

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.023

p-GO/PEG 复配成核剂对 PLA 热及力学性能的影响

曹乐,贾仕奎,张奇锋,王忠,陈立贵,付蕾

(陕西理工大学材料科学与工程学院,陕西汉中 723000)

摘要:将膨胀石墨(EG)/硬脂酸(SA)通过高温膨胀制得部分氧化的石墨烯(p-GO),并将 p-GO 与聚乙二醇(PEG)在超声振荡耦合真空灌注作用下制备出 p-GO/PEG 复配成核剂,利用双螺杆挤出机熔融共混制备一系列聚乳酸(PLA)/p-GO/PEG 复合材料,并对其进行傅立叶变换红外光谱、广角 X 射线衍射、扫描电子显微镜、差示扫描量热、热失重分析、力学性能等测试。结果表明,高温膨胀法能够在很大程度上将 EG 充分剥离并部分氧化;p-GO 对复合材料的结晶行为有着明显的促进作用,但含量过多易引起团聚现象;与纯 PLA 相比,当 p-GO 质量分数为 0.6% 时,PLA/p-GO 复合材料的拉伸强度提高了 4.9%,悬臂梁缺口冲击强度提高了 48.4%,初始热分解温度提高了 7.88℃;而相应的 PLA/p-GO/PEG 复合材料的拉伸强度提高了 7.5%,悬臂梁缺口冲击强度提高了 51.6%,初始热分解温度提高了 9.4℃。

关键词:聚乳酸;聚乙二醇;膨胀石墨;结晶;力学性能;热性能

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0132-06

Effects of p-GO/PEG Compound Nucleating Agent on Thermal and Mechanical Properties of PLA

Cao Le, Jia Shikui, Zhang Qifeng, Wang Zhong, Chen Ligui, Fu Lei

(School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723000, China)

Abstract : Partial graphene oxide (p-GO) was prepared by high temperature expansion of expanded graphite (EG) / stearic acid (SA), and p-GO / polyethylene glycol (PEG) mixture as a nucleating agent was prepared by ultrasonic vibrating coupled with vacuum impregnating. A series of polylactic acid (PLA) / p-GO / PEG composites were prepared by melt blending using a twin-screw extruder, and tested by using FTIR, WAXD, SEM, DSC, TG and universal testing machine. The results show that EG can be largely exfoliated and oxidized via the high temperature expansion method. p-GO has a significant effect on the crystallization behavior of the composite, but high content is easy to cause agglomeration. When the mass fraction of p-GO is 0.6%, compared with pure PLA, the tensile strength of PLA / p-GO composite is increased by 4.9%, the Izod notched impact strength is increased by 48.4%, and the initial thermal decomposition temperature is increased by 7.88℃. While the tensile strength of PLA / p-GO / PEG composite is increased by 7.5%, the Izod notched impact strength is increased by 51.6%, and the initial thermal decomposition temperature is increased by 9.4℃.

Keywords : polylactic acid ; polyethylene glycol ; expanded graphite ; crystallization ; mechanical property ; thermal property

聚乳酸(PLA)是可再生资源中最重要的热塑性可降解聚酯^[1-2],其制备的原料来源广泛,可从诸多的农作物中提取出来,如玉米淀粉、洋芋淀粉和甜菜等^[3],且可彻底降解为 CO₂ 和 H₂O,对环境及人体没有危害,因此 PLA 被认为是一种具有极大发展潜力的生物环保材料,在未来可能会代替石油基聚

合物^[4]。但是,因其自身固有的一些缺陷,如较大的脆性、较差的熔体强度、较低的热变形温度等诸多问题,从而限制了它们的大规模应用^[5]。而将微米或纳米填料添加到 PLA 基体中是改善其加工温度、熔体强度和热性能的一种有效途径^[6]。

氧化石墨烯(GO)为石墨烯的一种重要衍生物,

基金项目:国家自然科学基金项目(51703121),陕西省自然科学基金基础研究计划项目(2017JQ5071)

通讯作者:贾仕奎,博士,副教授,主要从事聚合物基复合材料先进制备、微观形态及性能研究 E-mail: shikuijiagd@163.com

收稿日期: 2018-10-13

引用格式:曹乐,贾仕奎,张奇锋,等. p-GO/PEG 复配成核剂对 PLA 热及力学性能的影响[J]. 工程塑料应用,2019,47(1): 132-137.

Cao Le, Jia Shikui, Zhang Qifeng, et al. Effects of p-GO/PEG compound nucleating agent on thermal and mechanical properties of PLA[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 132-137.

是一种二维纳米片状材料,通常采用强酸、强碱等强氧化性溶液将石墨进行超声分散并进行氧化处理制得^[7],其可用于改进复合材料的导热性、导电性、耐热和力学性能等;将 GO 与聚合物结合来开发新型纳米复合材料已引起研究人员的极大关注^[8]。但溶液氧化法制备 GO 必然带来环境污染、后处理繁琐及其难以宏量制备等问题^[9-10]。聚乙二醇(PEG)因其具有极好的加工流动性,且结晶度高,分子量较低,因此常被作为高分子材料的增塑剂^[11-12]。

张光华等^[13]研究了 PLA/PEG 和 PLA/PEG/成核粒子的结晶行为,发现 PEG 和成核粒子硫酸盐、滑石粉能够提高 PLA 的结晶能力。刘欣等^[14]使用改良的 Hummer 法制备 GO,发现 GO 可以提高 PLA 复合材料的结晶和力学性能,但 GO 的制备过程繁琐且污染较大。笔者采用硬脂酸(SA)插层膨胀石墨(EG),通过高温处理使 SA 迅速分解并伴随着 EG 的急速膨胀和部分氧化,从而制得片层间距较大的部分氧化石墨烯(p-GO),且制备过程简单环保;再利用自制的超声辅助真空吸附装置进行 p-GO 与 PEG 的动态灌注混合制备出分散均匀 p-GO/PEG 复配成核剂,最后用双螺杆挤出机熔融共混制备一系列 PLA/p-GO/PEG 复合材料,并对其进行测试分析,以此研究 p-GO/PEG 复配对 PLA 热性能及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PLA: 4032D, 重均分子量 $M_w=1.5 \times 10^5$ g/mol, 密度为 1.24 g/cm³, 美国 Nature Works 公司;

PEG: 化学纯, $M_w=4\,000$ g/mol, 天津市科密欧化学试剂有限公司;

EG: 粒径为 50 μm, 含碳量大于 99%, 南京先丰纳米材料科技有限公司;

SA: 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机: SHJ-20B 型, 南京海思挤出设备有限公司;

立式注塑机: MA860/260G 型, 海天塑机集团有限公司;

超声辅助真空实验装置: 自制;

粉碎机: KZ3267N 型, 长沙天创粉末技术有限公司;

电子天平: JA2603B 型, 上海精科天美科学仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

广角 X 射线衍射仪(WAXD): Ultima IV 型, 日本理学株式会社;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Nicolet IS5 型, 美国 Thermo 公司;

万能材料试验机: LDS-20K 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6390LV 型, 日本 JEOL 公司;

悬臂梁冲击试验机: JJ-5.5 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

热重(TG)分析仪: GA/DSC-1/HT 型, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司。

1.3 GO/PEG 复配成核剂的制备

将 EG 放入 70℃ 的烘箱中充分干燥 6 h, 利用自制的超声辅助真空吸附装置进行 EG 和 SA 熔融共混(EG 与 SA 质量比为 1:7), 再将其放入马弗炉中进行高温快速氧化处理(400℃, 5~10 s), 具有较低分解温度的 SA 分解过程中产生的大量气体来冲击石墨层从而获得高分散且片层间距较大的 p-GO, 封装, 备用。

使用超声辅助真空吸附装置制备 p-GO/PEG 复配成核剂。其具体步骤为: 将 p-GO 与 PEG(p-GO: PEG 质量比为 1:3)放入 80℃ 的热压腔内, 加热熔融过程中保持腔内相对真空度为 -30 kPa, 打开超声振荡器, 在超声振荡和真空灌注耦合作用下混合 15 min, 冷却, 粉碎, 研磨, 封装, 备用。

1.4 PLA 基复合材料制备

表 1 为 PLA/p-GO 和 PLA/p-GO/PEG 复合材料的配方。

试样编号	PLA	p-GO	p-GO/PEG
1 [#]	100	--	--
2 [#]	99.8	0.2	--
3 [#]	99.4	0.6	--
4 [#]	99.0	1.0	--
5 [#]	99.8	--	0.2
6 [#]	99.4	--	0.6
7 [#]	99.0	--	1.0

将 PLA 在 60℃ 下干燥 12 h, 然后按照表 1 配方, 将称量好的 PLA 分别与 p-GO 和 p-GO/PEG 复配成核剂按比列进行预混, 并且充分摇匀; 再通过双螺杆挤出机将配置好的物料进行熔融共混, 切粒后置于 70℃ 烘箱 12 h, 再将干燥好的物料通过

立式注塑机制得 PLA/p-GO 和 PLA/p-GO/PEG 复合材料标准试样,其中,挤出机各段温度设置为 160,165,170,170℃;注塑机各段温度设置为 215,210,210℃。

1.5 性能测试

(1) FTIR 测试。

EG 高温膨胀前后分别与 KBr 按一定比例混合,压片,然后进行 FTIR 测试。

(2) WAXD 测试。

对 EG 高温膨胀前后进行 WAXD 测试,测试条件:Cu 靶, K_{α} 辐射,扫描角度 $5 \sim 70^\circ$,扫描速度 $6^\circ/\text{min}$,电压 40 Kv,电流 40 mA。

(3) SEM 测试。

对复合材料样品进行液氮淬断,并进行喷金处理,观察复合材料断面及 EG 高温膨胀前后样品的形态,测试电压 10 kV。

(4) DSC 测试。

对复合材料进行结晶行为分析,测试条件: N_2 保护, N_2 为流速 50 mL/min,试样质量为 5~10 mg,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,降温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $30 \sim 220^\circ\text{C}$ 。

(5) 力学性能测试。

按照 GB/T 1040.2-2006 测试拉伸强度,试样尺寸为 $130 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,拉伸速率为 $10 \text{ mm}/\text{min}$,每组测试 5 个试样,取平均值。

按照 GB/T 1843-2008 测试悬臂梁缺口冲击强度:试样尺寸为 $64 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,V 型缺口,缺口深度为 2 mm,,每组测试 5 个试样,取平均值。

(6) TG 测试。

对复合材料进行 TG 分析,测试条件: N_2 流速为 40 mL/min,试样质量为 5~10 mg,升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$,温度范围为 $30 \sim 550^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 EG 高温膨胀前后的 FTIR 分析

图 1 是 EG 高温膨胀前后的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出,EG 高温膨胀前在 1623 cm^{-1} 处出现芳香环上的 C—C 伸缩振动峰,在 1360 cm^{-1} 处出现 C—OH 振动峰,在 1049 cm^{-1} 出现 C—O 的特征峰,在 851 cm^{-1} 处出现环氧基团 C—O—C 的特征峰。而 EG 高温膨胀后,发现在 1732 cm^{-1} 处存在 C=O 的伸缩振动峰,在 1049 cm^{-1} 处出现 C—O 的特征峰,在 851 cm^{-1} 处出现的环氧基团 C—O—

C 的特征峰有一定的增强,其含氧基团的增加说明 EG 经高温膨胀被氧化为 GO^[15]。

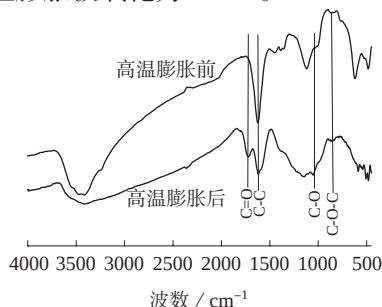


图 1 EG 高温膨胀前后的 FTIR 谱图

2.2 EG 高温膨胀前后的 WAXD 分析

图 2 是 EG 高温膨胀前后的 WAXD 谱图。从图 2 可以看出,EG 高温膨胀前在 $2\theta=26^\circ$ 处有一衍射强度很高的特征峰,且峰宽较窄,这为 EG 的特征峰。EG 高温膨胀后在 $2\theta=26^\circ$ 的特征峰强度减弱,且在 $2\theta=11.2^\circ$ 处出现了一个明显的特征峰,这与文献[16]中报道的基本一致,而主峰位置没变,说明 EG 部分被氧化为 p-GO,其晶体结构并未发生明显改变^[17]。

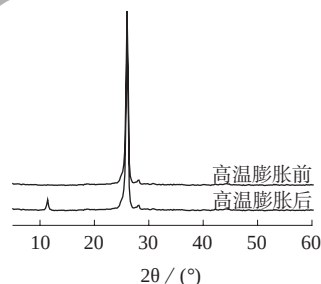
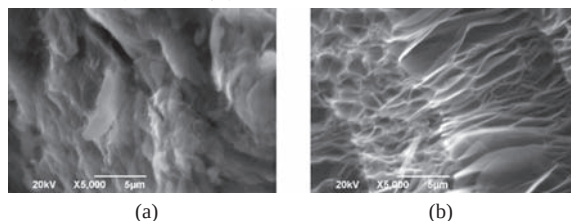


图 2 EG 高温膨胀前后的 WAXD 谱图

2.3 EG 高温膨胀前后的 SEM 分析

图 3 是 EG 高温膨胀前后的 SEM 照片。从图 3 可以看出,在 EG 高温膨胀前的表面为凹凸不平的层状结构,褶皱比较明显,其层片堆积较为紧密,如图 3a 所示。EG 高温膨胀后,其微观形态发生很大的改变,可以明显地看到其片层被撑开,且出现较多的孔洞,结构变得松散,表面积扩大,如图 3b 所示。这说明高温膨胀制备的 p-GO 在柔软性和可塑性上有了一定的提高。



a—高温膨胀前;b—高温膨胀后
图 3 EG 高温膨胀前后的 SEM 照片

图 4 是 PLA 基复合材料的断面形貌 SEM 照片。从图 4a 可以明显地看到,当 p-GO 质量分数为 0.2% 时, p-GO 在 PLA 基体中分散比较均匀,但断面较为光滑平整,表现为脆性断裂;当 p-GO 质量分数为 0.6% 时, p-GO 在基体中出现少量团聚,断面凹凸不平,裂纹阶层较深(图 4b),表现为韧性断裂;随着 p-GO 含量的继续增加,其团聚现象愈发明显(图 4c),导致基体的界面结合力变差。对比可以发现,加入 p-GO/PEG 复配成核剂的复合材料的界面, p-GO 在基体中的团聚现象明显减轻(图 4d~图 4f),说明 PEG 的加入能够有效提高 PLA 分子链的运动能力,从而使 p-GO 的分散效果更佳^[18]。

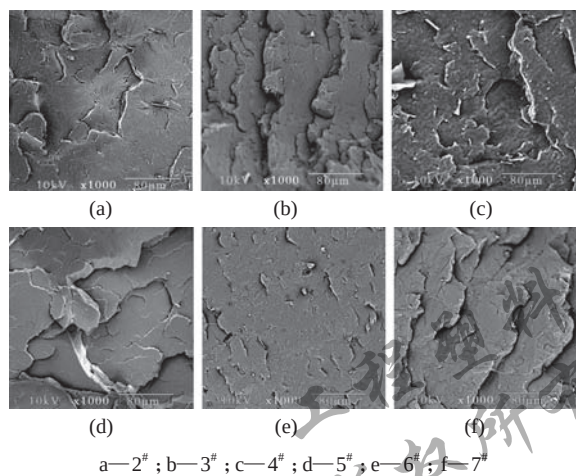


图 4 PLA 基复合材料断面形貌 SEM 照片

2.4 不同成核剂对复合材料结晶行为的影响

图 5 是 PLA 基复合材料的 DSC 曲线,表 2 给出了其结晶温度(T_c)、熔融温度(T_m)、冷结晶焓(ΔH_{cc})、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)。从图 5a 和表 2 可以明显看出,在加入成核剂后,PLA 的结晶峰更为明显,表明成核剂的加入使 PLA 的结晶速率有了一定程度的提高。尤其是 p-GO/PEG 复配成核剂的加入,使 PLA 的结晶峰向着高温方向移动,结晶温度上升,结晶度增大,这说明 p-GO/PEG 复配成核剂相比于 p-GO 成核剂对 PLA 的结晶速度和结晶度均有着更好的促进作用。从图 5b 及表 2 可以看出,纯 PLA 在 100℃ 左右有一个微弱的冷结晶峰,这可能是由于在降温过程中,PLA 分子链来不及发生结晶,当再次升温时发生二次结晶,形成冷结晶峰;当加入 p-GO 纳米粒子后,PLA 的冷结晶峰消失,说明 p-GO 纳米粒子的加入能够有效地提高其结晶能力。随着 p-GO 含量的增加,PLA 基复合材料的熔融焓呈现先增大后减小的趋势,当 p-GO 质量分数为 0.6% 时,其熔融焓达到最大值。随着

p-GO/PEG 的加入,PLA 出现明显的双熔融峰,其中低熔融峰为 PLA 部分热稳定性较差晶粒的熔融峰,高熔融峰是通过熔融再结晶过程形成的高稳定性晶粒的熔融峰,这进一步说明 p-GO/PEG 成核剂对 PLA 的结晶有着很好的促进作用。

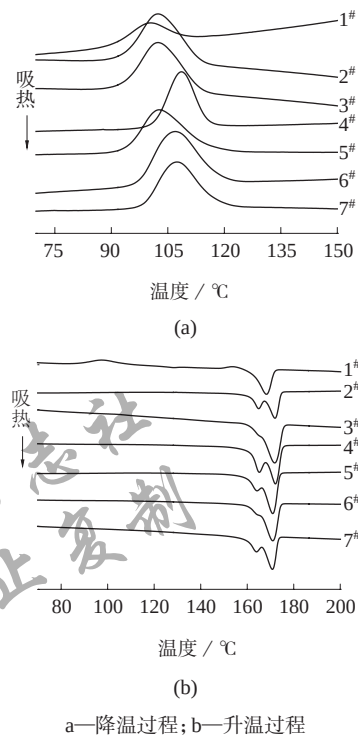


图 5 PLA 基复合材料的 DSC 曲线

表 2 PLA 基复合材料的 DSC 相关特性参数

样品 编号	$T_c /$ ℃	$T_m /$ ℃	$\Delta H_{cc} /$ ($J \cdot g^{-1}$)	$\Delta H_m /$ ($J \cdot g^{-1}$)	$X_c /$ %
1#	100.51	167.54	5.05	14.89	10.51
2#	102.32	170.17	--	30.54	33.29
3#	103.11	170.49	--	32.88	37.37
4#	103.40	171.62	--	32.45	35.37
5#	107.24	170.62	--	28.93	34.34
6#	106.73	171.84	--	33.26	37.80
7#	107.56	171.44	--	30.17	35.81

2.5 不同成核剂及其含量对 PLA 基复合材料力学性能的影响

图 6 是不同成核剂及其含量下 PLA 基复合材料的拉伸强度。由图 6 可以看出,在加入成核剂 p-GO 后,PLA 基复合材料的拉伸强度得到了一定的改善。随着 p-GO 纳米粒子添加量的增加,PLA 基复合材料的拉伸强度呈现先升高后下降的趋向,比纯 PLA 的拉伸强度有所提高。纯 PLA 的拉伸强度为 55.13 MPa,当加入 p-GO 的质量分数为 0.6% 时,PLA 基复合材料的拉伸强度最佳,达到 57.83 MPa,相比于纯 PLA 提高了 4.9%。其原因是在 p-GO 含量较低时,其与 PLA 基体的界面结合力

比较好,在拉伸过程中 p-GO 纳米粒子起到了应力传递和削弱的作用,从而导致复合材料的拉伸强度有一定的提高;当 p-GO 含量较大时,由于其自身较大的比表面积,在熔融共混过程中难以均匀分散导致团聚现象严重,使得与 PLA 的界面结合力减弱,从而导致复合材料出现缺陷,在有外力作用下容易产生应力集中而断裂。

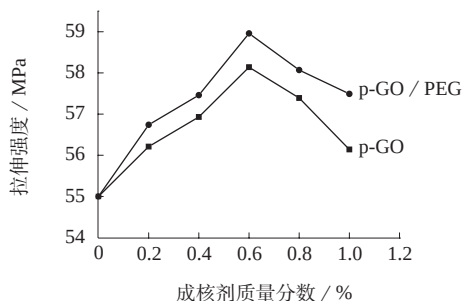


图6 不同成核剂及其含量下 PLA 基复合材料的拉伸强度

相比成核剂 p-GO,加入 p-GO/PEG 复配成核剂可显著提高 PLA 基复合材料的拉伸强度,当加入 p-GO/PEG 的质量分数为 0.6% 时,PLA 基复合材料的拉伸强度达到最大值,为 59.24 MPa,与纯 PLA 相比,拉伸强度增加了 7.5%。原因一方面是 PEG 提高了 PLA 分子链的运动能力,有效地抑制了纳米粒子 p-GO 的团聚现象,使其在 PLA 基体中分散得更加均匀,从而使 p-GO 与 PLA 基体的界面结合力有所提高;另一方面, p-GO/PEG 一定程度上提高了 PLA 基体的结晶度,最终使其复合材料的拉伸强度得以提高。

图 7 是不同成核剂及其含量下 PLA 基复合材料的悬臂梁缺口冲击强度。从图 7 可知,纯 PLA 的冲击强度为 2.21 kJ/m²。PLA 基复合材料的悬臂梁缺口冲击强度随着 p-GO 含量的增加呈现先上升后下降的趋势;当 p-GO 质量分数为 0.6% 时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度达到最大值,为 3.28 kJ/m²,相比于纯 PLA 提高了 48.4%。这可能是 p-GO 特殊的丝绢状结构,使其复合材料在受外界作用力时产生应力变形过程,从而可以起到缓解冲击能的作用;而过多 p-GO 的加入,使其 PLA 基体中充斥着大量的团聚的粒子,导致与 p-GO 与 PLA 基体的界面结合较差,从而导致复合材料出现缺陷,受外力时易过早断裂。随着 p-GO/PEG 复配成核剂含量的增加,PLA 基复合材料的悬臂梁缺口冲击强度的变化趋势同样呈现先上升后下降的趋势,当 p-GO/PEG 质量分数为 0.6% 时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度达到最大值,为 3.35 kJ/m²,相比于纯

PLA 提高了 51.6%。原因一方面为 PEG 作为一种增塑剂,能够有效增加 p-GO 在基体中的分散性,降低团聚现象的发生;另一方面 p-GO 特殊的丝绢状结构可以起到缓解冲击能的作用,从而提高了复合材料的冲击强度。

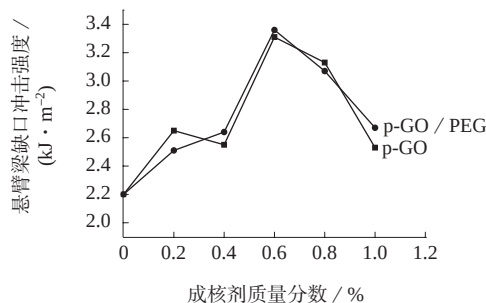


图7 不同成核剂及其含量下 PLA 基复合材料的悬臂梁缺口冲击强度

2.6 不同成核剂对复合材料耐热性能的影响

图 8 和表 3 是 PLA 基复合材料的 TG 曲线及相关参数。从图 8 和表 3 可以看出,成核剂的加入使 PLA 基复合材料的初始热分解温度和失重 50% 的热分解温度都有一定程度的提高,与纯 PLA 相比,PLA/p-GO 复合材料的初始热分解温度提高了 7.88℃,PLA/p-GO/PEG 复合材料的初始热分解温度提高了 9.4℃。这归因于 p-GO 的多孔隙结构,当 PLA 分解时产生的气体会被阻止溢出,从而一定程度上提高了其热分解温度^[19]。

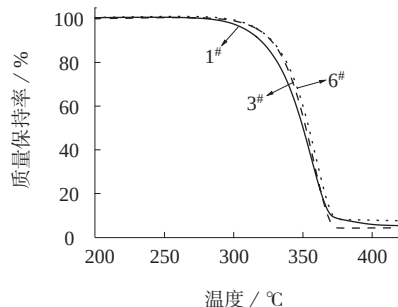


图8 PLA 基复合材料的 TG 曲线

表3 PLA 基复合材料的 TG 相关参数

试样编号	$T_{5\%}$	$T_{50\%}$	T_f
1 [#]	309.56	349.63	369.12
3 [#]	317.44	352.09	376.32
6 [#]	318.96	354.54	368.09

注: $T_{5\%}$ 表示初始热分解温度, $T_{50\%}$ 表示失重 50% 的热分解温度, T_f 表示最终热分解温度。

3 结论

(1) 高温膨胀法能够在一定程度上将 EG 部分氧化并充分剥离。

(2) 当 p-GO 质量分数为 0.6% 时,其在 PLA 基体中分散较好且对 PLA 的结晶促进效果明显;当 p-GO 质量分数大于 0.6% 时,团聚现象明显。PEG

能够起到降低 p-GO 在基体中团聚的作用。

(3) 与纯 PLA 相比,当 p-GO 质量分数为 0.6% 时, PLA/p-GO 复合材料的结晶度为 37.37%; 而相应的 PLA/p-GO/PEG 复合材料的结晶度为 37.80%。

(4) 与纯 PLA 相比,当 p-GO 质量分数为 0.6% 时, PLA/p-GO 复合材料的拉伸强度提高了 4.9%, 悬臂梁缺口冲击强度提高了 48.4%, 初始热分解温度提高了 7.88℃; 而相应的 PLA/p-GO/PEG 复合材料的拉伸强度提高了 7.5%, 悬臂梁缺口冲击强度提高了 51.6%, 初始热分解温度提高了 9.4℃。

参考文献

- [1] 曾少华,申明霞,段鹏鹏,等. 可生物降解高分子材料的研究与进展[J]. 粘接,2015(1):72-76.
Zeng Shaohua, Shen Mingxia, Duan Pengpeng, et al. Research and development of biodegradable polymer materials[J]. Adhesion, 2015(1):72-76.
- [2] Murariu M, Dubois P. PLA composites: From production to properties[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2016, 107:17-46.
- [3] Polburee P, Yongmanitchai W, Lertwattanasakul N, et al. Characterization of oleaginous yeasts accumulating high levels of lipid when cultivated in glycerol and their potential for lipid production from biodiesel-derived crude glycerol[J]. Fungal Biology, 2015, 119(12):1 194-1 204.
- [4] Shive M S, Anderson J M. Biodegradation and biocompatibility of PLA and PLGA microspheres[J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2012, 64(1):72-82.
- [5] Homklin R, Hongsriphan N. Mechanical and thermal properties of PLA / PBS continuous blends adding nucleating agent[J]. Energy Procedia, 2013, 34:871-879.
- [6] 赵西坡,刘畅,徐敏,等. 无机成核剂改善聚乳酸结晶性能的研究进展[J]. 材料导报,2018,32(7):1 158-1 164.
Zhao Xipo, Liu Chang, Xu Min, et al. Improving the crystallization of poly (lactic acid) (PLA) by adding inorganic nucleating agents: A review of the variety[J]. Materials Review, 2018, 32(7):1 158-1 164.
- [7] 苗淑惠,张丽,李银凤,等. 非共价功能化石墨烯改性 PLA 薄膜的制备[J]. 工程塑料应用,2017,45(2):46-50.
Miao Shuhui, Zhang Li, Li Yinfeng, et al. Preparation of non-covalent functionalized graphene modified PLA films[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):46-50.
- [8] Li Fengjiao, Zhang Shuidong, Liang Jizhao, et al. Effect of polyethylene glycol on the crystallization and impact properties of polylactide - based blends[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(5):465-475.
- [9] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324:1 530-1 534.
- [10] 甄卫军,王文涛,李进. 聚乳酸 / 氧化石墨烯纳米复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程,2015,31(4):152-157.
Zhen Weijun, Wang Wentao, Li Jin. Structure and properties of polylactic acid / graphene oxide nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2015, 31(4):152-157.
- [11] Kodali M, Sirin H, Ozkoc G. Non-isothermal crystallization kinetics of PEG plasticized PLA / G-POSS nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2017, 38(7):1 378-1 389.
- [12] Toncheva A, Mincheva R, Kancheva M, et al. Antibacterial PLA / PEG electrospun fibers: Comparative study between grafting and blending PEG[J]. European Polymer Journal, 2016, 75:223-233.
- [13] 张光华,熊伟,陈森,等. PEG 增塑 PLA / 成核剂复合体系的结晶行为和力学性能[J]. 陕西科技大学学报: 自然科学版,2014, 32(1):82-86.
Zhang Guanghua, Xiong Wei, Chen Miao, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of PLA / nucleating agent plasticized with PEG[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology: Natural Science Edition, 2014, 32(1):82-86.
- [14] 刘欣,邵晓瑜,徐志翠,等. 聚乳酸 / 聚己内酯 / 氧化石墨烯纳米复合材料结晶性能与力学性能的研究[J]. 塑料科技,2016, 44(9):52-58.
Liu Xin, Shao Xiaoyu, Xu Zhicui, et al. Study on crystallization behavior and mechanical properties of PLA / PCL / GO nanocomposites[J]. Plastics Science and Technology, 2016, 44(9):52-58.
- [15] 蝉文明,王晶晶,李澄,等. 超声剥离制备石墨烯纳米片及其结构表征[J]. 材料开发与应用,2017,32(5):77-85.
Chan Wenming, Wang Jingjing, Li Cheng, et al. Preparation and characterization of graphene nanosheets by ultrasonic stripping[J]. Development and Application of Materials, 2017, 32(5):77-85.
- [16] 纪伟伟,宗军,倪旺,等. 膨胀石墨的低温制备及储能性能研究[J]. 电源技术,2017,41(9):1 251-1 254.
Ji Weiwei, Zong Jun, Ni Wang, et al. Preparation of expanded graphite in low temperature and research of energy storage performance[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2017, 41(9):1 251-1 254.
- [17] 罗立群,刘斌,王召,等. 低温可膨胀石墨的制备及插层过程特性[J]. 化工进展,2017,36(10):3 778-3 785.
Luo Liqun, Liu Bin, Wang Zhao, et al. Preparation of low temperature expandable graphite and the characteristics of intercalation[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(10):3 778-3 785.
- [18] Ren Qian, Wang Jing, Zhai Wentao, et al. Fundamental Influences of induced crystallization and phase separation on the foaming behavior of PLA / PEG blends blown with compressed CO₂[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(49):12 557-12 568.
- [19] 罗立群,刘斌,安峰文. 膨胀石墨孔隙结构及表征方法研究进展[J]. 化工进展,2017,36(2):611-617.
Luo Liqun, Liu Bin, An Fengwen. The pore structure of expanded graphite and its characterization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(2):611-617.