

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.026

石墨烯在塑料改性领域中的应用

邓智鹏,郝雅鸣,陈丹青,陈国华

(1. 华侨大学材料科学与工程学院,福建厦门 361021; 2. 福建省石墨烯粉体及复合材料工程技术研究中心,福建厦门 361021)

摘要: 主要从石墨烯的电学、热学、力学和阻隔性等角度,综述了石墨烯在抗静电、导热、增强和气体阻隔功能性塑料领域的最新研究状况和技术进展,对比了石墨烯与其它材料改性塑料的优缺点,阐述了石墨烯在塑料改性中发挥功能性作用的机理,并对石墨烯改性塑料向高性能、多功能化发展进行了分析,最后,展望了石墨烯改性塑料在其它功能领域的应用前景。

关键词: 石墨烯; 塑料; 抗静电; 导热; 增强; 气体阻隔; 应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0139-06

Application of Graphene in the Field of Plastics Modification

Deng Zhipeng, Hao Yaming, Chen Danqing, Chen Guohua

(1. College of Materials Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China;

2. The Research Center of Graphene Powder & Composites of Fujian Province, Xiamen 361021, China)

Abstract : The latest research status and technical progress of graphene in the field of antistatic, thermal conduction, reinforcement, and gas barrier functional plastics were reviewed from the perspectives of electrical, thermal, mechanical, and barrier of graphene. Comparing the advantages and disadvantages of graphene and other materials modified plastics, the mechanism of graphene functioning in plastic modification was expounded, and the development of graphene modified plastics to high performance and multi-function was analyzed. Finally, the application prospects of graphene modified plastics in other function fields were expected.

Keywords : graphene ; plastics ; antistatic ; thermal conduction ; reinforcement ; gas barrier ; application

2004 年石墨烯的发现,在学术界和工业界掀起研究热潮。石墨烯是一种由碳原子单层紧密构成的二维晶体材料,是目前发现的最薄材料,其厚度约为 0.335 nm,通过电镜可观察到,由 sp^2 杂化形成的石墨烯呈现出稳定的蜂窝状结构,在平面上以六元环形式周期性排布,其碳碳键长约为 0.142 nm,具有略微波浪状的层式结构,这是不同于富勒烯和碳纳米管的另一种新型的碳结构,展现出很多独特的性质,比如,量子霍尔效应、极高的载流子迁移率 [$20\,000\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$]、极大的理论比表面积 ($2\,630\text{ m}^2/\text{g}$)、优异的透光性 (97.7%)、高的拉伸弹性模量 (1 TPa)、极高的强度 (130 GPa)、极高的热导率 [$3\,000\sim 5\,000\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$]、优异的电导率 ($1\times 10^6\text{ S}/\text{m}$)。将具有优异性能的石墨烯用于塑料改性,已逐渐成为一种研究热点。

目前,国内外研究人员对石墨烯改性塑料的研究成果丰硕,主要集中在石墨烯改善塑料的导电性、导热性、力学性能和阻隔性能等方面,石墨烯改性后的塑料性能更为优异,更为广泛地应用于交通、建筑、包装、家电、医疗、体育、电子、机械、航空航天等领域,扩大了市场范围。因此,笔者将着重介绍以上四个方面的研究进展。

1 防静电功能塑料

1.1 聚氯乙烯 (PVC)/石墨烯复合材料

塑料本身是一种绝缘材料,表面电阻高达 $1\times 10^{13}\text{ }\Omega$ 以上,限制了其在防静电、导电等领域的大规模应用。PVC 作为使用量最多的热塑性塑料之一,以其成本低、耐腐蚀性能好、阻燃性能好、操作方便等优点,被广泛应用于电缆护套、耐火材料、施工管道等领域。然而, PVC 是典型的绝缘

基金项目: 福建省科技厅平台项目 (2017H2001, 2018H0019, 2018H6012), 福建省运动鞋面料重点实验室开放基金项目, 华侨大学研究生科研创新基金资助项目

通讯作者: 陈国华, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事石墨烯的制备及其聚合物基复合材料研究 E-mail: hdcgh@hqu.edu.cn

收稿日期: 2019-09-13

引用格式: 邓智鹏, 郝雅鸣, 陈丹青, 等. 石墨烯在塑料改性领域中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 139-144.

Deng Zhipeng, Hao Yaming, Chen Danqing, et al. Application of graphene in the field of plastics modification[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 139-144.

材料之一,在PVC表面很容易产生和积累电荷,会引起静电火花甚至火灾。在化工厂、加油站、煤矿等场所,PVC制品的抗静电性能对保证人和产品的安全具有十分重要的意义。因此,几十年来,抗静电PVC材料的开发引起了学术界和工业界的广泛关注。

改善PVC材料导电性能的研究已有几十年的历史,如在PVC表面涂覆导电层、与导电聚合物共混、添加导电无机填料或液体抗静电剂等。在这些方法中,由于界面结合力弱,导电涂层很容易剥离,而使用导电聚合物不可避免地会导致工艺复杂和成本高。目前塑料工业上最常用的制备抗静电PVC的方法是在PVC基体中加入低分子量的抗静电剂,使抗静电剂从PVC制品的基体逐渐向表面迁移,在PVC表面形成导电梯度层。然而,含有抗静电剂的软质PVC薄膜本身具有环境稳定性差的缺点,如导电性能很大程度上取决于大气湿度,且随着产品使用时间的延长而逐渐降低。在这种情况下,用固体导电填料取代液体抗静电剂将是获得具有良好环境稳定性的抗静电PVC的有效方法。

目前,炭黑(CB)是应用最广泛的导电填料之一,具有成本低、与PVC基体相容性好等优点。虽然CB由于其固有的非晶微观结构使其一般具有较低的导电性,但通常CB质量分数需要高达25%才能获得可接受的PVC/CB复合材料的抗静电性能,但不可避免地牺牲了PVC/CB复合材料的强度和加工性能。最近,像碳纳米管(CNTs)这样的纳米碳材料引起了研究人员的极大兴趣,由于CNTs的长径比大和本征电导率高,CNTs的负载量仅需少量(质量分数0.1%)可以显著提高PVC基复合材料的电导率。然而,其却存在均匀分散较难的关键问题,极大地限制了PVC/CNTs复合材料的大规模商业应用。

石墨烯作为一种新兴导电填料,不仅具有优异的力学性能,电子迁移率非常高,且横纵比较大,填充到塑料基体中,可得到高电导率低逾渗浓度的塑料。尤其,由于石墨烯其较大的横向尺寸和独特的二维平面结构,比CNTs更容易分散在聚合物基体中。Wei Zibo等^[1]以邻苯二甲酸二辛酯为球磨介质和增塑剂,将天然石墨球磨得到的石墨烯与PVC直接熔融复合,结果表明,该法制备得到的石墨烯具有很高的结晶度,质量分数仅为0.8%即可得到PVC/石墨烯抗静电复合材料,该复合材料保持了优良的力学性能,适合大规模制备,而对石墨而言,其质量分数需达到7%才可满足PVC的抗静电要求。

1.2 高密度聚乙烯(PE-HD)/石墨烯复合材料

PE-HD应用广泛,具有成本低、力学性能好、绝缘性能好、热稳定性好和加工方便等优点。但是,由于其固有绝缘性限制了应用领域,因此同样存在一些问题,如材料表面容

易积聚电荷、截留粉尘和产品性能退化,并可能导致爆炸。

要解决以上问题,必须提高PE-HD的抗静电性能。通常,抗静电材料是通过两性表面活性剂与聚合物混合制备的,但是这种材料的抗静电性能不是永久性的,抗静电性能会随使用时间延长而下降,故新型抗静电剂的研究已引起许多研究者的兴趣。为了使复合材料具有长久的抗静电性能,近年来一些导电填料被作为抗静电剂加入到聚合物基体中,如CB, CNTs,多壁CNTs(MWCNTs),离子液体,金属纳米粒子,金属氧化物晶须,聚苯胺(PANI)和石墨烯的聚合物等^[2-9]。

虽然石墨烯纳米片(GNP)的加入可使材料导电性能得到改善,但复合材料的电导率明显低于GNP的固有性能,造成这种现象的主要原因是由于GNP与基体的相容性差、在熔融共混过程中的取向和团聚导致其在聚合物基体内部分散性差,从而导致不能形成完整的导电网络。基于此,Wang Quan等^[10]采用原位聚合法制备了一种新型抗静电剂GNP@PANI纳米复合材料。由于PANI具有成本低、易合成、导电性相对较高等优点,故而被首选用于封装GNP,其可减少成本并能提升GNP在PE-HD中的分散性和相容性。为了使抗静电剂在PE-HD中分散均匀,他们采用溶液共混的方法,通过压制的方法制备PE-HD/GNP@PANI复合材料。研究发现,由于GNP@PANI纳米复合材料的良好分散性以及PE-HD与抗静电剂的相容性,相应的抗静电性能得到了改善。随着GNP@PANI纳米复合材料含量的增加,材料的表面电阻率和体积电阻率均减小。此外,仅加入质量分数为10%的GNP@PANI纳米复合材料即可成功制备永久抗静电的PE-HD复合材料。因此,具有优异力学性能和抗静电性能的永久抗静电PE-HD复合材料可以在许多行业中得到应用。

2 导热功能塑料

近几十年来,半导体制造技术的发展使得电子元件的集成化和小型化水平不断提高。然而,伴随着电子器件性能的快速提高,电子器件散热的有效管理已成为现代电子工业中最为关键的问题之一,即使电子器件的工作温度相差较小也会造成寿命大大降低。故而,散热器已成为保护电子设备免受热故障所不可或缺的部件。通常,散热片是由高导热系数的金属制成,安装在对侧以散热。然而,为了避免散热片和电子器件之间的微空所产生的热阻,需要对两者的界面进行精确地控制,但这种控制较为困难^[11]。通常使用低模量聚合物基复合材料,并挤出其微空内的空气,以制成热界面材料来解决这个问题,该类材料可被广泛用作电子设备和集成电路封装的元器件^[12],所以,对开发用于电气、电子和能源行业的散热材料的需求日益增加。然而,大多数传统聚合物基体的热导率都很差,为0.2~0.5 W/(m·K),限制了其在大

功率、高热值电子器件中的应用^[13-14]。为了改善聚合物复合材料的导热性能,许多具有高导热性能的材料如银^[15]、氮化硼^[16]、CNTs^[17]等被广泛用作填料以开发导热性更好的聚合物基复合材料^[14,18-20]。

石墨烯不仅在导电性能方面发挥重要作用,在开发高导热性能聚合物复合材料中,也显示出巨大的应用前景。由于石墨烯通过声子传输,使其具有极高的热导率,将其添加到塑料后,能使塑料的热导率由 $0.1 \sim 0.5 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 达到 $5 \sim 10 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,提高10倍以上,使塑料可应用于LED灯的散热件、汽车散热件、电子电器散热壳体等领域,取代部分金属铝等常用散热材料,从而推进器件的轻量化,已引起学术界和工业界的高度重视。

2.1 热塑性聚氨酯(PUR-T)/石墨烯复合材料

为获得所需的复合材料导热性能,一个关键因素是实现石墨烯在聚合物基体界面均匀分散,增强界面相互作用。然而,由于石墨烯片之间较强的 $\pi-\pi$ 相互作用,使得石墨烯在聚合物中容易团聚,而且石墨烯和聚合物之间弱范德华力造成彼此的相互作用很弱,此外还有声子散射,因此,在一定程度上会使复合材料的导热性有所降低。而氧化石墨烯(GO)作为石墨烯功能化材料,在亲水溶剂中分散性高,可以从廉价的石墨中大量合成。但是GO的导热能力差,通常将其还原为RGO以得到具有良好导热性的复合材料。GO还原的各种方法已陆续被开发用于改善热导率,其中,低温热还原似乎是最方便且没有使用有害化学品的一种GO还原方法^[21]。

Li An等^[22]采用改进的Hummers法合成了GO。然后采用浸渍包衣法将不同含量的GO包覆在PUR-T颗粒上。采用热压工艺将GO涂层PUR-T颗粒压入模具制备复合材料。观察了GO涂层PUR-T及其复合材料的形态结构。拉曼光谱证实了热压过程中GO的还原。研究了PUR-T/RGO复合材料的热导率。利用红外热像仪对加热元件与水冷散热器之间的热界面进行了原位检测,考察了其传热性能和抗热疲劳性能。结果表明,在RGO质量分数为1.04%时,复合材料展示出高热导率 $[0.8 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$,而纯PUR-T热导率只有 $0.18 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 。此外,该复合材料作为热界面材料在实际应用中表现出良好的性能,在热循环试验中性能稳定。

2.2 尼龙(PA)6/石墨烯复合材料

Chen Jingjing等^[23]在石墨烯中加入少量的GO,形成了石墨烯-GO填料,采用原位聚合法制备了超高热导率的PA6复合材料。GO的引入不仅是石墨烯的有效分散剂,而且参与了PA6的聚合。因此,通过添加少量的石墨烯-GO,可以解决石墨烯在PA6中的分散问题,并增强界面结合。此

外,该方法减小了结晶度降低的趋势,所有这些因素都促进了石墨烯片层之间热传导通路的形成。因此,与单纯的石墨烯相比,石墨烯-GO通过增强石墨烯分散和界面结合,在填料添加量较低水平下达到了增强热导率的效果,该策略为制备良好分散的聚合物/石墨烯导热复合材料提供了新的途径。

虽然可以通过原位聚合、溶液复合、熔融共混等方法制备聚合物/石墨烯纳米复合材料,但是存在制备方法复杂、效果不佳等缺点,因此,研究如何便捷地从石墨制备石墨烯以及制备聚合物/石墨烯复合材料是非常重要的。近年来,利用原位研磨技术机械地破坏层间力以剥离石墨,逐渐被广泛用于制备石墨烯和功能复合材料,研究发现,通过这种原位球磨的方法^[24]制备得到的复合材料在力学性能、渗透阈值等方面要优于通过溶液复合或熔融共混^[25]制备的复合材料,并且同时能解决石墨烯片在聚合物中团聚的问题。Wei Pingfu等^[26]通过原位固态剪切研磨方法制备PA6/石墨烯复合材料,结果表明,当加入质量分数10%的石墨时,石墨成功地被剥离成少层石墨烯片并很好地分散在PA6基体中,通过诺曼光谱和X射线衍射表征发现石墨剥离成石墨烯后其厚度明显减小,而当石墨的质量分数达到5%时,复合材料的热导率从 $0.26 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$ 增加到 $0.48 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,提升了85%,并且拉伸屈服强度和拉伸弹性模量也得到显著提升,分别提升了14.7%和29.4%,整个过程不需要溶剂,为工业化制备石墨烯基聚合物复合材料提供了新途径。

2.3 聚丙烯(PP)/石墨烯复合材料

尽管石墨烯的化学功能化已普遍用于克服团聚这一问题^[27],但要实现石墨烯在非极性聚烯烃[如PP和聚乙烯(PE)]中的良好分散仍然是一个特殊的挑战。这是由于石墨烯与PP和PE的相互作用能低、极性大^[27-28]。到目前为止,对于聚烯烃/石墨烯复合材料热导率增强(TCE)的研究还很少[TCE定义为 $(k-k_m)/k$,其中 k 和 k_m 分别是复合材料和基体的热导率],且结果不尽如人意^[29]。因此,为了进一步提高聚烯烃/石墨烯复合材料的热导率,有必要开发其它制备工艺。

基于此,F. E. Alam等^[30]提出了一种简单且通用的方法,首先在聚合物粉末上包覆石墨烯,然后热压制备复合材料,通过一步法制备嵌入多孔石墨烯骨架的热压PP复合材料,与传统的两步法工艺相比,这种方法在时间和成本上更具优势。在石墨烯含量相同的情况下,形成相互连接的石墨烯骨架的PP复合材料的热导率比随机分布石墨烯的熔融共混样品高2倍。对热压条件优化后,当石墨烯质量分数为10%时,复合材料的热导率达到 $1.53 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,此外,这一思路成功地应用于其它热塑性塑料体系,如PE、聚乙烯醇

(PVA)和聚偏氟乙烯(PVDF),石墨烯质量分数同样为10%时,热导率分别达到1.84,1.43,1.47 W/(m·K),热塑性复合材料的TCE为500%~670%。这一发现为开发用于散热和其它热应用领域的各种高导热热塑性复合材料提供了一条途径。

3 增强塑料

除了上述提到的石墨烯能为塑料提供导电导热的特性以外,其还能赋予塑料优异的力学性能。目前已经有石墨烯在发泡塑料领域的应用,并且应用于包装、军工等领域,也有利用石墨烯的高强度特性,开发新型的石墨烯汽车,使用石墨烯复合塑料做为汽车的骨架及结构件,满足汽车向轻量化发展和低能耗等需求。该部分笔者将主要介绍石墨烯在工程塑料用量最大的两种材料——PA6和PA66的研究进展。

虽然石墨烯具有优良的力学性能,但由于大的比表面积和范德华力的存在,纳米粒子很容易团聚,在与聚合物熔融共混加工时会发生团聚,这成为制备复合材料的一个难点。为了充分利用复合材料中的增强物,改善分散、增强界面相互作用是至关重要的。

R. Scaffaro等^[31]先通过湿相转化法制备GO-SiO₂母粒,再进一步与PA6熔融共混,他们以二氧化硅作为一种“固相预分散剂”来抑制GO在熔融过程中的团聚以实现GO在PA6中的充分分散,整个过程绿色简单,并且在填料质量分数极低(0.25%或0.5%)时,复合材料硬度提升了180%,强度提升了210%,韧性提高了210%,同时拥有优异的热机械性能,可应用于航空航天等高性能工程材料领域。

Duan Xiaochao等^[32]首次通过一步原位聚合法制备了PA66/石墨烯纳米复合材料,结果表明石墨烯在基体中均匀分散,且石墨烯质量分数为1%时,复合材料的拉伸强度提升了17%。

B. G. Cho等^[33]报道了一种通过在互不相溶的两相之间进行原位界面聚合的方法,成功地制备了具有良好分散特性的PA66/GO/CNTs纳米复合材料:有机相为聚己二酰氯与聚乙烯吡咯烷酮(PVP)表面活性剂辅助分散的GO和CNTs;而水相含有六亚甲基二胺。在聚合之前,用亚硫酸氯对GO进行功能化,生成酰基氯官能化的GO(AGO)。分散稳定性测量和紫外-可见光吸收光谱证实,加入AGO和PVP可以减少颗粒的絮凝,从而可以形成分散良好的悬浮液。碳纳米填料和PA66链之间的界面相互作用可以通过它们之间的氢键和共价键来诱导。热分析表明,AGO的强成核行为促进了PA66纳米复合材料中的晶核结晶,并提高了热稳定性。与纯聚合物相比,复合膜(PA66/AGO/CNTs)的拉伸试验显示其拉伸强度和拉伸弹性模量分别增加了122%和152%。这表明PA66和AGO/CNT之间的界面相

互作用有助于增强纳米复合材料中的载荷转移,从而增强纳米复合材料的力学性能。

J. Kim等^[34]为了优化所得复合材料的力学性能,使用了不同含量和不同类型的碳纳米材料(即GNP,GO和MWCNTs),通过熔融共混将各种碳纳米材料分散到PA66基体中来制备PA66/纳米碳(NC)复合材料,并对比分析了拉伸弹性模量、屈服应力、拉伸强度和断裂伸长率,通过分析透过膜样品的光强度的频率分布来量化分散性。结果发现,GO与MWCNTs的质量比为1:1时,对PA66的力学性能具有明显的改善,并且当其作为填料时的质量分数为1%时,拉伸弹性模量提升了26.3%,拉伸屈服应力提升了33.7%,拉伸强度提升了1.3%。以MWCNTs为填料的PA66复合材料的分散性指数为0.287,而以GO/MWCNTs为填料的PA66复合材料的分散性指数为0.138,表明GO的添加对填料分散性有很大改善。

4 气体阻隔功能塑料

在现代社会中,聚合物包装在易变质物(如食品和药)的保存和分销中起着至关重要的作用^[35],由于其具有质量轻、易于加工、能耗低和成本低以及在运输和储存期间可较好地保存易腐产品等优势,在包装行业中逐渐取代了传统材料(木材、玻璃、陶瓷、金属)。但聚合物基包装材料性能往往受限于对气体和蒸汽的固有渗透性,因此,开发改进的阻隔性塑料的研究已广泛升级,驱使这种升级的消费需求包括更轻和更薄的包装、透明度、环保意识、便利性和对新鲜食品的更大欲望。

聚合物纳米复合材料的气体阻隔性主要由3个因素决定:填料性质(气体扩散阻力、长径比和体积分数)、聚合物基体的固有阻隔性和分散质量(团聚/特定界面、中间界面形成的自由体积和填料片层的结构/取向)。其中,氧气、二氧化碳和有机蒸汽等物质在聚合物薄膜中的渗透对其使用性能有重要影响,聚合物的阻隔性能可以通过加入不透水的层状填料(如粘土和石墨烯)显著增强,石墨烯具有高透明度、相对较大的长径比和大的比表面积,当其完全剥离并分散在聚合物纳米复合材料中时,会使气体渗透分子经过更长的路径,可大幅提高塑料的气体阻隔性。

与聚合物基体具有良好相容性的填料通常会降低渗透率,这主要是由于气体分子的输运截面减小和曲折路径增加。但是,大多数聚合物和石墨烯的相容性较差,聚合物链不能紧密粘附在石墨烯的纳米片上甚至出现石墨烯团聚现象。因此,石墨烯的纳米片周围将形成一个狭窄的间隙,气体分子会穿过狭窄的缝隙而不是石墨烯。因此,随着扩散路径减少,聚合物纳米复合材料的气体阻隔性能降低,对石墨烯进行表面改性是解决这一问题的较合适选择。在石墨烯

的纳米片表面上进行官能团修饰可以改善石墨烯与聚合物基体的相容性,从而使石墨烯在聚合物纳米复合材料中得到良好的分散。

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在过去的20年中被广泛应用于饮用水、碳酸软饮料、等渗运动饮料及类似产品的包装中。然而,改善PET阻隔性的实际需求仍然存在,部分通过将PET与高阻隔性聚合物如乙烯/乙醇共聚物(EVOH)(其优异的气体阻隔性仅限于干燥环境)和半芳香族聚酰胺混合实现^[36]。

Liu Hongyu等^[37]报道了一种化学改性的RGO基多层膜的简便制备方法。他们以聚乙烯亚胺(PEI)和聚苯乙烯磺酸钠(PSS)为表面改性剂,合成了带相反电荷的水分散RGO。通过改变PEI-RGO的pH值,改变多层膜的相形态和结合方式;利用静电和氢键相互作用,分别通过逐层组装方法(LbL)将PEI-RGO和PSS-RGO组装在PET上。结果表明,基于氢键相互作用的24层LbL薄膜组装PET的氢气透过率为 $5.8 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$;基于静电相互作用的相应LbL薄膜组装的PET的氢气透过率为 $46.2 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$ 。与基于静电相互作用的多层膜组装PET和纯PET薄膜相比,基于氢键相互作用的多层薄膜组装PET表现出更优异的气体阻隔性。

S. G. Kim等^[38]提出了一种在PET基材上交替堆叠带负电的GO和带正电的碳二亚胺官能化GO(AEGO)的高性能氧气阻隔膜的有效方法,并通过喷涂方法在PET膜上形成GO/AEGO/GO层。结果表明,涂在PET基材上的一层GO/AEGO/GO叠层膜的透气性为 $0.01 \text{ cc}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{atm})$,比纯PET降低99.93%,且其拉伸强度和拉伸弹性模量相对于纯PET分别提高了约61%和41%。

EVOH由于其良好的氧阻隔性和力学性能,被广泛应用于食品包装行业,但是因其分子链上存在羟基而使其阻湿性较差,在一定程度上,限制了其在食品包装行业的应用。Wang Hualin等^[39]首先通过 $\text{C}(\text{sp}^3)\text{—C}$ 键将2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵(MTAC)接枝到石墨烯框架上实现了RGO的功能化,再在平行电场下使用逐层组装构建EVOH/[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲基氯化铵功能化RGO(MTAC-RGO)多层阻隔膜。研究表明,MTAC-RGO在EVOH基体上的组装不仅显著提高了膜的强度,而且在99%的相对湿度下,仍有良好的阻氧性和出色的阻湿性,EVOH/MTAC-rGO薄膜在食品包装方面具有很大的应用潜力。

对苯二甲酸-己二酸-1,4-丁二醇三元共聚酯(PBAT)以其生物降解性、良好的延展性、良好的加工性能而引起了人们的广泛关注,但由于其阻隔性差,限制了其在包装领域的应用。Ren Penggang等^[40]通过引入极低含量的GO纳米

片(GONS)改善PBAT膜的阻隔性。当GONS体积分数为0.35%时,氧气和水蒸气渗透系数分别下降了70%和36%以上。增强的阻隔性归功于GONS出色的不透水性和良好的分散性以及GONS与PBAT基体之间的强界面粘结性。此外,PBAT/GONS纳米复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量比纯PBAT分别提升13%和23.4%,GONS的加入也赋予了PBAT优良的热稳定性。这些发现为大规模制备高阻隔性PBAT薄膜提供了重要指导。

5 结语

国内外研究人员对石墨烯改性塑料做了很多工作,很大程度上提升了石墨烯改性塑料的各项性能。目前,对石墨烯纳米填料的分散和分布的精细控制仍然是有效增强聚合物/石墨烯纳米复合材料力学性能和功能性的主要方法。国内对石墨烯改性塑料虽然起步晚,但是发展速度快,面对新兴领域的兴起,各个行业领域会需要性能更高、功能更多的聚合物/石墨烯纳米复合材料,这需要更加深入研究石墨烯的改性方法及与聚合物的作用机理。另外,在未来的很长一段时间,除了导电(抗静电)、导热、增强和阻隔等领域,在电磁屏蔽、抗菌、耐摩擦等方面,石墨烯改性塑料研究也将会有着良好的发展前景。

参考文献

- [1] Wei Zibo, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(12):1361–1367.
- [2] Hu Chechia, et al. Journal of the Textile Institute, 2016, 107(8):976–984.
- [3] Ying Fei, et al. Polymer Bulletin, 2016, 73(10):2815–2830.
- [4] Wang Jiangang, et al. RSC Advances, 2016, 6(38):31782–31789.
- [5] Lee Y S, et al. Korean Journal of Chemical Engineering, 2016, 33(3):1095–1103.
- [6] Tsurumaki A, et al. Physical Chemistry Chemical Physics, 2016, 18(4):2369–2378.
- [7] Wang Quan, et al. Advanced Engineering Materials, 2019, 21(2). doi:10.1002/adem.201800609.
- [8] Wang Quan, et al. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(1):407–416.
- [9] Wang Quan, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(37).doi:10.1002/app.45303.
- [10] Wang Quan, et al. RSC Advances, 2017, 7(5):2796–2803.
- [11] Uetani K, et al. Advanced Materials, 2014, 26(33):5857–5862.
- [12] Kim K, et al. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(10):2713–2720.
- [13] Lian Gang, et al. Chemistry of Materials, 2016, 28(17):6096–6104.
- [14] Gao Yangyang, et al. Journal of Physical Chemistry B, 2016,

- 120(7):1 336–1 346.
- [15] Rivière L, et al. *European Polymer Journal*, 2016, 85:115–125.
- [16] Loeblein M, et al. *ACS Nano*, 2017, 11(2):2 033–2 044.
- [17] Wang Lei, et al. *Carbon*, 2019, 141:506–514.
- [18] Seshadri I, et al. *Nanotechnology*, 2016, 27(17).doi:10.1088/0957-4484/27/17/175601.
- [19] Feng Changping, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(30):19 732–19 738.
- [20] Chen Hongyu, et al. *Progress in Polymer Science*, 2016, 59:41–85.
- [21] Wang Tun, et al. *Materials Science & Engineering C:Materials for Biological Applications*, 2017, 72:62–68.
- [22] Li An, et al. *Composites Part A:Applied Science and Manufacturing*, 2017, 101:108–114.
- [23] Chen Jingjing, et al. *High Performance Polymers*, 2016, 29(5): 585–594.
- [24] Wu Hang, et al. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(24): 8 626–8 632.
- [25] Vannini M, et al. *Polymer Testing*, 2018, 67:84–91.
- [26] Wei Pingfu, et al. *Composites Science and Technology*, 2017, 153:151–159.
- [27] Iqbal M Z, et al. *Polymer*, 2016, 98:143–155.
- [28] Thakur V K, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(12):9 349–9 356.
- [29] Lee T, et al. *Chemistry of Materials*, 2015, 27(11):3 785–3 796.
- [30] Alam F E, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6 164–6 169.
- [31] Scaffaro R, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 308:1 034–1 047.
- [32] Duan Xiaochao, et al. *Journal of Nanomaterials*, 2018, 2018:1–9.
- [33] Cho B G, et al. *Carbon*, 2018, 140:324–337.
- [34] Kim J, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 114:445–456.
- [35] Selke S E, et al. *Plastics packaging:Properties, processing, applications, and regulations*[M]. 3rd ed. [S.l.]:Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2016.
- [36] Doudou B B, et al. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 2016, 21(3):233–251.
- [37] Liu Hongyu, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2017, 114: 339–347.
- [38] Kim S G, et al. *Composites Part B:Engineering*, 2016, 92:307–314.
- [39] Wang Hualin, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2018, 66(3):732–739.
- [40] Ren Penggang, et al. *Polymer Testing*, 2017, 58:173–180.
- (上接第 128 页)
- [10] 许国志,谷晓昱,张胜.含磷阻燃剂与硼酸锌协效阻燃聚酰胺 11 的研究[J].*中国塑料*, 2015, 29(7):92–95.
Xu Guozhi, Gu Xiaoyu, Zhang Sheng. Synergism between phosphorus flamae retardant and zinc borate on the flame retardancy of polyamide 11[J]. *China Plastics*, 2015, 29(7):92–95.
- [11] 肖媛芳,许家友,邓海铭.MCA–ADEPH 磷–氮协同阻燃剂的制备及其对 PA6 阻燃性能的影响[J].*功能材料*, 2016, 48(6):165–170.
Xiao Yuanfang, Xu Jiayou, Deng Haiming. Preparation of phosphorus-nitrogen synergistic flame retardant MCA–ADEPH and its effects on flame retardancy of PA6[J]. *Journal of Functional Materials*, 2017, 48(6):165–170.
- [12] 潘玉琴,刘媛,孔霞.PBT / AlPi / MPP / CB 复合材料结晶及流变性能研究[J].*塑料科技*, 2017, 45(2):25–29.
PanYuqin, Liu Yuan, Kong Xia. Study on crystallization and rheological properties of PBT / AlPi / MPP / CB composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2017, 45(2):25–29.
- [13] 吴长波,张永,丁超,等.湿热老化对二乙基次膦酸铝阻燃增强 PA66 的影响研究[J].*塑料工业*, 2018, 46(8):95–99.
Wu Changbo, Zhang Yong, Ding Chao, et al. Study on the influences of hydrothermal aging on halogen-free flame-retarded glass fiber reinforced PA66 composite[J]. *China Plastics Industry*, 2018, 46(8):95–99.
- [14] 蔡淑容,杨娜,王进.二乙基次膦酸铝 / 三聚氰胺聚磷酸盐复配阻燃三元乙丙橡胶的性能[J].*合成橡胶工业*, 2014, 37(5):390–394.
Cai Shurong, Yang Na, Wang Jin. Properties of ethylene propylene diene monomer flame retarded with aluminium diethylphosphinate / melamine polyphosphate[J]. *China Synthetic Rubber Industry*, 2014, 37(5):390–394.
- [15] 于志远,彭治汉.高热稳定性三聚氰胺聚磷酸盐的合成[J].*合成化学*, 2017, 25(1):76–79.
Yu Zhiyuan, Peng Zhihan. Synthesis of high heat-resistant melamine polyphosphate[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2017, 25(1):76–79.
- [16] 钟志强,胡志,梅青.三聚氰胺聚磷酸盐的合成及其阻燃聚丙烯的性能[J].*工程塑料应用*, 2018, 46(3):122–126.
Zhong Zhiqiang, Hu Zhi, Mei Qing. Synthesis of melamine polyphosphate and properties of flame retardant polypropylene[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(3):122–126.
- [17] 李辉,王旭华,孙建军,等.阻燃增强增韧尼龙 66 的制备及工艺研究[J].*工程塑料应用*, 2012, 40(6):49–53.
Li Hui, Wang Xuhua, Sun Jianjun, et al. Preparation and technology of flame retardant reinforced toughening nylon 66 composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(6):49–53.