

# 氧化石墨烯/聚乙烯醇层层自组装提高 聚乳酸薄膜阻隔性能

周莹,王家俊,邹元虎,周灵青

(浙江理工大学材料与纺织学院,杭州 310018)

**摘要:**用改进的 Hummers 法制备了氧化石墨烯(GO),采用 GO 和聚乙烯醇(PVA),通过层层自组装法在聚乳酸(PLA)薄膜表面制备了(GO/PVA)<sub>n</sub> 多层结构,通过接触角测试、原子力显微镜(AFM)对(GO/PVA)<sub>n</sub> PLA 薄膜结构进行表征,利用紫外光谱跟踪 PLA 薄膜层层自组装过程,并测试和分析组装 PLA 薄膜的氧气阻隔性能和水汽阻隔性能。实验结果表明:GO 和 PVA 在 PLA 薄膜表面实现了层层自组装,组装 PLA 薄膜的氧气阻隔性能提高较大,水汽阻隔性能也得到了提高。

**关键词:**氧化石墨烯;聚乙烯醇;层层自组装;聚乳酸;阻隔性能

**中图分类号:** TB484.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1673-3851(2016)06-0837-07 **引用页码:** 110207

## 0 引言

随着白色污染的日益加剧和石油等不可再生资源的逐日消耗,制备新型的可生物降解包装材料替代传统包装材料已经成为包装领域研究的热点<sup>[1]</sup>。聚乳酸(PLA)是一种可生物降解且环境友好的脂肪族聚酯高分子材料<sup>[2-3]</sup>,且具有较好的机械强度和加工性能<sup>[4-5]</sup>。然而 PLA 薄膜的阻隔性能不够理想,限制了 PLA 薄膜在某些包装领域的应用。

国内外 PLA 薄膜表面改性方法主要有:等离子表面处理、表面接枝法、磁控溅射、气相沉积等传统方法,存在环境污染、不稳定、成本费用高、镀层不均匀、易破坏材料的本体性能、受材料的形状限制等问题。层层自组装法是通过溶液中目标化合物与基片表面功能基团的化学键等强相互作用,或如氢键<sup>[6]</sup>、静电引力<sup>[7]</sup>、配位键<sup>[8]</sup>、范德华力<sup>[9]</sup>等弱相互作用,利用逐层交替沉积的原理,自发地在基体表面形成结构完整、性能稳定、具有某种特定功能纳米复合薄膜材料制备技术<sup>[10]</sup>,能够制得稳定的超薄、均匀、连续、无孔的高功能膜,具有适用范围较广<sup>[11]</sup>、纳米尺

度调控结构稳定、基体整体性能不变<sup>[12]</sup>、成本较低<sup>[13]</sup>、不受成膜基底形状影响<sup>[14]</sup>等优点。氧化石墨烯(GO)是石墨烯功能化的衍生物,是经过机械、超声剥离得到的单层薄片;GO 片层皱褶,几何尺寸与石墨烯相近(宽厚比在 500 左右<sup>[15]</sup>),对各类小分子具有良好的阻隔性,甚至连最小的 He 原子也无法穿透<sup>[16]</sup>,因此 GO 在阻隔包装领域具有很大的潜力<sup>[17]</sup>。聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性高分子聚合物,分子链上有大量羟基,可以提供较多的氢键结合点形成多氢键共存的稳定结构<sup>[18]</sup>。本文以 PLA 薄膜为基片材料,利用 GO 和 PVA 之间氢键作用<sup>[19]</sup>,在 PLA 薄膜表面通过层层自组装的方法制备出 GO/PVA 多层结构,对层层自组装过程进行研究,并测试和分析组装 PLA 薄膜的阻隔性能。

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

材料:聚乳酸薄膜(厚度 23 μm,深圳光华伟业实业有限公司),膨胀石墨(纯度 99%,青岛海达石墨有限公司),聚乙烯醇(>99%,国药集团化学试剂

有限公司),高锰酸钾(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司),浓硫酸(分析纯,上海三鹰化学试剂有限公司),过氧化氢(分析纯,天津市永大化学试剂有限公司),氯化钡(分析纯,上海谱振生物有限公司),无水乙醇(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司),聚乙烯亚胺(分析纯,阿拉丁试剂有限公司),氢氧化钠(分析纯,天津市永大化学试剂开发中心),去离子水(自制)。

主要仪器和设备:HK7-02 磁力搅拌器(上海雷磁创益仪器仪表有限公司),PL203 电子天平(上海精密仪器仪表有限公司),DHG-9140A 电热恒温鼓风干燥箱(上海精宏实验设备有限公司),YO-120 超声清洗器(上海狄昊实业发展有限公司),DTL-60B 高速离心机(常州市伟嘉仪器制造有限公司),Nicolet 5700 傅里叶红外光谱仪(美国 PE 公司),JEM-2100 透射式电子显微镜(日本电子),OCA-20 视频接触角张力仪(德国 Kruss 公司),XE-100E 原子力显微镜(韩国 Park System 公司),Lambda 900 紫外分光光度计(美国 Perkin Elmer 公司),VAC-V1 气体渗透仪(济南兰光机电技术有限公司),TSY-T3 透湿性测试仪(济南兰光机电技术有限公司)。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 氧化石墨烯的制备

采用改进的 Hummers 法<sup>[20]</sup>制备 GO:将 10 g 膨胀石墨(EG)加入 250 mL 浓  $H_2SO_4$ ,置于冰水浴中,充分搅拌混合后,缓慢加入 30 g  $KMnO_4$ ,搅拌 2 h 后,缓慢加入 460 mL 去离子水,1 h 后,加入 1.4 L 去离子水,再向其中加入 25 mL 浓度为 30%  $H_2O_2$  以去除高锰酸根离子。此时溶液剧烈地冒泡,由棕褐色变为亮黄色,且温度迅速上升。待温度降低后,加入 5%  $HCl$  和去离子水充分洗涤直至滤液无  $SO_4^{2-}$  ( $BaCl_2$  检测,是否有白色沉淀)。离心洗涤,直至 pH 值接近 7。将离心管中离心去除上层清液后的糊状物分散在去离子水中,超声处理 2 h 后静置一天,取上层液以得到完全剥离的氧化石墨,50 °C 下干燥脱水获得 GO。

### 1.2.2 层层自组合法制备 $(GO/PVA)_n$ PLA 薄膜

a) 将 PLA 薄膜浸入乙醇/水( $v/v=1/5$ )中清洗 2 h 左右;取出洗净,45 °C 鼓风干燥,将 PLA 薄膜浸于 1 mg/mL 聚乙烯亚胺溶液中进行胺化改性(胺基与 GO 表面含氧基团的相互吸引的作用<sup>[21]</sup>增加 GO 的吸附量),约 3 h 后,洗净,干燥,再置于 5% 的盐酸溶液中浸泡 2 min;取出薄膜,洗净、干燥,

待用。

b) 配置浓度为 0.5 mg/mL 的 GO 分散液;

c) 配置质量分数为 1 wt% PVA(1750±50 型)溶液;

d) 将预处理过的 PLA 薄膜浸入 0.5 mg/mL 的 GO 分散液中 5 min,取出水洗、充分干燥后,再浸入 PVA 溶液中 5 min,取出水洗、充分干燥;以此作为一个循环周期(一个 bilayer 层,简称 BL),如此重复  $n/2$  次, $n$  为完成所需的双分子层数目,制备  $(GO/PVA)_n$  PLA 薄膜。

## 1.3 测试与表征

采用傅立叶红外光谱仪,测定氧化石墨烯的红外吸收曲线。采用原子力显微镜用来观察 GO 形貌特征和薄膜表面的粗糙度。采用透射式电子显微镜观察 GO 表面并拍摄样品图像。采用视频接触角张力仪,测试薄膜表面接触角。采用紫外分光光度计来跟踪自组装过程。

氧气阻隔性能实验参照国标 GB/T1038—2000,使用的仪器为气体渗透仪,在  $(23 \pm 0.2)$  °C、50%RH 和纯度为 99.99% 的氧气条件下进行测试,气体透过系数按式(1)进行计算:

$$P_g = \frac{\Delta p}{\Delta t} \times \frac{V}{S} \times \frac{T_0}{P_0 T} \times \frac{D}{(P_1 - P_2)} \\ = 1.1574 \times 10^{-9} Q_g \times D \quad (1)$$

式中: $P_g$  为薄膜的气体透过系数,  $cm^3 \cdot cm / (cm^2 \cdot s \cdot Pa)$ ;  $Q_g$  为薄膜的气体透过量,  $cm^3 / m^2 \cdot d \cdot Pa$ ;  $\Delta p / \Delta t$  为稳定状态的气体压强变化的平均值,  $Pa/h$ ;  $V$  为测试腔体积,  $cm^3$ ;  $S$  为薄膜的面积,  $m^2$ ;  $T$  为实验温度,  $K$ ;  $D$  为薄膜的厚度,  $cm$ ;  $p_1 - p_2$  为薄膜两边的压差,  $Pa$ ;  $T_0$ 、 $p_0$  分别为标准温度 (273.15 K)、压力 ( $1.0133 \times 10^5 Pa$ )。

水汽阻隔性能实验参照国标 GB1037—1988,使用的仪器为透湿性测试仪,在  $(38 \pm 2)$  °C 和  $(90 \pm 3)$  %RH 条件下进行测试,水汽透过系数按式(2)进行计算:

$$WVP = \frac{\Delta m \cdot d}{A \cdot t \cdot \Delta p} \\ = 1.157 \times 10^{-9} \times \frac{WVT \cdot d}{\Delta p} \quad (2)$$

式中: $WVP$  为水汽透过系数,  $g \cdot cm / cm^2 \cdot s \cdot Pa$ ;  $WVT$  为薄膜的水汽透过量,  $g / m^2 \cdot 24h$ ;  $t$  为两次重量测试的时间差,  $h$ ;  $\Delta m$  为  $t$  时间质量变化量,  $g$ ;  $A$  为薄膜的面积,  $m^2$ ;  $d$  为薄膜的厚度,  $cm$ ;  $\Delta p$  为薄膜两侧的压强差,  $Pa$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化石墨烯表征分析

图1为GO和EG的红外谱图,从中可以看出GO在 $3400\text{ cm}^{-1}$ 左右出现由羟基(O—H)收缩振动产生的吸收峰,此吸收峰宽且高是因为制得GO的固体试样易受潮,实验易受到空气中水分的影响。另外醛羰基C=O的伸缩振动、羧酸根—COO—的伸缩和C—O伸缩振动分别对应的特征峰: $1722\text{ cm}^{-1}$ 、 $1604\text{ cm}^{-1}$ 和 $1050\text{ cm}^{-1}$ ,说明GO表面含有大量的含氧基团。

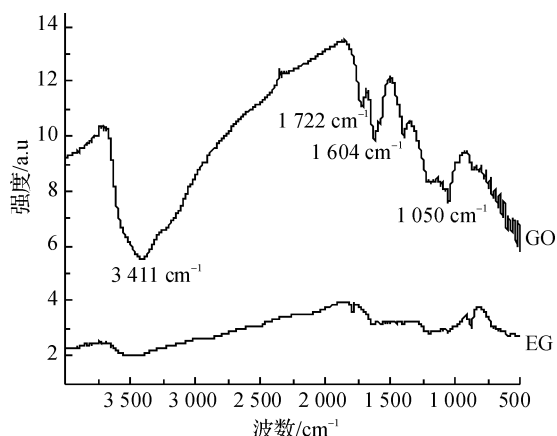


图1 GO和EG的FT-IR谱图

图2为GO的AFM和TEM图,图2(a)AFM图中可以看到GO片大小不一,大小在几十纳米至几微米范围内的片层均能观察到;从图2(b)TEM图中能明显看到GO的片层结构,同时还能观察到片层上的褶皱,表现出GO纳米片的典型特征<sup>[22]</sup>。

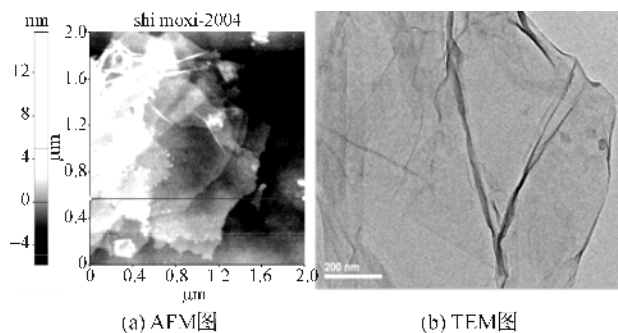


图2 GO的AFM和TEM图

### 2.2 (GO/PVA)<sub>n</sub>PLA薄膜组装表征

图3为接触角随着GO和PVA交替组装层数的变化,组装PLA薄膜表面接触角的变化情况。除

了0为PLA纯膜外,奇数层和偶数层分别是以GO和PVA作为最外层的组装PLA薄膜。根据文献<sup>[23]</sup>可知:GO的接触角比PVA的接触角大,因此表面以GO和PVA为最外层的组装PLA薄膜接触角的交替变化表明,GO和PVA在PLA薄膜上成功实现层层自组装。

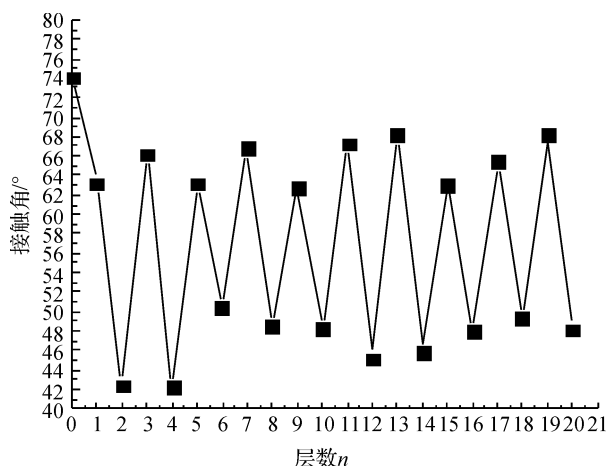


图3 接触角随着GO和PVA交替组装层数变化图

图4为薄膜一侧组装层数为0—10层表面AFM图,通过Nano Scope Analysis软件对AFM进行分析,测出薄膜的粗糙度,如图5所示,其中0层为PLA原膜的AFM图,奇数层表示最外层为GO的粗糙度,偶数层表示最外层为PVA的粗糙度。从图中可以看出表面粗糙度随着层数的增加出现锯齿状的规律变化,出现这种现象,可能原因是GO为无机纳米片层结构,而PVA为高分子材料,与PVA分子链比,GO具有较大的比表面积,PVA和GO就好比“泥”和“砖”<sup>[24]</sup>。因此,GO组装在最外层时,在表面容易形成一些孔洞,使得表面粗糙,当组装PVA时,PVA可以嵌在GO片层空隙中或者GO内部,填补表面的一些空洞,使得表面平滑,表面粗糙度变小;从图中可以看出随着组装层数的增加粗糙度变化趋缓,出现这一现象的原因,可能是因为随着组装层数的增加薄膜表面的PVA量也随之增加,使得GO表面的含氧基团能够更好的与PVA分子链上的羟基形成氢键吸附很好的沉积在薄膜表面,减少了薄膜表面孔洞的形成。所以通过粗糙度的变化,证实了GO和PVA在PLA薄膜上成功实现层层自组装。



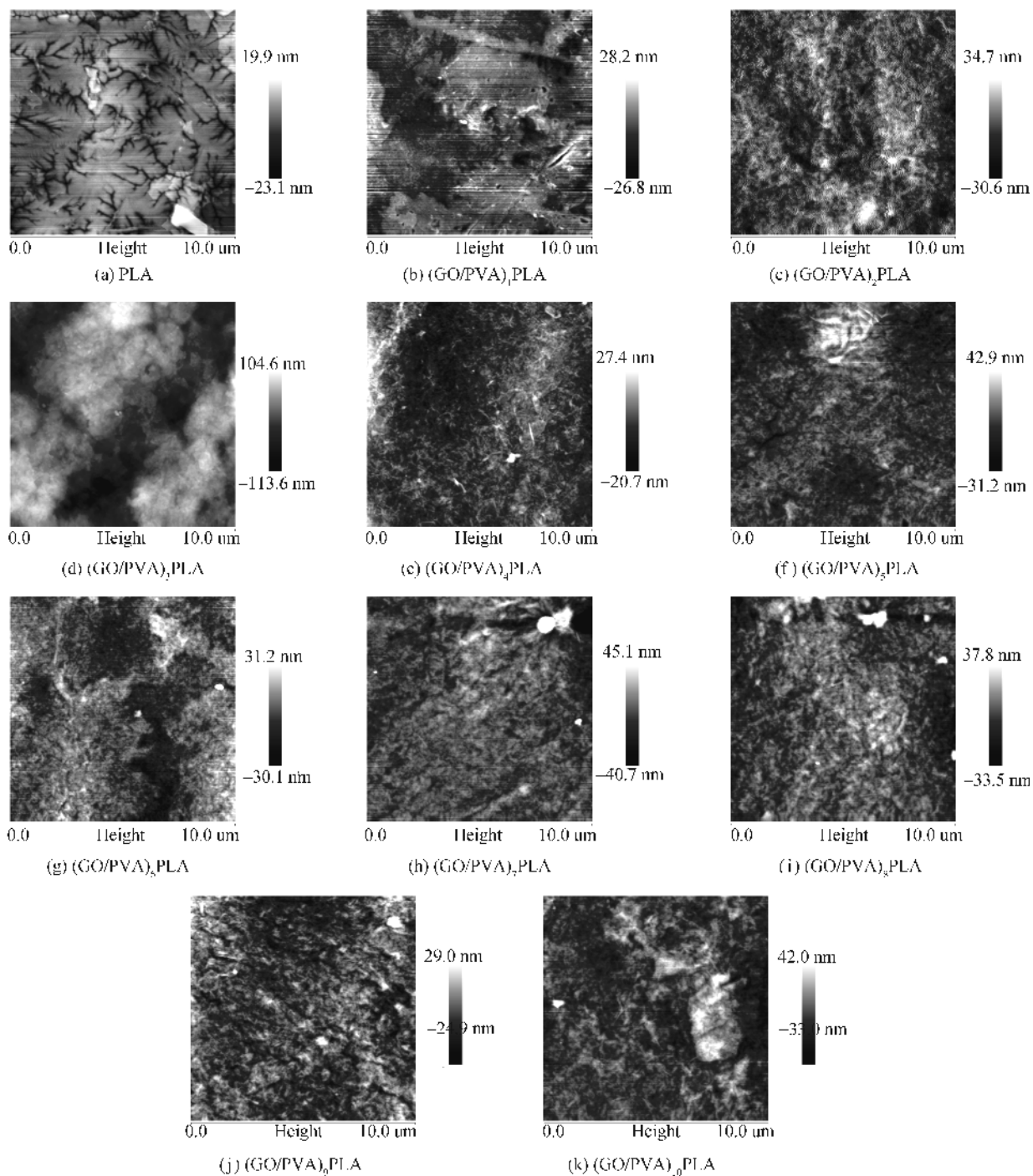


图4 薄膜一侧组装层数为0—10层表面 AFM图

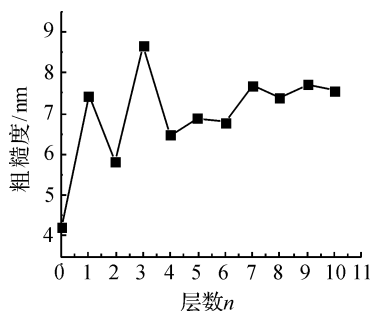


图5 薄膜表面粗糙度随层数变化

对 GO 与 PVA 的层层自组装过程利用紫外光谱进行跟踪,图 6 结果表明在组装过程中随着 GO 含量的增加其紫外吸收均匀地增长,自下而上为 2 到 20 层结构。从图中可以观察到,复合膜在波数 231 nm 下的吸收强度最大,对应于 C—C 键的  $\pi-\pi^*$  吸收,300 nm 处出现了一个较小的肩峰,对应于 C=O 键的  $n\rightarrow\pi^*$  吸收,这是 GO 的紫外特征吸收峰。图 7 为不同层数 (GO/PVA)<sub>n</sub>PLA 薄膜在 231 nm 处吸收强度的关系曲

线,基本保持良好的线性关系,即每个双层组装(GO/PVA)结构单元是相同的,这进一步证明,GO和PVA在PLA薄膜上成功实现层层自组装。

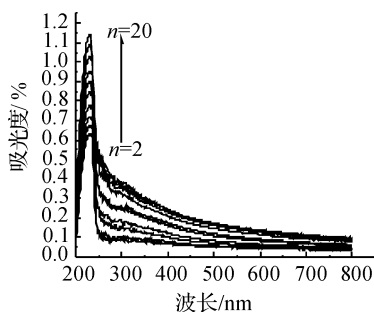


图 6 不同组装层数的薄膜紫外可见吸收光谱

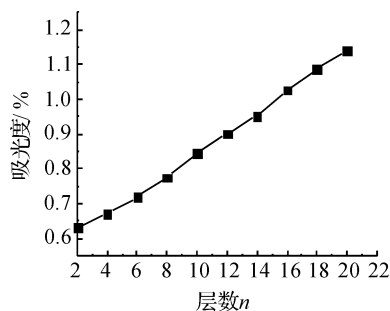


图 7 不同组装层数的薄膜在 231nm 处吸收强度

### 2.3 (GO/PVA)<sub>n</sub> PLA 薄膜阻隔性能

图 8 为组装 PLA 薄膜的氧气透过系数随层数变化图。从图中可以看出,氧气透过系数随着层数的增加而减少。因为 GO 和 PVA 都是氧气阻隔性能优良的材料,因此在 PLA 薄膜表面层层自组装 GO 和 PVA 能够起到“曲折路径”和“渗透面积减小”效应进而提高薄膜的氧气阻隔性能。图 9 为组装 PLA 薄膜的水汽透过系数随层数变化图。从图中可以看出,水汽透过系数随着层数的增加而减小,对比氧气透过系数下降速度可以看出水汽下降的比较慢,可能是因为 GO 周围及表面有很多的含氧基团的存在,使得 GO 成为亲水性材料,且 PVA 是一种强吸水性高分子材料,所以根据“溶解—扩散”理论,水汽更容易吸附并溶解在 PVA 和 GO 组成的多层结构,影响了组装 PLA 薄膜的水汽阻隔性能的提高。因此,组装 PLA 薄膜的水汽阻隔性能随着层数的增加而提高,但提高程度没有氧气阻隔性能那么明显。

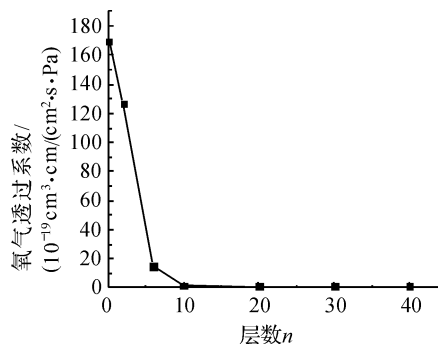


图 8 组装 PLA 薄膜的氧气透过系数随层数变化

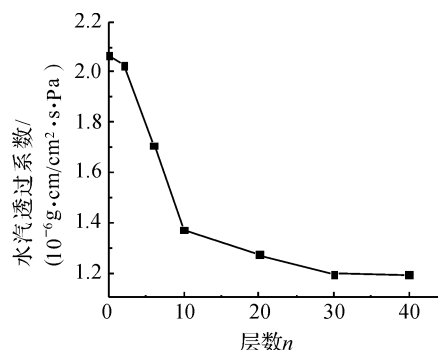


图 9 组装 PLA 薄膜的水汽透过系数随层数变化

## 3 结 论

通过改进 Hummers 法制备 GO,利用 FT-IR、AFM 和 TEM 等方法对 GO 进行了表征分析。通过层层自组装的方法将 GO 和 PVA 组装在 PLA 薄膜表面,接触角测试显示奇数沉积层比偶数层的接触角低,接触角的交替变化表明 GO 与 PVA 在 PLA 薄膜上实现了层层自组装。AFM 测试显示随着组装层数的增加薄膜表面粗糙度出现锯齿状的规律变化,也证明了 GO 和 PVA 在 PLA 薄膜上成功实现层层自组装。对 GO 与 PVA 的组装过程利用紫外光谱进行跟踪,发现每个双层组装(GO/PVA)结构单元是相同的,表明整个层层自组装过程是连续均匀的,说明实现了 GO 和 PVA 在 PLA 薄膜上的层层自组装。组装 PLA 薄膜氧气阻隔性能和水汽阻隔性能测试结果表明:组装 PLA 薄膜的氧气阻隔性能提高较大,水汽阻隔性能也得到了提高。

### 参考文献:

- [1] KRICHELDORF H R. Synthesis and application of polylactides[J]. Chemosphere, 2001, 43(1): 49-54.
- [2] DRIES KENS M, PEELERS R, MULLENS J, et al.

- On the use of PLA cellulose Nano whiskers to enhance the barrier properties of polylactic acid[J]. *Polym Phys*, 2009, 47: 2247-2258.
- [3] MARY Z, RICHARD A. The effect of heat treatment on water sorption in polylactide and polylactide composites via changes in glass-transition temperature and crystallization kinetics[J]. *Cellulose*, 2010, 17: 987-1004.
- [4] RAFAEL A, BRUCE H, SUSAN S. An overview of polylactides as packaging materials[J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004(4): 835-864.
- [5] JACOBSEN S, DEGEE P, FRITZ H G. Polylactide (PLA): a new way of production[J]. *Polym Eng Sci*, 1999, 39(7): 1311-1319.
- [6] KIM B S, PARK S W, HAMMOND P T. Hydrogen-bonding layer-by-layer-assembled biodegradable polymeric micelles as drug delivery vehicles from surfaces[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 386-392.
- [7] VLADIMIR A, EUGENIA K. A multilayer of a globular protein and a weak polyacid [J]. Role of polyacid ionization in growth and decomposition in salt solutions *Bio macromolecules*, 2005, 6(3): 1782-1788.
- [8] TIAN Y, HE Q, TAO C, LI J. Fabrication of fluorescent nanotubes based on layer-by-layer assembly via covalent bond *Langmuir*[J]. 2006, 22(1): 360-362.
- [9] LI H, WANG Z, KAN X, et al. The Vander Waals epitaxial of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  on the vicinal Si surface; an approach for preparing high-quality thin films of a topological insulator[J]. *New Journal of Physics*, 2010, 2(10): 30-38.
- [10] DECHERD G. Nano assemblies: Toward layered polymeric multi composites [J]. *Science*, 1997, 227: 1232.
- [11] KIM B S, PARK S W, HAMMOND P T. Hydrogen-bonding layer-by-layer-assembled biodegradable polymeric micelles as drug delivery vehicles from surfaces[J]. *ACS Nano*, 2008, 2(2): 386-392.
- [12] GUZMAN E, CAVALLA J A, CHULA-JORDAN R, et al. pH-induced changes in the fabrication of multilayers of poly ( acrylic acid ) and chitosan: Fabrication, properties and tests as a drug storage and delivery system [J]. *Langmuir*, 2011, 27 ( 11 ): 6836-6845.
- [13] PODSIADLO P, SHIM B S, KOTOV N A. Polymer/ clay and polymer/carbon nanotube hybrid organic-inorganic multilayered composites made by sequential layering of nanometer scale films [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009, 253(23): 2835-2851.
- [14] ZHU H, JI J, TAN Q, et al. Surface engineering of poly ( DL-lactide ) via electrostatic self-assembly of extracellular matrix-like molecules [ J ]. *Bio macromolecules*, 2003, 4(2): 378-386.
- [15] STANKOVICH S, PINNER R D, NGUYEN S B T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanine-treated graphene oxide Nano PLA telets[J]. *Carbon*, 2006, 44 (15): 3342-3347.
- [16] BUNCH J S, VERB RIDGE S, ALDEN J S, et al. Impermeable atomic membranes from Graphene sheets [J]. *Nano Let*, 2008, 8(8): 2458-2462.
- [17] WU X, ZENG X. C. Periodic Graphene Nano buds [J]. *NANO LETTERS*, 2009, 1: 250-256.
- [18] 李勃天, 唐黎明, 邱义鹏, 等. 具有四重氢键识别基元超支化聚合物的特殊流变行为[J]. *高分子学报*, 2009, 7 (6): 581-585.
- [19] BAI H, LI C, WANG X L, et al. A ph-sensitive graphene oxide composite hydrogel [J]. *The Royal Society of Chemistry*, 2010, 46, 2376-2378.
- [20] 黄华. 基于氧化石墨烯的自组装材料的制备与表征 [D]. 武汉: 武汉理工大学, 2011.
- [21] 吴玲玲. 氧化石墨烯表面改性聚乳酸薄膜的制备与性能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2014.
- [22] WANG G X, WANG B, PARK J, et al. Synthesis of enhanced hydrophilic and hydrophobic graphene oxide nanosheets by a solvothermal method [J]. *Carbon*, 2009, 47(1): 68-72.
- [23] JAVAD R, XI M, ABHAY V, et al. Wetting transparency of graphene[J]. *Nature Materials*, 2012, 11(2): 217-222.
- [24] PING T, CALE R, MAUPIN P, et al. Influence of polymer inters diffusion and clay concentration on gas barrier of polyelectrolyte/clay Nano brick wall quadlayerassemblie [J]. *Elsevier B V*, 2013, 14(10): 46-53.

## Improving Barrier Properties of PLA Film by Layer-by-Layer Self-assembly of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol

ZHOU Ying, WANG Jiajun, ZOU Yuanhu, ZHOU Lingqing

(College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Graphene oxide (GO) was prepared by modified Hummers method. A multilayer GO/PVA structure on the polylactic acid (PLA) film were prepared by layer-by-layer self-assembly method with the GO and polyvinyl alcohol (PVA). (GO/PVA)<sub>n</sub>PLA film was characterized by contact angle test and atomic force microscope (AFM). UV spectrum was applied to track layer-by-layer self-assembly process of PLA film, and oxygen barrier properties and moisture barrier properties of assembled PLA film were tested and analyzed. The results demonstrate GO and PVA achieve layer-by-layer self-assembly on the surface of PLA film; oxygen barrier properties of assembled PLA film improve greatly, and moisture barrier properties also improve.

**Key words:** graphene oxide; polyvinyl alcohol; layer-by-layer self-assembly; polylactic acid; barrier properties

(责任编辑:唐志荣)