

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.02.010

非共价功能化石墨烯改性 PLA 薄膜的制备^{*}

苗淑惠,张丽,李银凤,韩永占,陈金周

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:以双十二烷基二甲基溴化铵非共价修饰还原石墨烯(DDAB-RGO)为纳米填料,通过溶液铸膜法制备了聚乳酸/功能化石墨烯(PLA/DDAB-RGO)纳米薄膜。用傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对 DDAB-RGO 及纳米复合薄膜的化学结构及形貌进行了表征,并对纳米薄膜的结晶性能、力学性能、热稳定性等进行了测试分析。结果表明,DDAB-RGO 与 PLA 具有良好的相容性,均匀分散于 PLA 基体中,在较低 DDAB-RGO 含量时对 PLA 膜起到了纳米增强的作用,当其含量为 0.2% 时,PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量比纯 PLA 膜分别提高了 21% 和 36%。同时 DDAB-RGO 的加入还改善了 PLA 的结晶性、热稳定性。

关键词:聚乳酸;非共价修饰石墨烯;纳米薄膜;力学性能;热稳定性

中图分类号:TQ321 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2017)02-0046-05

Preparation of Poly(lactic acid) Nanocomposite Film Modified with Noncovalently Functionalized Graphene

Miao Shuhui, Zhang Li, Li Yinfeng, Han Yongzhan, Chen Jinzhou

(College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract : Reduced graphene oxide (RGO) was noncovalently functionalized with didodecyl dimethyl ammonium bromide (DDAB) by simple phase transfer method, and then with the resulting DDAB-RGO as a nanofiller, a series of poly(lactic acid)(PLA) nanocomposite films were prepared by solution compound and casting method. The structure and morphology of these nanocomposite films were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy and scanning electron microscope, and the crystallization behavior, tensile mechanical performance, thermal stability properties of these films were also tested. The results show that the good compatibility between DDAB-RGO and PLA, a homogeneous dispersion of DDAB-RGO in PLA, and hence enhancement in mechanical strength can be achieved. When the content of DDAB-RGO is 0.2%, the tensile strength and tensile modulus of PLA/DDAB-RGO nano films are increased by 21% and 36% respectively compared with that of pure PLA films. Meanwhile, the incorporation of DDAB-RGO can also improve the crystallization behavior, thermal stability, and antistatic property of PLA.

Keywords : poly(lactic acid); noncovalently functionalized graphene; nanocomposite film; mechanical property; thermal stability

聚乳酸(PLA)是具有生物相容性和生物可降解性的一种脂肪族聚酯材料^[1]。由于其具有与通用塑料相媲美的力学性能、透明性和可加工性,作为取代传统石油基塑料的最有发展前景的一类高分子材料,已被广泛应用于生物医用材料、包装材料、农膜等领域^[2]。但是,由于 PLA 结晶速率较慢、耐热性差、力学强度较低、抗静电性差等不良特性限制了它在更加宽广领域的应用。因此,国内外学者针对 PLA 的改性进行了深入的研究。其中,利用纳米填料作为增强相与 PLA 复合^[3-5],如加入蒙脱土、羟基磷灰石、纤维纳米晶等纳米填料,可以有效地改善 PLA 基体性能,极大地拓宽了 PLA 的使用范围。

石墨烯作为目前片层最薄、强度最高的二维纳米材料,具有大的比表面积、优异的导热及导电性

能,是一种理想的用于功能化聚合物的纳米增强填料。在目前已报道的石墨烯增强 PLA 工作中^[6-9],为了达到较好的纳米增强效果,通常对石墨烯进行共价修饰,从而改善石墨烯与基体树脂的相容性,使石墨烯纳米片均匀分散于 PLA 基体中。然而,共价修饰方法的反应条件较为苛刻、耗时、产率低,而且石墨烯纳米片经过多次的反应、清洗、超声之后,往往会破坏其片状结构,降低纳米填料的纵横比,这些都不利于纳米增强 PLA 材料的工业化生产与应用。笔者采用阳离子表面活性剂的非共价修饰方法,通过简单易行的相转移过程,制得在有机溶剂中

^{*} 国家自然科学基金项目(21374106)

联系人:张丽,副教授,从事功能高分子材料的研究

收稿日期:2016-12-04

稳定分散的双十二烷基二甲基溴化胺修饰的还原石墨烯(DDAB-RGO),并利用溶液复合铸膜法制备了 PLA/DDAB-RGO 纳米复合膜。通过对 PLA/DDAB-RGO 纳米复合膜的结构、结晶性能、力学性能、热稳定性等的表征与研究,为开发新型功能化 PLA 材料与应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

氧化石墨烯(GO):自制^[10];

PLA:4032D,美国 Nature works 公司;

二水合柠檬酸三钠:分析纯,广东光华科技股份有限公司;

双十二烷基二甲基溴化胺(DDAB):分析纯,阿法埃莎(天津)化学有限公司;

氯仿(CHCl_3):分析纯,市售。

1.2 主要设备及仪器

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet 460 型,美国 Nicolet 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7001F 型,日本电子株式会社;

电子万能试验机:CMT6104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:Rigaku D/Max 2500 型,日本理学公司;

差式扫描量热(DSC)仪:DSC204 型,德国耐驰公司;

热重(TG)分析仪:TG209 型,德国耐驰公司;

宽频介电阻抗谱仪:Concept 82 型,德国 NOVOCONTROL Gm 公司。

1.3 试样制备

(1) 还原氧化石墨烯(RGO)的制备。

在 200 mL 的 GO 水分散液(0.25 mg/mL)中,加入 1 g 柠檬酸钠,在剧烈搅拌下放入 90℃油浴锅中回流反应 10 h。反应结束后,对产物进行反复水洗和离心处理,除去多余的还原剂和其它杂质,最后得到黑色的还原产物 RGO。

(2) DDAB-RGO 的制备。

取 10 mL 浓度为 1 mg/mL 的 RGO 水分散液,滴入 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液调至 pH=9.0。将 10 mg DDAB 加入 3 mL 的蒸馏水中超声 10 min 溶解,然后倒入上述 RGO 水分散液中搅拌,得到 DDAB 修饰的黑色 RGO 沉淀。然后再向上述体系中加入 10 mL 氯仿,搅拌数分钟后 RGO 重新分散

到有机相氯仿中。最后用分液漏斗将 DDAB-RGO 的氯仿分散液分离出来,并用脱脂棉过滤,标定浓度后待用。

(3) PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的制备。

取 0.5 g PLA 在室温下搅拌 3 h 使其完全溶解于氯仿中,在超声下与一定量的浓度为 5 mg/mL 的 DDAB-RGO/ CHCl_3 分散液混合,继续超声 3 h,使两者混合均匀。通过控制 DDAB-RGO/ CHCl_3 分散液的添加量,制备 DDAB-RGO 含量为 0.1%,0.3%,0.5%,0.7% 和 0.9% 的 PLA/DDAB-RGO 复合溶液,其中 PLA 浓度为 50 mg/mL。将上述复合溶液均匀涂于载玻片上,在室温下使溶剂缓慢挥发,并通过控制所取溶液的体积,调节纳米膜的厚度,大约为 30 mm,待涂在载玻片上的复合溶液不再具有流动性时,将其在 80℃下真空干燥 12 h,即得到不同填料含量的 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜,分别简称为 PLA1R, PLA3R, PLA5R, PLA7R 和 PLA9R。

1.4 性能测试

FTIR 光谱测试:分别将 DDAB, RGO 与 DDAB-RGO 粉末与 KBr 粉末混合均匀压片,用 FTIR 仪测试。

SEM 测试:将纯 PLA 与 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜在液氮中淬断,用 SEM 表征断面形貌。操作电压为 3.0 kV,放大倍数为 10 000 倍。

力学性能测试:对纯 PLA 和 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜进行拉伸性能测试。样品制备:将薄膜用手术刀片裁成条状薄膜(宽度为 4 mm),标距设定为 20 mm。测试前将切好的样条置于 50℃下,真空干燥 10 h。测试条件:设置拉伸速率为 5 mm/min,传感器最大力为 100 N,计算采用标准为 GB/T 1040.3-2006,所示实验数据为五组数据的平均值。

XRD 测试:所测样品为纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜。靶材为 Cu 靶,操作电压设为 35 kV,操作电流设为 30 mA,扫描速率设为 4°/min,衍射角范围设为 5°~60°。

DSC 测试:样品为纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的融通淬冷样品。测试条件:氮气氛围下,升温速率为 5℃/min,样品的质量为 3~5 mg。

热稳定性测试:用 TG 分析仪来测试纯 PLA 和 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的热稳定性,测试条

件:氮气氛围下,升温速率设为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$,温度范围设为 $25\sim 450^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 RGO, DDAB-RGO 的化学结构分析

图 1 是 GO, RGO, DDAB 和 DDAB-RGO 的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出,经柠檬酸钠还原得到的 RGO 在 1726 cm^{-1} (羧基中 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动峰)、 1615 cm^{-1} (芳环中 $\text{C}=\text{C}$ 振动)、 1225 cm^{-1} (羟基中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动) 和 1053 cm^{-1} (环氧基中 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动) 处的与含氧官能团有关的峰值大幅度减弱,说明 GO 得到较大程度的还原。用 DDAB 非共价修饰后,复合材料 DDAB-RGO 在 2933 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ 反对称伸缩振动)、 2870 cm^{-1} ($-\text{CH}_2$ 对称伸缩振动) 和 1464 cm^{-1} ($-\text{CH}_3$ 反对称弯曲振动) 处出现归属于 DDAB 的新振动峰,而且 DDAB 在 NR_4^+ 1618 cm^{-1} 处的振动峰在复合材料中红移至 1669 cm^{-1} 处,说明 DDAB 上的 NR_4^+ 与 RGO 上的 COO^- 通过离子间相互作用修饰在 RGO 上。上述讨论结果与文献^[11]报道基本一致,其作用机理如图 2 所示。

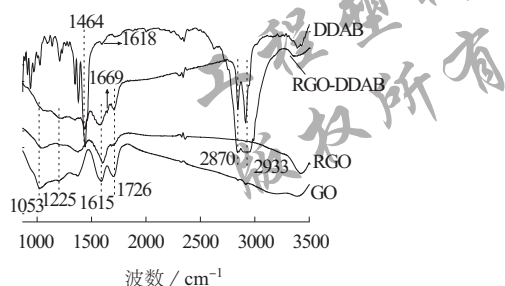


图 1 GO、RGO、DDAB 和 DDAB-RGO 的 FTIR 谱图

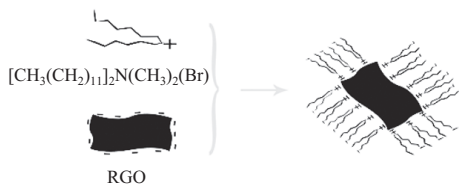
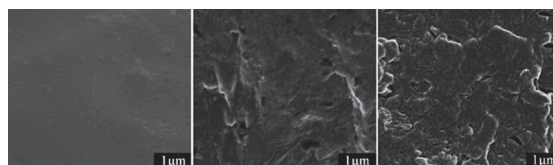


图 2 DDAB-RGO 的形成机理示意图

2.2 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的形貌分析

图 3 为纯 PLA, PLA1R 与 PLA9R 纳米薄膜在冷冻淬断后断面的 SEM 图。由图 3a 可以看出,因 PLA 自身具有脆性,其断面比较整洁平滑,而图 3b 和图 3c 所示复合膜呈现出层状结构且断面相对粗糙。PLA1R 的断面 SEM 显示 DDAB-RGO 纳米片均匀地分散在 PLA 基体中(图 3b 中箭头所指),无团聚现象发生。当 DDAB-RGO 含量达到 0.9% 时,复合薄膜中出现了片层堆积的现象,如图 3c 中箭头

所示。此外,这些复合薄膜的断面上呈现的不规则孔洞是由于 DDAB-RGO 片层从 PLA 基体中拉出,说明复合薄膜中 DDAB-RGO 纳米片嵌入式的参插在 PLA 基体中,并且 DDAB-RGO 与 PLA 之间存在较强的界面相互作用。



(a) (b) (c)
a—PLA; b—PLA1R; c—PLA9R

图 3 PLA/DDAB-RGO 纳米复合膜的 SEM 断面图

2.3 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的结晶性能

PLA 是半结晶性聚合物,考察纳米填料对 PLA 结晶性能的影响具有重要意义。图 4 为纯 PLA 及其复合薄膜的 XRD 谱图。纯 PLA 在 16.7° 和 19.0° 处呈现出两个尖的衍射峰,分别对应于 α 晶型的 (200)/(110) 晶面和 (203) 晶面。复合薄膜呈现出完全一样的衍射图样,但是衍射峰强度明显增加,说明 DDAB-RGO 的加入没有改变 PLA 的晶型结构,只是增加了其结晶程度^[13]。DDAB-RGO 对 PLA 结晶性能的影响可以进一步用熔融淬冷样品的 DSC 升温曲线来说明。

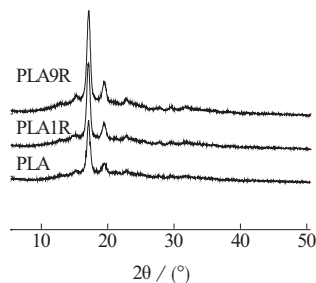


图 4 纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的 XRD 谱图

图 5 为纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的熔融淬冷样品的 DSC 升温曲线。

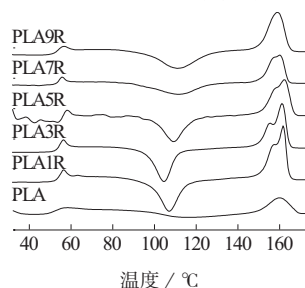


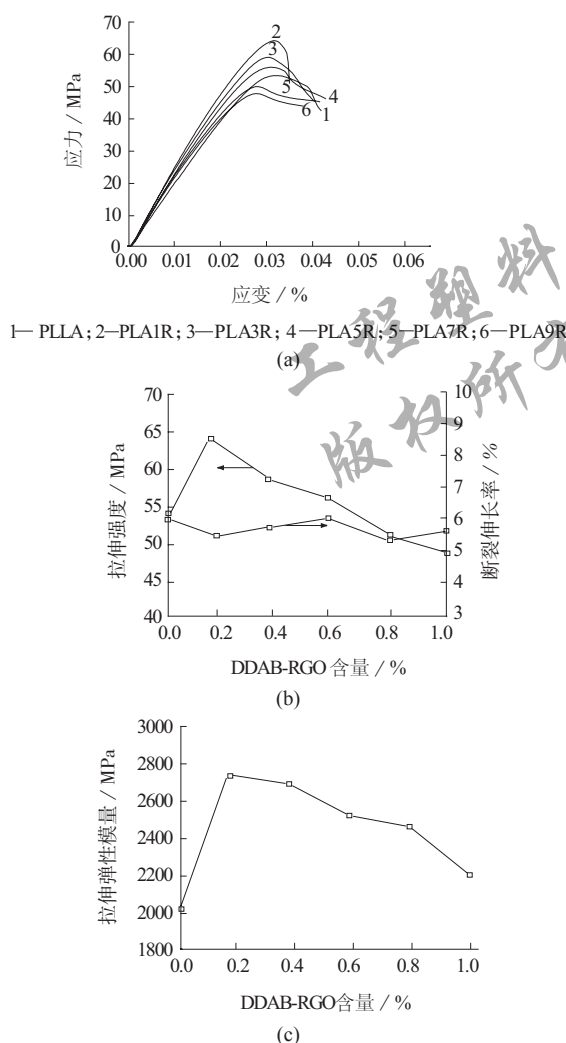
图 5 纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 薄膜的 DSC 升温曲线

如图 5 所示,纯 PLA 在 124°C 附近出现了不明显的冷结晶峰,而 DDAB-RGO 的加入明显降低

了 PLA 的冷结晶温度,并且增加了其结晶度(可以从冷结晶放热焓计算),表明 DDAB-RGO 可作为异相成核剂来促进 PLA 的结晶^[14]。此外,随着 DDAB-RGO 含量的递增,冷结晶温度先降低后升高,说明 DDAB-RGO 的成核性能减弱,这可能是由于高含量的填料会引起纳米片的聚集,从而减少了 PLA 的结晶成核位点。

2.4 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的力学性能

纯 PLA 膜及其纳米薄膜的力学性能通过拉伸测试来评价,其拉伸应力-应变曲线如图 6a 所示。图 6b、图 6c 分别给出了纳米薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量和断裂伸长率随 DDAB-RGO 含量的变化趋势。



a—应力-应变曲线; b—拉伸强度及断裂伸长率; c—拉伸弹性模量

图 6 纯 PLA 及 PLA/DDAB-RGO 纳米薄膜的拉伸力学性能

从图 6a 可以看出,纯 PLA 膜和 PLA/DDAB-RGO 复合薄膜均表现出了典型脆性材料的拉伸力学行为,而复合薄膜在 DDAB-RGO 含量较低时表

现出明显的纳米增强效应。由图 6b 和 6c 可知,随 DDAB-RGO 含量的增大, PLA/DDAB-RGO 纳米复合薄膜的拉伸强度及其弹性模量均呈现出相同变化趋势。当 DDAB-RGO 含量为 0.1% 时,拉伸强度及其弹性模量达最大,分别比纯 PLA 提高了 21% 和 36%。与此同时,复合薄膜断裂伸长率略有降低(如图 6d 所示),但基本在纯 PLA 膜的断裂伸长率附近波动。一般来说,影响聚合物纳米复合材料力学性能的主要因素有:纳米填料在聚合物基体中的分散状态、两者之间的界面相互作用。对于 DDAB-RGO 纳米填料来说,其长烷基链可以增加石墨烯片的疏水性并增强其与 PLA 的相容性,从而提高填料的分散性,增加复合材料中的界面体积分数以及界面相互粘附作用,这将有利于界面的有效应力传递^[15]。因此,在 DDAB-RGO 纳米填料含量很低的情况下,即达到对 PLA 基体明显的增强效果。当 DDAB-RGO 含量较高时,较多的纳米片在 PLA 基体中容易发生堆叠团聚,形成应力集中点而使增强性能减弱(如 PLA7R 和 PLA9R)。另一方面,PLA 是半结晶性聚合物,力学性能也受到其结晶性能的影响。由于 DDAB-RGO 的异相成核能力,少量加入即可诱导 PLA 在其表面结晶,从而形成界面结晶相,有助于增强界面应力传递,进而改善其力学性能^[16-17]。

2.5 PLA/DDAB-RGO 纳米复合材料的热稳定性

石墨烯具有高的热导率和显著的热稳定性,由此,石墨烯作为一种纳米填料在功能化聚合物的热稳定性和导电性上有非常重要的作用^[18-19]。图 7 为纯 PLA 及其纳米复合材料的 TG 分析曲线。如图 7a 所示,纯 PLA 及其复合材料的 TG 分析曲线均呈现一步热降解现象,在样品质量损失为 3% 时, PLA3R 和 PLA9R 的热失重温度分别为 314℃ 和 320℃,比纯 PLA 提高了 7℃ 和 13℃,表明 GO-DDAB 的引入增加了 PLA 的热稳定性。和其它的层状纳米填料类似,二维平面结构的 DDAB-RGO 有着大的比表面积和纵横比,可以在 PLA 基体中起到“弯曲通道”的作用,阻碍热量转移和碳的生成并延缓挥发性降解产物的扩散^[20]。同时, DDAB-RGO 填料与 PLA 基体间良好的界面相互作用也有助于复合材料热稳定性的改善。值得注意的是,在 DTG 曲线中(图 7b),复合材料的最大热降解速率大于纯 PLA 的最大热降解速率,这是由于 RGO 具有高的热传导性,加快了复合材料的降解速率。

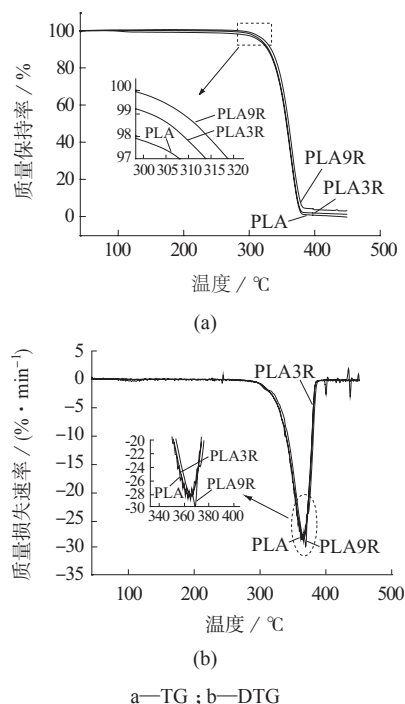


图7 纯PLA及PLA/DDAB-RGO纳米薄膜的热重分析曲线

3 结论

(1) 以DDAB非共价修饰的RGO为纳米填料,通过溶液铸膜法成功制备了PLA/DDAB-RGO纳米薄膜,实现了DDAB-RGO在PLA基体中的均匀分散,增强了二者的界面相互作用。

(2) 拉伸性能测试结果显示,低含量DDAB-RGO的加入对PLA起到了明显增强的效果。当DDAB-RGO含量为0.2%时,纳米薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量比纯PLA膜分别提高了21%和36%,断裂伸长率基本不变。

(3) 结晶性和热稳定性表征结果显示,DDAB-RGO的加入促进了PLA的结晶,而且纳米复合材料的热稳定性有所提高。

参考文献

- [1] Athanasiou K A, Niederauer G G, Agrawal C, et al. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid / polyglycolic acid copolymers[J]. *Biomaterials*, 1996, 17(2):93-102.
- [2] Yang Fan, Murugan R, Wang Sunan, et al. Electrospinning of nano / micro scale poly(L-lactic acid) aligned fibers and their potential in neural tissue engineering[J]. *Biomaterials*, 2005, 26(15):2603-2610.
- [3] Rhim J W, Hong S I, Ha C S, et al. Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA / nanoclay composite films[J]. *LWT—Food Science and Technology*, 2009, 42(2):612-617.
- [4] Jiang Luxia, Jiang Liyong, Xu Lijun, et al. Effect of a new surface-grafting method for nano-hydroxyapatite on the dispersion and the mechanical enhancement for poly(lactide-co-glycolide)[J]. *Express Polymer Letters*, 2014, 8(2):133-141.
- [5] Kim H S, Chae Y S, Park B H, et al. Thermal and electrical conductivity of poly(l-lactide) / multiwalled carbon nanotube nanocomposites[J]. *Current Applied Physics*, 2008, 8(6):803-806.
- [6] Tong Xiaozuo, Song F, Li Manqin, et al. Fabrication of graphene / polylactide nanocomposites with improved properties[J]. *Composites Science and Technology*, 2013, 88:33-38.
- [7] Li Xianye, Xiao Yinghong, Bergeret A, et al. Preparation of polylactide / graphene composites from liquid-phase exfoliated graphite sheets[J]. *Polymer Composites*, 2014, 35:396-403.
- [8] Pinto A M, Cabral J, Tanaka D A P, et al. Effect of incorporation of graphene oxide and graphene nanoplatelets on mechanical and gas permeability properties of poly(lactic acid) films[J]. *Polymer International*, 2013, 62:33-40.
- [9] Li Wenxiao, Xu Zhiwei, Chen Lei, et al. A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as a promising reinforcement for PLA nanocomposites[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 237:291-299.
- [10] Zhang Li, Li Ye, Shi Jun, et al. Nonvolatile rewritable memory device based on solution-processable graphene / poly(3-hexylthiophene) nanocomposite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2013, 142(2):626-632.
- [11] Liang Yanyu, Wu Dongqing, Feng Xinliang, et al. Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions[J]. *Advanced Materials*, 2009, 21:1679-1683.
- [12] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis ME, et al. Solution properties of graphite and graphene[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(24):7720-7721.
- [13] Bao Cenlu, Song Lei, Xing Wei, et al. Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22:6088-6096.
- [14] Wang Huishan, Qiu Zhaobin. Crystallization behaviors of biodegradable poly(L-lactic acid) / graphene oxide nanocomposites from the amorphous state[J]. *Thermochimica Acta*, 2011, 526(1-2):229-236.
- [15] Lu Hongbin, Chen Zhongxin, Ma Chen. Bioinspired approaches for optimizing the strength and toughness of graphene-based polymer nanocomposites[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 26:16182-16190.
- [16] Coleman J N, Cadek M, Blake R, et al. High performance nanotube-reinforced plastics: understanding the mechanism of strength increase[J]. *Advanced Functional Materials*, 2004, 14:791-798.
- [17] Cai Dongyu, Song Mo. A simple route to enhance the interface between graphene nanoplatelets and a semi-crystalline poly-

球探针分子无法到达区域的体积,因此是 PE-LD 分子能够真正“利用”的有效自由体积。PE-LD 熔体自由体积形貌图如图 6 所示,深色区域为自由体积。从 PE-LD 熔体 FFV 分数图(图 7)可知,温度越高,FFV 分数越大,PE-LD 分子链运动越剧烈(即自扩散系数越大),使得分子间堆积疏松,减少了分子间的缠绕和内摩擦,导致熔体黏度下降。

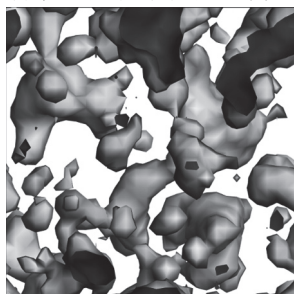


图 6 PE-LD 熔体自由体积形貌图

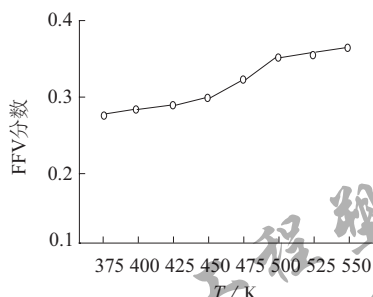


图 7 不同温度时 PE-LD 熔体的 FFV 分数

3 结论

通过 Eyring 理论和自由体积理论从分子层面分析温度对 PE-LD 熔体零剪切黏度的影响。研究表明温度与黏度呈指数关系,且温度越高,黏度越小。温度的升高,加剧了分子间和分子链间的运动,减少了分子链间的缠结和分子间的内摩擦,从而导致黏度下降。同时,增大了体系自由体积,使分子间堆积疏松,减少了分子间内摩擦,故导致黏度下降。

参考文献

- [1] Ilieva P, Kilzer A, Weidner E. Measurement of solubility, viscosity, density and interfacial tension of the systems tristearin and CO₂, and rapeseed oil and CO₂[J]. Journal of Supercritical Fluids, 2016, 117:40–49.
- [2] Li Xia, Tian Jianxiang, Mulero A. Empirical correlation of the surface tension versus the viscosity for saturated normal liquids[J]. Fluid Phase Equilibria, 2016, 352(352):54–63.
- [3] Stadler F J, Münstedt H. Numerical description of shear viscosity functions of long-chain branched metallocene-catalyzed polyethylenes[J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2008, 151(1–3):129–135.
- [4] Venkatramanan K, Padmanaban R, Arumugam V. Acoustic, thermal and molecular interactions of polyethylene glycol (2000, 3000, 6000)[J]. Physics Procedia, 2015, 70:1 052–1 056.
- [5] Mozaffari F, Eslami H, Moghadasi J. Molecular dynamics simulation of diffusion and permeation of gases in polystyrene [J]. Polymer, 2010, 51(1):300–307.
- [6] Bernardo G, Choudhury R P, Beckham H W. Diffusivity of small molecules in polymers: Carboxylic acids in polystyrene[J]. Polymer, 2012, 53(4):976–983.
- [7] 黄钰香, 庞承焕, 吴博, 等. 聚乙烯的热降解动力学研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4):9–15.
Huang Yuxiang, Pang Chenghuan, Wu Bo, et al. Thermal degradation kinetic of polyethylene by TG method[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2012, 41(4):9–15.
- [8] 韩光泽, 房增科, 陈明东. Eyring 黏度公式的几率修正及基于液体准晶模型分子活化能的计算 [J]. 中国科学: 物理学力学天文学, 2010(9):1 092–1 098.
Han Guangze, Fang Zengke, Chen Mingdong. Correction of Eyring viscosity formula and calculation of molecular activation energy based on liquid quasicrystal model [J]. Scientia Sinica Phys, Mech & Astron, 2010(9):1 092–1 098.
- [9] Schmelzer J W P, Abyzov A S, Fokin V M, et al. Crystallization in glass-forming liquids: Effects of decoupling of diffusion and viscosity on crystal growth[J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2015, 429:45–53.
- [10] Bicerano J, Pascault J P, Williams R J J, et al. Prediction of polymer properties, 3rd edition [M]. Boca Raton, Florida : CRC Press, 2002.
- [11] Stadler F J, Piel C, Kaschta J, et al. Dependence of the zero shear-rate viscosity and the viscosity function of linear high-density polyethylenes on the mass-average molar mass and polydispersity [J]. Rheologica Acta, 2006, 45(5):755–764.
- [12] reinforcement of their nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(14):2 297–2 302.
- [13] mer for stress transfer[J]. Nanotechnology, 2009, 20:315 708–315 713.
- [14] Ionita M, Pandele A M, Crice L, et al. Improving the thermal and mechanical properties of polysulfone by incorporation of graphene oxide[J]. Composites: Part B, 2014, 59:133–139.
- [15] Liang Jiajie, Huang Yi, Zhang Long, et al. Molecular-level dispersion of graphene into poly(vinyl alcohol) and effective
- [16] Cao Yewen, Feng Jiachun, Wu Peiyi. Preparation of organically dispersible graphene nanosheet powders through a lyophilization method and their poly(lactic acid) composites[J]. Carbon, 2010, 48(13):3 834–3 839.

(上接第 50 页)