

氧化石墨烯/聚碳酸亚丙酯苯酐复合材料的制备及热稳定性能的研究

朱祺东 朱林华 颜慧琼 王向辉 石 佳 史载锋 陈秀琼
宋煌旺 章 超 林 强*

(海南师范大学化学与化工学院,海口 571158)

摘 要 采用机械球磨法快速合成了高活性的 Zn-Fe 双金属氰催化剂(DMC),继而在无溶剂的条件下催化氧化石墨烯(GO)、苯酐、CO₂ 和环氧丙烷(PO)原位聚合制备了 GO/聚碳酸亚丙酯苯酐(GO/PPCPA)复合材料。通过红外光谱、扫描电镜和 X 射线衍射对催化剂的结构和微观形貌进行了表征,并采用热重分析研究了复合材料的热稳定性能。结果表明:4-二甲氨基吡啶(DMAP)和 1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC)羧基活化剂对 GO/PPCPA 复合材料的热稳定性能有较大的影响,当 GO/DMAP/EDC 的质量比为 1:1:1 时,复合材料表现出最佳的热稳定性,失重为 5% 的热解温度($T_{5\%}$)、失重为 50% 的热解温度($T_{50\%}$)和最大分解温度(T_{max})分别为 118.8、349.3 和 361.6℃,相比 PPCPA 分别提高了 23.7、54.1 和 49.5℃。

关键词 Zn-Fe 双金属氰催化剂,氧化石墨烯,聚碳酸亚丙酯苯酐,球磨法,原位聚合法

Research on preparation and thermal stability of graphene oxide/poly (propylene carbonate phthalate) composite

Zhu Qidong Zhu Linhua Yan Huiqiong Wang Xianghui Shi Jia Shi Zaifeng
Chen Xiuqiong Song Huangwang Zhang Chao Lin Qiang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158)

Abstract Highly active Zn-Fe double metal cyanide catalyst (DMC) was rapidly synthesized by ball milling. Graphene oxide/poly (propylene carbonate phthalate) (GO/PPCPA) composite was synthesized by in-situ polymerization with graphene oxide (GO), phthalic anhydride, CO₂ and propylene oxide (PO) in the solvent-free. The structure and morphology of DMC were characterized by infrared (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Additionally, the thermal stability property of GO/PPCPA was also evaluated by thermal gravimetric analysis (TGA). The results showed that DMAP and EDC as the carboxyl activators had the significant influence on the thermal stability of GO/PPCPA. When the mass ratio of GO/DMAP/EDC was 1:1:1, the composites exhibited the highest thermal stability. The mass loss temperature at 5%, 50% and the maximum of decomposition rate were respectively 118.8, 349.3 and 361.6℃, which increased 23.7, 54.1 and 49.5℃ in comparison with pure PPCPA.

Key words Zn-Fe double metal cyanide catalyst, graphene oxide, poly (propylene carbonate phthalate), ball milling, in-situ polymerization

自 1969 年 Inoue 等开创性地利用温室气体 CO₂ 和环氧丙烷共聚制备脂肪族聚碳酸亚丙酯 (PPC),有效地利用 CO₂ 制备 PPC 已成为近年来研究的热点^[1]。PPC 是一种对环境友好的可生物降解材料,具有广阔的应用前景^[2]。但是在实际应用

中,由于 PPC 的分子柔性,其热性能和力学性能相对较差,因此在 CO₂ 与环氧丙烷的开环共聚反应中通常通过引入第三单体苯酐来提高 PPC 的热稳定性、拉伸强度和玻璃化转变温度等性能^[3],进而扩展其应用范围。

基金项目:海南省应用技术研发与示范推广专项(ZDXM2015064);海南省研究生创新科研课题(Hys 2015-45)

作者简介:朱祺东(1989-),男,硕士,主要从事有机合成方面的研究。

联系人:林强,教授,博士研究生导师。

氧化石墨烯(GO)是一种石墨烯衍生物,具有非常诱人的性质。GO表面和边缘存在大量含氧官能团,因此GO能以单片层结构稳定地分散在水和部分极性有机溶剂中^[4]。GO具有良好的片层阻隔效应,可以用来改善复合材料的热稳定性能^[5-6]。在聚合物中引入GO可以显著地提高复合材料的玻璃化转变温度^[6]、力学^[7]和热稳定性^[6]等性能,这主要是由于添加GO后聚合物的链段运动受到限制引起的。Ramanathan等^[6]向聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中加入少量的GO使GO/PMMA复合材料的热稳定性能显著提高。Bao等^[7]制备了GO/聚乙烯醇(PVA)复合材料,GO使PVA的力学性能和热稳定性能得到大大的改善。第三单体可以使PPC主链结构发生改变,聚合物的热性能加强,为了更进一步有效地改善聚合物的热稳定性能,向体系中引入GO。GO表面的羟基不仅能与聚碳酸亚丙酯苯酞(PPCPA)的端位羧基结合形成片层阻隔效应,更能与其表面的羟基形成氢键作用。此协同作用致使聚合物的热稳定性能大大提高。

本研究在无溶剂条件下使用机械球磨法合成Zn-Fe双金属氰催化剂^[8],催化CO₂、苯酞和环氧丙烷(PO)发生开环聚合反应,在其聚合体系中引入GO合成GO/PPCPA复合材料,并研究了GO对聚合物PPCPA热稳定性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

环氧丙烷(AR),国药集团化学试剂有限公司,使用前经CaH₂回流48h后,置于4A分子筛中备用;CO₂(99.9%),海口美盛药业加工有限公司;氯化锌(AR)、30% H₂O₂,广州化学试剂厂;铁氰化钾(AR),福晨化学试剂厂;4-二甲氨基吡啶、1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐、苯酞(AR)、石墨粉(99.95%,325目),阿拉丁试剂有限公司;氯仿、硫酸、盐酸等,均为分析纯。

行星式球磨机(PM 0.4L型),南京驰顺科技发展有限公司;高压釜(GS-0.25型),山东威海化工机械有限公司;红外光谱仪(FT-IR, Nicolet 6700型),美国 Thermo Scientific 公司;扫描电子显微镜(SEM, JSM-7100F型),日本电子株式会社;X射线衍射仪(XRD, D8 Advance型),德国布鲁克公司;核磁共振波谱仪(400MHz),瑞士 Bruker 公司;热重分析仪(TG/DTG, Netzsch-STA 449 F3型),德国耐驰公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Zn-Fe 双金属氰催化剂(Zn-Fe DMC)的制备

称取1.68g K₃Fe(CN)₆和6.82g ZnCl₂以及适量的辅助液叔丁醇加入到球磨罐中,在球磨罐中放置1个20mm、10个10mm和15个6mm的刚球。在50Hz条件下机械球磨1h后,产物用去离子水和叔丁醇混合溶液(1:1,体积比)洗涤,浆液离心25min,重复洗涤、沉淀2次,收集沉淀置于55℃的真干干燥至恒重,研磨后用于表征和催化聚合反应。

1.2.2 GO/PPCPA 复合材料的制备

GO按照文献[9]采用“密闭氧化法”合成,经冷冻干燥得到GO。称取0.5g GO和50mL PO置于圆底烧瓶中搅拌超声数小时形成单分散的GO/PO分散液。在100℃下将高压釜加热3h,冷却至室温后,加入0.5g DMC催化剂和15.6g苯酞且密封高压釜。通入CO₂置换釜内的空气,放出CO₂接近零时用循环泵抽真空,避免空气进入,反复3次,最后一次采用抽真空的方式将50mL分散液注入釜内并迅速关闭进液口和抽气口。通入CO₂使釜内压力达到5MPa,设定温度为60℃,转速为700r/min下发生聚合反应,48h后终止反应,产物溶于氯仿后搅拌约15min,依次用5%盐酸溶液和去离子水洗涤,分离,旋蒸,得到产物GO/PPCPA-1,将产物称重和表征。其它条件不变,再加入0.5g DMAP得到产物GO/PPCPA-2,其它条件不变,同时加入等量的GO、DMAP和EDC各0.5g最终得到GO/PPCPA-3。

2 结果与讨论

2.1 DMC 的 FT-IR 分析

图1为Zn-Fe DMC催化剂的FT-IR谱图。由图可知,K₃Fe(CN)₆中的CN迁移到2104cm⁻¹。CN移到更高的频率,证实了已报道的CN⁻分别充当σ-给予体将电子输送给Fe³⁺和π-给予体螯合Zn²⁺,从而提升了ν_(CN)的价值^[10]。Fe—CN的弯曲振动吸收峰出现在600~450cm⁻¹,由于辅助液叔丁醇的存在,在3581cm⁻¹处的吸收峰为羟基振动吸收峰,2987cm⁻¹是C—H振动吸收峰,491cm⁻¹是Fe—CN吸收峰,在Zn²⁺与C≡N的配位络合作用下使得C≡N键被削弱,在Zn²⁺-CN-Fe³⁺单元中形成C=N键,在1614cm⁻¹处出现一个对称伸缩振动吸收峰。

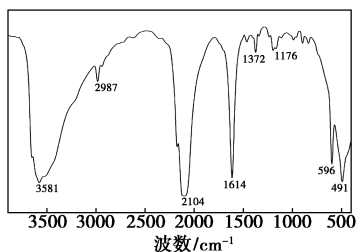


图 1 Zn-Fe DMC 催化剂的 FT-IR 谱图

2.2 DMC 的 SEM 分析

图 2 是 Zn-Fe DMC 催化剂的 SEM 图片。由图可知,DMC 催化剂经过机械球磨都达到纳米级且呈现不规则形态,出现了较明显的吸附团聚现象。在球磨过程中,强烈的机械碰撞和剪切作用,诱使催化剂出现大量的孪晶、位错、层错等晶体缺陷,使催化剂粒子得到较好地粉碎,粒子尺寸减小达到纳米级小颗粒,并产生大量的悬键和不饱和键。同时,催化剂的表面积和表面活性位点也显著增加,出现了不饱和的多活性中心,它容易与周围其他催化粒子相互结合而趋于稳定^[8]。

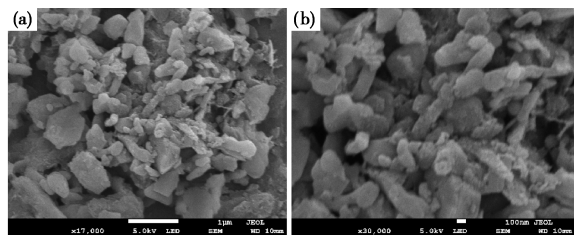


图 2 不同分辨率下 Zn-Fe DMC 催化剂的 SEM 图

[(a) $\times 17000$; (b) $\times 30000$]

2.3 XRD 分析

图 3 为 Zn-Fe DMC 催化剂的 XRD 谱图。由图可知,通过机械球磨制备的催化剂是非结晶态的。在 $2\theta = 13.5 \sim 17.5^\circ$ 之间未显示任何尖锐的峰线,只有在 17.9° 和 23.4° 处出现微弱的峰,表明其结构已趋于无定形状态。催化剂的结晶度越低,其催化效率越高^[8]。原因是由于催化剂的非结晶程度增加,可使环氧丙烷单体更容易渗透至催化剂结构中,促使其开环聚合^[11]。

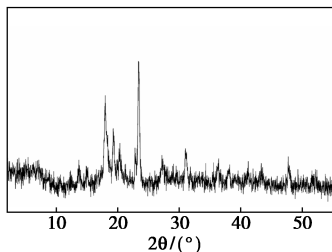


图 3 Zn-Fe DMC 催化剂的 XRD 谱图

2.4 GO/PPCPA 复合材料的 FT-IR 分析

图 4 为 GO、PPCPA 及 GO/PPCPA 复合材料的 FT-IR 谱图。从图 4 曲线 e 可以看出, 3420cm^{-1} 处为 OH 的伸缩振动吸收峰; 1737cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 的特征吸收峰; 1393cm^{-1} 的吸收峰可归为 $\text{C}-\text{OH}$ 的特征峰; 1062cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{O}$ 的特征吸收峰。从图 4 曲线 a 可以看出, 羰基的伸缩振动、碳氧单键的不对称伸缩振动和对称伸缩振动的吸收峰分别为 1734 、 1257 和 1062cm^{-1} , 1568cm^{-1} 处为苯环的伸缩振动吸收峰, 碳氢的伸缩振动吸收峰在 2979cm^{-1} , 羟基的特征吸收峰出现在 3449cm^{-1} 。从图 4 曲线 b—d 可以看出, GO/PPCPA-1、GO/PPCPA-2 和 GO/PPCPA-3 的羰基振动吸收峰移动到 1720 、 1728 和 1716cm^{-1} , 相比纯 PPCPA 中羰基的吸收峰波数分别红移了 14 、 6 和 18cm^{-1} , 羟基的特征吸收峰变宽且分别蓝移到 3510 、 3506 和 352cm^{-1} , 这可能是由于 GO 表面的羟基与 PPCPA 末端的羟基复合过程形成氢键作用引起的; 其复合材料的其他特征吸收峰明显增强。

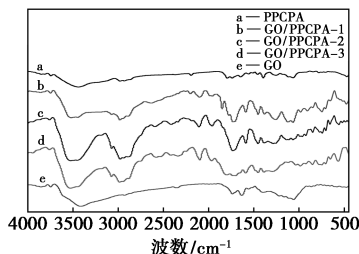


图 4 GO、PPCPA 和 GO/PPCPA 复合材料的 FT-IR 谱图

2.5 GO/PPCPA 复合材料的 TG/DTG 分析

PPCPA 的热分解主要遵循“解拉链”式降解反应和无规则断链而转变为低聚物, 高温更容易发生无规则断链反应。GO、PPCPA 和 GO/PPCPA 复合材料的 TG/DTG 曲线如图 5 所示。由图可知, 纯 PPCPA 主要有两个失重阶段。在起始部分 $80 \sim 135^\circ\text{C}$ 有一个小小的降解平台, 主要是由于吸附水的脱除引起的, 当失重为 5% 和 20% 时, PPCPA 的热解温度分别为 95.1 和 173.3°C ; 在 $191 \sim 365^\circ\text{C}$ 失重阶段热解的幅度很大, 失重为 50% 的热解温度 ($T_{50\%}$) 是 295.2°C ; 最大分解温度 ($T_{\max}$) 为 312.1°C , 这主要是由于聚合物的无规则断裂和解拉链式降解反应引起的。由图 5 可知, GO/PPCPA-1 的热稳定性能明显提高, 失重为 5% 的热解温度 ($T_{5\%}$) 和 $T_{50\%}$ 分别达到 150.7 和 334.7°C , 比纯 PPCPA 热稳定性分别提高了 55.6 和 39.5°C , $T_{\max}$

达到了 349.5℃,比 PPCPA 显著提高了 37.4℃。GO 显著提高了 PPCPA 的热稳定性主要是由于 GO 片层的导热性较差且有一定的热稳定性,受热能保持二维层状结构从而起到热阻隔和物质阻隔的作用,以及对 PPCPA 大分子链段运动的束缚作用^[12],同时 GO 表面的羟基与 PPCPA 末端的羟基形成了氢键,抑制了其解拉链式反应,提高了它的热解温度。当加入 DMAP 和 GO 后进一步提高了 GO/PPCPA-2 的热稳定性,其 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 比纯 PPCPA 分别提高了 23.7、45.3 和 44.1℃, $T_{\max}$ 达到 356.2℃。由于 DMAP 是一种较好的羧基活化剂,二甲氨基的给电子作用使吡啶环上的电子密度增加,其环上的氮原子活性增强能够使聚合物的端位羧基活化,使其更好地与 GO 表面的羟基缩合,进而加强了 GO 的片层阻隔效应和对聚合物大分子链段运动的束缚,从而提高了复合材料的热稳定性。当 GO、DMAP 和 EDC 同时加入,且其质量比为 1:1:1 时,GO/PPCPA-3 的热稳定性能最佳,其 $T_{5\%}$ 、 $T_{50\%}$ 和 $T_{\max}$ 比纯 PPCPA 分别提高了 23.7、54.1 和 49.5℃,分别达到了 118.8、349.3 和 361.6℃。这主要原因是 EDC 是活性较高的缩合脱水剂,与 DMAP 羧基活化剂一起进行联合缩合反应,进一步促进了 GO 表面的羟基与聚合物的羧基反应,加强了片层阻隔效应,大大抑制了聚合物的解拉链式分解。因此其热稳定性显著增加。

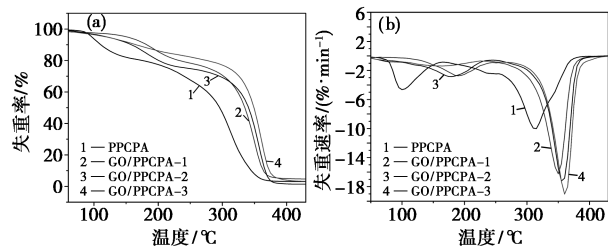


图 5 PPCPA 和 GO/PPCPA 复合材料的 TG(a)和 DTG(b)曲线图

3 结论

采用一种绿色的机械球磨法制备了 Zn-Fe DMC 催化剂。SEM 和 XRD 测试结果表明,DMC 结构达到纳米级别,在催化 CO_2 、苯酞和 PO 发生开环聚合反应中,TG/DTG 分析表明聚合反应体系中引入 GO 使 GO/PPCPA-1 的热稳定性能明显提高,其 $T_{\max}$ 为 349.5℃;当加入 GO 和羧基活化剂 DMAP 时,GO/PPCPA-2 的热稳定性更进一步地提高, $T_{\max}$ 达到 356.2℃;当 GO、DMAP 和脱水剂

EDC 三者一起加入,且其质量比为 1:1:1 时,GO/PPCPA-3 复合材料的热稳定性最佳,其 $T_{\max}$ 达到 361.6℃。结果表明,通过原位聚合法制备的 GO/PPCPA 复合材料可以有效地提高 PPCPA 的热稳定性能,从而为 PPCPA 的有效开发应用提供了新的途径。

参考文献

- [1] Inoue S, Kitamura K, Tsuruta T. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide[J]. J Polym Sci Part B, 1969, 7(4): 287-292.
- [2] Iwao O. Aspects of carbon dioxide utilization[J]. Catal Today, 2006, 115(1/4): 33-52.
- [3] 黄可龙, 吴弘, 刘素琴, 等. 二氧化碳/环氧丙烷/马来酸酐的三元共聚反应[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(1): 32-35.
- [4] Kim J, Cote L J, Huang J. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide[J]. Accounts of Chemical Research, 2012, 45(8): 1356-1364.
- [5] Paul D R, Robeson L M. Polymer nanotechnology nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49(15): 3187-4204.
- [6] Ramanathan T, Abdala A A, Stankovich S, et al. Functionalized graphene sheets for polymer nanocomposites[J]. Nat Nanotechnol, 2008, 3(6): 327-331.
- [7] Bao C L, Guo Y Q, Song L, et al. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism[J]. J Mater Chem, 2011, 21(26): 13942-13950.
- [8] Zhang W Y, Lu L B, Cheng Y, et al. Clean and rapid synthesis of double metal cyanide complexes using mechanochemistry[J]. Green Chem, 2011, 13(10): 2701-2703.
- [9] Bao C L, Song L, Xing W Y, et al. Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending[J]. J Mater Chem, 2012, 22(13): 6088-6096.
- [10] Dharman M M, Ahn J Y, Lee M K, et al. Moderate route for the utilization of CO_2 -microwave induced copolymerization with cyclohexene oxide using highly efficient double metal cyanide complex catalysts based on $\text{Zn}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ [J]. Green Chem, 2008, 10(6): 678-684.
- [11] Beldon P J, Fabian L, Stein R S, et al. Rapid room-temperature synthesis of zeolitic imidazolate frameworks by using mechanochemistry[J]. Angew Chem Int Ed, 2010, 49(50): 9640-9643.
- [12] Bian J, Wei X W, Gong S J, et al. Improving the thermal and mechanical properties of poly(propylene carbonate) by incorporating functionalized graphite oxide[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 123(5): 2743-2752.

收稿日期: 2016-09-30

修稿日期: 2016-11-14