

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.05.018

油酸功能化石墨烯的制备及其在聚乙烯中的应用

邢菊香,张勇健,汪根林

(上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要:以氧化石墨烯为原料,将油酸分子连接在石墨烯的表面,得到油酸功能化石墨烯,并通过溶液法将其与聚乙烯基体共混获得聚乙烯/功能化石墨烯复合材料,研究了复合材料的导电性能。结果表明,在低石墨烯含量下可大幅提高聚乙烯的导电性能。当油酸功能化石墨烯质量分数为8%时,复合材料的电导率达1 S/m;当油酸功能化石墨烯质量分数为10%时,复合材料的电导率达3 S/m。聚乙烯/功能化石墨烯复合材料在电缆屏蔽、电磁屏蔽和抗静电领域具有应用价值。

关键词:油酸功能化石墨烯;聚乙烯;石墨烯;复合材料

中图分类号: TQ327.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)05-0078-04

Preparation of Oleic Acid Functionalized Graphene and Its Application in Polyethylene

Xing Juxiang, Zhang Yongjian, Wang Genlin

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

Abstract: Oleic acid functionalized graphene was obtained by connecting the oleic acid molecules to the graphene surface, then the polyethylene/oleic acid functionalized graphene composites were made by mixing the solution of oleic acid functionalized graphene and polyethylene, the conductive properties of the composites were studied. The results shows that when the oleic acid functionalized graphene mass fraction is 8%, the conductivity of composite is 1 S/m, when the oleic acid functionalized graphene mass fraction is 10%, the conductivity of the composites is 3 S/m. The polyethylene/oleic acid functionalized graphene composites have a great application value in cable shielding, electromagnetic shielding and antistatic field.

Keywords: oleic acid functionalized graphene; polyethylene; graphene; composite

聚合物基导电屏蔽材料在电缆、汽车、电子、矿山领域中得到广泛的应用,在导电屏蔽材料中,仅电缆屏蔽料,每年我国的消费量就达几十万吨。然而,一般的聚合物基体都是绝缘体,目前通用的方法是通过添加大量的导电炭黑提高聚合物的电导率。市场上电导率为1 S/m的导电屏蔽材料通常需要添加质量分数为40%~60%的导电炭黑,但是,大量炭黑的添加不但降低了聚合物基体的力学性能,而且在高压电场条件下容易产生尖端放电,导致材料击穿。

石墨烯是一种由单层碳原子紧密堆砌而成的二维蜂窝状晶格结构的碳质材料。虽然石墨烯只有一个碳原子厚度,但是其具有许多杰出的物理特性,如高的杨氏模量、热导率和电导率^[1-2]。这些优越的特性和二维结构引起了科学家广泛的研究兴趣,也使得石墨烯具有巨大应用前景^[3]。其中一个非常重要的应用是利用石墨烯这些性质制备导电聚合物复合材料^[2,4]。根据石墨烯的特性,添加少量的石墨烯

可大幅提高聚合物基体的电导率,从而制备出聚合物基导电屏蔽材料。

虽然石墨烯具有极其优越的特性,但是,其在聚合物基体中均匀分散十分困难^[5-6]。由于石墨烯片层之间具有强 $\pi-\pi$ 作用和疏水力作用,石墨烯极易团聚,在常用的溶剂中不溶解,也很难分散。另外,石墨烯在高温条件下不熔融,加工困难,这些缺点使石墨烯在聚合物中应用的优越性能大打折扣,甚至无法发挥。石墨烯的功能化可为提高石墨烯在聚合物基体中的分散性提供一条有效的途径^[5,7]。近年来,对石墨烯的表面进行功能化改性已有一些相关报道,例如,通过芳基重氮盐与石墨烯的双键反应,将有机分子连接到石墨烯的表面以提高其分散性能;通过叠氮基团与石墨烯反应连接小分子有机基团^[8]。然而,石墨烯的有机基团功能化仍存在一些**问题,例如连接到石墨烯表面的功能化小分子基**

联系人:邢菊香

收稿日期:2013-03-02

团数量有限,过量的功能化基团又极易破坏石墨烯的共轭结构,降低石墨烯自身的电导率。另外,这些报道的功能化反应需要无水无氧,反应条件苛刻^[8],而且,文献报道的这些功能化基团主要是极性基团,因此得到的功能化石墨烯只能分散于极性溶剂和极性聚合物基体中^[5,9]。如何简单有效地制备出非极性基团功能化石墨烯,从而得到功能化石墨烯/非极性聚合物复合材料仍是一项挑战性工作。

针对现有技术的上述不足,笔者以氧化石墨烯为原料,将油酸分子连接在石墨烯的表面,得到油酸功能化的石墨烯,并将其通过高温熔融法均匀分散在聚乙烯基体中,得到聚乙烯/石墨烯高性能屏蔽材料,大幅提高了聚乙烯的导电性能,得到的聚乙烯/功能化石墨烯复合材料将可应用于电缆屏蔽、电磁屏蔽和抗静电领域。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氧化石墨烯、辛基三乙氧基硅烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、三乙胺、二甲苯、聚乙烯:国药试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

透射电子显微镜(TEM):JEM-2010型,日本JEOL仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/max-2200/PC型,日本Rigaku公司;

拉曼衍射仪:LabRam HR800型,法国Jobin Yvon公司;

四探针测试仪:上海乾峰电子仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) 油酸功能化石墨烯的制备。

将150 mg氧化石墨烯与450 mg辛基三乙氧基硅烷溶解在50 mL DMF中,在0.5 mL三乙胺存在下,通过缩合反应生成前驱物——辛基三乙氧基硅烷修饰的氧化石墨烯,反应温度为40℃。然后,将辛基三乙氧基硅烷修饰的氧化石墨烯超声分散在油酸溶剂中,在220℃下回流20 h,反应结束后,离心,用DMF洗涤,再离心分离,得到油酸功能化石墨烯。作为对比,在50 mL氧化石墨烯溶液中添加0.5 mL水合肼,然后在80℃反应12 h,得到水合肼还原的石墨烯。

(2) 功能化石墨烯/聚乙烯复合材料的制备。

将一定量油酸功能化石墨烯分散在50 mL二甲苯溶剂中,1 g聚乙烯溶解在200 mL二甲苯溶

剂中,将两溶液混合,蒸馏去除溶剂,烘干,在180℃和200 MPa压力下压片。

1.4 性能测试

XRD分析:扫描速率为2°/min,扫描范围为5°~35°;

拉曼光谱分析:波长范围为1000~2000 nm。

电导率测试:采用四探针测试仪按GB/T 5251-1985进行测试。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯和油酸功能化石墨烯的表征

图1为石墨粉和氧化石墨烯的XRD谱图。由图1可以看出,氧化石墨烯在 $2\theta=9.6^\circ$ 处有一个强的(002)衍射峰,与石墨粉相比,(002)衍射峰发生大幅蓝移,表明石墨已被氧化成氧化石墨烯,这与文献报道结果一致^[11]。

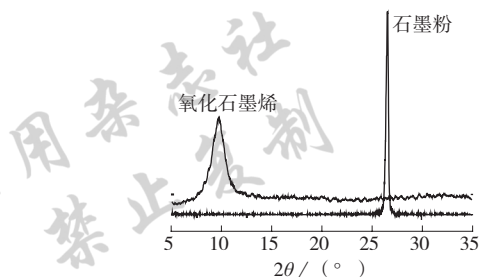


图1 石墨粉和氧化石墨烯的XRD谱图

图2为氧化石墨烯的TEM照片。由图2可以看出,氧化石墨烯是一种带有褶皱和折叠的结构。

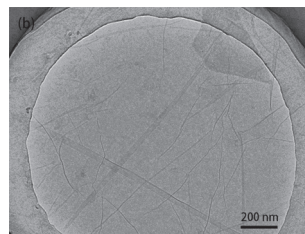


图2 氧化石墨烯的TEM照片

将油酸功能化石墨烯和氧化石墨烯分别进行XRD分析,结果见图3。由图3可看出,功能化石墨烯在 $2\theta=9.6^\circ$ 处的衍射峰消失,在 $2\theta=23^\circ$ 出现一

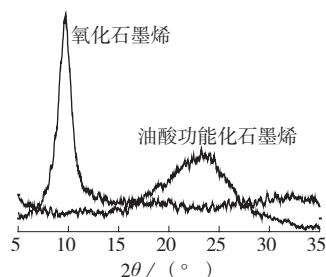


图3 油酸功能化石墨烯和氧化石墨烯的XRD谱图

个宽化的衍射峰,表明氧化石墨烯被还原成石墨烯。

图4为油酸功能化石墨烯的TEM照片。由图4可以明显看出,油酸功能化石墨烯拥有典型的带有褶皱和折叠的片层结构,在TEM视野中,没有发现石墨烯的团聚体。

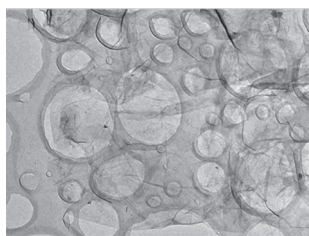


图4 油酸功能化石墨烯的TEM照片

氧化法制备的氧化石墨烯和还原得到的石墨烯都会在石墨烯表面引入缺陷。拉曼光谱是表征石墨烯表面缺陷的有效方法之一。图5为氧化石墨烯和油酸功能化石墨烯的拉曼光谱图。

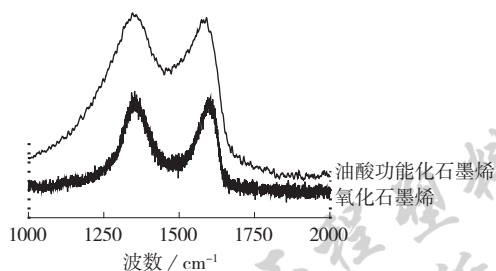


图5 氧化石墨烯与油酸功能化石墨烯的拉曼光谱图

由图5可看出,氧化石墨烯有两个清晰的特征峰,分别在 1325 cm^{-1} (D带)和 1578 cm^{-1} (G带)位置。D带是对应于石墨烯的缺陷,它与 sp^3 碳原子的振动相关;而G带对应于石墨烯的 E_2g 模式,它与 sp^2 碳原子的振动有关^[12]。因此石墨烯的D带和G带的峰强度比值常常用于表示 sp^3 碳原子数目和 sp^2 碳原子数目的比值,同时也反应了石墨烯层电子结构变化。理论上,晶型结构完整的石墨烯的拉曼谱图中是不应该存在D带的,但是对于氧化石墨烯,因为需要经过酸化剥离处理,所以会造成许多缺陷,这些缺陷导致了D带的形成。对于油酸功能化石墨烯,尽管在热还原过程中大部分氧化基团被除去,恢复了石墨烯的导电性,但是石墨烯的表面仍然留下缺陷。与氧化石墨烯相比,油酸功能化石墨烯的G带峰位置向低波数方向发生移动,进一步表明了氧化石墨烯被还原,这与XRD表征相一致。

图6为传统水合肼溶液还原的石墨烯的TEM照片。从图6可以看出,石墨烯发生严重团聚。这

是由于在氧化石墨烯还原过程中,表面的基团被除去,石墨烯片之间在强烈的 $\pi-\pi$ 作用和疏水力作用下形成团聚体。表明在氧化石墨烯还原过程中,对其表面进行功能化是阻止其形成聚集的有效途径。

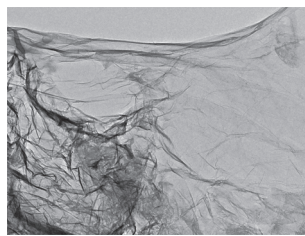


图6 水合肼溶液还原的石墨烯的TEM照片

2.2 聚乙烯/功能化石墨烯复合材料的导电性能

图7为不同油酸功能化石墨烯含量的复合材料的电导率曲线。

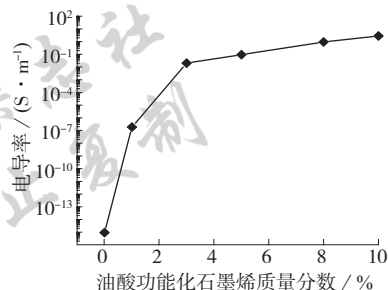


图7 不同含量油酸功能化石墨烯复合材料的电导率曲线

从图7可以观察到复合材料的电导率随着石墨烯质量分数的增加而增加,在质量分数为1%左右时,材料的电导率出现了数量级的突变,表明此时体系内的功能化填料已经形成导电网络。在达到逾渗阈值(1%)之后,继续添加油酸功能化石墨烯导电填料,复合材料的电导率提高并不明显,这是由于油酸功能化石墨烯填料已经形成导电网络,材料的电导率也趋于稳定^[4]。这样低的导电逾渗阈值比以前报道的以碳纳米管及石墨片为填料的聚乙烯基复合材料的逾渗阈值都要低。这主要归功于石墨烯填料自身巨大的纵横比和超高电导率,另外,也与改性后的功能化石墨烯均匀分散于聚乙烯基体中有关。

当油酸功能化石墨烯的质量分数为8%时,复合材料的电导率达 1 S/m ,当功能化石墨烯的质量分数为10%时,复合材料的电导率达 3 S/m 。而复合材料中,当商业化导电炭黑的质量分数为40%~60%时,其电导率仅能达到 1 S/m 。另外,当采用传统的水合肼还原方法制备的石墨烯的质量分数为10%时,复合材料的电导率仅为 0.01 S/m ,说明油

酸功能化石墨烯对于提升聚合物复合材料的电导率更为有效。

3 结论

采用油酸功能化石墨烯的制备方法简单,易操作,可控性强,可规模化放大。将油酸功能化石墨烯通过溶液法与聚乙烯基体共混得到的功能化石墨烯/聚乙烯复合材料,在低油酸功能化石墨烯含量下,可大幅提高聚乙烯的导电性能。获得的聚乙烯/功能化石墨烯复合材料可应用于电缆屏蔽、电磁屏蔽和抗静电领域。

参考文献

- [1] Geim A K. Graphene: status and prospects [J]. Science, 2009, 324(1): 530–1 534.
- [2] Chen Zongping, Ren Wencai, Gao Libo, et al. Three-dimensional flexible and conductive interconnected graphene networks grown by chemical vapour deposition [J]. Nat Mater, 2011, 10(6): 424–428.
- [3] Potts J R, Dreyer D R, Bielawski C W, et al. Graphene-based polymer nanocomposites [J]. Polymer, 2011, 52(1): 5–25.
- [4] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials [J]. Nature, 2006, 442: 282–286.
- [5] Bai Hua, Li Chun, Shi Gaoquan. Functional composite materials based on chemically converted graphene [J]. Adv Mater, 2011, 23(9): 1 089–1 115.
- [6] Huang Xiao, Yin Zongyou, Wu Shixin, et al. Graphene-based materials: Synthesis, characterization, properties, and applications [J]. Small, 2011, 7(14): 1 876–1 902.
- [7] Kuilla T, Bhadra S, Yao Dahu, et al. Recent advances in graphene based polymer composites [J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(11): 1 350–1 375.
- [8] He Hongkun, Gao Chao. General approach to individually dispersed, highly soluble, and conductive graphene nanosheets functionalized by nitrene chemistry [J]. Chem Mater, 2010, 22(17): 5 054–5 064.
- [9] Zhang Shupeng, Xiong Pan, Yang Xujie, et al. Novel PEG functionalized graphene nanosheets: enhancement of dispersibility and thermal stability [J]. Nanoscale, 2011, 3(5): 2 169–2 174.
- [10] Xu Yuxi, Bai Hua, Lu Gewu, et al. Flexible graphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets [J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(18): 5 856–5 857.
- [11] Pasricha R, Gupta S, Srivastava A K. A facile and novel synthesis of ag-graphene-based nanocomposites [J]. Small, 2009, 5(2): 253–259.
- [12] Zhou Yong, Bao Qiaoliang, Tang L A L, et al. Hydrothermal dehydration for the “green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties [J]. Chem Mater, 2009, 21(13): 2 950–2 956.

帝人改良植物性生物聚碳酸酯树脂技术,提高耐热性及耐冲击性

帝人公司日前改良了植物源生物聚碳酸酯树脂产品“PLANEXT”的技术。通过改变分子设计,使得耐热性及耐冲击性比以往的 PLANEXT 有了提高,解决了与用石油制造的聚碳酸酯树脂相比所存在的问题。改良型产品名为“PLANEXT D-7000”。

PLANEXT 是环保型树脂,植物成分高达 70%,所用的原料是用从玉米粒等中提取的淀粉制成的一种化合物异山梨醇(Isosorbide)。其成形性及抗化学药品性均十分出色,作为一种具有表面硬度及刚性的生物塑料,被应用于汽车及电子产品等领域。

不过,其耐热性及耐冲击性比用石油制造的聚碳酸酯树脂低,这成了扩大市场时面临的难题。此次开发的 PLANEXT D-7000 比以往的 PLANEXT 大幅提高了耐热性及耐冲击性。耐热性方面,从玻璃状态变为柔软状态的玻璃化转变温度比以前提高了 22℃,达到了 120℃。

与以往产品一样,新产品具有比石油制产品更高的表面硬度、耐候性及抗化学药品性,光线透射率为 92%,高于石油制产品的 89%。帝人将作为性能均衡的生物材料扩大销售 PLANEXT D-7000,并在数年内构筑起年产 3 000 t 的量产体制。(慧聪网)

我国须加大废弃 PS 泡沫塑料回收再利用

目前,全球每年约产生废弃聚苯乙烯(PS)泡沫塑料 580 万 t,其中,我国每年产生约 180 万 t,除少数工业发达国家外,其它国家的废弃 PS 泡沫塑料并未得到有效回收。

据不完全统计,目前,北欧国家和日本 PS 泡沫塑料回收再生利用率为 72%,韩国 PS 泡沫塑料回收再生利用率为 64%,而其余国家和地区的 PS 泡沫塑料回收再生利用率仅为 10%~30%。在我国,由于回收机制还不够完善,导致 70% 被掩埋或焚烧,仅有 30% 左右被回收利用,大多数废弃 PS 泡沫塑料并未得到有效的回收与利用,造成了严重的环境污染。严峻资源危机和环境污染,迫使我们必须加大资源的回收与再利用,走循环回收利用的绿色发展道路。(中化)

茂名石化研发高挺度高强度 PE 薄膜料

近日,茂名石化研发的高挺度、高强度聚乙烯(PE)薄膜料 HXF5107 新产品在其高密度 PE 装置实现工业化生产,第一批产品产量为 1 540 t。该牌号是高密度 PE 薄膜料 TR144 的改进型产品,部分关键指标优于 TR144,密度达到 951 kg/m³,可有效提高制品的强度,主要用于制作购物袋、复合包装膜、衬垫、农膜、食品袋、箱子内衬等,也可与其它工艺生产的 PE 掺混用于管材和中空容器。目前,国内市场对高强度、高挺度 PE 膜料的需求量逐年上升,市场需求缺口较大,很大部分依赖进口。(中聚网)