

石墨烯纳米片改性 PBT 研究

宋波, 郑晓瑞, 孙宁

(江门职业技术学院, 江门 529090)

摘要: **目的** 采用石墨烯纳米片对聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 进行改性, 以提高其耐热性能和力学性能。**方法** 采用熔融共混法制备 PBT/石墨烯纳米片 (MLGN) 纳米复合材料, 通过 DSC、SEM、DMA、耐热性能及力学性能测试, 研究石墨烯纳米片对 PBT 性能的影响。**结果** 石墨烯纳米片具有明显的异相成核效果, 显著降低了 PBT 的结晶活化能, 加入质量分数为 1% 的石墨烯纳米片后, 结晶活化能降低了 66.2%, 加入 2% 后降低了 72.8%; 石墨烯纳米片与 PBT 分子链间具有较强的相互作用, 有利于提高 PBT 的结晶峰值温度、玻璃化转变温度、维卡软化温度和拉伸强度。当 MLGN 质量分数为 2% 时, 玻璃化转变温度提高了 1.7 °C, 维卡软化温度提高了 8.8 °C, 拉伸强度提高了 17% 左右。MLGN 的质量分数在 2% 以内对冲击强度没有影响。**结论** 石墨烯纳米片能明显改善 PBT 的耐热性能和力学性能。

关键词: PBT; 石墨烯纳米片; 力学性能; 维卡软化点

中图分类号: TB484 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0153-05

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.027

PBT Modified by Multilayer Graphene

SONG Bo, ZHENG Xiao-rui, SUN Ning
(Jiangmen Polytechnic, Jiangmen 529090, China)

ABSTRACT: The work aims to modify PBT with multilayer graphene to improve its heat resistance and mechanical property. PBT/multilayer graphene (MLGN) nanocomposites were prepared by melt blending method. The effects of multilayer graphene on the properties of PBT were studied by the tests of DSC, SEM, DMA, heat resistance and mechanical properties. MLGN had obvious heterogeneous nucleation effect, which significantly reduced the crystallization activation energy of PBT by 66.2% after adding 1% MLGN and by 72.8% after adding 2%. MLGN and PBT had strong interaction between the molecular chains, which was conducive to the improvement of peak temperature of crystallization, glass transition temperature, Vicat softening temperature and tensile strength. When the mass fraction of MLGN was 2%, the glass transition temperature increased by 1.7 °C, the Vicat softening temperature increased by 8.8 °C and the tensile strength increased by about 17%. There was no influence on impact strength when the mass fraction of MLGN was within 2%. MLGN can significantly improve the heat resistance and mechanical properties of PBT.

KEY WORDS: PBT; multilayer graphene; mechanical properties; Vicat softening point

近年来,作为后起之秀的聚酯类包装材料以其强大的竞争力和巨大的生命力正朝着广泛的应用方向发展,其产量名列五大包装材料的第 2 位^[1],其中聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的综合性能优异,且能满足 ISO 14000 的要求,具有十分广阔的应用前景。由于 PBT 存在诸如热变形温度低、力学性能并不突出等缺点,因此限制了其的应用领域^[2]。

石墨烯自问世以来,就以其优异的性能受到材料

学家的广泛关注,相较于其他维度的碳类纳米材料,加入具有高模量的石墨烯,可以显著改善聚合物的力学性能,聚合物基/石墨烯纳米复合材料是目前国际上的研究热点^[3-4]。石墨烯的制备工艺复杂,成本高,且石墨烯片与片之间存在较强的范德华力,很容易团聚,在聚合物中分散困难,共混时一般需要采用溶液共混或原位聚合法^[5]。相对来说,片层数为 5~10 层的石墨烯纳米片(又称多层石墨烯)制备成本较低,

收稿日期: 2017-12-27

作者简介: 宋波(1969—),男,博士,江门职业技术学院副教授,主要研究方向为高分子材料。

在聚合物中的分散相对容易。已有研究表明,石墨烯纳米片通过熔融共混制备的聚合物在性能方面仍得到了较好改善^[6-8]。由于熔融共混的方法工艺简便,有利于实现大规模生产,文中利用熔融共混法制备PBT/石墨烯纳米片复合材料,研究石墨烯纳米片对PBT性能的影响,对进一步的工业应用具有一定参考价值。

1 实验

1.1 主要原料

主要原料:对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),XY1120,扬州天行健化工有限公司;石墨烯纳米片(MLGN),6~10层,采用液相剥离法制备,厚度为3.4~7 nm,片层直径为50 μm ,江苏恒球石墨烯有限公司^[6]。

1.2 主要仪器与设备

主要仪器和设备:同向双螺杆挤出机,SJ-20,南京杰亚挤出装备有限公司;微型片材挤出生产线,SJ-20,哈尔滨哈普有限公司;差示扫描量热仪,DSC-60plus,日本岛津公司;动态热机械分析仪,DMA1,梅特勒-托利多公司;台式扫描电镜,SME3000B,韩国赛可公司;热变形维卡温度测定仪,HH-300S,东莞市道滘弘辉检测仪器设备厂;悬臂梁冲击试验机,JJ-20,长春智能仪器设备有限公司;万能材料试验机,CMT6001,深圳新三思公司。

1.3 试样制备

使用前先将PBT在100 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥2 h。将干燥后的PBT和MLGN按质量配比混合好,然后在双螺杆挤出机中造粒,温度控制在220~240 $^{\circ}\text{C}$,螺杆转速为80~100 r/min。粒料经真空干燥后,再在相同温度范围内通过微型片材挤出生产线制成片材,并裁成测试样条。

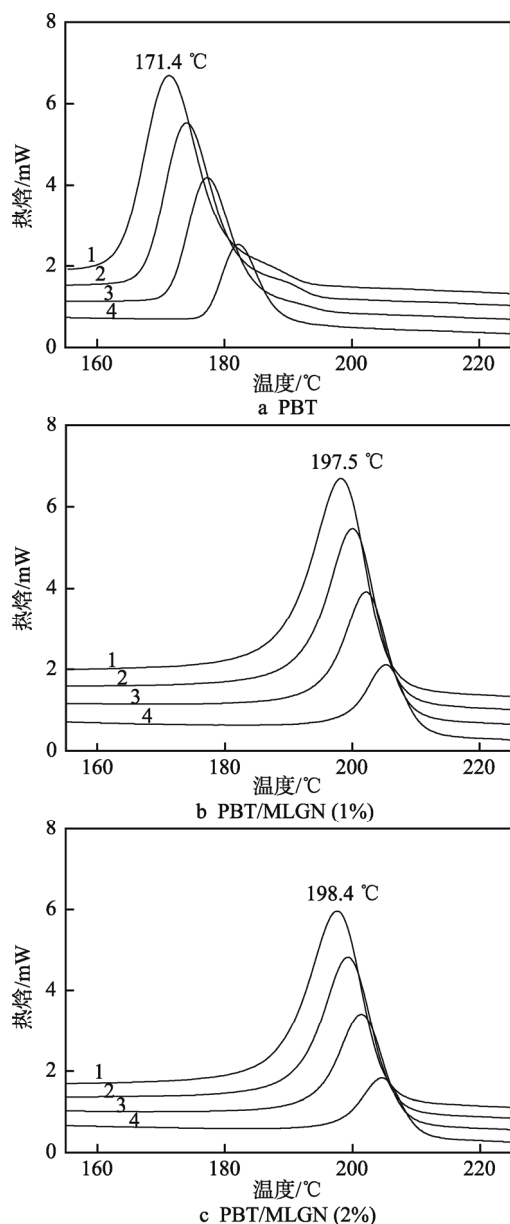
1.4 性能测试

结晶性能按GB/T 19466.3—2004^[9]进行测试。动态热力学性能分析:单悬臂梁,振动频率1 Hz,扫描温度为室温~125 $^{\circ}\text{C}$,升温速度为3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,试样尺寸为30 mm×5 mm×2 mm;维卡软化温度参照GB/T 1663—2000^[10],试样尺寸为10 mm×10 mm×4 mm,采用B120法测试,测试结果取2组平均值;拉伸强度按GB/T 1040.3—2008^[11]在室温下进行测试,试样为哑铃形,拉伸速率为50 mm/min,测试结果取5组平均值;悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843—2008^[12]在(23±2) $^{\circ}\text{C}$ 下进行测试,V形缺口,试样尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,缺口深度为1 mm,测试结果取10组平均值。

2 结果与讨论

2.1 结晶性能

研究聚合物材料的非等温结晶过程对实际生产有较好的指导意义。文中对PBT/MLGN复合材料进行了降温结晶过程的DSC研究。在不同冷却速度下,PBT/MLGN复合材料的DSC曲线见图1。从图1可以看到,纯PBT和复合材料的结晶峰温度 t_p 随着降温速率的增大都向低温方向移动,结晶峰变宽。这是因为当降温速率较小时,PBT分子链可以在较高的温度下有较长的活动时间来进行有规则的排列,从而在较窄的温度范围内完成结晶;当降温速率较大时,分



1.—20 K/min 2.—15 K/min 3.—10 K/min 4.—5 K/min

图1 在不同降温速率下温度对热焓的DSC曲线

Fig.1 Temperature vs. enthalpy DSC curves at different cooling rates

子链在高温下停留的时间过短, 来不及作规则排列, 对应的结晶热效应也只有在较低温度下才能呈现, 且需要在较宽的温度范围内达到结晶平衡。

对比 3 个图的曲线还可以看到, 在相同的降温速率下, PBT 结晶峰温度随着石墨烯纳米片含量的增加而提高。以降温速率 20 K/min 为例, 在 MLGN 质量分数为 1% 时提高了 24.1 °C; 在 MLGN 质量分数为 2 % 时提高了 25.0 °C, 这说明 MLGN 具有显著的异相成核作用, 这有利于材料的加工。

根据 Kissinger 公式: $\frac{d \ln(\phi / T_p^2)}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R}$ [13], 可

计算聚合物非等温结晶的活化能, 式中 ϕ 为降温速率 (K/min), ΔE 为结晶活化能。将图 1 的测试数据以 $(1/T_p)$ 对 $\ln(\phi / T_p^2)$ 作图并线性拟合得到图 2, 由图 2 中直线的斜率 $-\frac{\Delta E}{R}$ 计算出 ΔE , 纯 PBT 的结晶活化能为 -231.60 kJ/mol, 加入质量分数为 1% 的石墨烯纳米片后变成了 -384.96 kJ/mol, 加入质量分数为 2% 的石墨烯纳米片后变成了 -400.15 kJ/mol。这一结果表明, 石墨烯纳米片的加入显著降低了 PBT 的结晶活化能, 加入质量分数为 1% 的石墨烯纳米片后降低了 66.2%, 加入质量分数为 2% 的石墨烯纳米片后降低了 72.8%。

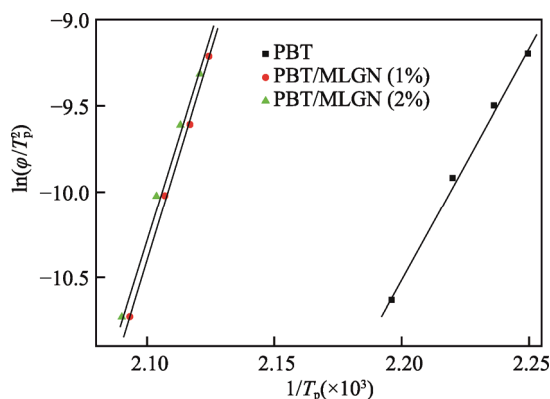


图 2 $1/T_p$ 对 $\ln(\phi / T_p^2)$ 的关系

Fig.2 Relationship of $1/T_p$ versus $\ln(\phi / T_p^2)$

MLGN 通过这一显著的异相成核作用, 进一步诱导聚合物在其表面结晶, 从而形成了较强的成核-结晶作用力 [14]。

2.2 SEM 分析

为了了解 MLGN 在 PBT 中的分散情况, 这里用扫描电镜对 PBT/石墨烯复合材料断面进行了观察 (见图 3)。SEM 图中未发现可见的石墨烯纳米片粒子, 其原因可能是石墨烯纳米片超强的结晶成核力使其为 PBT 晶片所包围, 在断裂时未发生剥离。这进一步说明, 石墨烯纳米片与 PBT 存在较强的结合力。

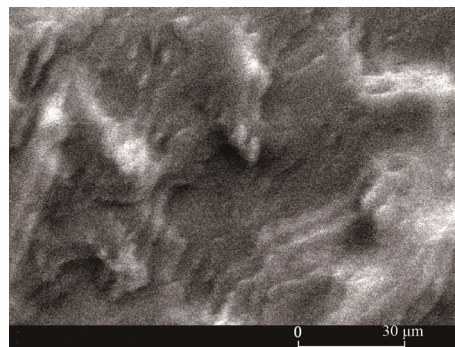


图 3 PBT/MLGN(2%)复合材料的扫描电镜照片
Fig.3 SEM photo of PBT/MLGN(2%) composite

2.3 动态热力学性能

PBT/MLGN 复合材料的动态热力学性能测试见图 4。从图 4 可看到, 随着 MLGN 用量的增加, 复合材料的储能模量 E' 得到明显提高。当 PBT 基体中加入质量分数为 1% 的 MLGN 时, 复合材料在室温 (25 °C) 下储能模量增加了 7.5%, 质量分数为 2% 时增加了 15.5%。 $\tan \delta$ 曲线反应了聚合物的分子运动随温度的变化, $\tan \delta$ 峰温度对应于聚合物的玻璃化转变温度。从图 4 中还可以看出, $\tan \delta$ 幅度随着石墨烯纳米片含量的增加而降低; $\tan \delta$ 峰温度随着石墨烯纳米片含量的增加而增大, 在 MLGN 质量分数为 1 % 时提高了 1.3 °C; 在质量分数为 2 % 时提高了 1.7 °C。这进一步表明, 石墨烯纳米片和 PBT 间存在较强的界面粘合力, 这种粘合力限制了 PBT 链段的运动, 提高了 PBT 的玻璃化转变温度 [8-15], 表现为 $\tan \delta$ 幅度的降低和 $\tan \delta$ 峰温度的增加。MLGN 对复合材料的动态力学性能影响明显。

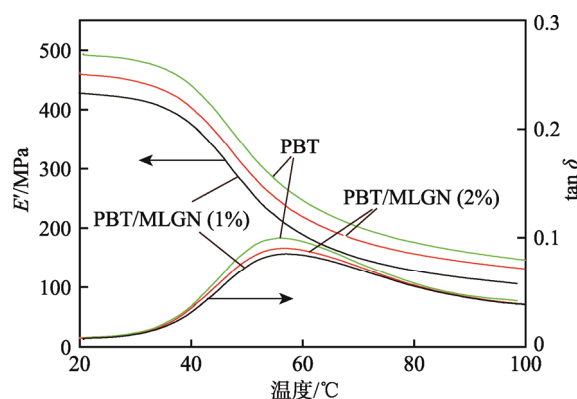


图 4 不同 MLGN 质量含量 PBT/MLGN 复合材料的 DMA 曲线

Fig.4 DMA curves of PBT/MLGN composites with different MLGN contents

2.4 耐热性能

维卡软化温度可以反映材料的耐热性能, PBT/MLGN 维卡软化温度随 MLGN 含量变化的曲线

见图5。从图5中可以看出,石墨烯纳米片的加入提高了复合材料的维卡软化温度,在MLGN质量分数为2%时提高了8.8℃,达到190.5℃,体现了石墨烯纳米片具有提高耐热性的作用,原因可能是MLGN与PBT间存在较强的界面粘结作用,限制了PBT链段的热运动,使PBT的耐热性能得到明显提高。

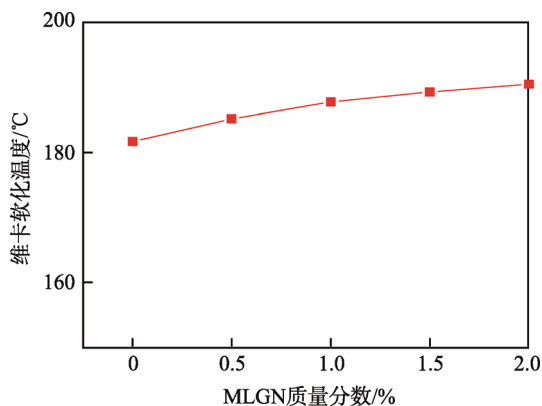


图5 PBT/MLGN维卡软化温度随MLGN含量变化的曲线
Fig.5 Curve of VST of PBT/MLGN composites changing with MLGN content

2.5 力学性能

PBT/MLGN复合材料代表性拉伸曲线见图6,可以看出,石墨烯纳米片的加入提高了复合材料的拉伸强度,断裂拉伸应变变化不大,弹性模量得到增加;在石墨烯纳米片的质量分数为2%时,拉伸强度增加了17%左右,体现了石墨烯纳米片的增刚、增强作用。其原因可能是石墨烯与PBT基本存在较强的界面粘合且石墨烯本身具有巨大的刚性,可以承担更大的载荷。

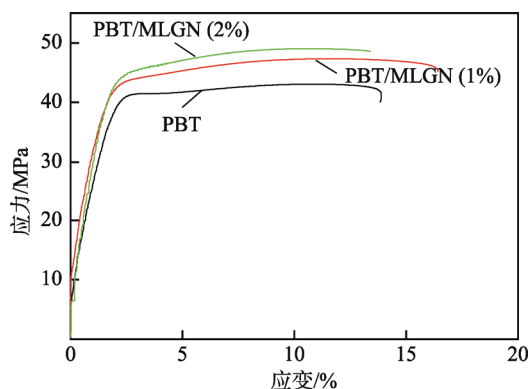


图6 不同MLGN含量PBT/MLGN复合材料的拉伸曲线
Fig.6 Tensile curves of PBT/MLGN composites with different MLGN contents

PBT/MLGN冲击强度随MLGN含量变化的曲线见图7,可以看出,复合材料的冲击强度在石墨烯纳米片质量分数为2%范围内变化不大,但超过2%则开始下降。其原因是石墨烯与PBT基体间存在较强的

界面粘合,有利于承担更大的载荷;另一方面,片状石墨烯不利于改变冲击强度。2种作用相反,表现为对冲击强度基本没有影响。在石墨烯纳米片含量较高时,冲击强度下降的原因与石墨烯纳米片含量较高时的团聚有关。

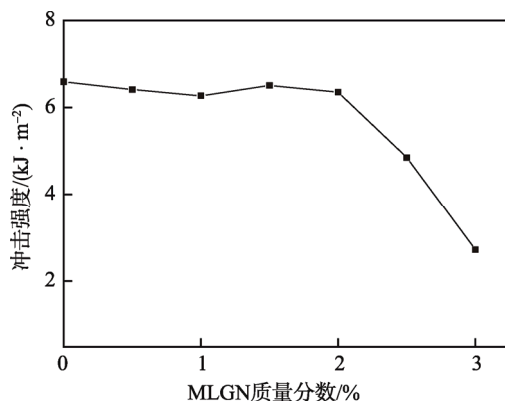


图7 PBT/MLGN冲击强度随MLGN含量变化的曲线
Fig.7 Curve of impact strength of PBT/MLGN composites changing with MLGN content

3 结语

MLGN具有较强的异相成核作用,显著降低了PBT的结晶活化能,加入质量分数为1%的石墨烯纳米片后降低了66.2%,加入质量分数为2%的石墨烯纳米片后降低了72.8%。MLGN与PBT间具有良好界面相容性和粘接力,能提高PBT的储能模量、玻璃化转变温度和维卡软化点温度。MLGN对PBT具有增强作用,在质量分数为2%时拉伸强度增加了17%左右,但对冲击强度基本没有影响。

参考文献:

- [1] 韩景平,王渝珠. 聚酯包装材料的新进展[J]. 株洲工业学院学报, 2000, 14(1): 12—14.
HAN Jing-ping, WANG Yu-zhu. New Progress of Polyester Packaging Materials[J]. Journal of Zhuzhou Institute of Technology, 2000, 14(1): 12—14.
- [2] 杨艳秋,孔玲佩,赵永仙,等. 热塑性聚酯改性的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 111—114.
YANG Yan-qiu, KONG Ling-pei, ZHAO Yong-xian, et al. Thermoplastic Polyester Research Progress of Modified[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9): 111—114.
- [3] GOMEZ-NAVARRO C, BURGHARD M, KERN K. Elastic Properties of Chemically Derived Single Graphene Sheets[J]. Nano Lett, 2008, 8(7): 2045—2049.
- [4] LEE C, WEI X, KYSAR J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321: 385—388.

- [5] 任秀艳, 曹春雷, 王宇明. 溶液共混法制备 PBT/石墨烯复合材料及其性能研究[J]. 中国塑料, 2016, 30(2): 20—23.
REN Xiu-yan, CAO Chun-lei, WANG Yu-ming. Studies on the Preparation of PBT/Graphene Composites by Solution Blend and Their Properties[J]. China Plastics, 2016, 30(2): 20—23.
- [6] 宋波. PP/多层石墨烯纳米复合材料性能研究[J]. 现代化工, 2015(10): 78—80.
SONG Bo. Properties of PP/grapheme Nanocomposites [J]. Modern Chemical Engineering, 2015 (10): 78—80.
- [7] 宋波. ABS/多层石墨烯纳米复合材料性能研究[J]. 化工新型材料, 2016(1): 211—212.
SONG Bo. Research on Property of ABS/graphene Nanocomposites[J]. New Chemical Materials, 2016(1): 211—212.
- [8] 宋波. 多层石墨烯对 PA6 改性的性能研究[J]. 现代塑料加工应用, 2017(4): 42—44.
SONG Bo. Study on the Properties of PA6 Modified by Multilayer Graphene[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2017(4): 42—44.
- [9] GB/T 19466.3—2004, 塑料差示扫描量热法(DSC)第3部分: 熔融和结晶温度及热焓的测定[S].
GB/T 19466.3—2004, Plastics-Differential Scanning Calorimetry (DSC)-Part 3: Determination of Melting and Crystallization Temperature and Enthalpy[S].
- [10] GB/T 1633—2000, 热塑性塑料维卡软化温度(VST)的测定[S].
GB/T 1633—2000, Thermoplastics-Determination of Vicat Softening Temperature (VST) [S].
- [11] GB/T 1040.3—2006, 塑料拉伸性能的测定第3部分: 薄膜和薄片的试验条件[S].
GB/T 1040.3—2006, Plastics - Determination of Tensile Properties-Part 3: Test Conditions for Films and Sheets[S].
- [12] GB/T 1843—2008, 塑料 悬臂梁冲击强度的测定[S].
GB/T 1843—2008, Plastics Determination of Izod Impact Strength[S].
- [13] KISSINGER H E. Variation of Peak Temperature with the Heating Rate Differential Thermal Analysis[J]. J Res Nat Bur Stand, 1956, 57: 217—221.
- [14] 潘龙, 刘一涛, 谢续明. 高性能石墨烯/聚合物纳米复合材料的研究进展——界面作用力的设计及其影响[J]. 高分子学报, 2014, 27(6): 724—736.
PAN Long, LIU Yi-tao, XIE Xu-ming. Research Progress of High Performance Graphene/Polymer Nanocomposites-Design of Interfacial Forces and Their Influences[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014, 27 (6): 724—736.
- [15] 薛东, 刘芹, 雷文, 等. 动态力学分析方法在塑木复合材料研究中的应用[J]. 高分子通报, 2013(7): 73—76.
XUE Dong, LIU Qin, LEI Wen, et al. Application of Dynamic Mechanical Analysis Method in the Research of Plastic-wood Composites [J]. Polymer Bulletin, 2013 (7): 73—76.