

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.001

聚乳酸/功能化石墨烯纳米复合薄膜的制备与性能^{*}

张丽,王欢欢,苗书惠,张小瑞,陈金周

(郑州大学材料科学与工程学院,郑州 450001)

摘要:以十八烷基胺修饰氧化石墨烯(GO-ODA)为纳米填料,通过溶液铸膜法制备了聚乳酸(PLA)/GO-ODA纳米复合薄膜。用傅立叶变换红外光谱和扫描电子显微镜对GO-ODA及纳米复合薄膜的化学结构及形貌进行了表征,并对纳米复合薄膜的拉伸性能、热稳定性和透氧率进行了测试。结果表明,GO-ODA与PLA具有良好的相容性,可均匀分散于PLA基体中,对PLA膜起到增韧增强的效果,同时GO-ODA的加入使PLA的热稳定性和氧气阻隔性均有所提高。

关键词:聚乳酸;功能化石墨烯;纳米复合薄膜;拉伸性能;热稳定性;氧气阻隔性

中图分类号:TQ317.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2016)06-0001-05

Preparation and Properties of Poly(lactic acid)/Functionalized-Graphene Nanocomposite Films

Zhang Li, Wang Huanhuan, Miao Shuhui, Zhang Xiaorui, Chen Jinzhou

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

Abstract: A series of poly(lactic acid)(PLA) nanocomposite films incorporated with octadecylamine-functionalized graphene (GO-ODA) as nanofillers were prepared by solution blending and casting method. The structure and morphology of these nanocomposite films were characterized by infrared spectroscopy and scanning electron microscope, and tensile properties, thermal stability and oxygen permeability of these films were also tested. The results show that the good compatibility between GO-ODA and PLA, a homogeneous dispersion of GO-ODA in PLA, and hence simultaneous improvement in both strength and toughness of PLA can be achieved. Meanwhile, the incorporation of GO-ODA can also improve the thermal stability and oxygen barrier property of PLA.

Keywords: poly(lactic acid); functionalized-graphene; nanocomposite film; tensile property; thermal stability; oxygen barrier property

聚乳酸(PLA)是一种具有生物可降解性与良好生物相容性的热塑性聚酯材料,有着与传统塑料相当的强度、透明度和光泽度等,且对环境的危害远小于传统塑料^[1]。自面世以来,PLA在所有的可降解材料中占主要地位,不仅因为其价格与传统塑料接近,最主要的原因是它可满足很多传统塑料的加工和应用性能,如通过挤出、注塑、吹塑、拉伸等加工工艺制备片材、薄膜、纤维、无纺布等,被广泛应用于包装材料、农膜、生物医用材料等领域,市场前景十分看好^[2]。然而,PLA的结晶速率慢、质地脆、亲水性差、耐热性差等不良性能也限制了它在更广阔领域的应用。近年来,人们采用各种纳米填料对PLA进行改性^[3-6],如蒙脱土、羟基磷灰石、碳纳米管、石墨烯等,这些填料的加入能够给PLA基体的性能带来不同程度的改善。

石墨烯是目前最薄、强度最高的二维纳米材

料,具有高的比表面积、大的纵横比、优异的导电和导热性能,可作为一种理想的纳米增强填料应用于聚合物复合材料中。然而,在目前已报道的石墨烯增强PLA的工作中^[7-10],石墨烯与PLA的相容性不好,导致其在PLA基体中不能很好地分散,从而影响纳米填料的增强效果。研究表明,石墨烯的烷基化是改善其与非极性聚合物相容性和界面粘附效果的有效途径^[11],而烷基化石墨烯对PLA性能的影响还很少有文献报道。

笔者以十八烷基胺(ODA)修饰的氧化石墨烯(GO)为纳米填料,通过溶液铸膜法制备PLA/GO-ODA纳米复合膜,并通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜(SEM)、热重分析(TGA)、

^{*} 国家自然科学基金项目(21374106)

联系人:陈金周,博士,教授,主要研究方向为复合包装材料

收稿日期:2016-03-19

拉伸性能及透氧率等表征与测试,研究纳米填料在 PLA 基体中的分散性以及填料含量对复合膜性能的影响,为开发新型功能化的 PLA 材料与应用奠定基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PLA : 3051D, 美国 Nature Works 公司;

GO : 自制^[12];

ODA : 工业品, 阿法埃莎(天津)化学有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯化亚砷(SOCl_2): 分析纯, 天津市登科化学试剂有限公司;

氯仿(CHCl_3): 分析纯, 市售。

1.2 主要仪器及设备

FTIR 仪: 460 型, 美国 Nicolet 公司;

SEM : Sirion 200 型, 美国 FEI 公司;

电子万能试验机: CMT6104 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

TGA 仪: D-09123 型, 美国 TA 公司;

气体渗透仪: VAC-V1 型, 济南兰光机电技术有限公司。

1.3 试样制备

(1) 功能化石墨烯的制备。

将 100 mg 冷冻干燥的 GO, 20 mL SOCl_2 和 1 mL 无水 DMF 溶液混合, 然后在 70℃ 油浴锅中回流反应 24 h, 并用 CaCl_2 干燥管干燥。蒸馏除去多余的 SOCl_2 , 然后往剩余产物中加入 1 g ODA, 在 120℃ 的油浴锅中连续反应 4 d。收集反应混合物并在超声下将其分散于热乙醇中, 用孔径为 0.2 μm 的聚四氟乙烯膜进行抽滤, 反复用热乙醇洗涤并抽滤, 除去多余的 ODA。经抽滤得到的滤饼干燥后分散于 50 mL 氯仿中, 在 4000 r/min 转速下离心 30 min 取上层, 重复三次得到 GO-ODA 在 CHCl_3 中的均匀分散液。

(2) PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的制备。

取 1.0 g PLA 在室温下搅拌 2 h 使其完全溶解于 CHCl_3 中, 在超声下与一定量的浓度为 5 mg/mL 的 GO-ODA/ CHCl_3 分散液混合, 继续超声分散 3 h, 使两者混合均匀。控制 GO-ODA/ CHCl_3 分散液的添加量, 制备出 PLA/GO-ODA 复合溶液, 其中 PLA 浓度为 50 mg/mL。将上述复合溶液在室温下均匀涂于载玻片上, 室温下使溶剂缓慢蒸发 1~2 h (经反复实验, 控制 PLA 浓度和所取

溶液的体积, 使薄膜的厚度在 30~40 μm), 待复合溶液不再具有流动性时, 将其在 75℃ 下真空干燥 24 h, 即得到不同填料含量的 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜。GO-ODA 质量分数为 0.1%, 0.2%, 0.4%, 0.6%, 0.8%, 1.0% 的试样分别简称为 PLA0.1, PLA0.2, PLA0.4, PLA0.6, PLA0.8 和 PLA1.0。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 将 ODA, GO, GO-ODA 粉末与 KBr 粉末混合均匀压片, 用 FTIR 仪测试。

SEM 观察: 将纯 PLA 与 PLA0.4 薄膜在液氮中淬断, 用 SEM 观察其断面形貌, 操作电压为 5.0 kV, 放大倍数为 10 000 倍。

拉伸性能测试: 对纯 PLA 和 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜进行拉伸性能测试。样品制备: 用手术刀片将薄膜切成宽度为 4 mm 长条状薄膜, 标距设定为 20 mm, 测试前将切好的样条置于 50℃ 真空干燥 10 h。测试条件: 拉伸速率为 5 mm/min, 传感器最大力为 100 N, 测试标准为 GB/T 1040.3-2006, 所得实验数据为五组数据的平均值。

热稳定性测试: 用 TGA 仪来测试纯 PLA 和 PLA0.4 的热稳定性, 氮气气氛, 升温速率为 10℃/min, 温度范围为 25~600℃。

氧气透过性测试: 用气体渗透仪来测试纯 PLA 与 PLA0.4 纳米复合薄膜的氧气透过率, 实验数据为三组数据的平均值, 样品为直径 10 cm 的圆片状, 厚度控制在 30~40 μm 。

2 结果与讨论

2.1 GO, GO-ODA 的化学结构分析

图 1 是 GO, ODA 和 GO-ODA 的 FTIR 谱图。GO 的特征峰分别出现在 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), 1403 cm^{-1} (羧基中 $\text{C}-\text{O}$ 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) 附近。和 ODA 反应后, 出现在 2919 cm^{-1} , 3121 cm^{-1} (烷基链中 $-\text{CH}_2$ 伸缩振动) 和 1395 cm^{-1} (亚甲基中 $\text{C}-\text{H}$ 振动) 处的新峰说明 GO-ODA 中引入了长烷基链。此外, 在 GO-ODA 的谱图中, 归属于 GO 的 1726 cm^{-1} 处的峰减弱, 而在 1660, 1565 cm^{-1} 和 1170 cm^{-1} (分别归属于酰胺键中的 $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 振动) 处出现的新峰说明 ODA 中的伯胺与 GO 中的羧基通过酰胺化反应键合。上述结果与文献 [13] 报道的基本一致, 其反应机理如图 2 所示。

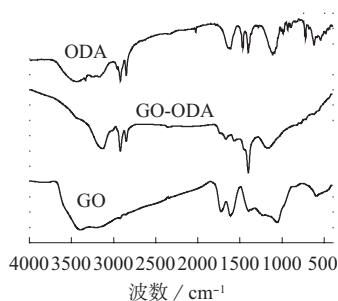


图1 GO, ODA 和 GO-ODA 的红外光谱图

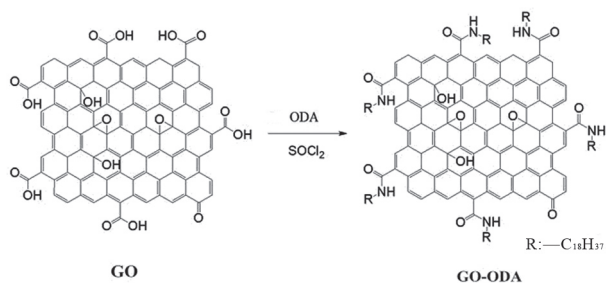
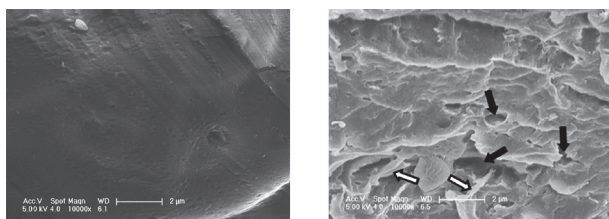


图2 GO-ODA 的合成反应式

2.2 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的形貌

图3给出了纯PLA薄膜与PLA0.4纳米复合薄膜冷冻淬断面的SEM照片。从图3a可以看出, PLA由于自身较脆的特性,呈现出整洁平滑的断面,而图3b的PLA0.4呈现出层状结构且断面比较粗糙,与珍珠层的结构相似^[14]。PLA0.4断面照片显示GO-ODA功能化纳米片并未发生团聚(如空心箭头所指),而是均匀地分散在PLA基体中。其中,断面上呈现的空洞(实心箭头所指)是由于GO-ODA片层从PLA基体中拉出,表明GO-ODA纳米片嵌入式的插在PLA基体中,并且PLA与GO-ODA两组分之间有较强的界面相互作用。其它不同填料含量的PLA/GO-ODA纳米复合薄膜具有类似的SEM断面照片。

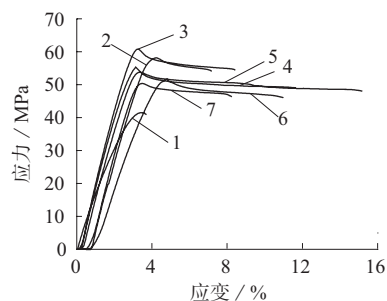


a—纯PLA; b—PLA0.4

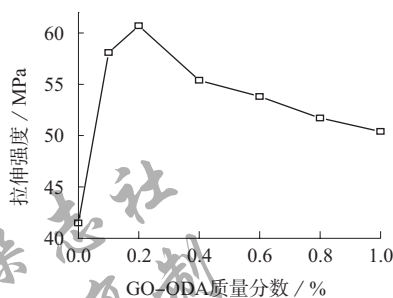
图3 纯PLA薄膜和PLA0.4纳米复合薄膜的SEM照片

2.3 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的力学性能

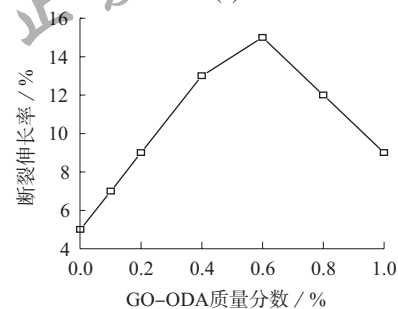
纯PLA薄膜及其纳米复合薄膜的力学性能通过拉伸测试来评价,结果如图4所示。从图4a可以

1—PLA; 2—PLA0.1; 3—PLA0.2; 4—PLA0.4;
5—PLA0.6; 6—PLA0.8; 7—PLA1.0

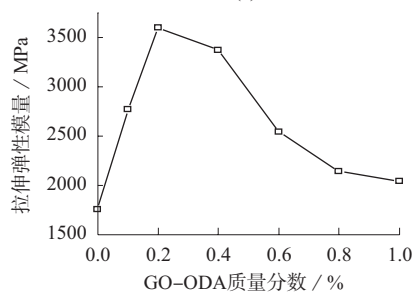
(a)



(b)



(c)



(d)

a—应力—应变; b—拉伸强度; c—断裂伸长率; d—拉伸弹性模量

图4 纯PLA及其纳米复合薄膜的拉伸性能

看出,纯PLA膜呈现出典型脆性材料的拉伸行为,而PLA/GO-ODA纳米复合薄膜不仅表现出明显增强的力学性能,而且还呈现出脆韧转变行为。

由图4b和4d可知,随着GO-ODA含量的增大,PLA/GO-ODA纳米复合薄膜的拉伸强度和模

量呈现出相同的变化趋势。当填料含量为 0.2% 时,拉伸强度和模量达最大,分别比纯 PLA 提高了 46% 和 104%。一般来说,聚合物纳米复合材料的力学性能主要受纳米填料在聚合物基体中的分散状态以及二者之间的界面相互作用的影响。对于 GO-ODA 纳米填料,其中的长烷基链可以增加石墨烯片的疏水性以及和 PLA 的相容性,从而达到良好的分散性能。这样可以增加复合材料中的界面体积含量,增强界面相互粘附作用,有利于通过界面的有效应力传递^[15]。因此,在 GO-ODA 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。同时,PLA 是半结晶性聚合物,GO-ODA 的加入会影响到 PLA 的结晶行为,进而对复合膜的力学性能产生影响,具体机理仍待进一步探讨。

从图 4c 可以看出,随着 GO-ODA 含量的增加(从 0.1% 到 0.6%),纳米复合薄膜的断裂伸长率逐渐增大,在 GO-ODA 含量为 0.6% 时达到最大的断裂伸长率(15%),是纯 PLA 断裂伸长率(5%)的 3 倍。主要原因可能是 GO-ODA 中的长烷基链在 PLA 基体中起到塑化增韧的效果^[16]。当 GO-ODA 含量大于 0.2% 时,随着其含量的增加,明显增加的塑化效果导致了强度和模量的下降;而当 GO-ODA 含量继续增加(>0.6%),总的拉伸性能都有所降低,可能是由于较多的 GO-ODA 片在 PLA 基体中会发生堆叠团聚。综合以上分析,可以得到 GO-ODA 的最佳含量是 0.4%,此时,PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率较纯 PLA 分别提高了 31%,100% 和 160%,表现出同时增韧增强的优异力学性能。

2.4 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的热稳定性

石墨烯作为一种纳米填料具有显著的热稳定性和高的热导率,在改善聚合物的热稳定性方面起着非常重要的作用。图 5 给出了纯 PLA 薄膜和 PLA0.4 纳米复合薄膜在氮气氛下的 TGA 曲线。由图 5 可看出,纯 PLA 薄膜及其纳米复合薄膜均呈现进一步热分解过程,在样品质量损失为 5% 时,PLA0.4 的热失重温度为 328℃,比纯 PLA 提高了 14℃,表明 GO-ODA 的引入增加了 PLA 的热稳定性。主要原因是来自于 GO-ODA 的质量屏障效应。和它的层状纳米填料类似,GO-ODA 呈现二维平面结构,具有大的比表面积和大的纵横比,在 PLA 基体中起到“弯曲通道”的作用,能阻碍热量转移并延缓挥发性降解产物的扩散和成炭过程的发生^[17]。此

外,填料与 PLA 基体间良好的界面相互作用也有助于聚合物热稳定性的改善。

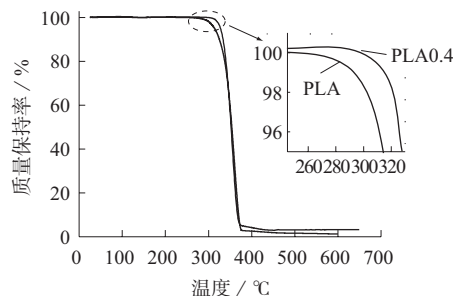


图 5 纯 PLA 薄膜和 PLA0.4 纳米复合薄膜的 TGA 曲线

2.5 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜的氧气阻隔性

气体阻隔性是检验包装薄膜综合性能的重要指标之一,而氧气的透过性不仅是影响商品质量的重要因素,而且是分析货架寿命的重要参考数据^[18]。表 1 列出了相同厚度(20 μm)的纯 PLA 薄膜与 PLA0.4 纳米复合薄膜的透氧率测试结果。可以看出,加入 GO-ODA 后,复合膜的透氧率下降,说明对氧气的阻隔性增大。由前面的分析可知,GO-ODA 在 PLA 基体中均匀分散,且与 PLA 之间具有较强的界面相互作用,使 PLA 分子在界面处的运动受限,减小了聚合物在界面区的自由体积,使聚合物致密化,从而使氧气分子在聚合物中的溶解扩散较小。此外,具有大的纵横比的不渗透的 GO-ODA 片层在 PLA 基体中起到了阻隔层的作用,使氧气分子在复合材料中的扩散路径更长、更弯曲,大大降低了扩散系数,从而使复合材料表现出更好的气体阻隔性。

表 1 纯 PLA 薄膜与 PLA0.4 纳米复合薄膜的透氧率 cm^3/cm^2

项目	PLA	PLA0.4
透氧率	260	220

3 结论

(1) 以 ODA 功能化的 GO 为纳米填料,通过溶液铸膜法制备了 PLA/GO-ODA 纳米复合薄膜,实现了 GO-ODA 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,GO-ODA 的加入对 PLA 起到了明显增强的效果。当 GO-ODA 含量为 0.4% 时,纳米复合薄膜的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率比纯 PLA 膜分别提高了 31%,100% 和 160%,表现出同时增韧增强的优异力学性能。

(3) 热稳定性和气体阻隔性测试结果显示,GO-ODA 的加入使 PLA 的热稳定性和氧气阻隔性均有所提高。

参考文献

- [1] Athanasiou K A, Niederauer G G, Agrawal C. Sterilization, toxicity, biocompatibility and clinical applications of polylactic acid / polyglycolic acid copolymers[J]. Biomaterials, 1996, 17(2):93–102.
- [2] Yang F, Murugan R, Wang S, 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):2 603–2 610.
- [3] Rhim J W, Hong S I, Ha C S. 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 L X, Jiang L Y, Xu L J, 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] Bao C, Song L, Xing W, 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(13):6 088–6 096.
- [7] Tong X Z, Song F, Li M Q, et al. Fabrication of graphene / polylactide nanocomposites with improved properties[J]. Compos Sci Technol, 2013, 88:33–38.
- [8] Li X Y, Xiao Y H, Bergeret A, et al. Preparation of polylactide / graphene composites from liquid-phase exfoliated graphite sheets[J]. Polym Compos, 2014, 35:396–403.
- [9] 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]. Polym Int, 2013, 62:33–40.
- [10] Li W X, Xu Z W, Chen L, et al. A facile method to produce graphene oxide-g-poly(L-lactic acid) as an promising reinforcement for PLLA nanocomposites[J]. Chem Eng J, 2014, 237:291–299.
- [11] Ryu S H, Shanmugharaj A M. Influence of long-chain alkylamine-modified graphene oxide on the crystallization, mechanical and electrical properties of isotactic polypropylene nanocomposites[J]. Chem Eng J, 2014, 244:552–560.
- [12] Zhang L, Li Y, Shi J, 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.
- [13] Niyogi S, Bekyarova E, Itkis M E, et al. Solution properties of graphite and graphene[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(24):7 720–7 721.
- [14] Bonderer L J, Studart A R, Gauckler L J. Bioinspired design and assembly of platelet reinforced polymer films[J]. Science, 2008, 319:1 069–1 073.
- [15] Lu H B, Chen Z X, Ma C. Bioinspired approaches for optimizing the strength and toughness of graphene-based polymer nanocomposites[J]. J Mater Chem, 2012, 26:16 182–16 190.
- [16] Paul M A, Alexandre M, Degée P, et al. New nanocomposite materials based on plasticized poly(L-lactide) and organo-modified montmorillonites: Thermal and morphological study[J]. Polymer, 2003, 44(2):443–450.
- [17] Cao Y, Feng J, Wu P. 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.
- [18] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene / polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22(11):3 441–3 450.

SABIC 新开发专用低密度聚乙烯发泡颗粒

SABIC 新开发了两种专用低密度聚乙烯发泡颗粒,牌号分别为 SABIC PE-LD HP2024JDF 和 HP2024NDF。

与市场上现有材料相比,这两种材料对断裂和泡沫崩溃的敏感度较低,这可使其在加工时产生较高的材料屈服强度。与现有材料相比,同等密度下所产生的泡沫具有更高的压缩强度及更好的弹性,这为节省材料提供了可能。

这两种牌号的产品具有良好的可加工性、尺寸稳定性、卓越起泡性、高纯度和可控精确的熔体流动速率,可用于包装、汽车、鞋类、体育与休闲等领域。

例如应用在房屋建筑中,可起到热绝缘作用,大幅降低热传递,最高可降低取暖或空调需求达 75%。可用于墙壁、地板、屋顶和管道热绝缘等方面,用以降低能量消耗。用在汽车领域,可同时降低制造成本,并兼顾环保要求。(工塑)

中原石化高抗冲聚丙烯 PPB-M06 试产成功

中原石化高抗冲聚丙烯新产品 PPB-M06 试产成功,该产品抗冲击力更强,流动性更好,适用于大型蓄电池外壳和大型注塑产品。

今年以来,中原石化将转方式、调结构、提质增效升级作为主攻方向,在“产销研用”上下大功夫,在科技创新上做足文章。公司积极与化销华中公司、北化院等结合,密切跟踪市场需求,把握市场脉搏,积极开发高附加值、适销对路的新产品。同时,公司变坐商为行商,变卖产品为卖服务,通过走访用户,根据用户需求实行“私人订制”,针对大客户、固定客户“增销量、挖金矿”,在与大型蓄电池企业——骆驼集团沟通时,根据他们的需求,进行 PPB-M06 的研发,克服诸多困难,经过不懈努力,实现一次开发成功,没有发生波动,确保了装置稳定。(中化新网)