

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.003

原位聚合制备聚甲基丙烯酸甲酯/石墨烯复合材料*

张琳,贾竞夫,王武聪,宋宁宁,刘文琪,赵亚平

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要:采用原位聚合的方法,将石墨烯和甲基丙烯酸(MMA)通过超声共混后引发聚合,制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/石墨烯复合材料。采用原子力显微镜、透射电子显微镜、扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱仪和X射线衍射仪对PMMA/石墨烯的结构和形貌进行了表征,复合材料的拉伸性能和导电率分别采用拉力试验机和四探针金属/半导体电阻率测量仪器测试。结果表明,石墨烯均匀地分散在PMMA中,加入石墨烯后,PMMA的拉伸应变弹性模量、最大拉伸应变得到了大大提高。而且,当石墨烯含量由0增加到1%时,复合材料的电导率由 $1 \times 10^{-14} \text{ S/cm}$ 提高到了 $8.89 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$,PMMA由原来的绝缘材料改性为导电材料。

关键词:聚甲基丙烯酸甲酯;石墨烯;原位聚合;力学性能;导电率

中图分类号: TQ325.7 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0011-05

Preparation of PMMA/Graphene Composites by In Situ Polymerization

Zhang Lin, Jia Jingfu, Wang Wucong, Song Ningning, Liu Wenqi, Zhao Yaping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Polymethyl methacrylate/graphene (PMMA/graphene) composites were prepared in situ polymerization with initiator, after graphene and methacrylic acid (MMA) were blended with ultrasonic. The morphologies of these composites were characterized by atomic force microscope, transmission electron microscope, scanning electronic microscopy, fourier transform infrared spectrometer and X ray diffraction. The electrical conductivity and tensile properties of the composites were characterized by materials testing machine and four point probe instrument. The results show that graphene are homogeneous dispersed throughout PMMA/graphene composites. Compared with PMMA, the modulus of elasticity and maximum tensile strain of PMMA/graphene composites have a great improvement. The electrical conductivity of the composites increases from 10^{-14} S/cm to $8.89 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$ with incorporation of only 1% graphene into PMMA. PMMA is modified from original insulating material to conductive material.

Keywords: PMMA; graphene; situ-polymerization; mechanical property; conductivity

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)俗称有机玻璃,是迄今为止合成透明材料中质地最优异、价格又比较适宜的品种,它具有优良的透光性、良好的介电性、电绝缘性,具有耐溶剂性和耐热耐寒性,室温蠕变特性、较好的抗冲击特性。作为性能优异的材料,PMMA还具有良好的后加工性能。但在导电性方面,PMMA的性能比较差,表面电阻率 $\geq 1 \times 10^{14} \Omega$,容易产生静电堆积影响,从而限制了其在工业上的应用^[1]。为此,提高PMMA的导电性成为人们研究的热点之一,金属掺杂改性PMMA由于导电改性效果不明显且金属价格昂贵的缺点限制了它在工业范围的广泛应用和生产^[2],因此用原料为石墨的石墨烯来改善PMMA的导电性质是笔者的主要目的。

石墨烯是单原子层石墨二维蜂窝状结构晶体薄膜,表现出许多优异的电、热、力学性能,尤

其是优越的电性能,石墨烯的高电子迁移率可达 $15000 \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})^{[3-4]}$ 。石墨烯优异的电性能使其在许多技术领域有潜在的应用,由于将石墨烯添加到聚合物中可以改善材料的结构、形态、流变特性、提高聚合物的导电性和力学性能^[5-7],因此利用石墨烯与高分子材料实现纳米复合是一种可以将石墨烯的优良性能得以应用的方式^[8]。这类纳米复合材料要求石墨烯可以被批量生产并且均匀分布到高分子材料中,而笔者实验室的在超临界和超声条件下机械剥离石墨的方法是一种简单可获得大量石墨烯的方法,且成本较低、未来可以用于工业化制备纳米复合材料^[9]。石墨烯与聚合物的复合材料的制备方法有溶液共混、熔融共混法、乳液插层法和原位聚合

* 国家自然科学基金项目(21576165)

联系人:赵亚平,教授,主要从事纳米复合材料研究

收稿日期:2016-01-20

法^[10-14],前几类方法有不易完全除去的溶剂影响材料力学性能、加工过程对石墨烯结构产生破坏、较难均匀分散在聚合物中等不足,而其中原位聚合是在聚合物单体中加入石墨烯然后加入引发剂直接聚合,以达到两者分子水平的接触,既不破坏石墨烯结构,又没有溶剂的参与,最有希望复合成理想的功能复合材料,因此选用原位聚合制备 PMMA/石墨烯复合材料。

笔者采用自行制备的石墨烯,研究了石墨烯与甲基丙烯酸(MMA)原位聚合制备 PMMA/石墨烯复合材料,对其形貌和结构进行了表征,讨论了石墨烯含量对复合材料的结构、力学性能和电导率的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

石墨粉、过氧化苯甲酰(BPO)、MMA:化学纯,国药集团化学试剂有限公司;

CO₂(99.9%):上海市闵行气体站。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Spectrum 100型,美国 PerkinElmer 公司;

原子力显微镜(AFM):SII Nanonavi E-Sweep型,日本精工公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100型,日本 JEOL 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7401F型,日本 Hitachi 公司;

凝胶渗透色谱(GPC)仪:PE Series 200型,美国 PerkinElmer 公司;

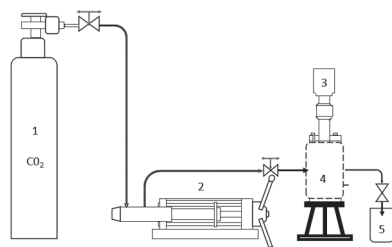
拉力试验机:Instron 4465型,美国 Instron 公司;

四探针金属/半导体电阻率测量仪:SB100A/21A型,上海乾峰电子仪器设备有限公司。

1.3 石墨烯的制备

石墨烯的制备方法是笔者所在课题组发明的在超临界和超声条件下机械剥离石墨的方法^[9],实验设备包括不锈钢反应器、超声波探头。反应器为有可视窗口的高压容器,可以承受压力为 35 MPa,实验装置如图 1 所示,体积为 200 mL。实验过程中,将一定量的石墨放入到反应釜中,将设备加热到 45℃之后,使用手动泵将 CO₂ 添加进反应釜中并使压力达到 10 MPa。当设备的压力和温度达到预设值后,静置 1 h 以使超临界 CO₂ 充分浸润石墨粉,再利用超声波探头将石墨粉末超声剥离 40 min,剥离

过程中压强和温度保持在 10 MPa 和 45℃,石墨由于超声剥离作用和超临界 CO₂ 的耦合效应剥离成石墨烯,超声剥离 40 min 后,收集产物。



1—CO₂ 钢瓶;2—手动泵;3—超声探头;

4—不锈钢反应釜;5—收集器

图 1 实验设备图

1.4 PMMA/石墨烯复合材料的制备

PMMA 聚合的方法参考文献[15]和[16],将石墨烯和 MMA 单体按照一定比例配置成混合物,在烧瓶中利用超声发生器将混合物超声混合 2 h 以后,冷却、加入 0.3% 的引发剂 BPO,装入带有回流装置的四口烧瓶中,通 N₂ 保护,然后在水浴 80℃ 下加热搅拌回流 40 min,此聚合是链式反应聚合,单体 MMA 在引发剂的作用下打开碳碳双键连成大分子,体系黏度逐渐增大,预聚成黏稠的液体,然后浇注到模具中,静置冷却后,在烘箱中 50℃ 聚合 10 h,冷却、脱模,即得成品。

1.5 性能测试

采用 FTIR 仪测定产物的特征吸收峰。

采用 AFM, TEM, SEM 观察样品的表面形貌。

采用 GPC 法确定合成样品的分子量,样品溶于溶剂 DMF,条件为柱温:50℃,系统压力:43 MPa,注射体积:200 mL,淋洗体积:0~2 500 μL,精确度:±0.5%,进行测试。

拉伸性能按照 ASTM D638-2014 标准在拉力试验机上进行测试,测试样品为哑铃型,长度为 75 mm,拉伸截面宽度为 4 mm,厚度约为 0.2 mm,拉伸速度为 50 mm/min。

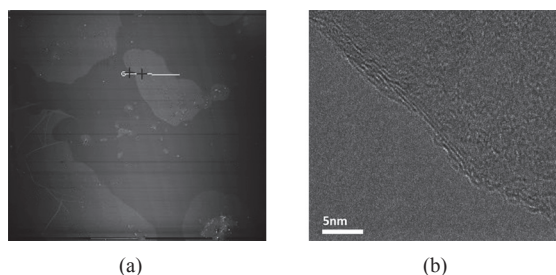
电学性能按照 GB/T 1410-2006 在电阻率测量仪上进行测试。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

因为制备石墨烯的方法已被证明^[9],因此,对所制备的样品只采用 AFM 和 TEM 进行了表征。图 2 为石墨烯的 AFM 图和 TEM 图。如图 2a 所示,石墨烯的片层厚度为 2 nm 左右,石墨中石墨烯片层间距为 0.34 nm,且底层石墨烯片与云母片不是零

距离接触,由此推断得到的石墨烯片约3~4层^[17],周边尺寸为20~30 μm 。图2b为TEM图,其也表明石墨烯为3~4层。因此,笔者制备的样品是层数为3~4层的少层石墨烯。

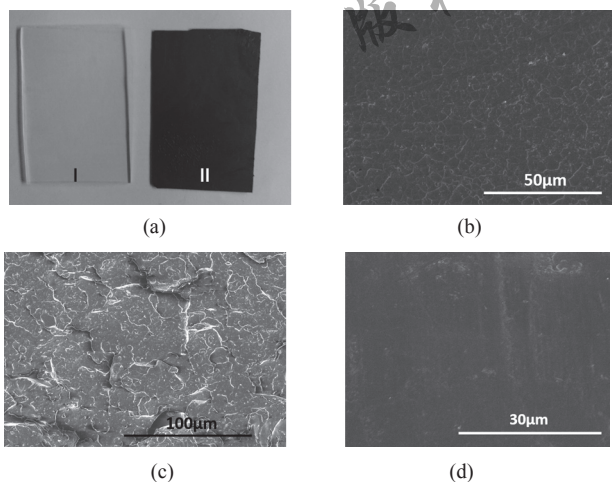


(a) a—AFM图;b—TEM图

图2 石墨烯的AFM图和TEM图

2.2 PMMA/石墨烯复合材料的表征

图3为PMMA, PMMA/石墨烯样品的照片和SEM图。由图3a可以看出,纯PMMA是无色透明的,加了少量石墨烯后,PMMA的外观颜色已变为不透明的黑色。图3b是PMMA截面的SEM图。图3c是PMMA/石墨烯的截面图,可以看出纯PMMA截面平整,但是,PMMA/石墨烯复合材料的截面不平整,这可能是因为淬断截面有石墨烯片层导致的。另外,从截面和表面的SEM图都没有看到团聚的石墨烯,说明通过原位聚合的方法,石墨烯在PMMA中分散得非常均匀,不会团聚。



a—PMMA, PMMA/石墨烯照片;

b, c, d—PMMA, PMMA/石墨烯SEM图($\times 3000$, $\times 1600$, $\times 6000$)

图3 PMMA, PMMA/石墨烯的样品照片和SEM图

图4为PMMA及PMMA/石墨烯的FTIR谱图。从图4中可以看出,1720 cm^{-1} 处的强吸收峰是PMMA游离的羧酸盐羰基的C=O伸缩振动带来的,1188 cm^{-1} 处是C—O—C的非对称伸缩振动,2927 cm^{-1} 和2951 cm^{-1} 处是甲基的伸缩振动所形

成的肩峰,1383 cm^{-1} 处是甲基的对称变形振动峰,968 cm^{-1} 是C—H的弯曲振动峰,PMMA/石墨烯与PMMA相比在1720 cm^{-1} 处的峰由尖锐对称的峰变为非对称宽峰,分析是1580 cm^{-1} 处有一个石墨烯的二维六方晶格杂化碳原子的振动宽峰带来的影响,不单单是影响峰的强度,而是产生新的峰^[18],说明通过原位聚合的方法石墨烯已成功与PMMA复合。

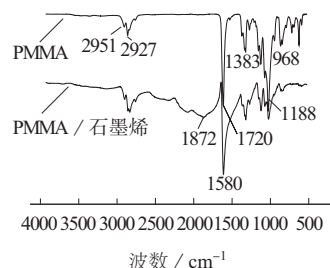


图4 PMMA及PMMA/石墨烯的FTIR谱图

图5为PMMA和PMMA/石墨烯的XRD谱图。纯PMMA在 $2\theta=15^\circ$ 处表现出一个宽峰,对应的PMMA/石墨烯也保留了PMMA的特征峰,同时在 $2\theta=27^\circ$ 处表现出一个石墨烯的特征峰^[19],表明石墨烯已成功与PMMA复合。

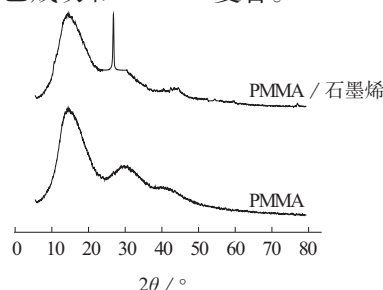


图5 PMMA及PMMA/石墨烯的XRD谱图

综上所述,说明通过原位聚合的方法石墨烯已成功与PMMA复合。

2.3 石墨烯含量对复合材料力学性能的影响

PMMA和PMMA/石墨烯复合材料的拉伸应变弹性模量和最大拉伸应变随石墨烯含量的变化结果如图6所示。

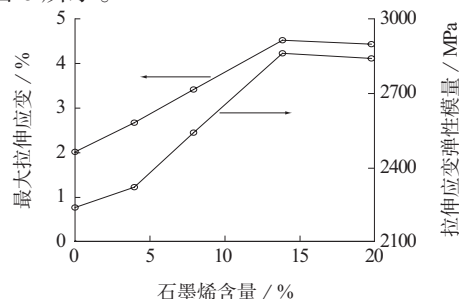


图6 石墨烯含量与拉伸应变弹性模量和最大拉伸应变关系图

由图6可以看出,随着石墨烯含量的增加,力学

性能得到提高,当石墨烯含量为15%时,拉伸弹性模量相比于PMMA提高了27.9%,从2236.8 MPa达到2860.5 MPa;最大拉伸应变则由2%上升到4.51%,说明原位聚合方法制备的PMMA/石墨烯复合材料相比于PMMA力学性能得到了改善。

2.4 石墨烯含量对复合材料导电性的影响

石墨烯含量与PMMA/石墨烯复合材料电导率之间的关系如图7所示。同大多数丙烯酸类聚合物一样,纯PMMA电导率在 10^{-10} S/cm以下。但是,当加入石墨烯后,PMMA复合材料的导电性显著提高。当石墨烯含量由零增加到1%时,迅速提高到了 8.89×10^{-2} S/cm,相比于纯PMMA提高了12个数量级,值得注意的是,复合材料的电导率出现一个狭窄的突变范围,在此范围内石墨烯含量的细微增大将会对电导率带来数量级的提高,而在这个区域之后,电导率随石墨烯含量的增加速度又回复平缓。

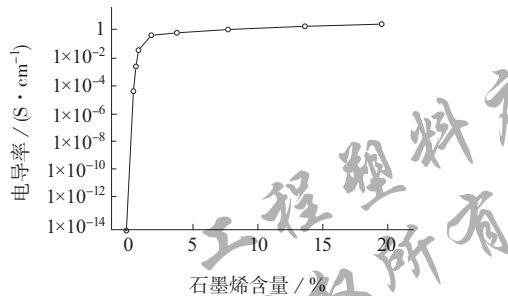


图7 石墨烯含量与PMMA/石墨烯复合材料电导率关系图

由以上现象推断,复合材料内部是通过石墨烯层片之间的接触而形成导电通路的,当石墨烯含量在0.6%以下时,石墨烯片相互间接触的概率较小,难以形成导电网络。而随着复合材料中石墨烯含量的增高,正如之前AFM的表征结果可以看出,石墨烯的片层很大,比表面积非常大,这就导致非常容易形成导电网络,从而使复合材料的电导率在添加少量的石墨烯后就得到了迅速提高,获得了优异的导电性能,形成导电网络以后随着石墨烯含量的增加,导电性则很难出现跳跃式增加而出现平稳提高。这个现象与复合材料中存在跳跃导电机制的现象是一致的,这个含量称为复合材料的导电渗流阈值,导电阈值越低则为了达到特定的导电性能所需要添加的石墨烯就越少,越有利于保持PMMA的力学性能,与炭黑的导电阈值1.5%相比,石墨烯的阈值降低了33.3%^[20]。这种现象也可以证明原位聚合可以将石墨烯均匀地分散到PMMA中,从而可以在较低的石墨烯含量条件下,使其导电性得到迅速的提高。

3 结论

采用自行制备的石墨烯,通过原位聚合方法成功制备了PMMA/石墨烯复合材料,石墨烯均匀分散在PMMA中。当石墨烯含量为1%时,PMMA/石墨烯复合材料的电导率达到 8.89×10^{-2} S/cm,相比于纯PMMA提高了12个数量级,并且复合材料的力学性能也得到提高。这可能是所制备的石墨烯片层厚度小,周边尺寸大,同时原位聚合时,石墨烯可以均匀分散到PMMA中的缘故。

参考文献

- [1] 孙晓刚. 碳纳米管/聚合物复合材料研究和应用进展[J]. 塑料, 2003, 32(5):1-6.
Sun Xiaogang. Progresses on investigation and application of carbon nanotube/polymer composites[J]. Plastics, 2003, 32(5):1-6.
- [2] Yilmaz E, Suzer S. Au nanoparticles in PMMA matrix: in situ synthesis and the effect of Au nanoparticles on PMMA conductivity[J]. Applied Surface Science, 2010, 256(22):6 630-6 633.
- [3] Yuanbo Z, Yan-Wen T, Stormer H L, et al. Experimental observation of quantum hall effect and berry's phase in graphene[J]. Nature, 2005, 438(7065):201-204.
- [4] Tombros N, Jozsa C, Popinciuc M, et al. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature. [J]. Nature, 2008, 448(7153):571-574.
- [5] Manasi S, Fahim M. Comparative rheology of graphene-PS and graphene-PMMA nanocomposites[J]. IJSR-International Journal of Scientific Research, 2014, 3(11):455-459.
- [6] Manasi S, Fahim M. Dielectric, thermal and rheological behaviour of graphene-PMMA nanocomposites[J]. IJSR-International Journal of Scientific Research, 2014, 3(11):45-50.
- [7] Sobon G, Sotor J, Pasternak I, et al. Thulium-doped all-fiber laser mode-locked by CVD-graphene/PMMA saturable absorber[J]. Optics Express, 2013, 21(10):12 797-12 802.
- [8] Kotov N A. Materials science:carbon sheet solutions[J]. Nature, 2006, 442(7100):254-255.
- [9] Wang Wucong, Wang Yan, Gao Yahui, et al. Control of number of graphene layers using ultrasound in supercritical CO₂ and their application in lithium-ion batteries[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2014, 85(1):95-101.
- [10] Balasubramanian R, Pham V H, Jang J, et al. A one pot solution blending method for highly conductive poly(methyl methacrylate)-highly reduced graphene nanocomposites[J]. Electronic Materials Letters, 2013, 9(6):837-839.
- [11] Wang Yeh, Chen Wei-C. Effect of clay modification on the dynamic mechanical and dielectric properties of PMMA nanocomposites via melt blending[J]. E-Polymers, 2012, 12(1):128-144.
- [12] Kumar M, Kumar V. Fabrication of poly(methyl methacrylate)

- (PMMA) nanocomposites with modified nanoclay by melt intercalation[J]. *Composite Interfaces*, 2014, 21(9):819–832.
- [13] Wang Jialiang, Shi Zixing, Ge Yu, et al. Solvent exfoliated graphene for reinforcement of PMMA composites prepared by in situ polymerization[J]. *Materials Chemistry & Physics*, 2012, 136(1):43–50.
- [14] Sain S, Ray D, Mukhopadhyay A, et al. Synthesis and characterization of PMMA-cellulose nanocomposites by in situ polymerization technique[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 126(S1): E127–E134.
- [15] Young Jang J, Mo Jeong H, Kim B K. Compatibilizing effect of graphite oxide in graphene / PMMA nanocomposites[J]. *Macromolecular Research*, 2009, 17(8):626–629.
- [16] Tripathi S N, Saini P, Gupta D, et al. Electrical and mechanical properties of PMMA / reduced graphene oxide nanocomposites prepared via in situ polymerization[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(18):6 223–6 232.
- [17] Novoselov K S, Firsov A A. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. *Science*, 2004, 306(5 696):666–669.
- [18] 邓芹英. 波谱分析教程 [M]. 北京: 科学出版社, 2003. Deng Qinying. *Spectrum analysis tutorial* [M]. Beijing: Science Press, 2003.
- [19] Seresht R J, Jahanshahi M, Rashidi A M, et al. Synthesis and characterization of thermally-reduced graphene[J]. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 2013, 4(1):53–59.
- [20] Xu K, Erricolo D, Dutta M, et al. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA / graphite nanoplatelet ensembles[J]. *Superlattices & Microstructures*, 2012, 51(5):606–612.
- [1] (上接第 10 页)
- [2] Mao Hailong, Liu Huifang, Gao Zhaoying, et al. Biodegradation of poly(butylene succinate) by fusarium sp. FS1301 and purification and characterization of poly(butylene succinate) depolymerase[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2015, 114(4):1–7.
- [3] 宋洁, 张敏, 袁慧, 等. PBS/ 鞣酸酯化物复合材料的性能研究 [J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(10):13–17. Song Jie, Zhang Min, Yuan Hui, et al. Research on properties of PBS/ ellagic acid esterification product composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(10):13–17.
- [4] Luo Xuegang, Li Jiwei, Feng Juan, et al. Mechanical and thermal performance of distillers grains filled poly (butylene succinate) composites [J]. *Materials & Design*, 2014, 57(5):195–200.
- [5] Elisabete F, Nadia B, Laura S, et al. Biocomposites based on poly (butylene succinate) and curaua: Mechanical and morphological properties [J]. *Polymer Testing*, 2015, 45(8):168–173.
- [6] Elisa G, Ilaria D, Maria P C, et al. A multi-analytical study on the photochemical degradation of synthetic organic pigments[J]. *Dyes and Pigments*, 2015, 123(12):396–403.
- [7] Maran J P, Priya B, Nivetha C V. Optimization of ultrasound-assisted extraction of natural pigments from *Bougainvillea glabra* flowers [J]. *Industrial Crops and Products*, 2015, 63(1):182–189.
- [8] Zhang Lin, Ravipati A S, Koyyalamudi S R, et al. Anti-fungal and anti-bacterial activities of ethanol extracts of selected traditional Chinese medicinal herbs[J]. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 2013, 6(9):673–681.
- [9] Palaniselvam K, Mashitah M Y, Narasimha R P, et al. Evaluation of in-vitro antioxidant and antibacterial properties of *Commelina nudiflora* L. extracts prepared by different polar solvents[J]. *Saudi Journal of Biological Sciences*, 2015, 22(3):293–301.
- [10] Peng Wei, Qin Rongxin, Li Xiaoli, et al. Botany, phytochemistry, pharmacology, and potential application of *Polygonum cuspidatum* Sieb. et Zucc.: A review [J]. *Journal of Ethnopharmacology*, 2013, 148(3):729–745.
- [11] 樊慧婷, 丁世兰, 林洪生. 中药虎杖的药理研究进展 [J]. *中国中药杂志*, 2013, 38(15):2 545–2 548. Fan Huiting, Ding Shilan, Lin Hongsheng. Pharmacological of *Polygonum cuspidatum* rhizoma[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2013, 38(15):2 545–2 548.
- [12] Shan Bin, Cai Yizhong, Brooks J D, et al. Antibacterial properties of *Polygonum cuspidatum* roots and their major bioactive constituents [J]. *Food Chemistry*, 2008, 109(3):530–537.
- [13] 廖国平, 贺帅, 张忠义. 均匀设计法优化超高压提取虎杖中虎杖苷和白藜芦醇 [J]. *中国中药杂志*, 2010, 35(24):3 282–3 286. Liao Guoping, He Shuai, Zhang Zhongyi. Optimization of ultrahigh pressure extraction for polydatin and resveratrol from *Polygonum cuspidatum* by using uniform design[J]. *China Journal of Chinese Materia Medica*, 2013, 38(15):3 282–3 286.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿网址为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿网址,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)