

## 纳米碳/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料的研究\*

刘春艳 金兆国 章文贡\*\*

(福建师范大学化学与材料学院高分子研究所 福州 350007)

**摘要** 采用脉冲激光轰击浸于流动液相中固体靶的方法,直接连续制备了纳米碳/PMMA的乙酸乙酯溶液,经浇膜法得到了纳米碳/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料.光谱分析表明复合体系中存在某种作用,导致该复合材料的玻璃化转变温度明显下降.透射电镜结果表明纳米碳可与聚甲基丙烯酸甲酯形成核/壳结构,使得纳米碳均匀分散于聚合物基体中.热分析结果表明纳米碳的加入对聚甲基丙烯酸甲酯的热分解性能没有显著影响.

**关键词** 脉冲激光轰击, 纳米碳, 聚甲基丙烯酸甲酯, 复合材料

脉冲激光轰击法制备纳米材料已经成为材料科学的一个热点.Ogale等最先将脉冲激光作用于液-固界面制备亚稳态物质<sup>[1,2]</sup>.杨国伟等利用脉冲激光分别在水和丙酮中制备了立方和六方结构的金刚石纳米晶<sup>[3-6]</sup>,通过溅射浸没在氨水溶液中的石墨靶制备出了不同相结构的氮化碳纳米晶<sup>[7-10]</sup>.郑兰荪等也用该法制备了金刚石纳米晶<sup>[11,12]</sup>和碳纳米管<sup>[13,14]</sup>.我们曾提出以脉冲激光轰击浸于流动液相中固体靶的新方法,使固体靶的纳米化、化学反应和纳米颗粒的表面修饰得以同时进行,可连续制备多种有机或无机纳米溶胶.采用该法已成功制得多种金属单质<sup>[15,16]</sup>、金属合金<sup>[17]</sup>、金属氧化物<sup>[18,19]</sup>及其他有机或无机纳米溶胶.这些纳米粒子将在聚合物基复合体系中具有意义.纳米碳/聚合物复合材料已引起了人们极大兴趣,其中包括聚丙烯/石墨纳米复合导电材料<sup>[20]</sup>、聚甲基丙烯酸甲酯/石墨薄片纳米复合导电材料<sup>[21]</sup>、聚乙烯/碳黑复合导电材料<sup>[22]</sup>、石墨/聚苯乙烯纳米复合材料<sup>[23]</sup>等.我们曾以脉冲激光轰击法原位制备了纳米碳及其聚苯乙烯复合材料,纳米碳分散良好,少量纳米碳可使聚苯乙烯的玻璃化温度明显下降、韧性有所增强、耐热稳定性有所提高<sup>[24]</sup>.本工作制备纳米碳微粒/聚甲基丙烯酸甲酯复合材料,并对其结构和性质进行初步研究.

### 1 实验部分

#### 1.1 原料与试剂

乙酸乙酯,分析级,上海试一化学试剂有限公

司,使用前减压重蒸;聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),工业级,北京燕山石化公司;石墨粉,光谱纯,天津市科密欧化学试剂开发中心,使用前将其压成直径约13 mm、厚度约2~3 mm的圆形靶片,干燥保存备用;流动相是将PMMA溶解于乙酸乙酯中配制成质量浓度分别为10‰(1\*),5‰(2\*),3‰(3\*),2‰(4\*),1‰(5\*)的溶液.

#### 1.2 仪器与装置

脉冲(Nd:YAG)固体激光器,DCR-3G型,美国Spectra Physics Inc.公司生产.采用KTP非线性倍频晶体实现波长532 nm激光束输出,脉宽8 ns,重复频率10 Hz.脉冲激光轰击连续制备装置为自制的脉冲激光轰击连续制备纳米溶胶装置<sup>[25]</sup>,如图1所示.

#### 1.3 纳米碳/聚甲基丙烯酸甲酯(C-PMMA)的乙酸乙酯溶胶及其复合材料制备

将石墨靶片(1)置于脉冲激光轰击连续制备纳米溶胶装置反应池(9)中的支架(10)上,以预配好的一定浓度的PMMA的乙酸乙酯溶液作流动液相(7),其经流量控制后以约1 d/s的速度流经靶片,并使其没过靶片的液层厚度始终保持在1~2 mm左右.脉冲激光束(1)经平面反射镜(2)反射后垂直穿过聚焦透镜(3)和石英管(4)进入反应池聚焦于靶片的液-固界面处,控制激光束焦点处光斑直径为1 mm左右.整个反应器中通以高纯氮气保护,流出的溶胶(8)经接收器接收,此即C-PMMA的乙酸乙酯溶胶.将其于光滑玻璃表面浇膜,并经红外灯干燥除去乙酸乙酯后即得C-

\* 2004-11-18 收稿,2005-06-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 50272014)、福建省自然科学基金重大项目(基金号 2001F005)和福建省纳米重大专项子项目(项目号 2005HZ01-5)资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: wgzhang@fjnu.edu.cn

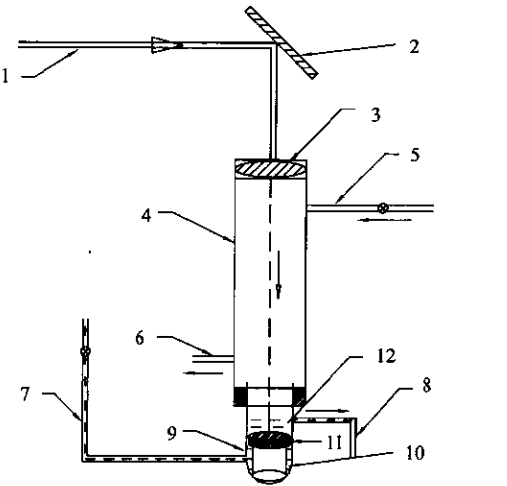


Fig. 1 Device for pulsed laser continuous ablation for synthesis of nano sol

1) Pulsed laser beam; 2) Reflector; 3) Focusing lens; 4) Quartz tube; 5) Nitrogen gas entrance; 6) Nitrogen gas exit; 7) Flowing liquid entrance; 8) Nano sol entrance; 9) Reaction container; 10) Bracket; 11) Solid target; 12) Nano sol

PMMA 薄膜复合材料.

1.4 表征方法

溶胶样品经超声波分散后滴于镀膜铜网上并快速干燥,以透射电子显微镜(JE-1200EX)观察形态;傅立叶红外光谱(FT-IR)使用 AVATAR360 型傅立叶红外光谱仪(美国 Thermo Nicolet 公司生产),KBr 压片法测试;紫外-可见光谱(UV-Vis)由 TU-1800PC 型紫外-可见分光光度计测量(北京普析通用仪器有限公司生产),以乙酸乙酯作为参比,扣除溶剂背景的影响;荧光光谱由 F900 型荧光光谱仪(Edinburgh Analytical Instrument 公司)得到;动态机械热分析使用 DMTA-4 型动态机械热分析仪(美国流变科学仪器公司生产),测试频率 1.0 Hz,升温速率 2.0 K/min,应变 0.03%,初始静态力 5.0 g;热重分析(TGA)由 DT-40 热分析系统(日本岛津公司生产)得到,升温速度 10 K/min,氮气流速 45 mL/min. 差示扫描量热分析(DSC)由 Perkin-Elmer DSC-7 得到,升温速度 10 K/min,氮气流速 50 mL/min.

2 结果与讨论

2.1 FT-IR、UV-Vis 和荧光光谱分析

分别称量脉冲激光轰击前后经干燥处理的石墨靶的质量,二者的差值即为 C-PMMA 乙酸乙酯溶胶中的纳米碳的质量,由该差值与本溶胶中含有的 PMMA 的质量比即可求得 C-PMMA 复合薄膜

中纳米碳的质量百分含量,计算结果如表 1 所示.

Table 1 Weight content of nanocarbon in C-PMMA composites

| Samples                   | 0     | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Nano-carbon content (wt%) | 0.000 | 0.345 | 0.525 | 1.025 | 1.398 | 2.320 |

薄膜样品 0、1、3、5 和石墨原料以及乙酸乙酯溶胶中纳米碳的 FT-IR 光谱如图 2 所示.与石墨原料相比,使用该方法在乙酸乙酯流动相中制得的溶胶中所含纳米碳出现了一些新的红外吸收峰( $2959\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{CH}_3$  的 C—H 键反对称伸缩振动; $2925\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{CH}_2-$  的 C—H 键反对称伸缩振动; $2858\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{CH}_3$  和 $-\text{CH}_2-$  的 C—H 键共同对称伸缩振动; $1727\text{ cm}^{-1}$ ,C=O 键的伸缩振动; $1463\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{CH}_3$  的 C—H 键反对称变形振动和 $-\text{CH}_2-$  的 C—H 键剪切振动共同吸收峰; $1381\text{ cm}^{-1}$ , $-\text{CH}_3$  的 C—H 对称变形振动; $1274\text{ cm}^{-1}$ ,C—O—C 键的伸缩振动),这与乙酸乙酯在激光作用下裂解产生的大量基团碎片并同时吸附在制备的纳米碳粒子表面有关.所以在本方法中形成纳米碳的同时其表面得到原位改性,因此使其能均匀分散于 PMMA 基体中.此外与不含纳米碳的 0 号空白样品相比,1、3、5 号样品在  $1629\text{ cm}^{-1}$  和  $1063\text{ cm}^{-1}$  左右处均出现了纳米碳的伸缩振动吸收峰,并且各吸收峰的相对强度从 1 到 5 号样品逐渐增强,表明纳米碳含量逐渐增加.由此分析,PMMA 大分子的极性侧基与纳米碳表面吸附的碳氢氧等基团之间存在氢键和较强的范德华力作用,该作用对所得 C-PMMA 的形态极其光学、力学等性能等产生一定的影响.

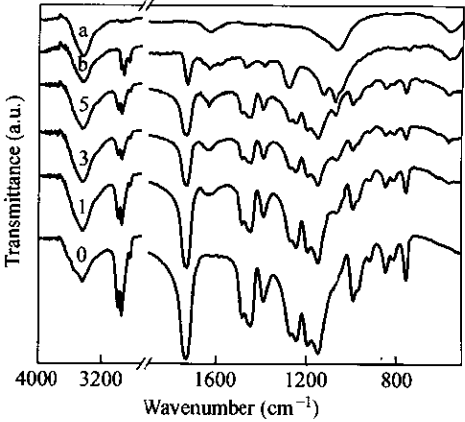


Fig. 2 FT-IR spectra for the representative samples 0, 1, 3, 5, raw graphite (a) and the as-prepared nano-carbon (b)

溶胶样品 0、1、3、5 的紫外-可见光谱如图 3 所示。0 号样品只在 258.0 nm 处出现一个最大吸收峰;而 1、3、5 样品不但在 258.0 nm 处均出现最大吸收峰,还在 263.0 nm 处出现了肩峰,并且分别在 275.0 nm 和 295.0 nm 处出现了两个很弱的吸收峰。在 C-PMMA 的乙酸乙酯溶胶的 UV-Vis 曲线上,258.0 nm 处的最大吸收峰对应 PMMA 中 C=O 的  $\pi$  电子跃迁,263.0 nm 处的肩峰对应纳米碳表面价电子受激跃迁,275.0 nm 和 295.0 nm 处的两个弱吸收峰对应纳米碳的激子吸收。各样品在 350~800 nm 区间吸收较弱,表明所制备的 C-PMMA 复合薄膜在可见区内基本透明。

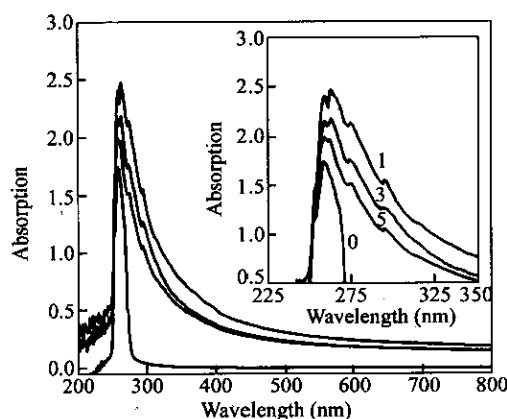


Fig. 3 UV-Vis spectra for the representative samples 0, 1, 3 and 5

薄膜样品 0、1、3、5 的荧光光谱如图 4 所示。0 号样品在 284.0 nm 处有一宽化的激发峰,1、3、5 号样品在 286.0 nm 处出现激发峰。峰位红移,且其强度从 0 到 5 号样品随着纳米碳含量的增加而逐渐减弱;0 号样品在 330.0 nm 处有一强发射峰,而 1、3、5 号样品的宽化发射峰却均在 334.0 nm 和 375.0 nm 处分裂为两个峰,峰位同样红移,且其强度也同样从 0 到 5 号样品随着纳米碳含量的增加而逐渐减弱。由此推测,因 PMMA 大分子本身含有酯基侧基,其  $\pi$  电子受激发跃迁而表现出较强的激发光谱。然而随着纳米碳粒子的加入,一方面,PMMA 大分子的极性侧基与纳米碳表面吸附的碳氢氧等极性基团之间存在氢键和较强的范德华力作用,因此其  $\pi$  电子很容易传递至纳米碳粒子的表面,而使 PMMA 受激跃迁的电子数有所减少,表现出其激发光谱的最大激发峰强度明显减弱,且其减弱的程度随纳米碳含量的增加而增大;另一方面,因 PMMA 大分子的侧基与纳米碳之间

的电子传递而使其  $\pi$  电子流动性加强,故其更容易受激发而跃迁,从而表现出其激发峰和发射峰位置的红移。

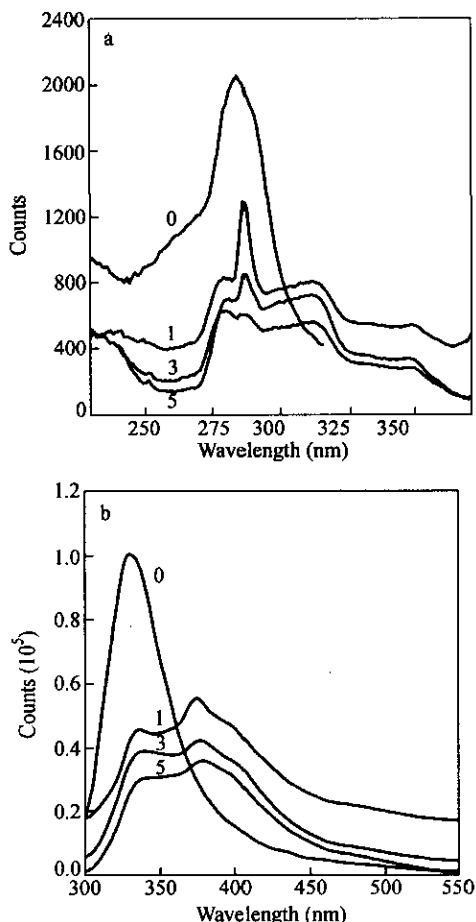


Fig. 4 Fluorescence spectra for the representative samples 0, 1, 3 and 5

a) Excitation; b) Transmission

## 2.2 TEM 分析

溶胶样品 1、3、5 的透射电镜形态如图 5 所示。样品 1 和 3 中的碳呈球形,粒径为 30~50 nm,均匀分散于 PMMA 中;而样品 5 中的碳粒子呈现为明显的核/壳结构,核尺寸仍为 30~50 nm。由此推测,由该方法制备的纳米碳因其原位吸附了大量的乙酸乙酯裂解产生的有机基团碎片,能与 PMMA 大分子之间存在某种较强的相互作用而使其吸附于纳米碳的表面形成所示的核/壳结构,这与复合样品中的光谱特征峰位红移随碳粒子含量的变化趋势相一致。

## 2.3 DMTA、DSC 和 TGA 分析

对薄膜样品 0、1、3、5 进行动态机械热分析,其  $\tan\delta$  值与温度的关系如图 6 所示。不含碳粒子

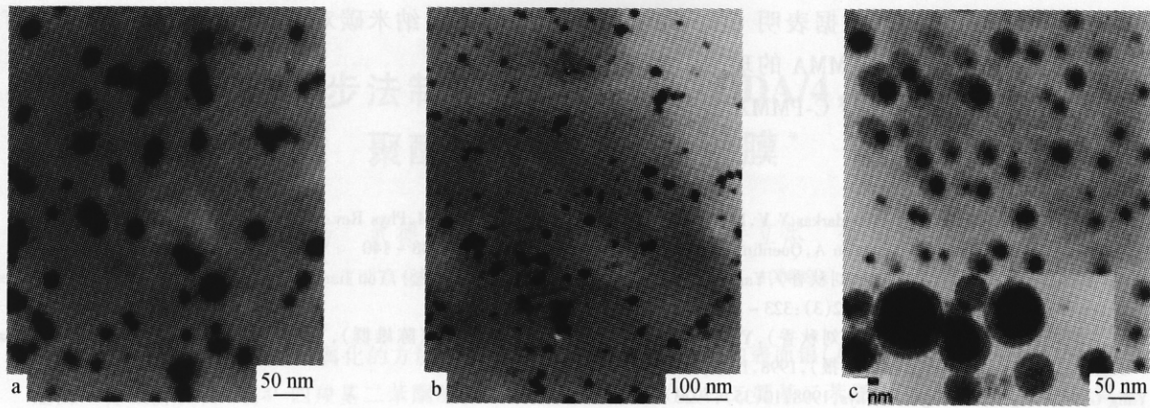


Fig. 5 TEM images for the representative samples  
a) Sample 1; b) Sample 3; c) Sample 5

的 0 号样品玻璃化转变温度( $T_g$ )为 105.1℃,其余 3 个样品随碳粒子含量的增加其玻璃化转变温度分别为 99.8℃、88.5℃、75.8℃. 图 7 为由示差扫描量热法测得的各薄膜样品热流随温度变化的关系图. 由图可见,薄膜样品 0、1、3、5 的玻璃化转变温度( $T_g$ )分别为 103.0℃、97.2℃、87.6℃、76.7℃,即随纳米碳含量的逐渐增加  $T_g$  逐渐下降,这与 DMTA 分析结果相一致. 可见,纳米碳的加入使 PMMA 的  $T_g$  值明显下降. 推测其原因为,纳米碳尺寸小并且表面富含大量的碳氢氧等极性基团,可较好的分散于 PMMA 中,PMMA 大分子的极性侧基与纳米碳表面极性基团的相互作用,减弱了大分子之间的相互作用力;另一方面纳米碳的加入增加了大分子链之间的自由体积,为 PMMA 链段的运动提供了较多的空间. 两方面因素共同导致了 PMMA 链段运动的活化能明显降低,表现为其玻璃化转变温度明显下降.

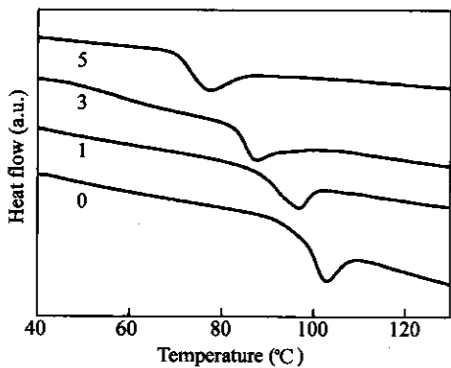


Fig. 7 DSC curves for the representative samples 0, 1, 3 and 5

图 8 为薄膜样品 0、1、3、5 的热失重结果. 各样品在 250 ~ 440℃ 区间均表现出明显的失重,失重温度和失重值几乎不受碳含量的影响,表明纳米碳粒子对 PMMA 聚合物的热分解没有明显影响.

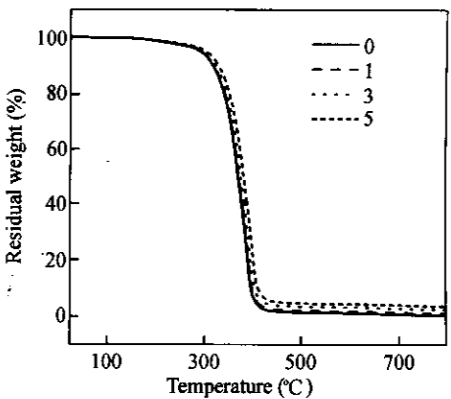


Fig. 8 TGA curves for the representative samples 0, 1, 3 and 5

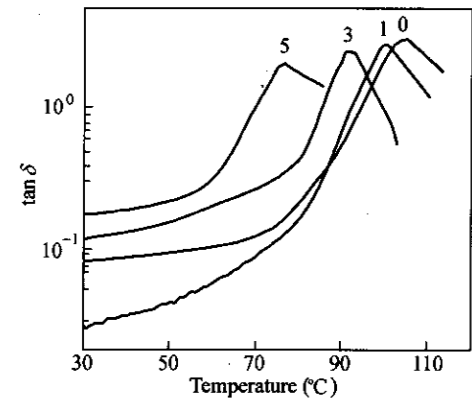


Fig. 6  $\tan \delta$  in DMTA for the representative samples 0, 1, 3 and 5

综上所述,采用 PLA-IT/SFL 法制备得到了 C-PMMA 的乙酸乙酯溶胶,并由此获得了相应的 C-

PMMA 复合薄膜材料. 光谱数据表明 C 与 PMMA 存在某种作用; 纳米碳导致 PMMA 的玻璃化温度明显下降; TEM 形态结果表明 C-PMMA 可以形成

核/壳结构; 纳米碳对 PMMA 的热分解性能没有显著影响.

## REFERENCES

- Ogale S B, Patil P P, Phase D M, Bhandarkar Y V, Kulkarni S K, Chaisas S V, Kanetkar S M. *Phys Rev B*, 1987, 36(16): 8237 ~ 8250
- Ogale S B, Roorda S, Saris F W, Polman A, Quentin F O P. *Appl Phys Lett*, 1987, 50(3): 138 ~ 140
- Wang Jinbin(王金斌), Liu Qiuxiang(刘秋香), Yang Guowei(杨国伟), Hu Guobin(胡国彬), You Jianqiang(游建强). *Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报)*, 1998, 12(3): 323 ~ 325
- Wang Jinbin(王金斌), Liu Qiuxiang(刘秋香), Yang Guowei(杨国伟), Chen Xiongqun(陈雄群), You Jianqiang(游建强). *Chinese Journal of High Pressure Physics(高压物理学报)*, 1998, 12(4): 303 ~ 306
- Yang G W, Wang J B, Liu Q X. *J Phys*, 1998, 10(35): 7923 ~ 7927
- Wang J B, Zhang C Y, Zhong X L, Yang G W. *Chemical Physics Letters*, 2002, 361(1-2): 86 ~ 90
- Wang Jinbin(王金斌), Liu Qiuxiang(刘秋香), Yang Guowei(杨国伟). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1998, 19(11): 1719 ~ 1720
- Liu Qiuxiang(刘秋香), Wang Jinbin(王金斌), Yang Guowei(杨国伟). *Microfabrication Technology(微细加工技术)*, 1998, (2): 24 ~ 30
- Wang J B, Ren Z A, Yang G W. *Natural Science Journal of Xiangtan University*, 2000, 22(4): 122 ~ 125
- Yang G W, Wang J B. *Appl Phys A*, 2000, 71(3): 343 ~ 344
- Wang Yuhuang(王育煌), Yu Rongqing(余荣清), Liu Chaoyang(刘朝阳), Huang Rongbin(黄荣彬), Zheng Lansun(郑兰荪), Zhang Xiaofeng(章效锋), Hu Gang(胡刚), Zhang Ze(张泽). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1997, 18(1): 124 ~ 126
- Wang Yuhuang(王育煌), Huang Qunjian(黄群健), Chen Zhong(陈忠), Huang Rongbin(黄荣彬), Zheng Lansun(郑兰荪). *Science in China B(中国科学 B)*, 1997, 27(6): 496 ~ 502
- Cheng Dadian(程大典), Yu Rongqing(余荣清), Liu Chaoyang(刘朝阳), Zhang Qiang(张强), Wang Yuhuang(王育煌), Huang Rongbin(黄荣彬), Zhan Mengxiong(詹梦熊), Zheng Lansun(郑兰荪). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 1995, 16(6): 948 ~ 949
- Wang Yuhuang(王育煌), Zhang Qiang(张强), Liu Chaoyang(刘朝阳), Huang Rongbin(黄荣彬), Zheng Lansun(郑兰荪). *Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报)*, 1996, 12(10): 905 ~ 909
- Zhang Yi(章仪), Chen Wenzhe(陈文哲), Zhang Wengong(章文贡). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2003, 61(1): 141 ~ 145
- Zhang Yi(章仪), Chen Wenzhe(陈文哲), Zhang Wengong(章文贡). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2003, 24(2): 337 ~ 339
- Zhang W G, Jin Z G. *Science in China B*, 2004, 47(2): 159 ~ 165
- Zhang W G, Zhang Y. *CN patent*, 02142370.6. 2005-02-16
- Zhang W G, Zhang Y, Tang J Y, Zhang Y, Wang L H, Ling Q D. *Thin Solid Films*, 2002, 417: 43 ~ 46
- Quan Chengzi(成全子), Shen Jingwei(沈经纬), Chen Xiaomei(陈晓梅). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (6): 831 ~ 836
- Chen Guohua(陈国华), Wu Cuiling(吴翠玲), Wu Dajun(吴大军), Weng Wengui(翁文桂), Huang Shuangxi(黄双喜), Lin Shanxu(林善旭). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2003, (5): 742 ~ 745
- Shen Lie(沈烈), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 130 ~ 133
- Chen Guohua(陈国华), Weng Wengui(翁文桂), Wu Dajun(吴大军), Wu Dingcai(吴丁财), Chen Jingjing(陈晶晶), Ye Lihui(叶荔辉), Yan Wenli(颜文礼). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (6): 803 ~ 806
- Jin Zhaoguo(金兆国), Zhang Wengong(章文贡). *China Plastics(中国塑料)*, 2004, 18(6): 48 ~ 53
- Zhang Wengong(章文贡), Zhang Yi(章仪). *CN patent*, B22F9/04, 02255143.3. 2003-08-27

## NANO CARBON-POLY(METHYL METHACRYLATE) COMPOSITE MATERIALS

LIU Chunyan, JIN Zhaoguo, ZHANG Wengong

(Institute of Polymer Science, College of Chemistry & Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007)

**Abstract** Nano carbon/poly(methyl methacrylate) sols were prepared by a method of pulsed laser ablation at the interface of target submerged in flowing liquid (PLA-IT/SFL), and the corresponding composite films were prepared by solution-casting. Spectrum studies indicated that there existed interaction between nano carbon particles and the PMMA matrix, which was consistent with the decrease in glass transition temperature of the composites with carbon content. TEM images revealed that a carbon encapsulated core/shell structure was formed in the composites, which could ensure good dispersion of carbon nanoparticles within PMMA matrix. The heat decomposition of the composites was less influenced by the introduction of nano carbon.

**Key words** Pulsed laser ablation, Nano carbon, Poly(methyl methacrylate), Composite materials