

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.02.026

石墨烯 / 二氧化钛对 PVC 薄膜性能影响

董栋栋¹, 王刚^{2,3}, 陈慧媛⁴, 王冲^{2,3}, 杨小波^{2,3}, 南辉⁴, 张楠¹(1. 青海民族大学物理与电子信息工程学院, 西宁 810007; 2. 青海民族大学化学化工学院, 西宁 810007;
3. 青藏高原资源化学与生态环境保护国家民委重点实验室, 西宁 810007; 4. 青海大学化工学院, 西宁 810017)

摘要:以石墨粉和三氯化钛为原料,通过 Hummers 和水解法制备得石墨烯 / 二氧化钛 (G/TiO₂),将 G/TiO₂ 作为填料添加到聚氯乙烯 (PVC) 中,探究其对 PVC 薄膜性能的影响。结果表明,添加 G/TiO₂ 提高了 PVC 薄膜的力学性能、抗静电性能和耐紫外老化性能。添加 G/TiO₂ 的 PVC 薄膜的拉伸强度由纯 PVC 薄膜的 12.79 MPa 提升至 22.74 MPa,提高了 77.80%,断裂伸长率由 77.73% 提升至 98.23%,提高了 26.37%,表面电阻由大于 $1.034 \times 10^{12} \Omega$ 降低至 $8.156 \times 10^5 \Omega$,达到抗静电材料要求;经过 150 h 紫外老化后,纯 PVC 薄膜的拉伸强度由 12.79 MPa 降低至 8.49 MPa,下降了 33.62%;添加 G/TiO₂ 的 PVC 薄膜的拉伸强度由 22.74 MPa 降低至 18.54 MPa,仅下降 18.64%。

关键词: 聚氯乙烯薄膜; 石墨烯; 二氧化钛; 耐紫外; 导电性; 力学性能

中图分类号: TQ325.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)02-0152-05

Influences of Graphene / TiO₂ on Properties of PVC Film

Dong Dongdong¹, Wang Gang^{2,3}, Chen Huiyuan⁴, Wang Chong^{2,3}, Yang Xiaobo^{2,3}, Nan Hui⁴, Zhang Nan¹(1. School of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China;
2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai Nationalities University, Xining 810007, China;
3. Key Laboratory of Resource Chemistry and Eco-environmental Protection in Qinghai-Tibet Plateau, State Ethnic Affairs Commission, Xining 810007, China; 4. School of Chemical Engineering, Qinghai University, Xining 810016, China)

Abstract: Graphene / titanium dioxide (G / TiO₂) was prepared by Hummers and hydrolysis method using graphite powder and titanium trichloride as raw materials. G / TiO₂ was added as a filler to polyvinyl chloride (PVC), and the effects of G / TiO₂ on PVC film performance were studied. The results show that the addition of G / TiO₂ improves the mechanical properties, antistatic performance and ultraviolet aging resistance of PVC film. The tensile strength of PVC film with G / TiO₂ increases from 12.79 MPa of pure PVC film to 22.74 MPa, increases by 77.80%, and the elongation at break increases from 77.73% to 98.23%, increases 26.37%, and the surface resistance is reduced from $> 1.034 \times 10^{12} \Omega$ to $8.156 \times 10^5 \Omega$, which meets the requirements of anti-static materials. After 150 h UV aging, the tensile strength of pure PVC film decreases from 12.79 MPa to 8.49 MPa, decreases by 33.62%, the tensile strength of PVC film with G / TiO₂ decreases from 22.74 MPa to 18.54 MPa, only decreases by 18.64%.

Keywords: polyvinyl chloride film; graphene; TiO₂; UV resistant; conductivity; mechanical property

高原地区因具有高海拔、强紫外线等特殊地理因素^[1],导致聚氯乙烯 (PVC) 产品使用寿命降低、应用范围减小,限制了高原地区 PVC 行业发展^[2]。宽带隙的二氧化钛具有较强的紫外光活性^[3],将其作为添加剂加入 PVC 薄膜中可改善其耐紫外性能^[4]。石墨烯 (G) 具有良好的导电性能,将其作为添加剂

加入到 PVC 薄膜中,可改善 PVC 薄膜的抗静电性能^[5]。栾晓波等^[6]采用共混溶液方式研究了 PVC / G 复合材料的性能;马学艳等^[7]将纳米 TiO₂ 颗粒加入 PVC 中,探究了其对 PVC 耐紫外性能的影响。笔者采用 Hummers 法^[8]制备氧化石墨烯 (GO),利用水合肼将 GO 还原成 G,采用水解法^[9]制备 G /

基金项目: 青海省科技厅“科技成果转化专项”(2017-GX-106)

通信作者: 王刚,博士,教授,主要从事高分子复合材料研究 E-mail: Wanggang5208@163.com

收稿日期: 2020-11-30

引用格式: 董栋栋,王刚,陈慧媛,等. 石墨烯 / 二氧化钛对 PVC 薄膜性能影响[J]. 工程塑料应用,2021,49(2): 152-156.

Dong Dongdong, Wang Gang, Chen Huiyuan, et al. Influences of Graphene / TiO₂ on properties of PVC film[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(2): 152-156.

TiO₂,将其加入PVC粉体中制备薄膜,探究二元材料对PVC薄膜抗静电性能和耐紫外性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

石墨粉、高锰酸钾、98%浓硫酸、硝酸钠、80%水合肼、30%过氧化氢、四甲基氢氧化铵、36.5%浓盐酸:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

TiCl₃、99%无水乙醇:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;

亚甲基蓝:分析纯,北京化工厂;

PVC粉体:SG-5,青海盐湖股份有限公司;

环己酮:分析纯,西陇化工股份有限公司;

实验用水为去离子水。

1.2 主要设备与仪器

电子天平:BSA224S-CW型,赛多利斯科学仪器(北京)有限公司;

磁力搅拌器:HJ-4A型,金坛市精达仪器制造有限公司;

超声波清洗仪:AS-3120型,天津奥特赛恩斯仪器有限公司;

台式高速离心机:TG16G型,天津广丰科技有限公司;

真空烘箱:DZ-3AII型,天津泰斯特仪器有限公司;

场发射扫描电子显微镜(SEM):Sigma 500型,德国卡尔·蔡司公司;

X射线衍射(XRD)仪:UltimaIV-323型,日本理学株式会社;

紫外可见近红外分光光度计(漫反射):UV-3600Plus型,岛津企业管理(中国)有限公司;

紫外可见分光光度计:SP-756P型,上海光谱仪器有限公司;

紫外试验箱:FUD-UV 1150型,北京富优迪机械设备有限公司;

万能试验机:XLW型,济南兰光机电技术有限公司。

1.3 样品制备

(1) G样品制备。

在冰水浴中放入250 mL烧杯,加入10 mL浓硫酸,边搅拌边将2 g石墨粉和1 g硝酸钠固体混合物加入其中,再加入6 g高锰酸钾,控制温度为8℃,搅拌2 h后,于25℃搅拌120 h。将样品用质量分数5%的硫酸溶液稀释,搅拌2 h后,加入

6 mL浓度为30%的过氧化氢,待溶液变为金黄色后,搅拌2 h,离心处理,转速为5 000 r/min,时间为10 min。用适当浓度的硫酸、过氧化氢、盐酸、蒸馏水清洗至pH=7,得到的褐色沉淀为粗品GO样品;将样品于40℃干燥10 h后加入去离子水中,超声作用3 h,沉淀24 h,对上清液离心处理,转速为5 000 r/min、时间为10 min,于40℃干燥10 h,即得到纯度较高的GO样品。将GO配制成0.5 mg/mL的乙醇溶液,与80%水合肼溶液按质量比10:10放入烧杯中混合均匀,于90℃水浴中还原1 h后过滤,将过滤样品于30℃干燥36 h,得到G样品。

(2) G/TiO₂样品制备。

取0.1份G,加入100份无水乙醇中,超声处理20 min;取1份TiCl₃于2份去离子水中;取1份超声处理后的G与乙醇混合溶液、1份质量分数10%的四甲基氢氧化铵溶液加入到TiCl₃溶液中,于75℃烘箱中至完全干燥。将产物用无水乙醇和去离子水反复洗涤、过滤后于40℃烘干,得到G/TiO₂样品。

(3) PVC薄膜样品制备。

将1份PVC粉体溶于10份环己酮中,加入0.03份G/TiO₂,搅拌30 min后超声处理20 min,将溶液均匀涂布于玻璃板上,在室温48 h晾干,编号为2[#]样品;作为对比实验,用同样方法制备纯PVC薄膜,编号为1[#]样品。

1.4 性能测试

SEM分析:按照GB/T 16594-2008,用SEM对G/TiO₂的微观形貌进行观察,加速电压2 kV,工作距离6.33 mm,放大2 000倍;

XRD测试:按照GB/T 30904-2014,用XRD仪对G/TiO₂的晶型进行分析,光管类型Cu靶材,K_α辐射,管电压40 kV,电流30 mA,波长0.154 0 nm,扫描范围10°~80°;

紫外漫反射测试:按照GB/T 37131-2018测试G/TiO₂的紫外漫反射光谱,扫描波长200~800 nm;

紫外可见分光光度计测试:按照GB/T 26813-2011测试。称取0.01 g G/TiO₂作为光降解剂,加入至3 mL浓度为20 mg/L亚甲基蓝污染物中,先暗反应30 min,等暗反应结束后每隔60 min取上清液样品0.5 mL,共取样6次,依次对样品溶液进行吸光度检测,并进行空白试验;

表面电阻测试:按照 GB/T 1410-2006 测试 PVC 薄膜,每个样品测试五次,取平均值;

紫外试验箱测试:按照 GB/T 15596-1995 测试 PVC 薄膜,照射时间 150 h;

力学性能测试:按照 GB/T 1040.3-2006 测试 PVC 薄膜样品的拉伸性能,拉伸速度 200 mm/min,每个样品测试五次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 G/TiO₂ 的 SEM 分析

G/TiO₂ 的 SEM 照片如图 1 所示。从图 1 可以看出,球形结构的 TiO₂ 颗粒“镶嵌”于层状结构的 G 表面, G 作为载体可负载较多 TiO₂ 颗粒,将其加入至 PVC 薄膜中,可能提高 PVC 薄膜性能。

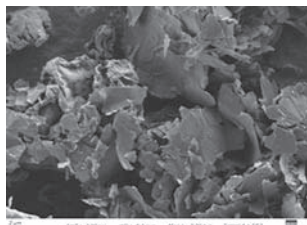


图 1 G/TiO₂ 的 SEM 照片

2.2 G/TiO₂ 的 XRD 分析

G/TiO₂ 的 XRD 曲线如图 2 所示。与 G 的标准图谱 PDF-41-1487、TiO₂ 的标准图谱 PDF-21-1276 对比分析可知,采用 Hummers 法和水解法成功制备得到 G/TiO₂,样品最强衍射峰对应于二维 G 的 (110) 晶面, (101), (200), (111), (210) 等晶面依次对应于 TiO₂ 特征峰。衍射峰曲线平滑,无杂峰出现,说明制备的二元材料纯度高,无杂质^[10]。

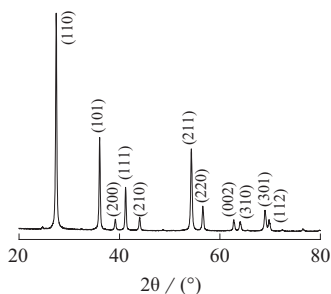


图 2 G/TiO₂ 的 XRD 曲线

2.3 G/TiO₂ 的光催化性能分析

G, TiO₂ 及 G/TiO₂ 的紫外光吸收曲线如图 3 所示。从图 3 可知,空白样品和 G 样品的吸收曲线平缓且基本上无变化,说明空白样品和 G 样品对亚甲基蓝污染物无降解能力;而 G/TiO₂ 和 TiO₂ 样品的吸收曲线先下降后趋于平稳,说明 G/TiO₂ 有光降解作用且起到光降解作用的粒子为 TiO₂。G/

TiO₂ 中的 Ti 粒子吸收紫外可见光光子能量,产生光生电子和空穴,在光生电子和空穴的作用下,亚甲基蓝被降解成为 CO₂, O₂, H₂O 等小分子物质,随着时间增加,亚甲基蓝污染物被完全降解,从而使吸光度曲线不再继续下降,呈现出平稳变化趋势。

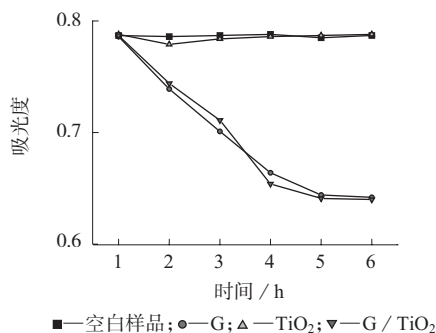


图 3 G, TiO₂ 及 G/TiO₂ 的紫外光吸收曲线

2.4 G/TiO₂ 的紫外漫反射分析

G, TiO₂ 及 G/TiO₂ 的紫外漫反射吸收曲线如图 4 所示。由图 4 可以看出,纯 G 不具有紫外光吸收能力,而 G/TiO₂ 与 TiO₂ 的吸收曲线具有相似性, G/TiO₂ 吸收值在 200~400 nm 范围内比 TiO₂ 低,对紫外光吸收能力相比于 TiO₂ 稍弱,二者对波长 400 nm 以下的紫外光都具有良好的吸收作用,其中对超短紫外 C 射线(波长范围 190~280 nm)和短紫外 A 射线(波长范围 315~400 nm)吸收效果最好^[11-14]。太阳光中能量整体最强的为紫外光,当太阳光照射时 G/TiO₂ 中的 Ti 元素价带电子接受光子能量跃迁至导带,成为光生电子,而价带中相应形成光生空穴,此时 G/TiO₂ 中起导电作用的 G 网络将光生电子和空穴进行均匀的“运输”,在“运输”作用过程中光生电子和空穴中的能量将以热能或荧光的形式释放到外界,电子和空穴完成复合,持续太阳光照射不断产生光生电子和空穴,如此循环完成对太阳光中紫外光的吸收和释放。

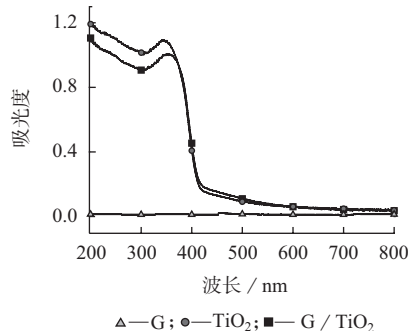


图 4 G, TiO₂ 及 G/TiO₂ 的紫外漫反射吸收曲线

2.5 PVC 薄膜表面电阻分析

PVC 薄膜的表面电阻测试结果列于表 1。

表1 PVC薄膜的表面电阻测试结果

项目	样品编号	
	1 [#]	2 [#]
表面电阻/ Ω	$>1.034 \times 10^{12}$	8.156×10^5

由表1可知,纯PVC薄膜(1[#]样品)的表面电阻大于 $1.034 \times 10^{12} \Omega$,而加入了G/TiO₂的PVC薄膜(2[#]样品)的表面电阻为 $8.156 \times 10^5 \Omega$,达到了抗静电材料的要求(表面电阻 $< 10^6 \Omega$)^[15],极大地增强了PVC薄膜的抗静电性能。可能的原因是:在制备PVC薄膜过程中,G均匀分散于极性环己酮溶液中而不会发生团聚,最大程度地保留了G网络状的特征结构,此特征结构在PVC薄膜中形成导电网络,从而提高了PVC薄膜的抗静电性能。

2.6 PVC薄膜耐紫外分析

1[#],2[#]样品经过150 h紫外光照射后的照片如图5所示。从图5可知,1[#]样品的黄化程度比2[#]样品严重,颜色变深,而2[#]样品的颜色较浅,说明耐紫外性能较好。这是由于1[#]样品的大分子链吸收光能后产生Cl·等自由基,自由基使高分子链断裂产生新的自由基,此过程不断进行,导致PVC老化,进而使得材料性能下降。而2[#]样品中有G/TiO₂,其对紫外线具有良好的吸收作用。添加的G/TiO₂通过前述的“运输”作用,将紫外光以热能或荧光形式释放到外界,通过以此为机理的吸收作用和散射作用,减少到达PVC基体的紫外光,减少自由基产生,阻碍自由基的传递作用;而作为基底的G可将进入PVC薄膜的部分紫外光进行漫反射到外界,剩余的大部分紫外光被TiO₂颗粒吸收,减少了紫外光对PVC骨架的破坏,减缓PVC薄膜老化速度,提高了其使用寿命。G/TiO₂加入到PVC薄膜中,既提高了PVC薄膜的耐紫外性能,又提高其抗静电性能,从而提高了PVC薄膜在高原地区的应用范围和使用寿命。

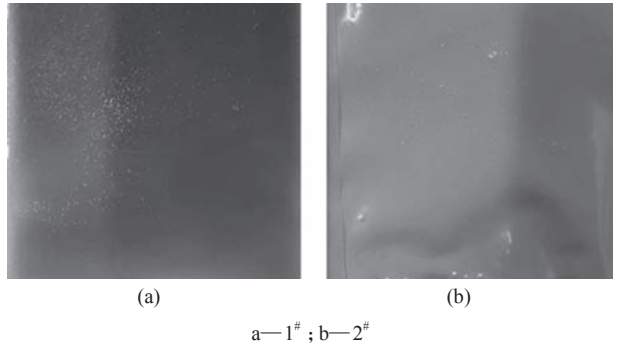


图5 紫外照射150 h后PVC薄膜的照片

2.7 PVC薄膜拉伸性能分析

1[#],2[#]样品经过150 h紫外光照射后的拉伸性

能如图6、图7所示。由图6可知,紫外光照射前,纯PVC薄膜(1[#]样品)的拉伸强度为12.79 MPa,加入G/TiO₂的PVC薄膜(2[#]样品)的拉伸强度为22.74 MPa,后者比前者提高77.80%。经150 h紫外光照射后,纯PVC薄膜(1[#]样品)的拉伸强度由12.79 MPa降至8.49 MPa,下降了33.62%;而加入G/TiO₂的PVC薄膜(2[#]样品)的拉伸强度由22.74 MPa降至18.54 MPa,仅下降了18.64%。由图7可以看出,紫外光照射前,纯PVC薄膜(1[#]样品)的断裂伸长率为77.73%,加入G/TiO₂的PVC薄膜(2[#]样品)的断裂伸长率为98.23%,后者比前者提高26.37%。经过150 h紫外光照射之后,纯PVC薄膜(1[#]样品)的断裂伸长率由77.73%降至10.23%,下降86.83%;加入G/TiO₂的PVC薄膜(2[#]样品)的断裂伸长率由98.23%降至50.96%,仅下降48.12%。证明制备的G/TiO₂粒子能够提高PVC薄膜的拉伸性能和耐紫外能力。

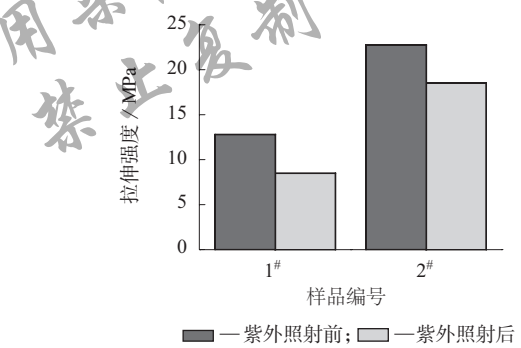


图6 紫外照射150 h后PVC薄膜的拉伸强度

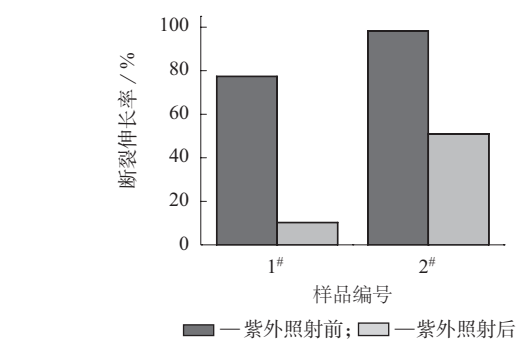


图7 紫外照射150 h后PVC薄膜的断裂伸长率

3 结论

(1) 利用石墨粉和TiCl₃作为原料,采用Hummers和水解法制备G/TiO₂,用SEM,XRD对制备的G/TiO₂进行分析,证明成功制备了G/TiO₂;经紫外漫反射、紫外可见分光光度计分析证明,G/TiO₂对紫外光具有良好的吸收作用。

(2) 通过紫外试验箱和表面电阻仪测试,相比于纯PVC薄膜,加入G/TiO₂后,PVC薄膜的耐紫外

性能得到明显提升,表面电阻为 $8.156 \times 10^5 \Omega$,达到了抗静电材料的要求。

(3) 加入 G/TiO₂ 可以提高 PVC 薄膜的拉伸性能。经过紫外试验箱 150 h 紫外光照射后,纯 PVC 薄膜的拉伸强度由 12.79 MPa 降至 8.49 MPa,下降了 33.62%,而加入 G/TiO₂ 的 PVC 薄膜的拉伸强度由 22.74 MPa 降至 18.54 MPa,仅下降了 18.64%。

参考文献

- [1] 李秀美,范宝伟. 青藏高原中西部湖泊生物标志物记录的过去两千年气候变化[J]. 信阳师范学院学报:自然科学版,2019,32(2):239-244.
Li Xiumei, Fan Baowei. Climatic changes during the past 2000 years based on lake biomarkers from the central and western tibetan plateau[J]. Journal of Xinyang Normal University:Natural Science Edition, 2019, 32(2):239-244.
- [2] 王冲. 纳米粒子改性 PVC 及其高原抗紫外性能的研究[D]. 西宁:青海大学,2015.
Wang Chong. Study on nanoparticles modified PVC and its UV resistance performance in the plateau[D]. Xining:Qinghai University, 2015.
- [3] 耿悠然,国洁. 石墨烯-二氧化钛纳米管催化剂的光解水制氢性能研究[J]. 现代化工,2020,40(4):163-166.
Geng Youran, Guo Jie. Study on photocatalytic performance of RGO-TiO₂ nanotube catalysts in hydrogen production from water[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(4):163-166.
- [4] 王超,张杰,曹建蕾. 纳米二氧化钛改性方法的优化及对聚氯乙烯性能的影响[J]. 塑料科技,2019,47(8):38-41.
Wang Chao, Zhang Jie, Cao Jianlei. Optimization of nano-TiO₂ modification method and its effect on properties of PVC[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8):38-41.
- [5] 汪海位,尹建平,韩忠良. 石墨烯/PVC 材料抗静电性能的研究[J]. 聚氯乙烯,2018,46(6):12-13, 18.
Wang Haiwei, Yin Jianping, Han Zhongliang. Study on antistatic property of graphene/PVC materials[J]. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(6):12-13, 18.
- [6] 栾晓波,薛培华,李娜,等. 石墨烯/PVC 复合材料的制备与性能研究[J]. 聚氯乙烯,2018,46(3):17-20, 24.
Luan Xiaobo, Xue Peihua, Li Na, et al. Preparation of graphene/PVC composites and study on their properties[J]. Polyvinyl Chloride, 2018, 46(3):17-20, 24.
- [7] 马学艳. 高原抗紫外 PVC 材料的开发研究[D]. 西宁:青海大学,2017.
Ma Xueyan. Development and study of anti-UV PVC material for highland[D]. Xining:Qinghai University, 2017.
- [8] Hou Yonggang, Lyu Shenghua, Liu Leipeng, et al. High-quality preparation of graphene oxide via the Hummers' method: Understanding the roles of the intercalator, oxidant, and graphite particle size[J]. Ceramics International, 2020, 46(2):2392-2402.
- [9] Fan Li, Sun Qi, Zheng Wei, et al. A novel one-step hydrothermal preparation of Ru/Sn_xTi_{1-x}O₂ Diesel oxidation catalysts and its low-temperature performance[J]. Nanoscale Research Letters, 2020. doi:10.1186/s11671-020-03339-4.
- [10] Tekin H O, Kassab L R P, Issa S A M, et al. Structural and physical characterization study on synthesized tellurite (TeO₂) and germanate (GeO₂) glass shields using XRD, Raman spectroscopy, FLUKA and PHITS[J]. Optical Materials, 2020, 110. doi:10.1016/j.optmat.2020.110533.
- [11] 弓莹,刘慧瑾,高雯雯,等. 可见光响应的铁掺杂二氧化钛的制备及其光催化性能研究[J]. 当代化工,2016,45(9):2072-2075.
Gong Ying, Liu Huijin, Gao Wenwen, et al. Synthesis of Fe-TiO₂ and its photocatalytic activity[J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45(9):2072-2075.
- [12] 张晓丹,姚旭,徐世爱. 新型有机/无机复合紫外吸收剂的制备及其在 PVC 中的应用[J]. 功能高分子学报,2019,32(3):398-404.
Zhang Xiaodan, Yao Xu, Xu Shiai. Preparation and application of novel organic/inorganic composite UV absorber in PVC[J]. Journal of Functional Polymers, 2019, 32(3):398-404.
- [13] 贾琳,王西贤,张海霞,等. 聚丙烯腈/二氧化钛纳米纤维的紫外线防护性能[J]. 纺织学报,2017,38(7):18-22.
Jia Lin, Wang Xixian, Zhang Haixia, et al. UV protection properties of polyacrylonitrile/titanium dioxide nanofibers[J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(7):18-22.
- [14] 刘杰,吴凤芹,姚超,等. TiO₂/ZnO/凹土复合材料的制备表征及紫外线屏蔽性能的研究[J]. 化工新型材料,2016,44(4):119-121.
Liu Jie, Wu Fengqin, Yao Chao, et al. Preparation and characterization of TiO₂/ZnO/attacite composite material and study on its UV shielding performance[J]. New Chemical Materials, 2016, 44(4):119-121.
- [15] 张浙冰,郑玉婴. 抗静电剂对软质聚氯乙烯电学性能的影响[J]. 中国塑料,2017,31(3):28-34.
Zhang Zhebing, Zheng Yuying. Effect of antistatic agents on electrical properties of soft poly(vinyl chloride)[J]. China Plastics, 2017, 31(3):28-34.