

聚乳酸/石墨烯复合材料研究进展

吉 跃, 魏振山

(西安工程大学 纺织科学与工程学院, 陕西 西安 710048)

摘 要:以石墨烯作为聚乳酸的填料对其进行功能化, 综述石墨烯填充聚乳酸树脂材料的力学性能、热性能、抗菌性能、气体阻隔性能及导电性, 概述近年来石墨烯改性聚乳酸在高性能和功能性方面的进展情况, 并对聚乳酸/石墨烯复合材料未来的发展趋势进行展望。

关键词:聚乳酸; 石墨烯; 复合材料

中图分类号:TS 102.6

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)06-0015-05

聚乳酸(PLA)是一种新型的可生物降解材料,是由玉米或甘蔗的乳酸开环聚合而成的可再生资源聚合物,因其低成本、良好的生物相容性和生物降解性等优点被广泛应用在包装、纺织尤其是生物医学等领域。然而其本身质地脆、气体阻透性能较差、耐热性不足、结晶速率慢等阻碍了进一步发展和应用。

石墨烯是一种二维碳材料,具有高强高模及优异的电学、热学和机械性能,高比表面积及其独特的表面性质和二维(2D)纳米结构可防止细菌感染的特性,并且微结构中存在大量缺陷和残余含氧官能团,使得石墨烯具有良好的导电性和优异的EMI屏蔽效率。利用聚乳酸绿色环保优势和石墨烯良好的功能特性,制备的聚乳酸/石墨烯复合材料在生物医学、导电、气体阻隔等领域的应用有着良好潜力。通过不同材料、不同改性填料、不同制备工艺等方式复合可以得到种类丰富的聚乳酸/石墨烯复合材料,与纯聚乳酸相比,聚乳酸/石墨烯表现出更好的力学、热稳定、电磁屏蔽、抗菌、气体阻隔、生物相容等性能。近年来,聚乳酸/石墨烯复合材料在不同领域开展了丰富的研究并取得了相应的进展。主要介绍近几年国内外学者对石墨烯及其混杂体系作为填料改性增强聚乳酸在功能性和应用领域的研究进展,并对此趋势进行了展望。

1 聚乳酸/石墨烯的性能

1.1 力学性能

聚乳酸/石墨烯复合材料具有优异的力学性能,如拉伸、强度、韧性、压缩、弯曲、冲击等。

使用力学性能良好的石墨烯及其与其他填料混杂都能改善聚乳酸的力学性能。王曙东等^[1]利用还原氧化石墨烯作为聚乳酸的填料,当还原氧化石墨烯的质量分数为0.6%时,该复合纳米纤维膜的断裂强度和弹性模量分别为纯聚乳酸的2.3倍和3.2倍。Ma等^[2]利用氧化石墨烯作为左旋聚乳酸填料制备复合纳米纤维网,当氧化石墨烯的含量为6 wt%时,该复合材料拉伸应力增加400%。Shi等^[3]利用石墨烯和碳纳米管混杂作为填料增强聚乳酸,当石墨烯含量为2 wt%,碳纳米管含量为4 wt%时,该复合材料的拉伸强度和杨氏模量分别比纯PLA高16.2%和25.5%。Sujan等^[4]利用制备的乳酸功能化氧化石墨烯通过缩聚反应与聚乳酸链交联而成增强聚合物,当交联剂的含量为0.3%时,该聚合物压缩模量和抗压强度分别为纯聚乳酸的10倍和4倍。

为提高石墨烯在聚合物中的相容性,通常对石墨烯进行表面功能化改性来提高其在有机溶剂中的溶解度以及在聚合物中的分散性。Wang等^[5]利用L-精氨酸对石墨烯纳米片表面进行功能化,并与聚乳酸共混而成纳米复合材料,在L-精氨酸改性石墨烯纳米片含量为2 wt%时,该复合材料拉伸强度和弯曲强度相较纯聚乳酸分别提高了43.6%和28.5%。Liu等^[6]利用茈萘酰亚胺功能化石墨烯纳米片作为填料增强聚乳酸,与纯PLA纳米纤维膜相比,当茈萘酰亚胺功能化石墨烯纳米片含量为9%时,该复合材料拉伸强度和断裂伸长率分别提高了346%和11.1%。Yang等^[7]利用对苯二胺功能化氧化石墨烯与聚乳酸复合,当对苯二胺功能化氧化石墨烯在聚乳酸中的添加量为0.1 wt%时,该纳米复合材料的冲击强度、断裂伸长率和拉伸强度分别提高了58.9%、6.12%和4.98%。Niu等^[8]用羧化氧

收稿日期:2023-03-20;修回日期:2023-03-27

第一作者:吉 跃(1995—),男,硕士研究生在读,主要研究方向为石墨烯复合材料,E-mail:1141561360@qq.com。

化石石墨烯(GC)接枝聚乙二醇(PEG),然后通过母料熔融共混法制备了聚乳酸纳米复合材料。与纯聚乳酸相比,添加0.3 wt%改性石墨烯可使断裂伸长率增加7倍。

作为一种各向异性的材料,石墨烯在水平方向上的强度、杨氏模量和导电导热性能超强,但在垂直方向上性能极其微弱。为发挥石墨烯优良性能,尝试改变石墨烯在聚合物中的排列取向及制备方式从而使其性能得到增强。Qian等^[9]利用3D打印横向剪切滚动纤维策略,制造具有高度对准的2D纳米材料的层次结构复合材料,发现石墨烯含量为0.4 wt%的聚乳酸/石墨烯卷轴纤维和印刷纤维具有优异的力学性能,强度分别提高了约32.7%和35.2%,显著高于石墨烯随机分布的类似纳米复合材料。Marouazi等^[10]通过溶剂共混和浇铸法合成了不同的复合膜,对比石墨烯不同含量、分散度和尺寸对复合膜的影响。当含量为0.17% wt时,含高横向尺寸石墨烯的复合材料的拉伸模量和强度分别提高了290%和360%,含量为0.02 wt%石墨烯的复合材料的拉伸模量和强度分别提高了60%和80%。说明石墨烯的排列取向和制备工艺会对聚乳酸/石墨烯复合材料产生较大的影响。

1.2 耐热性能

单纯的聚乳酸耐热性能不足,为改善其耐热性能,通常采用改性石墨烯来增强聚乳酸制备复合材料。

张鑫等^[11]通过研究发现石墨烯的加入能够促进聚乳酸基体的结晶能力和导电网络的构建,并且随着石墨烯含量的增加,聚乳酸基复合材料的导电性能得到了显著提高,其导电逾渗值为2.396%,热力学分解温度从324.8℃提高到335.2℃。Kotsilkova等^[12]通过添加石墨烯来增强聚乳酸热稳定性能,与纯聚乳酸相比,含量为12%的石墨烯会使得复合材料热分解温度提高18℃,这与石墨烯的连续板状结构和高导热性有关,有助于传热并抑制初始聚合物降解。Yang等^[7]利用对苯二胺功能化氧化石墨烯与聚乳酸制备复合材料,与纯聚乳酸相比,起始温度和最高温度分别增加了约18℃和7.2℃,这说明在一定程度上提高了复合材料耐热性。Spinelli等^[13]通过对比分析不同重量比填料对聚乳酸的热性能影响,结果发现负载12 wt%石墨烯的聚乳酸的热导率比纯聚乳酸高263%,而负载碳纳米管和2种填料的聚乳酸基质的热导率分别提高了约99%和190%。这说明石墨烯对于聚乳酸的热稳定性

能起良好的作用。Zeranska-Chudek等^[14]发现负载15 wt%的25 μm石墨烯时,聚乳酸/石墨烯复合材料显示出最高的热导率为1.72 W/(m·K),该值比纯聚乳酸样品高5倍以上。Pal等^[15]通过熔融混合法将纤维素纳米晶体和还原氧化石墨烯增强到聚乳酸基体中,当含有1 wt%纤维素纳米晶体和还原氧化石墨烯的纳米复合材料的起始温度、最大温度、90%失重时的降解温度分别从327.09、351.34℃和366.83℃大幅提高至330.12、355.34℃和375.90℃。Jiang等^[16]利用石墨烯和氧化铝杂化填料制备了导热聚乳酸复合材料,当氧化铝的含量70 wt%和石墨烯含量1 wt%时,该复合材料导热系数为2.4 W/(m·K),这是因为氧化铝和石墨烯杂化填料网络减少了石墨烯的团聚和填料之间的热接触电阻,从而导致更快的冷却速度。Spinelli等^[17]利用石墨烯与聚乳酸复合,发现当石墨烯含量为12 wt%时,比纯聚乳酸的热行为增强约为261%。与纯PLA相比,含有10 wt%L-Arg\GNPs的复合材料的降解温度从306℃提高到370℃。

1.3 抗菌性能

抗菌性能通常以对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌2种菌种的抑制作用来体现,石墨烯作为一种新型的抗菌剂因其独特的表面性质和二维结构而备受关注,壳聚糖的加入能有效提升其抗菌性能。Yang等^[18]通过氧化石墨烯、壳聚糖与聚乳酸共同制备的纳米纤维支架用于伤口敷料,利用扫描电镜观察该纳米纤维支架作用于培养了24 h的金黄色葡萄球菌和大肠杆菌,发现加入了氧化石墨烯后金黄色葡萄球菌在该支架上有着不同程度的变形,同时对大肠杆菌的抗菌效果优于金黄色葡萄球菌。Dong等^[19]制备了氧化石墨烯、二氧化钛与聚乳酸聚合的纳米纤维膜,该纳米纤维膜经紫外线照射24 h后对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率分别达到(94.4±1.8)%和(92.6±1.7)%。Al-Wafi等^[20]在聚乳酸纤维中加入羟基磷灰石、氧化锆和氧化石墨烯三元相后制备的纳米纤维支架,结果表明其对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性分别提高到(69.2±3.6)%和(78.1±4.5)%。Gan等^[21]将碳纳米管和银纳米粒子共掺杂于聚乳酸制备纳米复合材料,该复合材料对溶血性链球菌有着良好的抗菌效果。Croitoru等^[22]制备的聚乳酸/氧化石墨烯/槲皮素纤维支架,发现对金黄色葡萄球菌菌株的减少范围为0.30~0.62 log,大肠杆菌的减少范围为0.28~0.43

log, 白色念珠菌的减少范围为 0.23~0.53 log, 表明对 3 种菌种都有良好的抗菌效果。Donya 等^[23]在聚乳酸中加入三元纳米复合材料, 包括氧化石墨烯、羟基磷灰石和亚硒酸镉制备而成的纳米纤维支架, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抗菌活性分别从(32.4±9.7)%和(28.4±6.5)%提高到(85.3±4.6)%和(88.1±5.6)%。

1.4 气体阻隔性能

纯聚乳酸的气体阻隔性能较差, 通过提高聚乳酸的气体阻隔性能有利于其在包装材料方面的发展与应用。狄莹莹等^[24]采用 3 种材料改性氧化石墨烯作为填料与聚乳酸制备功能性纳米复合薄膜, 验证了以十八烷基胺(ODA)修饰氧化石墨烯的气体阻隔性能最佳, 当其添加质量分数为 0.5% 时, 氧气渗透系数由纯聚乳酸的 $4.21 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 下降到 $1.172 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, 约下降了 97.2%。Peter 等^[25]将纳米银石墨烯与二氧化钛作为填料与聚乳酸复合测试其在活性包装方面的应用, 当填料质量分数为 0.5%~3% 时, 水蒸气渗透性降低 11%~27%, 当温度在 4℃、填料质量分数 3% 时脂肪渗透性最高, 且透氧率比纯聚乳酸低 24.6%, 同时还具有抗菌和可重用性的优势, 为该复合材料在活性包装上的应用提供了参考。Kim 等^[26]利用氧化石墨烯和单壁碳纳米管杂化作为填料与聚乳酸制备纳米复合薄膜, 随着填料从 0.05% 到 0.4% 增加, 填料在聚乳酸中提供曲折路径, 使得薄膜的紫外-可见光透过率降低到 30%, 而氧气透过率降低到 67%, 可用于包装、生命科学、化妆品和传统合成塑料等领域。Li 等^[27]利用 γ -(2,3-环氧丙氧基)丙基三甲氧基硅烷(KH560)对氧化石墨烯进行改性与聚乳酸复合, 通过天然阻隔性能和更高的结晶度这双重机制降低复合材料的氧气渗透率, 当改性石墨烯质量分数为 0.75% 时, 与纯聚乳酸相比, 氧气渗透率降低约 33%, 该复合材料可作为潜在的阻氧包装膜。

1.5 其他

聚乳酸由于结晶速度慢, 影响其在加工过程中的均匀塑化, 导致性能下降, 为改善此状况, 通常采用添加改性剂提高结晶率, 也可以通过退火处理来实现。朱艳等^[28]在聚乳酸中加入石墨烯纳米片/聚乙二醇复配改性剂, 制备复合材料并进行了不同时间的退火处理, 结果表明加入 0.1% 的复配改性剂可以在不改变晶

型的同时提高结晶度, 并缩短结晶时间, 退火 30 min 时结晶较为完善, 再延长时间, 结晶度变化不大。冯昭璇等^[29]为提高左旋聚乳酸的结晶性能, 以氧化石墨烯和碳纳米管为功能化纳米补强剂, 在微波辐射条件下制备的碳基聚乳酸复合材料, 实验表明微波辐射和碳基纳米材料对左旋聚乳酸的结晶性能形成了显著的协同增强效应, 增加左旋聚乳酸成核密度, 诱导球晶生长, 从而提高了结晶性能。

石墨烯/聚乳酸复合材料由于石墨烯的导电性还可以应用在传感器方面。田小永等^[30]制备了石墨烯/柔性聚乳酸复合丝材, 研究该复合材料作为传感器的压阻特性, 试验表明, 石墨烯含量为 4% 以上的复合丝有良好的电导率, 并研究了不同模式的应变载荷及应变速度下的压阻行为, 为实现变形传感功能提供可靠的依据。Rocha 等^[31]在聚乳酸基体中加入镍微粒以及石墨烯组成导电长丝用于葡萄糖检测电化学传感器, 并对该传感器的导电性等特性进行评估, 结果表明, 该复合材料可用于生产低成本的一次性葡萄糖选择性检测传感器。

2 结束语

聚乳酸由于其优良的特性在生物医学、塑料包装、电磁屏蔽、纺织等领域都有了很好的应用空间。而纯聚乳酸在力学强度、热性能、抗菌性、结晶性能等方面还存在一些缺陷, 从而限制了其在一些高功能和高性能领域的应用与发展, 因此如何通过对聚乳酸进行改性, 使其在具备自身优良特性的同时还能避免所存在的局限性, 引起了众多学者关注。随着 3D 打印技术的发展, 可以生产更高级的 3D 结构的复合材料, 例如海绵状大孔支架、纳米纤维垫或空心微米球, 可用于药物、基因、蛋白质、生长因子以及其他疾病治疗的生物分子的输送, 在绿色环保、组织工程以及生物医学领域有着巨大前景, 同时也存在一些安全问题, 比如细胞摄取机制、是否会产生细胞毒性等, 需要更系统的研究, 确保聚乳酸/石墨烯复合材料长期作用下的生物相容性。

参考文献:

- [1] 王曙东, 董青, 王可, 等. 还原氧化石墨烯增强聚乳酸纳米纤维膜的制备及其性能[J]. 纺织学报, 2021, 42(12): 28-33.
- [2] MA H, ZHANG H, WANG D, et al. Structure and per-

- formance analysis of flatter ribbon-like electrospun poly (L-lactic acid)/graphene oxide nanofiber webs[J]. *Journal of Engineered Fibers and Fabrics*, 2020, 15:835-864.
- [3] SHI S, PENG Z, JING J, et al. 3D Printing of Delicately Controllable Cellular Nanocomposites Based on Polylactic Acid Incorporating Graphene/Carbon Nanotube Hybrids for Efficient Electromagnetic Interference Shielding[J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8(21): 7962-7972.
- [4] SUJAN M I, SARKAR S D, ROY C K, et al. Graphene oxide crosslinker for the enhancement of mechanical properties of polylactic acid[J]. *Journal of Polymer Science*, 2021, 59(11):1043-1054.
- [5] WANG Y, LEI M, WEI Q, et al. 3D printing biocompatible l-Arg/GNPs/PLA nanocomposites with enhanced mechanical property and thermal stability[J]. *Journal of Materials Science*, 2020, 55:5064-5078.
- [6] LIU K, PENG Q, LI Z, et al. Electrospinning preparation of perylene-bisimide-functionalized graphene/polylactic acid shape-memory films with excellent mechanical and thermal properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(2):772-779.
- [7] YANG L, ZHEN W. Poly(lactic acid)/p-phenylenediamine functionalized graphene oxidized nanocomposites: Preparation, rheological behavior and biodegradability[J]. *European Polymer Journal*, 2019, 121:109341.
- [8] NIU M, WANG H, LI J, et al. Polyethylene glycol grafted with carboxylated graphene oxide as a novel interface modifier for polylactic acid/graphene nanocomposites[J]. *Royal Society Open Science*, 2020, 7(7):192154.
- [9] QIAN Y, LI C, QI Y, et al. 3D printing of graphene oxide composites with well controlled alignment[J]. *Carbon*, 2021, 171:777-784.
- [10] EI M H, VAN D S B, FAVIER D, et al. Great enhancement of mechanical features in PLA based composites containing aligned few layer graphene (FLG), the effect of FLG loading, size, and dispersion on mechanical and thermal properties[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(44):51300.
- [11] 张鑫, 陈立贵, 苏巨桥, 等. 聚乳酸/石墨烯复合材料的制备及温敏响应行为[J]. *塑料工业*, 2020, 48(10):53-58.
- [12] KOTSILKOVA R, PETROVA-DOYCHEVA I, MENSEI-DOV D, et al. Exploring the thermal annealing and graphene-carbon nanotube additives to enhance crystallinity, thermal, electrical and tensile properties of aged poly (lactic acid)-based filament for 3D printing[J]. *Composites Science and Technology*, 2019, 181:107712.
- [13] SPINELLI G, LAMBERTI P, TUCCI V, et al. Nanocarbon/Poly(Lactic) Acid for 3D Printing: Effect of Fillers Content on Electromagnetic and Thermal Properties[J]. *Materials*, 2019, 12(15):2369.
- [14] ZERANSKA-CHUDEK K, Wróblewska A, Kowalczyk S, et al. Graphene Infused Ecological Polymer Composites for Electromagnetic Interference Shielding and Heat Management Applications[J]. *Materials*, 2021, 14(11):2856.
- [15] PAL N, BANERJEE S, ROY P, et al. Melt-blending of unmodified and modified cellulose nanocrystals with reduced graphene oxide into PLA matrix for biomedical application[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019, 30(12):3049-3060.
- [16] JIANG J, YANG S, LI L, et al. High thermal conductivity polylactic acid composite for 3D printing: Synergistic effect of graphene and alumina[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(6):1291-1299.
- [17] SPINELLI G, KOTSILKOVA R, IVANOV E, et al. Dielectric Spectroscopy and Thermal Properties of Poly(lactic) Acid Reinforced with Carbon-Based Particles: Experimental Study and Design Theory[J]. *Polymers*, 2020, 12(10):2414.
- [18] YANG C, YAN Z, LIAN Y, et al. Graphene oxide coated shell-core structured chitosan/PLLA nanofibrous scaffolds for wound dressing[J]. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*, 2020, 31(5):622-641.
- [19] DONG X, LIANG X, ZHOU Y, et al. Preparation of polylactic acid/TiO₂/GO nano-fibrous films and their preservation effect on green peppers [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 177, 135-148.
- [20] AL-WAFI R, MANSOUR S F, AlHammad M S, et al. Biological response, antibacterial properties of ZrO₂/hydroxyapatite/graphene oxide encapsulated into nanofibrous scaffolds of polylactic acid for wound healing applications[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2021, 601:120517.
- [21] GAN L, GENG A, JIN L, et al. Antibacterial nanocomposite based on carbon nanotubes - silver nanoparticles-co-doped polylactic acid[J]. *Polymer Bulletin*, 2020, 7: 793-804.
- [22] FICAI A. Electrically Triggered Drug Delivery from Novel Electrospun Poly(Lactic Acid)/Graphene Oxide/Querce-

- tin Fibrous Scaffolds for Wound Dressing Applications[J]. *Pharmaceutics*, 2021, 13.
- [23] DONY H, DARWESH R, AHMED M K, et al. Morphological features and mechanical properties of nanofibers scaffolds of polylactic acid modified with hydroxyapatite/CdSe for wound healing applications - ScienceDirect[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 186:897-908.
- [24] 狄莹莹,任鹏刚,宋丹萍. 聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料的界面调控与性能研究[J]. *中国塑料*, 2019, 33(1):93-97.
- [25] PETER A, COZMUTA L M, NICULA C, et al. Chemical and organoleptic changes of curd cheese stored in new and reused active packaging systems made of Ag-graphene-TiO₂-PLA [J]. *Food Chemistry*, 2021, 363: 130341.
- [26] KIM Y, KIM J S, LEE S Y, et al. Exploration of hybrid nanocarbon composite with polylactic acid for packaging applications[J]. *International Journal of Biological Macro-*
- molecules*, 2020, 144:135-142.
- [27] LI F, ZHANG C, WENG Y, et al. Enhancement of Gas Barrier Properties of Graphene Oxide/Poly (Lactic Acid) Films Using a Solvent-free Method[J]. *Materials*, 2020, 13(13):3024.
- [28] 朱艳,张显勇,贾仕奎,等. GNPs/PEG 改性剂及退火时间对 PLA 结晶行为的影响[J]. *化工新型材料*, 2021, 49(7): 147-150, 157.
- [29] 冯昭璇,尹晓梦,岳维勋,等. 微波辐射与碳基纳米材料协同实现聚乳酸结晶形态调控与高性能化[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*, 2021, 45(3):148-154.
- [30] 田小永,闫万权,黄兰,等. 石墨烯/柔性聚乳酸自传感复合材料结构 3D 打印与性能研究[J]. *机械工程学报*, 2021, 57(7):215-223.
- [31] ROCHA R G, CARDOSO R M, ZAMBIAZI P J, et al. Production of 3D-printed disposable electrochemical sensors for glucose detection using a conductive filament modified with nickel microparticles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2020, 1132:1-9.

Research Progress of Polylactic Acid/Graphene Composites

JI Yue, WEI Zhenshan

(School of Textile Science and Engineering, Xi'an Polytechnic University, xi'an 710048, China)

Abstract: Using graphene as a filler of polylactic acid to functionalize it. The mechanical properties, thermal properties, electromagnetic shielding properties, antibacterial properties, gas barrier properties, biocompatibility and conductivity of graphene-filled polylactic acid resin material are reviewed. The progress of graphene modified polylactic acid in recent years in terms of high performance and functionality is summarized. And the future development trend of polylactic acid/graphene composites is prospected.

Key words: polylactic acid, graphene, composites

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284
海外发行代号:DK51021