复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 28 卷 第 1 期 2 月 2011 年
Vol. 28 No. 1 February 2011

文章编号：1000-3851(2011)01-0026-05

可降解碳纳米管/聚乳酸复合材料的制备及性能

田 蓉[1]，王贤保*[1,2]，陈 蓉[1]，郑 晗[1]，胡华亭[1]，刘芳鸣[1]

(1. 湖北大学 材料科学与工程学院，武汉 430062；
2. 功能材料绿色制备及应用教育部省部共建重点实验室，武汉 430062)

摘 要： 利用丙交酯的开环聚合反应成功地制备了单壁碳纳米管/聚乳酸复合材料，研究了其降解性和热稳定性。通过红外光谱(FTIR)、Raman 光谱、热失重分析(TGA)和扫描电子显微镜(SEM)研究，证明乙二醇功能化的单壁碳纳米管能够参与丙交酯的开环聚合反应，并在碳纳米管侧壁成功接枝聚乳酸链，得到的复合材料在碱性溶液中容易降解。差示热分析(DSC)表明，功能化单壁碳纳米管/聚乳酸复合材料的玻璃化转变温度与纯聚乳酸相比有所提高。

关键词： 单壁碳纳米管；聚乳酸；复合材料；开环聚合反应

中图分类号： TB332；TB330.1 **文献标志码：** A

Preparation and properties of biodegradable carbon nanotube/poly(L-lactide) composites

TIAN Rong[1], WANG Xianbao*[1,2], CHEN Rong[1], ZHENG Han[1], HU Huating[1], LIU Fangming[1]

(1. Faculty of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;
2. Ministry-of-Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Wuhan 430062, China)

Abstract: Ring-opening polymerization of L-lactide was successfully used to prepare single-walled carbon nanotube/poly(L-lactide)(SWCNTs/PLA) composites, and its degradability and thermal stability were explored. Fourier transform infrared (FTIR) spectra, Raman spectra, thermogravimetric (TGA) analysis and scanning electron microscopy were used to characterize the products. The results show that ring-opening polymerization takes place between the functionalized SWCNTs and L-lactide, resulting in attachment of poly(L-lactide) (PLA) chains to SWCNTs, and the SWCNTs/PLA composites can be hydrolyzed under alkaline solution. The DSC study suggests that the presence of functionalized SWCNTs can enhance the glass transition temperature (T_g) of the composite campared with pure PLA.

Keywords: single-walled carbon nanotubes; poly(L-lactide); composites; ring-opening polymerization

碳纳米管(CNTs)具有独特的内在结构和诸多优异性能，如良好的力学性能、导电性、化学稳定性和热稳定性，因而成为聚合物基复合材料的理想填料[1-2]。碳纳米管复合材料在信息材料、生物医用材料、纳米催化剂、高性能结构材料等方面有着广阔的应用前景[3-4]。许多聚合物被用作碳纳米管/聚合物基复合材料的基体[5-8]。聚乳酸和聚己酸己酯等生物兼容的聚合物，因在生物医学方面的用途近年来引起人们的关注。在结构上，聚乳酸是由乳酸或丙交酯发生聚合形成的聚酯[9]，酯基在人体内易受酶的作用发生水解形成乳酸代谢物，在生物医学中被广泛应用，而且聚乳酸是一种热塑性塑料[10]，具有优良的力学性能，在土壤环境中也能够发生降解，不会造成环境污染[11]，可用作可降解包装材料。碳纳米管作为一种新型的纳米材料，其优异的电学力学性能和生物相容性，在细胞体外生长支架、植入性生物医学材料、生物医学传感器以及生物医学微电子器件等领域将发挥重要的作用。因此，碳纳米管/聚乳酸复合材料在生物医药领域的研究正日益受到人们的重视[12-15]。然而，由于碳纳米管表面的惰性，未经任何处理或修饰的碳纳米管与极

收到初稿日期： 2009-12-03；**收到修改稿日期：** 2010-02-25
基金项目： 国家自然科学基金(50772011)；湖北省自然科学基金重点项目(创新群体)(2009CDA021)
通讯作者： 王贤保，教授，博士生导师，主要从事碳纳米材料的研究 E-mail：wxb@hubu.edu.cn

性的聚乳酸的分子主链之间不可能产生有机的复合[16-17]，目前报道的经物理混合得到的聚乳酸复合材料的性能并不理想[18-19]。本文中首先用乙二醇通过亲电加成反应在单壁碳纳米管(SWCNTs)表面引入羟基，羟基与丙交酯通过开环聚合反应，得到聚乳酸链修饰的单壁碳纳米管复合材料，通过共价键链的方式促进碳纳米管与聚乳酸之间的有机复合，为碳纳米管/聚乳酸复合材料的研制开辟了一条新思路。

1　实　验

1.1　材料和测试

单壁碳纳米管(SWCNTs)，由中国科学院成都有机化学研究所提供，直径为 1～2 nm，纯度大于 95%；丙交酯(纯度≥99.5%)；聚乳酸(PLA)，相对分子质量 5 万；三氯化铝、乙醇、辛酸亚锡($Sn(Oct)_2$)、氢氧化钠、N，N-二甲基甲酰胺、氯仿均为分析纯；实验所用水均为去离子水。

FTIR 红外光谱仪(PE-Spectrum one)，采用 KBr 粉末压片法进行测试；热重分析仪(Perkin Elmer，Diamond TG/DTA)，升温速度为 10 ℃/min，N_2 气氛保护；差示热扫描仪(Phil Technai)，从室温升至 200 ℃，升温速度为 10 ℃/min；激光共聚焦显微拉曼光谱仪，LabRAM HR 800 UV，激发波长 632.8 nm，到达样品上的功率 2.8 mW。

1.2　开环聚合反应

在微波加热的条件下，$AlCl_3$ 作为催化剂，乙二醇作为亲电试剂，通过亲电加成反应成功地制备了羟基修饰的 SWCNTs (SWCNTs—OH)[20]。用所得到的羟基功能化的碳纳米管 SWCNTs—OH 进行开环聚和反应，其方法如下：先称取 5 mg SWCNTs—OH，加入到 50 mL 的 DMF 中，超声分散 10 min，然后再加入 2.8826 g (20 mmol)丙交酯，超声10 min。加入一定量辛酸亚锡，将装置搭好后通氩气排除反应体系中的空气，然后在一定温度反应一段时间。反应完毕后将反应物用滤膜过滤，用 DMF 清洗数次，除去过量的反应物，再用氯仿清洗数次，除去未接枝到 SWCNTs 上的聚酯，滤液用乙醇检验，如果没有沉淀产生，则证明已经洗净。所得滤渣在 60 ℃下真空干燥即得碳纳米管/聚乳酸(SWCNTs/PLA)复合材料。其反应式见图 1。

1.3　水解实验

将复合材料加入 1 mol/L 的氢氧化钠溶液中，在一定温度下加热搅拌，反应后的产物用滤膜过滤，去离子水洗涤，在 80 ℃下真空干燥，

2　结果与讨论

图 2 为催化剂辛酸亚锡用量为 0.0122 g，温度为 140 ℃，在油浴中发生开环聚合反应 12 h 后的 SWCNTs 的红外图谱。比较与丙交酯发生反应前后的 FTIR 图谱，发现两者在 2930 cm^{-1} 左右处都有明显的吸收峰，为—CH_3 和—CH_2 的 C—H 伸缩振动峰，在约 1456、1384 cm^{-1} 处的吸收峰为—CH_3 和—CH_2 的 C—H 面内弯曲振动峰，但是在发生开环聚合后，这几个特征峰的吸收都明显变强，说明在 SWCNTs 上有更多的—CH_3 和—CH_2；而且开环聚合后，1749 cm^{-1} 处出现了明显的酯基 C═O 的伸缩振动峰，在 1200～1000 cm^{-1} 也有很强的吸收峰，为 C—O 伸缩振动峰，可判断产物中接上了酯基；作为对照实验，不加催化剂辛酸亚锡在 140 ℃下反应 12 h 的产物的红外图谱中未出现酯基的特征吸收峰；同时，将 PLA 与 SWCNTs 简单地超声混合，得到的产物红外图谱中也没有酯基的特征峰，这说明催化剂辛酸亚锡是聚合反应必要条件。因此，经过第 1 步修饰之后，SWCNTs 上的羟基确实能参与丙交酯的开环聚合反应，使得 SWCNTs 的侧壁接上 PLA 的聚合物链。

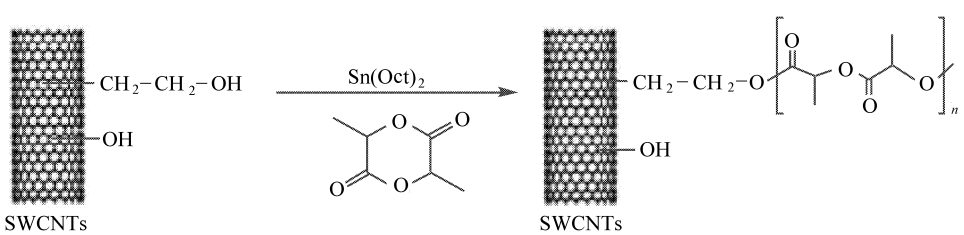

图 1　SWCNTs/PLA 复合材料合成示意图

Fig. 1　Illustration for preparing SWCNTs/PLA composites

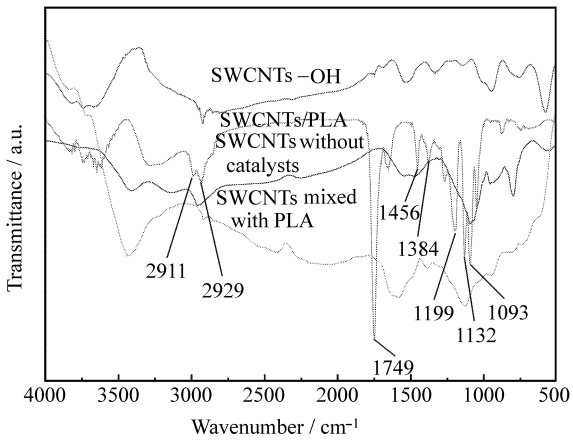

图 2　开环聚合反应前后 SWCNTs 的红外光谱

Fig. 2　FTIR spectra of SWCNTs before and afer ring-opening polymerization

图 3 是 SWCNTs 与丙交酯发生开环聚合反应前后的 Raman 光谱。用乙二醇修饰的 SWCNTs 的 $I_D/I_G=0.110$（I_D/I_G，Raman 光谱中 D 带与 G 带的强度之比），乙二醇功能化的 SWCNTs 与丙交酯发生开环聚合反应后的 SWCNTs/PLA 复合材料的 $I_D/I_G=0.23$，I_D/I_G 的比值增大。按照反应原理，如果 PLA 链与 SWCNTs 侧壁上的羟基相连，第 2 步反应后的 I_D/I_G 值应该变化不大，I_D/I_G 值的增大是由于在 140 ℃下与丙交酯发生反应时，SWCNTs 的侧壁结构受到了破坏。图 4 为 SWCNTs/PLA 水解前后的红外光谱，在 2922 cm^{-1} 左右处有明显的吸收峰，为—CH_3 和—CH_2 的 C—H 伸缩振动峰，在1432 cm^{-1} 左右的吸收峰为—CH_3 和—CH_2 的 C—H 面内弯曲振动峰，在 1200～1000 cm^{-1} 也有很强的吸收峰，为 C—O 伸缩振动峰，而在 1748 cm^{-1} 左

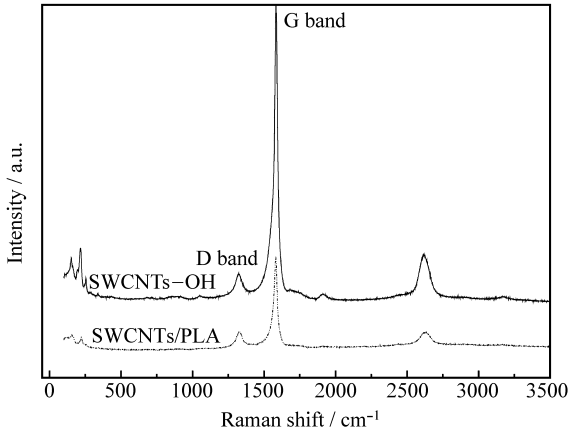

图 3　开环聚合反应前后 SWCNTs 的拉曼光谱

Fig. 3　Raman spectra of SWCNTs before and after ring-opening polymerization

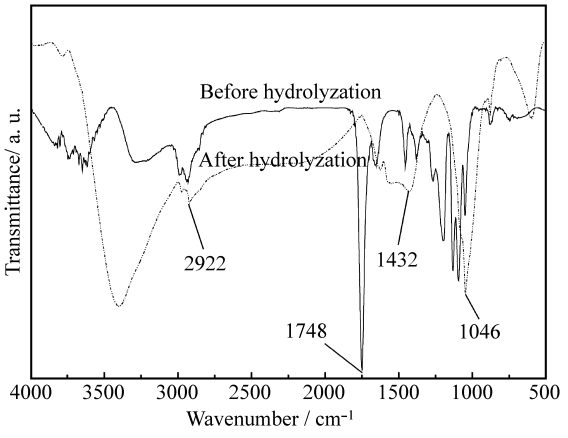

图 4　SWCNTs/PLA 复合材料水解(80 ℃，24 h)前后的红外光谱

Fig. 4　FTIR spectra of the SWCNTs/PLA composites before and after hydrolyzation undr 80 ℃ for 24 h

右很明显的酯基 C═O 的伸缩振动峰水解后消失了，这说明 SWCNTs 侧壁上的聚合物链确实发生了水解，得到了和乙二醇功能化的 SWCNTs 相同的产物，因此，SWCNTs/PLA 复合材料具有与 PLA 相同的水解性能，这种可降解的碳纳米管复合材料在生物医药等领域具有广泛的应用前景。

热失重分析研究如图 5 所示，当样品在 N_2 的保护下从室温加热至 800 ℃时，纯 SWCNTs 的失重较小，800 ℃时还有约 90%的质量，然而羟基功能化的单壁碳纳米管 SWCNTs—OH 在 150～500 ℃之间有 14.2%的失重，SWCNTs/PLA 复合材料在150 ℃时也开始分解，600 ℃时其失重约为 65%，纯 PLA 在 270 ℃开始分解，350 ℃时基本上完全分解，开环聚合后的 SWCNTs 的失重比开环聚合前的明显增加，增加的质量来自被共价接枝上的 PLA。

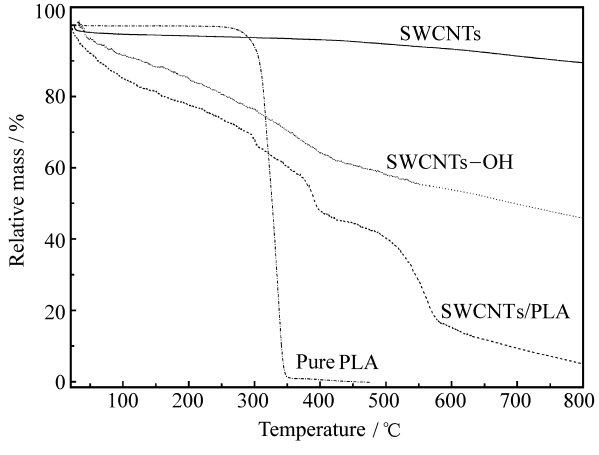

图 5　不同材料的热失重曲线

Fig. 5　TGA curves of different samples

图 6 为复合材料的一个撕裂断面的 SEM 图片，可以清楚地看到 SWCNTs(或管束)均匀地分布于 PLA 的基体中，撕裂后清晰可见被拉直的 SWCNTs(束)。SWCNTs 与基体之间没有裂纹，PLA 基体紧密地包覆在 SWCNTs 的管壁周围，这正是由于 SWCNTs 与聚乳酸分子链间的化学交联导致较强的界面相互作用所致。

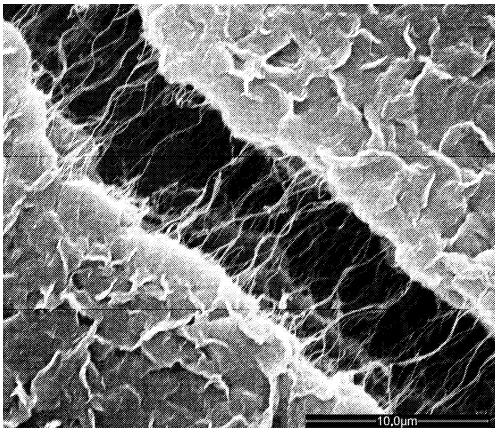

图 6　SWCNTs/PLA 复合材料的 SEM 图片

Fig. 6　SEM image of the SWCNTs/PLA composites

对 SWCNTs/PLA 复合材料水解产物的热稳定性研究结果发现，SWCNTs/PLA 在氢氧化钠的水溶液中可加热水解，在 2 种温度下得到的产物的热失重均较小，如图 7 所示，150～500 ℃之间约有 10% 的失重，与羟基修饰的碳纳米管 SWCNTs—OH 的失重相差不大，但明显比 SWCNTs/PLA 复合材料小得多，这与红外光谱的结果一致，说明碳管侧壁上的聚合物链确实发生了水解，并且 SWCNTs/PLA 复合

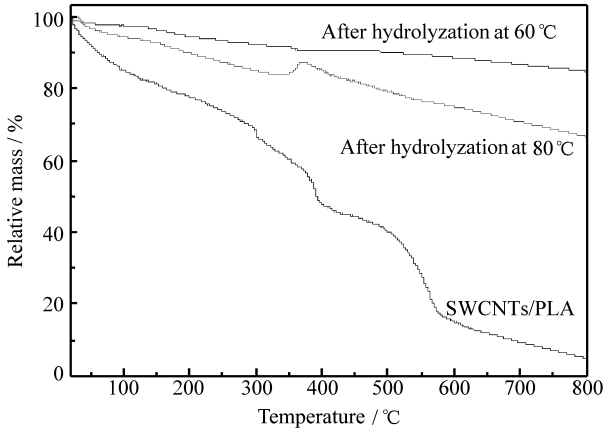

图 7　SWCNTs/PLA 复合材料不同温度水解后的热失重曲线

Fig. 7　TG curves of the SWCNTs/PLA composites after hydrolyzation at different temperatures

材料在 80 ℃的水解产物比 60 ℃的热稳定性低。

各种材料的差示热分析如图 8 所示，纯 PLA 和纯 SWCNTs 掺杂的 PLA 的玻璃化转变温度相差不大，约为 60.5 ℃，而发生开环聚合后形成的 PLA 复合材料玻璃化转变温度有明显的上升，分别为 61.1 ℃和 62.1 ℃，这表明修饰后的 SWCNTs 比纯 SWCNTs 对 PLA 玻璃化转变温度影响更大，

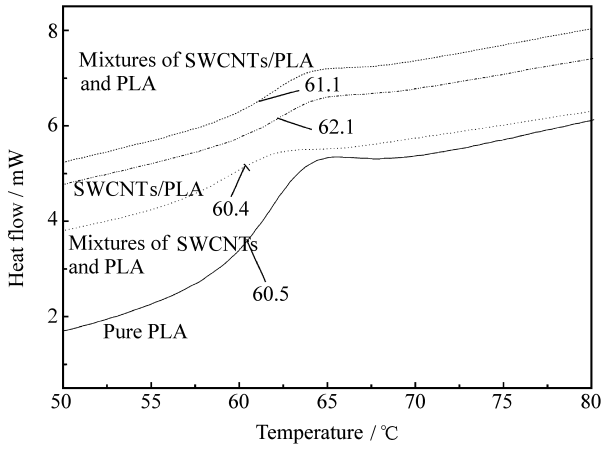

图 8　不同材料的差示热分析曲线

Fig. 8　DSC curves of different samples

这是因为修饰后的 SWCNTs 在聚合物中的分散性提高，修饰的功能基团增强了与聚合物之间的交联，使聚合物的耐热性提高。

3　结　论

用乙二醇功能化的 SWCNTs 与丙交酯通过开环聚合反应成功地制备了 SWCNTs/PLA 复合材料，FTIR、Raman 光谱和 SEM 照片表明增强纤维碳纳米管与聚乳酸基体之间通过化学键形成了强的界面作用，TG 分析证实了 SWCNTs/PLA 复合材料的热稳定性比纯 PLA 高，得到的 SWCNTs/PLA 复合材料在碱性溶液中容易发生降解，DSC 分析表明 PLA 复合材料的玻璃化转变温度有所提高，这种新型可降解的纳米复合材料在生物医学领域具有重要的应用前景。

参考文献：

[1] Ma C M, Huang Y, Kuan H, Chiu Y. Preparation and electromagnetic interference shielding characteristics of novel carbon-nanotube/siloxane/poly-(urea urethane) nanocomposites [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43(4): 345-358.

[2] Zhu J, Kim J, Peng H, Margrave J L, Khabashesku V N, Barrera E V. Improving the dispersion and integration of

single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization [J]. Nano Lett, 2003, 3(8): 1107-1113.

[3] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, Bauhofer W, Schulte K, Windle A H. Development of a dispersion process for carbon nanotubes in an epoxy matrix and the resulting electrical properties [J]. Polymer, 1999, 40(21): 5967-5971.

[4] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, Bai J B. Mechanical and electrical properties of a MWCNT/epoxy composite [J]. Compos Sci Technol, 2002, 62(15): 1993-1998.

[5] Lin Y, Rao A M, Sadanadan B, Kenik E A, Kenik E A, Sun Y P. Functionalizing multiple-walled carbon nanotubes with aminopolymers [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(6): 1294-1298.

[6] Kong H, Gao C, Yan D. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(2): 412-413.

[7] 杨　波，陈光顺，李　姜，郭少云. 多壁碳纳米管增强炭黑/聚丙烯导电复合材料导电行为 [J]. 复合材料学报，2009, 26(4): 41-46.
Yang Bo, Chen Guangshun, Li Jiang, Guo Shaoyun. Multi-wall carbon nanotubes enhanced conductive behaviors of CB/PP electrical conductive composites [J]. Acta Mater Compos Sinica, 2009, 26(4): 41-46.

[8] Lou X D, Detrembleur C, Sciannamea V, Pagnoulle C, Jérôme R. Grafting of alkoxyamine end-capped (co)polymers onto multi-walled carbon nanotubes [J]. Polymer, 2004, 45(18): 6097-6102.

[9] Drumright R E, Gruber P R. Polylactic acid technology [J]. Adv Mater, 2000, 12(23): 1841-1846.

[10] Hakkarainen M. Aliphatic polyesters: Abiotic and biotic degradation and degradation products[M]// Advances in Polymer Soience. Berlin: Springer-Verlag, 2002, 157: 113-128.

[11] Shogren R L, Doane W M, Garlotta D, Lawton J W, Willett J L. Biodegradation of starch/polylactic acid/poly(hydroxyester-ether) composite bars in soil [J]. Polym Degrad Stab, 2003, 79(3): 405-411.

[12] Kim H S, Park B H, Yoon J S, Jin H J. Thermal and electrical properties of poly(L-lactide)-graft-multiwalled carbon nanotube composites [J]. Euro Polym J, 2007, 43(5): 1729-1735.

[13] Song W H, Zheng Z, Tang W L, Wang X L. A facile approach to covalently functionalized carbon nanotubes with biocompatible polymer [J]. Polymer, 2007, 48(13): 3658-3663.

[14] Villmow T, Pötschke P, Pegel S, Häussler L, Kretzschmar B. Influence of twin-screw extrusion conditions on the dispersion of multi-walled carbon nanotubes in a poly(lactic acid) matrix [J]. Polymer, 2008, 49(16): 3500-3509.

[15] Kobashi K, Villmow T, Andres T, Pötschke P. Liquid sensing of melt-processed poly(lactic acid)/multi-walled carbon nanotube composite films [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2008, 134(2): 787-795.

[16] Kuan C F, Kuan H C, Ma C C M, Chen C H. Mechanical and electrical properties of multi-wall carbon nanotube/poly(lactic acid) composites [J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(5/6): 1395-1398.

[17] Kuan C F, Chen C H, Kuan H C, Lin K C, Chiang C L, Peng H C. Multi-walled carbon nanotube reinforced poly (L-lactic acid) nanocomposites enhanced by water-crosslinking reaction [J]. J Phys Chem Solids, 2008, 69(5/6): 1399-1402.

[18] Wu C S, Liao H T. Study on the preparation and characterization of biodegradablepolylactide/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites [J]. Polymer, 2007, 48(15): 4449-4458.

[19] Wu D F, Wu L, Zhang M, Zhao Y L. Viscoelasticity and thermal stability of polylactide composites with various functionalized carbon nanotubes [J]. Polymer Degradation and Stability, 2008, 93(8): 1577-1584.

[20] Tian R, Wang X B, Li M J, Hu H T, Chen R, Liu F M, Zheng H, Wan L. An efficient route to functionalize singe-walled carbon nanotubes using alcohols [J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5): 3294-3299.