

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2022.09.001

PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的制备及性能

闫杰,刘喜军,翟文颖

(齐齐哈尔大学材料科学与工程学院,黑龙江齐齐哈尔 161006)

摘要:采用甲基丙烯酸二乙氨基乙酯 (DEAM) 作为分散助剂,将还原氧化石墨烯 (rGO) 均匀、稳定地分散在甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 中,得到分散均匀、储存稳定的 MMA/DEAM-rGO 分散液。通过悬浮聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/DEAM-rGO 纳米复合材料,采用傅里叶变换红外光谱仪、拉曼光谱仪、热重分析仪、双电测四探针测试仪、电子万能试验机和冲击试验机等对 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的结构与性能进行了分析。结果表明,引入 DEAM 能够保证 rGO 在 PMMA 基体中的均匀分散,显著提高 rGO 与 PMMA 的相容性,并且由于 DEAM 中氨基与 rGO 表面上羟基的氢键强相互作用,在悬浮聚合过程中 rGO 不会发生二次团聚。PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率相较于 PMMA 分别提高了 140.75%,23.17% 和 0.81%;玻璃化转变温度、热失重温度相较于 PMMA 分别提高了 12.5℃和 7.44℃;电导率达到 7.78×10^{-4} S/cm, PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料从绝缘体提升为半导体并可应用于抗静电材料领域。

关键词:聚甲基丙烯酸甲酯;石墨烯;聚甲基丙烯酸二甲氨基乙酯;悬浮聚合;纳米复合材料

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2022)09-0001-08

Preparation and Properties of PMMA/DEAM-rGO Nanocomposite

Yan Jie, Liu Xijun, Zhai Wenying

(College of Materials Science and Engineering, Qiqihar University, Qiqihar 161006, China)

Abstract : Diethylaminoethyl methacrylate (DEAM) was used as a dispersing aid to help reduce graphene oxide (rGO) to be uniformly and stably dispersed in methyl methacrylate (MMA), and a MMA/DEAM-rGO dispersion with uniform dispersion and stable storage was obtained. poly(methyl methacrylate) (PMMA)/DEAM-rGO nanocomposite were prepared by suspension polymerization. The structure and properties of PMMA/DEAM-rGO nanocomposite were analyzed by Fourier transform infrared spectrometer, Raman spectrometer, thermogravimetric analyzer, double electric measuring four point tester, electronic universal testing machine and impact testing machine and so on. The results show that the introduction of DEAM can ensure the uniform dispersion of rGO in PMMA matrix, significantly improve the compatibility between rGO and PMMA, and due to the strong hydrogen bond interaction between amino groups in DEAM and hydroxyl groups on the surface of rGO, the secondary agglomeration of rGO do not occur during suspension polymerization. Compared with PMMA, the tensile strength, impact strength and elongation at break of PMMA/DEAM-rGO nanocomposite are increased by 140.75%,23.17% and 0.81% respectively. Compared with PMMA, the glass transition temperature and thermal weight loss temperature are increased by 12.5℃ and 7.44℃ respectively. The conductivity reaches 7.78×10^{-4} S/cm, and PMMA/DEAM-rGO nanocomposite are upgraded from insulator to semiconductor, and can be applied to the field of antistatic materials.

Keywords : poly(methyl methacrylate); graphene; diethylaminoethyl methacrylate; suspension polymerization; nanocomposite

由于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 硬度高、质量轻且具有高透光性,可广泛应用于光学材料、传感

器、汽车、太阳能和显示装置等行业。将不同的纳米粒子引入到 PMMA 中可以增强其光学、热学、电学

通信作者: 刘喜军,教授,博士,主要研究高分子合成及改性技术

收稿日期: 2022-06-19

引用格式: 闫杰,刘喜军,翟文颖. PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的制备及性能 [J]. 工程塑料应用,2022,50(9):1-8.

Yan Jie, Liu Xijun, Zhai Wenying. Preparation and properties of PMMA/DEAM-rGO nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):1-8.

和阻燃性能。因此研究改性 PMMA 具有广阔的应用发展前景。

石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成的呈六角型蜂巢晶格的新型二维碳纳米材料,由于其具有优异的导电性能、导热性能以及巨大的比表面积,成为一种至关重要的复合材料填充物^[1-3],在 PMMA 纳米复合材料研究领域取得重大进展^[4-7]。然而,当石墨烯在 PMMA 基体中团聚时,PMMA/石墨烯纳米复合材料内部会出现较大的应力集中,从而削弱其优异性能,造成这种破坏的主要原因是 PMMA/石墨烯界面化学的变化。因此,研究界面性质并了解界面键合类型(如范德华力、氢键、配位键和共价键)对界面力学行为的影响对于纳米尺度的界面来说是不可或缺的^[8-9],在制备性能优异的 PMMA/石墨烯纳米复合材料时,不仅需要实现石墨烯在 PMMA 基体中的均匀分散而且要显著改善石墨烯在 PMMA 基体内的界面粘附性^[10-11]。

笔者首先制备甲基丙烯酸甲酯(MMA)/甲基丙烯酸二乙胺基乙酯(DEAM)-还原氧化石墨烯(rGO)分散液,借助 DEAM 的助分散作用提高 rGO 与 MMA 的相容性,进一步促进 rGO 在 MMA 中的均匀分散^[12-14],然后采用悬浮聚合方法制备 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料,并对其进行了结构表征和性能分析。DEAM 的引入不仅实现了 rGO 在 PMMA 基体中的均匀分散,提高了 rGO 在 PMMA 基体中的界面粘附性,并且在聚合过程中 DEAM 能够与 MMA 发生共聚合反应,不会给聚合体系引入新的小分子杂质。

1 实验部分

1.1 主要原料

MMA:分析纯,使用前需要去除阻聚剂并蒸馏精制,天津科密欧化学试剂有限公司;

DEAM、过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

rGO:分析纯,青岛华高新能源科技有限公司;

轻质 $CaCO_3$:分析纯,河北灵寿县泽达矿产品加工有限公司;

对苯二酚:分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;

HCl:分析纯,苏州亨尚益电子材料有限公司;

去离子水:自制。

1.2 主要设备与仪器

高速离心机: TG16G 型,湖南凯达科学仪器有

限公司;

偏光显微镜 (PLM): XPF-330C 型,上海蔡康光学仪器有限公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: Spectrum One 型,美国 PE 公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

X 射线光电子能谱 (XPS) 仪: ESCALAB250Xi 型,美国 Thermo 公司;

激光显微共聚焦拉曼光谱 (Raman) 仪: HR800 型,法国 JY 公司;

透射电子显微镜 (TEM): H-7650 型,日本日立公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-3400 型,日本日立公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC204F1 型,德国 Netzsch 公司;

热重 (TG) 分析仪: TGA5500 型,美国 Waters 公司;

双电测四探针测试仪: RTS-5 型,广州四探针科技有限公司;

平板硫化机: L29A 型,浙江杭州恒瑞机械制造有限公司;

冲击试验机: JJ-20 型,长春智能仪器设备有限公司;

电子万能试验机: WSM-20KN 型,长春智能仪器设备有限公司;

真空干燥箱: DZF-6090 型,上海精宏实验设备有限公司;

超声波清洗器: KQ-500DB 型,昆山市超声仪器有限公司;

电子天平: ME104E 型,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司。

1.3 样品制备

(1) MMA/DEAM-rGO 分散液的制备。

将 0.100 g rGO 粉末以及 0.100 g DEAM 和 10.000 g MMA 液体依次加入 30 mL 样品瓶中,然后将样品瓶置入功率为 600 W 的超声波清洗器中,室温下超声震荡 2 h,得到 MMA/DEAM-rGO 分散液^[15]。

(2) PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的制备。

在 250 mL 三颈瓶中加入 70 mL 去离子水、3.000 g 轻质 $CaCO_3$,将三颈瓶移入水浴中室温下

搅拌 10 min。称取 0.315 g BPO 加入到 10 mL MMA/DEAM-rGO 分散液中,室温下搅拌 5 min,使其充分溶解,待水浴温度达到 50℃时缓慢滴加 MMA/DEAM-rGO 分散液(5 min 滴完)并在 N₂ 保护下快速搅拌(搅拌速度 300 r/min),然后将温度升至 80℃并保持 4 h。称取 0.100 g 对苯二酚加入三颈烧瓶中继续反应 30 min,待产物冷却至室温后,用 10% HCl 反复洗涤、抽滤除去杂质,最后使用去离子水将产物洗涤至中性后放入 60℃真空干燥箱中干燥 24 h,得到 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料。

按照同样的聚合条件及方法,依次制备 PMMA/rGO 和 PMMA 样品,其中 PMMA/rGO 样品中 rGO 质量分数为 MMA 用量的 1%。在 80℃下,将 PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 样品用丙酮萃取 12 h,得到的样品分别命名为 PMG1 和 PMG2。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 离心沉降实验。

量取 10 mL MMA/DEAM-rGO 分散液移入离心管中并将离心管放入转头内,采用高速离心机对分散液进行高速离心实验,离心时间 5 min,离心速度 1000~7000 r/min,离心实验结束后,取出离心管观察分散液沉降分层情况。

(2) PLM 分析。

用 MMA 稀释 MMA/DEAM-rGO 分散液(稀释 10 倍),吸取一滴稀释的分散液滴在载玻片上,盖上盖玻片放到载物台上,采用 PLM 观察分散液的分散情况,放大倍数为 100 倍。

(3) 化学结构分析。

将固体样品经 60℃真空烘箱干燥 12 h 后与 KBr 混合、研磨、压片,液体样品直接涂覆在衰减全反射(ATR)晶体上,通过 FTIR 仪对样品进行分析,波数范围为 500~4000 cm⁻¹。

将样品研磨并黏附在导电胶表面,采用 XPS 仪对样品进行元素分析,真空度为 5×10^{-7} Pa,标准 C_{1s} 峰(284.6 eV)为能量校正内标。

将样品研磨、压片,采用 XRD 仪对样品进行分析,管电流为 50 mA,管电压为 50 kV,扫描范围为 10°~40°,扫描速度为 5°/min。

采用 Raman 仪对样品进行分析,样品处理同 FTIR 分析,扫描次数为 5 次,功率为 20 mW。

(4) 形态结构分析。

将样品充分研磨并超声分散在无水乙醇中处

理 1 h,然后吸取分散液滴在覆有碳膜的铜格栅上,最后通过红外灯烘干,采用 TEM 观察待测样品的形态结构。

使用导电胶将样品固定后进行喷金处理,采用 SEM 观察样品的表面形貌,加速电压为 5 kV。

(5) 热学性能测试。

使用 DSC 仪对样品的热转变行为进行分析,首先在 N₂ 环境下,以 20.0℃/min 的升温速率将样品从室温升温到 180℃并在此温度下保持 5 min,然后自然降温到室温以消除试样的热历史,最后再以 10.0℃/min 的升温速率从室温升温至 180℃,记录 DSC 曲线。

使用 TG 分析仪分析样品的耐热行为,在 N₂ 环境下,以 10.0℃/min 的升温速率并从室温升温至 600℃,记录 TG 曲线。

(6) 电学性能测试。

将颗粒状样品在 204 MPa 下压制成尺寸为 Ø25 mm×0.5 mm 的圆片,按照 GB/T 11007-2008,采用双电测四探针测试仪测试样品的电导率,每个样品重复测试 5 次,结果取平均值。

(7) 力学性能测试。

使用平板硫化机制备力学性能测试标准样条(哑铃型拉伸样条、无缺口简支梁冲击样条),温度为 200℃,压力为 10 MPa,喷涂脱模剂,真空排气,80℃启模。

按照 GB/T 1040.2-2006,采用电子万能试验机测试样品的拉伸性能,拉伸速率为 10 mm/min;按照 GB/T 1843-2008,采用冲击试验机测试样品的冲击性能,冲击速度为 2.9 m/s,跨距为 62 mm。每个样品重复测试 5 次,结果取平均值。

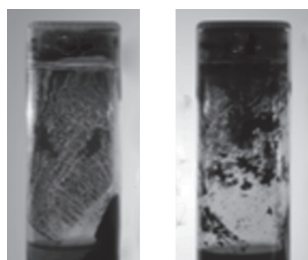
2 结果与讨论

2.1 MMA/DEAM-rGO 分散液的性能

(1) 分散液的稳定性。

MMA/rGO, MMA/DEAM-rGO 分散液长时间自然放置均不会出现分层现象,但是当离心速度增加到 5000 r/min 时, MMA/rGO 分散液出现明显的分层现象,如图 1a 所示, rGO 从分散液中沉降至离心管底部,并且自然放置 rGO 也不会自动再分散;当离心速度升高到 7000 r/min 时, MMA/DEAM-rGO 分散液仍呈现稳定良好、分散均匀的分散状态,如图 1b 所示。以上实验结果表明,不添加改性剂的 MMA/rGO 分散液的稳定性较差,添加改性剂的 MMA/DEAM-rGO 分散液的稳定性良好。分散液

稳定性提高的根本原因是 DEAM 中氨基与 rGO 表面上羟基的氢键强相互作用^[12],致使改性剂 DEAM 牢固附着在 rGO 表面上,改性剂的疏水基团代替 rGO 表面上羟基基团并朝向 MMA 方向,进而改善了 rGO 与 MMA 的相容性。

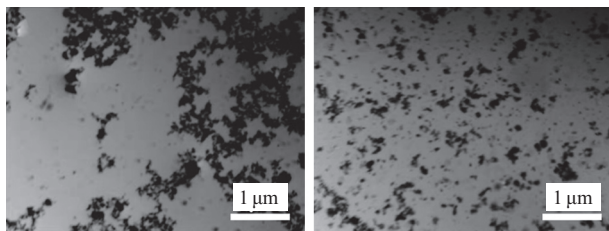


a—MMA/rGO,离心速度为 5 000 r/min;
b—MMA/DEAM-rGO,离心速度为 7 000 r/min

图1 高速离心后分散液的数码相机照片

(2) 分散液的分散性。

图2为分散液的PLM照片。由图2a可以看出,MMA/rGO分散液出现大量rGO团聚现象,这是由于rGO颗粒间团聚造成的,其根本原因在于rGO片层之间极性官能团相互作用所致,同时也与石墨烯自身的纳米特性有关;经DEAM改性后rGO聚集现象明显减轻,并且MMA/DEAM-rGO分散液的分散效果较好,如图2b所示。以上实验结果表明,添加DEAM作为改性剂能够显著提高分散液的分散性,其根本原因是通过DEAM中的氨基与rGO表面上羟基的氢键强相互作用削弱了rGO片层之间的相互作用^[12],并借助DEAM分子的亲油性提高了rGO与MMA的相容性,这与改性剂改善分散液的稳定性原因是一致的。



a—MMA/rGO ; b—MMA/DEAM-rGO

图2 分散液 PLM 照片

2.2 结构与形态

(1) 化学结构。

rGO, PMMA, PMG1, PMG2 和 DEAM 的 FTIR 谱图如图3所示。

由图3可知,rGO在 $3\,442\text{ cm}^{-1}$ 处出现明显的O—H特征吸收峰,在 $1\,630\text{ cm}^{-1}$ 处存在C=C的

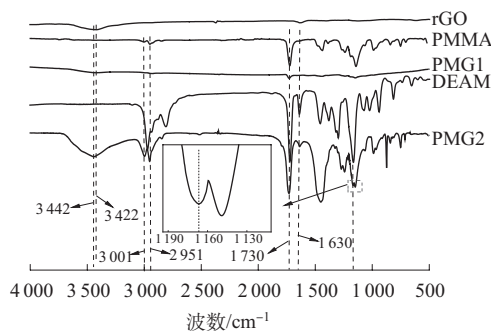


图3 rGO, PMMA, PMG1, PMG2 和 DEAM 的 FTIR 谱图

特征吸收峰;PMMA在 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处存在酯基上的C=O特征吸收峰,在 $2\,951, 3\,001\text{ cm}^{-1}$ 处存在甲基上C—H的不对称伸缩振动特征吸收峰;PMG1在相同波数处的C—H不对称伸缩振动特征吸收峰较弱,这可能是由于经丙酮萃取只残余少部分PMMA附着在rGO片层上所致。PMG2在 $2\,951, 3\,001\text{ cm}^{-1}$ 处仍出现了PMMA的C—H不对称伸缩振动特征吸收峰,这是由于DEAM与rGO间的氢键强相互作用使得PMMA被锚定在rGO表面上并且不受丙酮萃取的影响,DEAM能够参与MMA的聚合反应,这从 $1\,730\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰没有明显减弱也能得到证明。PMG2在 $1\,166\text{ cm}^{-1}$ 处仍存在DEAM的C—N特征吸收峰,进一步验证了DEAM与rGO之间确实存在氢键强相互作用。另外,DEAM对rGO进行改性并附着在rGO表面,然后DEAM与MMA发生共聚合反应,致使改性rGO的O—H吸收峰相对纯rGO发生少许红移,说明rGO表面上的羟基与DEAM中的氨基是通过氢键强相互作用将PMMA复合到体系中的。

rGO, PMMA, PMG1 和 PMG2 的 XPS 谱图如图4所示。

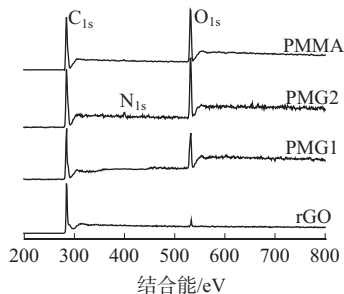


图4 rGO, PMMA, PMG1 和 PMG2 的 XPS 谱图

由图4可知,4条谱线均出现了两个明显的电子结合能吸收峰,分别是 532 eV 的O峰和 284 eV 的C峰。rGO, PMMA, PMG1 和 PMG2 的C元素与O元素电子结合能吸收峰强度比值($I_{\text{O}}/I_{\text{C}}$)分别为0.27,1.14,0.91,1.18,对比可以发现,rGO中C元

素含量相对较高, PMMA 中 O 元素含量相对较高, 经丙酮萃取后的 PMG1, PMG2 的 O 元素电子结合能吸收峰仍然较强, 说明 PMG1 和 PMG2 中仍有少量 PMMA 未被萃取完全。PMG1 中大部分 PMMA 被丙酮萃取除去, 而 PMG2 中只有少部分 PMMA 被丙酮萃取除去, 而且 PMG2 在 400 eV 处还出现了较弱的 N 元素吸收峰, 说明 DEAM 及 PMMA 分子链牢固粘附在 rGO 表面, 并且不受丙酮萃取的影响, 进一步验证了 DEAM 与 rGO 之间存在氢键强相互作用。

rGO, PMMA, PMG1 和 PMG2 的 XRD 曲线如图 5 所示。

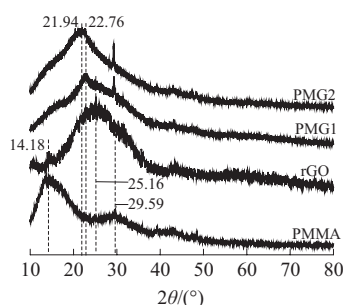


图 5 rGO, PMMA, PMG1 和 PMG2 的 XRD 曲线

由图 5 可知, rGO 在 25.16° 处存在较宽的衍射峰, PMMA 在 14.18° 和 29.59° 存在衍射峰, 而 PMG1 和 PMG2 的衍射峰均向小角度方向移动, PMG1 的衍射峰在 22.76° 处, PMG2 的衍射峰在 21.94° 处。PMG1 中 rGO 片层之间的 PMMA 被大部分萃取除去, 由于 PMMA 含有大量含氧基团, 经丙酮萃取后 rGO 片层之间含氧基团减少, 致使 rGO 片层之间的范德华力增强、rGO 片层间距降低较大, 最终几乎接近纯 rGO 片层间距; 而 PMG2 中的 rGO 与 DEAM 的氢键强相互作用致使一部分 PMMA 残留在 rGO 片层之间, 导致 rGO 片层之间含氧基团较多, 致使 rGO 片层之间的范德华力增强不多, rGO 片层间距降低不大。上述实验结果表明, DEAM 改性 rGO 使其表面化学结构发生改变, 成功实现了 MMA 在 rGO 片层间的渗入以及 PMMA 插层聚合物的形成, 按照布拉格方程计算, PMG1 中 rGO 的层间距 < PMG2 中 rGO 的层间距。

rGO, PMG1 和 PMG2 的 Raman 谱图如图 6 所示。

通过计算, 得到图 6 中 rGO, PMG1 和 PMG2 的 D 峰强度与 G 峰强度的比 (I_D/I_G) 分别为 0.95, 1.05 和 1.06, 可以看出, PMG1 和 PMG2 的缺陷程

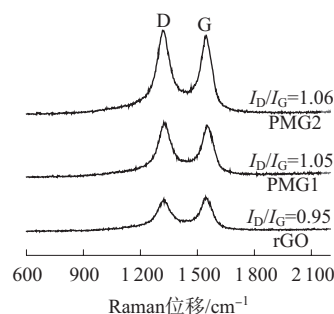
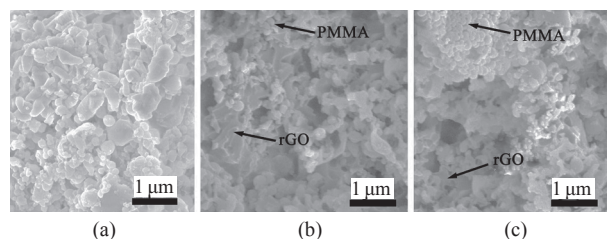


图 6 rGO, PMG1 和 PMG2 的 Raman 谱图

度均大于 rGO, 这些缺陷是由于 MMA 渗入 rGO 片层之间并发生聚合反应生成 PMMA 于 rGO 片层之间或包裹在 rGO 片层表面大幅增加 rGO 的缺陷程度造成的; PMG1 的缺陷程度小于 PMG2, 这是因为经丙酮萃取后 PMG1 中大部分 PMMA 被萃取除去, PMG2 中由于 DEAM 对 rGO 表面改性以及与 MMA 发生共聚合反应并进入 rGO 片层之间难以被萃取除去导致缺陷程度进一步增加。

(2) 形态结构。

PMMA, PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 的 SEM 照片如图 7 所示。

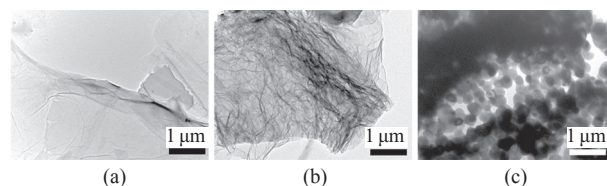


a—PMMA ; b—PMMA/DEAM-rGO ; c—PMMA/rGO

图 7 PMMA, PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 的 SEM 照片

由图 7a 可知, PMMA 呈现球粒形态, 尺寸在 1 μm 左右; 图 7b 中球粒结构是 PMMA、灰色褶皱片层结构是 rGO, rGO 在 PMMA 基体中分散较为均匀, 没有出现 rGO 大量聚集情况, 说明采用 DEAM 对 rGO 表面改性提高了 rGO 在 PMMA 基体中的分散性; 图 7c 中存在大量 rGO 聚集以及不均匀分布现象, 说明在 PMMA/rGO 纳米复合材料中未改性 rGO 是不均匀地分散于 PMMA 基体中的。

rGO, PMG1 和 PMG2 的 TEM 照片如图 8 所示。



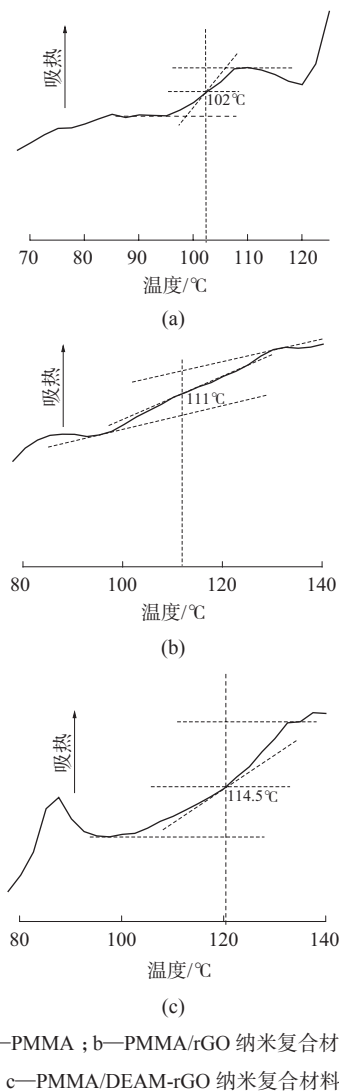
a—rGO ; b—PMG1 ; c—PMG2

图 8 rGO, PMG1, PMG2 的 TEM 照片

在图 8a 的 rGO 中,相互叠加呈不均匀分布的是 rGO (黑色区域), rGO 结构发生变形扭曲,表面产生大量褶皱,其原因可能是 rGO 大的比表面积发生团聚堆叠所致,也可能是 rGO 界面之间存在极强的范德华力使其重复堆叠所致。在图 8b 的 PMG1 中,仅能看到褶皱的 rGO 片层结构, PMMA 近乎被丙酮萃取完全除去,说明未改性 rGO 与 PMMA 之间的相互作用较弱。在图 8c 的 PMG2 中,仍能看到大范围黑色区域,其间夹杂着大量球粒形状 PMMA 粘附在 rGO 表面,说明 rGO 表面经 DEAM 改性后, rGO 与 PMMA 间的相互作用力增强,即使经过丙酮萃取 PMMA 也没有被除去, PMMA 被牢固的锚定在 rGO 片层之上。

2.3 热学性能

PMMA 及其纳米复合材料的 DSC 曲线如图 9 所示。



a—PMMA ; b—PMMA/rGO 纳米复合材料;
c—PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料

图 9 PMMA 及其纳米复合材料的 DSC 曲线

由图 9 可以看出, PMMA 的玻璃化转变温度 (T_g) 为 102 °C, PMMA/rGO 纳米复合材料的 T_g 为 111 °C, 相对 PMMA, PMMA/rGO 纳米复合材料的 T_g 提高了 9 °C, 这主要源于 rGO 的高比表面积对 PMMA 大分子链段热运动的阻碍作用所致; PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的 T_g 达到 114.5 °C, 相对 PMMA 和 PMMA/rGO 纳米复合材料分别提高了 12.5 °C 和 3.5 °C, 通过 DEAM 改性极大地提高了 rGO 与 PMMA 的相容性, 实现了 rGO 在 PMMA 基体中的均匀分散, 加之 DEAM 还可以参与 MMA 的聚合反应, 经 DEAM 改性的 rGO 在 PMMA 基体中起到了物理交联点的作用, 因此经 DEAM 改性的 rGO 对 PMMA 大分子链段热运动的阻碍作用越发明显, 因此 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的 T_g 进一步得到提高。rGO 的引入提高了 PMMA 的耐热性能, 并且经 DEAM 改性的 rGO 对提高 PMMA 的耐热性能效果更佳。

PMMA 及其纳米复合材料的 TG 曲线如图 10 所示。

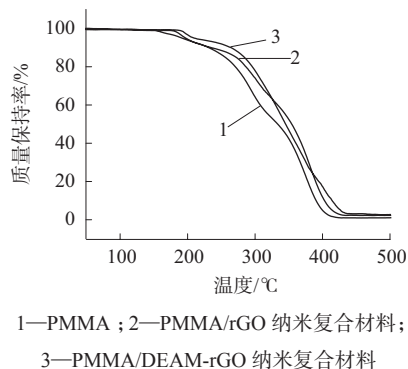


图 10 PMMA 及其纳米复合材料的 TG 曲线

由图 10 可知, PMMA 在 150.00 °C 开始热失重 (失重 5%), PMMA/rGO 纳米复合材料在 179.84 °C 开始热失重 (失重 5%), 相对 PMMA 提升了 29.84 °C; PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料在 187.28 °C 才开始热失重 (失重 5%), 相对 PMMA/rGO 纳米复合材料又提高了 7.44 °C。PMMA, PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料均存在两个热失重阶段, PMMA 的第一热失重阶段约在 215 °C 左右终止, 而 PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料则于 256 °C 左右终止; PMMA 第二热失重阶段始于 233 °C 左右, 而 PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料则始于 262 °C 左右, 三者的热失重终止温度基本相当。当温度为 435.38 °C 时, PMMA, PMMA/rGO 和

PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的烧蚀残炭率分别为 1.02%,2.26% 和 2.71%,显然高于 rGO 的添加量,这可能是因为少量 CaCO_3 在悬浮聚合过程中被包裹在产物内部所致,也可能是因为 rGO 焦化层对 PMMA 包裹抑制了 PMMA 的热降解。rGO 经 DEAM 改性提高了其与 PMMA 的相容性,更大程度地改善了 PMMA 的耐热性能。

2.4 电学性能

PMMA 及其纳米复合材料的电导率见表 1。

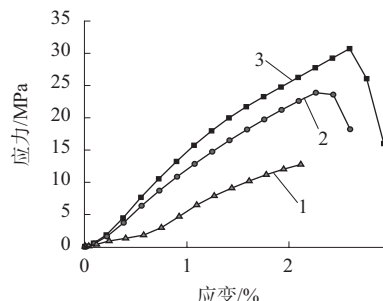
表 1 PMMA 及其纳米复合材料的电导率 S/cm

PMMA	PMMA/rGO 纳米复合材料	PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料
1×10^{-14}	6.78×10^{-4}	7.78×10^{-4}

由表 1 可看出,PMMA 的电导率为 1×10^{-14} S/cm,属于绝缘体;PMMA/rGO 纳米复合材料的电导率达到 6.78×10^{-4} S/cm,PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的电导率更是达到 7.78×10^{-4} S/cm,导电性能进一步提高。这主要源于 rGO 在 PMMA 基体内形成导电通道所致,PMMA/rGO 纳米复合材料完全达到防静电材料的标准,并从绝缘体转变为半导体材料。通过对比三者的电导率不难发现,添加经 DEAM 改性的 rGO 效果好于未改性 rGO,这主要源于 DEAM 的引入降低了 rGO 片层间因强范德华力作用导致的团聚,对 rGO 在 PMMA 基体中的分散起到了很好的增容作用,大幅度地提高了 rGO 在 PMMA 基体中的分散均匀性。

2.5 力学性能

PMMA 及其纳米复合材料的应力 - 应变曲线如图 11 所示,力学性能见表 2。



1—PMMA ; 2—PMMA/rGO 纳米复合材料;
3—PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料

图 11 PMMA 及其纳米复合材料的应力 - 应变曲线

对比图 11 中 PMMA,PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的应力 - 应变曲线初始应变区域的斜率可以看出,其拉伸弹性模量从大到小的顺序为 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料 > PMMA/rGO 纳米复合材料 > PMMA,表明在普弹

表 2 PMMA 及其纳米复合材料的力学性能

样品	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PMMA	3.15	12.76	2.12
PMMA/rGO 纳米复合材料	3.71	23.89	2.60
PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料	3.88	30.72	2.93

性应变区间的拉伸能力从大到小的顺序为 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料 > PMMA/rGO 纳米复合材料 > PMMA。众所周知,添加未改性 rGO 可以提高 PMMA 的刚性,而添加改性 rGO 不仅改善了其在 PMMA 基体中的分散性,而且提高了其与 PMMA 的相容性,实现了 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料刚性的进一步提高。对比三条应力 - 应变曲线所包围的面积以及三个试样的断裂伸长率不难发现,三个试样的韧性从大到小的顺序为 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料 > PMMA/rGO 纳米复合材料 > PMMA,表明 rGO 和 DEAM 改性 rGO 的引入均可以提高试样的韧性,而 DEAM 改性 rGO 改善韧性的效果更好。PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料均有屈服点 (韧性破坏),并且拉伸屈服强度均高于 PMMA 的拉伸断裂强度 (脆性破坏),添加未改性 rGO 可以提高 PMMA 的韧性,实现了材料断裂方式的脆韧转变,而添加改性 rGO 对促进材料脆韧转变更加显著。

由表 2 可以看出,PMMA,PMMA/rGO 和 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的拉伸强度依次为 12.76,23.89,30.72 MPa,PMMA/rGO 纳米复合材料相对 PMMA 提高了 87.23%,PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料相对 PMMA 提高了 140.75%。相对于添加未改性 rGO 试样的拉伸强度,添加 DEAM 改性 rGO 试样的拉伸强度提高幅度更大。这主要源于 DEAM 改性 rGO 与 PMMA 基体具有更好的相容性,通过 DEAM 的表面改性和助分散作用,使得 rGO 在 PMMA 基体中能够均匀分散并起到了物理交联点的作用。PMMA 的冲击强度为 3.15 kJ/m^2 ;PMMA/rGO 纳米复合材料的冲击强度为 3.71 kJ/m^2 ,相对 PMMA 提高了 17.78%;PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的冲击强度为 3.88 kJ/m^2 ,相对 PMMA,PMMA/rGO 纳米复合材料分别提高了 23.17%,4.58%。rGO 的加入大幅度提高了 PMMA 的冲击性能,添加 DEAM 改性的 rGO 对提高 PMMA 冲击性能的效果更好,这主要是由于 DEAM 改性的 rGO 在 PMMA 基体中起到

了物理交联点的作用,显著提高了 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料中 rGO 与 PMMA 基体的界面相互作用力,实现了内应力在整个体系中的快速传递和均匀分散,使 PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的韧性和强度均得到大幅度提高。

PMMA 的断裂伸长率为 2.12%, PMMA/rGO 纳米复合材料断裂伸长率为 2.60%,相对于 PMMA 提高了 0.48%; PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的断裂伸长率为 2.93%,相对于 PMMA 提高了 0.81%。这与拉伸强度和冲击强度的变化规律是一致的。

3 结论

(1) DEAM 能够显著提高 MMA/DEAM-rGO 分散液的分散性和稳定性, DEAM 中的氨基与 rGO 表面上羟基的氢键强相互作用削弱了 rGO 片层之间的相互作用,提高了 rGO 与 MMA 的相容性。

(2) PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率相对 PMMA 分别提高了 140.75%, 23.17% 和 0.81%,其耐热性能同步提高, DEAM 改性 rGO 在 PMMA 基体中起到了物理交联点的作用,其对 PMMA 大分子链段热运动的阻碍作用更明显。

(3) PMMA/DEAM-rGO 纳米复合材料的电导率为 7.78×10^{-4} S/cm,达到防静电材料标准, rGO 经 DEAM 改性,其在 PMMA 基体中的分散性和相容性显著提高,降低了 rGO 片层间因强范德华力作用导致的团聚,其在 PMMA 基体内形成高效导电通道。

参考文献

- [1] Liang Chaobo, Qiu Hua, Han Yangyang, et al. Superior electromagnetic interference shielding 3D graphene nanoplatelets/reduced graphene oxide foam/epoxy nanocomposites with high thermal conductivity[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2019, 7(9): 2725–2733.
- [2] Agnihotri N, Chakrabarti K, De A. Highly efficient electromagnetic interference shielding using graphite nanoplatelet/poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)-poly(styrenesulfonate)composites with enhanced thermal conductivity[J]. RSC Advances, 2015, 5(54): 43765–43771.
- [3] Wu Zhaohong, Xu Chuan, Ma Chaoqun, et al. Synergistic effect of aligned graphene nanosheets in graphene foam for high-performance thermally conductive composites[J]. Advanced Materials, 2019, 31(19). DOI:10.1002/adma.201900199.
- [4] Gong L X, Pei Y B, Han Q Y, et al. Polymer grafted reduced graphene oxide sheets for improving stress transfer in polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2016, 134:144–152.
- [5] Dai Zhaohe, Wang Guorui, Liu Luqi, et al. Mechanical behavior and properties of hydrogen bonded graphene/polymer nano-interfaces[J]. Composites Science and Technology, 2016, 136:1–9.
- [6] Zhang Jifei, Zuo Min, Lyu Xiong, et al. Effect of grafted graphene nanosheets on morphology evolution and conductive behavior of poly(methyl methacrylate)/poly(styrene-co-acrylonitrile) blends during isothermal annealing[J]. RSC advances, 2018, 8(26):14579–14588.
- [7] Fan Huidong, Han Shijiao, Song Zhihao, et al. Organic field-effect transistor gas sensor based on GO/PMMA hybrid dielectric for the enhancement of sensitivity and selectivity to ammonia[J]. Organic Electronics, 2019, 67:247–252.
- [8] Vallés C, Papageorgiou D G, Lin F, et al. PMMA-grafted graphene nanoplatelets to reinforce the mechanical and thermal properties of PMMA composites[J]. Carbon, 2020, 157:750–760.
- [9] Behbahani A F, Motlagh G H, Allaei S M V, et al. Structure and conformation of stereoregular poly(methyl methacrylate) chains adsorbed on graphene oxide and reduced graphene oxide via atomistic simulations[J]. Macromolecules, 2019, 52(10):3825–3838.
- [10] Wang P, Zhang J J, Dong L, et al. Interlayer polymerization in chemically expanded graphite for preparation of highly conductive, mechanically strong polymer composites[J]. Chemistry of Materials, 2017, 29(8):3412–3422.
- [11] Gong L, Kinloch I A, Young R J, et al. Interfacial stress transfer in a graphene monolayer nanocomposite[J]. Advanced Materials, 2010, 22(24):2694–2697.
- [12] 康伟,刘喜军,王宇威,等. 乳液聚合法制备 PMMA/ 石墨烯纳米复合材料 [J]. 中国塑料, 2019, 33(10):11–16.
- [13] Kang Wei, Liu Xijun, Wang Yuwei, et al. Preparation of PMMA/graphene nanocomposites by emulsion polymerization[J]. China Plastics, 2019, 33(10):11–16.
- [14] 康伟,刘喜军,王宇威,等. 乳液聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯/ 改性石墨烯纳米复合材料 [J]. 塑料, 2021, 50(1):46–53.
- [15] Kang Wei, Liu Xijun, Wang Yuwei, et al. Preparation of PMMA/RGO nanocomposite by emulsion polymerization[J]. Plastics, 2021, 50(1):46–53.
- [16] 康伟,刘喜军,曹卫艳,等. PMMA/DEAM-RGO 纳米复合材料的制备与性能测试 [J]. 中国塑料, 2021, 35(1):47–53.
- [17] Kang Wei, Liu Xijun, Cao Weiyan, et al. Preparation and performance of PMMA/DEAM-RGO nanocomposites[J]. China Plastics, 2021, 35(1):47–53.
- [18] 周千,刘喜军,崔海师,等. 石墨烯在 MMA 和 St 中的分散性研究 [J]. 广东化工, 2017, 44(7):3–5, 2.
- [19] Zhou Qian, Liu Xijun, Cui Haishi, et al. Study on the dispersion of graphene in MMA and St[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(7):3–5, 2.