

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102167894 A

(43) 申请公布日 2011.08.31

(21) 申请号 201110025309.2

(22) 申请日 2011.01.24

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 邓鹏飏 尹园 郑春柏

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

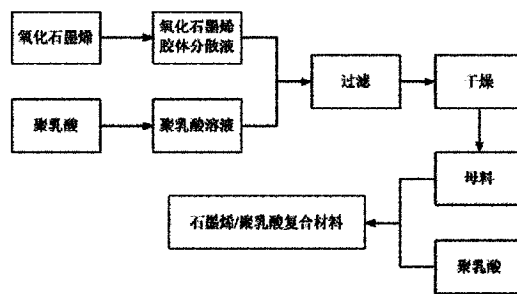
权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

石墨烯 / 聚乳酸复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料,包括聚乳酸和氧化石墨烯,所述氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1%~5%。本发明还提供了一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:a) 将氧化石墨烯分散于水中,得到氧化石墨烯分散液;b) 搅拌的条件下,将聚乳酸溶液加入到所述氧化石墨烯分散液中,将搅拌均匀的混合溶液静置分层,过滤后得到母料;c) 将所述母料与聚乳酸共混,得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。实验表明,本发明提供的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的拉伸强度可达 79MPa、拉伸弹性模量可达 3100MPa、缺口冲击强度可达 12kJ/m²、热变形温度可达 95℃。



1. 一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料, 包括聚乳酸和氧化石墨烯, 所述氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1% ~ 5%。
2. 权利要求 1 所述的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的制备方法, 包括以下步骤:
 - a) 将氧化石墨烯分散于水中, 得到氧化石墨烯分散液;
 - b) 搅拌的条件下, 将聚乳酸溶液加入到所述氧化石墨烯分散液中, 将搅拌均匀的混合溶液静置分层, 过滤后得到母料;
 - c) 将所述母料与聚乳酸共混, 得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。
3. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述氧化石墨烯分散液的浓度为 0.1mg/mL ~ 5.0mg/mL。
4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其特征在于, 所述聚乳酸溶液的浓度为 0.1g/mL ~ 0.15g/mL。
5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其特征在于, 所述氧化石墨烯分散液与所述聚乳酸溶液的体积比为 1 ~ 20 : 1。
6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其特征在于, 所述母料与所述聚乳酸的质量比为 1 : 1 ~ 100。
7. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中, 所述搅拌的温度为 50°C ~ 70°C。
8. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述步骤 b) 中, 所述搅拌的时间为 4h ~ 6h。
9. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述氧化石墨烯按照以下方法制备:
以过硫酸钾、五氧化二磷和浓硫酸为氧化剂对石墨进行预氧化;
以浓硫酸、高锰酸钾和双氧水为氧化剂对所述预氧化后的石墨进行氧化, 得到氧化石墨烯。
10. 根据权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述聚乳酸溶液为聚乳酸的四氢呋喃溶液、聚乳酸的三氯甲烷溶液或聚乳酸的氯仿溶液。

石墨烯 / 聚乳酸复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子复合材料技术领域,尤其涉及一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 聚乳酸是通过乳酸缩合或丙交酯开环聚合得到的一种可生物降解聚合物,除了具有原料来源广泛且可再生、生产过程无污染等优点外,聚乳酸具有良好的生物相容性、光泽度和透明性,还具有一定的耐菌性、阻燃性和抗紫外性,广泛用作包装材料、医用材料、纤维、非织造物等应用于服装、造纸、建筑、生物医学等领域。但是,聚乳酸的脆性较大,缺口冲击强度不足 $3\text{kJ}/\text{m}^2$;其耐热性能也较差,热变形温度仅为 60°C 左右,这两个缺点限制了聚乳酸在工程结构材料方面的应用。

[0003] 为了扩大聚乳酸的应用范围,现有技术公开了多种改善聚乳酸材料的性能的方法,其中,改善其耐热性能的方法主要包括对聚乳酸进行退火处理提高其结晶度,利用纤维对其进行增强或者使聚乳酸材料交联等;提高其韧性的方法主要是将聚乳酸与高韧性的橡胶或弹性体共混。如, Nagasawa N. 和 Mitomo H. 通过辐射交联的方法大幅度提升了聚乳酸的耐热性能 (Nagasawa N., Kaneda A., Kanazawa S., Yagi T., Mitomo H., Yoshii F., Tamada M. Nuclear Instruments & Methods in Physics Research 2005, B236 :611; Mitomo H., Kaneda A., Quynh T. M., Nagasawa N., Yoshii F. Polymer 2005, 46 :4695), 但是,这种方法只能提高聚乳酸的耐热性能,对其冲击韧性的改善并不明显。又如,全球最大的聚乳酸生产商 NatureWorks 用一种牌号为 Blendex™338 的丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯与聚乳酸共混,得到的复合材料的缺口冲击强度达到 $50\text{kJ}/\text{m}^2$ 以上,但该复合材料的耐热性能依然较差,而且其强度和刚性均有一定程度的损失。

[0004] 石墨烯是具有单层碳原子厚度的、由碳原子呈二维蜂窝状晶格结构排列的一种新型碳质材料,被认为是所有其他维数碳质材料的基本组成单元,可以翘曲成零维的富勒烯,卷曲成一维的碳纳米管或堆垛成三维的石墨等。自 2004 年英国曼彻斯特大学的 Andre K. Geim 和其同事首次制备出石墨烯以来,石墨烯材料便迅速成为全球范围内物理及化学领域的研究热点之一。石墨烯是由碳原子以 sp^2 杂化结合成的单原子碳层,结构非常稳定,具有优异的力学性能、奇特的电学性质和良好的热学性质。本发明人考虑,将石墨烯与聚乳酸材料共混,可以同时改善聚乳酸材料的冲击韧性和耐热性能。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明要解决的技术问题在于提供一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料及其制备方法,本发明提供的石墨烯 / 聚乳酸复合材料具有良好的韧性、强度和耐热性能。

[0006] 本发明提供了一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料,包括聚乳酸和氧化石墨烯,所述氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 $0.1\% \sim 5\%$ 。

[0007] 本发明还提供了一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:

- [0008] a) 将氧化石墨烯分散于水中,得到氧化石墨烯分散液;
- [0009] b) 搅拌的条件下,将聚乳酸溶液加入到所述氧化石墨烯分散液中,将搅拌均匀的混合溶液静置分层,过滤后得到母料;
- [0010] c) 将所述母料与聚乳酸共混,得到石墨烯/聚乳酸复合材料。
- [0011] 优选的,所述氧化石墨烯分散液的浓度为 0.1mg/mL ~ 5.0mg/mL。
- [0012] 优选的,所述聚乳酸溶液的浓度为 0.1g/mL ~ 0.15g/mL。
- [0013] 优选的,所述氧化石墨烯分散液与所述聚乳酸溶液的体积比为 1 ~ 20 : 1。
- [0014] 优选的,所述母料与所述聚乳酸的质量比为 1 : 1 ~ 100。
- [0015] 优选的,所述步骤 b) 中,所述搅拌的温度为 50°C ~ 70°C。
- [0016] 优选的,所述步骤 b) 中,所述搅拌的时间为 4h ~ 6h。
- [0017] 优选的,所述氧化石墨烯按照以下方法制备:
- [0018] 以过硫酸钾、五氧化二磷和浓硫酸为氧化剂对石墨进行预氧化;
- [0019] 以浓硫酸、高锰酸钾和双氧水为氧化剂对所述预氧化后的石墨进行氧化,得到氧化石墨烯。
- [0020] 优选的,所述聚乳酸溶液为聚乳酸的四氢呋喃溶液、聚乳酸的三氯甲烷溶液或聚乳酸的氯仿溶液。
- [0021] 与现有技术相比,本发明首先将氧化石墨烯分散于水中,得到氧化石墨烯分散液;然后在搅拌的条件下将聚乳酸溶液加入到所述氧化石墨烯分散液中,搅拌均匀后静置分层,将下层沉淀干燥后得到包括氧化石墨烯和聚乳酸的母料;将所述母料与聚乳酸共混后,即可得到石墨烯/聚乳酸复合材料,其中,氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1% ~ 5%。本发明首先将氧化石墨烯分散于与聚乳酸溶液充分混合制成母料,然后再将母料与聚乳酸共混制备得到石墨烯/聚乳酸复合材料,由于石墨烯具有优异的力学性能、奇特的电学性质和良好的热学性质,得到的石墨烯/聚乳酸复合材料也具有较好的耐热性能、韧性和强度。实验表明,本发明提供的石墨烯/聚乳酸复合材料的拉伸强度可达 79MPa、拉伸弹性模量可达 3100MPa、缺口冲击强度可达 12kJ/m²、热变形温度可达 95°C。
- [0022] 此外,本发明提供的方法将氧化石墨烯均匀分散在聚乳酸中,不会发生集聚现象,方法简单,易于实现石墨烯/聚乳酸复合材料的大规模生产。

附图说明

- [0023] 图 1 为本发明提供的石墨烯/聚乳酸复合材料的制备方法的工艺流程图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供了一种石墨烯/聚乳酸复合材料,包括聚乳酸和氧化石墨烯,所述氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1% ~ 5%。

[0025] 氧化石墨烯是采用氧化还原法制备石墨烯的中间产物,其具有与石墨烯相似的力学性能、电学性质和热学性质,可以代替石墨烯与聚乳酸进行共混制备复合材料。本发明对所述氧化石墨烯没有特殊限制,可以按照本领域技术人员熟知的方法制备,也可以从市场上购买。

[0026] 按照本发明,所述聚乳酸优选为聚(L-乳酸)。所述聚乳酸的分子量优选为 50000

以上,更优选为 80000 以上,最优选为 100000 以上。所述聚乳酸的分子量分布优选为 1.1 ~ 1.5,更优选为 1.2 ~ 1.4。

[0027] 在所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料中,聚乳酸为基质,氧化石墨烯为改性剂,氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1% ~ 5%,优选为 0.15% ~ 4%,更优选为 0.2% ~ 3%,最优选为 0.25% ~ 2%。

[0028] 本发明提供的石墨烯 / 聚乳酸复合材料具有良好的耐热性能、韧性和强度。实验表明,本发明提供的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的拉伸强度可达 79MPa、拉伸弹性模量可达 3100MPa、缺口冲击强度可达 12kJ/m²、热变形温度可达 95℃。

[0029] 本发明还提供了一种石墨烯 / 聚乳酸复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0030] a) 将氧化石墨烯分散于水中,得到氧化石墨烯分散液;

[0031] b) 搅拌的条件下,将聚乳酸溶液加入到所述氧化石墨烯分散液中,将搅拌均匀的混合溶液静置分层,过滤后得到母料;

[0032] c) 将所述母料与聚乳酸共混,得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。

[0033] 与石墨烯类似,氧化石墨烯为由碳六元环组成具有二维单原子层平面结构的材料,极易发生团聚。本发明首先将氧化石墨烯分散于水中,制备得到氧化石墨烯分散液。为了使氧化石墨烯分散均匀,本发明优选采用超声的方法将氧化石墨烯分散于水中,得到胶体分散液。所述胶体分散液的浓度优选为 0.1mg/mL ~ 5.0mg/mL,更优选为 0.5mg/mL ~ 4.5mg/mL,最优选为 1.0mg/mL ~ 4.0mg/mL。

[0034] 本发明对所述氧化石墨烯的来源没有特殊限制,优选为按照以下方法制备:

[0035] 以过硫酸钾、五氧化二磷和浓硫酸为氧化剂对石墨进行预氧化;

[0036] 以浓硫酸、高锰酸钾和双氧水为氧化剂对所述预氧化后的石墨进行氧化,得到氧化石墨烯。

[0037] 在搅拌的条件下,将过硫酸钾和五氧化二磷依次加入到浓硫酸中溶解,将混合溶液油浴加热到 60℃ ~ 90℃,然后将氧化石墨加入到所述混合溶液中,反应 2h ~ 5h 后得到黑色混合物,将所述黑色混合物室温下冷却 5h ~ 8h 后,加入二次水,抽滤后对抽滤物进行洗涤,直至滤液为中性,得到黑色混合物,置于干燥器中干燥 24h ~ 50h,得到预氧化的石墨;

[0038] 将所述预氧化的石墨于冰水浴条件下加入到浓硫酸中,搅拌条件下向其中加入高锰酸钾,油浴加热至 30℃ ~ 50℃,搅拌反应 1h ~ 3h;然后在 15min 内向其中加入二次水,然后加入质量浓度为 30% 的双氧水,将得到的混合溶液冷却、抽滤后用盐酸洗涤,将得到的固体物质干燥后,得到氧化石墨,将所述氧化石墨分散于水中,经过透析、干燥后即可得到氧化石墨烯。

[0039] 将聚乳酸溶解于溶剂中,得到聚乳酸溶液,所述溶剂优选为三氯甲烷、氯仿或四氢呋喃。为了使聚乳酸溶解充分,优选在加热的条件下降所述聚乳酸溶解于溶剂中。所述聚乳酸溶液的浓度优选为 0.1g/mL ~ 0.15g/mL,更优选为 0.11g/mL ~ 0.14g/mL。

[0040] 得到聚乳酸溶液后,在搅拌的条件下,将所述聚乳酸溶液缓慢加入到所述氧化石墨烯分散液中,继续搅拌至聚乳酸与氧化石墨烯分散均匀。在搅拌过程中,氧化石墨烯与聚乳酸充分分散,减少氧化石墨烯的团聚。按照本发明,所述氧化石墨烯分散液与所述聚乳酸溶液的体积比优选为 1 ~ 20 : 1,更优选为 1 ~ 15 : 1,最优选为 1 ~ 10 : 1。

[0041] 为了防止聚乳酸溶解度变小,影响分散效果,所述搅拌的温度优选为 50℃~70℃,更优选为 55℃~65℃;所述搅拌的时间优选为 4h~6h,所述搅拌的时间是指聚乳酸溶液滴加完毕后的搅拌时间。

[0042] 搅拌结束后,将搅拌均匀的混合溶液静置,随着温度的下降,石墨烯和聚乳酸逐渐析出、沉淀并形成分层,将下层沉淀物滤出并进行干燥后,得到氧化石墨烯/聚乳酸母料。在上述过程中,氧化石墨烯均匀分散于聚乳酸中,不会发生团聚等现象。

[0043] 得到母料后,将所述母料与聚乳酸共混,即可得到石墨烯-聚乳酸复合材料。在进行共混时,所述聚乳酸为干燥的聚乳酸树脂,与上述形成聚乳酸溶液的聚乳酸相同。所述母料与所述聚乳酸的质量比优选为 1:1~100,更优选为 1:2~50,最优选为 1:5~40。

[0044] 本发明对所述共混的方法没有特殊限制,可以在本领域技术人员熟知的双螺杆挤出机或密炼机中进行熔融共混。本发明对所述共混的时间和温度均没有特殊限制,本领域技术人员可根据选用的聚乳酸自行确定共混的时间和温度。

[0045] 参见图 1,图 1 为本发明提供的石墨烯/聚乳酸复合材料的制备方法的工艺流程图。

[0046] 首先将氧化石墨烯超声分散于去离子水中,得到氧化石墨烯胶体分散液;将聚乳酸在加热、搅拌的条件下溶解于溶剂中,得到聚乳酸溶液;

[0047] 在加热、搅拌的条件下,将上述聚乳酸溶液加入到氧化石墨烯胶体分散液中,搅拌后静置分层,将下层沉淀物过滤、干燥后得到母料;

[0048] 将母料与聚乳酸进行共混,得到石墨烯/聚乳酸复合材料。

[0049] 在本发明提供的制备方法中,聚乳酸溶液中的聚乳酸与进行共混的聚乳酸可为同一种聚乳酸,也可以为不同的聚乳酸,优选为相同的聚乳酸。在制备得到的石墨烯/聚乳酸复合材料中,氧化石墨烯占所述聚乳酸的质量百分数为 0.1%~5%,优选为 0.15%~4%,更优选为 0.2%~3%,最优选为 0.25%~2%。

[0050] 得到石墨烯/聚乳酸复合材料后,对其进行性能测试,结果表明,当氧化石墨烯占聚乳酸的质量百分数约为 2%时,得到的石墨烯/聚乳酸复合材料的拉伸强度可达 79MPa、拉伸弹性模量可达 3100MPa、缺口冲击强度可达 12kJ/m²、热变形温度可达 95℃。

[0051] 为了进一步说明本发明,以下结合实施例对本发明提供的石墨烯/聚乳酸复合材料及其制备方法进行详细描述。

[0052] 以下各实施例中,所述氧化石墨烯为按照上文所述的方法制备得到的氧化石墨烯,所述聚乳酸为购自浙江海正生物材料股份有限公司、牌号为 REVODE101 的聚乳酸。

[0053] 实施例 1

[0054] 将氧化石墨烯超声分散于去离子水中,配制成 0.3mg/mL 的氧化石墨烯胶体分散液;将聚乳酸在加热搅拌的条件下溶于氯仿中,配制成 0.1g/mL 的聚乳酸溶液;在 60℃、剧烈搅拌的条件下,将 1000mL 聚乳酸溶液缓慢加入到 1000mL 氧化石墨烯胶体分散液中,恒温 60℃搅拌 5h,将得到的混合物静置分层,滤出下层沉淀物,干燥后,得到母料;

[0055] 将 30g 母料与 30g 聚乳酸加入到密炼机中,170℃下进行熔融共混,得到石墨烯/聚乳酸复合材料。所述石墨烯/聚乳酸复合材料中,石墨烯占聚乳酸的质量百分数约为 0.15%;

[0056] 对所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料进行性能测试, 结果参见表 1, 表 1 为本发明实施例制备的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的性能参数。

[0057] 实施例 2

[0058] 将氧化石墨烯超声分散于去离子水中, 配制成 2mg/mL 的氧化石墨烯胶体分散液; 将聚乳酸在加热搅拌的条件下溶于氯仿中, 配制成 0.1g/mL 的聚乳酸溶液; 在 60°C、剧烈搅拌的条件下, 将 1000mL 聚乳酸溶液缓慢加入到 1000mL 氧化石墨烯胶体分散液中, 恒温 60°C 搅拌 5h, 将得到的混合物静置分层, 滤出下层沉淀物, 干燥后, 得到母料;

[0059] 将 30g 母料与 30g 聚乳酸加入到密炼机中, 170°C 下进行熔融共混, 得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料中, 石墨烯占聚乳酸的质量百分数约为 0.99% ;

[0060] 对所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料进行性能测试, 结果参见表 1, 表 1 为本发明实施例制备的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的性能参数。

[0061] 实施例 3

[0062] 将氧化石墨烯超声分散于去离子水中, 配制成 5mg/mL 的氧化石墨烯胶体分散液; 将聚乳酸在加热搅拌的条件下溶于氯仿中, 配制成 0.1g/mL 的聚乳酸溶液; 在 60°C、剧烈搅拌的条件下, 将 500mL 聚乳酸溶液缓慢加入到 2500mL 氧化石墨烯胶体分散液中, 恒温 60°C 搅拌 5h, 将得到的混合物静置分层, 滤出下层沉淀物, 干燥后, 得到母料;

[0063] 将 50g 母料与 450g 聚乳酸加入到密炼机中, 170°C 下进行熔融共混, 得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料中, 石墨烯占聚乳酸的质量百分数约为 2% ;

[0064] 对所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料进行性能测试, 结果参见表 1, 表 1 为本发明实施例制备的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的性能参数。

[0065] 实施例 4

[0066] 将氧化石墨烯超声分散于去离子水中, 配制成 5mg/mL 的氧化石墨烯胶体分散液; 将聚乳酸在加热搅拌的条件下溶于氯仿中, 配制成 0.15g/mL 的聚乳酸溶液; 在 60°C、剧烈搅拌的条件下, 将 500mL 聚乳酸溶液缓慢加入到 5000mL 氧化石墨烯胶体分散液中, 恒温 60°C 搅拌 5h, 将得到的混合物静置分层, 滤出下层沉淀物, 干燥后, 得到母料;

[0067] 将 50g 母料与 1950g 聚乳酸加入到密炼机中, 170°C 下进行熔融共混, 得到石墨烯 / 聚乳酸复合材料。所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料中, 石墨烯占聚乳酸的质量百分数约为 0.63% ;

[0068] 对所述石墨烯 / 聚乳酸复合材料进行性能测试, 结果参见表 1, 表 1 为本发明实施例制备的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的性能参数。

[0069] 表 1 本发明实施例制备的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的性能参数

[0070]

项目	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	聚乳 酸	测试标准
熔融指数 (g/10min)	10	9	9	10	10	GB/T 3682-2000
拉伸强度 (MPa)	64	71	79	70	59	GB/T 1040.2-2006
拉伸弹性模量 (MPa)	2050	2800	3100	2640	1700	GB/T 1040.2-2006
断裂伸长率 (%)	3	3	3	3	3	GB/T 1040.2-2006
缺口冲击强度 (kJ/m ²)	6	10	12	9.7	3	GB/T 1843-2008
热变形温度 (°C)	68	89	95	85	57	GB/T 1633-2000

[0071] 由表 1 可知,与聚乳酸相比,本发明提供的石墨烯 / 聚乳酸复合材料的拉伸强度、拉伸弹性模量、缺口冲击强度和热变形温度均有所提高,说明其强度、韧性和耐热性能均较好。由此可见,在聚乳酸中添加石墨烯能够同时改善聚乳酸的韧性和耐热性能,而且不会降低其强度。

[0072] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

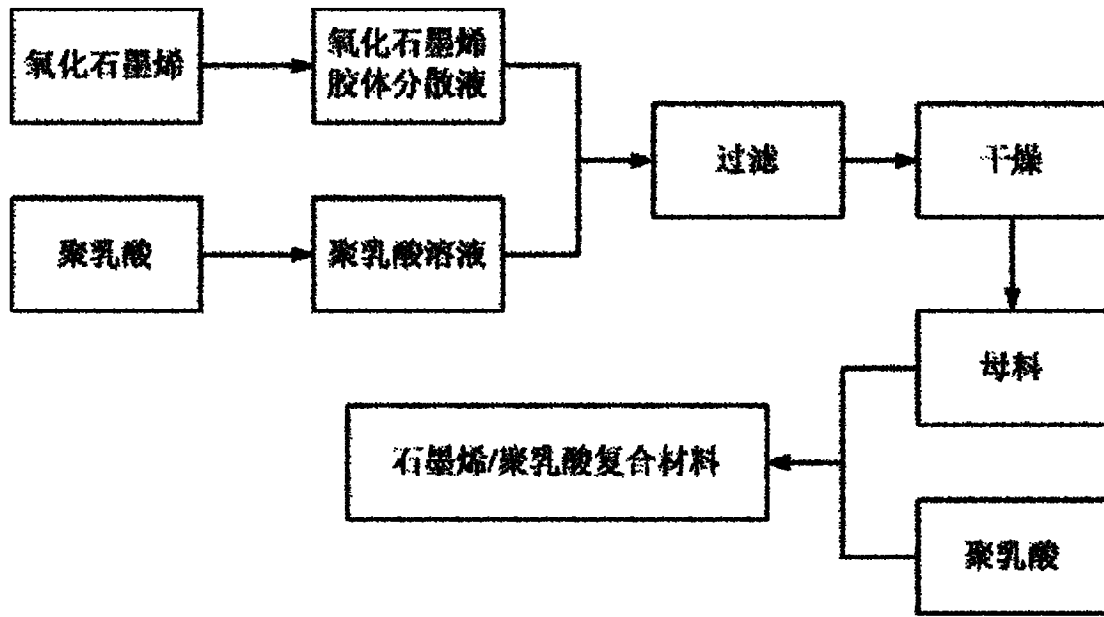


图 1