

氧化石墨烯在提高包装材料阻隔性能方面的应用

徐岩岩¹ 黎佩珊¹ 张永红¹ 王禹舟¹ 孙海翔² 杨 麟^{1*}

(1.广州特种承压设备检测研究院,广州 510100;2.中国石油大学(华东),青岛 266580)

摘 要 高分子材料由于耗能低、成本低和加工性好的优点在包装材料领域得到越来越多的关注,但高分子材料的气体阻隔性能不够理想,极大限制了其在包装行业的应用。氧化石墨烯由于具有良好的阻隔性能而在改善高分子包装材料气体阻隔性能方面得到广泛应用。介绍了氧化石墨烯/高分子材料用于气体阻隔膜的制备方法:混合法、喷涂法和层层自组合法,并指出 3 种方法的优缺点。还对氧化石墨烯在改善高分子包装材料的气体阻隔性能方面的发展前景做了展望,并提出提高氧化石墨烯的剥离程度和控制其在膜中的取向是提高高分子材料阻隔性能的关键。

关键词 氧化石墨烯,气体阻隔,混合法,喷涂法,层层自组合法

Application of GO in improving gas barrier property of packaging material

Xu Yanyan¹ Li Peishan¹ Zhang Yonghong¹ Wang Yuzhou¹ Sun Haixiang² Yang Lin¹

(1.Guangzhou Special Pressure Equipment Inspection and Research Institute,Guangzhou 510100;
2.China University of Petroleum (East China),Qingdao 266580)

Abstract Polymer materials were more and more widely used in packaging industry because of its low energy consumption,low cost and good processability.However,the gas barrier performance of polymer materials is not ideal,which greatly limits the application of polymer materials.Graphene oxide(GO)has been widely used in improving the gas barrier performance of polymer packaging material due to its good barrier performance.The preparation of graphene oxide in improving gas barrier of polymer materials in recent years and the advantages and disadvantages of each method were focused.The preparation methods of graphene/polymer composite materials in the field of gas barrier mainly included mixing method,spray-coating method and layer-by-layer assembly method.Furthermore,the current challenges and future research directions were also presented in terms of the application of graphene oxide in improving polymer packaging material.It was pointed out that increasing the exfoliation degree of graphene oxide and controlling its orientation in the film was the key to improve the barrier performance.

Key words graphene oxide, gas barrier performance, mixing method, spray-coating method, layer-by-layer assembly method

随着人类生活水平的提高,人们对包装材料的要求也越来越高,高分子材料在包装材料中所占的比重越来越大。与传统的木质材料、玻璃材料、陶瓷材料和金属材料相比,高分子材料具有耗能低、成本低和加工性好的优点,并且在储存易腐蚀产品方面具有不可取代的优势。然而,高分子材料的气体阻隔性能并不理想,这使得高分子材料在使用过程中受到很大限制,因为阻隔性好的包装材料,可以有效的将氧气、水蒸汽等阻挡在包装物之外,起到延长被包装物的保质期、保证被包装物不会因为外界环

境而变质的作用。

这就决定了提高高分子材料的气体阻隔性能对于工业发展具有非常重要的意义。人们试图通过将聚合物和少量的层状纳米材料复合来提高聚合物的气体阻隔性能^[1],同时保持了聚合物本身的加工性能。在众多的层状纳米材料中,剥离的黏土纳米片由于具有较高的径厚比,且本身不透气,可为气体分子在聚合物基质中的扩散创造曲折的路径,因此能够很大程度提高母体聚合物的气体阻隔性能,在过去的十几年得到了广泛研究^[2-3]。然而,由于黏土不

基金项目:广东省质量技术监督局科技项目(2018PT08)

作者简介:徐岩岩(1991-),女,硕士研究生,初级工程师,主要研究方向为石墨烯气体阻隔膜。

联系人:杨麟(1962-),男,教授级高级工程师。

易在溶剂中分散,并且其制备过程中不容易完全剥离导致其径厚比依然较小,限制了其在聚合物纳米复合材料中的应用^[4]。

自2004年,安德烈·盖姆利用特殊胶带剥离得到石墨烯^[5]之后,其优良的电学性能^[6]、机械性能^[7]以及超薄($<1\text{nm}$)完美的二维结构^[8]引起了人们极大的兴趣。同时,其片状结构的阻隔性也引起了人们的关注,研究表明,即使最小的He也无法通过单层石墨烯^[9],证明了石墨烯具有极好的气体阻隔性能。然而,合成大面积、结构完整的单层石墨烯是十分困难的。虽然采用机械剥离法^[10]、化学气相沉积法^[11]和取向生长法^[12]都可以制备出高质量的石墨烯^[13],但这些方法各有一些技术的局限性,限制了石墨烯的大规模生产及应用。同时,石墨烯自身的基团较少,与大多数聚合物的相容性较差,不易形成均匀的复合材料^[14]。

而石墨烯的制备原料石墨的化学氧化过程易于大规模操作,且由氧化石墨经机械剥离、超声剥离制得的氧化石墨烯(GO)单层薄片与石墨烯具有相似的结构,都是二维片状结构,几何尺寸也相近,且具有较大的径厚比^[15]。所不同的是,GO表面存在较多的含氧基团: $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{OOH}$ 、 $\text{C}-\text{OH}$ 等,这使得GO表面存在一定的缺陷。但实验证明,GO对小分子仍具有良好的阻隔性(可以很好地阻隔He原子)。并且,GO表面的含氧官能团可以使其与许多物质通过离子键、氢键吸附在表面,使GO很容易与其他聚合物基体复合制备气体阻隔膜材料,这使得GO在气体阻隔方面具有很大的潜力。

笔者总结了GO及其改性产物与在改善聚合物包装材料气体阻隔性能的方法,主要有混合法、喷涂法和层层自组装法(LBL)。

1 主要方法

1.1 混合法

混合法就是将GO及其改性产物均匀地分散于聚合物基质中来制备混合基质膜的过程,具有操作简便、成本低廉以及能够集有机聚合物和无机填充物的优势于一身的优点^[16]。

通过混合法向聚合物中添加层状的GO及其改性产物之后,由于GO及其改性产物对气体具有阻隔作用,所以气体只能从片层边缘或缺陷处通过,这就延长了气体分子的扩散路径,从而增强了混合基质膜的气体阻隔性能^[17-18]。图1为Nielsen提出的聚合物中纳米片规则排列时的气体扩散模型^[19]。

由图可见,与其他层状纳米材料相比,GO及其改性产物纳米片的大的径厚比可以更有效地延长气体分子在混合基质膜中弯曲绕行扩散路径。

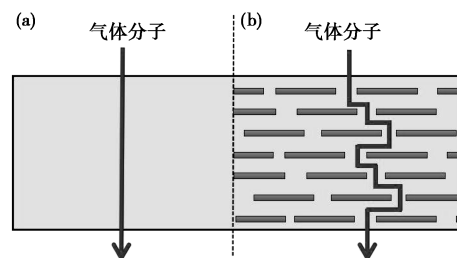


图1 Nielsen气体扩散模型图

[(a)聚合物基质中气体分子的扩散路径;
(b)添加层状GO后气体分子的扩散路径]

Gavagni等^[20]分别将GO和还原氧化石墨烯(rGO)与聚氨酯(PU)通过混合法制备气体阻隔混合基质膜,结果显示,与纯PU相比,其He和O₂的渗透性分别减小了80%和90%。Shim等^[21]通过混合法制备功能化GO(fGO)/PET混合基质膜,当fGO的掺杂量为1%(wt,质量分数,下同)时,相对于纯聚酯(PET)膜,其O₂渗透系数减小85%。

然而,GO片层在聚合物基质中的排列并不会像图1(b)那样水平定向堆叠,图2为假设的混合基质膜的3种内部结构类型。图2(a)为GO在聚合物中的理想堆叠状态,在此状态下可使气体的弯曲绕行路径最大,可最有效地降低气体在纳米材料中

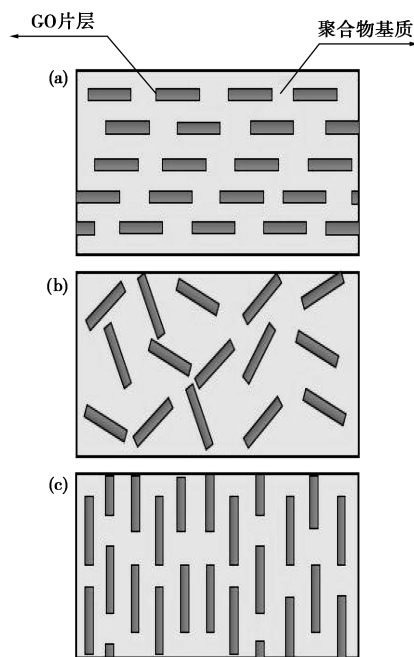


图2 GO在聚合物中的堆叠状态示意图

[(a) $S=1$;(b) $S=0$;(c) $S=-1/2$]

的渗透速率。但是在聚合物基质中,很难保证所有的 GO 片层都能定向堆叠,GO 具有自堆积的倾向。当 GO 的堆积程度增大时,混合基质膜内的气体弯曲绕行路径就会缩短,其阻隔性能就会相对变差。另外,GO 片层的剥离程度及与聚合物的兼容性也会影响膜的气体阻隔性能。

Joshi 等^[14]总结了影响混合基质膜的气体阻隔性能的因素:(1)GO 及其改性产物纳米片的径厚比;(2)纳米片高度的剥离程度;(3)纳米片在聚合物基质中的分散性;(4)纳米片在聚合物基质中的定向堆叠程度。如果这些问题可以得到合理有效地解决,就有望通过简易、低成本的工艺过程获得高阻隔性能的聚合物纳米复合薄膜。

涂层法可以有效地解决混合基质膜存在的一系列问题。此方法是使 GO 纳米片在聚合物表面形成一层均匀的涂层,而不是毫无规律地分散在聚合物基质中,这种方法可以最大程度地发挥 GO 固有的阻塞效应。相比于混合法,涂层法的优点:(1)没有将 GO 和聚合物基质充分混合的过程,降低了制膜难度;(2)不会改变聚合物本身的机械性能;(3)可以根据需要,通过增加涂层的层数来满足实际对气体阻隔性能的要求。

1.2 喷涂法

喷涂法是一种通过喷枪等工具,将溶液分散成细小的雾滴,然后均匀地施涂于被涂物表面的制膜方法。其优点是易于操作、便于控制厚度,被广泛应用于多层膜的制备^[22]。

Layek 等^[23]采用真空抽滤和混合法制备 GO 和聚乙烯醇(PVA)混合溶液,并利用喷枪将混合溶液喷涂于 PET 支撑底膜上制备气体阻隔膜。广角 X 射线散射结果显示,与 GO 相比,GO/PVA 的特征峰向低角度移动,证明 PVA 与 GO 结合在一起而不是简单的混合。

Bandyopadhyay 等^[24]将 PU 和经过处理的 GO 在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中混合制备不同比例的混合溶液,并用喷枪喷涂在改性尼龙底膜上制备复合气体阻隔膜,结果显示相比于纯尼龙膜,喷涂法制备的复合膜的 H_2 阻隔性能大幅度提高。

1.3 层层自组装法

层层自组装法是一种通过静电力、氢键结合力、范德华力等作用力在纳米尺寸上有效控制多层结构的薄膜制备及改性技术^[25]。

1996 年,Kotov 等^[26]首次将石墨烯用于层层自组装,随后,Kovtyukhova 等^[27]将 GO 与阳离子聚

合物进行了层层自组装。GO 表面含有的羧基使其在水溶液中带有负电荷,是利用层层自组装法制备多层膜比较好的部件。它可以像砖一样一层一层地排列,而阳离子聚电解质则充当“水泥”的作用,与 GO 一起在基底上形成“纳米砖墙”气体阻隔膜。Liu 等^[28]将经过聚乙烯亚胺(PEI)和表面改性的 rGO 分别通过静电力和氢键层层自组装法沉积在经 PEI 改性的 PET 薄膜表面,自组装层数为 24 时,相比于未经自组装的 PET 膜,其 H_2 透过率分别下降了 38 倍和 4.8 倍。Noh 等^[29]采用自旋辅助的层层自组装法制备 GO/PU/PET 多层膜,并用阴离子 PU(A-PU)作为空间填充剂以减少 GO 片层之间的空隙。结果表明,当自组装层数为 60 层时,相比于纯 PET 膜, O_2 透过率减小 80%。

综上,喷涂法和层层自组装法可以有效解决 GO 的定向堆叠问题,使聚合物的气体阻隔性能得到大幅度提高,但涂层法的层数较多,耗时较长,限制了其大规模生产。如果能够通过提高 GO 的剥离程度,增大其径厚比或借助电场或磁场提高 GO 的取向性,在较少层数下即可得到高阻隔性能的高分子膜材料,则有望实现高分子气体阻隔膜的工业化生产。

2 小结与展望

GO 因其良好的阻隔性能及丰富的含氧官能团使其在提高高分子包装材料的气体阻隔方面得到了广泛应用。简要介绍了 GO 在提高高分子包装材料的气体阻隔性能的方法:混合法、喷涂法和层层自组装法。

混合法操作简便、成本低廉且能够集有机聚合物和无机填充物的优势于一身,但是 GO 纳米片在聚合物基质容易发生团聚,在膜内形成局部缺陷,且纳米片的加入还会改变聚合物原来的力学性质。喷涂法和层层自组装法制膜难度低、不会改变聚合物本身的力学性质,但通常需要涂几层甚至几十层才能获得良好的气体阻隔性能,制膜周期较长。尽管 GO 及其改性产物在气体阻隔方面具有广泛的应用,但为了制备性能良好的气体阻隔膜,还需要研究新的制备方法,以及对现有的方法进行改性。(1)提高 GO 及改性产物的剥离程度是提高阻隔膜的气体阻隔性能的关键;(2)借助外加电场或磁场提高制膜效率和 GO 的取向性是实现工业化生产的重要方向;(3)进一步深入 GO 的改性研究,提高其气体阻隔性能。

随着研究的逐步深入,GO/聚合物包装材料的制备方法及改性方法将陆续出现,必将使GO在分子包装材料的研究更加深入和广泛。

参考文献

- [1] Cong H L, Radosz M, Towler B F, et al. Polymer-inorganic nanocomposite membranes for gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55(3): 281-291.
- [2] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid[J]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31(10): 2493-2498.
- [3] Choudhari S K, Kariduraganavar M Y. Development of novel composite membranes using quaternized chitosan and Na⁺-MMT clay for the pervaporation dehydration of isopropanol[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 338(1): 111-120.
- [4] Nazarenko S, Meneghetti P, Julmon P, et al. Gas barrier of polystyrene montmorillonite clay nanocomposites: effect of mineral layer aggregation[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2007, 45(13): 1733-1753.
- [5] Novoselo K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films[J]. Science, 2004, 306(5696): 666-669.
- [6] 袁菁菁,董国材,刘兵.石墨烯改性富锂镍钴锰酸锂正极材料的制备及表征[J].化工新型材料, 2015, 43(10): 91-93.
- [7] 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.
- [8] Palermo V. Not a molecule, not a polymer, not a substrate... the many faces of graphene as a chemical platform[J]. Chemical Communications, 2013, 49(28): 2848-2857.
- [9] Berry V. Impermeability of graphene and its applications[J]. Carbon, 2013, 62: 1-10.
- [10] Cao M W, Wang N N, Wang L, et al. Direct exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of amphiphilic peptides[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2016(1): 1-29.
- [11] Seo H T, Lee S, Cho H, et al. Tailored CVD graphene coating as a transparent and flexible gas barrier[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 24143.
- [12] Robert M J, Brian K, Matthieu F D, et al. Direct oriented growth of armchair graphene nanoribbons on germanium[J]. Nature Communications, 2015, 6: 8006.
- [13] Paraense M O, Cunha T H R D, Ferlauto A S, et al. Monolayer and bilayer graphene on polydimethylsiloxane as a composite membrane for gas-barrier applications[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2017, 134(47): 45521-45529.
- [14] Joshi M, Adak B, Butola B S. Polyurethane nanocomposite based gas barrier films, membranes and coatings: a review on synthesis, characterization and potential applications[J]. Progress in Materials Science, 2018, 97: 230-282.
- [15] Kim H, Miura Y, Macosko C W. Graphene/polyurethane nanocomposites for improved gas barrier and electrical conductivity[J]. Chemistry of Materials, 2010, 22: 3441-3450.
- [16] Chen J T, Fu Y J, An Q F, et al. Enhancing polymer/graphene oxide gas barrier film properties by introducing new crystals[J]. Carbon, 2014, 75: 443-451.
- [17] Kaveh P, Mortezaei M, Barikani M. Low-temperature flexible polyurethane/graphene oxide nanocomposites: effect of polyols and graphene oxide on physicomechanical properties and gas permeability[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2014, 53(3): 278-289.
- [18] Xiang C, Cox P J, Kukovec A, et al. Functionalized low defect graphene nanoribbons and polyurethane composite film for improved gas barrier and mechanical performances[J]. ACS Nano, 2013, 7(11): 10380-10386.
- [19] Yoo B M, Shin H J, Yoon H W, et al. Graphene and graphene oxide and their uses in barrier polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 131(1): 39628.
- [20] Gavvani J N, Adelnia H, Gudarzi M M. Intumescent flame retardant PU/reduced graphene oxide composites with improved mechanical, thermal, and barrier properties[J]. Journal of Materials Science, 2014, 49: 243-254.
- [21] Shim S H, Kim K T, Lee J U. Facile method to functionalize graphene oxide and its application to poly(ethylene terephthalate)/graphene composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2012, 4(8): 4184-4191.
- [22] Wei W, Zhang W Q, Jiang Q, et al. Preparation of non-oxide SiC membrane for gas purification by spray coating[J]. Journal of Membrane Science, 2017, 540: 381-390.
- [23] Layek R K, Das A K, Park U M, et al. Layer-structured graphene oxide/polyvinyl alcohol nanocomposites: dramatic enhancement of hydrogen gas barrier properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2: 12158-12161.
- [24] Bandyopadhyay P, Nguyen T T, Li X, et al. Enhanced hydrogen gas barrier performance of diaminoalkane functionalized stitched graphene oxide/polyurethane composites[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 117: 101-110.
- [25] Poon Z, Chang D, Zhao X, et al. Layer-by-layer nanoparticles with a pH-sheddable layer for in vivo targeting of tumor hypoxia[J]. ACS Nano, 2011, 5(6): 4284-4292.
- [26] Kotov N A, Dékány I, Fendler J H. Ultrathin graphite oxide-polyelectrolyte composites prepared by self-assembly: transition between conductive and non-conductive states[J]. Advanced Material, 1996, 8(8): 637-641.
- [27] Kovtyukhova N I, Ollivier P J, Martin B R, et al. Layer-by-layer assembly of ultrathin composite films from micron-sized graphite oxide sheets and polycations[J]. Chemistry of Materials, 1999, 11(3): 771-778.
- [28] Liu H, Bandyopadhyay P, Kshetri T, et al. Layer-by-layer assembled polyelectrolyte-decorated graphene multilayer film for hydrogen gas barrier application[J]. Composites Part B: Engineering, 2017, 114: 339-347.
- [29] Noh M J, Oh M J, Choi J H, et al. Layer-by-layer assembled multilayers of charged polyurethane and graphene oxide platelets for flexible and stretchable gas barrier films[J]. Soft Matter, 2018, 14(32): 6708-6715.

收稿日期: 2018-10-15

修稿日期: 2019-02-13