



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102633957 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 201210104388. 0

(22) 申请日 2012. 04. 11

(73) 专利权人 上海交通大学  
地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 王佳良 史子兴 印杰

(74) 专利代理机构 上海新天专利代理有限公司  
31213

代理人 胡红芳

(51) Int. Cl.

C08F 292/00 (2006. 01)

C08F 220/14 (2006. 01)

C01B 31/04 (2006. 01)

C08L 51/10 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102040714 A, 2011. 05. 04, 说明书实施例

6.

CN 102040714 A, 2011. 05. 04, 说明书实施例

6.

Nikhil A. Koratkar 等. “Graphene Nanoribbon Composites”. 《ACS Nano》. 2010, 第 4 卷 (第 12 期), 第 7415 - 7420 页.

Nikhil A. Koratkar 等. “Graphene Nanoribbon Composites”. 《ACS Nano》. 2010, 第 4 卷 (第 12 期), 第 7415 - 7420 页.

审查员 陈启宏

权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法,包括:通过氧化法纵向切开多壁碳纳米管制备石墨烯纳米带,并分散于 N, N- 二甲基甲酰胺得到石墨烯纳米带分散液,然后加入甲基丙烯酸甲酯和偶氮二异丁腈加热反应后,将产物倒入甲醇中,依次经过离心、洗涤和真空干燥处理得到石墨烯增强聚甲基丙烯酸甲酯复合物。本发明合成的含 0. 5% 聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的聚甲基丙烯酸甲酯复合物,拉伸强度比聚甲基丙烯酸甲酯本体高出 78. 5%,杨氏模量提高了 111%,复合材料的力学性能得到了显著提高。

1. 一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

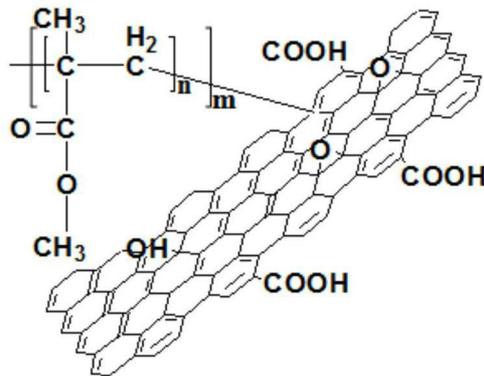
(1)采用氧化法纵向切开多壁碳纳米管,制备石墨烯纳米带;将得到的石墨烯纳米带加入到N,N-二甲基甲酰胺中,超声分散,得到均一稳定的石墨烯纳米带分散液;

(2)向反应器中加入所述石墨烯纳米带分散液、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈进行加热反应后,将产物倒入甲醇中,依次经过离心分离、洗涤和真空干燥处理得到所述聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带;

所述的氧化法是指:在70~80℃下,在反应器中加入50ml浓硫酸、8.0g高锰酸钾和2.0g多壁碳纳米管,机械搅拌反应1~2h。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的甲基丙烯酸甲酯和偶氮二异丁腈的质量比为200:1,其中石墨烯纳米带占聚甲基丙烯酸甲酯本体的质量百分比含量为0.5~2%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的结构式为:



其中:n为聚合度,其取值范围200~500,m为接枝率,取值范围10~50/500个碳原子。

## 一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及的是一种纳米复合材料的制备方法,具体是一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带 (PMMA-GNR) 的制备方法。

### 背景技术

[0002] 碳纳米管是由单层或多层石墨平面卷曲而成的无缝中空的纳米级管状结构。近年来,由于优异的热性能、电性能和机械性能而倍受关注,成为科学研究的热点。其中,基于碳纳米管超高的拉伸强度、杨氏模量和极低的密度,制备碳纳米管聚合物复合物以提高材料的机械性能,是一种切实可行的方法。目前,多种碳纳米管复合材料已成功制备,并应用在各个领域。但是碳纳米管表面光滑,缺少官能团,使其不能很好地分散在溶剂及聚合物中,且与基体的界面作用力差,在受到外力作用时会产生滑移,不利于外力的传递和转移。采用物理化学的方法,对碳纳米管表面进行修饰改性,成为一种有效的解决问题的方法,很好地改善了复合材料的机械强度。此外,由于碳纳米管只有外表面能与聚合物基体接触产生作用力,这极大地限制了碳纳米管对聚合物的增强效果。近期,采用氧化法纵向切开碳纳米管制备石墨烯纳米带,可以极大地提高其比表面积。但是制得的石墨烯纳米带由于表面缺少特殊官能团,同样面临着界面作用力较差的问题。

[0003] 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 具有良好的透明性和优异的机械强度,在交通运输、医疗卫生及建筑领域得到了广泛的应用,本申请采用自由基聚合将聚甲基丙烯酸甲酯接枝到石墨烯纳米带上,共混添加在聚甲基丙烯酸甲酯聚合物基体中,极大地提高了聚甲基丙烯酸甲酯的拉伸强度和杨氏模量,为聚甲基丙烯酸甲酯在高性能复合材料方面的应用赋予了潜在的价值。

[0004] 经过对现有技术的检索发现, Tour 课题组在 Graphene nanoribbon composites, ACSNANO, 2010, 4, 7415-7420 文献中首次利用氧化法制备的石墨烯纳米带增强环氧树脂复合材料。但是该方法并未解决石墨烯纳米带与聚合物界面作用力差的问题。

### 发明内容

[0005] 本发明针对现有方法存在的上述不足,提供了一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法,进一步提高了聚甲基丙烯酸甲酯聚合物的机械性能,由于制备方法操作简单,易于操作,具有规模化生产的条件。本发明的技术方案如下:

[0006] 一种聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 采用氧化法纵向切开多壁碳纳米管,制备石墨烯纳米带;将得到的石墨烯纳米带加入到 N,N-二甲基甲酰胺中,超声分散,得到均一稳定的石墨烯纳米带分散液。

[0008] (2) 向反应器中加入所述石墨烯纳米带分散液、甲基丙烯酸甲酯、偶氮二异丁腈进行加温反应后,将产物倒入甲醇中,依次经过离心分离、洗涤和真空干燥处理得到所述聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带。

[0009] 所述的氧化法是指:在 70~80°C 下,在反应器中加入 50ml 浓硫酸、8.0g 高锰酸钾

和 2.0g 多壁碳纳米管,机械搅拌反应 1 ~ 2h。

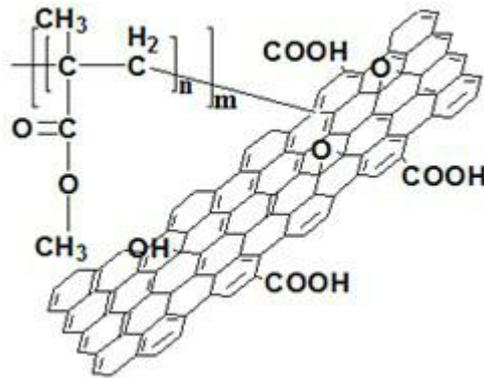
[0010] 所述的甲基丙烯酸甲酯和偶氮二异丁腈的质量比为 200 :1,其中石墨烯纳米带占聚甲基丙烯酸甲酯本体的质量百分比含量为 0.5 ~ 2%。

[0011] 所述的加温搅拌是指:在 70 ~ 90 °C 下进行磁力搅拌。

[0012] 所述的氮气保护处理是指:在氮气保护环境下反应 12 ~ 48 h。

[0013] 所述聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的结构式为:

[0014]



[0015] 其中:n 为聚合度,其取值范围 200 ~ 500, m 为接枝率,取值范围 10 ~ 50/500 个碳原子。

[0016] 本发明具有如下优点:采用本方法制备的聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带对聚合物基体具有显著的增强效果,可广泛应用于多种基体树脂。

#### 附图说明

[0017] 图 1 是实施例 1 产物的红外光谱图;

[0018] 其中:PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 1 中聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的红外光谱图;

[0019] 图 2 是实施例 1 产物的热重分析曲线图;

[0020] 其中:PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 1 中聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线;

[0021] 图 3 是实施例 2 产物的热重分析曲线图;

[0022] PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 2 中聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线;

[0023] 图 4 是实施例 3 产物的热重分析曲线图;

[0024] PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 3 聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线;

[0025] 图 5 是实施例 4 热重分析示意图;

[0026] PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 4 聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线;

[0027] 图 6 是聚甲基丙烯酸甲酯的单体及聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带增强聚甲基丙烯酸甲酯的复合物的机械性能分析曲线。

### 具体实施方式

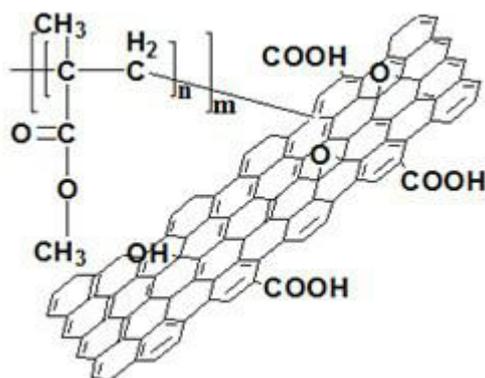
[0028] 下面,用实施例来进一步说明本发明内容,但本发明的保护范围并不仅限于实施例。对本领域的技术人员在不背离本发明精神和保护范围的情况下做出的其它的变化和修改,仍包括在本发明保护范围之内。

#### [0029] 实施例 1

[0030] 在 100 ml 三口烧瓶中,加入 50ml 浓硫酸,8.0g 高锰酸钾,2.0g 多壁碳纳米管,70℃ 下机械搅拌反应 1h;称量 15mg 反应得到的固体粉末,溶于 30ml N,N-二甲基甲酰胺,再加入 30 ml 聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带分散液(0.5 mg/ml),氮气保护,超声分散 2 h,然后加入 3.0 g 甲基丙烯酸甲酯,0.0246 g 偶氮二异丁腈,磁力搅拌,80 °C 加热反应 48 h。反应结束后,将产物倒入 300 ml 甲醇中,有黑色沉淀产生。离心分离,留取下层沉淀,用甲醇多次洗涤后将产物于真空烘箱中 50 °C 烘干,得到黑色粉末状固体,即为目标产物聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带。

[0031] 本实施例制备所得的聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带,其结构式为:

[0032]



[0033] 其中 :n 为聚合度,其取值范围 200 ~ 500, m 为接枝率,取值范围 10 ~ 50/500 个碳原子。

[0034] 图 1 为聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带 (PMMA-GNR) 和石墨烯纳米带 (GNR) 的红外谱图。PMMA-GNR 的红外谱图中,2928  $\text{cm}^{-1}$  和 2855  $\text{cm}^{-1}$  出现了代表 C-H 键的峰,证明了聚甲基丙烯酸甲酯分子接枝到石墨烯纳米带上。

[0035] 图 2 为聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带 (PMMA-GNR) 和石墨烯纳米带 (GNR) 的热重分析曲线图。聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带的热重分析曲线中,在 600 °C 的失重达到 56%。这些都证明了接枝反应的成功。

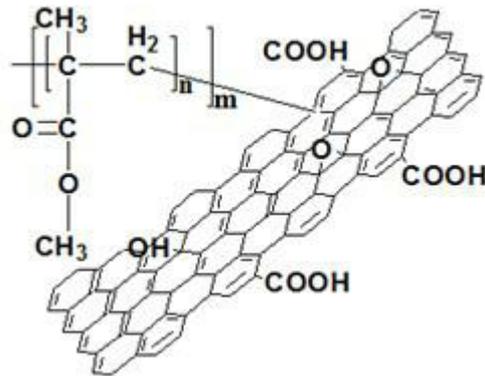
#### [0036] 实施例 2

[0037] 在 100 ml 三口烧瓶中,加入 50ml 浓硫酸,8.0g 高锰酸钾,2.0g 多壁碳纳米管,70℃ 下机械搅拌反应 1h;称量 15mg 反应得到的固体粉末,溶于 30ml N,N-二甲基甲酰胺,再加入 30 ml 聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带分散液(0.5 mg/ml),氮气保护,超声分散 2 h,然后加入 2.25 g 甲基丙烯酸甲酯,0.0185 g 偶氮二异丁腈,磁力搅拌,80 °C 加热反应 48 h。反应结束后,将产物倒入 300 ml 甲醇中,有黑色沉淀产生。离心分离,留取下层沉淀,用甲醇多次洗涤后将产物于真空烘箱中 50 °C 烘干,得到黑色粉末状固体,即为目标产物聚甲基

丙烯酸改性石墨烯纳米带。

[0038] 本实施例制备所得的聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带,其结构式为:

[0039]



[0040] 其中:n为聚合度,其取值范围200~500,m为接枝率,取值范围10~50/500个碳原子。

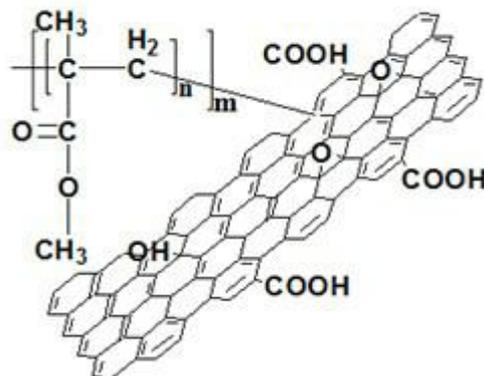
[0041] 图3是实施例2产物的热重分析曲线图;PMMA-GNR和GNR分别是实施例2中聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线。

[0042] 实施例3

[0043] 在100 ml三口烧瓶中,加入50ml浓硫酸,8.0g高锰酸钾,2.0g多壁碳纳米管,70℃下机械搅拌反应1h;称量15mg反应得到的固体粉末,溶于30ml N,N-二甲基甲酰胺,再加入30ml聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带分散液(0.5 mg/ml),氮气保护,超声分散2 h,然后加入1.5 g甲基丙烯酸甲酯,0.0123 g偶氮二异丁腈,磁力搅拌,80℃加热反应48 h。反应结束后,将产物倒入300 ml甲醇中,有黑色沉淀产生。离心分离,留取下层沉淀,用甲醇多次洗涤后将产物于真空烘箱中50℃烘干,得到黑色粉末状固体,即为目标产物聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带。

[0044] 本实施例制备所得的聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带,其结构式为:

[0045]



[0046] 其中:n为聚合度,其取值范围200~500,m为接枝率,取值范围10~50/500个碳原子。

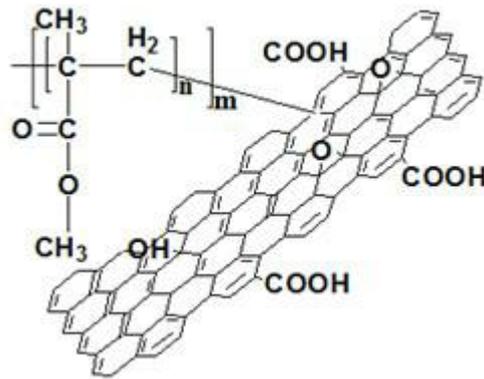
[0047] 图4是实施例3产物的热重分析曲线图;PMMA-GNR和GNR分别是实施例3聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线。

## [0048] 实施例 4

[0049] 在 100 ml 三口烧瓶中,加入 50ml 浓硫酸,8.0g 高锰酸钾,2.0g 多壁碳纳米管,70℃ 下机械搅拌反应 1h;称量 15mg 反应得到的固体粉末,溶于 30ml N,N-二甲基甲酰胺,再加入 30ml 聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带分散液(0.5 mg/ml),氮气保护,超声分散 2 h,然后加入 0.75 g 甲基丙烯酸甲酯,0.0062 g 偶氮二异丁腈,磁力搅拌,80 °C 加热反应 48 h。反应结束后,将产物倒入 300 ml 甲醇中,有黑色沉淀产生。离心分离,留取下层沉淀,用甲醇多次洗涤后将产物于真空烘箱中 50 °C 烘干,得到黑色粉末状固体,即为目标产物聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带。

[0050] 本实施例制备所得的聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带,其结构式为:

[0051]



[0052] 其中:n 为聚合度,其取值范围 200 ~ 500, m 为接枝率,取值范围 10 ~ 50/500 个碳原子。

[0053] 图 5 是实施例 4 热重分析示意图;PMMA-GNR 和 GNR 分别是实施例 4 聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带以及石墨烯纳米带的热重分析曲线;

[0054] 图 6 是聚甲基丙烯酸甲酯的本体及聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带增强聚甲基丙烯酸甲酯的复合物的机械性能分析曲线,在聚甲基丙烯酸甲酯本体中加入不同含量的聚甲基丙烯酸甲酯改性石墨烯纳米带,得到的杂化材料机械性能显著增强。其中,实施例 1 的产物、实施例 2 的产物、实施例 3 的产物、实施例 4 的产物分别对应图 6 中添加量为 0.1%、0.2%、0.5%、1.0% 的 PMMA-GNR。

[0055] 聚甲基丙烯酸改性石墨烯纳米带具有更加优异的机械性能,在交通运输、医疗卫生和建筑等诸多领域会有更加广泛的应用。

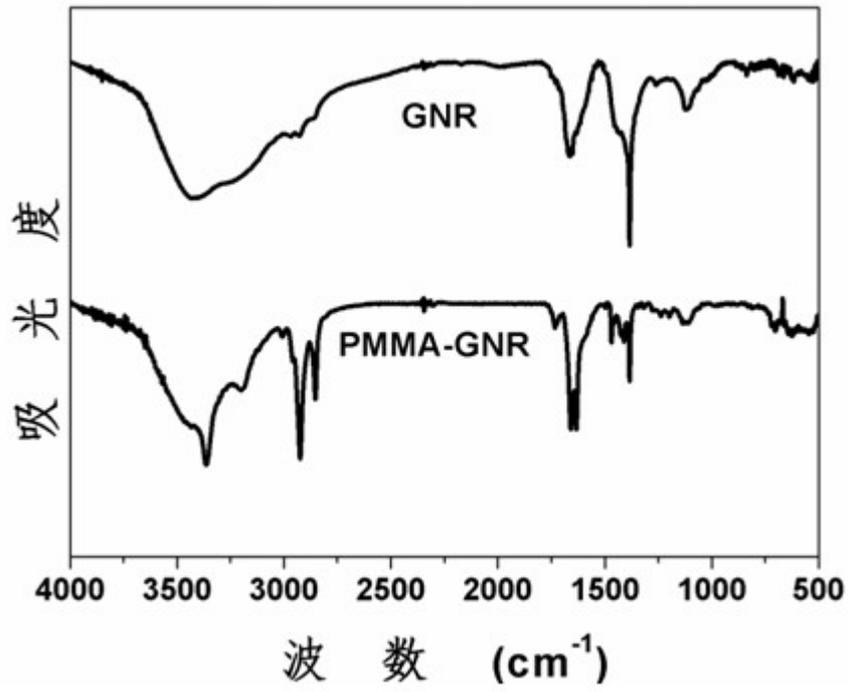


图 1

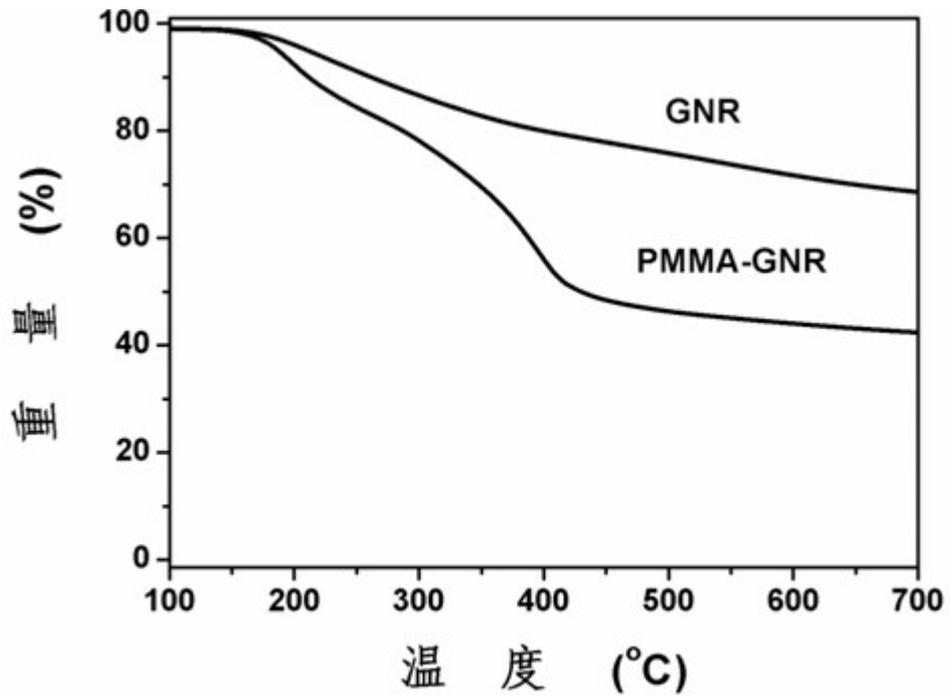


图 2

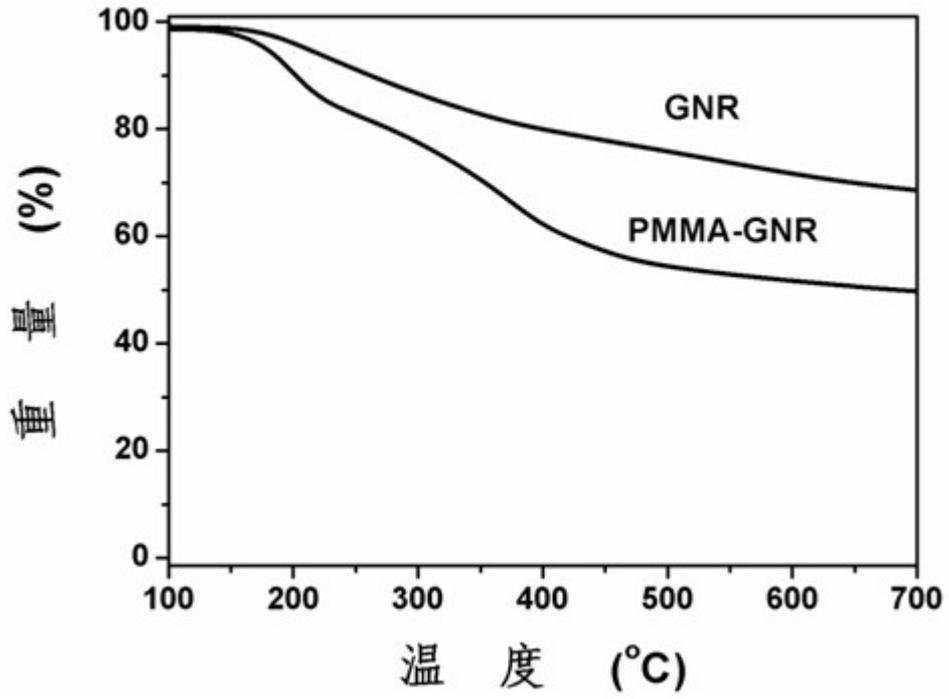


图 3

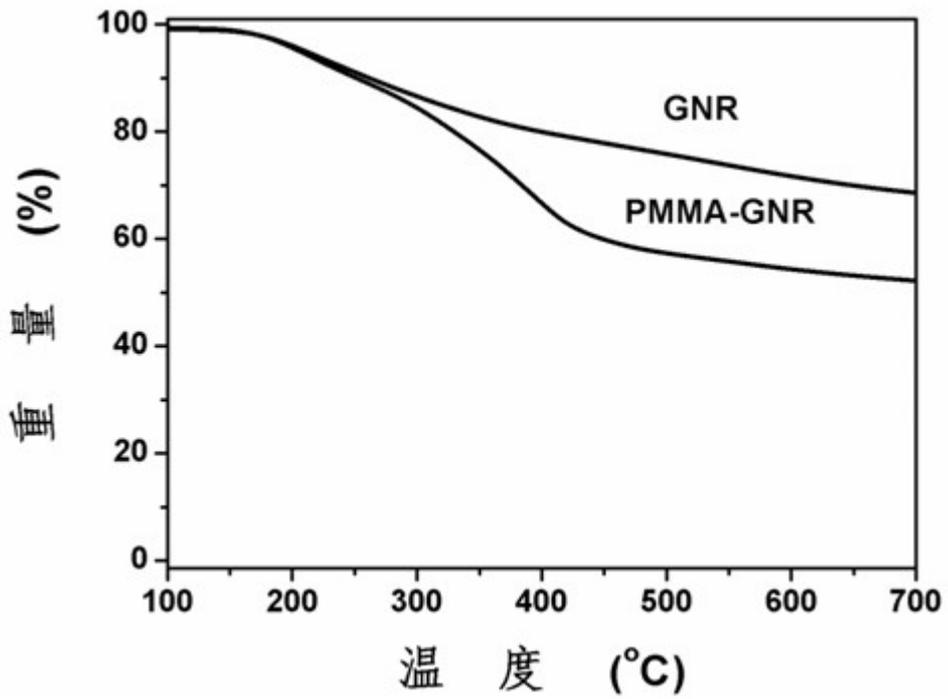


图 4

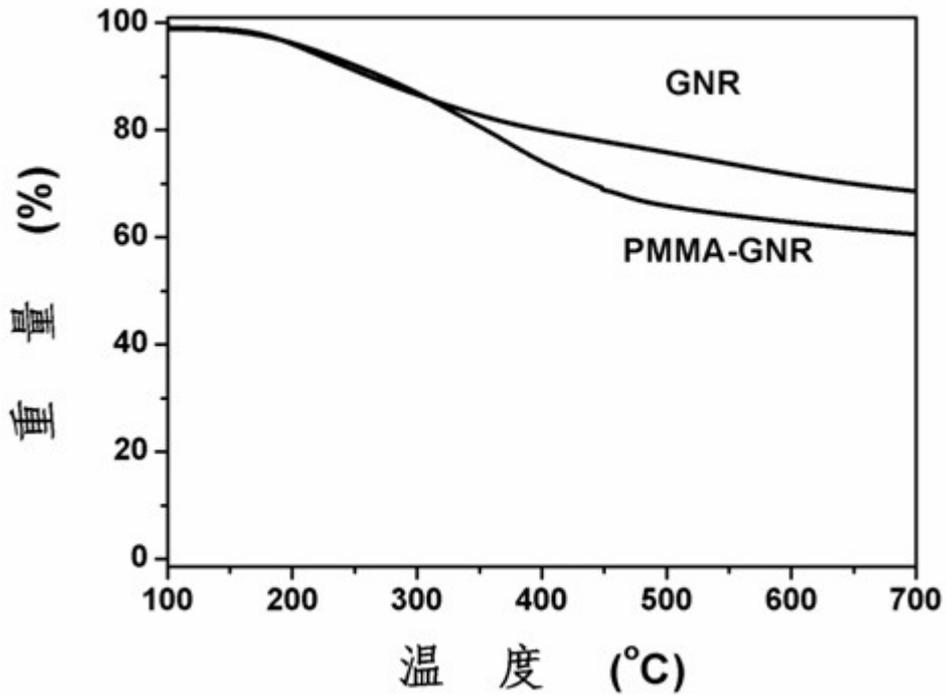


图 5

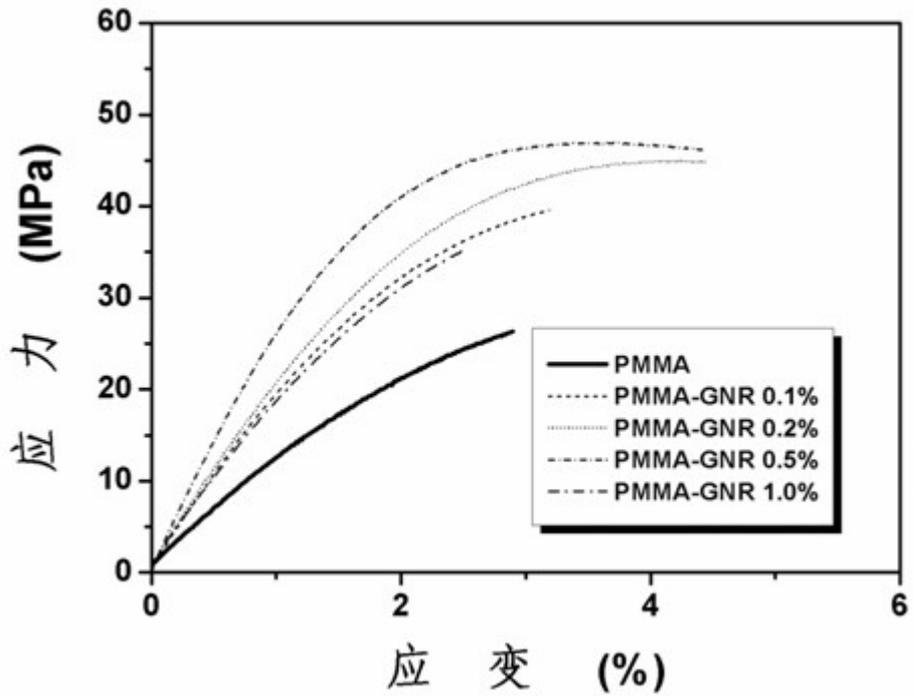


图 6