

林业工程学报, 2018, 3(2): 109-115
Journal of Forestry Engineering
doi: 10.13360/j.issn.2096-1359.2018.02.018

功能性石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的制备与性能

王希, 李影, 连海兰, 陈一鸣, 郭露, 汪倩, 徐长妍*

(南京林业大学材料科学与工程学院, 南京 210037)

摘要:可生物降解、具有良好水溶性、优异成膜性及黏结力的聚乙烯醇在包装领域具有极大的应用潜力,但其较低拉伸强度和阻隔性能严重影响应用效果。笔者以自制氧化石墨烯为加强相,以维生素C为绿色还原剂,制备了石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜,重点研究了石墨烯的含量对复合薄膜性能的影响。结果表明,石墨烯的引入不仅可明显改善聚乙烯醇复合薄膜的拉伸强度和阻水阻氧性能,而且还可赋予其导电性能。但是石墨烯的用量存在一个阈值:当石墨烯质量分数从1%逐步增加到5%时,复合薄膜的拉伸强度、对水的接触角和导电率均逐渐增加,吸水率和氧气透过系数均逐渐降低;但当石墨烯质量分数超过5%时,上述效果将不复存在,故将质量分数5%定为石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜中石墨烯用量的阈值。

关键词:聚乙烯醇;还原氧化石墨烯;复合薄膜;阻隔性能;拉伸性能;导电性能

中图分类号: TB33 **文献标志码:** A **文章编号:** 2096-1359(2018)02-0109-07

Preparation and properties of functional graphene/polyvinyl alcohol composite films

WANG Xi, LI Ying, LIAN Hailan, CHEN Yiming, GUO Lu, WANG Qian, XU Changyan*

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China)

Abstract: As one of biodegradable polymers, polyvinyl alcohol (PVA) has great potential applications in packaging because of its special water solubility, film-forming property and excellent adhesion, however, this potential application is limited by its poor mechanical strength and barrier property. In this paper, a type of graphene/polyvinyl alcohol (rGO/PVA) film with good tensile strength and barrier performances as well as certain electrical conductivity was fabricated by using self-made graphene oxide and vitamin C as a strengthen phase and green reducing agent, respectively. The research was focused on the effects of the rGO content (1 wt%, 3 wt%, 5 wt%, and 7 wt%) on the performance of the rGO/PVA composite film. The results showed that the introducing of graphene into the PVA matrix significantly improved the tensile strength, water resistance and oxygen resistance of the PVA based composite films. In addition, the adding of graphene provided the composite certain electrical conductivity. However, the additive dosage of graphene had a threshold value. With an increase in graphene loading in the rGO/PVA film from 1wt% to 5 wt%, the tensile strength, contact angle of water and electrical conductivity increased gradually, but its water absorption rate and oxygen permeability coefficient decreased gradually. When the dosage of the graphene in the rGO/PVA film increased from 5 wt% to 7 wt%, the previously mentioned improvement was stopped. Therefore, in this study, the graphene loading of 5 wt% was set as the threshold value in the rGO/PVA film fabrication. At this case, the electrical conductivity of the composite film, the tensile strength, contact angle of deionized water, water absorption rate, oxygen penetration and oxygen permeability were 4.2×10^{-5} s/cm, 78.02 MPa, 84.9° , 38.9 wt%, $3.96 \text{ cm}^3 / (\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ and $0.902 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / (\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$, respectively. The experiment results can provide reference values for the realization of the rGO-reinforced PVA film with high mechanical and barrier properties in packaging industry.

Keywords: polyvinyl alcohol; reduced graphene oxide; composite film; barrier properties; tensile strength; electrical conductivity

随着白色污染的不断加剧和石油等不可再生资源的日渐枯竭,可生物降解包装材料已经成为包

装领域的研究热点^[1]。聚乙烯醇作为一种生物可降解的高聚物,具有良好的水溶性、优异的成膜性

收稿日期:2017-09-09

修回日期:2017-12-25

基金项目:国家自然科学基金项目(31370567);江苏省优势学科建设项目(PAPD);2017年南京林业大学大学生科技创新项目。

作者简介:王希,女,研究方向为石墨烯复合材料。通信作者:徐长妍,女,教授。E-mail:1564916211@qq.com

以及黏结力,是一种很好的高分子聚合物基质。但是,聚乙烯醇平庸的力学强度、耐热性能和耐水性能严重限制其应用范围。在包装领域,如何在不损害聚乙烯醇力学强度的同时提高其对氧气和湿气的阻隔性能,是包装材料研究人员和企业家共同关注的瓶颈问题,向聚乙烯醇中引入加强相制备聚乙烯醇基复合包装材料是解决该瓶颈的有效措施。石墨烯是近年来受到极大关注的加强相材料,因为这种由单层碳原子紧密堆积形成的材料具有稳定的二维蜂窝状晶体结构,单层厚度仅为 0.345 nm,比表面积高达 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$ ^[2],是一种理想的纳米片层填充阻隔材料。从理论上说,聚乙烯醇与石墨烯加强相之间良好的界面作用,以及石墨烯纳米片层加强相在聚乙烯醇基体中极易引起气体渗透的“多路径效应”或“纳米阻隔墙”,从而有效改善了聚乙烯醇基体的阻隔性能^[3-5]。任鹏刚等^[6]发现在浇注法制备的氧化石墨烯/聚乙烯醇(graphene oxide/polyvinyl alcohol, GO/PVA)纳米复合薄膜中,当氧化石墨烯含量达到 1%质量分数时,PVA薄膜对 CO₂的渗透系数降低了 98.79%,透湿率也下降了 47.09%。Huang 等^[7]利用简单的搅拌混合法,仅添加体积分数 0.72%的氧化石墨烯,聚乙烯醇/氧化石墨烯复合薄膜的氧气阻隔性和阻水性比聚乙烯醇薄膜分别下降了 98%和 68%。Jiang 等^[8]则研究了聚乙烯醇/石墨烯复合薄膜的力学性能和热稳定性:当石墨烯的添加量为 3.25%质量分数时,复合薄膜的抗拉强度则从聚乙烯醇薄膜的 23 MPa 提高到 49.5 MPa。综观近几年的研究,一般均是采用氧化石墨烯作为加强相改善聚乙烯醇的阻隔性,而采用石墨烯作为加强相,全面研究其对聚乙烯醇阻氧性、阻湿性、力学性能和热稳定性的研究十分有限。本研究首先以石墨粉为原材料制备氧化石墨烯,然后采用维生素 C 为还原剂制备还原氧化石墨烯,最后以还原氧化石墨烯为加强相,采用自然干燥法制备石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜,综合研究还原氧化石墨烯的含量对复合薄膜的导电性、拉伸强度、阻水性能和阻氧性能的影响。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

试验材料主要包括:石墨粉(粒径小于 40 μm),青岛恒利得石墨有限公司;聚乙烯醇(分析纯),维生素 C(纯度 \geq 质量分数 99.7%),国药集团化学试剂有限公司;浓硫酸(质量分数 98%),南京大光明化学试剂有限公司;高锰酸钾(分析纯),江苏永华

精细化学品有限公司;过氧化氢(质量分数 30%),氨水(质量分数 25%),过硫酸钾、五氧化二磷、乙醇(分析纯),南京化学试剂有限公司。

1.2 试样制备

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进 Hummers 法^[9]制备氧化石墨烯,操作步骤在笔者前期发表的文章中均有描述^[10-13]。

1.2.2 聚乙烯醇(PVA)薄膜的制备

取聚乙烯醇颗粒(8 g)加入蒸馏水(100 mL),置于 95℃油浴锅中,强力搅拌 2 h,制得聚乙烯醇溶液。将聚乙烯醇溶液(10 mL)倒入玻璃培养皿(直径 90 mm,南京先欧生物科技有限公司)中,流涎铺平,常温下自然干燥即得聚乙烯醇薄膜。

1.2.3 石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的制备

所制备的氧化石墨烯浓度计算如下:取 1 只空烧杯烘至恒定质量(质量 m_1 为 41.88 g),再加入 50 mL GO 溶液,并烘至恒定质量(质量 m_2 为 41.92 g)。GO 浓度 $\rho = (m_2 - m_1) / V = (41.92 - 41.88) / 50 = 0.8\ \text{mg/mL}$ 。

将氧化石墨烯溶液(0.8 mg/mL)和聚乙烯醇溶液(80 mg/mL)按表 1 的配方搅拌混合,再加入维生素 C(其用量为 GO 绝干质量的 10 倍),并采用氨水调节溶液 pH 在 9~10 范围内^[13],在 95℃油浴锅中强力搅拌 2 h,得到还原氧化石墨烯(reduced graphene oxide, rGO)溶液。最后,将还原氧化石墨烯溶液倒入玻璃培养皿(直径 90 mm,南京先欧生物科技有限公司)中,流涎铺平,常温自然干燥,获得石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜,制得质量分数为 5% rGO/PVA 复合薄膜,如图 1 所示。

表 1 石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜配方

Table 1 Formula of rGO/PVA composites /mL

序号	PVA 溶液(80 mg/mL)	GO 溶液(0.8 mg/mL)
1	10	10
2	10	30
3	10	50
4	10	70



图 1 5% rGo/PVA 复合薄膜

Fig. 1 5% rGo/PVA film

1.3 薄膜的性能表征

1.3.1 拉曼光谱测试

采用拉曼光谱(Thermo DXR,美国赛默飞世尔公司)测试所制备的还原氧化石墨烯的特征峰,并依据其D峰与G峰的强度比(I_D/I_G)所反映出的共轭电子变化情况,判断氧化石墨烯的还原质量。试验测试条件为:激发波长 532 nm,功率 10 mW,狭缝宽度 50 μm ,光栅 900 条/ μm ,孔隙大小 900 μm ,采集时间 6 s,预览时间 1 s,曝光 10 次。测试范围为 800~3 300 cm^{-1} ,电流 40 mA, $2\theta=5^\circ\sim 80^\circ$,扫描速率 $5^\circ/\text{min}$ 。

1.3.2 拉伸断面形貌表征

将 rGO/PVA 复合薄膜以及纯 PVA 膜放入干燥箱中在 80°C 条件下再干燥 24 h,然后对其拉伸断面进行喷金处理,喷金时间为 120 s,电压 5.0 kV。并采用场发射扫描电镜(S-4800,日本日立有限公司)研究薄膜拉伸断面的形貌表征。

1.3.3 拉伸性能表征

利用微机控制电子万能材料试验机(CTM2500,协强仪器制造(上海)有限公司)测试 rGO/PVA 复合薄膜以及纯 PVA 膜的拉伸性能。试样尺寸为 $3\text{ cm}\times 0.5\text{ cm}$,每个试样重复测 3 次。用胶带黏住试样长度方向的两个端头(0.5 cm),再夹持于试验机夹头(图 2)。传感器量程为 1 000 N,设定拉升速度为 $5\text{ mm}/\text{min}$,跨距为 $15\sim 20\text{ mm}$ 。

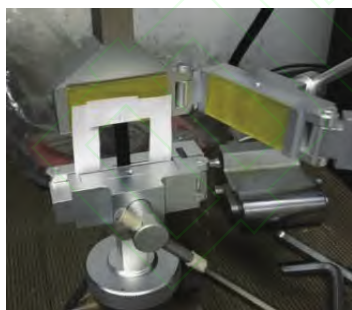


图 2 拉伸性能测试
Fig. 2 Mechanical test

1.3.4 阻氧性能表征

采用氧气透过率测试仪(OX-TRAN 2/21 MD,美国 MOCON)表征 rGO/PVA 复合薄膜和纯 PVA 膜的阻氧性能。裁剪薄膜使其覆盖铝箔面罩中间的圆孔,制成测试样品面罩(图 3),再将带有样品的铝箔面罩贴在氧气透过率测试仪的测试气腔中,四周用密封胶密封。测试选择“Continuous”模式,测试腔维持 25°C 环境,并通入 100%纯氧。

1.3.5 阻湿性能表征

本试验采用吸水率和接触角作为石墨烯/聚乙



图 3 透氧测试样品面罩
Fig. 3 Sample mask

烯醇复合薄膜阻水性能表征指标。

参照 ASTM D570-98 塑料吸水率的测试方法,采用常温浸水法测试薄膜的吸水率。试样尺寸为 $10\text{ mm}\times 10\text{ mm}$, 80°C 烘干 24 h 以充分脱去材料中残余的水分后,称量样品的初始质量 W_0 ;然后将样品浸入去离子水中,每隔 30 min(60, 120, 180, 240 min)取出样品,用吸水纸吸干表面残留水珠后,再次称量其质量 W_t ,直至样品达到溶胀平衡。每个试样重复测 3 次。

采用全自动单一纤维接触角测量仪(OCA40,北京东方德菲仪器有限公司)测试薄膜对蒸馏水的接触角。滴加蒸馏水到薄膜表面,10 s 后开始测试。

1.3.6 导电性能表征

采用四探针(RTS-8,广东四探针科技有限公司)对 rGO/PVA 复合薄膜的导电性能进行表征。取干燥复合薄膜,直径为 9 cm,厚度为 $0.11\sim 0.18\text{ mm}$ 。每个样品测 4 个不同点,取平均值。

2 结果与分析

2.1 还原氧化石墨烯的拉曼光谱图

石墨以及自制的氧化石墨烯、还原氧化石墨烯的拉曼光谱见图 4, $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 000\text{ cm}^{-1}$ 之间的峰是碳材料的拉曼光谱普遍特征峰。从图 4 可见,石墨的拉曼光谱曲线只存在 G 峰,位置在 $1\ 562\text{ cm}^{-1}$ 处。氧化石墨烯位于 $1\ 340\text{ cm}^{-1}$ 处的 D 峰是由 sp^2 碳原子的振动模式引起的, G 峰是由相邻碳原子的光学振动引起的^[14-15]。还原氧化石墨烯的 G 峰位于 $1\ 590\text{ cm}^{-1}$,相对 GO 的 G 峰($1\ 591\text{ cm}^{-1}$)发生了移动,这与 Voggu 等^[16]研究结果一致。在氧化石墨烯还原成还原氧化石墨烯的过程中,石墨烯的共轭结构得到重建。rGO 在 $2\ 695\text{ cm}^{-1}$ 位置存在比较微弱的特征峰,这是所有 sp^2 碳材料的典型 G' 峰,说明氧化石墨烯已经被还原成还原氧化石墨烯。此外,拉曼光谱中的 D 峰和 G

峰强度比(I_D/I_G)的变化可以反映出共轭电子的情况,进而体现氧化石墨烯的还原效率^[17]。还原反应后,rGO 和 GO 的 I_D/I_G 分别是 1.24 和 0.97。

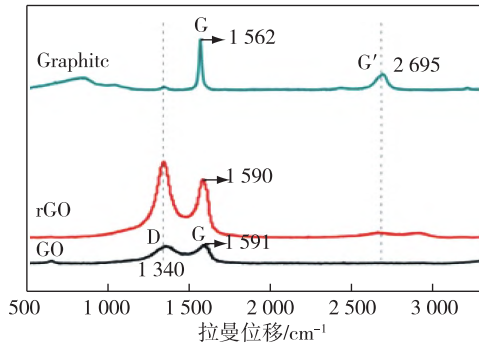
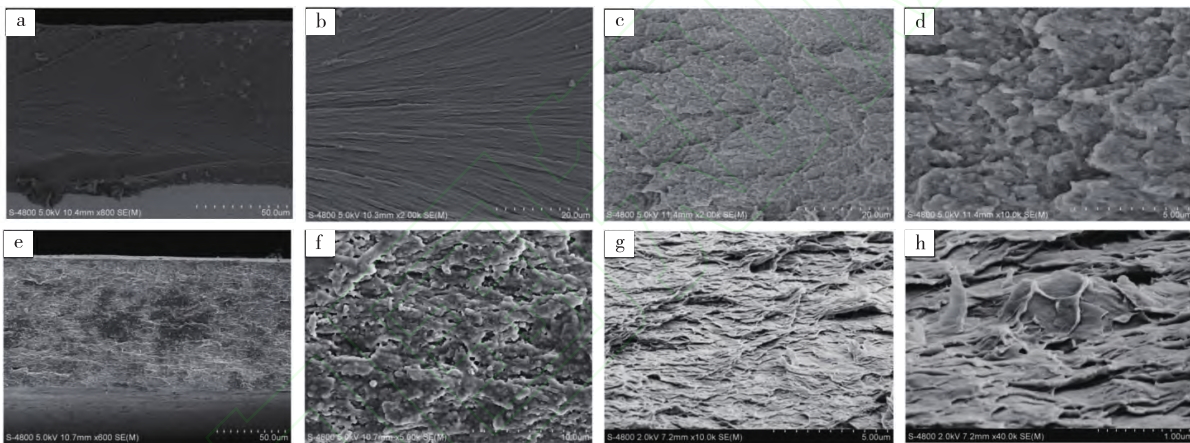


图4 石墨、氧化石墨烯和还原氧化石墨烯的拉曼图谱
Fig. 4 Raman spectra of Graphite, GO and rGO

2.2 PVA 薄膜和 rGO/PVA 薄膜的拉伸断面形貌
PVA 膜和 rGO/PVA 复合膜拉伸试样断面的

扫描电镜图见图5。由图5可见,纯聚乙烯醇薄膜试样的拉伸断面(图5a、b)平整光滑,但其拉伸趋势比较明显。随着石墨烯的引入,聚乙烯醇基复合薄膜试样拉伸断面(图5c~h)的平整度和光滑度明显降低,但由于石墨烯的用量不高,聚乙烯醇基本将石墨烯包敷,两者混合大致均匀。从图5c、d可以看出:当石墨烯质量分数为3%时,rGO/PVA 复合薄膜断面在2000,10000扫描放大倍数条件下出现极少量的片层结构;当石墨烯质量分数为5%(图5e、f)时,复合薄膜在600,5000扫描放大倍数条件下清晰显现比较均匀的层状结构,其中白色突起部分为石墨烯片层受拉伸外力作用断裂所致。这表明rGO与PVA基体相容性较好,氢键作用较强。但是,当石墨烯质量分数为7%(图5g、h)时,复合薄膜拉伸试样断面出现明显团聚,石墨烯分散不均匀,影响其与聚乙烯醇之间的结合。



a、b:纯PVA;c、d、e、f和g、h:rGO的质量分数分别为3%、5%和7%的rGO/PVA薄膜

图5 PVA膜和rGO/PVA复合膜的拉伸断面形貌

Fig. 5 Tensile fracture SEM images of the PVA (a,b) and rGO/PVA films

2.3 薄膜的拉伸性能

PVA膜和rGO/PVA复合薄膜的拉伸性能见表2,其典型应力应变曲线见图6。由图6可见,当rGO质量分数在1%~5%时,随着石墨烯用量的增加,复合薄膜的拉伸强度增加;且当石墨烯质量分数为5%时,复合薄膜的拉伸强度达到78.02 MPa,比纯聚乙烯醇薄膜提高了81.82%。可见,向聚乙烯

醇体系中引入石墨烯,确实起到了增强聚乙烯醇拉伸强度的作用。这是因为石墨烯本身具有优异的力学性能,是非常优质的材料加强相,而且由于本实验制备的维生素C化学还原氧化石墨烯还含有少量含氧基团,与聚乙烯醇之间可以通过氢键结合在一起,起到了很强的力学增强作用。该研究结果与Jiang等^[8]的研究相符合,他们发现当石墨烯质

表2 PVA膜和rGO/PVA复合膜的机械性能

Table 2 Mechanical Properties of PVA film and rGO / PVA composite films

样品名称	薄膜厚度/mm	弹性模量/MPa	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%
PVA	0.109(1)	828.78(42.4)	42.91(2.6)	114.53(9.3)
1%rGO/PVA	0.152(1)	1415.63(39.7)	52.84(2.9)	83.48(5.0)
3%rGO/PVA	0.158(2)	1699.92(45.1)	65.68(3.5)	72.40(4.1)
5%rGO/PVA	0.170(1)	1824.00(56.8)	78.02(3.2)	43.74(3.7)
7%rGO/PVA	0.175(2)	924.05(31.9)	30.16(2.3)	4.25(1.7)

注:每组样品重复测试3次并求其平均值,括号内为标准偏差。

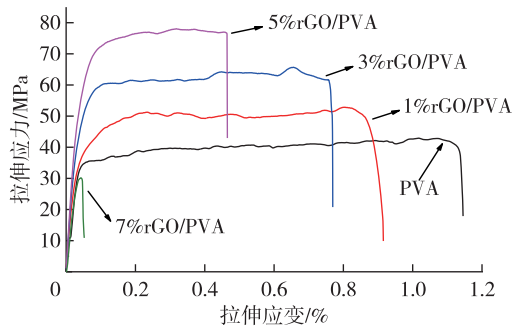


图6 PVA基薄膜的典型拉伸应力应变曲线
Fig. 6 Stress-strain curves of tensile test of PVA-based films

量分数为3.25%时,聚乙烯醇/石墨烯复合薄膜的抗拉强度从23 MPa提高到了49.5MPa。当石墨烯质量分数超过7%时,出现了团聚现象,影响了还原氧化石墨烯、聚乙烯醇之间的结合,降低了界面效应,复合薄膜的拉伸强度反而不及纯聚乙烯醇薄膜,该研究结果与Wang等^[18]的研究一致。

另一方面,当石墨烯质量分数位于1%~5%时,随着石墨烯用量的增加,复合薄膜的弹性模量增加;且当石墨烯质量分数为5%时,复合薄膜的弹性模量达到1 824 MPa,比纯聚乙烯醇薄膜提高了120.08%。这是因为聚乙烯醇与还原氧化石墨烯之间通过氢键结合,在受到外力作用时,聚乙烯醇充当类似黏合剂的作用,将片层的还原氧化石墨烯连接起来,通过自身产生的变形去承受外力。但是,当石墨烯质量分数超过7%时,石墨烯的团聚直接影响了石墨烯和聚乙烯醇之间的结合,反而降低了薄膜的弹性模量。由此可见,在本试验范围内,rGO/PVA复合薄膜内石墨烯的含量存在一个阈值,即当还原氧化石墨烯的质量分数为5%时,

rGO/PVA复合薄膜的抗拉强度和弹性模量最高。但是,随着石墨烯的加入,rGO/PVA复合薄膜的拉伸断裂伸长率逐渐降低,复合薄膜的脆性增强,该结果与Wang等^[19]的试验结论相似。

2.4 PVA薄膜和rGO/PVA薄膜的阻氧性能

PVA薄膜和rGO/PVA复合薄膜的氧气透过量和渗透系数见图7。纯PVA薄膜的氧气透过量和氧气渗透系数分别为 $9.73 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $1.421 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。加入1%质量分数rGO后,聚乙烯醇基复合薄膜的氧气透过量和渗透系数均略有下降,分别为 $5.74 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $1.169 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。随着rGO的继续加入,氧气透过量和渗透系数继续呈现下降趋势,且当rGO添加量为质量分数5%时,复合薄膜的透过量和渗透系数分别下降为 $3.96 \text{ cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $0.902 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。在还原氧化石墨烯/聚乙烯醇基薄膜体系中,纳米级别的石墨烯片层之间互相搭接,形成宽大的网状结构,氧气需要沿着曲折的路径才能从薄膜中渗透出去,从而导致其透氧量下降,氧气阻隔性明显提高^[20]。石墨烯的分散均匀性直接影响其对复合薄膜阻氧性能的改善程度,当rGO的质量分数增加到7%时,石墨烯的团聚导致聚乙烯醇基薄膜的氧气透过量和渗透系数上升。这是因为出现团聚的石墨烯在复合体系中不能完全展开,无法充分发挥其纳米尺度效应。由此可见,对于rGO/PVA复合薄膜的阻氧性能而言,石墨烯的含量同样存在一个阈值,即当rGO的质量分数为5%时,rGO/PVA薄膜的阻氧性能最好,其氧气渗透系数为 $0.902 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 。

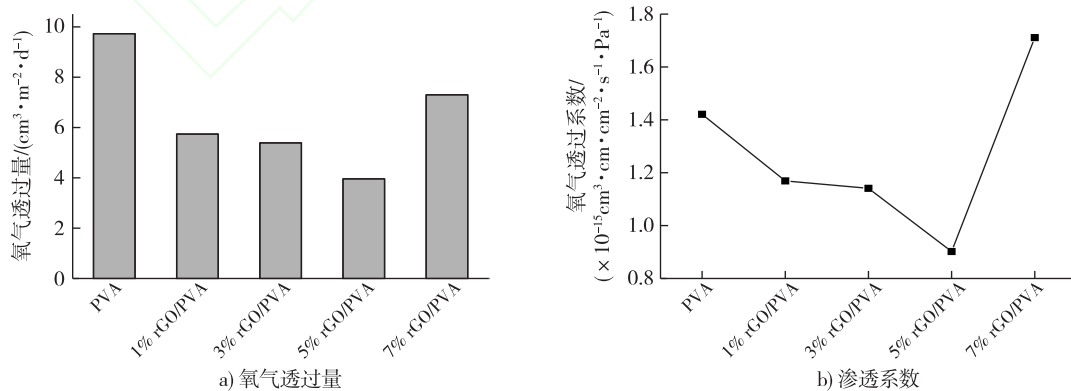


图7 PVA和rGO/PVA薄膜的氧气透过量(a)和渗透系数(b)
Fig. 7 O_2 permeability (a) and coefficient (b) of pure PVA film and rGO/PVA films

2.5 PVA薄膜和rGO/PVA薄膜的阻水性能

2.5.1 耐水性能

纯PVA薄膜和rGO/PVA复合薄膜的吸水率

试验结果见图8。聚乙烯醇分子链存在大量羟基,吸水率高达质量分数130%,加入质量分数1%还原氧化石墨烯可使聚乙烯醇基复合薄膜的吸水率

急剧下降至30%。当石墨烯质量分数达到5%时,复合薄膜的吸水率仅为38.9%,这说明石墨烯的引入可大幅改善聚乙烯醇基复合材料的耐水性能。这是因为本试验制备还原氧化石墨烯仍然含有的少量含氧基团,可与聚乙烯醇之间产生氢键结合,减少聚乙烯醇分子链中的游离羟基数量,并且纳米级别石墨烯片层之间互相搭接,形成宽大网状结构,使得水分子必须沿着曲折路径才能从复合薄膜中渗透出去,从而降低复合薄膜的吸水率。继续增

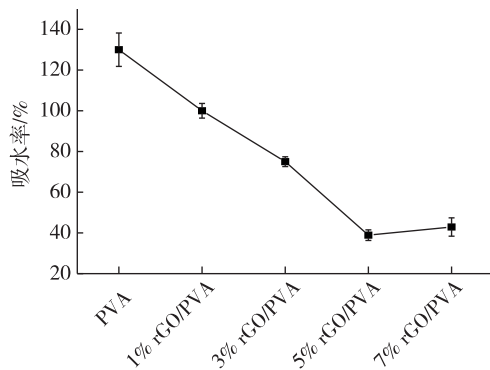


图8 PVA和rGO/PVA薄膜的吸水率
Fig. 8 Water absorption of pure PVA film and rGO/PVA composite films

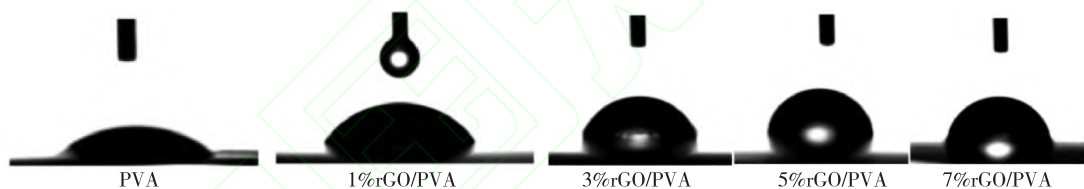


图9 PVA膜和rGO/PVA复合薄膜的润湿角结果
Fig. 9 Contact angle test of pure PVA film and rGO/PVA composite films

表3 PVA膜和rGO/PVA复合薄膜的接触角

Table 3 Contact angle of PVA film and rGO/PVA composite films

指标名称	PVA	1%rGO/PVA	3%rGO/PVA	5%rGO/PVA	7%rGO/PVA
吸水率/%	130.0(8.2)	100.0(3.6)	75.0(2.4)	38.9(2.6)	42.9(4.5)
接触角/(°)	32.4(2.6)	56.3(3.3)	74.8(1.6)	84.9(0.8)	81.6(1.5)

注:每组样品重复测试3次并求其平均值,括号内为标准偏差。

2.6 rGO/PVA薄膜的导电性能

石墨烯含量对rGO/PVA复合薄膜导电率的影响见图10。石墨烯的引入可赋予聚乙烯醇基复合材料一定的导电性能,而且随着石墨烯含量的增加,复合薄膜的导电率呈现上升趋势。当石墨烯质量分数为5%时,复合薄膜的电导率达到 4.2×10^{-5} s/cm,比含有质量分数3%石墨烯的复合薄膜提高了约280%。但是,随着石墨烯用量的进一步增加,复合薄膜导电率的增强趋势变弱,如当石墨烯质量分数为7%时,复合薄膜的导电率为 8.0×10^{-5} s/cm,仅比含有质量分数3%石墨烯的复合薄膜提

加石墨烯的质量分数至7%,聚乙烯醇基复合薄膜的吸水率不再下降,反而有所上升,因为体系中过多的石墨烯不能完全展开,无法充分发挥其纳米尺度效应,最终影响了复合薄膜的阻水效果。

2.5.2 接触角

纯PVA薄膜和rGO/PVA复合薄膜对蒸馏水的润湿角见图9,其吸水率和接触角见表3。纯聚乙烯醇薄膜的润湿角较小,这是因为聚乙烯醇的分子链含有大量羟基吸水性强,润湿角小。石墨烯的引入可明显改善聚乙烯醇基复合材料的阻水性能:当石墨烯质量分数从1%增加到5%时,复合薄膜与蒸馏水的接触角从 56.3° 增加到 84.9° 。这是因为本试验制备的石墨烯仍然存在少量含氧基团,与聚乙烯醇之间极易产生氢键结合,减少聚乙烯醇分子链中的游离羟基数量,从而降低薄膜的吸水率。进一步增加石墨烯的含量(7%),复合薄膜与蒸馏水的接触角不再增加,甚至出现降低趋势,这是由于过多还原氧化石墨烯出现团聚造成的。由此可见,针对石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的阻水性能而言,石墨烯的用量同样存在一个阈值,即当rGO的质量分数为5%时,薄膜的阻水性能最好。

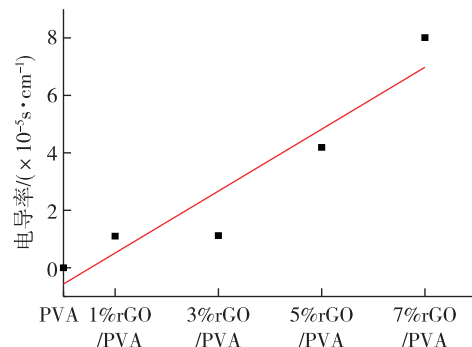


图10 PVA膜、rGO/PVA复合薄膜的导电性趋势图
Fig. 10 Conductive trend of pure PVA film and rGO/PVA composite films

高了90%。在聚乙烯醇体系中,过多的片层石墨烯会发生团聚,降低石墨烯体系的纳米效应,减少其比表面积,从而影响石墨烯/聚乙烯醇体系中导电回路的形成。本试验结论与王磊^[21]的研究结果类似,他采用离子液体改性石墨烯,并制备石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜,其导电率也是随着石墨烯含量的提高而增加。

3 结 论

以自制氧化石墨烯为加强相,以维生素C为绿色还原剂,研制了石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜,探讨了石墨烯的用量对聚乙烯醇基复合薄膜性能的影响。结果表明:

1) 石墨烯的引入不仅可明显改善聚乙烯醇基复合薄膜的拉伸强度、阻水性能和阻氧性能,还赋予薄膜以导电性。但是,在本试验范围内石墨烯用量存在阈值,即石墨烯与聚乙烯醇的质量比5%为最佳。

2) 当石墨烯的质量分数从1%增加到5%时,石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的抗拉强度和弹性模量逐渐增加,且当石墨烯的质量分数为5%时,复合薄膜的拉伸强度达到78.02 MPa,比纯PVA膜提高了81.8%,此时复合薄膜断面层状结构清晰,断面结构均匀。但是当石墨烯的质量分数超过5%达到7%时,复合薄膜的力学性能反而下降。

3) 当石墨烯质量分数从1%增加到5%时,石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜的氧气透过系数逐渐降低,且当石墨烯质量分数为5%时,复合薄膜氧气透过系数为 $0.902 \times 10^{-15} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$,相比纯PVA膜降低了36.5%。但是,当石墨烯质量分数超过5%达到7%时,上述改善效果不复存在。

4) 当石墨烯质量分数从1%逐步增至5%时,石墨烯/聚乙烯醇复合薄膜与水的接触角逐渐增加,且当石墨烯质量分数为5%时,复合薄膜的接触角达到最大值(84.9°)。但当石墨烯质量分数为7%时,复合薄膜的接触角反而下降,吸水率上升。

参考文献(References):

- [1] KRICHELDORF H R. Syntheses and application of polylactides [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(1): 49-54.
- [2] STOLLER M D, PARK S, ZHU Y, et al. Graphene-based ultracapacitors [J]. *Nano Letters*, 2008, 8(10): 3498-3502.
- [3] XU B, ZHENG Q, SONG Y, et al. Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites; effects of clay layers [J]. *Polymer*, 2006, 47(8): 2904-2910.
- [4] CHOUDALAKIS G A, GOTSIS A D. Permeability of polymer/clay nanocomposites [J]. *European Polymer Journal*, 2009, 45(4): 967-984.
- [5] HERRERA-ALONSO J M, MARAND E, LITTLE J, et al. Polymer/clay nanocomposites as VOC barrier materials and coatings [J]. *Polymer*, 2009, 50(24): 5744-5748.
- [6] 任鹏刚, 黄华东, 李忠明. 超高阻隔GO/PVA纳米复合膜的制备及性能研究 [C] // 中国仪器仪表学会, 中国金属学会. 第七届中国功能材料及其应用技术学术会议论文集, 长沙, 2010.
- [7] HUANG H D, REN P G, CHEN J, et al. High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409/410: 156-163.
- [8] JIANG L, SHEN X P, WU J L, et al. Preparation and characterization of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites [J]. *Apply Poly Science*, 2010, 118(1): 275-279.
- [9] HUMMERS JR W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [10] XU C Y, WANG G J, XING C, et al. Effect of graphene oxide reinforcement on the properties of cellulose nanofibril films made of banana petiole fibers [J]. *Bioresources*, 2015, 10(2): 2809-2822.
- [11] XU C Y, SHI L N, JI A, et al. Synthesis and characterization of reduced graphene oxide with D-fructose and D-galactose as reductants [J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2016, 16(9): 9914-9918.
- [12] XU C Y, SHI X M, JI A, et al. Fabrication and characteristics of reduced graphene oxide produced with different green reductants [J]. *Plos One*, 2015, 10(12): 1-15.
- [13] 姬安, 崔运祺, 石小梅, 等. 响应面优化法研究还原氧化石墨烯的制备(英文) [J]. *林业工程学报*, 2017, 2(3): 103-111.
- [13] JI A, CUI Y Q, SHI X M, et al. Optimization of synthesis for reduced oxidized graphene [J]. *Journal of Forestry Engineering*, 2017, 2(3): 103-111.
- [14] CANÇADO L G, JORIO A, FERREIRA E H, et al. Quantifying defects in graphene via raman spectroscopy at different excitation energies [J]. *Nano Letters*, 2011, 11(8): 3190-3196.
- [15] SAITO R, HOFMANN M, DRESSELHAUS G. Raman spectroscopy as a probe of graphene and carbon nanotubes [J]. *Philos Trans A Math Phys Eng Sci*, 2008, 366(1863): 231-236.
- [16] VOGGU R, DAS B, ROUT C S, et al. Effects of charge transfer interaction of graphene with electron donor and acceptor molecules examined using raman spectroscopy and cognate techniques [J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 2008, 20(47): 1005-1008.
- [17] PRUNA A, PULLINI D, BUSQUETS D. Influence of synthesis conditions on properties of green-reduced graphene oxide [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2013, 15(5): 1-11.
- [18] ZHAO X, ZHANG Q H, CHEN D J. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly(vinyl alcohol) composites [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357-2363.
- [19] WANG J, WANG X, XU C, et al. Preparation of graphene/poly(vinyl alcohol) nanocomposites with enhanced mechanical properties and water resistance [J]. *Polymer International*, 2011, 60(5): 816-822.
- [20] HUANG H D, REN P G, CHEN J, et al. High barrier graphene oxide nanosheet/poly(vinyl alcohol) nanocomposite films [J]. *Journal of Membrane Science*, 2012, 409/410: 156-163.
- [21] 王磊. 石墨烯表面非共价修饰及其聚合物复合材料制备与性能 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- [21] WANG L. Non-covalent modification of graphene surface and preparation and property of polymer/graphene composites [D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.

(责任编辑 葛华忠)