

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2015.01.005

石墨烯/氧化石墨烯-聚乳酸的制备与表征

董丽婷, 马桃林, 罗 桥

(武汉大学 印刷与包装系, 湖北 武汉 430079)

摘要: 通过优化 Hummers 法制备了氧化石墨烯, 并用水合肼还原法制备了石墨烯, 且对自制的石墨烯和氧化石墨烯进行了测试及分析; 然后通过溶液插层法制得纳米级聚乳酸/石墨烯和聚乳酸/氧化石墨烯复合材料, 并对其分散性、热学性能以及力学性能进行了分析。对石墨烯和氧化石墨烯的表征结果说明, 水合肼可以还原氧化石墨, 所制备的石墨烯纯度较高。对聚乳酸/石墨烯和聚乳酸/氧化石墨烯复合材料的性能分析结果表明, 在聚乳酸的结晶度、结晶速率和对聚乳酸的结晶成核上, 石墨烯比氧化石墨烯具有更优异的表现, 但在热稳定性能方面, 氧化石墨烯比石墨烯优异; 在力学性能方面, 有增强和降低两种影响, 添加少量氧化石墨烯时聚乳酸的力学性能降低, 而含质量分数为 0.5% 的石墨烯复合材料在拉伸实验和冲击实验中的增强效果较为明显。

关键词: 石墨烯; 氧化石墨烯; 聚乳酸; 表征

中图分类号: TB34

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2015)01-0023-07

Preparation and Characterization of Graphene/PLA and Graphene Oxide/PLA

Dong Liting, Ma Taolin, Luo Qiao

(School of Printing and Packaging, Wuhan University, Wuhan 430079, China)

Abstract: Graphene and oxide graphene were prepared by optimizing Hummers and hydrazine reduction methods, then graphene/PLA and graphene oxide/PLA were prepared by the solution intercalation. The dispersion, thermal and mechanical properties were also analyzed and compared. The characterization results of graphene and graphene oxide indicated that hydrazine hydrate could reduce graphene oxide and the graphene prepared is of high purity. The characterization results of graphene/PLA and graphene oxide/PLA indicated that graphene performed better than graphene oxide in the aspects of crystallinity, crystallization rate and crystal nucleating, but graphene oxide excelled at thermal stability. The mechanical properties reduced when a small amount of graphene oxide was added. However, by adding 0.5% graphene, the tensile strength and impact strength reached the maximum.

Key words: graphene; graphene oxide; polylactic acid; characterization

0 引言

石墨烯是一种仅有一个碳原子厚度的二维平面材料, 其厚度为 $0.335 \text{ nm}^{[1]}$, 是目前发现的最薄片材。氧化石墨烯 (graphene oxide, GO) 是石墨烯的一种重要

衍生物, 其结构与石墨烯的结构基本相同, 但是在其二维表面连有一些含氧官能团, 如羟基、环氧官能团和羧基基团等^[2]。石墨烯和氧化石墨烯都具有较好的力学性能。

聚乳酸是可生物降解聚合物的典型代表, 属于

收稿日期: 2014-11-08

作者简介: 董丽婷 (1988-), 女, 河北邢台人, 武汉大学硕士生, 主要研究方向为包装材料, E-mail: 554668852@qq.com

α -羟基酸衍生物,具有良好的生物相容性和生物降解性,但其断裂伸长率常低于其他塑料^[3],同时存在刚性差、抗冲击性差、降解速率与力学强度保持时间不匹配等诸多缺点。近年来,对聚乳酸改性的主要研究方向是通过引入一种新型微纳米复合材料,以提高其结晶性能和机械特性^[4-11]。如Cao Yewen等^[5]以二甲基甲酰胺(dimethylformamide, DMF)为共溶剂,制备了石墨烯的质量分数为0.2%的聚乳酸与石墨烯复合材料,并且对其性能进行了分析,发现所得复合材料在5%失重下的热分解温度比纯聚乳酸提高了约10℃,而其力学性能方面,与纯聚乳酸相比,拉伸强度提高了26%,杨氏模量提高了18%。I. H. Kim等^[6]通过熔融法制备了一系列的聚乳酸/石墨烯纳米复合材料,通过实验研究了样品的形态、结构和热学、力学性能。采用Staudenmaier法制备氧化石墨,接着通过热膨胀氧化石墨得到石墨烯。实验结果显示,加入少量石墨烯,聚乳酸的热稳定性、机械性能和电学性能都得到了显著的提高。J. Y. Jang等^[7]用氰化甲烷/甲醇(1:1)作为混合溶剂,加入超细聚甲基丙烯酸甲酯粉(poly(methyl methacrylate), PMMA)、引发剂和氧化石墨烯,制得PMMA/GO复合材料。

在本研究中,拟采用添加石墨烯和石墨烯氧化物来提高聚乳酸的性能^[8],并通过X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)、扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)、能量色散X射线光谱(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX)、透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)等对所得产物进行表征与分析,以期聚乳酸的工业化生产提供一定的理论参考依据。

1 石墨烯和氧化石墨烯的制备与表征

1.1 石墨烯和氧化石墨烯的制备

1.1.1 实验材料和设备

1) 材料

天然鳞片石墨粉, SP, 粒度不大于30 μm , 由国药集团化学试剂有限公司生产;

浓HCl, AR, 体积分数为36%~38%, 由国药集团化学试剂有限公司生产;

浓H₂SO₄, AR, 体积分数为98%, 由中国能开东大化工有限公司生产;

KMnO₄、NaNO₃, 均为AR, 由国药集团化学试剂有限公司生产;

BaCl₂、NaOH, 均为AR, 由天津市大陆化学试剂厂生产;

H₂O₂, AR, 体积分数为30%, 由国药集团化学试剂有限公司生产;

水合肼, AR, 体积分数为80%, 由国药集团化学试剂有限公司生产;

微孔滤膜、醋酸纤维, 厚度分别为0.22 μm , 50 mm, 由国药集团化学试剂有限公司生产。

2) 设备

集热式恒温磁力搅拌器, DF-101S型, 由上海卫凯仪器设备有限公司生产;

HH-单孔数显水浴锅系列, HH-S型, 由上海东玺制冷仪器设备有限公司生产;

数控超声波清洗器, KQ3200DA型, 由昆山市超声仪器有限公司生产;

台式高速多管离心机, TG16-WS型, 由湖南湘仪实验室仪器开发有限公司生产;

数显真空干燥箱, DZF-6050型, 由上海精宏实验设备有限公司生产;

真空管式炉, OTF-1200X型, 由合肥科晶材料技术有限公司生产;

循环水式真空泵, SHZ-D型, 由巩义市瑞德仪器设备有限公司生产;

手动油压压片机, 由天津天光光学仪器有限公司生产;

万用表, 15B&17BMultimeters型, 由美国FLUKE公司生产;

超级恒温水浴锅, HH-2型, 由常州国华电器有限公司生产;

优普UPT系列超纯水器, UPT-I-5/10/20T型, 由成都优普电子产品有限公司生产。

1.1.2 实验过程

可以将实验步骤分为如下3步:

1) 采用改良后的Hummers法制备氧化石墨烯, 同时根据具体的实验情况, 对实验条件适当地调整和改进, 以制备出高氧化度的氧化石墨烯。

石墨材料属于层状网络结构, 可以看成是由石墨烯材料一层一层地堆叠而成的, 各碳层的原子间通过共价键连在一起, 约345 kJ/mol, 而在各层碳层之间是由约16.7 kJ/mol的微弱范德华力连接。通过实验, 将材料层与层之间的作用力降低, 从而剥离出石墨烯薄层。

Hummers法是经过3个不同的温度梯度循序渐进的3个反应过程。首先是低温阶段, 浓硫酸和浓硝酸在石墨层间制造插层反应, 形成石墨层间化合物的雏形。其次是中温反应, 在氧化过程中, 硫酸氢根离子和具极性的硫酸分子通过静电力作用进一步吸

附在石墨层间化合物片层边缘,且在强氧化剂作用下,克服石墨层间微弱的范德华力,逐渐插入石墨层中,直到氧化逐渐完成,这一步的时间是实验成败的关键因素。最后是高温反应,加入去离子水后,强酸类物质大量放热,体系温度迅速升高,石墨层间化合物受热分解,大量层间水中的氢氧根和二维碳网中的碳相结合,对插入物产生强烈的排挤作用。此时,产物的体积明显增大,石墨各层之间的距离也进一步扩大,分子层间的作用力自然减小。

2) 通过超声振荡剥离氧化石墨层间物,制备氧化石墨烯溶液。

3) 采用还原性较强的水合肼,与前面实验制备的氧化石墨烯溶液充分反应后,洗涤,干燥,制得石墨烯粉末。

1.2 石墨烯与氧化石墨烯的表征

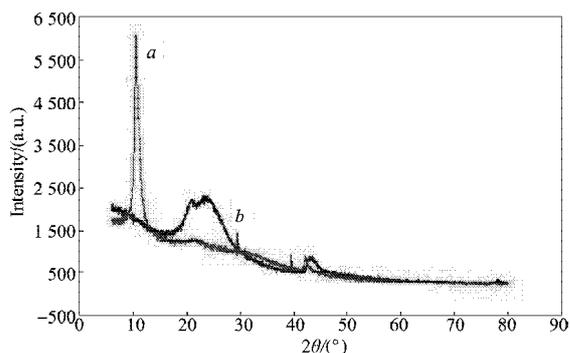
1.2.1 实验设备

X射线衍射仪, X' Pert Pro型, 荷兰帕纳科公司;
环境扫描电镜, 型号为Quant200, 荷兰FEI公司;
透射电镜, JEM-2100(HR)型, 日本株式会社;
激光共聚焦拉曼光谱仪, 型号RM-1000, 英国雷尼绍(Renishaw)公司;

红外光谱仪, 型号为NICOLET 5700 FT-IR Spectrometer, 美国热电尼高力公司。

1.2.2 结果与分析

1) X射线衍射分析。实验所得样品的X射线衍射图谱如图1所示。



a—氧化石墨烯; b—石墨烯

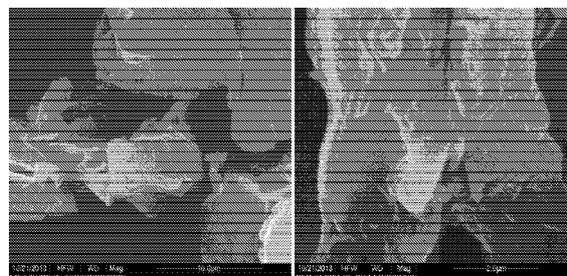
图1 氧化石墨烯和石墨烯的XRD曲线

Fig. 1 XRD curves of graphene and GO

由图1可看出,氧化石墨烯和石墨烯的XRD曲线明显不同:氧化石墨烯的曲线在 $2\theta=10.5^\circ$ 处存在很强的特征峰,表明GO的层间距增大到0.86 nm,即氧化石墨烯面信号所反映的衍射峰,同时这个峰也非常尖锐,说明Hummers的氧化作用产生了预期效果。还原后的石墨烯在 $2\theta=10.5^\circ$ 处的特征峰完全消失,说明还原后的产物不再是氧化石墨。但是石墨烯曲线

在 $2\theta=25.08^\circ$ 处,形成了一个面积很大的衍射峰,说明水合肼可以还原氧化石墨烯,但是还原效果并不完全,仍有部分含氧基团残留。

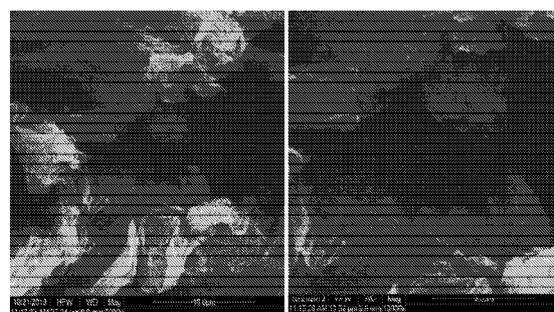
2) 扫描电镜分析。图2和图3分别是实验所得不同放大倍数下的氧化石墨烯粉末和石墨烯粉末的外观形貌图。



a) 放大5 000倍 b) 放大20 000倍

图2 不同放大倍数下的氧化石墨烯形貌图

Fig. 2 Topography of GO at different magnifications



a) 放大5 000倍 b) 放大10 000倍

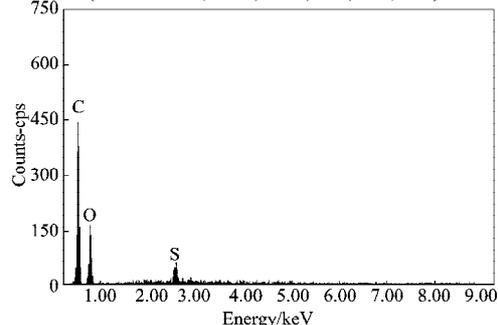
图3 不同放大倍数下的石墨烯形貌图

Fig. 3 Topography of graphene at different magnifications

从图2和3中可看出,氧化石墨烯和石墨烯都没有发生团聚现象,比较两者的形貌图可以发现,石墨烯的层数明显比氧化石墨烯的少,并且更为细致,说明超声作用和水合肼的还原使得产物更薄,层数也更少,实验效果较为理想。

3) 能量色散X射线光谱分析。所得SEM自带的能谱分析结果如图4和表1所示。

c:\edax32\genesis\genspc.spc 19-Nov-2013 10:02:45 LSecs:37
Chlorite(Nrm.%=38.86, 20.96, 34.83, 1.14, 3.84, 0.28)



a) 氧化石墨烯

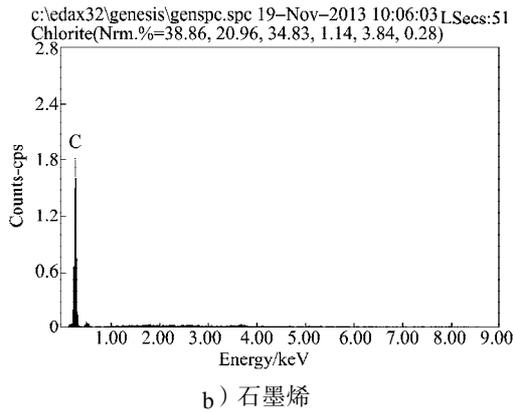


图4 氧化石墨烯和石墨烯的EDX图谱

Fig. 4 EDX of graphene and GO

表1 自制氧化石墨烯和石墨烯的主要元素含量

Table 1 Main elements in homemade GO and graphene

样品	元素名称	质量分数/%	体积分数/%
氧化石墨烯	C	67.20	73.52
	O	31.69	26.03
	S	1.11	0.45
石墨烯	C	100.00	100.00

对比图4所示石墨烯和氧化石墨烯的能谱图,以及表1中自制氧化石墨烯和石墨烯的主要元素含量,可以发现,石墨烯被还原得非常好,几乎看不见其他杂质,是理想的纯碳结构。而氧化石墨烯的碳氧比与其他实验数据也非常相似,图中反映出的含氧及硫,是由氧化石墨的一些官能团以及浓硫酸反应后遗留下来的。

4) 透射电镜分析。所得氧化石墨烯和石墨烯的TEM图如图5所示。

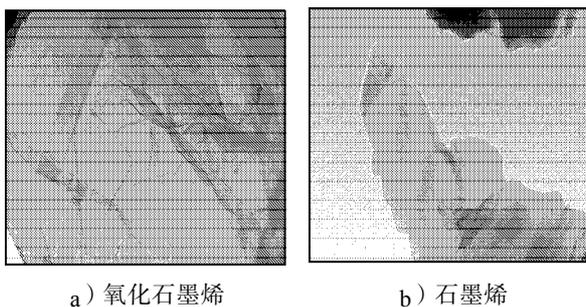


图5 氧化石墨烯和石墨烯的TEM图

Fig. 5 TEM of graphene and GO

观察图5所示TEM图可以发现,氧化石墨烯的层数比石墨烯层数略多,透明性非常好,也均匀,形态比较完整。图5b所示石墨烯TEM图中,石墨烯几乎已经是单层的,只是面积较小。故可推测,通过氧化还原反应,氧化石墨烯被充分剥离,得到典型的二维褶皱形貌。

5) 拉曼分析。实验所得氧化石墨烯和石墨烯的

拉曼光谱如图6所示。

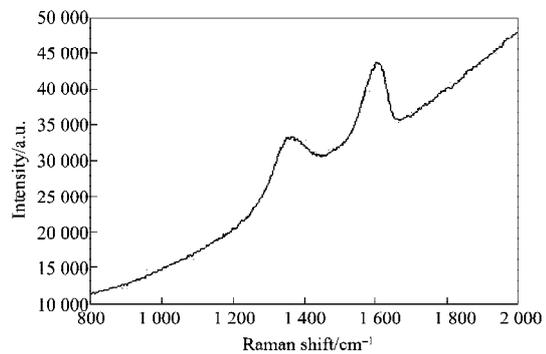
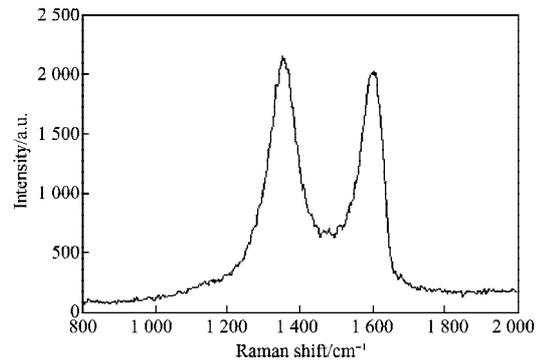


图6 石墨烯和氧化石墨烯的拉曼光谱图

Fig. 6 Raman spectra of graphene and GO

天然石墨的拉曼光谱图中,在 1582 cm^{-1} 处有明显的拉曼G峰,在 1355 cm^{-1} 处拥有拉曼D峰,G峰强度(I_G)和D峰强度(I_D)之比可以表示石墨结构的规整程度,当它的值越高,规整度越高。观察图6所示拉曼光谱图,可知石墨烯的规整度很好。同时可发现,氧化石墨烯的拉曼光谱图中存在2个峰位,但是,相对于石墨烯,氧化石墨烯的G峰在 1610 cm^{-1} 处出现了少许蓝移,而D峰出现在 1362 cm^{-1} 处。而其 I_G/I_D 的比值明显比石墨烯的小,说明石墨烯经过氧化处理后,其规整性受到较大的破坏,主要是因为层间引入了含氧官能团的原因。而从石墨烯的拉曼光谱图中可以发现,仍能观察到G峰和D峰,但是并不是特别明显,同时它的 I_G/I_D 比值相对于氧化石墨烯的更小,说明在超声和还原处理之后,其规整性再次被更深地破坏。

6) 红外光谱分析。图7所示为实验所得氧化石墨烯和石墨烯的红外光谱图,表2显示了其主要吸收峰与归属官能团。

从图7所示氧化石墨烯的红外光谱曲线以及表2所示主要吸收峰对照中可以发现,氧化石墨烯存在一OH、C—O、C—OH、C—O—C、C=O等官能

团的特征吸收峰。相较而言,石墨烯的曲线非常光滑,不存在明显的特征吸收峰,说明已经被充分还原,没有含氧的官能团,得到的石墨烯纯度较高。

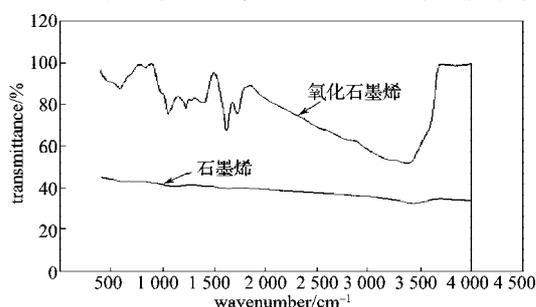


图7 氧化石墨烯和石墨烯的红外光谱图

Fig. 7 IR spectra of graphene and GO

表2 FI-IR 的主要吸收峰对照表

Table 2 Main absorption peak comparison table of FI-IR

吸收峰位 /cm ⁻¹	3 400	1 720	1 400	1 250	1 060
归属官能团	-OH	C=O	C-OH	C-O-C	C-O

2 石墨烯/聚乳酸和氧化石墨烯/聚乳酸的制备和表征

2.1 石墨烯/聚乳酸和氧化石墨烯/聚乳酸的制备

2.1.1 实验材料及仪器

1) 实验材料

石墨烯、氧化石墨,纳米级,实验室自制;
PLA,颗粒状,东莞市锦湖塑胶原料有限公司生产;
二氯甲烷、四氢呋喃,均为AR,国药集团化学试剂有限公司生产。

2) 实验设备

微型密炼机, SU-70ML 型, 由常州溯源橡塑塑料科技有限公司;

200 g 手提式粉碎机, HK-04A 型, 由济南旭众机械设备有限公司;

微型注射机, SZ-05 型, 由武汉市瑞鸣塑料机械制造公司;

电热恒温鼓风干燥箱, DHG-9070A 型, 由上海精宏实验设备有限公司。

2.1.2 实验步骤

样品制备的具体操作可分为如下3步:

1) 氧化石墨烯溶液的制备。首先量取 20 mL 的二氯甲烷, 因要制作 3 个梯次的样品, 故称量质量分数分别为 0.5%、1.0%、2.0% 的经研磨后的氧化石墨进行超声分散, 分别制成样品 PLA-GO0.5、PLA-GO1.0、PLA-GO2.0。

2) 搅拌聚乳酸至完全溶解呈胶体状, 再进行超声去除气泡。

3) 将所得制品放入真空干燥箱中, 抽真空干燥。

石墨烯的复合步骤直接从第 2 步开始, 制备阶梯样品 PLA-rGO0.1 和 PLA-rGO0.5, 即称量质量分数分别为 0.1% 和 0.5% 的石墨烯进行超声分散, 同时制备纯 PLA 为对照样品。

2.2 石墨烯/聚乳酸和氧化石墨烯/聚乳酸的表征

2.2.1 实验设备

热重分析(thermogravimetric analysis, TG)测试设备: 仪器型号为 TA Q5000IR, 美国 TA Instrument 公司生产;

差示扫描量热法(differential scanning calorimetry, DSC)测试设备: 仪器型号为 DSC Q2000 型, 美国 TA Instrument 公司生产;

拉伸强度测试设备: 仪器型号为 WD-20D 型电子式万能试验机, 长春市智能仪器有限公司生产;

冲击强度测试设备: 仪器型号为 KRT-2050 型冲击试验机, 长春市智能仪器有限公司生产。

2.2.2 结果与分析

1) X 射线能量色散谱分析。图 8 及表 3 所示为实验所得样品 PLA-GO0.5 的 EDS 元素分析图及它的主要成分分析。

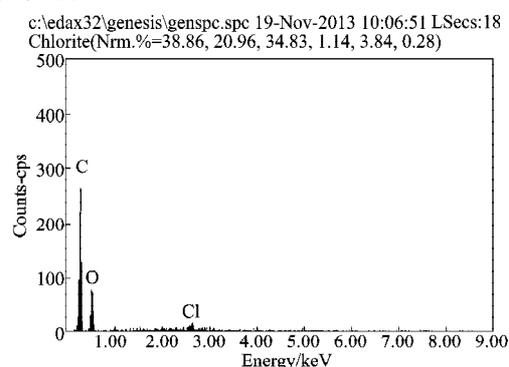


图8 样品 PLA-GO0.5 的 EDS 分析图

Fig. 8 EDS of sample PLA-GO0.5

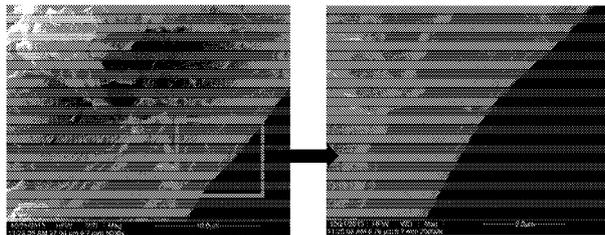
表3 样品 PLA-GO0.5 的主要元素含量表

Table 3 Main elements in sample PLA-GO0.5

元素名称	质量分数 /%	体积分数 /%
C	64.41	70.88
O	34.96	28.88
Cl	0.63	0.24

将图 8 及表 3 所示 PLA-GO0.5 样品的 EDS 分析图与纯 PLA 和自制氧化石墨的主要元素比例相比较, 可以发现, 其元素 C 的含量和 O 的含量是介于两者之间的, 但是更靠近氧化石墨的碳氧比, 说明复合材料内氧化石墨烯分布得非常均匀, 杂质含量很少。总体来说, 复合样品是比较纯净的, 也侧面反映了氧化石墨烯的分散性能非常好。

2) SEM分析。图9所示是在10 μm 和2 μm 比例下PLA-GO0.5样品的SEM图。



a) 放大5 000倍

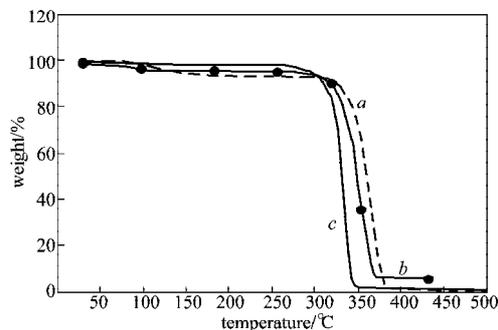
b) 放大20 000倍

图9 不同比例下样品PLA-GO0.5的SEM图

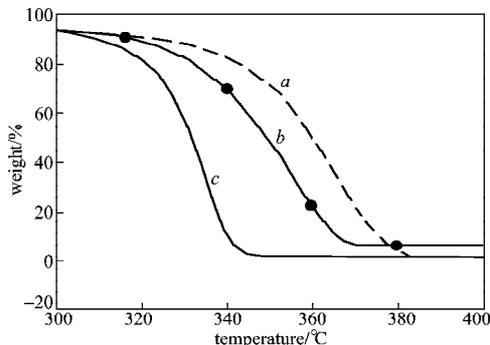
Fig. 9 SEM of PLA-GO0.5 at different magnifications

从图9可以看出,样品表面光滑,很少褶皱,这表明氧化石墨烯在聚乳酸中的平展性和分散性都非常好,说明搅拌得非常均匀。在显微镜下可以清晰地发现氧化石墨烯呈少层结构,相较于纯氧化石墨烯,在与聚乳酸结合后,其更加延展,出现了凸起,说明氧化石墨烯与聚乳酸的相容性较好,在基体中分散已经达到纳米级。

3) TG分析。实验所得纯PLA、样品PLA-GO0.5和样品PLA-rGO0.5共3组样品在氮气环境中以相同速率升温下的热失重曲线,如图11所示。



a) 不同样品在氮气氛围中的热失重曲线



b) 局部放大

a—样品PLA-GO0.5; b—样品PLA-rGO0.5; c—纯PLA

图10 氮气氛围中不同样品的TG曲线

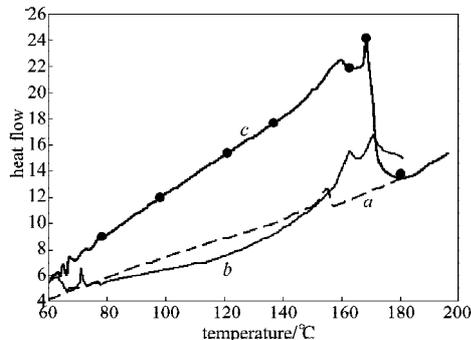
Fig. 10 TG curves of different samples in nitrogen atmosphere

从图10可以看出,石墨烯约从70 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,

PLA的失重温度为300~400 $^{\circ}\text{C}$,各样品的热失重曲线与纯PLA很相似,但还是存在一定的区别。同时,氧化石墨烯因含氧官能团的分解而出现在200 $^{\circ}\text{C}$ 开始的失重现象也并未在复合材料中显现。可能是因为复合材料中,氧化石墨烯的含量较少,在低温范围内出现的失重现象不会影响复合材料的热稳定性能。

但是从图10b中可以发现,两者都提高了复合材料的热解温度,并且氧化石墨烯比石墨烯对基体的热解温度作用更明显,同时,最高分解温度也比石墨烯复合样品及纯PLA更高,说明在热稳定性上,氧化石墨烯更加优于石墨烯对聚乳酸的影响。

4) DSC分析。通过DSC可以进一步研究PLA和纳米复合材料的结晶行为,所得纯PLA、样品PLA-GO0.5和样品PLA-rGO0.5的3组样品在相同升温速率下的差式扫描热分析图如图11所示。



a—纯PLA; b—样品PLA-GO0.5; c—样品PLA-rGO0.5

图11 不同样品在氮气氛围中的DSC曲线

Fig. 11 DSC curves of different samples in nitrogen atmosphere

从图11中可看出,纯PLA的吸热峰比较弱,而在加入了石墨烯或氧化石墨烯之后,复合材料的熔融温度向更高温度方向移动。同时,石墨烯比氧化石墨烯更能提高PLA的结晶度和结晶速率。

5) 力学性能分析。首先称取50 g聚乳酸和相应含量的石墨烯和氧化石墨烯,通过密炼机进行样品的预制备和混合,设置温度为180 $^{\circ}\text{C}$,时间控制在4 min。制得的预样品呈块状,需要粉碎机进行粉碎后,再使用注塑机进行标准样的制备,上下板温度设定为90 $^{\circ}\text{C}$ /215 $^{\circ}\text{C}$,一挤成型,不同比例下制备5个平行样,共制备3组样品PLA-GO0.25、PLA-GO0.5、PLA-rGO0.5和1组对照样,去掉最大值和最小值后,再取其平均值,所得拉伸强度和冲击强度结果见表4。

分析表4所示实验结果可以发现,在基体中加入质量分数为0.25%的氧化石墨烯后,复合材料的拉伸强度和冲击强度均有所下降,而复合材料在加入质量分数为0.50%的石墨烯的时候,其拉伸强度、冲击强度和断裂伸长率均达到最大值。

表4 样品的拉伸强度和冲击强度

Table 4 Tensile strength and impact strength

样品	拉伸强度 /	断裂伸长率 /	冲击强度 /
	MPa	%	(J · m ⁻²)
纯 PLA	75.120	19.607	2 110.50
PLA-GO0.25	71.255	18.347	2 053.72
PLA-GO0.5	78.060	20.280	2 555.88
PLA-rGO0.5	80.902	21.457	2 861.79

实验结果表明,氧化石墨烯和石墨烯片层对 PLA 的性能具有一定的增强作用。同时,与因降解而引起的降低作用共同作用于复合材料。而添加石墨烯的复合材料比添加氧化石墨烯的力学性能更好,这主要得益于石墨烯具有良好的机械性能、较大的比表面积,以及在聚乳酸结晶成核过程中有一定的促进作用。

3 结论

1) 通过改进的 Hummers 法和水合肼的还原,成功制备出质量优异的氧化石墨烯和石墨烯,为后续复合纳米材料的研制提供了良好的基础。同时,通过形貌测试,发现石墨烯和氧化石墨烯的层数以单层和少层为主,并且已经达到纳米级,杂质含量少,边缘清晰;通过对产物的化学结构和微观结构的表征,证明了实验所得的氧化石墨烯拥有含氧官能团,而石墨烯极少含有极性基团,非常纯净,石墨烯的规整性比氧化石墨低。

2) 通过溶液插层法,制得纳米级的分散性能良好、层数清晰纯净的聚乳酸/石墨烯和聚乳酸/氧化石墨烯复合材料。其复合机理包括共价键的结合和掺杂实现填充。热性能研究结果表明,在聚乳酸的结晶度、结晶速率和对聚乳酸的结晶成核上,石墨烯比氧化石墨烯有更优异的表现;但是在热稳定性方面,氧化石墨烯比石墨烯优异。在力学性能方面,有增强和降低两种影响:当添加少量氧化石墨烯时,PLA 复合物的力学性能降低,而添加质量分数为 0.5% 的石墨烯的复合材料,在拉伸实验和冲击实验中增强效果最明显。

参考文献:

[1] Lü Kui, Zhao Guixia, Wang Xiangke. A Brief Review of

Graphene-Based Material Synthesis and Its Application in Environmental Pollution Management[J]. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(11): 1223-1234.

- [2] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin R, et al. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and Polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11: 771-778.
- [3] Rasal R M, Hirt D E. Toughness Decrease of PLA-PHBHx Blend Films Upon Surface-Confined Photo-polymerization [J]. Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2008, 88A(4): 1079-1086.
- [4] Liang Jiajie, Huang Yi, Zhang Long, et al. Molecular-Level Dispersion of Graphene into Poly(Vinyl Alcohol) and Effective Reinforcement of Their Nanocomposites[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(14): 2297-2302.
- [5] Cao Yewen, Feng Jiachun, Wu Peiyi. Preparation of Organically Dispersible Graphene Nanosheet Powders Through a Lyophilization Method and Their Poly(Lactic Acid) Composites[J]. Carbon, 2010, 48(13): 3834-3839.
- [6] Kim I H, Jeong Y G. Polylactide/Exfoliated Graphite Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrical Conductivity[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(8): 850-858.
- [7] Jang J Y, Kim M S, Jeong H M, et al. Graphite Oxide/Poly (Methyl Methacrylate) Nanocomposites Prepared by a Novel Method Utilizing Macroazoinitiator[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(2): 186-191.
- [8] Pumera M. Graphene-Based Nanomaterials and Their Electrochemistry[J]. The Royal Society of Chemistry, 2010, 39(11): 4146-4157.
- [9] Lee C G, Wei X D, Kysar J W, et al. Measurement of the Elastic Properties and Intrinsic Strength of Monolayer Graphene[J]. Science, 2008, 321(5887): 385-388.
- [10] Kim I H, Jeong Y G. Polylactide/Xfoliated Graphite Nanocomposites with Enhanced Thermal Stability, Mechanical Modulus, and Electrical Conductivity[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2010, 48(8): 850-858.
- [11] Rafiee M A, Rafiee J, Wang Z, et al. Enhanced Mechanical Properties of Nanocomposites at Low Graphene Content [J]. ACS Nano, 2009, 3(12): 3884-3890.

(责任编辑:廖友媛)