

PBS/氧化石墨烯复合薄膜的制备与性能

罗刘闯, 杨会歌, 范国超, 申小清, 牛明军, 陈金周

(郑州大学, 郑州 450001)

摘要: **目的** 利用氧化石墨烯(GO)为填料制备聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的增强复合薄膜材料。**方法** 以生物可降解材料 PBS 为基体, 以 GO 为纳米增强相, 首先用双十二烷基二甲基溴化胺(DDAB)对 GO 进行修饰, 进而通过溶液复合法制备 PBS/GO 复合薄膜, 并对其力学性能、结晶熔融行为和热稳定性进行表征。**结果** 力学性能测试表明, 在 GO 质量分数为 0.1%时, 复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率较纯 PBS 分别提高了 37%和 25%, 但是随着 GO 含量的继续增加, 其拉伸强度和断裂伸长率都呈现出下降趋势; 热行为分析表明, GO 的加入使 PBS 的熔融温度和结晶温度均有所提高, 结晶度有所下降, 但 GO 对 PBS 的热稳定性并无明显影响。**结论** 适量 GO 的加入有利于改善 PBS 生物降解材料的力学性能和结晶熔融行为。

关键词: 聚丁二酸丁二醇酯; 氧化石墨烯; 复合材料; 力学性能; 热行为

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0055-05

Preparation and Properties of PBS/Graphene Oxide Composite Film

LUO Liu-chuang, YANG Hui-ge, FAN Guo-chao, SHEN Xiao-qing, NIU Ming-jun, CHEN Jin-zhou
(Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT: The work aims to prepare the reinforced composite film of polybutylene succinate (PBS) with graphene oxide (GO) as filler. First, GO was modified by dodecyl dimethyl ammonium bromide (DDAB), with the biodegradable material PBS as the matrix and GO as the nano-enhanced phase; and then, the PBS/GO composite films were prepared by the method of solution complex, and their mechanical properties, crystal melting behavior and thermal stability were characterized. The results of mechanical property test showed that, compared to pure PBS, 0.1% GO could increase the tensile strength and elongation at break of the composite film by 37% and 25% respectively. However, with the increase of GO, the tensile strength and elongation at break showed a downward trend. The thermal behavior analysis showed that the addition of GO increased the melting temperature and crystallization temperature of PBS and decreased the crystallinity. However, GO had no significant effect on the thermal stability of PBS. The addition of a proper amount of GO is helpful to improve the mechanical properties and crystallization and melting behaviors of the biodegradable materials of PBS.

KEY WORDS: polybutylene succinate; graphene oxide; composites; mechanical properties; thermal behavior

随着人们对于环境问题认识的深入,生物可降解高分子材料越来越受人们的青睐^[1-2]。聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是由脂肪族丁二酸和丁二醇及其衍生物通过缩聚反应制备而得,原料可通过多种途径获得,属生物可降解的热塑性树脂^[3]。PBS作为一种发展前景很好的可生物降解材料,与其他生物降解塑料(如聚乳酸)相比,由于其柔韧性和加工性能更加优异,获

得了更为广泛的关注^[4],但是因其强度和刚度相对不足,影响了它在工程中的应用,利用纳米填料与PBS进行复合是增强其强度的有效方法之一^[5]。石墨烯作为单层碳原子堆积而成的二维纳米材料,由于其具有极大的比表面积、极高的弹性模量以及优异的导电性、导热性^[6],可作为纳米填料应用于各种复合体系。氧化石墨烯(GO)是石墨烯的前驱物,表面所含的带氧

收稿日期: 2017-04-19

作者简介: 罗刘闯(1992—),男,郑州大学硕士生,主攻包装材料。

通讯作者: 陈金周(1959—),男,博士,郑州大学教授,主要研究方向为绿色与功能包装材料。

官能团(如羧基、羰基以及环氧基团等)使其比石墨烯更容易在极性聚合物基体中分散^[7],常常用来代替石墨烯,以期改善极性高分子材料的性能。文中以GO为填料,利用溶液复合法制备PBS/GO复合薄膜材料,并对其力学性能、结晶行为和热稳定性进行探究,为这类新型复合材料的开发与应用提供科学依据。

1 实验

1.1 材料及仪器

主要材料:PBS,1001MD,日本昭和株式会社;氯仿,分析纯,上海振企化学试剂;天然石墨粉,325目,阿拉丁试剂;浓硫酸,分析纯,洛阳昊华试剂;高锰酸钾,分析纯,天津科密欧试剂;硝酸钠,分析纯,天津科密欧试剂;过氧化氢(体积分数为30%),洛阳昊华试剂;双十二烷基二甲基溴化铵,分析纯,阿拉丁试剂。

主要仪器:超声波清洗仪,FRQ-1010HT,杭州法兰特超声波科技;真空干燥箱,DZF-6050,上海一恒科学仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,Nicolet460,美国Nicolet;差热扫描量热仪,DSC204,德国耐驰;热重分析仪,TG209,德国耐驰;原子力电子显微镜,SPM-9500J3,日本岛津;电子万能试验机,UTM2502,深圳新三思。

1.2 样品的制备

首先采用改进的Hummers法^[8]制备出氧化石墨烯的水分散液,然后将所制备的氧化石墨烯用双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)进行修饰^[9],进而得到功能化氧化石墨烯的氯仿分散液。以氯仿为溶剂,通过溶液复合法制备PBS/GO纳米复合薄膜。取一定量的PBS完全溶解于氯仿中,然后在功率为500 W的超声条件下逐滴滴加GO-DDAB氯仿分散液,并持续超声3 h。用滴管将不同GO-DDAB含量的复合溶液均匀地涂覆于载玻片上,室温条件下盖于培养皿中使溶剂缓慢挥发,待复合溶液干燥至不再流动时,转移至65℃条件下真空干燥12 h,得到不同GO-DDAB含量的PBS/GO纳米复合薄膜,控制薄膜厚度均在30~40 μm内。为便于书写,将GO质量分数为0.05%,0.1%,0.2%,0.3%,0.5%,0.7%的复合材料分别编号为PBS/0.05GO, PBS/0.1GO, PBS/0.2GO, PBS/0.3GO, PBS/0.5GO, PBS/0.7GO。

1.3 样品表征

1)采用FTIR技术对所得GO和GO-DDAB的结构进行分析,扫描范围为4000~400 cm⁻¹。样品制备方法:将GO水分散液和GO-DDAB的氯仿分散液烘干后与KBr粉末混合均匀模压成片。

2)采用AFM表征手段对GO和GO-DDAB的形貌进行分析。样品制备方法:配制质量浓度约0.1 mg/mL的GO水分散液和改性的GO-DDAB氯仿分散液,在室温条件下,涂于光洁硅片表面干燥即可。

3)利用电子万能试验机对纯PBS及PBS/GO复合薄膜的力学性能进行测试。拉伸速率为50 mm/min,参照GB/T 1040.3—2006进行力学性能测试,样品为宽度4 mm的矩形,原始标距为25 mm。

4)采用DSC热分析技术对纯PBS与PBS/GO纳米复合薄膜的结晶和熔融行为进行研究。在氮气气氛下,从30℃升温至150℃,并保持温度3 min以消除热历史,然后再降温至-60℃,最后二次升温至150℃。其中升降温速率为10℃/min,样品的质量为3~5 mg。

5)采用TG热分析技术对纯PBS和PBS/GO纳米复合薄膜材料的热稳定性进行分析。在氮气气氛下,升温速率为10℃/min,温度范围为25~600℃。

2 结果与讨论

2.1 氧化石墨烯与功能化氧化石墨烯的结构分析

为验证所制备GO及GO-DDAB是否能达到使用要求,对其结构进行红外光谱分析,其结果见图1。首先可以看到GO分别在1230, 1405, 1617, 1732 cm⁻¹等处出现较强的特征峰,分别对应C—O—C伸缩振动峰、羟基中的O—H变形振动峰、烯烃类C=C伸缩振动峰以及羧基C=O的伸缩振动峰,这说明通过Hummers法成功得到了较高氧化程度的氧化石墨烯。

对于经过双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)表面修饰的GO,其处于1732 cm⁻¹处的羧基C=O伸缩振动峰强度大大减弱,表明大部分的羧基与NR⁴⁺发生了一系列的反应,并在1550 cm⁻¹处出现新的振动峰,这归因于接枝后COO—的非对称振动。DDAB中位于1620 cm⁻¹处NR⁴⁺的对称弯曲振动峰在GO-DDAB中也发生了红移至1670 cm⁻¹处。通过以上分析可推断出,GO表面大部分的羧基通过离子键作用与DDAB中的铵根离子结合在一起,即表面改性剂DDAB的确在GO表面完成了接枝修饰。

2.2 氧化石墨烯和功能化氧化石墨烯形貌观察

纳米填料的形貌和尺寸直接影响着其在聚合物基体中的分散性,因此对所制备的GO和GO-DDAB的分散性和片层形貌进行探究。质量浓度为0.5 mg/mL的GO水分散液和DDAB修饰过的GO-DDAB氯仿分散液放置1个月后的形貌见图2。可知,制备的氧化石墨烯在水中能够形成稳定的分散液,这主要是因为氧化石墨烯的表面附着了大量的羧基、羟基等含氧官

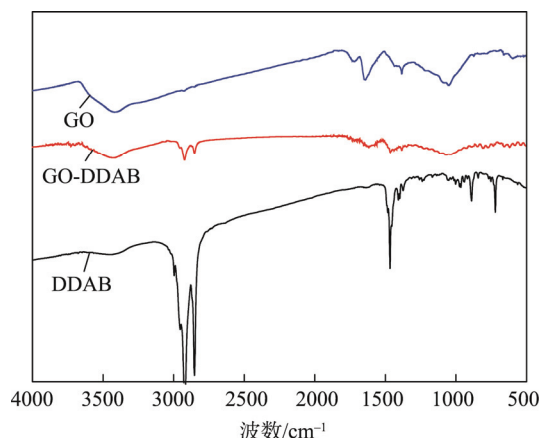


图1 GO, GO-DDAB 和 DDAB 的红外光谱
Fig.1 FTIR spectra of GO, GO-DDAB and DDAB

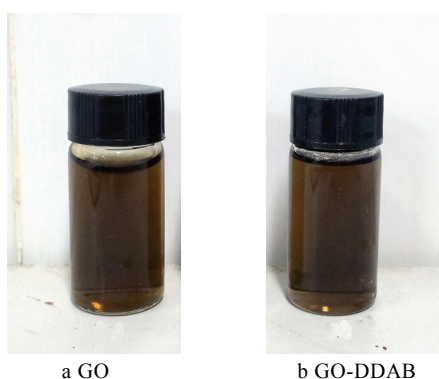


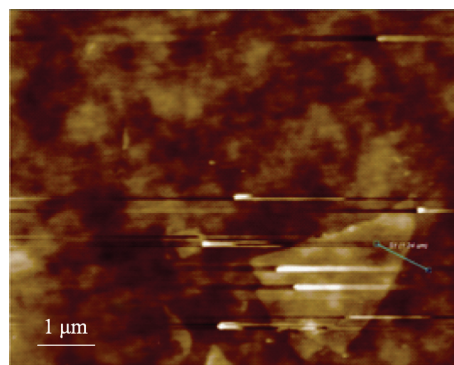
图2 GO 和 GO-DDAB 在水和氯仿中的分散液
Fig.2 The images of GO and GO-DDAB dispersed in water and chloroform

能团,这些官能团的存在使得氧化石墨烯具有很好的水分散性。经过DDAB修饰改性后的氧化石墨烯其表面含有的大部分羧基与DDAB发生离子反应,通过离子键作用使DDAB上的长链烷基在氧化石墨烯的表面完成接枝,因此通过DDAB改性后的氧化石墨烯具有亲油性,从而可从原来的水相中转移至有机氯仿相并形成稳定的分散液。

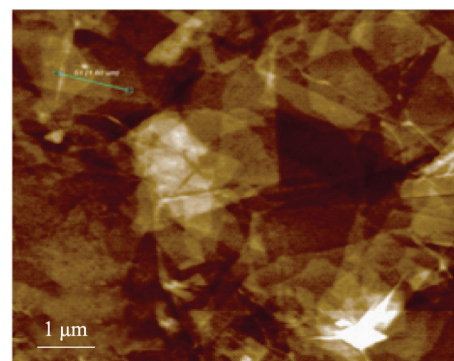
为了对氧化石墨烯和接枝改性后的氧化石墨烯的片层形貌有更好的认识,对其进行原子力扫描表征,AFM是表征片层厚度最有效的手段。单层的理想石墨烯片层厚度为0.34 nm,但由于在被氧化的过程中各种官能团的引入,一般认为氧化石墨烯的片层厚度比石墨烯有所增大^[10]。文中所制备的氧化石墨烯和DDAB修饰的氧化石墨烯AFM图见图3。可知,所制备的氧化石墨烯片层厚度在1.2 nm左右,表明成功地制备出了单层或双层的氧化石墨烯。经DDAB接枝修饰后的GO-DDAB片层厚度在2 nm左右,比GO的厚度略有增大,这可能是由于接枝的DDAB上长链烷基的存在使得厚度有所增加^[11]。

2.3 PBS/GO 复合材料的力学性能分析

利用石墨烯的高模量、高强度等性能,将其先驱



a GO 片层原子力形貌



b GO-DDAB 片层原子力形貌

图3 GO 和 GO-DDAB 的 AFM 图
Fig.3 The AFM images of GO and GO-DDAB

物氧化石墨烯经过修饰后作为纳米填料与PBS进行复合,有望对PBS的力学性能产生一定的积极影响,因此对PBS/GO复合材料的力学性能进行分析是十分有必要的。不同GO质量分数对PBS及PBS/GO复合材料的断裂伸长率和拉伸强度的影响见图4。可知,PBS/GO复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率在GO含量较低时比纯PBS有提高,且在GO质量分数为0.1%时复合薄膜拉伸强度和断裂伸长率达到最大值(22.9 MPa和1000%),相比纯PBS(16.7 MPa和800%)分别提高了约37%和25%。随着GO-DDAB含量的增加,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率力学性能指标都呈现出下降的趋势。

通常情况下,纳米复合材料的力学性能主要受到纳米填料在基体中的分散性、界面相容性以及结晶性能等因素的影响^[12]。经具有长链烷基的DDAB修饰后的氧化石墨烯,与聚合物基体的相容性会得到大幅度提高,从而提高GO在PBS基体中的分散性,使其均匀分散。由于GO表面存在大量的官能团,GO片层与PBS分子链在复合材料界面之间能够通过这些官能团形成氢键、静电作用力等较强的界面相互作用^[13],同时在GO表面接枝的长链烷基也会促进GO片层PBS分子链的相互缠绕作用,增强其与PBS基体的界面相互作用,使得复合材料的拉伸强度有所增大^[14]。此外,GO片层的存在在一定程度上因位阻效应阻碍了PBS分子链在应力作用下的运动,这也会对复合材料拉伸

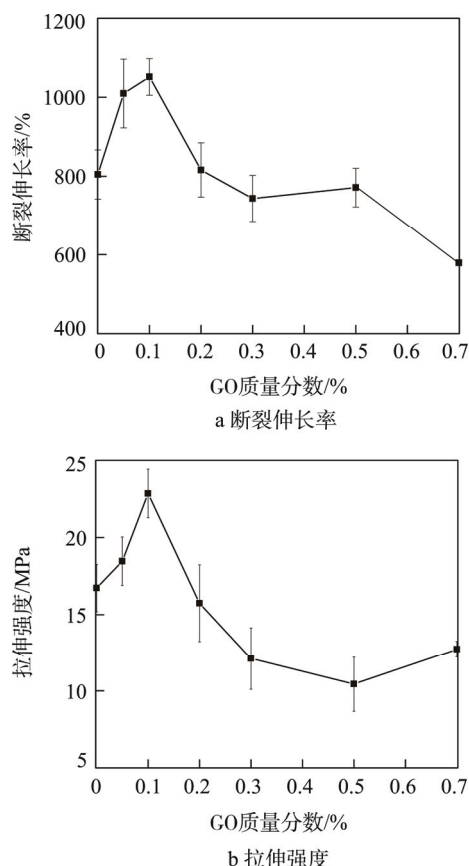


图4 PBS/GO复合材料的力学性能

Fig.4 The mechanical properties of PBS/GO composite materials

强度的增大有一定贡献。同时GO在复合材料中起到了纳米增韧的作用,表现为在低GO含量时复合材料的断裂伸长率也得到显著提高。

需要指出的是,复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率等力学性能指标都随着GO含量的进一步增加呈现出下降的趋势。这主要是因为GO含量的增加,GO在PBS基体中的分散性变差,不可避免地会出现团聚,团聚在一起的GO在应力作用下会成为一个个的应力集中点,从而导致复合材料过早发生断裂,使拉伸强度和断裂伸长率等力学性能指标下降^[15]。

2.4 PBS/GO 复合材料结晶和熔融行为分析

结晶性作为结晶聚合物的重要性能,对高分子材料的加工应用有着很大的影响,文中将分析氧化石墨烯的加入对PBS的结晶熔融行为所产生的影响。对所制备的复合材料进行DSC分析,纯PBS和PBS/GO复合材料在不同控温过程的DSC曲线见图5,相应的DSC参数见表1,其中 t_g 为玻璃化转变温度, t_c 为结晶温度, t_m 为熔融温度, ΔH_f 为熔融热焓, X_c 为结晶度。由图5a可知,复合材料在二次升温过程中分别经历了玻璃化转变和熔融过程,结合表1相应数据可以看到,复合材料的玻璃化转变温度 t_g 随着GO加入量的不同,波动发生在2℃以内,说明GO的加入对复合材料的玻璃化

转变温度并没有产生明显的影响。加入GO后的复合材料熔融温度 t_m 相对于纯PBS整体略有提升,这是因为改性的GO表面接枝了长链烷基,它会对PBS的分子链进行缠绕,使得PBS的分子链运动受到一定的阻碍,所以需要更多的热量进行熔融,从而使熔融温度略有提升。

由图5b可以看到,复合材料在降温的过程中发生了结晶,结合表1中相应的结晶温度可以看出,随着GO含量的增大,复合材料的结晶温度相较于纯PBS在不断地提高,在GO质量分数为0.7%时提高了13℃,然而复合材料的结晶度相比于纯PBS却发生了一定程度的降低,并且在GO质量分数为0.7%时降低至6.8%。虽然加入GO在复合材料结晶过程中会起到诱导异相成核的作用^[13],但是因为所加入的GO经过DDAB修饰后其表面接枝上长链烷基,长链烷基的存在使得GO与PBS分子链之间发生缠绕,接枝后的GO更有可能对PBS在结晶过程中产生位阻效应,限制其分子链的重排。在诱导异相成核作用和位阻效应中,加入的GO更多表现为对PBS分子链的位阻效应,从而导致复合材料相较纯PBS结晶温度升高,结晶度降低。

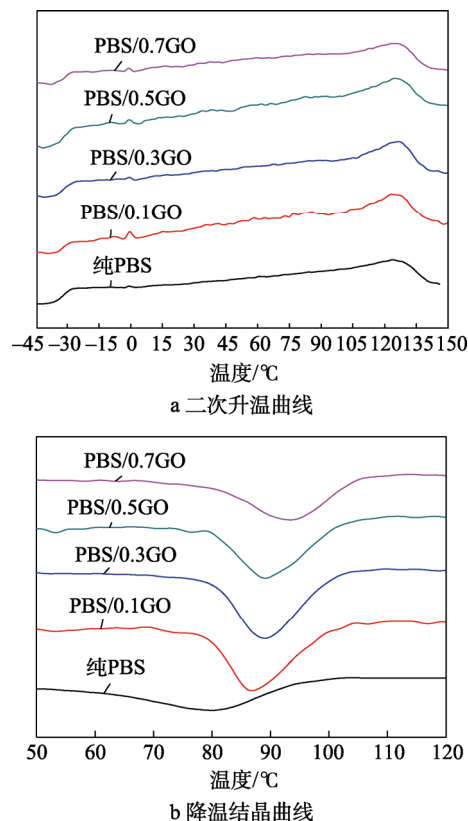


图5 PBS及PBS/GO复合材料的DSC曲线

Fig.5 The DSC curves of neat PBS and PBS/GO composites

2.5 PBS/GO 复合材料热稳定性分析

纳米填料的添加对聚合物性能的影响往往不是单一的,因此文中对PBS及PBS/GO复合材料的热稳

表 1 PBS 及 PBS/GO 复合材料 DSC 参数
Tab.1 DSC parameters for PBS and PBS/GO composites

样品	$t_g/^{\circ}\text{C}$	$t_c/^{\circ}\text{C}$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
PBS	-31.8	80.2	123.9	11.99	10.9
PBS/0.1GO	-32.0	86.8	124.7	8.39	7.6
PBS/0.3GO	-31.8	88.9	127.0	8.49	7.7
PBS/0.5GO	-31.5	89.2	125.5	8.67	7.9
PBS/0.7GO	-30.9	93.4	125.8	7.52	6.8

定性进行探究。不同GO质量分数的PBS/GO复合薄膜热稳定性参数见表2。可知，纯PBS和PBS/GO复合薄膜的失重曲线都只有1个失重台阶，均表现为一阶失重。由表2可知，与纯PBS相比，PBS/GO复合薄膜质量损失率在5%，10%，50%时的温度 $t_{5\%}$ ， $t_{10\%}$ ， $t_{50\%}$ 波动范围都在2℃以内，可理解为在误差范围内的波动，最快分解温度 t_D 也没有发生太大的影响。说明GO的加入并没有对PBS基体的热稳定性造成太大影响。

表 2 PBS 及 PBS/GO 复合薄膜的热重曲线参数
Tab.2 The parameters of TG curves of PBS and PBS/GO nanocomposites

样品	$t_{5\%}$	$t_{10\%}$	$t_{50\%}$	t_D
PBS	372	381	406	407
PBS/0.1GO	372	381	406	406
PBS/0.3GO	370	379	404	405
PBS/0.5GO	372	380	405	405
PBS/0.7GO	370	381	408	409

3 结语

由双十二烷基二甲基溴化铵修饰的氧化石墨烯可以稳定地分散在氯仿中，接枝的长链烷基使得氧化石墨烯的片层厚度有所增加。通过溶液共混法制备的PBS/GO复合薄膜，在GO质量分数为0.1%时复合薄膜的拉伸强度和断裂伸长率相较纯PBS分别提高了37%和25%左右；随着GO含量的继续增加，其拉伸强度和断裂伸长率都呈现出下降趋势。PBS/GO复合薄膜的热行为分析表明，GO的加入对复合材料的玻璃化转变温度没有明显的影响，熔融温度相较于纯PBS会略有提高；GO在复合材料结晶过程中，对PBS既起到诱导异相成核作用，又由于其位阻效应，造成PBS的结晶温度有所升高，结晶度则有所下降；GO对PBS的热稳定性影响甚微。

参考文献：

[1] 张昌辉, 赵霞. 聚丁二酸丁二醇酯合成研究的进展[J]. 聚酯工业, 2008, 21(2): 8—11.
ZHANG Chang-hui, ZHAO Xia. Advances in the Synthesis of Polybutylene Succinate[J]. Polyester Industry, 2008, 21(2): 8—11.

[2] GROSS R A, KALRA B. Biodegradable Polymers for the Environment[J]. Science, 2002(7): 803—807.

[3] WANG X W, ZHANG C A, WANG P L, et al. Enhanced Performance of Biodegradable Poly(Butylene Succinate)/Graphene Oxide Nanocomposites via in Situ Polymerization[J]. Langmuir, 2012, 28(18): 7091—7095.

[4] DU X C, WANG Y P, HUANG W B, et al. Rheology and Non-isothermal Crystallization Behaviors of Poly(Butylene Succinate)/Graphene Oxide Composites[J]. Colloid and Polymer Science, 2014(2): 389—400.

[5] COMPTON O C, AN Z, PUTZ K W, et al. Additive-free Hydrogelation of Graphene Oxide by Ultrasonication[J]. Carbon, 2012, 50(10): 3399—3406.

[6] BALANDIN A A, GHOSH S, BAO W Z, et al. Superior Thermal Conductivity of Single-layer Graphene[J]. Nano Letters, 2008, 8(3): 902—907.

[7] LEE C G, WEI X D, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008(18): 385—388.

[8] ZHANG L, SHI G. Preparation of Highly Conductive Graphene Hydrogels for Fabricating Supercapacitors with High Rate Capability[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2011, 115(34): 206—212.

[9] LIANG Y, WU D, FENG X, et al. Dispersion of Graphene Sheets in Organic Solvent Supported by Ionic Interactions[J]. Advanced Materials, 2009, 21(17): 1679—1683.

[10] XU Y X, BA H, LU G W, et al. Flexible Graphene Films via the Filtration of Water-soluble Noncovalent Functionalized Graphene Sheet[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008(3): 5856—5857.

[11] JEONG H K, LEE Y P, LAHAYE J W, et al. Evidence of Graphitic AB Stacking Order of Graphite Oxides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(4): 1362—1366.

[12] 张兴振. 增强增韧聚乳酸研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
ZHANG Xing-zhen. Study on Enhanced Toughening Polylactic Acid[D]. Chengdu: Sichuan University, 2007.

[13] WAN C Y, CHEN B Q. Reinforcement of Biodegradable Poly(Butylene Succinate) with Low Loadings of Graphene Oxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 127(6): 5094—5099.

[14] ZHANG L, LI Y F, WANG H H, et al. Strong and Ductile Poly(Lactic Acid) Nanocomposite Films Reinforced with Alkylated Graphene Nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2015(4): 538—546.

[15] CHEN Z K, YANG J P, NI Q Q, et al. Reinforcement of Epoxy Resins with Multi-walled Carbon Nanotubes for Enhancing Cryogenic Mechanical Properties[J]. Polymer, 2009, 50(19): 4753—4759.