

# The Preparation of Polyvinyl Butyral / Chemically Functionalized Graphene Nanocomposite

Jun-wen Zhou<sup>1</sup>, Bang-jun Deng<sup>2</sup>, Wen-shi Ma<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong China

<sup>2</sup>College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong China

<sup>3</sup>College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, Guangdong China

<sup>1</sup>Email:zhoujunwen2000@sina.com

<sup>2</sup>Email:dengbangjun1985@163.com

<sup>3</sup>Email: mcwshma@scut.edu.cn

**Abstract:** Graphene is a new reinforcement material of composites with its unique structure and excellent performance. In this study, we have prepared polyvinyl butyral/chemically functionalized graphene nanocomposite with solution blending. The nanocomposite had been characterized by scanning electron microscope, X-ray diffraction, DSC, TG and UV photometer. The results showed that the approach behind dispersing the chemically functionalized graphene in a polyvinyl butyral matrix was to achieve good dispersion, and the Composite is amorphous. With the introduction of chemically functionalized graphene, the glass transition temperature have decreased and the flexibility have increased. The nanocomposite material has a good UV absorptivity.

**Keywords:** polyvinyl butyral; graphene; solution blending; nanocomposite

## 聚乙烯醇缩丁醛/改性石墨烯纳米复合材料的制备

周俊文<sup>1</sup>, 邓帮君<sup>2</sup>, 马文石<sup>3\*</sup>

<sup>1</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

<sup>2</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

<sup>3</sup>华南理工大学材料科学与工程学院, 广东 广州 510640

<sup>1</sup>Email:zhoujunwen2000@sina.com

<sup>2</sup>Email:dengbangjun1985@163.com

<sup>3</sup>Email: mcwshma@scut.edu.cn

**摘要:** 采用溶液共混法制备了聚乙烯醇缩丁醛/改性石墨烯 (PVB/FG) 纳米复合材料, 运用扫描电镜、X-射线衍射、示差扫描量热仪、热失重和紫外-可见吸光度计对复合材料进行了表征, 结果表明: 复合材料是非晶态的, 改性石墨烯在聚乙烯醇缩丁醛中具有良好的分散性; 由于改性石墨烯的引入, 玻璃化温度下降, 柔顺性增加; 纳米复合材料具有良好的紫外线屏蔽性能。

**关键词:** 聚乙烯醇缩丁醛; 石墨烯; 溶液共混; 纳米复合材料

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是具有较高拉伸强度, 抗冲击性能, 透光性非常好的高分子材料。其最大的用途是加工成薄膜应用于防弹玻璃、安全玻璃的中间膜, 此外, 还广泛应用于涂料、胶黏剂和陶瓷花纸等。

二维的单层原子厚的石墨烯因其优异的电性能, 热性能和机械性能<sup>[1-6]</sup>, 近几年在新型材料领域引起人们的广泛研究。制备石墨烯的纳米复合材料<sup>[7-11]</sup>是应用其优异性能的一个重要途径。要得到完美的石墨烯

纳米复合材料, 石墨烯需要有足够大的尺寸, 而且要能均匀分散并作用于基材。石墨烯的制备方法可分为以下几种: 化学气相沉积<sup>[12]</sup>, 机械剥离<sup>[13]</sup>, 热膨胀剥离<sup>[14]</sup>和石墨的化学插层和剥离<sup>[15-16]</sup>。制备均匀分散的纳米复合材料一个有效途径是溶液共混法, 本文作者之前的工作得到了可稳定分散于 DMF 中改性石墨烯<sup>[17]</sup>, 为石墨烯复合材料的制备奠定了基础。本文以 PVB 作为基材, 制备了 PVB /改性石墨烯 (FG) 的纳

米复合材料, 对其结构与性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 聚乙烯醇缩丁醛 (PVB) /改性石墨烯的制备

改性石墨烯 (FG) 的制备<sup>[17]</sup>, 用 N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 洗涤制备好的 FG, 最后将洗涤后的 FG 超声分散于 DMF 中, 得到一定浓度的 FG/DMF 分散液。

将 PVB 粉末溶于 DMF 中, 配成一定浓度的 PVB/DMF 溶液。

将一定比例 PVB/DMF 溶液加入 FG/DMF 分散液中, 同时进行超声和搅拌, 1h 后将得到的溶液至于 90℃ 的干燥箱中, 干燥 24h 后, 得到 PVB/FG 复合材料薄膜。

### 1.2 测试与表征

#### 1.2.1 扫描电镜 (SEM)

荷兰 FEI 公司 Nava Nano SEM 430 超高分辨率场发射电子显微镜, 工作条件: 电压 10KV, 放大倍数 12000。

#### 1.2.2 X-射线衍射 (XRD)

德国 Bruker 公司一型号: D8 ADVANCE 实验条件: 铜靶, 40KV, 40mA, 步长 0.02 度, 扫描速度 17.7 秒/步。

#### 1.2.3 示差扫描量热分析 (DSC)

德国 NETZSCH DSC204F1 差示扫描量热仪, 升温速率为 10℃/min, 升温范围室温~160℃。

#### 1.2.4 热重分析 (TG)

德国 NETZSCH TG 209F1 失重差热分析仪, 在升温速率为 10℃/min, 升温范围室温~600℃。

#### 1.2.5 紫外吸光度的测定

日本 Hitachi UV3010 紫外分光光度计, 波长范围 200~600nm。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SEM 分析

图 3-1 是 PVB 和 PVB/FG(含量 1%) 复合材料断面的 SEM。从图中可看出, PVB 的断面较光滑、平整, 加入 FG 后, 断面仍然保持平整均匀, 表明 FG 在 PVB 中是均匀分散的, 之所以在 PVB/FG 扫描电镜中并未

有明显的纳米石墨烯片层, 是由于纳米片层在高聚物中已被包埋, 还可能因为 FG 的含量较低。

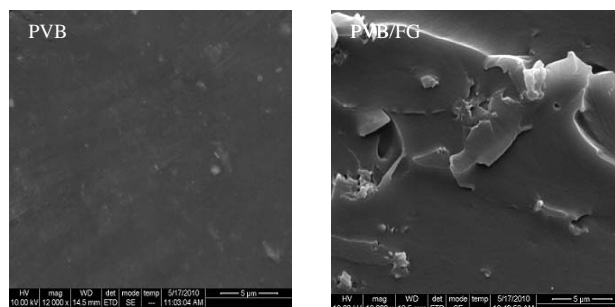


图 3-1 PVB 和 PVB/FG 纳米复合材料断面的 SEM  
Fig 3-1 SEM micrographs of PVB and PVB/FG cross section

### 2.2 XRD 分析

图 3-2 是 PVB 和 PVB/FG 纳米复合材料的 XRD 谱图 (图中 PVB-0, PVB-4 和 PVB-8 分别代表纯的 PVB, 含 FG 4 wt% 和 8 wt% 的纳米复合材料, 下同)。纯 PVB 为无定形聚集态结构, 因此其 X 衍射图在 19.38° 处出现一弥散的宽衍射峰。由于 FG 在 22.9° 处有较宽的弥散衍射峰<sup>[17]</sup>, FG 的引入使得衍射峰变得更宽而且峰的强度降低; 同时随着 FG 含量的增加, 其衍射峰向右横移, 这表明此种复合材料仍为非晶态。

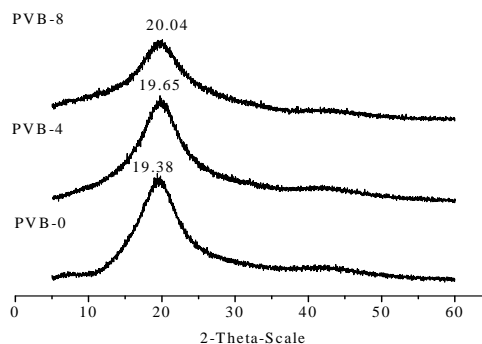


图 3-2 PVB-0, PVB-4 和 PVB-8 的 X 射线衍射谱图  
Fig 3-2 XRD patterns of PVB-0, PVB-4 and PVB-8

### 2.3 DSC 分析

图 3-3 是 PVB 和 PVB/FG 纳米复合材料的 DSC 曲线。从图中可看出, 纯 PVB, PVB-4 和 PVB-8 的  $T_g$  分别为 57℃, 54.04℃ 和 52.45℃, 也就是说随着 FG 含量的提高, PVB 的玻璃化温度逐渐下降, 这是由于纳米片层 FG 的加入, 使得 PVB 链段间的距离增大,

导致其链段间的作用减小，从而使其具有更好的柔顺性。

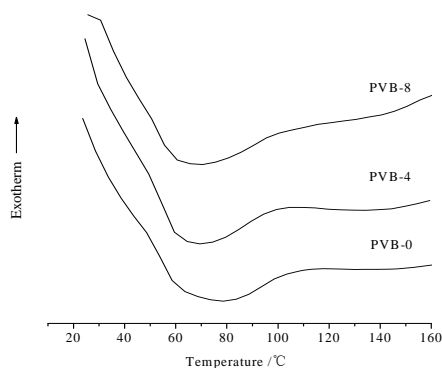


图 3-3 PVB-0,PVB-4 和 PVB-8 的 DSC 曲线  
Fig3-3 DSC curves of PVB-0,PVB-4 and PVB-8

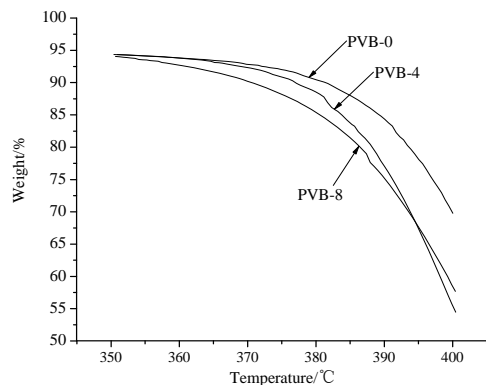
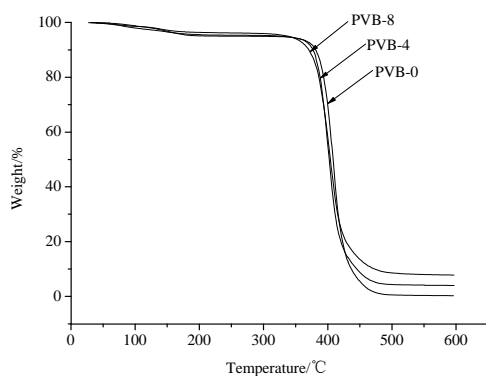


图 3-4 PVB-0,PVB-4 和 PVB-8 的 TG 曲线  
Fig3-4 TG curves of PVB-0,PVB-4 and PVB-8

## 2.4 TG 分析

图 3-4 是 PVB 和 PVB/FG 纳米复合材料的 TG 曲线。从图中可看出，纯 PVB 在 100~150°C 的热失重是由于样品中残留的水分和 DMF，PVB 在 150°C 左右开

始分解到 520°C 左右完全分解。引入 FG 后，在 350~395°C 范围内复合材料热失重比纯 PVB 要高，这是由于 FG 具有高的比表面积，具有高的导热率，从而使得 PVB 热分解的更快。在 520°C 以后纳米复合材料的残余率明显要高于纯的 PVB，这是因为 FG 有高的耐热性<sup>[18-19]</sup>，在 600°C 下只有很少的热失重。

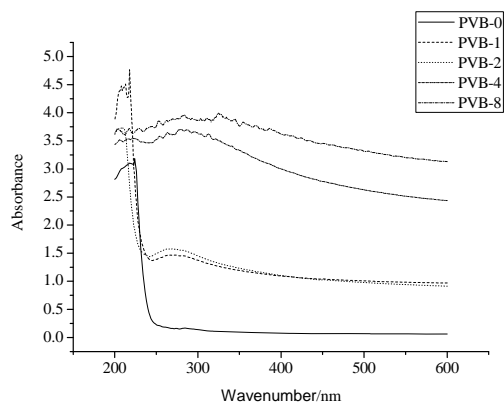


图 3-5 PVB 和 PVB/FG 复合材料的紫外吸光度曲线  
Fig3-5 Absorbance curve of PVB and PVB/FG

## 3 本章小结

本文得到的 PVB/FG 纳米复合材料是非晶态的，FG 均匀分散在 PVB 中，而且 FG 的引入降低了 PVB 的玻璃化温度，柔顺性增加。PVB/FG 纳米复合材料具有良好的紫外吸收能力，有望应用在防紫外线的领域中。

## References (参考文献)

- [1] A. K. Geim, K. S. Novoselov.[J].Nat. Mater.2007, 6 :183
- [2] K. A. Mkhoyan, A. W. Contryman, J. Silcox, et al. [J].Nano Lett.2009, 9 :1058
- [3] J. Yan, Y. Zhang, S. Goler,et al. [J].Solid State Commun. 2007,143:39
- [4] L. Liu, S. Ryu, M. R. et al. [J].Nano Lett. 2008,8:1965
- [5] D. Graf, F. Molitor, K. Ensslin, et al. [J].Solid State Commun. 2007,143:44
- [6] J. C. Meyer, A. K. Geim, M. I. Katsnelson, et al. [J].Nature. 2007,446:60
- [7] S. Watcharotone, D. A. Dikin, S. Stankovich, et al. [J].Nano Lett. 2007,7:1888
- [8] X. Li, G. Zhang, X. Bai, et al. [J].Nanotechnol. 2008,3:538
- [9] T. Ramanathan, A. A. Abdala, S. Stankovich, et al. [J].Nat. Nanotechnol. 2008,3 :327
- [10] S. Stankovich, D. A. Dikin, G. H. B. Dommett, et al. [J].Nature.2006, 442:282
- [11] W. Hong, Y. Xu, G. Lu, et al. [J].Electrochem. Commun.

- 2008,10:1555
- [12] A.N. Obraztsov.[J].Nature Nanotechnol. 2009,4:212-213
- [13] J.C. Meyer, C.O. Girit, M.F. Crommie, et al. [J].Nature 2008,454:319-322
- [14] M.J. McAllister,J. Li, D.H. Adamson, et al. [J].Milius, Chem. Mater. 2007,19:4396-4404
- [15] C.T. Vincent, J.A. Matthew, Y. Yang, et al. [J].Nature Nanotechnol. 2009,4:25-29
- [16] S. Park, R. Ruoff. [J].Nature Nanotechnol. 2009,4:217-224
- [17] Wenshi Ma,Junwen Zhou.The preparation of a dispersible graphene[J].Chem. J. Chinese Universities,2010,10  
马文石,周俊文. 一种可分散性石墨烯的制备[J].高等学校化学学报, 2010, 10.
- [18] Li J,Sham J K,Marom G, et al. [J].Compos.Sci. Technol. 2007,67: 296
- [19] Yu A, Ramesh P,Itkis M E,et al. [J].J.Phys.Chem..2007,111:7565