

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.04.029

尼龙/石墨烯复合材料研究进展

李爱元^{1,2}, 孙向东^{1,2}, 张慧波^{1,2}, 彭振博^{1,2}, 陈亚东^{1,2}, 刘海涛³

(1. 宁波乙烯工程碳五碳九下游深加工协同创新中心, 浙江宁波 315800; 2. 宁波职业技术学院化工学院, 浙江宁波 315800;

3. 匹兹堡大学化学系, 匹兹堡 15260, 美国)

摘要: 综述了多种尼龙/石墨烯复合材料的原位聚合、熔融共混、溶液聚合和静电纺丝聚合等四种合成工艺研究进展, 讨论了石墨烯对复合材料力学、热和电等性能的影响及其未来应用领域。

关键词: 石墨烯; 尼龙; 改性; 制备方法; 性能研究

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)04-0140-06

Research Advances on Nylon / Graphene Composites

Li Aiyuan^{1,2}, Sun Xiangdong^{1,2}, Zhang Huibo^{1,2}, Peng Zhenbo^{1,2}, Chen Yadong^{1,2}, Liu Haitao³

(1. Ningbo Collaborative Innovation Center for Deep Processing Technology of Cracking C5 and C9 Fraction in Ethylene Project, Ningbo 315800,

China; 2. College of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China; 3. Department of Chemistry, University of

Pittsburgh, Pittsburgh 15260, USA)

Abstract: Four preparation processes of different nylon / graphene composites, including in situ polymerization, melt blending, solution polymerization, and electrospun polymerization were reviewed. The effects of graphene on the mechanical, thermal and electrical properties of composites were also discussed along with their potential applications.

Keywords: graphene; nylon; modification; preparation processes; performance investigation

自2004年, K. S. Novoselov等^[1]发现石墨烯后, 石墨烯因其具有杂化碳原子紧密堆积成的单层二维蜂窝状晶格结构, 在电子、光电、热、机械等领域表现出优异的性能^[2-4], 特别是在改性高分子材料领域已经引起国内外学者的广泛关注^[5]。目前石墨烯改性高分子材料的主要工艺有原位聚合、熔融共混、溶液聚合和静电纺丝聚合等四种。为避免石墨烯在材料基体中发生团聚, 绝大部分学者采用含有大量氧官能团的氧化石墨烯(GO), 通过对氧官能团改性与高分子材料基体发生静电、化学反应等形成共价键、离子键和氢键^[6-8], 提高二者的作用力。

尼龙(PA)是重要的工程塑料之一, 包括PA6, PA66, 铸型尼龙(MC尼龙), PA11, PA12, PA610等, 被广泛应用在机械、船舶、汽车、家电、航空、电子电器等领域。随着工程塑料的发展, 对PA提出更高的要求(如强度、热稳定性等), 依靠其自身性能已经不能满足实际需求, 因此PA改性研究越来越受到科研人员和工程技术人员的关注^[9-11]。

1 PA6/石墨烯复合材料

PA6是最常用的尼龙材料, 它熔点较低, 工艺温度范围宽。为了提高PA6的耐热和力学等性能, 经常加入改性剂。

东丽纤维研究所(中国)有限公司Du N等^[12]为了克服大尺寸石墨添加造成材料力学性能下降, 最先设想通过

原位聚合获得PA6/石墨烯复合材料。利用Hummer方法^[13]制备GO, 同时为了保持高导电性能, 将原位聚合获得的复合材料热处理, 以还原材料中的氧。该材料各方面性能均有所提高, 电导率达到 $6.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。但由于石墨烯在PA6基体中发生团聚, 大部分以微米级别存在, 因此还不是真正意义上的PA6/石墨烯复合材料。随后, 浙江大学高超等^[14]通过改性Hummer方法^[15]和原位聚合合成出纳米级别的PA6/GO复合材料。改性Hummer方法使GO边缘富含大量—COOH和—OH基团, GO与己内酰胺原位聚合时, 高分子链可以接枝到GO上, 使GO的层间距大大增大, 降低了其在基体中的团聚。X射线光电子能谱(XPS)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、热重分析(TGA)和原子力显微镜(AFM)分析表明接枝非常成功。他们将获得的复合材料通过熔融纺丝方法制备出PA6/石墨烯纳米纤维, 纤维的力学性能大大提高, 当石墨烯含量达到0.1%时, 拉伸强度达到123 MPa, 拉伸弹性模量达到722 MPa, 展现出非常好的应用前景。随后, 张帆等^[16-17]通过差示扫描量热法(DSC)表征对该复合材料等温和非等温结晶动力学进行了研究。通

* 宁波市领军和拔尖人才工程项目(甬人社发[2015]165号)

联系人: 李爱元, 副教授, 主要从事高分子材料研究

收稿日期: 2017-02-08

过 Avrami 理论考察了降温速度对结晶速度的影响和结晶过程晶核的形成模型,在等温结晶时和非等温结晶时,纯 PA6 的活化能分别为 -193.35 kJ/mol 和 -287.53 kJ/mol ,添加 0.1% GO 时为 -179.69 kJ/mol 和 -187.8 kJ/mol 。值得指出的是,为了保持复合材料的导电性,GO 中的氧官能团最后通常要被还原,形成还原石墨烯(RGO),但氧官能团消失会使石墨烯和 PA6 的作用力减弱,造成力学性能等下降,为了兼顾两方面性能,大多数学者在制备最后阶段对材料进行还原处理如热处理,为了进行对比,李冀辉等^[18]比较了具有多层石墨烯结构的鳞片石墨烯(FG)、GO 插层化合物(GiC)和 GiC 的热处理还原剥离产物(EG)等三种石墨烯与 PA6 原位共聚复合材料的性能,发现 PA6/GiC 和 PA6/EG 中反应发生在石墨烯层间,PA6/FG 只在表面发生反应,并且作用力 PA6/GiC 最强,还原确实降低石墨烯与基体之间的作用力。随后, M. J. Han 等^[19]进一步研究发现,当将 GO 在 1100°C 热处理后与己内酰胺原位聚合时,由于分子间作用力减弱和分散不均匀,虽然拉伸强度由纯 PA6 的 124 MPa 提高到 318 MPa(含 0.2% GO),但材料的断裂伸长率由 294% 下降到 24%,材料的电导率最高达到 $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ (含 0.8% GO),还原后导电性能优势并不明显。

陈国华等^[20]将石墨烯微片与 PA6 熔融共混制备复合材料。添加石墨烯与天然石墨相比,由于石墨烯比表面积大,材料的硬度、断裂伸长率和拉伸强度等力学性能有所提高,当石墨烯含量为 10% 时,摩擦磨损性能最佳,摩擦系数和体积磨损率分别比纯 PA6 降低了 30% 和 50%。谢华清等^[21]对熔融共混获得的 PA6/石墨烯复合材料热性能进行测试,发现石墨烯可以大幅度提高 PA6 的导热系数。石墨烯体积含量达到 20% 时,导热系数为 $4.11 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$,提高 15 倍。为进一步提高熔融共混时石墨烯在 PA6 基体中的分散效果,魏珊珊等^[22]用十六烷基三甲基溴化铵改性 GO。改性后,GO 分散性得到提高,性能提高。改性 GO 含量为 0.6% 时,复合材料的力学性能最佳,拉伸强度提高 17.8%,断裂伸长率提高 4.7%,弯曲弹性模量提高 40.8%。臧充光等^[23-24]则设计了更为复杂的改性方法,利用太阳光极化对 GO 剥离得到 SG,然后用聚电解质对 SG 表面改性,获得 P-SG,同时将碳纤维(CF)用酸氧化处理表面,得到改性碳纤维 O-CF,将 P-SG 和 O-CF 在水溶液中超声混合处理,获得石墨烯包覆 CF 复合粒子,将复合粒子与 PA6 熔融混合制备出复合材料。改性石墨烯相当于双面胶将 CF 与 PA6 基体粘结在一起,提高了填料与基体的相容性,复合材料力学性能得到提高,当添加 13% 时,材料的弯曲弹性模量和强度分别为 4.9 GPa 和 180.59 MPa,与纯 PA6 相比,分别提高 42.30% 和 67.31%,但工艺比较复杂。

S. K. Cheol 等^[25-26]利用静电纺丝方法制备出蜘蛛网形状的 PA6/GO 纳米纤维。GO 通过氢键与 PA6 表面链接,整个过程电离加速度是关键。他们对 PA6/GO 蜘蛛网形状的纳米纤维进行水热解还原处理,在 125°C 处理 3 h,形成致密的 PA6/RGO 纳米纤维网。该纤维电导率可以达到 $1.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$,分别是纯 PA6 材料和 PA6/GO 材料的 300 倍和 3 倍。随后,他们^[27]用同样的方法设计合成出 PA6/TiO₂-RGO 复合材料, TiO₂ 在水热处理过程引入。该材料与水的接触角几乎可达 0° ,而纯 PA6 材料为 131.2° ,表明该材料可用作水过滤材料。对该材料进行光催化降解亚甲基蓝实验发现性能优异,可用作循环使用的光催化材料。陈龙等^[28]也做了类似水过滤材料研究。为进一步观察该方法获得的复合材料的微观结构, B. C. Jose 等^[29-30]通过四甲基哌啶氮氧化物改性 GO,制备出 PA6 复合纤维,纤维平均直径为 225 nm,长度为微米级别。透射电镜(TEM)和电子衍射(EDP)表征发现纤维中石墨烯为 1~4 层结构。他们还利用电子能量损失谱分析(EELS)研究了纤维内部单层改性石墨烯、PA6 纤维、无定型碳三者之间的连接方式和微观区别。

杨鸣波等^[31]通过 GO 和 PA6 溶液聚合反应制备复合材料。利用 GO 上的 $-\text{COOH}$ 和聚乙烯醇(PVAL)上的一 OH 发生酯化反应,制备出 PVAL 改性 GO,将改性 GO 和 PA6 溶液共混反应,过滤、干燥获得复合材料。TEM 和扫描电子显微镜(SEM)表征发现,改性 GO 在 PA6 基体中分散均匀,作用力增强。当添加量为 2.0% 时,材料的拉伸强度和拉伸弹性模量达到 102.33 MPa(比未改性提高 34%)和 2.11 GPa(比未改性提高 41%)。张海良等^[32]则通过己内酰胺水解开环产生的氨基和磺化石墨烯上的磺酸基进行溶液缩聚反应,将 PA6 分子接枝到 GO 上。复合材料与纯 PA6 相比,力学性能提高不明显,但具有快速结晶和高流动性,可以应用于快速成型,同时材料的导热系数可以提高到 $0.398 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ 。

原位聚合分散均匀,但过程复杂、不易控制;溶液聚合分散均匀,但需要回收溶液、容易污染;熔融共混操作简单,容易造成分散不均匀, S. Y. Park 等^[33-34]结合原位聚合和熔融共混的优点,先用原位聚合获得 PA6/GO 母粒,将母粒切片,通过熔融共混母粒和 PA6 制备得到 PA6/GO 复合材料,GO 含量达到 0.015% 时,材料的模量达到最大值 342 MPa,比纯 PA6 提高了 139%。

最近, R. A. G. Ranola 等^[35]利用抗坏血酸还原 GO 为 RGO,然后采用真空沉积方法生成 PA6/RGO 复合膜。紫外-可见分光光度计(UV-Vis)表征发现 GO 被还原后,电子共轭结构重新生成,复合膜的电导率提高,且导电性能对三甲胺敏感,在三甲胺浓度在 23~230 mg/L 之间有良好的

线性关系,皮尔森系数为 0.988,检测限为 23.0 mg/L,可以用于化学传感器领域。

2 PA66/石墨烯复合材料

PA66 抗疲劳强度和刚性较高、耐热性较好、摩擦系数低、耐磨性好,石墨烯改性 PA66 主要集中在力学、导电和热性能等领域。

王贵宾等^[36]通过溶液共混法制备 PA66/石墨烯复合材料,发现石墨烯对 PA66 力学性能的影响与 PA6 一致,当石墨烯体积分数达到 1.338% 时,复合材料的电导率上升到 $9.72 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$,热失重速率最快的温度提高 22℃。E. L. Papadopoulou 等^[37]利用三氟乙酸和丙酮混合溶剂通过溶液共混制备获得 PA66/石墨烯复合膜。与常用的甲酸溶剂相比,该混合溶剂中两种溶剂之间形成氢键,石墨烯在混合溶剂中的分散性、稳定性更好。材料力学性能大大提高,比较结果见表 1,同时材料具有半导体特性,在石墨烯含量为 20% 时,复合膜的电导率达到 10^{-2} S/cm 。刘欣等^[38]利用溶液共混法获得 PA6/PA66/PA610/GO 三元共聚 PA 复合材料。结果表明,当 GO 添加量达到 0.6% 时,材料的拉伸强度达到最大 49.85 MPa(纯三元共聚 PA 为 42.53 MPa),结晶焓达 36.49 J/g(纯三元共聚 PA 为 42.53 J/g),这主要是由于形成氢键和 GO 在复合材料中具有成核剂异相成核作用促进材料结晶。

表 1 不同溶剂制备的 PA66/GO 复合膜力学性能对比(GO 含量 2%)

项目	甲酸	混合溶剂
拉伸弹性模量/MPa	28	350
拉伸强度/MPa	0.01	22
拉伸应变/%	1	40

复旦大学李同生等^[39]通过两步法熔融共混制备 PA66/热致液晶聚合物(TLCP)/RGO 复合材料。先将 TLCP 和 RGO 共混,然后再与 PA66 共混,发现第二步共混时,RGO 会迁移到 TLCP 和 PA66 的界面,TLCP 在 PA66 基体中分散的尺寸随着 RGO 的加入减小,说明 RGO 有增容作用。同时 RGO 的加入提高了 TLCP 的纤维化程度和力学性能、降低了其黏度。

S. H. Bahrami 等^[40]首先通过静电纺丝法制备出 PA66/石墨烯纳米片复合纤维,然后将复合纤维与环氧树脂制备层压板复合材料。石墨烯纳米片含量为 1% 时,复合纤维力学性能最好。静态压痕测试表明层压板中 17.5 μm 厚度的纳米纤维有最佳的增韧效果。

为了对比不同制备方法对 PA66/GO 复合材料性能的影响,U. Jorge 等^[41]比较了静电纺丝法和化学沉积法两种方法制备的 PA66/GO 复合涂层,两种涂层的性能均优于纯 PA66 涂层,其中含 2% GO 的复合涂层性能最佳。V. S. Carlos 等^[42-43]则比较了静电纺丝法和熔融共混法制

备的一维的纳米碳管、氧化纳米碳管和二维的 GO 及 RGO 四种纳米碳材料改性 PA66,对比发现在静电纺丝法中碳材料的氧化改性对性能提升有较好效果,增强了填料与基体的作用力和结晶分子链氢键作用,提高了分散性和热性能。与 PA66/纳米碳管复合材料相比,PA66/RGO 复合材料中晶体尺寸最小。由于二维的 GO 与基体作用面积大,使填料与基体间作用力大和内部自由能减少,PA66/GO 复合材料的性能更佳,材料的储能模量提高了 139%(与纯 PA66 相比),玻璃化转变温度(T_g)提高 6℃。

3 MC 尼龙/石墨烯复合材料

MC 尼龙具有质量轻、强度高、自润滑、耐磨、防腐,绝缘等多种独特性能,是应用广泛的工程塑料,存在吸湿性大、韧性和耐磨性差、热稳定温度低等问题。

潘炳力等^[44]通过十八胺和对二苯酚改性 GO,改性 GO 晶片厚度小于 10 nm。然后利用阴离子开环聚合原位合成改性 MC 尼龙/GO 复合材料。结果表明,复合材料在摩擦时形成了均匀的转移膜和细磨粒,使摩擦系数和磨损率下降。GO 含量为 0.05% 时,摩擦系数下降 14%、磨损率下降 92%。而龙春光等^[45]认为 GO 提高 MC 尼龙的耐磨机理为:GO 可以将摩擦产生的应力传到 MC 尼龙基体内部,大大降低了应力集中,同时,GO 具有高强度和高导热性,提高了材料的承载和传输摩擦热的能力,降低了磨损过程中的破坏;但随着 GO 含量的增加会发生团聚,复合材料的磨损机理由粘着磨损变化为疲劳磨损。

四川大学叶林等^[46]通过原位聚合获得 MC 尼龙/聚醚胺/RGO 复合材料,MC 尼龙分子链通过共价键和氢键插入到 RGO 层间,聚醚胺的加入使 RGO 层间距大大增加,提高 MC 尼龙的插层效果。同时 RGO 在 MC 尼龙基体中均匀分布形成具有低阈值渗流的导电网络,导电性能大大提高,当 RGO 含量为 4% 时,电阻降至 $8.3 \times 10^3 \Omega$,比纯 MC 尼龙降低了 11 个数量级,有利于工业化。

孟清等^[47-48]研究了改性 GO 对阴离子开环聚合原位合成 MC 尼龙/GO 复合材料聚合过程的影响。他们采用两种方法改性:(1)通过十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的铵阳离子与 GO 的—COOH 通过静电作用改性;(2)利用季铵盐(GTMAC)通过静电作用改性 GO,再通过马来酸酐接枝高密度聚乙烯(PE-HD-g-MAH)中的马来酸酐基团和 GTMAC 中的环氧基团发生水解反应,将把 PE-HD-g-MAH 接枝到 GO 上。结果表明,两种改性方法都使 GO 晶片的层间距拉大,改性 GO 在 MC 尼龙中具有良好的分散性,有增强增韧双重作用,材料的热性能、拉伸性能、吸湿性等大大改善,复合材料部分性能比较见表 2。综合比较,第二种改性效果较好。但改性 GO 对开环聚合反应过程影响较大,甚至会造成

正常反应无法进行,这主要是因为改性 GO 中改性基团反应性强,可以与开环反应的单体或助催化剂甲苯二异氰酸酯(TDI)发生反应,导致反应活性下降。为进一步研究,王玉丰等^[49]直接采用 GO 与 MC 尼龙进行开环聚合,发现未改性的 GO 对聚合反应没有影响,由于 GO 在基体中分散性差,材料力学性能下降。

表 2 不同 MC 尼龙 / GO 复合材料力学性能对比¹⁾

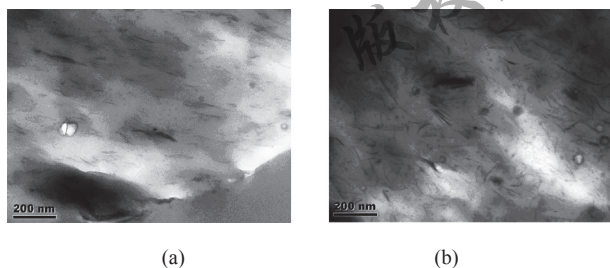
项目	纯 MC 尼龙	MC 尼龙 / GO	MC 尼龙 / GO-CTAB	MC 尼龙 / GO-g-PE-HD
拉伸强度 / MPa	74.12	75.38	78.00	85.03
断裂伸长率 / %	26.51	11.59	14.59	32.07
吸水率 / %	1.12	-	-	1.02

注: 1) 复合材料中改性 GO 含量为 0.2%。

4 PA11 / 石墨烯和 PA12 / 石墨烯复合材料

PA11 和 PA12 具有吸水率低、耐油性好、耐低温、易加工等优点,石墨烯改性主要用于提高热性能和其他材料的相容性等。

M. Song 等^[50-51]利用熔融共混制备 PA12 / GO 和 PA11 / GO 复合材料。GO 添加量小时,其在基体中分散性好,厚度介于 10~30 nm(见图 1)。GO 的—COOH 和 PA11, PA12 的—NH 形成氢键,增强了 GO 和基体的作用力,使复合材料的力学性能、热性能、阻水性和气阻性等性能均有所提高,见表 3。尤其是 GO 可以促使复合材料中晶体尺寸变小和 γ 相增加,大大提高复合材料韧性。



(a) (b)

a—PA11 / GO ; b—PA12 / GO

图 1 PA11 / GO 和 PA12 / GO 的 TEM 照片 (GO 含量为 0.6%)

表 3 PA11 / GO 和 PA12 / GO 复合材料性能比较

GO 含量 / %	拉伸弹性模量 / MPa		结晶温度 / °C		透水性 / (cm ³ · m ⁻² · d ⁻¹)		透气性 / (cm ³ · m ⁻² · d ⁻¹)	
	PA11	PA12	PA11	PA12	PA11	PA12	PA11	PA12
0	1200	900	154.4	155.2	36.3	25.1	19.0	27.6
0.1	1360	1060	163.7	155.3	18.4	16.8	11.9	20.4
0.6	1380	915	164.4	156.3	23.6	15.7	11.0	18.7
3	1510	910	167.8	155.2			14.9	24.5

为了进一步提高 GO 与基体间的作用力, Hu X 等^[52]提出利用缩合剂 2-(7-偶氮苯并三氮唑)-N, N, N', N'-四甲基脲六氟磷酸酯 (HATU) 促使聚醚酰亚胺 (PEI) 的—NH₂ 和 GO 的—COOH 发生缩合反应,将 PEI 接枝到 GO 上,与 PA12 熔融共混后,材料性能得到提高,当 GO 在材料中达到

0.35% 时,储能模量达 2466 MPa(纯 PA12 为 1514 MPa)、 T_g 为 56.3°C(纯 PA12 为 48.2°C)、热分解温度 T_{50} (质量分解 50% 时温度) 为 466.9°C(纯 PA12 为 453.1°C)。

王标兵等^[53-55]通过原位聚合获得 PA11 / GO 复合材料。GO 在 PA11 基体中分散均匀,平均厚度在 20 nm 以内。由于 GO 的加入降低了晶体表面折叠自由能,提高了 PA11 的成核速率和结晶速率。复合材料的刚性和韧性提高。复合材料为假塑性流体,呈现剪切变稀的现象。由于 GO 与基体间作用力较弱,温度达到 195°C 时,发生相分离,二者完全不相容,影响了材料的性能。

5 其他尼龙 / 石墨烯复合材料及其应用

近来,石墨烯在分子增容、催化剂和可穿戴式电子产品等方面也起到良好的改性效果,大大拓宽了其应用领域。

H. J. Jin 等^[56]通过界面聚合合成改性 PA610 / GO 复合材料。他们先通过在氯化亚砷溶液中超声剥离,将 GO 的—COOH 变为—COCl,然后将上述改性 GO 与癸二酰氯溶于 1,2-二氯乙烷形成混合溶液,而乙二醇溶于水形成水溶液,两种不互溶的溶液混合进行界面缩聚反应,得到复合材料。红外光谱显示改性 GO 的—COCl 和己二胺的—NH₂ 发生酯化反应,生成—CONH—。改性 GO 与基体作用力增强,当材料受热时,可以阻碍 PA610 链运动,热性能提高。未改性 GO 可以使 PA610 的热降解温度提高 30.4°C、导热系数提高 20.5%,改性 GO 比未改性 GO 使 PA610 的热降解温度提高 41.8°C、导热系数提高 16.4%。

王勇等^[57]研究发现,GO 可以在 PA6 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 熔融共混时起到增容作用,这主要是 GO 上的极性含氧官能团具有亲水性、中间片层具有疏水性,具有两亲特性。GO 上的极性含氧官能团与 PA6 上的氨基形成氢键,GO 中间片层上的碳与 PVDF 发生电荷转移形成 C—F 键,见图 2,使两种基体相容性增加,使共混物延展性大幅度提高。

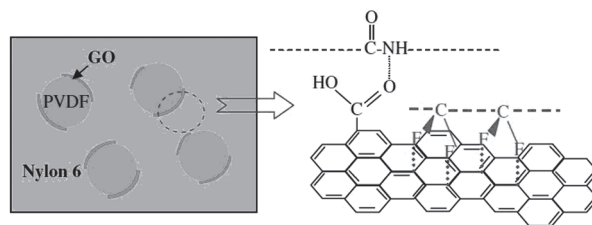


图 2 GO 增容 PA6 和 PVDF 机理示意图

张红梅等^[58]则研究了 GO 增容 PA6 / 聚苯乙烯 (PS) 共混体系。热力学分析表明两种高分子材料共混时,随着在 GO 加入, T_g 有相互靠近现象,说明 GO 起到了增容作用,这是因为 GO 的苯环基团与 PS 中的苯环结构可以形成 π - π 共轭作用,GO 含氧基团又可与 PA6 中—NH 键形成

氢键相互作用,GO可以起到类似偶联剂的作用,使共混物材料的拉伸性能和韧性明显提高。为进一步拓宽GO增容的领域,孟清等^[59]设计出一种新型GO增容剂。首先通过溶液共混方式用环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)改性GO获得(GO-GTA),接着利用四乙撑五胺和甲醛反应获得极性的TEPAF,第三步利用TEPAF上的氨基和MAPOE(马来酸接枝聚烯烃弹性体)上的酸酐基团发生酰胺化反应,生成中间产物,最后将中间产物与GO-GTA反应生成GO增容剂(GO-TEPAF-MAPOE)。该增容剂由非极性的POE部分、极性的TEPAF部分和GO三部分组成。当增容剂含量为0.04%时,几种增容剂对MC尼龙/POE的增容效果比较见表4。可以看出加入增容剂后材料的力学性能和热性能明显增强,GO-TEPAF-MAPOE效果最好,其在POE与MC尼龙共混过程中,三部分各起作用,极性部分与MC尼龙作用,非极性与POE作用,GO起桥梁和增强作用。

表4 不同增容剂增容MC尼龙/POE共混材料性能比较

项目	无增容剂	MAPOE-TEPA	GO-MAPOE	GO-TEPAF-PO
拉伸强度/MPa	74.12	75.38	78.00	85.03
缺口冲击强度/(kJ·m ⁻²)	26.51	11.59	14.59	32.07
最大分解温度/℃	346		350	355

许多学者,通过巧妙设计将尼龙/石墨烯复合材料应用到电子和催化等领域,也取得了较好的效果。Kang T K等^[60]为了实现电子元件融入纺织品中,将含有石墨烯的墨水浸入尼龙绳。由于石墨烯具有良好的力学性能、电荷俘获能力,使该尼龙绳具有优异的拉伸应变和长期数字存储能力,可广泛应用于可穿戴式电子产品市场。G. S. Chung等^[61]利用RGO将纳米Pd分散到多壁碳纳米管中,获得纳米Pd/RGO/纳米碳管/PA复合膜。RGO可以大大增加复合膜的弹性,用于氢气传感器时,具有良好的响应性、选择性和力学性能,并且检测范围可以扩大到 $(10 \sim 1000) \times 10^{-6}$ 范围内。屈治国等^[62]利用溶液共混、水热反应合成PA/贵金属/石墨烯复合催化剂,在催化剂内部石墨烯起连接贵金属和PA的作用,同时增加了复合催化剂中PA的弹性和力学性能,提高了复合催化剂中贵金属的催化性能的稳定性。催化剂通过在铃木-宫浦有机偶联反应和对硝基苯酚还原反应中应用,产率大大提高,应用前景广泛。J. H. Lee等^[63]利用环己胺的氨基和GO的含氧官能团之间发生亲核取代反应改性石墨烯,然后利用水合肼还原改性石墨烯得到RGO-HA。RGO-HA由于具有疏水性,在有机溶剂中分散均匀,石墨烯晶片容易实现剥离,可以应用于生产层状石墨烯。将RGO-HA和聚氨酯溶液共混后喷涂到PA膜,得到氢气阻隔膜材料,与纯PA相比,该材料氢气传输速率可以降低82%。S. S. Yoon等^[64]通过超音速喷涂系统,将石墨烯和PA混合

成膜。在0.05~0.35 MPa压力下,5 cm²面积复合膜的水净化处理量为0.3~4 L/h,扩大100倍后,完全可以满足家庭使用,且5 cm×7 cm面积成膜时间只有10 s,工业化前景非常好。

6 结语

目前PA/石墨烯复合材料研究的热点为石墨烯(氧化石墨烯)的表面改性和材料应用领域拓宽,随着人们对石墨烯制备技术的突破和其对PA改性机理研究的深入研究,该复合材料在机械、热和电子等方面必将表现出更加优异的性能,但目前主要存在两个问题,一是PA/石墨烯复合材料不具有不可替代性,许多其他材料改性PA的性能也能达到石墨烯改性的效果,这主要是由于石墨烯在PA基体中不能完全呈现单层分散,石墨烯的特性没有真正发挥出来;二是PA/石墨烯复合材料工业化成本昂贵、实现困难,这主要是受制于单层石墨烯本身工业化成本高和石墨烯在PA基体中团聚的影响。未来加大对上述两个问题的研究力度,相信PA/石墨烯复合材料的用途会越来越广泛。

参考文献

- [1] Novoselov K S, et al. Nature, 2005, 438(11):197-200.
- [2] Si C, et al. Nanoscale, 2016, 8(6):3 207-3 217.
- [3] Kuhn L, et al. Materials Letters, 2016, 171:323-326.
- [4] Zhao Yong, et al. Sensors and Actuators B——Chemical, 2016, 231:324-340.
- [5] Garima M, et al. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 12:11-25.
- [6] 曾尤,等. 新型炭材料, 2016, 31(12):555-567.
Zeng You, et al. New Carbon Materials, 2016, 31(12):555-567.
- [7] Loh K P, et al. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(12):2 277-2 289.
- [8] Cheng Q, et al. Accounts of Chemical Research, 2014, 47(4):1 256-1 266.
- [9] 王正宏,等. 工程塑料应用, 2014, 42(1):121-124.
Wang Zhenghong, et al. Engineering Plastics Application, 2014, 42(1):121-124.
- [10] 白荣光,等. 化工进展, 2014, 33(1):21-24.
Bai Rongguang, et al. Chemical Industry and Engineering Progress, 2014, 33(1):21-24.
- [11] 李爱元,等. 工程塑料应用, 2010, 38(9):48-50.
Li Aiyuan, et al. Engineering Plastics Application, 2010, 38(9):48-50.
- [12] Du N, et al. Materials Chemistry and Physics, 2010, 12(1):167-171.
- [13] Hummers W S, et al. Chem Soc, 1958, 80(6):1 339.
- [14] Xu Zhen, et al. Macromolecules, 2010, 43(16):6 716-6 723.

- [15] Kovtyukhova N I, et al. *Chem Mater*, 1999, 11(3):771–778.
- [16] Zhang Fan, et al. *Journal of Polymer Science Part B—Polymer Physics*, 2011, 49(19):1381–1388.
- [17] Zhang Fan, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2014, 54(11):2610–2616.
- [18] Li Jihui, et al. *Composites Part A—Applied Science and Manufacturing*, 2012, 43(7):1038–1043.
- [19] Chang I C, et al. *Polymer International*, 2014, 63(6):1003–1010.
- [20] 张灵英,等. 材料导报 B: 研究篇, 2011, 25(7):85–88.
Zhang Lingying, et al. *Materials Review B: Research*, 2011, 25(7):85–88.
- [21] 于伟,等. 工程热物理学报, 2013, 34(9):1749–1751.
Yu Wei, et al. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(9):1749–1751.
- [22] 谢翔,等. 胶体与聚合物, 2014, 32(2):72–74.
Xie Xiang, et al. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2014, 32(2):72–74.
- [23] Zang Chongguang, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 132(19):41968.
- [24] 焦清介,等. 中国科技论文, 2016, 11(12):1407–1413.
Jiao Qingjie, et al. *China Science Paper*, 2016, 11(12):1407–1413.
- [25] Pant H R, et al. *Colloids and Surfaces A—Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, 407:121–125.
- [26] Pant H R, et al. *Fibers and Polymers*, 2013, 14(6):970–975.
- [27] Pant H R, et al. *Journal of Membrane Science*, 2013, 429:225–234.
- [28] 陈龙,等. 科技展望, 2016, (13):41–42.
Chen Long, et al. *Science and Technology*, 2016, (13):41–42.
- [29] Avila-Vega Y I, et al. *Carbon*, 2013, 63:376–389.
- [30] Leyva-Porras C, et al. *Carbon*, 2014, 70:164–172.
- [31] Gong Lei, et al. *Composites Part B—Engineering*, 2015, 73:49–56.
- [32] Wang Chunhua, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(51):45014–45022.
- [33] Nguyen L, et al. *Macromolecular Research*, 2014, 22(3):257–263.
- [34] Tan Hao, et al. *Polymer*, 2015, 78:111–119.
- [35] Ranola R A G, et al. *IEEE Sensors Journal*, 2016, 16(7):1880–1886.
- [36] 王宇遥,等. 化工新型材料, 2015, 43(3):48–50.
Wang Yuyao, et al. *New Chemical Materials*, 2015, 43(3):48–50.
- [37] Papadopoulou E L, et al. *RSC Advances*, 2016, 6(8):6823–6831.
- [38] 刘欣,等. 高分子材料科学与工程, 2015, 32(10):165–169.
Liu Xin, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015, 32(10):165–169.
- [39] Wang Mingming, et al. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016, (133)31:43735.
- [40] Goodarz M, et al. *Fibers and Polymers*, 2017, 18(2):322–333.
- [41] Menchaca C C, et al. *International Journal of Polymer Science*, 2013:621618.
- [42] Navarro P F, et al. *Materials*, 2013, 6(8):3494–3513.
- [43] Navarro P F, et al. *Journal of Nanomaterials*, 2014:670261.
- [44] Pan Bingli, et al. *Wear*, 2012, 294:395–401.
- [45] 龙春光,等. 长沙理工大学学报: 自然科学版, 2014, 11(2):92–97.
Long Chunguang, et al. *Journal of Changsha University of Science & Technology: Natural Science*, 2014, 11(2):92–97.
- [46] Meng Xiang, et al. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2017, 95:1–11.
- [47] Wang Yuexin, et al. *Journal of Materials Science*, 2015, 50(19):6291–6301.
- [48] 王月欣,等. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(2):164–167.
Wang Yuexin, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2016, 32(2):164–167.
- [49] 王玉丰,等. 工程塑料应用, 2015, 43(12):6–10.
Wang Yufeng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(12):6–10.
- [50] Rafiq R, et al. *Carbon*, 2010, 48(15):4309–4314.
- [51] Jin Jie, et al. *European Polymer Journal*, 2013, 49(9):2617–2626.
- [52] Roy S, et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(5):3142–3151.
- [53] 陈春银,等. 塑料, 2012, 41(1):67–70.
Chen Chunyin, et al. *Plastics*, 2012, 41(1):67–70.
- [54] 陈春银,等. 高分子材料科学与工程, 2012, 28(9):100–104.
Chen Chunyin, et al. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2012, 28(9):100–104.
- [55] Yuan Ding, et al. *Composites Part B—Engineering*, 2013, 55:215–220.
- [56] Lee J, et al. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14(8):5703–5707.
- [57] Yang Jinghui, et al. *Polymer International*, 2013, 62(7):1085–1093.
- [58] 邢妍,等. 高分子学报, 2015(6):706–712.
Xing Yan, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2015(6):706–712.
- [59] Wang Yuexin, et al. *Journal of Materials Science*, 2016(21):9589–9601.
- [60] Kang T K, et al. *Scientific Reports*, 2016(6):24406.
- [61] Yaqoob U, et al. *Sensors and Actuators B—Chemical*, 2016, 229:355–361.
- [62] Zhang Sai, et al. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(19):10504–10511.
- [63] Bandyopadhyay P, et al. *Journal of Membrane Science*, 2016, 500:106–114.
- [64] Jong G K, et al. *Nanoscale*, 2015, 7(45):19027–19035.