



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110628144 B

(45) 授权公告日 2021.11.12

(21) 申请号 201810642028.3

C08F 212/32 (2006.01)

(22) 申请日 2018.06.21

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105985480 A, 2016.10.05

申请公布号 CN 110628144 A

CN 105985601 A, 2016.10.05

(43) 申请公布日 2019.12.31

US 2012302683 A1, 2012.11.29

(73) 专利权人 天津大学

审查员 芦玮

地址 300072 天津市南开区卫津路92号

(72) 发明人 郑俊萍 赵丹 朱光达

(74) 专利代理机构 天津创智天诚知识产权代理

事务所(普通合伙) 12214

代理人 王秀奎

(51) Int. Cl.

C08L 25/08 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08F 212/08 (2006.01)

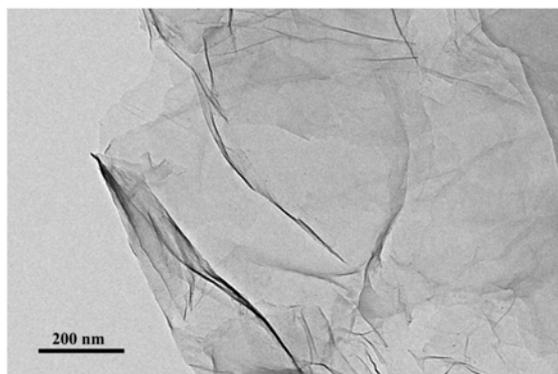
权利要求书2页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,以第二单体2-乙烯基萘作为辅助共聚单体在共聚物基体中引入稠环,两单体通过悬浮聚合方式进行共聚得到共聚物。采用溶液共混的方法制备聚苯乙烯/2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,之后将共聚产物提取后热压成型。本发明以苯乙烯为基材,采用溶液共混的方法制备纳米复合材料,在共聚物基体中引入第二单体,将一定量共聚物溶解于三氯甲烷中与还原氧化石墨烯进行复合,较纯聚苯乙烯树脂,玻璃化转变温度得到大幅度提高,此方法成功地改善了还原氧化石墨烯与聚合物基体的结合力,解决了聚苯乙烯在使用温度方面的问题。



1. 聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料的玻璃化温度为116-120℃;

所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料以苯乙烯为第一单体,2-乙烯基萘为第二单体进行共聚,第二单体作为辅助共聚单体引入稠环,共聚后得到稠环共聚物,带大 $\pi$ 键的还原氧化石墨烯与所述稠环共聚物之间具有 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,限制稠环共聚物分子链的运动;

所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料通过悬浮聚合制得,在悬浮聚合体系中,水相与油相的体积比为(1.5-8.5):1,所述油相由苯乙烯和2-乙烯基萘两种单体组成,苯乙烯的用量为油相质量的70-90wt%,2-乙烯基萘的用量为两种单体质量之和的10-30wt%,所述水相由水和分散剂组成,其中分散剂的用量为所述两种单体质量之和的5-15wt%,还原氧化石墨烯的用量为所述油相质量的0.5-4wt%;

所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料按照以下步骤制备,

步骤1,将分散剂加入水中搅拌至分散剂完全溶解,再加入将苯乙烯和2-乙烯基萘混匀,同时加入引发剂共聚,共聚温度在引发剂的引发温度之上,共聚在保护气体气氛中进行,共聚后得到苯乙烯-2-乙烯基萘共聚物,其中所述引发剂的用量为两种单体质量之和的0.8-1.8wt%,所述分散剂的用量为两种单体质量之和的5-15wt%;

步骤2,将步骤1制备得到的共聚物溶解于三氯甲烷中,制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液,将还原氧化石墨烯加到三氯甲烷中,超声分散后,制得浓度为2mg/mL的还原氧化石墨烯分散液,随后将还原氧化石墨烯分散液加入到聚合物溶液中;所述还原氧化石墨烯的用量为两种单体质量之和的0.5-4wt%,持续搅拌20-40min得到共聚混合体系;

步骤3,将步骤2所得的共聚混合体系中的复合物析出,过滤并洗涤,烘干后得到复合材料。

2. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述步骤2中的还原氧化石墨烯是由氧化石墨烯经由热还原法、维生素C还原法或氢碘酸还原法还原得到,所述氧化石墨烯是由石墨经由Hummers法、Brodie法或Staudenmaier法氧化得到。

3. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述分散剂为聚乙烯醇、羟基磷酸钙、羟乙基纤维素或磷酸三钙。

4. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述引发剂为偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、过氧化苯甲酰或过氧化二碳酸二(2-乙基)己酯。

5. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述保护气体为氮气、氦气或氩气。

6. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述水相与油相的体积比为6;苯乙烯的用量为油相质量的80wt%,2-乙烯基萘的用量为油相质量的20wt%。

7. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,所述步骤1的共聚温度为85-90℃,共聚时间为4-5小时。

8. 如权利要求1所述的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,其特征在于,

将所述步骤3得到的复合材料用热压成型机热压成型,热压条件是:压力5-10MPa,温度170-200℃,时间10-20min。

9. 聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,将分散剂加入水中搅拌至分散剂完全溶解,再加入将苯乙烯和2-乙烯基萘混匀,同时加入引发剂共聚,共聚温度在引发剂的引发温度之上,共聚在保护气体气氛中进行,共聚后得到苯乙烯-2-乙烯基萘共聚物,其中所述引发剂的用量为两种单体质量之和的0.8-1.8wt%,所述分散剂的用量为两种单体质量之和的5-15wt%;

步骤2,将步骤1制备得到的共聚物溶解于三氯甲烷中,制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液,将还原氧化石墨烯加到三氯甲烷中,超声分散后,制得浓度为2mg/mL的还原氧化石墨烯分散液,随后将还原氧化石墨烯分散液加入到聚合物溶液中;所述还原氧化石墨烯的用量为两种单体质量之和的0.5-4wt%,持续搅拌20-40min得到共聚混合体系;

步骤3,将步骤2所得的共聚混合体系中的复合物析出,过滤并洗涤,烘干后得到复合材料。

10. 2-乙烯基萘和还原氧化石墨烯在协同提高苯乙烯基聚合物玻璃化温度上的应用,其特征在于,2-乙烯基萘和苯乙烯共聚后得到稠环共聚物,带大 $\pi$ 键的还原氧化石墨烯与上述稠环共聚物之间具有 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,限制稠环共聚物分子链的运动。

## 聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料技术领域,特别是涉及一种聚苯乙烯(PS)-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料及其制备方法,以PS为基体,在聚合物基体中引入稠环,填充还原氧化石墨烯来制备PS基纳米复合材料。

### 背景技术

[0002] PS是一种无色透明的热塑性塑料。PS树脂无毒,无臭,为似玻璃状脆性材料,其制品具有极高的透明度,透光率可达90%以上,电绝缘性能好,易着色,加工流动性好,刚性好及耐化学腐蚀性好。PS易加工成型,强度较高,并具有透明、廉价、刚性、绝缘、印刷性好等优点。可广泛用于轻工市场,日用装潢,照明指示和包装等方面。在电气方面更是良好的绝缘材料和隔热保温材料,可以制作各种仪表外壳、灯罩、光化学仪器零件、透明薄膜、电容器介质层等。

[0003] PS的不足之处在于耐热性差及不耐沸水等,这严重限制了PS更广泛的应用,一般的改善方法是加入热性能好的纳米填料,如碳纳米管,碳纤维,石墨烯等,以增强PS基复合材料的机械强度。由于纳米填料本身与聚合物基体的结合性差,通常需要对其进行有机改性后才能使用,这使得PS基纳米复合材料的制备工艺更加复杂,制备过程更加冗长,同时改性剂的添加也可能影响PS基纳米复合材料的性能。这些副作用对于工业化生产而言,会在很大程度上增加经济成本。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有技术中存在的技术缺陷,而提供一种聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料及其制备方法,在不对纳米填料进行有机改性的前提下,获得性能优异的复合材料。基于还原氧化石墨烯表面存在大 $\pi$ 键,用带稠环的单体2-乙烯基萘和苯乙烯共聚,实现在共聚物基体中引入共轭稠环,加入还原氧化石墨烯纳米填充物进行聚合,制备优异性能的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料。

[0005] 为实现本发明的目的所采用的技术方案是:

[0006] 本发明的聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料,所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料的玻璃化温度为116-120℃;

[0007] 所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料以苯乙烯为第一单体,2-乙烯基萘为第二单体进行共聚,第二单体作为辅助共聚单体引入稠环,共聚后得到稠环共聚物,带大 $\pi$ 键的还原氧化石墨烯与所述稠环共聚物之间具有 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,限制稠环共聚物分子链的运动;

[0008] 所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料通过悬浮聚合制得,在悬浮聚合体系中,水相与油相的体积比为(1.5-8.5):1,所述油相由苯乙烯和2-乙烯基萘两种单体组成,苯乙烯的用量为油相质量的70-90wt%,2-乙烯基萘的用量为两种单体质量和的

10-30wt%，所述水相由水和分散剂组成，其中分散剂的用量为所述两种单体质量之和的5-15wt%，还原氧化石墨烯的用量为所述油相质量的0.5-4wt%；

[0009] 所述聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料按照以下步骤制备，

[0010] 步骤1，将分散剂加入水中搅拌至分散剂完全溶解，再加入将苯乙烯和2-乙烯基萘混匀，同时加入引发剂共聚，共聚温度在引发剂的引发温度之上，共聚在保护气体气氛中进行，共聚后得到苯乙烯-2-乙烯基萘共聚物，其中所述引发剂的用量为两种单体质量之和的0.8-1.8wt%，所述分散剂的用量为两种单体质量之和的5-15wt%。

[0011] 步骤2，将步骤1制备得到的共聚物溶解于三氯甲烷中，制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液，将还原氧化石墨烯加到三氯甲烷中，超声分散后，制得浓度为2mg/mL的还原氧化石墨烯分散液，随后将还原氧化石墨烯分散液加入到聚合物溶液中；所述还原氧化石墨烯的用量优选为两种单体质量之和的0.5-4wt%，持续搅拌20-40min得到共聚混合体系。

[0012] 步骤3，将步骤2所得的共聚混合体系中的复合物析出，过滤并洗涤，烘干后得到复合材料。

[0013] 在上述技术方案中，所述步骤2中的还原氧化石墨烯是由氧化石墨烯经由热还原法、维生素C还原法或氢碘酸还原法还原得到。

[0014] 在上述技术方案中，所述氧化石墨烯是由石墨经由Hummers法、Brodie法或Staudenmaier法氧化得到。

[0015] 在上述技术方案中，所述分散剂为聚乙烯醇、羟基磷酸钙(HAP)、羟乙基纤维素(HEC)或磷酸三钙，优选为聚乙烯醇；所述引发剂为偶氮二异丁腈(AIBN)、偶氮二异庚腈(ABVN)、过氧化苯甲酰(BPO)或过氧化二碳酸二(2-乙基)己酯(EHP)，优选偶氮二异丁腈或过氧化苯甲酰；所述保护气体为氮气、氦气或氩气，优选为氮气。

[0016] 在上述技术方案中，所述水相与油相的体积比优选为6；苯乙烯的用量优选为油相质量的80wt%，2-乙烯基萘的用量优选为油相质量的20wt%。

[0017] 在上述技术方案中，所述步骤1的共聚温度为85-90℃，共聚时间为4-5小时。

[0018] 在上述技术方案中，将所述步骤3得到的复合材料用热压成型机热压成型，热压条件是：压力5-10MPa，温度170-200℃，时间10-20min，优选的压力为10MPa，温度为200℃，时间为15min。

[0019] 本发明的另一方面，聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料的制备方法，包括以下步骤：

[0020] 步骤1，将分散剂加入水中搅拌至分散剂完全溶解，再加入将苯乙烯和2-乙烯基萘混匀，同时加入引发剂共聚，共聚温度在引发剂的引发温度之上，共聚在保护气体气氛中进行，共聚后得到苯乙烯-2-乙烯基萘共聚物，其中所述引发剂的用量为两种单体质量之和的0.8-1.8wt%，所述分散剂的用量为两种单体质量之和的5-15wt%。

[0021] 步骤2，将步骤1制备得到的共聚物溶解于三氯甲烷中，制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液，将还原氧化石墨烯加到三氯甲烷中，超声分散后，制得浓度为2mg/mL的还原氧化石墨烯分散液，随后将还原氧化石墨烯分散液加入到聚合物溶液中；所述还原氧化石墨烯的用量优选为两种单体质量之和的0.5-4wt%，持续搅拌20-40min得到共聚混合体系。

[0022] 步骤3，将步骤2所得的共聚混合体系中的复合物析出，过滤并洗涤，烘干后得到复合材料。

[0023] 本发明的另一方面,2-乙炔基萘和还原氧化石墨烯在协同提高苯乙烯基聚合物玻璃化温度上的应用,2-乙炔基萘和苯乙烯共聚后得到稠环共聚物,带大 $\pi$ 键的还原氧化石墨烯与所述稠环共聚物之间具有 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,限制稠环共聚物分子链的运动。

[0024] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0025] 本发明技术方案选用带稠环的单体2-乙炔基萘和苯乙烯共聚,在基体中引入可以与还原氧化石墨烯形成 $\pi$ - $\pi$ 作用的共轭稠环,通过还原氧化石墨烯与共聚物基体的 $\pi$ - $\pi$ 非共价相互作用增强界面结合力。本发明的技术方案经过溶液共混法制备复合材料,较纯PS树脂,玻璃化转变温度得到大幅度提高,成功地改善了还原氧化石墨烯和与聚合物基体的界面结合力。

## 附图说明

[0026] 图1为实施例1中GO的透射形貌图。

[0027] 图2为实施例1中RGO的透射形貌图。

[0028] 图3为实施例1石墨粉、GO与RGO的XRD图。

[0029] 图4为实施例1中PSNP的核磁谱图。

[0030] 图5为对比例1中PSNP粘附还原氧化石墨烯的热失重曲线。

[0031] 图6为实施例1和对比例3中复合材料的玻璃化转变温度随氧化石墨烯添加量的变化曲线图。

## 具体实施方式

[0032] 以下结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0033] 实施例1

[0034] (1) 制备采用改进的Hummers法制备氧化石墨烯(GO)

[0035] 将6g石墨粉(325目)、3g硝酸钠置于1L的烧杯中,在冰浴条件下,缓缓加入180mL浓硫酸,搅拌40min,再缓慢加入30g高锰酸钾,继续在冰浴条件下搅拌2h。将上述混合物转移至35℃水浴锅中,持续搅拌2h,随后逐滴缓慢添加150mL去离子水,滴加完成后将烧杯转移至98℃水浴锅中,继续搅拌10min,随后将烧杯取出,边搅拌边缓慢添加500mL去离子水,再加入一定量双氧水,混合物体系变为亮黄色,反应结束。溶液静置沉降,用1wt%的盐酸水溶液洗涤三次后用去离子水反复洗涤离心,将产物置于60℃真空烘箱中干燥24h,取出保存在干燥密封袋中。

[0036] (2) 采用化学还原法制备还原氧化石墨烯(RGO):

[0037] 采用热还原法还原氧化石墨烯,将干燥的氧化石墨烯样品在氩气氛下于1050℃加热5min,即可获得还原氧化石墨烯(RGO)。

[0038] (3) 采用悬浮聚合的方法制备聚苯乙烯与2-乙炔基萘的共聚物(PSNP):

[0039] 向三口瓶中加入60mL蒸馏水和1g聚乙烯醇,升温至60℃,并以200rpm持续搅拌。待聚乙烯醇完全溶解后,滴加2-3滴0.1wt%亚甲基蓝水溶液,随后添加含有引发剂的单体混合液(0.1g过氧化苯甲酰、8g苯乙烯与2g的2-乙炔基萘),调节搅拌速度为500rpm,迅速升温至85~90℃,保温反应4h,随后升温至90~95℃继续反应30min。反应结束后,取出反应液静

置,过滤并多次用去离子水洗涤产物,随后烘干、研磨、过筛并保存,得到聚苯乙烯与2-乙烯基萘的共聚物即稠环共聚物,记为PSNP。

[0040] (4) 采用溶液共混的方法制备聚苯乙烯-2-乙烯基萘-还原氧化石墨烯复合材料(RGO/PSNP):

[0041] 将一定量共聚物溶PSNP解于三氯甲烷中,制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液备用。将RGO加到三氯甲烷中(浓度为2mg/mL),超声分散30min。随后将还原氧化石墨烯分散液加入到聚合物溶液中,调节RGO含量为PSNP质量的0.5、1.0、2.0与4.0wt%,持续搅拌30min。随后边搅拌边缓慢加入大量的冰甲醇,停止搅拌并将溶液置于4℃下12h。随后真空抽滤产物,并用冰甲醇多次洗涤,室温真空烘干并保存。产物记为RGO/PSNP。

[0042] 对比例1

[0043] 为表征共聚物分子链与RGO间的相互作用力,检测共聚物在RGO上的粘附量,制备用于热失重测试的试样:将PSNP添加到三氯甲烷中,制备聚合物溶液(30mg/20mL)备用,将30mg RGO添加到120mL三氯甲烷中,超声分散30min,随后将RGO分散液加入到聚合物溶液中,搅拌30min。搅拌完成后,真空抽滤混合液,得到被聚合物粘附的RGO,在真空烘箱中烘干并保存,记为RGO-1。

[0044] 对比例2

[0045] 采用悬浮聚合的方法制备聚苯乙烯:向三口瓶中加入60mL蒸馏水和1g聚乙烯醇,升温至60℃,并以200rpm持续搅拌。待聚乙烯醇完全溶解后,滴加2-3滴0.1wt%亚甲基蓝水溶液,随后添加含有引发剂的单体混合液(0.1g过氧化苯甲酰与10g苯乙烯),调节搅拌速度为500rpm,迅速升温至85~90℃,保温反应4h,随后升温至90~95℃继续反应30min。反应结束后,取出反应液静置,过滤并多次用去离子水洗涤产物,随后烘干、研磨、过筛并保存,记为PS。

[0046] 对比例3

[0047] 用溶液共混的方法制备还原氧化石墨烯/聚苯乙烯复合材料:将一定量PS溶解于三氯甲烷中,制得浓度为0.1mg/mL的聚合物溶液备用。将RGO加到三氯甲烷中(浓度为2mg/mL),超声分散30min。随后将RGO分散液加入到聚合物溶液中,调节RGO含量为PS质量的0.5、1.0、2.0与4.0wt%,持续搅拌30min。随后边搅拌边缓慢加入大量的冰甲醇,停止搅拌并将溶液置于4℃下12h。随后真空抽滤产物,并用冰甲醇多次洗涤,室温真空烘干并保存。产物记为RGO/PS。

[0048] 由图1可知,G0的表面存在褶皱和弯曲的现象,由图2可知,RGO片层表面褶皱程度明显降低,表面更平整光滑,出现这种现象的原因在于G0表面存在羧基、羟基、环氧基等大量的含氧官能团,这些含氧官能团使得氧化石墨烯处于热力学不稳定状态,出现褶皱有利于降低表面能量,而RGO由于在热还原过程中,表面存在的含氧官能团在高温下被除去,因此RGO相对于G0显示出了相对平整和光滑的表面。

[0049] 由图3可知,石墨粉在 $2\theta = 26.5^\circ$ 附近出现了典型的(002)特征衍射峰,G0则在 $2\theta = 11.1^\circ$ 附近出现了一个明显的特征峰,根据布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ ,可知 $\theta$ 的减小说明石墨片层间距 $d$ 增大,计算可知片层间距由0.34nm增大至0.77nm,片层间距的增大可归因于在氧化的过程中石墨片层表面引入羧基、羟基、环氧基等含氧官能团,从而使得片层间距增大。而RGO并未出现任何明显的特征峰,说明片层有序排列的结构被破坏,在热还原的过程中,

GO表面的羧基、羟基、环氧基等含氧官能团转化为气体将片层撑开,制得了单层或者少层数的RG0,其堆叠有序结构消失,因此XRD图谱里无特征峰出现。

[0050] 由图4的PSNP的核磁谱图可证明成功合成了聚苯乙烯-2-乙烯基萘的共聚物。

[0051] 由图5的RG0、PSNP和共聚物粘附RG0的热失重曲线可知,RG0表面粘附了大量的聚合物。

[0052] 图6为实施例1和对比例3复合材料的玻璃化转变温度随RG0添加量的变化曲线图,玻璃化温度的数据列于表1中。可见在聚合物基体中引入了稠环可以极大程度上提高PS的玻璃化转变温度,约30℃。随着RG0添加量的增加,复合材料的玻璃化转变温度逐渐升高,说明RG0的添加会使得聚合物链段运动受到限制,从而使得玻璃化转变温度升高。

[0053] 表1复合材料的玻璃化温度数据

	聚合物基体	RG0 添加量 (wt%)	玻璃化温度/°C
	PS	0	83.17
	PS	1	90.07
	PS	2	90.69
	PS	3	92.45
[0054]	PS	4	97.49
	PSNP	0	115.4
	PSNP	1	117.85
	PSNP	2	118.63
	PSNP	3	118.7
	PSNP	4	119.79

[0055] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出的是,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

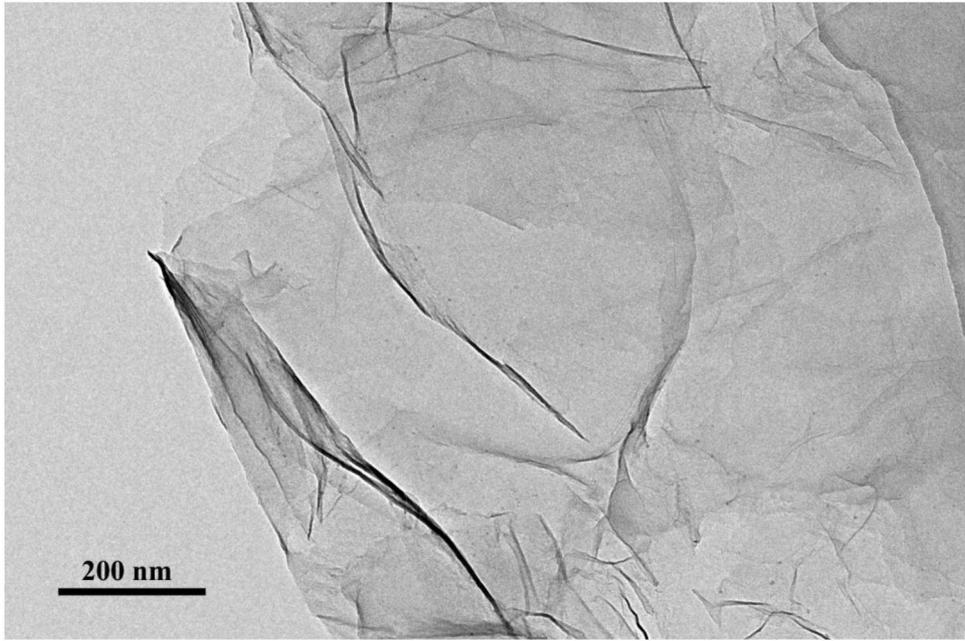


图1

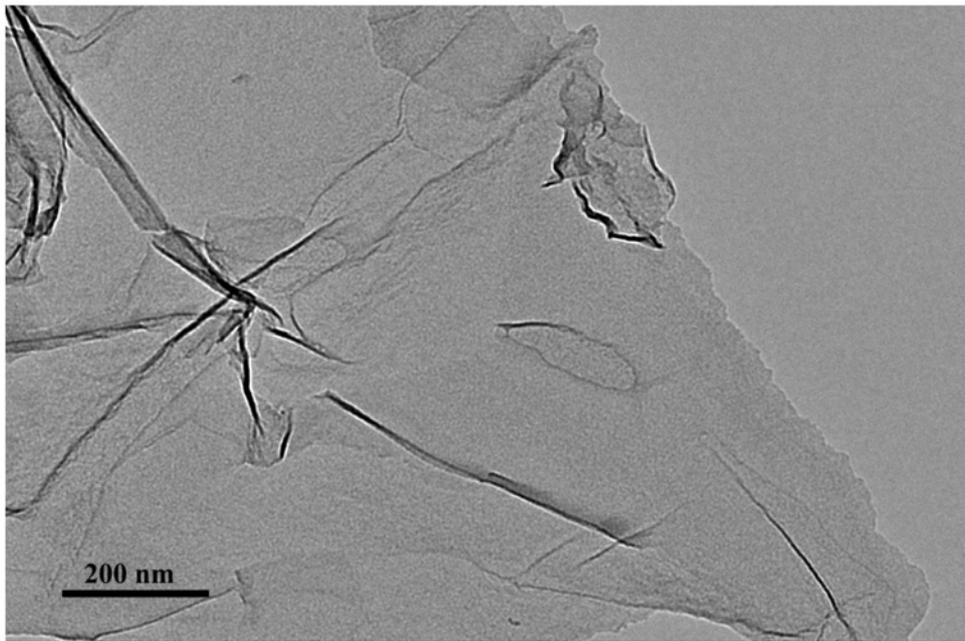


图2

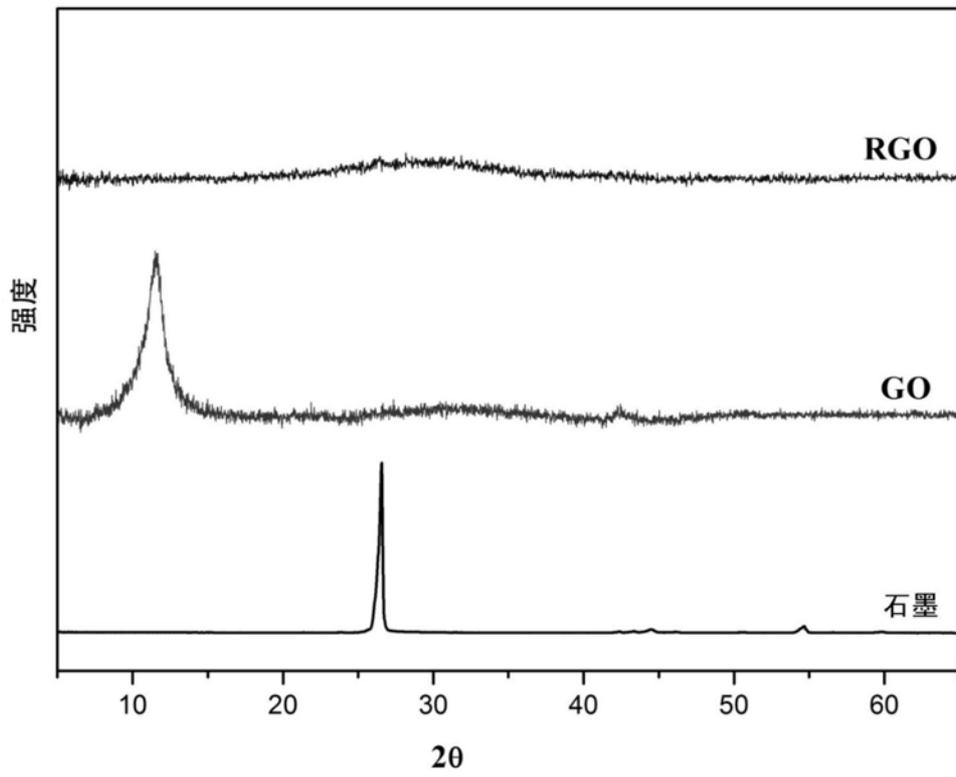


图3

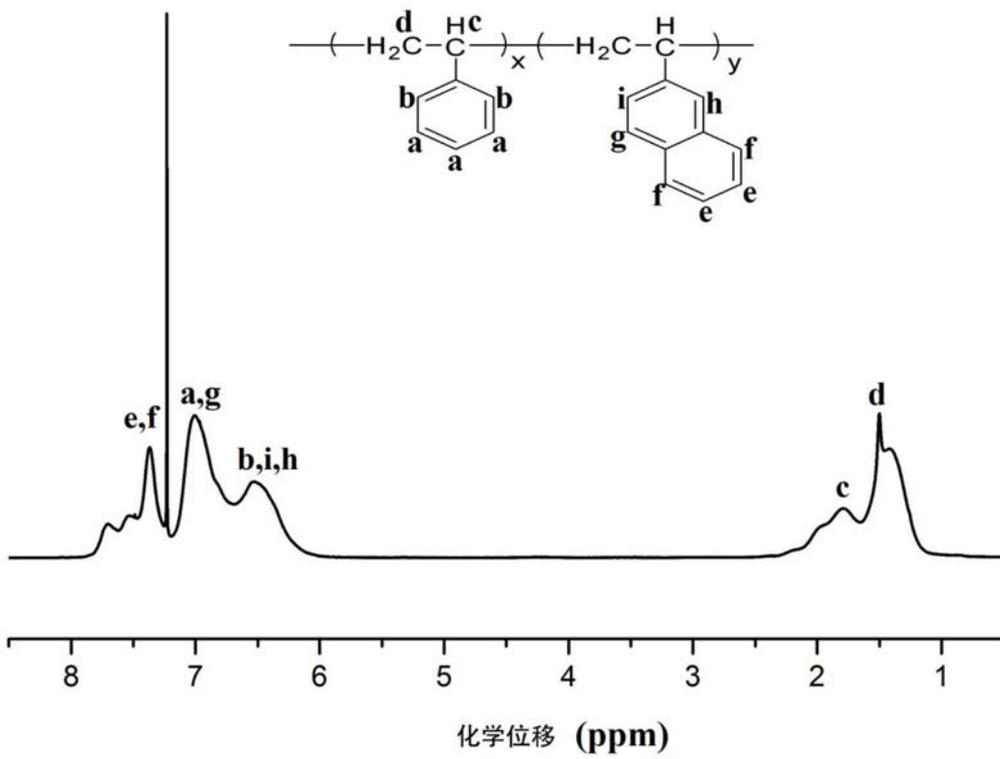


图4

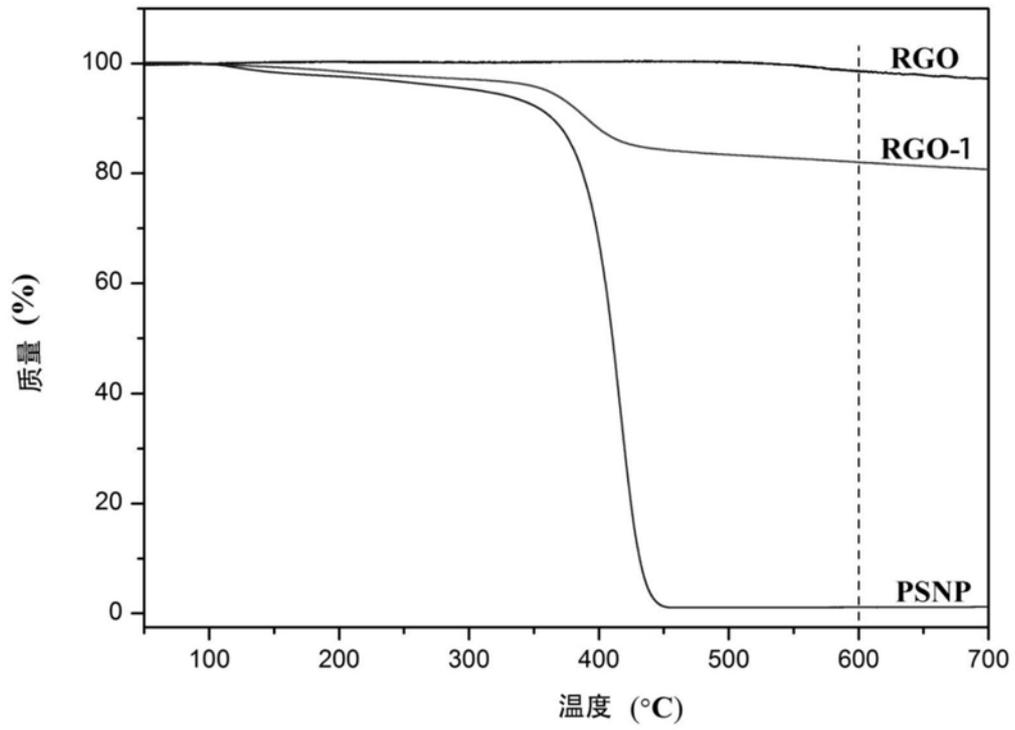


图5

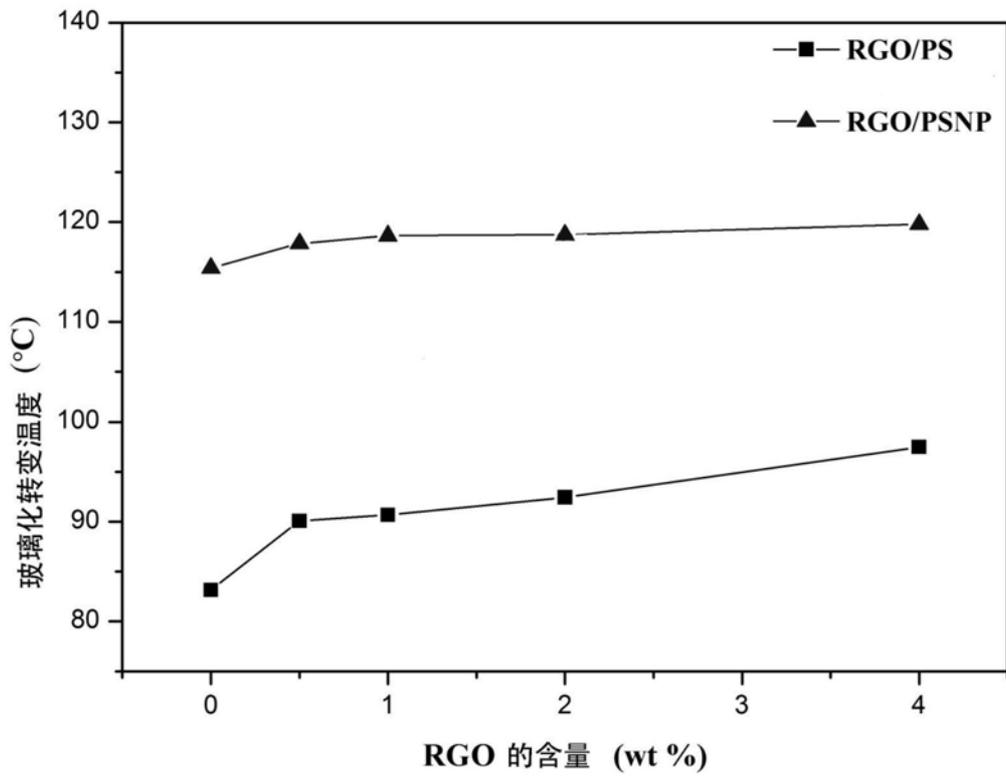


图6