

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.07.006

具有紫外线吸收功能的 PVDF/GO 复合膜的制备及表征

李向阳¹, 皇甫流成², 董莉³

(1. 中国电子科技集团公司第三十八研究所, 合肥 230088; 2. 空装驻合肥地区第一军事代表室, 合肥 230088;

3. 中国科学院长春应用化学研究所, 长春 130022)

摘要: 利用改进 Hummer's 方法制备氧化石墨烯 (GO), 采用流延成膜法将其与聚偏氟乙烯 (PVDF) 混合制备具有紫外线吸收功能的 PVDF/GO 复合膜。通过傅里叶变换红外光谱仪、广角 X 射线衍射和 X 射线光电子能谱分析等技术手段对 GO 和 PVDF/GO 复合膜的化学结构进行表征; 通过紫外-可见分光光度计测试 GO 溶液的吸光度和薄膜的紫外光透过率; 通过热重分析和场发射扫描电子显微镜对制备薄膜的热稳定性和形貌进行测试和表征。结果表明, GO 溶液在紫外光区有高的吸光度, 在 227 nm 处的吸光度达到最大值 0.67。添加 GO 之后的复合薄膜化学结构变化明显, 紫外光区的透过率急剧降低。当 GO 质量分数为 1% 时, 制备的复合膜在对材料老化影响更严重的 280~320 nm 的紫外光透过率小于 1.8%, 具有很好的紫外线吸收功能。

关键词: 聚偏氟乙烯; 氧化石墨烯; 紫外线吸收; 功能化

中图分类号: TQ325.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)07-0034-05

Preparation and Characterization of PVDF / GO Composite Membranes with UV-absorbing Performance

Li Xiangyang¹, Huangpu Liucheng², Dong Li³

(1. No.38 Research Institute of CETC, Hefei 230088, China; 2. The First Military Deputy Office of Air Force Equipment Department in Hefei Region, Hefei 230088, China; 3. Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract : Graphene oxide (GO) was synthesized by modified Hummer's method. The UV-absorbing polyvinylidene fluoride (PVDF)/GO composite membranes were fabricated via film-casting method. The chemical structure of GO and PVDF/GO composite membranes were characterized with Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectrometer. UV-visible spectrometer was used to measure the absorbance of GO solution and UV transmittance of the prepared composite membranes. The thermal stability and morphology of the membranes were investigated by thermogravimetry and field-emitting scanning electron microscope. The test results prove the GO solution has high absorbance within UV region and the highest one is 0.67 at 227 nm. The chemical structures of the composite membranes change a lot after GO layers are added to PVDF and the UV transmittance of modified membranes dramatically reduces. When the content of GO is 1 wt%, the UV transmittance of obtained composite membrane is lower than 1.8% at the range of 280–320 nm which has worse effect on the aging of materials. Therefore, the composite membrane has excellent UV absorbing performance.

Keywords : polyvinylidene fluoride ; graphene oxide ; UV absorbing ; functionalization

近些年来,随着浮空器在侦察、预警、探测等领域的广泛应用,与其相关的研究也日益受到人们的关注。囊体材料为浮空器的主体结构材料,一般由承重层、阻氦层、耐候层、粘结层、焊接层组成。由于浮空器的工作环境严酷、紫外线辐照强,要求囊体材

料必须具备高强度及良好的耐候性、气密性。高分子氟化物是耐环境较好的材料,通过制备具有紫外线屏蔽功能的氟化层可以避免紫外线对囊体内层材料的破坏^[1]。聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为一种重要的高分子氟化物具有很好的耐化学试剂性、热稳定性、

基金项目: 国防科工局某重大专项

通讯作者: 李向阳, 硕士, 高级工程师, 主要从事浮空器结构工艺设计, 浮空器囊体材料和复合材料研究及工程应用 E-mail: lxyddz@163.com

收稿日期: 2019-04-19

引用格式: 李向阳, 皇甫流成, 董莉. 具有紫外线吸收功能的 PVDF/GO 复合膜的制备及表征 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(7): 34–38, 76.

Li Xiangyang, Huangpu Liucheng, Dong Li. Preparation and characterization of PVDF / GO composite membranes with UV-absorbing performance[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(7): 34–38, 76.

力学性能、耐候性,易于加工成型^[2-3]。因此,可以制备具有紫外线屏蔽功能的 PVDF 膜,将其应用于多层复合材料。

氧化石墨烯(GO)作为一种具有优异电性能、热性能、力学性能的新型二维纳米碳材料,可以通过层层自组装、溶液涂覆、真空抽滤等多种实验方法与高分子复合^[4-8]。Zhao Lili 等^[9]采用层层自组合法在聚对苯二甲酸乙二酯基材表面形成含 GO 的多层复合膜,用以提高材料的气体阻隔性能。Liu Ting 等^[10]利用三价离子与 GO 片层之间的静电力和共价键作用在 PVDF 膜表面形成 GO 膜,用于去除水中的有机物质。除此之外,GO 还可以作为一种紫外线屏蔽剂用于材料的光阻隔。Xie Siyuan 等^[11]将不同碳氧比的 GO 与聚乙烯醇(PVA)溶液共混成膜,制备具有紫外线屏蔽功能的 PVA/GO 复合膜。de Moraes 等^[12]制备了均匀分散的、透明的醋酸纤维/GO 紫外线屏蔽复合膜。因此,GO 也成为传统紫外线吸收剂之外的一种重要的屏蔽剂^[13-14],在材料改性中有重要的应用。

笔者应用具有紫外线屏蔽功能的 GO 对 PVDF 基材进行功能化,提高材料对紫外线辐照的阻隔。对 GO 片层的化学结构、吸光度进行了表征,对不同 GO 添加量的 PVDF/GO 复合膜的紫外线透过率进行了测试。结果显示,当 GO 质量分数增至 1% 时,复合膜在 280~320 nm 范围内的透过率小于 1.8%,表现出优异的紫外线吸收性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PVDF: Solef 6010, Solvay 特种聚合物有限公司;

石墨粉(粒径 50 μm)、高锰酸钾:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

双氧水(H_2O_2)、浓硫酸、浓磷酸以及盐酸:分析纯,北京化工厂;

二甲基乙酰胺(DMAc):分析纯,西陇化工股份有限公司;

亚甲基蓝、二氧化钛(TiO_2):分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪: Bruker Vertex 70 型,德国 Bruker 公司;

广角 X 射线衍射(WAXD)仪: D8 Advance 型,德国 Bruker 公司;

热重(TG)分析仪: TGA 7 型,美国 Perkin-Elmer 公司;

X 射线光电谱(XPS)仪: Thermo ESCALAB 250 型,美国 Thermo Fisher Scientific 公司;

紫外可见分光光度计: UV 3600 型,日本岛津公司;

场发射扫描电子显微镜(FESEM): XL 30S-FEG 型,荷兰 FEI 公司;

紫外老化试验箱: GT-7035-UB 型,中国高铁检测仪器有限公司。

1.3 GO 的制备

根据改进 Hummer's 方法^[15]制备 GO。首先,在三口烧瓶中加入 0.75 g 石墨粉和 4.5 g 的高锰酸钾,冰水浴条件下滴加 90 mL 浓硫酸和 10 mL 浓磷酸的混合酸;然后在 50℃ 条件下反应 12 h。将反应得到的混合物倒入冰中搅拌,滴加 30% 的 H_2O_2 至亮黄色,加入体积分数 0.5% 的盐酸;静置分层,反复离心洗涤直至水溶液呈中性;冷冻干燥得到 GO。

1.4 PVDF/GO 复合膜制备

将 1 g PVDF 加入 12 mL DMAc 中搅拌溶解,然后添加 0.002 g GO,在 60℃ 条件下继续搅拌均匀,得到 PVDF/GO 的混合溶液。重复上述操作,将 GO 的添加量分别增加至 0.004, 0.007, 0.01 g。将配置的四种 PVDF/GO 混合溶液分别倒在水平玻璃板上置于 160℃ 烘箱中涂膜,放入 50℃ 的真空干燥箱中 24 h,制得厚度约为 60 μm 、GO 质量分数分别为 0.2%, 0.4%, 0.7% 和 1% 的 PVDF/GO 复合膜。

通过同样的实验方法制备厚度约为 60 μm 的纯 PVDF 膜。

1.5 性能测试与结构表征

FTIR 测试: 利用 FTIR 仪对制备的 GO、纯 PVDF 膜、PVDF/GO 复合薄膜进行测试。测试范围 500~4000 cm^{-1} , 分辨率 2 cm^{-1} , 全反射模式。

XPS 测试: 利用 XPS 仪对 GO 表面的元素进行分析。激发源为 Al K_α X 射线(光子能量 $h\nu=1486.6 \text{ eV}$)。

吸光度测试: 对配置的 GO 稀溶液的吸光度进行表征。测试范围 200~800 nm, 扫描间隔 1 nm。

TG 测试: 氮气气氛, 升温速率 10℃/min, 温度范围为 30~800℃。

WAXD 测试: 利用 WAXD 仪对 GO、溶液成膜

法得到的 PVDF 膜、PVDF/GO 复合薄膜进行测试, Cu 靶, 测试角度 $10^{\circ} \sim 50^{\circ}$ 。

SEM 测试: 利用 SEM 表征掺杂 GO 前后薄膜断面的形貌, 测试前对薄膜样品进行镀金处理。

紫外线吸收性能表征: 将纯 PVDF 膜及不同 GO 含量的 PVDF/GO 复合膜进行光透过率测试, 积分球内径为 60 mm, 扫描间隔 1 nm, 扫描范围 200 ~ 800 nm。

2 结果与讨论

2.1 GO 的化学结构表征

图 1 为制备的 GO 的 FTIR 谱图。由图 1 看出, $3000 \sim 3750 \text{ cm}^{-1}$ 处比较宽的强峰对应 O—H 的伸缩振动。 $1718, 1629 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰与苯环的 C=O, C=C 基团分别对应; $1406, 1140, 1035 \text{ cm}^{-1}$ 处的峰分别归属于 GO 的 C—OH, C—O—C 和 C—O 伸缩振动。

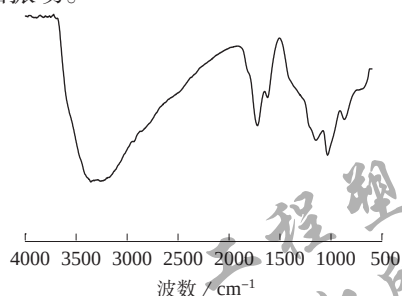


图 1 GO 的 FTIR 谱图

通过 WAXD 测试对 GO 的结晶特性进行表征, 结果如图 2 所示。图 2 中显示制备的 GO 衍射峰位置为 10.6° , 明显低于未氧化石墨的衍射位置^[14]。根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta = n\lambda$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$, $n=1$), 计算得到 GO 的层间距 d 为 0.82 nm, 大于石墨片层的间距。这是因为, 石墨经过氧化处理之后形成了许多羟基、环氧以及羧基基团, 使得制备的 GO 层间距变大。

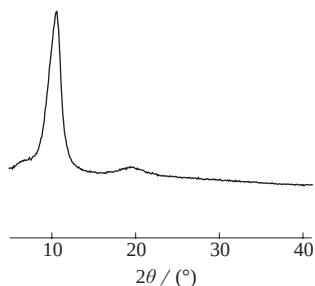
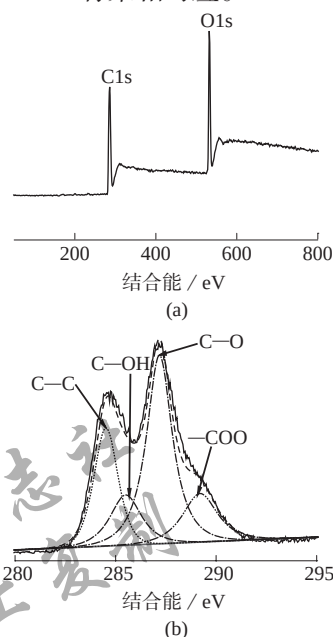


图 2 GO 的 WAXD 谱图

利用 XPS 测试对 GO 表面的化学结构进一步分析。GO 的 XPS 谱图以及高分辨 C1s 分峰的拟合图如图 3 所示。由图 3a 可知, GO 在结合能

286 eV 和 531 eV 处的信号峰分别归属于 C1s 和 O1s。图 3b 显示, 可以将高分辨的 C1s 峰拟合成结合能在 289.2, 287.2, 285.5 eV 和 284.5 eV 的四个峰, 这些峰分别与 —COO, —C—O—C—, C—OH 官能团以及 C—C 骨架相对应。



a—XPS 广谱; b—C1s 分峰拟合

图 3 GO 的 XPS 谱图及其分峰拟合

2.2 GO 的吸光度测试

将 0.002 g GO 完全溶于 100 mL 去离子水中制备浓度为 0.02 mg/mL 的 GO 水溶液进行吸光度测试, 结果如图 4 所示。图 4 中显示溶液在 500 ~ 800 nm 的吸光度接近于零; 在小于 500 nm 的范围内, 随着波长减小, 溶液的吸光度逐渐增加, 在 227 nm 处吸光度达到最大值为 0.67。因此, 实验中制备的 GO 具有很好的紫外线吸收功能。

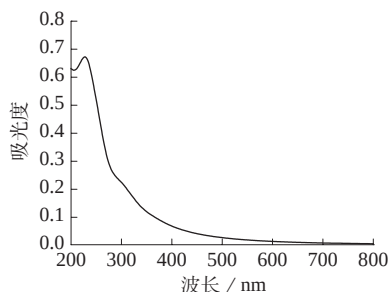


图 4 GO 溶液的吸光度谱图

2.3 PVDF/GO 复合膜紫外线屏蔽功能

图 5 为纯 PVDF 薄膜以及不同 GO 含量的 PVDF/GO 复合膜的紫外-可见光 (UV-vis) 透过率谱图。由图 5 可知, 纯 PVDF 薄膜在整个 UV-vis 光区内有很高的透过率, 几乎没有紫外线吸收性能。

然而,添加 GO 之后的复合膜在紫外光区范围内的透过率急剧降低;并且随着 GO 含量增加,透过率的降低更加明显。当 GO 质量分数为 0.4% 时,制备的 PVDF/GO 复合膜在 200~400 nm 的紫外光透过率小于 37.8%;当 GO 质量分数增加至 1% 时,复合膜在整个紫外光区的透过率小于 4.6%,在对材料老化影响较为严重的 280~320 nm 范围内的紫外光透过率小于 1.8%。通过添加 GO 制备的复合膜,表现出优异的紫外线吸收性能。

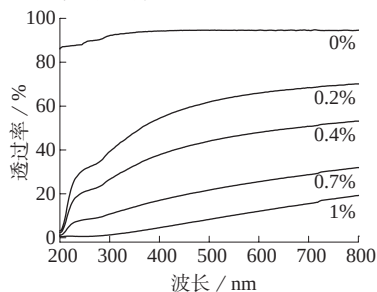


图5 不同 GO 含量的 PVDF/GO 复合膜的 UV-vis 透过率谱图

为了更清晰地对薄膜透过率变化进行对比,以 GO 含量为横坐标,以薄膜在 300 nm 处的透过率为纵坐标作图,结果如图 6 所示。由图 6 可以明显地看出透过率变化趋势。没有添加 GO 的 PVDF 薄膜在 300 nm 处的透过率为 92.1%;添加 0.2% 的 GO 之后,薄膜透过率降至 39.3%;继续增加 GO 质量分数至 1% 时,改性薄膜的透过率仅为 1.3%。

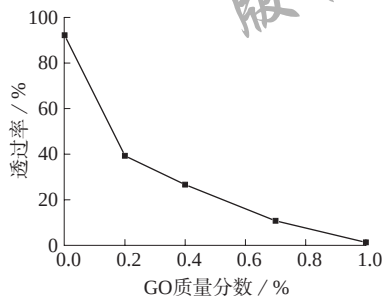


图6 不同 GO 含量的 PVDF/GO 复合膜在 300 nm 处的紫外光透过率变化趋势

利用紫外线辐照 (45 W) 复合膜保护的亚甲基蓝溶液,通过观察溶液颜色变化进一步表征 PVDF/GO 复合膜的紫外线屏蔽功能。将 20 mL 浓度为 1.76×10^{-5} mol/L 的亚甲基蓝溶液和 10 mg TiO_2 纳米粒子加入透明试剂瓶中,暗处搅拌均匀;然后分别将制备的纯 PVDF 膜及 GO 质量分数为 1% 的 PVDF/GO 复合膜作为保护膜置于试剂瓶上方,室温下搅拌溶液并进行紫外光辐照 (紫外灯与膜的距离为 8 cm)。由图 7 可以观察到,纯 PVDF 膜保护的溶液经过 9 h 紫外光辐照后颜色发生明显的变

化,染料发生降解;而 PVDF/GO 膜保护的溶液经过长时间辐照仍然保持最初的颜色。实验有效地证明了 PVDF/GO 薄膜的优异紫外线屏蔽功能。

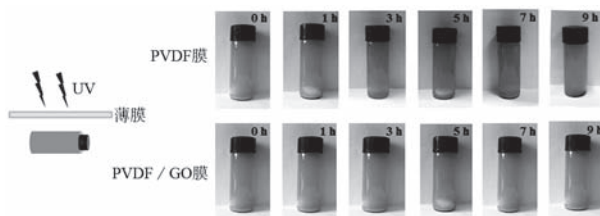


图7 纯 PVDF 薄膜以及 PVDF/GO 复合膜保护的亚甲基蓝溶液辐照前后的图片

2.4 PVDF/GO 复合膜的化学结构表征

通过 FTIR 对制备的复合膜的化学结构进行表征,结果如图 8 所示。在图 8 中, PVDF 曲线在 2921 cm^{-1} 和 2853 cm^{-1} 处的吸收峰分别与 CH_2 的不对称及对称伸缩振动相对应; 1390 cm^{-1} 处的峰对应 C—H 的弯曲振动, $1090 \sim 1257 \text{ cm}^{-1}$ 位置处的峰对应 C—F 伸缩振动。PVDF/GO 复合膜的曲线在 $1718, 1629 \text{ cm}^{-1}$ 处出现新的吸收峰,这两种峰分别与 GO 苯环上的 C=O, C=C 基团相对应;并且随着 GO 质量分数由 0.2 % 增加至 1% 的过程中,特征峰的吸收逐渐增强。

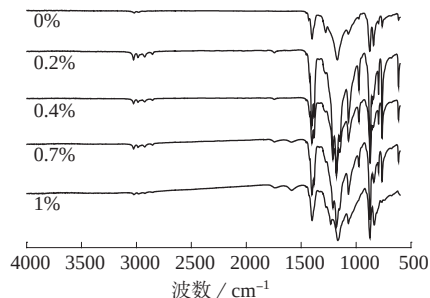


图8 不同 GO 含量的 PVDF/GO 复合膜的 FTIR 谱图

纯 PVDF 薄膜以及 GO 质量分数为 1% 的 PVDF/GO 复合膜的 WAXD 谱图如图 9 所示。

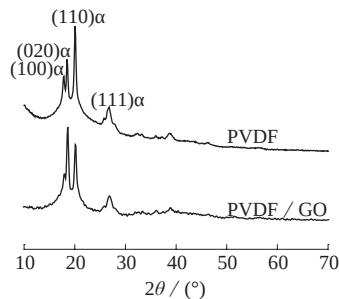


图9 纯 PVDF 薄膜以及 PVDF/GO 复合膜的 WAXD 谱图

由图 9 看出,纯 PVDF 在 $17.7^\circ, 18.4^\circ, 20.1^\circ$ 和 26.6° 四个位置出现衍射峰,分析可知实验中使用的 PVDF 为 α 晶型,衍射峰分别对应 (100), (020),

(110) 和 (111) 晶面。PVDF/GO 复合膜的曲线与纯 PVDF 相比,衍射峰的位置没有发生改变,衍射峰强度发生明显变化;(100) 和 (110) 晶面的峰强度变弱,(020) 晶面的衍射变强。测试结果证明, PVDF/GO 复合膜的晶型未发生改变,仍与纯 PVDF 膜相同,但结晶度发生了变化。

2.5 PVDF/GO 复合膜的 TG 测试

利用 TG 分析仪对纯 PVDF 薄膜以及 GO 质量分数为 1% 的 PVDF/GO 复合膜的热稳定性进行了表征,结果如图 10 所示。由图 10 的纯 PVDF 薄膜的 TG 曲线可知, PVDF 仅有一个阶段的降解,初始降解温度为 420℃,显示出了优异的热稳定性。而 PVDF/GO 复合膜在低于 385℃ 的条件下有 5% 的质量损失,这是由 GO 的热分解引起的,在 420℃ 以后剩余质量迅速减小, PVDF 分子链开始发生降解。

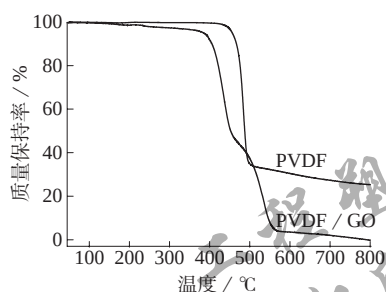
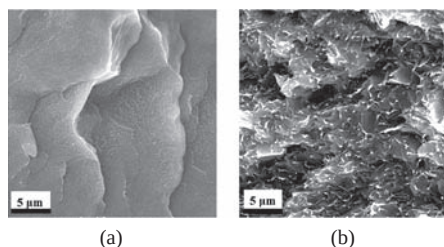


图 10 纯 PVDF 薄膜以及 PVDF/GO 复合膜的 TG 曲线

2.6 PVDF/GO 复合膜的形貌表征

纯 PVDF 薄膜以及 GO 质量分数为 1% 的 PVDF/GO 复合膜断面的 SEM 照片如图 11 所示。由图 11 观察到纯 PVDF 膜的断面光滑,而 PVDF/GO 复合膜的形貌发生了明显的变化,膜粗糙度增加,同时可以看到许多 GO 的片层结构分散于 PVDF 的基体中。



a—纯 PVDF 薄膜; b—PVDF/GO 复合膜

图 11 纯 PVDF 薄膜和 PVDF/GO 复合膜断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 紫外线透过率结果表明,通过 GO 与 PVDF 共混的方法制备的复合膜可以屏蔽紫外光,并且添加质量分数为 1% 的 GO 时,复合膜在 280 ~

320 nm 范围内的紫外光透过率均小于 1.8%。染料降解实验更加直观地验证了改性膜的优异紫外线屏蔽功能。

(2) FTIR, WAXD 测试证明,与纯 PVDF 膜相比,复合膜的化学结构、结晶度发生了变化。

(3) SEM 结果表明,加入 GO 之后得到的改性膜形貌发生明显改变,出现 GO 片层结构。

(4) TG 测试显示,添加 GO 后的薄膜热稳定性有所降低,但在低于 385℃ 的条件下仅有 5% 的质量损失。

(5) 制备的 PVDF/GO 膜在紫外线屏蔽材料中具有很好的应用前景。

参考文献

- [1] 田越,肖尚明.平流层飞艇囊体材料的发展现状及关键技术[J].合成纤维,2013(4):11-15.
Tian Yue, Xiao Shangming. The development and key technology of stratospheric airship envelop material[J]. Synthetic Fiber in China, 2013(4):11-15.
- [2] Kang Guodong, Cao Yiming. Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes-A review[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463:145-165.
- [3] Dong Li, Liu Xiangdong, Xiong Zhengrong, et al. Preparation and characterization of functional poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes with ultraviolet-absorbing property[J]. Applied Surface Science, 2018, 444:497-504.
- [4] 于小雯,石高全.石墨烯/高分子复合薄膜的制备及应用[J].高分子学报,2014(7):885-895.
Yu Xiaowen, Shi Gaoquan. Preparation and applications of graphene/polymer composite thin films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(7):885-895.
- [5] 张力,吴俊涛,江雷.石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J].化学进展,2014,26(4):560-571.
Zhang Li, Wu Juntao, Jiang Lei. Graphene and its polymer nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2014, 26(4):560-571.
- [6] 张松林,邹梨花,张梓萌,等.氧化石墨烯多层膜在棉织物上的层层组装及其电磁屏蔽性能[J].东华大学学报:自然科学版,2016,42(1):30-34.
Zhang Songlin, Zou Lihua, Zhang Zimeng, et al. Graphene oxide multilayer films on cotton fabrics through layer-by-layer assembly and its electromagnetic shielding property[J]. Journal of Donghua University: Natural Science, 2016, 42(1):30-34.
- [7] Zhao Xin, Zhang Qinghua, Hao Yanping, et al. Alternate multilayer films of poly(vinyl alcohol) and exfoliated graphene oxide fabricated via a facial layer-by-layer assembly[J]. Macromolecules, 2010, 43(22):9411-9416.

(下转第 76 页)

参考文献

- [1] 王鹤. 短碳纤维增强 3D 打印用光敏树脂及力学性能分析[J]. 中国胶粘剂, 2018, 27(8):24-27.
Wang He. Mechanical properties analysis and synthesis of short carbon fiber reinforced 3D printing photosensitive resin[J]. China Adhesives, 2018, 27(8):24-27.
- [2] 丁云雨. 3D 打印用光敏树脂的制备及膨胀单体改性光敏树脂[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2016.
Ding Yunyu. Preparation of photosensitive resin for 3D printing and modified photosensitive resin with expansion monomer[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology, 2016.
- [3] 韩钰, 贾国柱. 基于 3D 打印的离散型产品可制造性优化问题[J]. 计算机集成制造系统, 2016, 22(5):1 229-1 234.
Han Yu, Jia Guozhu. Optimization of manufacturability in 3D printing based discrete products[J]. Computer Integrated Manufacturing Systems, 2016, 22(5):1 229-1 234.
- [4] 陈景华, 郝发义, 马爽, 等. 聚乳酸 / 有机蒙脱土复合材料制备及性能研究[J]. 包装工程, 2017, 38(19):14-19.
Chen Jinghua, Hao Fayi, Ma Shuang, et al. Preparation of polylactic acid / OMMT composite and research on its properties[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(19):14-19.
- [5] 雷雁洲, 王少伟, 吕秦牛, 等. 碳纤维 / 聚乳酸复合材料的结晶性能和流变特性[J]. 复合材料学报, 2018, 35(6):1 402-1 406.
Lei Yanzhou, Wang Shaowei, Lyu Qinniu, et al. Crystallization and rheological properties of carbon fiber / poly(lactic acid) composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2018, 35(6):1 402-1 406.
- [6] 林鸿裕, 夏新曙, 杨松伟, 等. 基于熔融沉积成型的聚乳酸 / 热塑性聚氨酯的制备与表征[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5):105-110.
Lin Hongyu, Xia Xinshu, Yang Songwei, et al. Preparation and characterization of poly(lactic acid) / thermoplastic polyurethane based on fused deposition modeling[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2018, 34(5):105-110.
- [7] 王宜为, 郭蕊, 宋永明. 填充模式对熔融沉积 PLA 力学性能、成型时间及材料消耗的影响[J]. 塑料工业, 2017, 45(3):79-82, 96.
Wang Yiwei, Guo Rui, Song Yongming. The effect of infilling mode on mechanical properties, forming time, material consumption of polylactic acid by FDM[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(3):79-82, 96.
- [8] 贾先, 谭栓斌, 雷鸿春, 等. 3D 打印工艺参数对 PLA 压缩性能的影响研究[J]. 制造技术与机床, 2018(4):29-32.
Jia xian, Tan Shuanbin, Lei Hongchun, et al. 3D printing process parameters on PLA compression performance[J]. Manufacturing Technology and Machine Tool, 2018(4):29-32.
- [9] Duigou A L, Castro M, Bevan R, et al. 3D printing of wood fibre biocomposites: From mechanical to actuation functionality[J]. Mater Des, 2016, 96:106-114.
- [10] Dupret-Bories A, Vergez S, Meresse T, et al. Contribution of 3D printing to mandibular reconstruction after cancer[J]. Eur Ann Otorhinolaryngol Head Neck Dis, 2018, 135 (2):133-136.
- [11] Mouser V H M, Levato R, Bonassar L J, et al. Three-dimensional bioprinting and its potential in the field of articular cartilage regeneration[J]. Cartilage, 2017, 8 (4):327-340.
- [12] 赵丹丹, 焦锋. 基于灰色关联分析的 35CrMoV 钢活塞杆激光熔覆工艺参数优化[J]. 兵工学报, 2018, 39(10):2 073-2 080.
Zhao Dandan, Jiaofeng. Process parameters optimization of laser cladding of 35CrMoV steel piston rod based on grey relational analysis[J]. Journal of Military Engineering, 2018, 39(10):2 073-2 080.
- [13] 白飞先, 汪永超, 魏宇, 等. 基于灰色关联分析 - 层次分析法的机械加工工艺评价[J]. 组合机床与自动化加工技术, 2018(8):174-176, 180.
Bai Feixian, Wang Yongchao, Wei Yu, et al. Evaluation of machining process based on grey correlation analysis-AHP[J]. Modular Machine Tool & Automated Machining Technology, 2018(8):174-176, 180.
- [13] 董莉, 熊征蓉, 刘向东, 等. 预辐照接枝法提高 PVDF 的紫外线吸收性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):23-28.
Dong Li, Xiong Zhengrong, Liu Xiangdong, et al. Study on pre-irradiation grafting method to improve ultraviolet absorption property of PVDF[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45 (1):23-28.
- [14] Calvo M E, Castro Smirnov J R, Míguez H. Novel approaches to flexible visible transparent hybrid films for ultraviolet protection[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2012, 50(14):945-956.
- [15] Zhou Yan, Wang Xiaojian, Liu Xiangdong, et al. Polyurethane-based solid-solid phase change materials with halloysite nanotubes-hybrid graphene aerogels for efficient light-and electro-thermal conversion and storage[J]. Carbon, 2019, 142:558-566.
- [8] Wang Zonghua, Yu Hairong, Xia Jianfei, et al. Novel GO-blended PVDF ultrafiltration membranes[J]. Desalination, 2012, 299:50-54.
- [9] Zhao Lili, Sun Haixiang, Kim N, et al. Hydrogen gas barrier property of polyelectrolyte / GO layer-by-layer films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(20).doi:10.1002/APP.41973.
- [10] Liu Ting, Yang Bing, Graham N, et al. Trivalent metal cation cross-linked graphene oxide membranes for NOM removal in water treatment[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 542:31-40.
- [11] Xie Siyuan, Zhao Jianfeng, Zhang Bowu, et al. Graphene oxide transparent hybrid film and its ultraviolet shielding property[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(32):17 558-17 564.
- [12] de Moraes A C M, Andrade P F, de Faria A F, et al. Fabrication of transparent and ultraviolet shielding composite films based on graphene oxide and cellulose acetate[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 123:217-227.

(上接第 38 页)