

石墨烯/聚乳酸复合材料的制备与性能研究

谢元仲, 徐淑艳, 张维丽, 孟令馨

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 制备具有优异阻隔性能及热稳定性的聚乳酸薄膜材料。 **方法** 在聚乳酸中添加石墨烯对其进行改性。首先采用改进的Hummers法将鳞片状石墨制备成氧化石墨烯,继而采用热剥离法将氧化石墨烯还原剥离为石墨烯,然后以聚乳酸为基材,还原后的石墨烯为增强相,采用流延法制备石墨烯/聚乳酸复合薄膜,并测试了其结构、热稳定性以及阻隔性能。 **结果** 红外分析表明,石墨被强氧化剂氧化后形成了以C—OH, —COOH, C—O—C和C=O等官能团形式存在的石墨层间化合物,还原后获得的石墨烯剥离充分;石墨烯/聚乳酸复合薄膜的热稳定性和阻隔性能随石墨烯含量的增加而逐渐增强。 **结论** 在试验参数范围内,石墨烯/聚乳酸复合薄膜的热稳定性和阻隔性能优于聚乳酸薄膜。

关键词: 石墨烯; 聚乳酸; 阻隔性能; 热稳定性

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2016)09-0007-05

Preparation and Properties of Graphene and Polylactic Acid Composites

XIE Yuan-zhong, XU Shu-yan, ZHANG Wei-li, MENG Ling-xin

(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: This work was aimed to obtain polylactic acid films with good barrier properties and thermal stability. Graphene was added into polylactic acid to modify it. Graphene oxide was prepared using the flaky graphite by the improved Hummers method. Graphene oxide was reduced to graphene by thermal stripping method. Graphene/polylactic acid films were prepared with tape casting method, using polylactic acid as the substrate and graphene as the reinforcement. The structure, thermal stability and barrier properties of films were tested. Infra-red spectrogram showed that graphite intercalation compound with COOH, C=O, C—O—C and C—OH functional groups was formed when graphite was oxidized by the strong oxidizer, and graphene stripped sufficiently by reduction. The thermal stability performance and barrier properties of graphene and lactic acid composite films increased with the increasing graphene content. Within the scope of the test parameters, the thermal stability and barrier performance of the graphene/PLA composite films were better than those of polylactic acid film.

KEY WORDS: graphene; polylactic acid; barrier properties; thermal stability

包装的主要目的是保护内容物免受外界环境(如氧气、水蒸气、油脂等)的侵害,延长物品保质期,这就要求包装材料具有一定阻隔性能,尤其对氧气和水蒸气的阻隔性^[1]。另外,高阻隔包装膜还应具有良好的透光性,内容物可见,能很好地展示商品。聚乳酸是

一种可完全生物降解的绿色包装材料,具有良好的力学性能、生物相容性、透光性,广泛应用于各种包装领域^[2-5],但是,纯的聚乳酸膜阻隔性能较差,水蒸气和氧气很容易透过薄膜,且热稳定性差,易分解^[6-8]。这些缺点使得聚乳酸无法满足作为高阻隔性包装材料的

收稿日期: 2015-11-13

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572015DY06)

作者简介: 谢元仲(1989—),男,山东济宁人,东北林业大学硕士生,主攻包装材料阻隔性能。

通讯作者: 徐淑艳(1976—),女,辽宁朝阳人,博士,东北林业大学副教授,主要研究方向为包装材料。

要求,因此,为了扩展其应用范围,必须提高其热稳定性和阻隔性。

目前,许多研究已经证明,在聚合物中加入纳米粒子,并将其在基体中均匀分散,可延长小分子通过聚合物膜的路径,进而增强聚合物膜的阻隔性能。另外,纳米粒子添加到聚合物基体中,还可以增强材料的力学性能、热稳定性和阻燃性等。石墨烯是2004年被发现的一种新型的碳纳米材料,是由平面单层碳原子紧密结合在一起形成的二维蜂窝晶格材料,厚度仅为0.3354 nm,是目前发现的最薄、最坚硬、导电导热性能最强的二维材料^[9-10]。将纳米级石墨烯均匀分散于聚合物基体中,有望提升聚合物基体的阻隔性能和热稳定性等^[11]。文中将石墨烯添加到聚乳酸中制备复合薄膜,希望获得具有高热稳定性、高阻隔性和高透光性的新型包装材料。

1 实验

1.1 原料与试剂

材料与试剂:聚乳酸(PLA),分子式为 $(C_3H_4O_2)_n$,相对分子质量为100 000,分析纯,宁波环球生物材料有限公司;CH₂Cl₂溶液,分析纯,天津市恒兴化学试剂公司;鳞片状石墨,325目,青岛金日来石墨有限公司;高锰酸钾、双氧水(30%)、硝酸钠、无水乙醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂公司;浓硫酸,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;去离子水。

1.2 试样制备

1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改良的Hummers法^[12]制备氧化石墨烯,具体步骤:将1.0 g天然鳞片状石墨、1.0 g NaNO₃和46 mL质量分数为98%的浓硫酸混合置于冰浴中,用磁力搅拌器强力搅拌1 h,控制温度不超过5℃,使其混合均匀;向混合液中缓慢加入6 g KMnO₄,搅拌1 h,然后将溶液移至50℃水浴中,用增力电动搅拌器搅拌4 h,转速500 r/min,溶液由黑色变成灰褐色;将水浴锅的温度升到85℃,搅拌1 h,转速500 r/min,得到土棕色悬浮溶液;反应完成后,将所得溶液倒入200 mL去离子水中(含有6 mL的H₂O₂(30%))进行冰浴处理,悬浮液变成棕黄色,将悬浮液在室温下静置24 h;将上层酸液倒出,用去离子水反复离心洗涤,离心机转速8000 r/min,直至悬浮液pH呈中性为止,得到氧化石墨烯胶体;将洗涤好的氧化石墨烯胶体放入台式鼓风

恒温干燥箱中干燥24 h,温度为75℃,得到薄纸状氧化石墨烯(GO)。

1.2.2 热剥离法制备石墨烯

将干燥后的薄纸状氧化石墨烯剪碎,均匀置入石墨坩埚里,并充氩气进行气体保护;将管式炉升温至1100℃,达到温度后,将装入氧化石墨烯粉末的石墨坩埚迅速放入,保温60 s后迅速将石墨坩埚抽出,自然冷却到室温后装袋收集,最后得到蓬松的黑色石墨烯粉末(rGO)^[13]。

1.2.3 PLA/rGO纳米复合薄膜制备

分别称取热膨胀剥离法制得的rGO 3, 4, 5 mg,分别加入到40 mL的CH₂Cl₂中超声分散1 h,得到均匀分散的rGO溶液,然后加入2 g PLA颗粒,磁力搅拌1 h至完全溶解。将所得的混合溶液超声10 min以去除气泡,然后流延成膜,室温下放置24 h,待溶剂挥发完全后,即得到PLA/rGO复合薄膜,分别记作PLA/rGO 0.15, PLA/rGO 0.2, PLA/rGO 0.25,同时制备纯聚乳酸薄膜以作对照。

2 性能测试与结构表征

1) 傅里叶红外光谱分析。采用美国Perkin Elmer公司的Spectrum400型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),通过KBr与试样按100:1比例进行研磨,然后压片制样,扫描范围是450~4000 cm⁻¹,扫描次数为4次。

2) 阻氧性能测试。采用济南兰光公司VAC-VBS压差法气体透过仪,按照GB/T 1038—2000进行测试^[14]。

3) 透湿性能测试。采用济南兰光公司TSY-T1H透湿性能测试仪,根据透湿杯称重法测试原理,按照GB 1037—1988《塑料薄膜和片材透水蒸气性试验方法(杯式法)》测试,测试温度为38℃,相对湿度为90%,薄膜直径为 ϕ 74 mm。由于测试样品的厚度不同,实验数据分别采用水蒸气透过量和水蒸气透过系数对薄膜的透湿性进行表征^[15-16]。

4) 透光率/雾度。采用上海仪电物理光学仪器有限公司的WGT-S型透光率/雾度测定仪进行透光率/雾度测试。

5) 热分析手段。采用美国TA仪器公司Q600 SDT热重分析仪,在氮气气氛下对薄膜的热稳定性进行测试,升温速率为20℃/min,测试温度为30~600℃。

6) 扫描电子显微镜(SEM)采用美国FEI公司的Quanta 200/EDAX型扫描电子显微镜。

3 结果与讨论

3.1 GO和rGO的红外光谱图

各样品的红外光谱见图1,石墨原料的红外光谱曲线较平滑,官能团的特征吸收峰较弱,在 3432 cm^{-1} 附近有特征峰,这是由于石墨易吸潮,该特征峰是由于石墨中水分子的OH伸缩振动产生的^[17]。GO因为强烈的氧化作用,形成了许多含氧基团,在 1733 cm^{-1} 附近的特征峰表示GO片层边缘羧基、羰基中的C=O伸缩振动^[18],在 $1400, 1247, 1054\text{ cm}^{-1}$ 附近出现的吸收峰分别表示GO中羟基的OH弯曲振动、羧基的C—O伸缩振动和C—OH伸缩振动, 1630 cm^{-1} 归结为吸附在GO中水分子的OH弯曲振动^[19]。比较GO和rGO的特征图谱可知,热剥离获得的rGO在 $1733, 1400, 1054\text{ cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰明显变小,说明热剥离使GO的官能团分解。由图1吸收峰强度对比可看出,经过热剥离还原后石墨烯片层间官能团去除了相当一部分,但仍有部分含氧官能团残留。

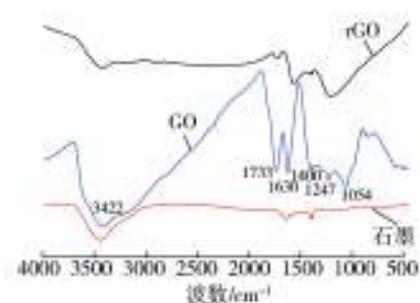


图1 石墨、GO和rGO的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectra of graphite, GO, and rGO

3.2 氧化石墨烯和石墨烯的微观形貌

GO, rGO的扫描电镜照片见图2,从图2可以看出GO和rGO的形态差异。片层状GO堆叠在一起,呈块状分布,层间间隔较小;而rGO表面有褶皱,较疏松,层间距离较大,说明高温使GO中的含氧官能团发生分解,发生了明显的剥离。

3.3 薄膜热重分析

不同薄膜的热重曲线见图3。可以看出薄膜热失重主要发生在 $240\sim 380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,曲线只有一个拐点,说明所有样品热分解都是一步分解的,PLA的起始热分解温度为 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$,随着温度的升高,分解速率加快,最大失重率温度为 $330\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右分解基本

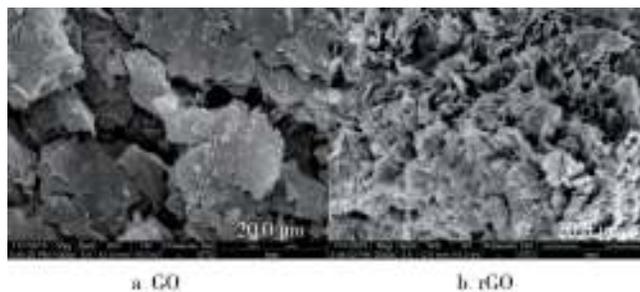


图2 GO和rGO的SEM

Fig.2 SEM images of GO and rGO

完成。加入石墨烯后,PLA/rGO复合薄膜的起始分解温度增大到 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,复合材料起始热分解温度至少提高了约 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,当石墨烯质量分数为 0.2% 和 0.25% 时,最大失重率温度分别为 350 和 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$,终止分解温度分别为 370 和 $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。由此可见,与纯聚乳酸薄膜相比,rGO的加入显著地提高了PLA复合薄膜的热稳定性,有利于PLA的加工成型。这种具有较大长径比的片层材料分散在聚合物基体中,提高聚合物热稳定性的原因可归结为:rGO的片层结构插在聚乳酸分子中,使得聚乳酸分解中产生的低聚物无法直接通过片层扩散透过,需要绕过石墨烯片层再进一步扩散,增加了热分解产物的扩散路径,从而延缓了降解^[20];热剥离后的rGO薄片上还有含氧极性官能团(—OH和—COOH),这些含氧基团与聚乳酸分子之间产生了分子间作用力,聚乳酸分解时,先要吸收能量破坏与含氧基团之间的分子间作用力,再进行热分解。

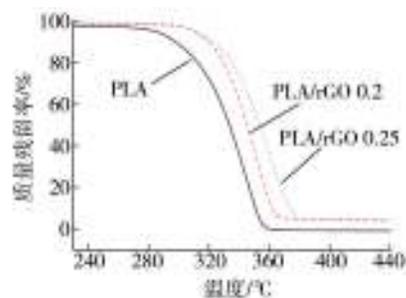


图3 不同样品的TG曲线

Fig.3 TG curves of different samples

3.4 薄膜氧气和水蒸气透过性

不同膜的氧气透过量和水蒸气透过量见表1。聚乳酸薄膜的氧气透过量为 $6640.964\text{ cm}^3(\text{m}^2\cdot 24\text{ h}\cdot 0.1\text{ MPa})$,水蒸气透过量为 $248.88\text{ g}(\text{m}^2\cdot 24\text{ h})$,为低阻隔性薄膜。随着rGO质量分数的增加,复合薄膜的氧气透过量和水蒸气透过量都呈减少趋势,说明薄膜的阻隔性

越来越好。其中,rGO质量分数为0.2%的膜水蒸气透过量比0.25%的小,这是由于试样厚度存在差异引起的,故将氧气透过率换算为氧气透过系数(OP),水蒸气透过量换算成水蒸气透过系数(WVP),来表征薄膜的阻隔性,以去除由厚度引起的差异^[21-22]。

表1 复合薄膜的氧气透过量和水蒸气透过量

Tab.1 Oxygen transmissibility and water vapor permeability of composite films

石墨烯质 量分数/%	氧气透过量/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24 \text{ h})^{-1} \cdot (0.1 \text{ MPa})^{-1})$	水蒸气透过量/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot (24 \text{ h})^{-1})$
0	6640.964	248.88
0.15	4034.500	202.08
0.2	2509.436	178.68
0.25	1458.128	182.94

复合薄膜的氧气透过系数和水蒸气透过系数见图4和图5。其中纯聚乳酸薄膜的氧气透过系数为 $285.56 \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot 0.1 \text{ MPa})$,水蒸气透过系数为 $10.70 \text{ g} \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。随着rGO质量分数的提高,薄膜的氧气透过系数逐渐减少,rGO质量分数为0.15%,0.20%,0.25%时,氧气透过系数分别是纯聚乳酸薄膜氧气透过系数的56.51%,36.02%和19.91%,阻隔性能明显提高。水蒸气透过系数随rGO的增加先减小后趋于稳定,rGO质量分数为0.15%,0.20%,0.25%时,水蒸气透过系数分别为纯聚乳酸薄膜的74.39%,68.45%和69.22%,可见当rGO质量分数超过0.2%时,继续增加rGO质量分数并不能再进一步提高复合薄膜对水蒸气的阻隔性能。阻隔性能的提升主要是由于rGO片层分散在聚乳酸中,形成插层结构,这种渗透网络给氧气和水分子的扩散提供了弯曲的通道,小分子必须在石墨烯周围扩散,不能直接垂直穿过薄膜表面,导致小分子在含有石墨烯的聚乳酸薄膜中的透过路径增加,从而提高了复合膜对氧气和水蒸气的阻隔性^[23]。

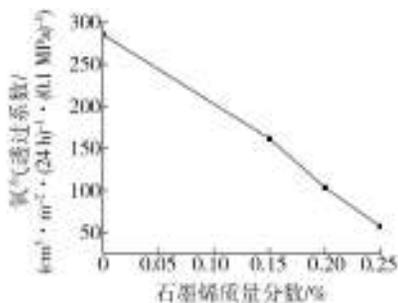


图4 复合薄膜的氧气透过系数

Fig.4 OP of the composite films

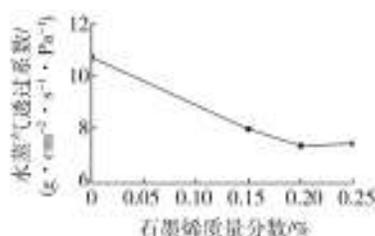


图5 复合薄膜的透湿系数

Fig.5 WVP of the composite films

3.5 薄膜透光率和雾度

复合膜的透光率和雾度随rGO质量分数的变化情况见图6和图7。虽然随着rGO质量分数的增加,PLA/rGO复合薄膜的透光率逐渐下降,雾度逐渐增加,但当rGO质量分数低于0.20%时,复合薄膜的透光率仍在90%以上,雾度在2%以下,可见在此范围内rGO的加入对薄膜的透光率和雾度影响很小。石墨烯质量分数超过0.20%时,复合薄膜的透光率急剧下降,雾度急剧升高。

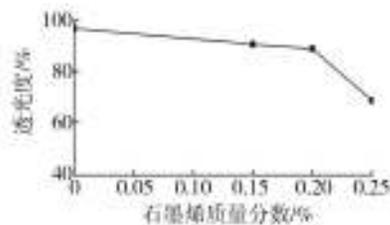


图6 复合薄膜的透光率

Fig.6 Transmittance of the composite films

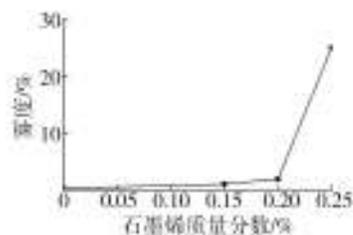


图7 复合薄膜的雾度

Fig.7 Haze of the composite films

4 结语

采用改进的Hummers法将天然鳞片状石墨制成氧化石墨烯(GO),然后采用热剥离法还原制备石墨烯(rGO),最终将rGO和PLA混合制备复合材料,并对其结构、阻隔和热稳定性进行了研究。

1) 石墨氧化后获得的GO具有含氧功能基团,热

剥离后的rGO还原效果良好,剥离充分。

2) 随着rGO质量分数的增加,复合薄膜的热稳定性提高,添加rGO后薄膜的起始分解温度比纯聚乳酸薄膜提高了近60℃,终止分解温度比纯聚乳酸薄膜提高10℃。

3) rGO的加入有效提升了复合薄膜的阻隔性能,复合薄膜的阻湿性和阻氧性比纯聚乳酸薄膜分别最多提高了1.45倍和2.78倍。

4) rGO质量分数不超过0.20%时,rGO的加入对复合薄膜的透光性和雾度影响很小。

参考文献:

- [1] MIKKONEN K S, TENKANEN M. Sustainable Food-packaging Materials Based on Future Biorefinery Products: Xylans and Mannans[J]. Trends in Food Science & Technology, 2012, 28(2):90—102.
- [2] ZHU Guo-quan, WANG Fa-gang, TAN Hong-sheng, et al. Properties Study of Poly(L-lactic acid)/Polyurethane-Blend Film[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2012, 51(15):1562—1566.
- [3] BISHAI M, DE S, ADHIKARI B, et al. A Comprehensive Study on Enhanced Characteristics of Modified Polylactic Acid Based Versatile Biopolymer[J]. European Polymer Journal, 2014, 54:52—61.
- [4] 马靓. 生物降解塑料聚乳酸(PLA)的研究及其在包装领域的应用[J]. 包装工程, 2010, 31(3):119—123.
MA Liang. Research and Application of Polylactic Acid(PLA) Biodegradable Plastics in Packaging Field[J]. Packaging Engineering, 2010, 31(3):119—123.
- [5] 吴捷, 杨楠, 吴大青. 聚合物基纳米复合材料的制备方法及其性能评述[J]. 森林工程, 2009, 25(6):40—42.
WU Jie, YANG Nan, WU Da-qing. Review of Preparation Method and Performance of Polymer-based Nanocomposites[J]. Forest Engineering, 2009, 25(6):40—42.
- [6] 邵晶磊. 聚乳酸涂布—热压复合纸的制备及其水蒸汽渗透行为的研究[D]. 广州:华南理工大学, 2014.
TAI Jing-lei. The Preparation of Polylactic Acid Coating-Hot Pressing Composite Paper and Its Water Vapor Permeability Behavior Research[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2014.
- [7] DE-YI W, UWE G, NIAN-JUN K, et al. Method for Simultaneously Improving the Thermal Stability and Mechanical Properties of Poly(Lactic Acid): Effect of High-energy Electrons on the Morphological, Mechanical, and Thermal Properties of PLA/MMT Nanocomposites[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(34):12601—12608.
- [8] 张晓燕, 王立立, 云雪艳, 等. 聚(L-乳酸)的包装特性研究进展[J]. 包装工程, 2013, 34(23):121—126.
ZHANG Xiao-yan, WANG Li-li, YUN Xue-yan, et al. Research Progress on Packaging Characteristics of Poly(L-lactic Acid)[J]. Packaging Engineering, 2013, 34(23):121—126.
- [9] 任芳, 朱光明, 任鹏刚. 纳米石墨烯复合材料的制备及应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2014, 31(2):263—272.
REN Fang, ZHU Guang-ming, REN Peng-gang. The Latest Advances in Preparation and Application of Nano Grapheme Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2014, 31(2):263—272.
- [10] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72(2):185—200.
ZHAO Dong-mei, LI Zhen-wei, LIU Ling-di, et al. Progress of Preparation and Application of Graphene/Carbon Nanotube Composite Materials[J]. Acta Chimica Sinica, 2014, 72(2):185—200.
- [11] 樊玮, 张超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展[J]. 复合材料学报, 2013, 30(1):14—21.
FAN Wei, ZHANG Chao, LIU Tian-xi. Recent Progress in Grapheme/Polymer Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2013, 30(1):14—21.
- [12] 傅玲, 刘洪波, 邹艳红, 等. Hummers法制备氧化石墨时影响氧化程度的工艺因素研究[J]. 炭素, 2005(4):10—14.
FU Ling, LIU Hong-bo, ZOU Yan-hong, et al. Technology Research on Oxidative Degree of Graphite Oxide Prepared By Hummers Method[J]. Carbon, 2005(4):10—14.
- [13] WU Zhong-shuai, REN Wen-cai, GAO Li-bo, et al. Synthesis of High-quality Graphene with a Pre-determined Number of Layers[J]. Carbon, 2009, 47(2):493—499.
- [14] 刘孝锋, 汪仁焯. 基于压差法的薄膜透气性测试装置研究现状[J]. 包装工程, 2011, 32(9):115—118.
LIU Xiao-feng, WANG Ren-huang. Research Status of Film Permeability Test Device Based on Differential Pressure Method[J]. Packaging Engineering, 2011, 32(9):115—118.
- [15] 鲁建东. 包装薄膜厚度与阻湿性能关系的研究[J]. 包装工程, 2007, 28(2):37—38.
LU Jian-dong. Research on the Relation between Packaging Film Thickness and Moisture Barrier Performance[J]. Packaging Engineering, 2007, 28(2):37—38.
- [16] 范珺. 关于提高称重法水蒸气透过率测试设备测试性能的分析[J]. 包装工程, 2012, 33(3):146—148.
FAN Jun. Analysis of Water Vapor Permeability Test Equipment Gravimetric Method of Test Performance[J]. Packaging Engineering, 2012, 33(3):146—148.
- [17] 黄桥, 孙红娟, 杨勇辉. 氧化石墨的谱学表征及分析[J]. 无机化学学报, 2011, 27(9):1721—1726.
HUANG Qiao, SUN Hong-juan, YANG Yong-hui. Spectros

- gen-free Flame Retarded and Antistatic Polypropylene Composites[J]. *Functional Materials*, 2015(S1): 30—33.
- [9] 高万里, 陈宝书, 沈佳斌, 等. 聚丙烯/阻燃剂填充聚丙烯交替层状复合材料的阻燃及力学性能研究[J]. *高分子学报*, 2014(10): 1350—1355.
GAO Wan-li, CHEN Bao-shu, SHEN Jia-bin, et al. Flame-retarding and Mechanical Properties of Alternating Multilayered Composites Consisting of PP and Flame Retardant Filled PP Layers[J]. *Journal of High Polymer*, 2014(10): 1350—1355.
- [10] 李贵勋, 曹少魁, 王万杰, 等. 反应性三源一体膨胀型阻燃剂阻燃聚丙烯的阻燃机理[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014(5): 72—76.
LI Gui-xun, CAO Shao-kui, WANG Wan-jie, et al. Flame-Retardant Mechanism of Reactive Intumescent Flame Retardant in PP[J]. *Journal of High Polymer*, 2014(5): 72—76.
- [11] 李东立, 张敬勇, 许文才, 等. 软包装材料微观结构与溶剂残留研究[J]. *包装工程*, 2013, 34(7): 1—6.
LI Dong-li, ZHANG Jing-yong, XU Wen-cai, et al. Research on Microstructure and Solvent Residue of Flexible Packaging Material[J]. *Packaging Engineering*, 2013, 34(7): 1—6.
- [12] 蔡佑星, 金玉洁, 王章革. 纳米材料 Al_2O_3 填充改性聚丙烯[J]. *包装工程*, 2010, 31(13): 39—41.
CAI You-xing, JIN Yu-jie, WANG Zhang-ping. Filling Nano- Al_2O_3 for Modifying Polypropylene[J]. *Packaging Engineering*, 2010, 31(13): 39—41.
- [13] 尚微, 李东立, 许文才, 等. 纳米蛭石改性聚丙烯薄膜的制备及其透氧性能研究[J]. *包装工程*, 2011, 32(19): 38—42.
SHANG Wei, LI Dong-li, XU Wen-cai, et al. Preparation of Polypropylene/Vermiculite Nano composites and Study of Its Oxygen Permeability Property[J]. *Packaging Engineering*, 2011, 32(19): 38—42.
- [14] COCKBURN A, BRADFORD R, BUCK N, et al. Approaches to the Safety Assessment of Engineered Nanomaterials (ENM) in Food[J]. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50(6): 2224—2242.
- [15] FERNANDEZ A, PICOUET P, LLORET E. Reduction of the Spoilage-related Micro-flora in Absorbent Pads by Silver Nanotechnology Turing MAP Packaging of Beef Meat[J]. *Journal of Food Protection*, 2010, 73(12): 2263—2269.
- [16] PICOUET P A, FERNANDEZ A, REALINI C E, et al. Influence of PA6 Nanocomposite Films on the Stability of Vacuum-aged Beef Loins During Storage Inmodified Atmospheres[J]. *Meat Science*, 2014, 96(1): 574—580.
- [17] 冯才敏, 曾智辉, 叶俊威, 等. 纳米 SiO_2 对 MPP/PEPA 阻燃 PP 性能的影响[J]. *塑料科技*, 2009, 37(4): 67—70.
FENG Cai-min, ZENG Zhi-hui, YE Jun-wei, et al. Effect of Nano- SiO_2 on Properties of Flame Retarded PP by MPP/PEPA[J]. *Plastics Science and Technology*, 2009, 37(4): 67—70.
- [18] 卢林刚, 张晴, 徐晓楠. 一种无卤阻燃聚丙烯的热分解动力学[J]. *高分子材料科学与工程*, 2010(11): 39—43.
LU Lin-gang, ZHANG Qing, XU Xiao-nan, et al. The Kinetics of Thermal Degradation of A Halogen-Free Flame-Retarded Polypropylene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2010(11): 39—43.
- [19] 林渊智, 苏羽航, 刘向, 等. POE/纳米二氧化硅改性气调保鲜包装用 CPP 膜研制[J]. *包装工程*, 2014, 35(9): 1—5.
LIN Yuan-zhi, SU Yu-hang, LIU Xiang, et al. Development of CPP Film Blended with POE and Nano- SiO_2 for MAP[J]. *Packaging Engineering*, 2014, 35(9): 1—5.

(上接第 11 页)

- copy Characterization and Analysis of Graphite Oxide[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(9): 1721—1726.
- [18] SZABÓ T, TOMBÁCZ E, ILLÉS E, et al. Enhanced Acidity and PH-dependent Surface Charge Characterization of Successively Oxidized Graphite Oxides[J]. *Carbon*, 2004, 44(3): 537—545.
- [19] SZABÓ T, BERKESI O, FORGÓ P, et al. Evolution of Surface Functional Groups in a Series of Progressively Oxidized Graphite Oxides[J]. *Chemistry of Materials*, 2006, 18(18): 2740—2749.
- [20] JIN Z, UHL F M, MORGAN A B, et al. Studies on the Mechanism by Which the Formation of Nanocomposites Enhances Thermal Stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12): 4649—4654.
- [21] 董同力嘎, 王爽爽, 孙文秀, 等. 多层复合聚乳酸薄膜的阻隔性和力学性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2015(8): 177—181.
DONG Tungalag, WANG Shuang-shuang, SUN Wen-xiu, et al. Multilayer Barrier Properties and Mechanical Properties of Polylactic Acid Film[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2015(8): 177—181.
- [22] 王微山, 赵江. 水蒸气透过率、透过量与透过系数的应用[J]. *塑料科技*, 2008, 36(5): 70—72.
WANG Wei-shan, ZHAO Jiang. Application of Water Vapor Transmission Rate, Water Vapor Permeance, and Water Vapor Permeability[J]. *Plastics Science and Technology*, 2008, 36(5): 70—72.
- [23] 洪宁宁. 石墨烯的功能化改性及其典型聚合物复合材料的热解与阻燃性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
HONG Ning-ning. Functionalization of Graphene and Study on Thermal Decomposition and Flame Retardant Properties of Typical Polymer Composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.