

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.02.021

功能化石墨烯改性 PVAL 复合薄膜的合成与表征^{*}何伟^{1,2},王思宁^{1,2},郭小莹^{1,2},李延鑫^{1,2},葛铁军^{1,2},蹇锡高³

(1. 沈阳化工大学, 沈阳 110142; 2. 沈阳市高性能化塑料工程重点实验室, 沈阳 110142; 3. 大连理工大学, 大连 116023)

摘要: 通过对石墨烯表面的功能化修饰, 合成聚乙烯醇 (PVAL)/氧化钇/石墨烯和 PVAL/氧化锌/石墨烯两种复合薄膜。利用扫描电子显微镜、傅立叶变换红外光谱、X 射线衍射、紫外-可见分光光度计等分析手段对其进行表征。结果发现, 用氧化钇或氧化锌改性后的石墨烯在 PVAL 基体中具有良好的分散性, PVAL/氧化钇/石墨烯和 PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜都表现出较高的透过率, 分别为 24% 和 30%; 在波长 200~250 nm, PVAL/氧化钇/石墨烯复合薄膜与 PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜相比, 前者对紫外光的吸光度更大, 说明此材料对紫外线的吸收及散射能力更强, 具有较好的屏蔽紫外线功能及抗老化性能。

关键词: 功能化石墨烯; PVA 薄膜; 金属氧化物; 合成; 表征

中图分类号: TQ325.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)02-0106-05

Synthesis and Characterization of PVAL Composite Films Modified by Functionalized Grapheme

He Wei^{1,2}, Wang Sining^{1,2}, Guo Xiaoying^{1,2}, Li Yanxin^{1,2}, Ge Tiejun^{1,2}, Jian Xigao³

(1. Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Shenyang Key Laboratory of High Performance Plastics Engineering, Shenyang 110142, China;

3. Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: By functionalizing and modifying on the surface of the graphene nanosheets (GNS), the two kinds of improved poly(vinyl alcohol)(PVAL) films were prepared, which were PVAL/Y₂O₃/GNS and PVAL/ZnO/GNS separately, and their structures were characterized via scanning electron microscope, Fourier infrared spectroscopy, X-ray diffraction and ultraviolet analysis. The results demonstrate that the GNS modified by Y₂O₃ or ZnO has favorable dispersibility in the PVAL matrix, meanwhile, PVAL/Y₂O₃/GNS and PVAL/ZnO/GNS composite films show high transmittance, which are 24% and 30%, respectively. The former shows better absorbance than the latter in 200–250 nm of UV light wavelength, the results show that PVAL/Y₂O₃/GNS composite film has good UV absorption and scattering ability, and shows better barrier UV and anti-aging performance.

Keywords: functional graphene; poly(vinyl alcohol) film; metal oxide; synthesis; characterization

近年来, 聚合物纳米复合材料成为材料科学领域的一个研究热点。纳米碳材料不仅能提高金属氧化物催化剂的比表面积和稳定性, 而且能够有效地调控催化中心的反应活性^[1]。纳米碳材料与金属氧化物的协同作用在催化、纳米电子等方面有着广泛的应用前景^[2-5]。因纳米填料的协同作用, 使聚合物纳米复合材料在电、磁、力、热等方面表现出特殊的性质^[6]。石墨烯自发现以来^[7], 因其具有较高的比表面积、优异的导热性能、优良的导电率等特性^[7-8]而被广泛应用于气体传感器、晶体管、锂离子电池、氢气存储、催化剂等应用研究领域^[9-12]。但因其表面呈稳定的化学惰性状态和较强的范德华力, 导致其易产生聚集, 不易溶于水及常规溶剂, 给石墨烯的进一步研究和应用造成了很多困难, 因此, 关于石墨

烯表面修饰、优化、吸附、接枝等成为研究人员的新热点。

金属氧化物如氧化钪、氧化钇等因其具有稀土元素独特的电子层结构、电价高、极化能力强、半径大、电子能级和谱线具有多样性等优异特性, 在催化、陶瓷、光学玻璃、荧光、涂料等领域都有广泛的应用前景^[13-14]。而聚乙烯醇 (PVAL) 作为一种水溶性高分子化合物, 具有良好的化学稳定性、热稳定性、亲水性、抗污染性及成膜性, 使其在化工、生物等领域被广泛应用^[15-16]。

笔者在不影响 PVAL 透过性能的前提下,

^{*} 沈阳市高性能化塑料工程重点实验室资助项目 (F13-286-1-00)

联系人: 何伟, 副教授, 主要从事功能性高分子的研究

收稿日期: 2015-12-02

通过在石墨烯纳米片层上吸附氧化钇和氧化锌金属氧化物,再将得到的纳米复合粒子分散到 PVAL 中,完成两种 PVAL 复合薄膜的制备和一系列性能表征,并探讨了两种复合薄膜对紫外光的透过性能及抗老化性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然鳞片石墨:工业级,青岛大禹石墨有限公司;

浓硫酸(98%)、盐酸(36%~38%)、高锰酸钾、过氧化氢(30%)、葡萄糖、氨水、氢氧化钠、PVAL、硝酸、硝酸锌:均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

氧化钇、氧化锌:优级纯,国药集团化学试剂有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市博迪化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV型,日本电子株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:D8-Advance型,德国布鲁克公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:NICOLET-560型,美国 Nicilet 公司;

紫外-可见(UV-Vis)分光光度计:UV-2450型,日本岛津公司;

数控超声波清洗器:KQ5200DE型,昆山市超声仪器有限公司。

1.3 实验方法

(1) 氧化石墨烯的制备^[17]。

将高锰酸钾、天然鳞片石墨、浓硫酸和高压釜在反应之前于0~4℃完全干燥冷却,再将冷却的5.0 g高锰酸钾、1.0 g石墨、50 mL浓硫酸加入高压釜中。高压釜经低温($\leq 5^{\circ}\text{C}$)、高温(80℃)两个阶段各反应1.5 h。将反应液用300 mL去离子水稀释,然后滴加过氧化氢直至气泡完全消失,溶液开始由黑色转变为金黄或橘黄色。然后再用5%热盐酸和去离子水离心洗涤溶液数次,使溶液的 $\text{pH} \geq 5$,经超声剥离1 h后,保存,备用。

(2) 氧化钇/石墨烯、氧化锌/石墨烯纳米复合粒子的制备^[18]。

取250 mL 0.5 mg/mL的氧化石墨烯溶液,加入2 g葡萄糖,磁力搅拌30 min。向上述溶液中加入1 mL氨水,剧烈搅拌5 min。水浴95℃下反

应90 min。将所得的黑色絮状物分别用去离子水和无水乙醇洗涤数次,直至接近中性,重新分散于250 mL去离子水中。

称取0.05 g氧化钇加入1 mL硝酸,配制成硝酸钇溶液,量取5 mL 0.65 mol/L氢氧化钠溶液(硝酸钇与氢氧化钠的物质的量之比约为1:10),加入上述水溶液中,95℃下反应5 h。将所得产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤,于80℃烘干。

称取0.20 g硝酸锌,量取5 mL 1.3 mol/L氢氧化钠溶液(硝酸锌与氢氧化钠的物质的量之比约为1:10),加入上述水溶液中,95℃下反应5 h。将所得产物分别用去离子水和无水乙醇洗涤,于80℃烘干。

(3) PVAL/氧化钇/石墨烯、PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜的制备。

称3 g PVAL于27 mL水中,70℃下磁力搅拌至分散均匀,静置备用。称取0.02 g氧化钇/石墨烯或氧化锌/石墨烯纳米复合粒子于10 mL水中,超声处理10 min至分散均匀。取氧化钇/石墨烯或氧化锌/石墨烯水溶液5 mL,加入到5 mL PVAL胶状溶液中,超声处理30 min至分散均匀。取5 mL上述混合液于制模板上制模。

1.4 性能测试

FTIR测试:扫描范围400~4000 cm^{-1} ,分辨率2 cm^{-1} ,采用KBr压片。

SEM测试:对样品进行喷金处理,用SEM进行观察。

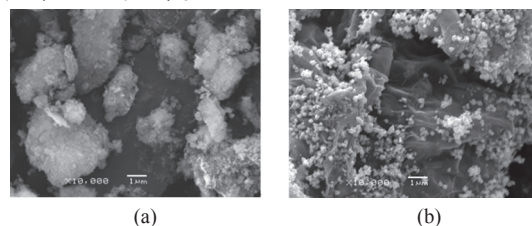
XRD测试:镍滤光片,石墨单色器, $\text{Cu K}\alpha$ 射线(波长为0.154056 nm),高压稳定电源为40 kV(30 mA),扫描速率为10℃/min。

UV测试:测试波长200~900 nm。

2 结果与表征

2.1 SEM分析

图1为氧化钇/石墨烯、氧化锌/石墨烯复合粒子的SEM照片。



a—氧化钇/石墨烯复合粒子;b—氧化锌/石墨烯复合粒子

图1 氧化钇/石墨烯、氧化锌/石墨烯复合粒子的SEM照片

从图1a可以看出,有大量团簇的氧化钇颗粒,

隐约有黑色褶皱的地方有氧化钼吸附在石墨烯片层上,且从图中还可以看到石墨烯的量比较少,原因可能是氧化钼比较容易团聚,石墨烯被大量的团簇状氧化钼包覆在里面。从图 1b 可以看出,一些小的氧化钼纳米颗粒紧密地附着在石墨烯的表面上,这些氧化钼颗粒进入到石墨烯片层间,充当阻隔剂阻止了石墨烯片的团聚。

2.2 FTIR 分析

(1) 氧化钼 / 石墨烯、氧化钼 / 石墨烯复合粒子的 FTIR 分析。

图 2 为氧化钼 / 石墨烯、氧化钼 / 石墨烯复合粒子的 FTIR 谱图。

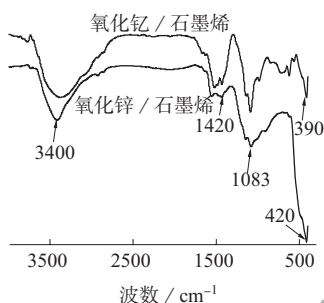


图 2 氧化钼 / 石墨烯、氧化钼 / 石墨烯复合粒子的 FTIR 谱图

由图 2 可以看出, 3400 cm^{-1} 处是 —OH 的伸缩振动峰; 1420 cm^{-1} 处属于石墨烯的振动峰, 说明完成了由氧化石墨烯向石墨烯的转变; 1083 cm^{-1} 处对应于 C—OH , 其氧化石墨烯的特征峰已完全消失; 390 cm^{-1} 处为氧化钼的伸缩振动特征峰; 420 cm^{-1} 处为氧化钼的伸缩振动特征峰。

(2) PVAL / 氧化钼 / 石墨烯、PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 FTIR 分析。

图 3 为纯 PVAL, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 FTIR 谱图。

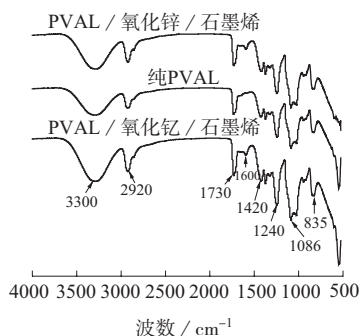


图 3 纯 PVAL, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 FTIR 谱图

由图 3 可以看出, 3300 cm^{-1} 处的强宽峰为缔合的 —OH 伸缩振动峰; $2900\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 处为

—CH_3 和 —CH_2 的伸缩振动峰; 1730 cm^{-1} 处为 PVAL 酯基中 —C=O 的伸缩振动峰; 1600 cm^{-1} 处为未氧化的石墨片层结构中 C=C 的伸缩振动峰; 1420 cm^{-1} 处为 —CH_3 和 —CH_2 的弯曲振动峰; 1240 cm^{-1} 处为酯基中 C—O 的伸缩振动峰; 1086 cm^{-1} 处对应 PVAL 中 C—O 的伸缩振动峰; $650\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 处为 C—H 的面外弯曲振动谱带。由此可知, 两种复合薄膜除了在 1600 cm^{-1} 处附近因石墨未氧化完全而出现弱峰外, 其余基本与纯 PVAL 薄膜相同, 说明了用氧化钼或氧化钼改性的石墨烯充分分散在了 PVAL 中。

2.3 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯、PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 UV 分析

图 4 为纯 PVAL, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 UV 谱图。

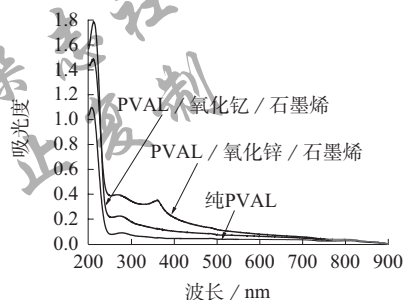


图 4 纯 PVAL, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的 UV 谱图

从图 4 可以看出, 在波长 210 nm 附近的吸收峰的吸光度达到最大值, 对应于 C=C 键的 $\pi\text{—}\pi^*$ 吸收峰; 在波长 280 nm 左右的较小的肩峰对应于 C=O 键的 $\text{n—}\pi^*$ 吸收峰, $\text{n—}\pi^*$ 跃迁所需的能量较少, 所以波长要比 $\pi\text{—}\pi^*$ 跃迁大一些。在波长 363.3 nm 处为氧化钼的特征吸收峰, 而氧化钼 / 石墨烯复合粒子可能由于其在 PVAL 中优良的分散性没有出现明显的吸收峰。根据吸收系数与透过率公式: $a=\ln(1/T)/d$ (式中, a 为吸收系数, T 为透过率, d 为薄膜厚度), 可以求出纯 PVAL, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜的透过率分别为 40% , 24% 和 30% , 都表现出了较高的透过率, 且在波长为 $200\sim 250\text{ nm}$ 时, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜对 UV 光的吸光度大于 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜, 说明 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜对短波紫外线的吸收能力较强。由于 UV 线的长期照射会导致聚合物材料的老化, 所以在不影响材料本身透过率的情况下, PVAL / 氧化钼 / 石墨烯复合薄膜提高了对 UV 线的屏蔽效

果,使材料的老化速度降低。

2.4 XRD 分析

(1) 氧化石墨烯、石墨烯及氧化钼 / 石墨烯和氧化锌 / 石墨烯复合粒子的 XRD 分析。

图 5、图 6 分别为氧化石墨烯、石墨烯的 XRD 谱图。

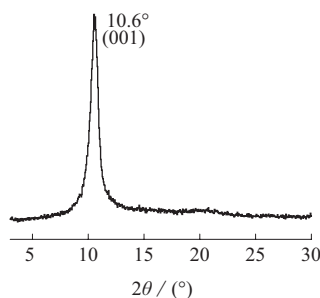


图 5 氧化石墨烯的 XRD 谱图

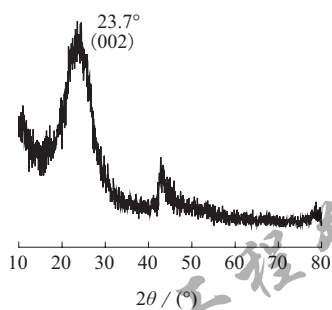


图 6 石墨烯的 XRD 谱图

由图 5、图 6 可以看出,与天然石墨相比,氧化石墨烯在 $2\theta=10.6^\circ$ 处出现 (001) 特征衍射峰,由布拉格方程可求出层间距为 0.8 nm,大于层间距为 0.34 nm 的天然石墨。层间距增大的主要原因是由于在制备过程中石墨鳞片表面引入了大量的含氧功能基团。对于石墨烯而言,在 $2\theta=23.7^\circ$ 处出现了其 (002) 特征衍射峰,且原来氧化石墨烯在 10.6° 处的特征衍射峰消失,由布拉格方程求出石墨烯的层间距为 0.37 nm。相对于氧化石墨烯的层间距,石墨烯的层间距有所减少,但是仍然大于天然石墨的层间距,说明经葡萄糖还原后,石墨烯片上仍残留有部分的含氧官能团,这些残留的含氧官能团可以作为吸附锌离子和钼离子的活性点。

图 7、图 8 分别为氧化钼 / 石墨烯和氧化锌 / 石墨烯复合粒子的 XRD 谱图。

由图 7 可以看出,在 $2\theta=29.1^\circ$, 48.5° 和 57.5° 处的特征衍射峰分别归属于氧化钼的 (222), (440) 和 (622) 晶面峰。由图 8 可以看出,在 $2\theta=31.5^\circ$, 34.1° , 36.1° , 47.2° , 56.5° , 62.8° , 67.8° 的特征衍射峰分别归属于氧化锌 (100), (002), (101), (102), (110), (103),

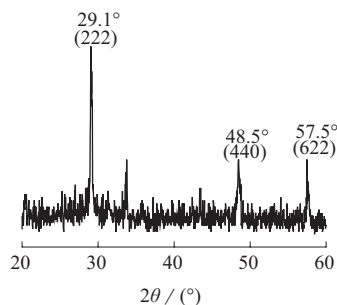


图 7 氧化钼 / 石墨烯复合粒子的 XRD 谱图

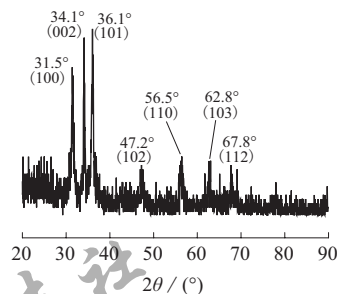


图 8 氧化锌 / 石墨烯复合粒子的 XRD 谱图

(112) 晶面峰。

(2) PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化锌 / 石墨烯复合薄膜的 XRD 分析。

图 9 为 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化锌 / 石墨烯复合薄膜的 XRD 谱图。

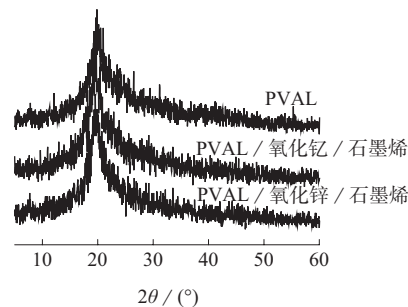


图 9 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化锌 / 石墨烯复合薄膜的 XRD 的 XRD 谱图

从图 9 可以清晰地看出, $2\theta=19.6^\circ$ 处为 PVAL 的特征衍射峰,当氧化钼 / 石墨烯和氧化锌 / 石墨烯两种复合粒子分别分散到 PVAL 基体中后,无明显的氧化钼 / 石墨烯和氧化锌 / 石墨烯复合粒子的特征衍射峰,复合薄膜仅表现出 PVAL 的特征衍射峰。说明用氧化钼或氧化锌改性的石墨烯在 PVAL 基体中具有良好的分散性。

3 结论

用氧化钼或氧化锌分别对石墨烯表面进行功能化修饰,合成 PVAL / 氧化钼 / 石墨烯和 PVAL / 氧化锌 / 石墨烯复合薄膜,通过 FTIR, XRD, SEM 及 UV 等对其进行了表征。成功地将氧化钼或氧

化锌吸附在石墨烯片层上,但由于氧化钼易团聚,造成氧化钼大量团聚在石墨烯表面且将石墨烯包覆。经功能化修饰后的石墨烯在 PVAL 中有良好的分散性。PVAL/氧化钼/石墨烯和 PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜都表现出较高的透过率,分别为 24%,30%,且在波长 200~250 nm, PVAL/氧化钼/石墨烯复合薄膜对 UV 光的吸光度大于 PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜,说明前者对 UV 线的吸收及散射能力较强。因此, PVAL/氧化钼/石墨烯复合薄膜屏蔽 UV 线的功能及抗老化性能比 PVAL/氧化锌/石墨烯复合薄膜好。

参考文献

- [1] 齐伟,苏党生. 纳米碳材料和高性能催化[J]. 化学反应工程与工艺,2013(5):423-429.
Qi Wei, Su Dangsheng. Nano-carbon materials and highly efficient catalysis[J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2013(5):423-429.
- [2] Girishkumar G, Vinodgopal K, Kamat P V. Carbon nanostructures in portable fuel cells: Single-walled carbon nanotube electrodes for methanol oxidation and oxygen reduction[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(52):19960-19966.
- [3] Wang Cheng, Waje M, Wang Xin, et al. Proton exchange membrane fuel cells with carbon nanotube based electrodes[J]. Nano Letters, 2003, 4(2):345-348.
- [4] Pan Xiulian, Bao Xinhe. Reactions over catalysts confined in carbon nanotubes[J]. Chemical Communications, 2009(47):6 271-6 281.
- [5] Yoon B, Pan H Bin, Wai C M. Relative catalytic activities of carbon nanotube-supported metallic nanoparticles for room-temperature hydrogenation of benzene[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113(4):1 520-1 525.
- [6] 张瑞生,宋宏宇,张家庭. 乙基叔丁基醚合成反应动力学[J]. 化工学报,1998(3):282-287.
Zhang Ruisheng, Song Hongyu, Zhang Jiating. Kinetics of ethyl tert-butyl ether formation[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering, 1998(3):282-287.
- [7] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306:666-669.
- [8] Yang Nailiang, Zhai Jin, Wang Dan, et al. Two-dimensional graphene bridges enhanced photoinduced charge transport in dye-sensitized solar cells[J]. ACS Nano, 2010, 4(2):887-894.
- [9] Geim A K, Novoselov K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6:183-191.
- [10] Geim A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324:1 530-1 534.
- [11] 袁文辉,李保庆,李莉. 改进液相氧化还原法制备高性能氢气吸附用石墨烯[J]. 物理化学学报,2011,27(9):2 244-2 250.
Yuan Wenhui, Li Baoqing, Li Li. Superior graphene for hydrogen adsorption prepared by the improved liquid oxidation-reduction method[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2011, 27(9):2 244-2 250.
- [12] Guo Shaojun, Dong Shaojun, Wang Erkang. Three-dimensional Pt-on-Pd bimetallic nanodendrites supported on graphene nanosheet: facile synthesis and used as an advanced nanoelectrocatalyst for methanol oxidation[J]. ACS Nano, 2010, 4(1):547-555.
- [13] 李玉生,郭贵宝,李元,等. 熔融法氧化钼纳米粉体的制备及表征[J]. 稀土,2009,30(5):15-18.
Li Yusheng, Guo Guibao, Li Yuan, et al. Nanometer-sized Y_2O_3 particles prepared by a molten salt method and their characterization[J]. Chinese Rare Earths, 2009, 30(5):15-18.
- [14] 李明喜,袁晓敏,何宜柱. 纳米 Y_2O_3 /钴基金属激光熔覆层的组织[J]. 中国稀土学报,2004,22(4):448-452.
Li Mingxi, Yuan Xiaomin, He Yizhu. Microstructure of nano- Y_2O_3 /cobalt based alloy composite coating by laser cladding[J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2004, 22(4):448-452.
- [15] 王孝华,聂兴兴. 耐水性氯化镁改性聚乙烯醇薄膜的制备[J]. 工程塑料应用,2014,42(6):54-56.
Wang Xiaohua, Nie Xingxing. Preparation of water resistant poly(vinyl alcohol) film modified by magnesium chloride[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(6):54-56.
- [16] 王艳,苑会林,李小虎,等. 水性聚氨酯/聚乙烯醇复合纳米纤维的制备及结构研究[J]. 工程塑料应用,2014,42(11):59-63.
Wang Yan, Yuan Huilin, Li Xiaohu, et al. Preparation of waterborne polyurethane/(vinyl alcohol) composite nanofiber by electrospinning process[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(11):59-63.
- [17] Bao Chenlu, Song Lei, Xing Wei, et al. Preparation of graphene by pressurized oxidation and multiplex reduction and its polymer nanocomposites by masterbatch-based melt blending[J]. J Mater Chem, 2012, 22(13):6 088-6 096.
- [18] Wang Jun, Gao Zan, Li Zhanshuang, et al. Green synthesis of graphene nanosheets/ZnO composites and electrochemical properties[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(6):1 421-1 427.

2017年美国将禁止牙膏等化妆品中使用塑料微球

不久前,美国总统奥巴马签署法令(Microbead-Free Waters Act of 2015),禁止在美国生产和销售含有塑料小珠的肥皂、牙膏和其它化妆品,该法令将于2017年7月1日起正式生效。其原因在于多年研究发现,这些产品中的大量塑料

微球被排入水中,对环境造成严重影响,同时对人体健康造成潜在威胁。此前,美国多个州地区已经立法,禁止生产商在日用品中加入塑料微球并于2018年正式生效。此次奥巴马签署的法令在他们之前就开始生效实施,这项法令值得出口相关产品至美国的生产商和贸易商注意。(雅式橡塑网)