

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.026

聚乳酸/石墨烯纳米复合材料的制备与性能研究进展*

王刚¹, 杨峰¹, 蔺海兰¹, 何飞雄¹, 周强¹, 卞军¹, 鲁云²

(1. 西华大学材料科学与工程学院特种材料及制备技术重点实验室, 成都 610039; 2. 千叶大学工学研究科, 日本千叶 263-8522)

摘要: 对聚乳酸/石墨烯纳米复合材料的制备方法(包括熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法)和性能(包括力学性能、热学性能、电性能和流变性能)研究进展进行综述, 并对其研究趋势进行了展望。

关键词: 聚乳酸; 石墨烯; 纳米复合材料; 研究进展

中图分类号: TB332; TQ317 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0119-06

Research Progress on Preparation and Performance of Polylactic Acid / Graphene Nanocomposites

Wang Gang¹, Yang Feng¹, Lin Hailan¹, He Feixiong¹, Zhou Qiang¹, Bian Jun¹, Lu Yun²

(1. Key Laboratory of Special Materials and Preparation Technologies, College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China; 2. Graduate School and Faculty of Engineering, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan)

Abstract: The recent research progresses on the preparation methods(including melt blending method, solution mixing method and in situ polymerization method) and properties(including mechanical property, thermal property, electrical property and rheological property) of polylactic acid / graphene nanocomposites were mainly reviewed, and some prospects were put forward.

Keywords: polylactic acid; graphene; nanocomposites; research progress

聚乳酸(PLA)是以乳酸单体为原料通过聚合得到的高分子材料。其具有良好的生物降解性和物理力学性能,可以广泛用于生物医学工程、涂料、薄膜、热塑材料、纺织和包装等工程领域。但PLA具有结晶度低、结晶速度慢、抗冲击性差、降解周期难以控制、亲水性差和耐热性不好等缺点^[1-10],限制了其替代石油基塑料在日用塑料方面的应用。为了改善PLA性能的不足,近年来,对PLA的功能化改性获得了国内外材料学家的广泛研究。目前,对PLA的改性主要有化学改性和物理填充改性。化学改性主要通过将乳酸和其它物质进行共聚^[3],然后扩链形成嵌段共聚物^[4];或者在PLA中加入多官能团的交联剂,如邻苯二甲酸二辛酯(DOP),进行交联改性^[5]。通过共聚或交联的方式能有效提高PLA的力学性能和热稳定性能。物理改性主要通过将PLA基体中添加填料来获得高性能的PLA复合材料^[6-10]。常用的填料有淀粉、玻璃纤维和纳米填料等。其中使用纳米填料(如蒙脱土、碳纳米管、石墨烯等)填充改性PLA具有用量少、效果显著等优势,特别是随着其工业化制备技术的成熟、成本的下降,在改性PLA方面具有相当强的工业化潜力,因此纳米填充改性PLA已成为当前PLA功能化改性领域的研究热点。

石墨烯是现今最理想的二维纳米材料。由于其具有优异的电、热、磁和力等性能而获得了广泛的研究和应用。石墨烯的强度达130 GPa,热导率为5300 W/(m·K),载流子

迁移率为15000 cm²/(V·s),弹性模量为1100 GPa,都是现今已测材料中最高的^[11-14]。为了充分利用石墨烯独特的性能,将它与基体材料复合制备纳米复合材料是主要的途径之一。近年来,大量研究报道了将石墨烯与PLA复合制备高性能PLA基纳米复合材料,并取得可喜的研究进展。然而,一方面由于石墨烯特有的小尺寸效应和表面效应,以及自身强的范德华作用力使得它极易在聚合物基体内部发生团聚,导致在基体中分散不均匀;另一方面,石墨烯的表面具有较强的疏水性和化学惰性,导致其与聚合物基体的相容性差,复合材料的界面结合强度低。这不仅不能发挥石墨烯的特性,反而会降低聚合物基体的性能。所以,如何促进石墨烯在聚合物基体中的分散、改善其与聚合物基体之间的界面结合是当前制备高性能聚合物/石墨烯纳米复合材料的瓶颈问题。为了解决这些问题,目前主要通过改善复合材料的制备技术和制备工艺以改善分散性^[15-16],或者通过对石墨烯进行功能化改性(共价或非共价改性)^[17-18]以改善分散性和复

*教育部春晖合作计划基金项目(Z2010097),四川省教育厅青年基金项目(11ZB005),西华大学特种材料与制备技术重点实验室开放研究基金项目(SZjj2012-020),西华大学“西华杯”大学生科技创新基金项目(2014060,2014061)

联系人: 卞军, 博士, 硕士生导师, 副教授, 主要从事功能高分子纳米复合材料的研究

收稿日期: 2014-02-22

合材料的界面。最近,一些研究报道了石墨烯改性 PLA 制备纳米复合材料。笔者重点对 PLA/石墨烯纳米复合材料的制备和性能研究进展进行综述,并对其研究趋势做了简要的展望。

1 石墨烯纳米复合材料的制备方法

石墨烯与 PLA 复合能够有效地提高 PLA 的力学、电学和热学等性能,充分利用石墨烯独特的性能。目前, PLA/石墨烯纳米复合材料的制备方法主要有熔融共混法、溶液共混法和原位聚合法。

1.1 熔融共混法

熔融共混法制备 PLA/石墨烯纳米复合材料是先将 PLA 加热至熔点以上,待 PLA 完全熔融后,再加入石墨烯混合均匀,最后通过挤出或者注射等方式加工成型。I. H. Kim 等^[19]采用剥离的石墨烯(EG)为 PLA 的纳米填充改性剂,用啮合型同向旋转双螺杆挤出机通过熔融共混法制备了一系列 PLA/EG 纳米复合材料,并对比研究了 EG 和天然石墨(NG)对 PLA 结构和性能的影响。研究表明,EG 有效提高了 PLA 的力学性能,而且 EG 比 NG 更有效。M. Murariu 等^[20]采用熔融共混法制得 PLA/膨胀石墨复合材料,膨胀石墨的加入显著改善了 PLA 的力学性能和热稳定性。熔融共混法具有成型工艺简单、易于工业化生产等优点,是目前 PLA 共混改性的主要技术手段。但由于 PLA 基体本身热稳定性较差, PLA 在熔融温度下会发生部分降解,从而降低了基体的力学性能;同时,熔融加工过程中, PLA 熔体黏度较大,石墨烯填料在 PLA 熔体中分散困难导致分散不均匀,不能充分发挥石墨烯的独特性能。

1.2 溶液共混法

溶液共混法制备 PLA/石墨烯纳米复合材料是将 PLA 溶于溶剂,并加入分散于极性溶剂的石墨烯分散体系中。在搅拌或超声分散的作用下, PLA 分子链可以插入石墨烯层之间,导致石墨烯膨胀和剥离。所得共混体系经后续处理即可得到 PLA/石墨烯纳米复合粉末材料。常用的后续处理方式有:加热浓缩除去溶剂法,直接涂膜法,加入沉淀剂沉淀法。最后再将粉末材料经热压等即可获得复合材料试样。史成波^[21]用溶液共混法制备了石墨烯质量分数为 0.5% 的 PLA/石墨烯纳米复合材料薄膜。其具体做法如下:先称取 25 mg 硅烷偶联剂改性的石墨烯(s-EG)加入 50 mL 的三氯甲烷溶液中超声分散 2 h,得到均匀分散的石墨烯分散液,然后加入 5 g 干燥的 PLA 颗粒,搅拌 1 h 至完全溶解;最后将所得的混合溶液倒在玻璃板上于室温下静置 24 h,待溶剂挥发完全再在 50℃ 的真空烘箱干燥 24 h,待完全去除残留溶剂后得到复合材料。研究了复合薄膜中石墨烯的分散性和薄膜的力学、热学性能。结果表明,石墨烯在 PLA 中

获得了良好的分散, PLA 的力学和热学性能获得明显改善。王慧珊^[22]采用 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,经溶液共混法制备了氧化石墨烯(GO)质量分数分别为 0.5%、1% 和 2% 的 PLA/GO 纳米复合材料,并利用不同手段对该体系的结晶行为和性能进行了研究。结果表明, GO 的表面与 PLA 存在较强的界面作用力。GO 的加入提高了 PLA 的结晶度,加快了 PLA 结晶速度,提高了 PLA 的耐热性能。Cao Y 等^[23]以 DMF 为共溶剂,通过溶液共混法制备了石墨烯质量分数为 0.2% 的 PLA/石墨烯纳米复合材料。其方法如下:首先,在室温下将 8 mg 冷冻的石墨烯粉末借助搅拌和超声处理分散于 80 mL 的 DMF 中;然后,将 4 g PLA 加入到悬浮液中;之后再 85℃ 下搅拌 2 h,并接着对体系在 70℃ 超声处理 2 h,用 800 mL 的甲醇使混合物凝固成块;最后,将絮凝状的混合物在 80℃ 的真空中干燥 10 h,得到纳米复合材料。为了提高 PLA 的导电性能, M. Sabzi 等^[24]采用溶液共混法制备 PLA/石墨烯纳米复合材料,并采用 X 射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和流变学方法对比研究了两种石墨烯纳米片(xGn 和 N02)在 PLA 中的分散性和对 PLA 导电性能的影响。结果表明, N02 在 PLA 基体中获得完全的剥离和均匀分散,而 xGn 的分散性则较差。采用流变学测试了纳米复合材料的粘弹行为,建立了粘弹模型,并将此模型与复合材料内部导电模型建立关联。结果表明,采用不同的粘弹模型获得的导电渗阈值存在高度的一致性。溶液共混法是目前制备 PLA/石墨烯纳米复合材料较为常用的方法。这种方法的优点是借助于搅拌或超声分散的作用,石墨烯在 PLA 基体中能获得均匀的分散。但不足之处是制备过程中使用大量的有毒试剂,如二甲基甲酰胺、四氢呋喃、三氯甲烷等,造成了环境污染,对复合体系的后处理过程也比较繁琐。因此,溶液共混法的工业化还比较困难,目前该方法多用于实验室科学研究。

1.3 原位聚合法

原位聚合法是将石墨烯和聚合物液相单体经过混合并在引发剂的引发下聚合得到复合材料的方法。Li W 等^[25]先用 GO(1.0 g)和经过脱水的乳酸单体(200 mL)进行混合,并将混合物超声处理以确保 GO 均匀地分散在乳酸单体中。然后加入一定量的引发剂,在 180℃ 下聚合反应 5 h。待反应结束后用相应的溶剂除去未反应的乳酸单体和 PLA 均聚物。最后,将得到的产物真空干燥后得到纳米复合材料。原位聚合法是一种环境友好,条件温和且可以大量制备功能化的 PLA/石墨烯纳米颗粒的方法,而且还可以推广到制备混杂复合纳米材料。

2 石墨烯纳米复合材料的性能研究

用石墨烯和 PLA 复合是为了充分利用石墨烯的特殊性

能来改善 PLA 的性能,从而拓宽 PLA 的应用领域。目前,对于 PLA/石墨烯纳米复合材料的性能研究,主要集中在力学性能、热学性能、电性能和流变性能等方面。

2.1 力学性能

石墨烯被认为是目前世上最薄却也是最坚硬的纳米材料,在 PLA 中添加石墨烯可以提高其力学性能。I. H. Kim 等^[19]研究了一系列不同 EG 含量 PLA/EG 纳米复合材料的力学性能。结果表明,当 EG 质量分数为 3% 时,复合材料的拉伸弹性模量与纯 PLA 相比有明显提高。史成波等^[21]以自制的石墨烯为填料,分别制备了纯 PLA, PLA/原始石墨烯(p-EG)和 PLA/s-EG 纳米复合材料。对比研究了 PLA/p-EG 和 PLA/s-EG 纳米复合材料的力学性能。结果表明,与纯 PLA 相比,EG 起到了成核剂的作用,增强效果显著。特别是 EG 经过硅烷偶联剂处理以后,虽然拉伸强度没有提高,但是断裂伸长率和弹性模量得到了提高。拉伸断面形貌分析表明,s-EG 在 PLA 基体内的分散性比 p-EG 要好。这是由于硅烷偶联剂在石墨烯和 PLA 的界面之间架起“分子桥”,增强了界面粘接强度。Cao Y 等^[23]研究了石墨烯质量分数为 0.2% 的 PLA/石墨烯纳米复合材料的力学性能。结果表明,与纯 PLA 相比,复合材料的拉伸强度提高了 26%,拉伸弹性模量提高了 18%。Li W 等^[25]对比研究了 PLA, PLA/GO 和 PLA/PLA-g-GO 纳米复合材料的力学性能。结果表明,材料的断裂强度和拉伸强度体现出 PLA/PLA-g-GO 优于 PLA/GO,而 PLA/GO 优于 PLA 体系。与纯 PLA 相比,PLA/PLA-g-GO 的断裂强度和拉伸强度分别提高了 114.3% 和 105.7%。力学性能的显著提高得益于复合材料界面强度的改善,先将 PLA 接枝于 GO 表面获得 PLA-g-GO,再将其作为 PLA 的增强材料比直接用 GO 作为 PLA 的增强材料更能获得强的复合材料界面。王德瑾^[26]制备了石墨烯、氧化石墨烯填充改性的 PLA 复合材料,研究表明,加入石墨烯后 PLA 的拉伸强度、拉伸弹性模量、断裂伸长率以及冲击强度有了不同程度的提升。陆霞^[27]采用溶液共混-絮凝-熔融压片的方法制备 PLA/石墨烯复合材料,并对其力学性能进行研究。结果表明,在 GO 质量分数低于 1% 时,复合材料可以在保持断裂伸长率的同时增加拉伸强度;膨胀石墨可以显著提高 PLA 复合材料的模量,但是断裂伸长率降低快。

2.2 热学性能

PLA 的结晶度低、结晶速度慢、耐热性不好等缺点是限制 PLA 在某些领域推广应用的主要因素。将石墨烯加入到 PLA 中,会对 PLA 的结晶-熔融行为如熔点(T_m)、结晶温度(T_c)^[28-30]和玻璃化转变温度(T_g)^[31]产生影响。这主要是因为石墨烯加入到聚合物中阻碍了聚合物链段的运动。Li W 等

^[25]制备了 PLA/GO 和 PLA/PLA-g-GO 纳米复合材料,通过扫描电子显微镜(SEM)分析石墨烯在 PLA 基体中的分散性,并综合应用热失重(TG)分析和差示扫描量热(DSC)法分析了复合材料的热性能和结晶行为。结果表明,添加少量的石墨烯能够显著提高 PLA 的热稳定性能。PLA 的 T_g 和 T_m 分别为 53.8℃ 和 164.3℃。添加 GO 和 GO-g-PLA 后,PLA 的 T_g 分别提高到 59.4℃ 和 60.2℃,而 T_m 分别提高到 167.1℃ 和 169.1℃,并认为 T_g 和 T_m 的提高主要是由于 PLA 的分子链与石墨烯表面相互缠结,这种缠结可以形成机械互锁,或通过氢键或静电引力作用,从而限制了 PLA 的链段运动。王慧珊^[22]使用 PLA 作为基体,GO 和热还原石墨烯(TRG)作为填料,通过溶液法制备了 PLA/GO 和 PLA/TRG 体系,并利用不同的分析手段对这两个体系的结晶行为和热学性能进行了详细的研究。熔体结晶研究发现,GO 或 TRG 并未改变 PLA 的结晶结构和结晶机理,但 GO 或 TRG 在结晶过程中起成核作用,显著促进了 PLA 的结晶过程,并且此种作用在 GO 或 TRG 的质量分数为 1% 时结晶速率提高幅度最大。另外,GO 或 TRG 的加入提高了体系的活化能,并且活化能随着填料含量的增加而增大。TG 研究结果表明,GO 或 TRG 对 PLA 的热稳定性没有明显改变。马云霞^[32]通过原位聚合法制备了一系列 PLA/GO 纳米复合材料,并研究了纯 PLA 及其复合材料的热性能。结果表明,与纯 PLA 相比较,其复合材料的冷结晶温度向低温方向移动,且复合材料体系的结晶度也随着 GO 纳米片含量的增加而增大。TG 分析表明,复合材料的起始分解温度和最大分解温度都向高温方向移动。因此,GO 纳米片的加入能够明显地提高复合材料的热稳定性。

2.3 导电性能

通过在 PLA 中添加石墨烯能有效改善 PLA 的导电性能。完整的石墨烯具有高电子迁移率而体现出良好的导电性能^[33]。由于石墨烯具有大的比表面,更有利于电子的转移。已有研究表明,PLA/石墨烯纳米复合材料的导电性与石墨烯的含量呈现一种非线性关系,当石墨烯的含量到达一定值时,使复合材料的导电率突增,该值称作逾渗阈值,当填料含量高于此值时,纳米填料就可以在聚合物基体中形成导电网络。I. H. Kim 等^[19]通过实验发现,PLA/EG 纳米复合材料的渗流阈值为 3%~5%,而 PLA/NG 纳米复合材料的渗流阈值为 10%~15%,即在 PLA 基体中,只需要加入高于 3% 的 EG 或加入 10%~15% 的 NG,便可以显著降低 PLA 的电阻率,不难发现,EG 的效果比 NG 要好。M. Sabzi 等^[24]对比研究了 xGn 和 N02 两种石墨烯纳米片在 PLA 中的分散性和对 PLA 的导电性能影响。结果表明,xGn 和 N02 都有效提高了 PLA 的导电性能,当 xGn 和 N02 达到逾

渗透值时,纳米复合材料的电导率与纯 PLA 相比提高了近 12 个数量级。纳米复合材料电导率的提高源于体系内部导电网络(通道)的形成。通过提高填料在基体中的分散性,改善其与基体的界面结合都能促进导电网络的性能,从而提高导电性能。申于夏^[34]以二维纳米碳材料、石墨烯为填料,制备了多功能的 PLA 纳米复合材料。以 GO 为起点,考察了葡萄糖这种化学还原剂对 GO 结构、导电性能的影响。结果表明,对于 GO 而言,葡萄糖是一种十分有效的还原剂,它对 GO 导电性能的提高具有突出的贡献。而且,由葡萄糖还原得到的石墨烯可以保持良好的分散效果。经葡萄糖还原得到的 PLA/石墨烯纳米复合材料,填料体积分数为 1.25% 时,复合材料的电导率达到了 2.2 S/m。杨静晖等^[35]从填料迁移动力学和热力学两方面考虑,将新型二维导电填料—石墨烯通过母料法引入到 PLA/乙烯—乙酸乙烯酯共混物中,以期获得石墨烯在界面分布的纳米复合材料。实验结果表明,无论共混物是海岛还是双连续结构,石墨烯都在共混物的界面选择性分散。石墨烯的分散以两相界面作为模版,其分散情况较石墨烯在单一相 PLA 中的分散得到大幅度的提高,相较于填料在某一相中的选择性分散,其在界面的分布更能有效降低导电逾渗阈值。毕丹^[36]通过溶液共混制备了 PLA/石墨烯复合薄膜,石墨烯在 PLA 基体中分散性不是很理想,有部分团聚现象,所制备薄膜为无定型态。当石墨烯质量分数达 1% 时,石墨烯作为热导体显著提高复合材料的热稳定,复合材料电导率符合逾渗理论,逾渗阈值为体积分数 0.1%,当石墨烯体积分数 0.5% 时,复合材料的电导率达静电屏蔽范围;石墨烯体积分数为 2.0% 时,复合材料的电导率为 0.42 S/cm。

2.4 透气性

无缺陷的石墨烯对所有气体分子都具有不透气性^[37]。将石墨烯加入聚合物中,如果石墨烯在聚合物中的分散性较好,其将会在聚合物中形成一层隔膜,气体分子通过路径将变得复杂,从而改变了材料的透气性。毕丹^[36]研究 PLA/石墨烯纳米复合材料的气体阻隔性时发现,在 PLA 基体中都加入 2% 的填料时,加入笼形倍半硅氧烷(POSS)改性 GO 的 PLA 材料对气体的阻隔能力高于加 GO 的,且加入 GO 的 PLA 材料又高于纯 PLA 的气体阻隔能力,其中加入 POSS 改性 GO 的 PLA 材料的气体阻隔性较纯 PLA 提高了 37.8%。同时,该研究还发现,纳米无机物含量相同情况下,PLA/石墨烯纳米复合材料的气体阻隔性比 PLA/蒙脱土纳米复合材料高。

2.5 阻燃性能

石墨烯的二维层状结构使其具有优异的阻燃效应,如片层阻隔效应等,能够延缓热量的传递、热解产物的扩散和

逸出。并且由于石墨烯表面上含有含氧官能团,可以与不同功能或结构的化合物发生化学反应,得到热稳定性和防火安全性能更高的功能性石墨烯,其与聚合物结合后,又进一步提升了聚合物的防火安全性能^[38]。M. Murariu 等^[20]研究了石墨烯对 PLA 阻燃性能的改善情况。结果表明,制得的复合材料通过了 UL94 HB 级防火实验,并且显示出无渗出和炭化现象,通过锥形量热法测试证明了膨胀石墨的加入使复合材料的阻燃性能得到了提高。王鹏等^[39]采用自制的低温易膨胀石墨(LEG)与聚磷酸铵(APP)制备阻燃 PLA 复合材料,研究复合材料的阻燃性能以及不同气氛下的热稳定性,并研究了阻燃 PLA 的热降解进程以及残炭结构,进而探讨了二者的协同阻燃机理。研究表明,APP 与 LEG 存在较好的协同阻燃效应,当阻燃剂总添加量为 15%(APP 为 5%,LEG 为 10%)时,阻燃 PLA 的极限氧指数达到 32.1%,垂直燃烧测试达 UL 94 V-0 级。王鹏等^[40]还研究了 LEG 与 APP 阻燃 PLA(FR-PLA)复合材料在氮气气氛下的热稳定性;采用 Kissinger 和 Flynn-Wall-Ozawa 方法分析了 PLA 和 FR-PLA 的热降解活化能,利用 Badia 法确定了 PLA 和 FR-PLA 的热降解反应机理。研究表明,LEG 和 APP 能够改变 PLA 的热降解进程,并提高其高温下的热稳定性;FR-PLA 的表观活化能高于 PLA 的表观活化能,且表观活化能数值变化趋势符合 FR-PLA 的热降解进程;PLA 的热降解动力学模型为成核与生长模型,而 FR-PLA 的热降解动力学模型为扩散控制模型,即其热分解反应速率受扩散过程控制,符合膨胀阻燃机理。

2.6 流变性能

复合材料的流变学性能与填料的分散状态、比表面积及填料与聚合物链相互作用紧密相关^[41-42]。已有研究表明,石墨烯加入聚合物中会引起聚合物基体的加工流变行为发生改变^[43]。聚合物/石墨烯纳米复合材料的流变行为(储能模量、损耗模量和复数黏度)随着石墨烯含量的变化反应了复合材料内部网络微观结构变化;而网络结构的变化会引起导电性能转变。全面研究石墨烯对材料导电性能和流变行为的影响有利于更科学全面地分析材料微结构与性能的联系。M. Sabzi 等^[24]采用流变学方法对比研究了 xGn 和 N02 石墨烯纳米片对在 PLA 中的分散性及其纳米复合材料的流变行为。结果表明,PLA/xGn 和 PLA/N02 的储能模量 G' 随着 xGn 和 N02 用量和测试频率的增加而增加。在低频下,熔体流变行为表现石墨烯分散和逾渗阈值信息;而在高频下,熔体流变行为主要被聚合物链分布控制。根据流变学测试结果建立了粘弹模型,并将此模型与复合材料内部导电模型建立关联。结果表明,采用不同的粘弹模型获得的导电逾渗阈值存在一致性。马云霞^[32]采用旋转流变仪

研究了 PLA 及其复合材料的流变性能。结果表明, PLA 及 PLA/GO 复合材料为假塑性流体,表观黏度随剪切速率增加而减小,表现为切力变稀型的假塑性流体的特征。 $\lg G' - \lg \omega$ (ω 为角频率) 曲线表明低频区域粘弹函数对复合材料体系的结构变化具有敏感响应,而且 $\lg G' - \lg G''$ (G'' 为损耗模量) 曲线表明复合材料 PLA/GO 在 160℃ 的条件下发生相分离。

3 结语

聚合物/石墨烯纳米复合材料是当前材料科学研究领域的前沿课题,其研究具有很高的科学价值。PLA/石墨烯纳米复合材料已经引起了广泛的研究,性能良好的 PLA/石墨烯纳米复合材料的制备以及性能研究是其应用的前提与基础。近年来, PLA/石墨烯纳米复合材料的研究和开发取得了可喜的成就,复合理论研究也逐渐深入和完善,但高性能 PLA/石墨烯纳米复合材料的制备及其性能的研究还面临一挑战。在所报道的 PLA/石墨烯纳米复合材料中,石墨烯和 PLA 之间的结合方式大多是通过物理的作用,在石墨烯和 PLA 之间构成共价键的方法报道较少。同时,尽管 PLA/石墨烯纳米复合材料的导电性能、热性能和力学强度与纯 PLA 相比有一定提高,但 PLA 的脆性也增大了,这是 PLA 在推广使用过程中的明显不足。因此,研究综合性能优良的 PLA/石墨烯纳米复合材料的复合过程及机理是目前亟待解决的富有挑战性的课题之一。如何建立新的复合技术或创造性地改进现有技术同样具有极高的研究价值;另外,如何实现 PLA/石墨烯纳米复合材料的应用仍是 PLA 功能化改性的关键所在,具有广阔的研究前景。本实验室借助共价键结合石墨烯和 PLA,以及在 PLA 和石墨烯之间引入柔性分子链,不仅能达到促进石墨烯的分散,提高其与 PLA 的界面结合力,而且在不增加 PLA 脆性的基础上赋予 PLA 优良的功能特性,是对现有纳米复合技术和纳米复合材料的发展和完善,属于富有挑战性和创新性的前沿课题。

参考文献

- [1] Wang Y, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011, 42 (1): 66–74.
- [2] Way C, et al. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19 (4): 849–862.
- [3] 孙强英,等. 东华大学学报, 2009, 35 (4): 376–380.
Sun Qiangying, et al. Journal of Donghua University, 2009, 35 (4): 376–380.
- [4] 樊国栋,等. 高分子学报, 2012(1): 14–18.
Fan Guodong, et al. Acta Polymerica Sinica, 2012(1): 14–18.
- [5] 羊森林,等. 塑料工业, 2008, 36 (12): 57–60.
Yang Senlin, et al. China Plastics Industry, 2008, 36 (12): 57–60.
- [6] 吴学森,等. 中国塑料, 2009, 23 (2): 27–31.
Wu Xuesen, et al. China Plastics, 2009, 23 (2): 27–31.
- [7] 尹静波,等. 高分子材料科学与工程, 2008, 24 (1): 151–154.
Yin Jingbo, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2008, 24 (1): 151–154.
- [8] 金水清,等. 化工新型材料, 2007, 35 (1): 61–63.
Jin Shuiqing, et al. New Chemical Materials, 2007, 35 (1): 61–63.
- [9] 刘华,等. 纺织学报, 2012, 33 (2): 21–25.
Liu Hua, et al. Journal of Textile Research, 2012, 33 (2): 21–25.
- [10] 冯辉霞,等. 塑料工业, 2009, 37 (2): 43–46.
Feng Huixia, et al. China Plastics Industry, 2009, 37 (2): 43–46.
- [11] Gómez-Navarro C, et al. Nano Letters, 2008, 8 (7): 2045–2049.
- [12] Balandin A A, et al. Nano Letters, 2008, 8 (3): 902–907.
- [13] Chen J H, et al. Nature Nanotechnology, 2008, 3 (4): 206–209.
- [14] Lee C, et al. Science, 2008, 321 (5887): 385–388.
- [15] Bian J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 124 (5): 3547–3557.
- [16] Bian J, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 128 (1): 600–610.
- [17] Kuilla T, et al. Progress in Polymer Science, 2010, 35 (11): 1350–1375.
- [18] Bian J, et al. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96 (10): 1833–1840.
- [19] Kim I H, et al. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48 (8): 850–858.
- [20] Murariu M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95 (5): 889–900.
- [21] 史成波. 石墨烯/聚乳酸纳米复合材料的制备与性能研究 [D]. 天津: 天津工业大学, 2013.
Shi Chengbo. Preparation and characterization of PLA/graphene nanocomposites [D]. Tianjin: Tianjin University of Technology, 2013.
- [22] 王慧珊. 聚乳酸/石墨烯纳米复合材料的制备和结晶行为 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
Wang Huishan. Preparation and crystallization behavior of poly(l-lactic acid)/graphene nanosheets nanocomposites [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [23] Cao Y, et al. Carbon, 2010, 48 (13): 3834–3839.
- [24] Sabzi M, et al. Journal of Materials Chemistry A, 2013(1): 8253–8261.
- [25] Li W, et al. Chemical Engineering Journal, 2014, 237: 291–299.
- [26] 王德瑾. 几种纳米材料对聚乳酸结晶及力学性能的影响 [D]. 大连: 大连理工大学, 2011.
Wang Dejin. Effects of several kinds of nano materials on crystallization and mechanical properties of PLA [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011.
- [27] 陆霞. 基于石墨材料的聚乳酸和热塑性聚氨酯复合材料的制备及性能研究 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2011.
Lu Xia. Preparation and properties of graphite reinforced poly(lactic acid) and thermoplastic polyurethane composites [D].

- Qingdao:Qingdao University of Science and Technology, 2011.
- [28] Wang H, et al. *Thermochimica Acta*, 2011, 526 (1):229-236.
- [29] 陈艳华. 聚合物/石墨烯纳米复合材料制备与性能研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2013.
- Chen Yanhua. Preparation and characterization of polymer/graphene nanocomposites [D]. Suzhou:Soochow University, 2013.
- [30] 刘庆红. 石墨烯/聚合物纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011.
- Liu Qinrong. Preparation and characterization of polymer/graphene nanocomposites[D]. Beijing:Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [31] 张树鹏. 化学学报, 2012, 70 (12):1 394-1 400.
- Zhang Shupeng. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(12):1 394-1 400.
- [32] 马云霞. 聚乳酸基纳米复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2013.
- Ma Yunxia. Investigation on the preparation and characterization of poly(lactic acid)-based nanocomposites[D]. Taiyuan:North Central University, 2013.
- [33] Service R F. *Science*, 2009, 324:875-877.
- [34] 申于夏. 纳米炭材料的制备及其聚合物纳米复合材料[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
- Shen Yuxia. Preparation of nano carbon materials and their polymer nanocomposites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [35] 杨静晖, 等. 石墨烯在 PLA/EVA 共混物中的界面分布及其导电行为研究 [C]. 2013 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集——主题 N: 高分子加工与成型, 2013.
- Yang Jinghui, et al. Interface distribution and conductive behavior of graphene in PLA/EVA blend[C]. Abstracts of National Polymer Academic Papers Report of 2013——Theme N: Polymer Processing and Molding, 2013.(缺题名)
- [36] 毕丹. 聚乳酸/层状无机物插层纳米复合材料的合成及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
- Bi Dan. Synthesis and properties of polylactide/layered inorganic intercalation nanocomposites[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2012.
- [37] Scott Bunch J, et al. *Nano Letters*, 2008, 8 (8):2 458-2 462.
- [38] 管崇生, 等. 消防科学与技术, 2013(10):1 145-1 147.
- Guan Chongsheng, et al. *Fire Science and Technology*, 2013(10):1 145-1 147.
- [39] 王鹏, 等. 塑料, 2013 (2):22-25.
- Wang Peng, et al. *Plastics*, 2013 (2):22-25.
- [40] 王鹏, 等. 工程塑料应用, 2013, 41(7):73-77.
- Wang Peng, et al. *Engineering Plastics Application*, 2013, 41(7):73-77.
- [41] Du F, et al. *Macromolecules*, 2004, 37 (24):9 048-9 055.
- [42] Kim H, et al. *Macromolecules*, 2008, 41 (9):3 317-3 327.
- [43] Ganguli S, et al. *Carbon*, 2008, 46 (5):806-817.

科莱恩推出新型液体聚烯烃添加剂

“多年来,使液体色母粒在聚烯烃中充分发挥效用一直是添加剂生产行业所面临的一大难题。”科莱恩北美区域色母营销总监 Peter Prusak 说道。“然而,科莱恩 LVT 专利技术却在生产 Hi Former® 液体添加剂的过程中很好地解决了这一问题,成功突破技术瓶颈。”

与科莱恩现有的球状色母颗粒相比, Hi Former® 液体添加剂效能优势显著。这意味着在同款聚烯烃中,只需加入少许新型液体色母粒就能达到很多球状色母颗粒所起的作用。此外, Hi Former® 液体色母粒在复合过程中无任何临界热流。

科莱恩方面表示,这一新型液体色母粒添加剂不但性能优异,而且芳香四溢,是广大薄膜生产商理想的色母粒产品。据悉,该种添加剂在商业化运营初期,将被主要应用于白色柠檬味厨房用多层塑料垃圾袋。然而,该色母粒在其它注塑、吹塑和挤出薄膜制品中应用前景也将十分可期。当废弃薄膜被燃烧时, Hi Former® 液体色母粒所具备的香气能够很好地掩盖燃烧过程中所释放的味道。据悉,这一新型添加剂将在吹塑和挤出薄膜生产领域应用广泛。

(中塑在线)

新加坡研究所利用塑料基轻型聚合物捕获能量

据新加坡当地媒体报道,经多年研究,该国 A* Star 研究所终于找到了一种通过轻型聚合物振动来捕获能量的方法。研究人员称,这一压电式开发成果可利用捕获到的能量为移动设备的电池充电。

该研究小组负责人 Kui Yao 表示,他们研究了一种塑料基的压电材料聚偏氟乙烯 (PVDF),该材料成本低廉,易处理机械应变。为了让 PVDF 产生有效的能量捕获,研究人员把聚合物做成了多层结构,增加输出电流,同时降低压电材料固有的电阻抗。该轻型聚合物振动得到比传统技术高百倍的能量输出。通过把压电材料制作成类似跳水板的悬臂,设备就能随着环境振动而摇摆,从而产生电力。

“数学模拟技术在研发过程中发挥了巨大作用。该技术能够发现一些常被忽视的因素,如电极涂层的厚度和材料的电气参数。这些因素会对弯曲多层聚合物所产生的电力产生显著影响。” A* Star 研究员说道。

Kui Yao 称,压电聚合物多层材料可以通过捕获能量来取代电池供电。这一实验结果为该材料发展开辟利润潜力巨大的应用市场,同时为其商业化大规模生产铺平了道路。

(中塑在线)