团经水解缩合形成的,偶联剂分子链接枝到了石墨烯上。



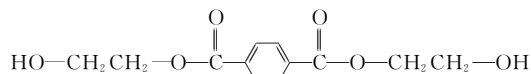
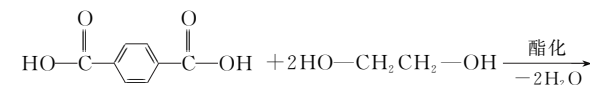
a. 未处理石墨烯;b. KH560 处理石墨烯

图 2 石墨烯改性前后红外光谱图

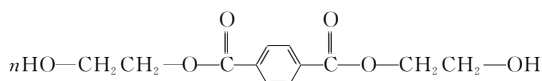
2.2 石墨烯/PET 结构性能分析

本实验采用直接酯化法合成 BHET,经缩聚合成 PET,主要的化学反应式如下:

a) 直接酯化反应:



b) 缩聚反应:



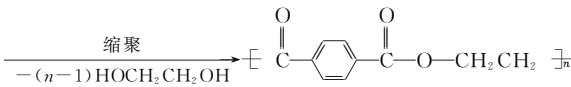
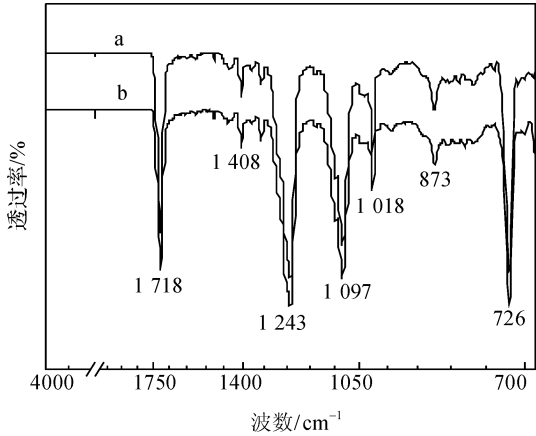


图 3 为纯 PET 和石墨烯/PET 的红外光谱图,谱图中均有 4 个比较尖锐的特征峰,分别为 1718 cm^{-1} 处芳基上 C=O 伸缩振动的特征峰,在 1243 cm^{-1} 及 1097 cm^{-1} 处为羧基上 C—O 的伸缩振动,在 726 cm^{-1} 处是芳环 C—H 的面外弯曲振动,在 1700~1400 cm^{-1} 之间有若干条较弱但较尖锐的峰,这是由苯环骨架振动引起的,是芳香族化合物的特征谱带。石墨烯/PET 的红外光谱图与纯 PET 相比,其特征峰位置并没有改变,说明在实验范围内(石墨烯含量低于 0.500 wt%),未检测到石墨烯与 PET 大分子之间的化学结合键。



a. 纯 PET; b. 石墨烯/PET

图 3 PET 与石墨烯/PET 的红外光谱图

2.3 石墨烯/PET 的特性黏度分析

不同石墨烯含量的石墨烯/PET 切片,其特性黏度值如表 1。从表中可以看出,在同一搅拌功率下出料,石墨烯的加入使 PET 的特性黏度略有下降,当石墨烯含量增大到 0.500 wt% 时,其特性黏度仅降低了 0.006 dL/g,即石墨烯对 PET 分子质量的影响较小。

表 1 不同石墨烯含量样品的特性黏度

石墨烯含量 (wt%)	0.000	0.075	0.100	0.300	0.500
特性黏度[η] (dL·g ⁻¹)	0.642	0.641	0.638	0.638	0.636

2.4 热性能分析

聚合物的降解温度越高或者降解后的残留物越多,即其耐热性能越好。因此,采用 TG 研究石墨烯/PET 的热稳定性具有重要意义。图 4 为纯 PET 与添加石墨烯含量分别为 0.075 wt% 和 0.300

wt% 时的热失重曲线,不同石墨烯含量的石墨烯/PET 的 TG 分析结果见表 2。从图和表中可看出,石墨烯/PET 的外延分解起始温度(失重为 5%)、半寿温度(失重为 50%)、总残留率均大于纯 PET,且随着石墨烯含量的增加,分解温度提高,当石墨烯含量为 0.300 wt% 时,石墨烯/PET 的外延分解起始温度比纯 PET 的高 6.61 $^{\circ}\text{C}$ 。由此可得,石墨烯/PET 的热稳定性高于纯 PET。

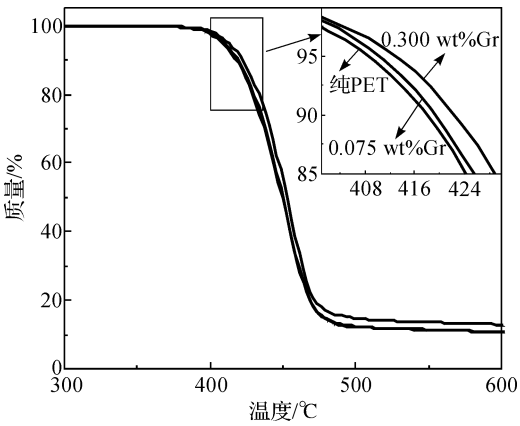


图 4 纯 PET 与石墨烯/PET 的热失重曲线

表 2 纯 PET 和石墨烯/PET 的热重分析比较

石墨烯含量 (wt%)	0.000	0.075	0.100	0.300	0.500
外延分解 起始温度/ $^{\circ}\text{C}$	407.00	411.10	411.90	413.61	413.60
半寿温度/ $^{\circ}\text{C}$	449.63	450.09	451.07	453.01	453.60
总残留率/%	10.79	10.79	10.97	12.97	13.02

2.5 石墨烯对 PET 结晶性能的影响

聚合物的熔融结晶行为决定了聚合物的成型加工热处理工艺,最终影响着制品的使用性能。利用 DSC 研究了石墨烯对 PET 熔融结晶行为的影响。聚合物的结晶度计算公式(1)所示:

$$X_c/\% = \frac{\Delta H_m}{(1-\theta)\Delta H_m^0} \quad (1)$$

其中: X_c 为结晶度,%; ΔH_m 为样品的熔融热焓, J/g; ΔH_m^0 为完全结晶的熔融热焓, J/g; θ 为石墨烯含量。已知 PET 的 ΔH_m^0 一般取 125.6 J/g^[11]。

图 5 中曲线 a 和 b 分别为石墨烯/PET 的降温结晶曲线和熔融曲线。由 DSC 曲线可见石墨烯/PET 的初始结晶温度 T_0 、结晶峰顶温度 T_p 、熔融峰顶温度 T_m 及熔融热焓 ΔH_m , 石墨烯/PET 的 DSC 分析数据和结晶度计算结果列于表 3。从图 5(a)的

降温曲线中可以看出,加入石墨烯改性剂后,石墨烯/PET的 T_p 明显提高。当石墨烯含量为0.075 wt%时,石墨烯/PET的 T_p 比纯PET的提高了34.2℃,说明石墨烯对PET起到了的异相成核作用,结晶曲线中出现了细而窄的结晶峰;随着石墨烯含量的增加, T_p 进一步提高,当石墨烯含量增加到0.500 wt%时,石墨烯/PET的 T_p 比纯PET的提高了40.73℃,即随着石墨烯含量增多,结晶度增大。从图5(b)的熔融曲线中可以看出,随着石墨烯含量的增多,熔融单峰逐渐演变成双重熔融峰。这是由于石墨烯的成核作用,导致PET链段局部结晶速率过快,部分链段来不及规整排列,形成了较小较

不完善的晶粒,在升温时先熔化形成低温峰,而结晶结构规整完善的则形成高温峰。当石墨烯含量增大到0.500 wt%时,石墨烯/PET的 T_m 比纯PET提高了10.79℃。

过冷度 ΔT (等于熔点减去初始结晶温度)反应了聚合物结晶的快慢, ΔT 越小,即结晶温度越接近熔点,结晶越快。从表3中可看出,石墨烯的加入提高了PET的 T_0 和降低了PET的 ΔT 。当石墨烯含量为0.075 wt%时,石墨烯/PET比纯PET的 T_0 提高了5.04℃, ΔT 降低了29.37℃,且石墨烯含量越大 T_0 越高, ΔT 越小,即石墨烯的加入提高了PET的结晶温度和结晶速率。

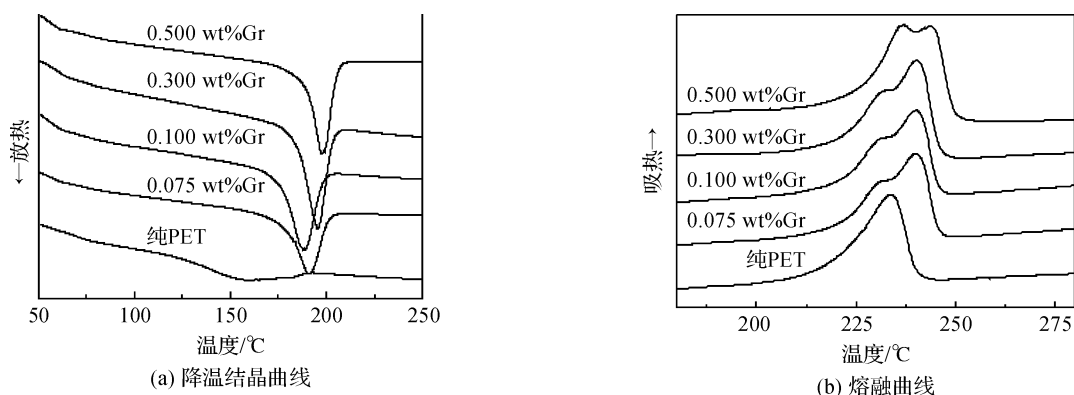


图5 石墨烯/PET的DSC曲线

表3 石墨烯/PET的DSC数据

石墨烯含量/(wt%)	$T_0/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
0.000	196.00	157.06	31.66	234.20	25.21
0.075	201.04	191.26	32.97	239.03	26.27
0.100	198.10	188.79	34.98	240.17	27.89
0.300	203.31	195.46	39.57	243.68	31.52
0.500	205.17	197.79	36.21	244.99	28.97

3 结论

a)经KH560处理后,石墨烯片层表面褶皱更加明显,分散效果较好。通过原位聚合法制备的石墨烯/PET,在实验范围内,石墨烯/PET中未检测到石墨烯与PET大分子之间的化学结合键。

b)石墨烯的加入使PET的特性黏度略有下降,当石墨烯含量增大到0.500 wt%时,其特性黏度仅降低了0.006 dL/g,即石墨烯的加入对PET分子质量的影响较小。

c)石墨烯的加入提高了PET的热稳定性且改善了PET的结晶行为,石墨烯在石墨烯/PET中起

到成核剂的作用,结晶曲线中出现了细而窄的结晶峰,熔融曲线中出现了明显的熔融双峰。当石墨烯含量为0.075 wt%时,石墨烯/PET比纯PET的结晶峰顶温度 T_p 提高了34.20℃,过冷度 ΔT 降低了29.37℃,即石墨烯的加入提高了PET的结晶度和结晶速率。

参考文献:

- [1] ZHU Y, MURALI S, CAI W, et al. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications [J]. Advanced Materials, 2010, 22(35): 3906-3924.
- [2] ZHANG H B, ZHENG W G, YAN Q, et al. Electrically conductive polyethylene terephthalate/

- graphene nanocomposites prepared by melt compounding [J]. *Polymer*, 2010, 51(5): 1191-1196.
- [3] 刘海龙, 王家俊, 吴玲玲, 等. 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[J]. *浙江理工大学学报*, 2013, 30(4): 477-481.
- [4] FENG R, GUAN G, ZHOU W, et al. In situ synthesis of poly (ethylene terephthalate)/graphene composites using a catalyst supported on graphite oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3931-3939.
- [5] LIU K, CHEN L, CHEN Y, et al. Preparation of polyester/reduced graphene oxide composites via in situ melt polycondensation and simultaneous thermo-reduction of graphene oxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8612-8617.
- [6] 黄卫明. 碳纳米复合结构对聚合物的增强改性研究[D]. 泉州: 华侨大学, 2014: 38-44.
- [7] WAJID A S, AHMED H T, DAS S, et al. High-performance pristine graphene/epoxy composites with enhanced mechanical and electrical properties [J]. *Macromolecular Materials & Engineering*, 2013, 298(3): 339-347.
- [8] ZHEN X, GAO C. In situ polymerization approach to graphene-reinforced nylon6 composites [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(16): 6716-6723.
- [9] 朱凤博. 聚乳酸/纳米云母复合材料的制备及性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2013: 26-27.
- [10] 杨伟柯, 张明慧, 郑旭明. KH-570 改性纳米 CuO_2 及其在聚酯中的分散性[J]. *浙江理工大学学报*, 2015, 33(4): 9-12.
- [11] KREITMEIER S N, LIANG G L, NOID D W, et al. Thermal analysis via molecular dynamics simulation [J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1996, 46: 853-869.

Preparation of Graphene/PET by in-Situ Polycondensation and Study on Its Properties

ZHAO Xiaofeng¹, ZHENG Bing², YANG fengchun², ZHANG Shunhua¹

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

Abstract: Graphene/PET composites were prepared with in-situ polymerization method through using the graphene modified by silane coupling agent KH560. The graphene after and before surface modification was characterized by TEM. In addition, FT-IR, TG, DSC, and intrinsic viscosity test were used to study the structure, thermal stability, and crystallization property of graphene/PET composites. The results indicate that graphene had good dispersion effect after treatment by KH560. Graphene/PET synthesized by in-situ polymerization showed no chemical bonding between graphene and PET. The addition of graphene made DSC curve of PET change significantly. A thin and narrow crystallization peak appeared in the crystallization curve. An obvious melting twin-peak appeared in the melting curve. The addition of graphene enhanced the thermal stability, crystallization temperature and crystallization rate of PET. When the content of graphene was 0.075 wt%, the crystallization peak temperature(T_p) of graphene/PET was 34.2 °C higher than that of pure PET, and the degree of undercooling (ΔT) decreased by 29.37 °C.

Key words: graphene; KH560; PET; in-situ polymerization; crystallization

(责任编辑: 唐志荣)