

新材料技术

氧化石墨烯复合材料在包装领域应用的研究进展

孙玮婧, 徐淑艳, 田雯雯, 谢静怡, 武亚敏

(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 整理分析目前国内外氧化石墨烯复合材料在包装材料领域的应用与进展, 对未来的发展进行展望。**方法** 归纳整理国内外文献, 简单介绍氧化石墨烯的基本性能及制备, 氧化石墨烯复合材料的制备, 并重点整理分析氧化石墨烯复合材料在包装材料领域的应用与进展。**结果** 氧化石墨烯具有独特的二维纳米片层结构、超大的比表面积和亲水极性界面, 通过添加氧化石墨烯可明显改善复合材料的力学性能、阻隔性能、抗菌性能等。**结论** 氧化石墨烯复合材料具有阻隔性高、力学性能好等优点, 广泛应用于包装材料领域, 并且在抗菌、防腐、阻燃等包装材料领域具有良好的发展前景。

关键词: 氧化石墨烯; 复合材料; 包装材料

中图分类号: TS206 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2018)11-0121-07

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2018.11.021

Study Progress of Graphene Oxide Composites Applied in Packaging Field

SUN Wei-jing, XU Shu-yan, TIAN Wen-wen, XIE Jing-yi, WU Ya-min
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to sort out and analyze the application and progress of graphene oxide composites in the field of packaging materials at home and abroad, and forecast the future development. The literature at home and abroad was summarized. The basic properties and preparation of graphene oxide and the preparation of graphene oxide composites were briefly introduced. The application and progress of graphene oxide composites in the field of packaging materials were sorted out and analyzed emphatically. Graphene oxide possessed unique two-dimensional nano-sheet structure, super-large specific surface area and hydrophilic polar interface. The mechanical properties, barrier properties and antibacterial properties of composites could be improved remarkably by adding graphene oxide. Graphene oxide composites featured by high barrier property and good mechanical property are widely used in the field of packaging materials, and they have good prospects in the field of antibacterial, antiseptic and flame retardant packaging materials.

KEY WORDS: graphene oxide; composites; packaging materials

氧化石墨烯(GO)是石墨烯的氧化产物。石墨烯(Graphene)是一种由碳原子以 sp^2 杂化方式连接的单原子层二维原子晶体^[1], 它具有良好的力学、导电、导热性能和极大的比表面积。石墨烯经氧化后得到的GO片层结构上带有很多羧基、羟基和环氧基等含氧基团, 使得GO具有良好的分散性、亲水性、相容性等^[2-3]。将其作为纳米增强相加入聚合物中, 能够有

效改善聚合物的力学、阻隔、抗菌等性能, 并且GO丰富的含氧基团为纳米复合材料的形成提供了有利的结合点, 因此GO复合材料在生物医药、食品 and 环境保护等领域有着非常广泛的应用前景^[4]。文中将重点整理分析GO复合材料在高阻隔、高强、抗菌、防腐、阻燃等包装领域的研究进展。

收稿日期: 2018-01-17

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572017DB03); 东北林业大学大学生科研训练项目(KY2017018); 东北林业大学工程技术学院大学生创新项目

作者简介: 孙玮婧(1994—), 女, 东北林业大学硕士生, 主攻包装材料。

通信作者: 徐淑艳(1976—), 女, 博士, 东北林业大学副教授、硕导, 主要研究方向为包装材料。

1 制备方法

1.1 GO 的制备

GO的制备方法主要有Brodie法^[5]、Staudenmaire法^[6]、Hummers法^[7]及相应的改进方法。这3种方法的制备原理相同,都是将石墨经氧化剂氧化制得氧化石墨,再通过超声分散、长时间搅拌或高速离心等物理方法,将氧化石墨剥离后制得GO^[4]。

1) Brodie法。使用发烟HNO₃处理石墨,加入KClO₃作为氧化剂使石墨氧化,这是最早制备GO的方法,其缺点是会产生NO₂、ClO₂等有害气体^[5]。

2) Staudenmaire法。使用发烟HNO₃和浓H₂SO₄的混合酸处理石墨,加入氧化剂KClO₃,该方法氧化程度低,反应时间长,氧化次数多,因此会对GO的片层结构产生破坏^[8]。

3) Hummers法。采用浓H₂SO₄、NaNO₃和KMnO₄作为强氧化剂,该方法大大缩短了反应时间,并且实验的安全性得以提高,因此Hummers法是目前制备GO的最主要方法^[9]。

1.2 GO 复合材料的制备

目前GO与聚合物复合的方法主要有3种:溶液共混法、熔融共混法、原位聚合法^[10]。

1) 溶液共混法。将GO分散在合适的有机溶剂中,再加入聚合物,然后通过超声处理或剧烈搅拌使两者均匀混合,然后将溶剂去除即可得到复合材料。此方法操作简单,无需复杂装备,是目前最常用的制备方法。但该方法在制备时,一些有机溶剂会吸附在功能化氧化石墨烯层间而难以完全除去,造成复合材料性能下降^[11]。

2) 熔融共混法。将GO与聚合物加热至聚合物熔点以上,使其处于熔融状态,利用剧烈机械搅拌实现填料在基体中的均匀分散,通过共挤出和注射成型等机械法制得GO复合材料。该方法操作简单、成本低、可大规模操作,并且避免使用溶剂,更加绿色环保。但是GO在复合材料中的分散性差,复合材料的性能改善效果不明显^[10]。

3) 原位聚合法。将聚合物单体和GO均匀混合,加入适合的催化剂,并在一定条件下进行聚合反应^[12]。通过原位聚合可制得填料分散均匀、相容性好、界面结合力强的复合材料^[13]。但聚合过程中易导致体系粘度增加、聚合物相对分子质量和单分散性的变化,这对后续加工成型会产生影响^[10]。

2 GO 复合材料在包装领域的应用

2.1 高阻隔包装材料

水蒸气、氧气、二氧化碳等气体的含量对食品、

药品等内容物的品质有很大影响。GO具有独特的片层结构,可以很大程度上延长小分子的扩散路径;另外,GO中丰富的含氧基团可以提高GO与基体材料之间的界面相互作用,也可以有效改善纳米复合材料的阻隔性能。目前GO复合材料被寄希望可以用做高阻隔材料。

1) GO/PET复合材料。聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料,由于其具有无毒无味、阻隔性好等特性,被大量应用于食品包装领域^[14]。目前PET材料主要应用于碳酸饮料瓶、矿泉水瓶等聚酯瓶和包装用聚酯薄膜领域。郑兵^[15]等通过原位聚合法制备GO/PET改性树脂,发现在相同情况下,复合材料的结晶速度更快,并且球晶数目增多,尺寸减小,球晶堆砌密集,说明PET材料的阻隔性有所提高。PARK^[16]等将PEI作为还原剂和表面改性剂与石墨烯合成了rGO/PEI复合材料,并将其涂覆在PET薄膜表面,研究发现当rGO与PEI比值为1:5时,试样的氢气透过率较纯PET薄膜相比降低了95%,PET薄膜的阻隔性能显著提升。

2) GO/PVA复合材料。聚乙烯醇(PVA)作为一种可降解的绿色环保材料,具有良好的发展前景,在绿色包装材料领域有着重要的地位。刘红宇^[17]等采用溶液浇铸法制备了GO/PVA复合材料,通过测试发现GO的加入对PVA的氢气阻隔性有明显的改善,仅仅加入质量分数为0.5%的GO时,复合材料的氢气渗透速率降低了62%,当加入质量分数为2.5%的GO时,氢气渗透速率可降低87%。谢元仲^[18]通过溶液流延法制备了GO/PVA复合薄膜,发现在相对湿度50%的条件下,当GO质量分数为0.3%时,GO/PVA复合薄膜的氧气透过系数仅为纯PVA薄膜的54.77%。LAYEK^[19]等制备了GO/PVA复合材料,当加入质量分数9%GO时,GO/PVA复合材料的氢气透过率和GTR较纯PVA薄膜相比分别降低了95%和96%,PVA薄膜的氢气阻隔性得到了明显改善。

3) GO/TPU复合材料。热塑性聚氨酯(TPU)具有很多优良性能,在工业领域应用广泛。樊志敏^[20]等采用溶液成型的方法制备了GO/TPU复合材料薄膜。通过测试发现复合薄膜氧气透过率降低了75%,阻隔性能较纯TPU薄膜明显提高。Poria Kaveh^[21]等使用溶液共混法制备了GO/TPU复合材料,当加入质量分数为1%的GO时,复合材料的氢气透过率降低了80%,并且较纯TPU相比,复合材料的力学性能及结晶性能均有所改善。

2.2 高强包装材料

GO可对基体的结晶行为和基体相容性产生影响,将其作为纳米增强相加入到聚合物中可提高复合材料的力学性能,因此GO复合材料在高力学性能包装材料领域具有广泛的应用。

1) GO/PLA复合材料。聚乳酸(PLA)是以乳酸为主要原料聚合得到的聚合物,原料可以从玉米、马铃薯等可再生资源中提取,具有良好的生物相容性和生物降解性,在一次性餐具、食品包装材料等一次性用品领域具有独特的优势^[22]。甄卫军^[23]研究发现,当GO质量分数为1%时,薄膜断裂伸长率可达到200%。这是因为,少量GO的加入使得晶核增多,晶粒变小,同时,由于GO在PLA基质中形成了剥离级纳米分散效果,另外GO表面存在大量含氧基团使得PLA与GO接触表面积增加,而且被剥离的GO片层与PLA分子链段之间形成强相互作用,使得PLA与GO界面相容性增加,表现出力学性能增强。

2) GO/壳聚糖复合材料。壳聚糖具有良好的生物相容性、抑菌性和可降解性等特点,在食品保鲜膜^[24]、水处理和造纸^[25]等领域应用广泛。ZHANG^[26]等通过添加GO到壳聚糖中制备出了GO/壳聚糖层状纳米复合水凝胶薄膜。实验发现,当加入质量分数5%的GO时,复合水凝胶的拉伸强度和断裂伸长率可达到5.35 MPa和193.5%。刘莹^[27]等将GO与壳聚糖醋酸溶液进行混合后,用溶液共混法制备出GO/壳聚糖复合膜,当氧化石墨烯体积分数为60%时,复合膜的抗拉强度最高,为78.355 MPa,较壳聚糖膜抗拉强度提高38.8%。赵茜^[28]等使用溶液共混法制备GO/壳聚糖复合材料,通过实验发现加入质量分数4%的GO能够使复合材料的杨氏模量和拉伸强度分别提高123%和117%。

3) GO/EVA复合材料。EVA指的是乙烯-醋酸乙烯共聚物及其制成的橡塑发泡材料,可用于制作各种精密仪器等高档产品的缓冲防震包装内衬。并且EVA具有良好的化学稳定性、抗老化性和无毒性,在食品包装膜、冷冻食品包装冰袋领域也有所应用^[29-30]。郑玉婴^[31]等利用溶液成型的方法制得功能化氧化石墨烯纳米带(GONRs)/EVA复合材料薄膜。发现当KH-570改性的K-GONRs质量分数为1%时,复合材料薄膜的拉伸强度相比纯EVA薄膜提高了89.3%,力学性能得到明显改善。

2.3 抗菌包装材料

抗菌包装材料可以有效提高食品货架期和安全性^[32]。通过研究发现,GO中丰富的含氧基团能与细胞壁中的糖类或者蛋白质形成氢键,从而将细胞包裹起来^[8]。一方面,细菌的细胞膜因氧化应激作用而遭到破坏^[33],另一方面,氧化石墨烯可以把细菌包裹起来使其与外界环境隔离无法吸取营养,从而抑制细菌的生长^[34]。2种原因结合,从而导致细菌的死亡^[35],因此GO具有一定的抗菌作用,在抗菌材料方面有着潜在的应用价值。

通常,GO会与其他抗菌剂一起制成抗菌复合包

装材料。例如,银是一种常用的抗菌材料,具有广谱抗菌、无耐药性等特点,GO丰富的极性官能团,可以将纳米银颗粒固定在片层结构上,起到了稳定和保护作用,从而提高复合材料的抗菌性能^[8]。ZHOU^[36]等的研究发现,复合材料先通过静电作用吸附在细菌表面,然后释放出纳米银从而进入细胞内杀死细菌。秦静^[37]和Tang^[38]研究小组分别采用不同方法制备出了GO/纳米银复合材料,研究发现GO/纳米银复合材料有更加卓越的抑菌效果。例如,在大肠杆菌中加入不同材料,发现在120 min内,加入纯Ag的大肠杆菌失活率为55%左右,而加入复合材料的大肠杆菌失活率可达到80%,并且复合材料的抗菌作用是通过GO和纳米银材料的协同作用来完成的,而非GO和银颗粒抗菌作用的简单叠加。

2.4 防腐包装材料

研究发现,石墨烯优异的抗渗透性、热稳定性和化学稳定性可以有效地阻隔水和氧气等气体原子的通过^[39-40]。近年来,由于GO具有能在绝大多数极性溶剂中很好地分散、易与其他聚合物复合的优势,所以其代替石墨烯用于防腐涂料领域,能克服石墨烯易在复合物中团聚的问题^[41-42]。

1) GO/环氧树脂防腐涂料。环氧树脂是一类具有优异粘结性、防腐性,固化收缩率低的热固性树脂,广泛应用于防腐涂料的生产。XIA^[43]等使用熔融法将EPTES改性的GO加入到环氧树脂中,发现复合材料的自腐蚀电流为 6.140×10^{-9} A/cm²左右,远低于纯环氧树脂涂料,说明GO的加入改善了环氧树脂的抗腐蚀能力,减缓了涂层的老化。伍方^[44]等在防腐性能最优异的环氧树脂中加入石墨烯和GO,实验发现,环氧树脂和无机填料之间均有良好的结合面。当加入质量分数0.75%的GO时,GO/EP复合涂层与纯环氧树脂相比摩擦因数分别降低了15.6%和35.5%,磨损率分别降低了79%和67.9%。并且,加入质量分数0.5%的GO的复合材料腐蚀电流密度与纯环氧树脂相比降低了1个数量级。

2) GO/PAN防腐涂料。聚苯胺(PAN)具有原料廉价、制备方法简单、组成涂料质量轻、无污染等特点。PAN通常只能少量溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)等毒性较大的极性溶剂中^[45]。刘迅^[46]等采用液相法合成了GO/PAN复合材料,研究发现,制备出的水性复合涂层材料对铝合金材料具有良好的腐蚀防护效果,自腐蚀电流最低降至 2×10^{-7} A/cm²左右,GO的加入起到了物理隔绝作用。此外,复合涂层材料具有良好的强度、韧性和附着力等力学性能,并且具有优良的耐盐雾、光照老化等物理稳定性。MOOSS^[47]等通过实验发现,GO质量分数为1%的GO/PAN复合材料具有长期的抗腐蚀行为,其腐蚀率为 6.5×10^{-5} mm/a,

远低于纯PAN涂料。

3) GO/PVDF防腐涂料。聚偏氟乙烯(PVDF)涂料因其极佳的耐化学腐蚀性和耐渗透性、优良的热稳定性、良好的耐候性而被广泛应用于金属表面防腐^[48]。韩笑^[49]等通过超声分散和磁力搅拌法制备了PVDF和GO的复合涂料,实验表明,复合涂层的机械性能和防腐性能都随GO含量的增加呈现先增后减的趋势。当GO质量分数为0.5%时,复合涂层的防腐性能最佳,比纯聚偏氟乙烯涂层的阻抗模值高1.4个数量级。

4) GO/PU防腐涂料。Ramezanzadeh^[50]等将GO和聚酰亚胺(PI)接枝改性的PI-GO加入到聚氨酯(PU)中,制备了复合涂料,实验发现,当加入质量分数0.1%的GO与PI-GO时,复合涂层的防腐性能显著提高,并且在质量分数3.5%的NaCl溶液中浸泡30 d后,复合涂层仍然具有较好的附着力,涂层损失率为38%左右,而纯PU涂层的损失率达到了62%。费贵强^[51]等采用原位聚合法制备了GO/水性聚氨酯丙烯酸酯(WPUA)复合乳液。GO表面丰富的含氧基团与WPUA发生共价交联反应。当GO的质量分数为0.5%时,涂层的热稳定性提高了140℃,耐盐雾时间比纯WPUA延长了10 d,腐蚀电流密度减小了1个数量级。

2.5 阻燃包装材料

GO的二维片层结构能够在聚合物中层层叠加从而形成致密的物理隔绝层,提高阻燃性能。并且,在高温条件下,GO燃烧产生二氧化碳和水,并生成更加致密、连续的炭层,起到进一步阻隔的作用,从而提高复合材料的阻燃性能。

1) GO/PMB复合材料。黄萍珍^[52]等制备了GO/甲基丙烯酸甲酯—丙烯酸丁酯共聚物(PMB)复合材料,研究结果表明,GO极大地改善了体系的燃烧性能,其中加质量分数5%的GO体系的质量损失速率峰值(pk-HRR)降低了62.2%,并且体系的热稳定性得到了改善。

2) GO/HIPS复合材料。郑艳^[53]等采用有机氧化石墨烯(OGO)制备了OGO/高抗冲聚苯乙烯(HIPS)复合材料,通过实验发现,当HIPS与OGO体积比为1:10时,复合材料的热释放速率峰值可降低60%以上,质量损失速率明显降低,说明复合材料具有良好的阻燃性。

3) GO/LDH复合材料。YAN^[54]等基于仿生学的概念,利用层层组装技术(LBL)成功制备出微米级厚度类贝壳状的氧化石墨烯(GO)/层状双氢氧化物(LDH)纳米复合涂层。研究发现,复合涂层具有良好的力学性能,弹性模量和硬度分别可达18 GPa和0.68 GPa。并且这种纳米复合涂层还表现出良好的防火阻燃性,将其制备到PET上能够阻止火焰对PET衬

底的烧灼进而达到阻燃和保护PET的效果。

4) GO/PS复合材料。HAN^[55]等使用熔融共混法制备了GO/PS复合材料,结果表明,当加入质量分数5%的GO时,复合材料的热释放速率峰值(PHRR)与纯PS相比降低了近50%。BAO^[56]等使用功能化氧化石墨烯(FGO)制备了FGO/PS复合材料,并研究其对PS阻燃性的影响。实验发现,随着FGO含量的增加,PS的PHRR可降低53%,总热释放量(THR)下降近30%,复合材料的阻燃性得到改善。

3 结语

GO复合材料在包装领域具有良好的潜在应用前景,当然,通过目前的研究,发现还有许多问题有待进一步解决,因此文中最后对GO复合材料在包装领域的发展进行了展望。

1) 目前制备GO常用的方法为Hummers法以及改进Hummers法,但是这些方法得到的产物均含有大量杂质,并且使用KMnO₄, KClO₃等氧化剂会产生许多有害物质,过强的氧化性还会使石墨过度氧化,如何使用不污染环境的方法大量获得较为纯净的GO是目前急需解决的一个问题。

2) 通过研究发现,目前对GO复合材料的研究有很多,但是其实际应用还远远落后于对它的理论研究,应加强对GO的产业化研究,使得其在包装材料等领域得到更为广泛且实际的应用。

3) 由于GO具有极佳的性能,与其他材料制成GO/聚合物复合材料可以很好地改善材料的性能,所以在复合材料领域有着良好的发展前景。在包装材料领域,单一新材料的开发研究已经趋于饱和,对复合材料的研究就成为包装材料研究的当务之急,GO作为一种优良的纳米填料,在未来的研究中将发挥重要地位,GO复合材料也将成为包装材料领域的重要研究方向之一。

参考文献:

- [1] NOVOSELVO K S, GEIM A K, MOROZOV S V, et al. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films[J]. Science, 2004, 306: 666—669.
- [2] ABDULLAH S I, ANSARI M N M. Mechanical Properties of Graphene Oxide (GO)/Epoxy Composites[J]. Hbr Journal, 2015, 11(2): 151—156.
- [3] QIU L, YANG X, GOU X, et al. Dispersing Carbon Nanotubes with Graphene Oxide in Water and Synergistic Effects between Graphene Derivatives[J]. Chemistry, 2010, 16(35): 10653—10658.
- [4] 魏红敏, 田志宏. 氧化石墨烯的制备方法及应用研究进展[J]. 长江大学学报(自科版), 2015, 12(15): 58—62.

- WEI Hong-min, TIAN Zhi-hong. Research Progress of Preparation Methods and Applications of Graphene Oxide[J]. Journal of Yangtze University(Natural Science Edition), 2015, 12(15): 58—62.
- [5] BRODIE B C. On the Atomic Weight of Graphite[J]. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1859, 149(1): 249—259.
- [6] STAUDENMAIER L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure[J]. European Journal of Inorganic Chemistry, 1898, 31(2): 1481—1487.
- [7] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of Graphitic Oxide[J]. Journal of the American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [8] 钟涛, 杨娟, 周亚洲, 等. 纳米银-氧化石墨烯复合材料抗菌性能研究进展[J]. 材料导报, 2014, 28(S1): 64—66.
- ZHONG Tao, YANG Juan, ZHOU Ya-zhou, et al. Research Progress on Silver Nanoparticles-graphene Oxide Composite Materials and Their Antibacterial Activity[J]. Materials Review, 2014, 28(S1): 64—66.
- [9] CHEN Ji, LI Ying-ru, HUANG Liang, et al. High-yield Preparation of Graphene Oxide from Small Graphite Flakes via an Improved Hummers Method with a Simple Purification Process[J]. Carbon, 2015, 81: 826—834.
- [10] 赵浩然, 吕生华. 氧化石墨烯及其聚合物复合材料制备的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(03): 184—190.
- ZHAO Hao-ran, LYU Sheng-hua. Review on the Preparation of Graphene Oxide and Graphene Oxide-Polymer Composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(3): 184—190.
- [11] BARROSO B F, CERVENY S, VERDEJO R, et al. Permanent Adsorption of Organic Solvents in Graphite Oxide and Its Effect on the Thermal Exfoliation[J]. Carbon, 2010, 48(4): 1079—1087.
- [12] 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 Xiao-wen, SHI Gao-quan. Preparation and Applications of Graphene/Polymer Composite Thin Films[J]. Acta Polymerica Sinica, 2014(7): 885—895.
- [13] WANG Xin, HU Yuan, SONG Lei, et al. In Situ Polymerization of Graphene Nanosheets and Polyurethane with Enhanced Mechanical and Thermal Properties[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21: 4222—4227.
- [14] KIM N H. Cellulose/PET Humidifying Elements Having Horizontal Air and Vertical Water Channels[J]. Applied Thermal Engineering, 2018, 128: 1502—1509.
- [15] 郑兵, 邱增明, 章延举, 等. GO-PET 的结晶性能研究[J]. 聚酯工业, 2016, 29(4): 12—14.
- ZHENG Bing, QIU Zeng-ming, ZHANG Yan-ju, et al. Study on the Crystallization Properties of GO-PET[J]. Polyester Industry, 2016, 29(4): 12—14.
- [16] PARK W B, BANDYOPADHYAY P, NGUYEN T T, et al. Effect of High Molecular Weight Polyethyleneimine Functionalized Graphene Oxide Coated Polyethylene Terephthalate Film on the Hydrogen Gas Barrier Properties[J]. Composites Part B Engineering, 2016, 106: 316—323.
- [17] 刘红宇, 王红光, 刘继纯, 等. 氧化石墨烯/聚乙烯醇复合材料的制备及其阻隔性能[J]. 河南科技大学学报(自然科学版), 2017, 38(2): 95—98.
- LIU Hong-yu, WANG Hong-guang, LIU Ji-chun, et al. Preparation and Barrier Properties of Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Composites[J]. Journal of Henan University of Science and Technology(Natural Science), 2017, 38(2): 95—98.
- [18] 谢元仲. 纳米纤维素/氧化石墨烯/聚乙烯醇复合膜制备及性能[D]. 哈尔滨: 东北林业大学, 2016.
- XIE Yuan-zhong. Preparation and Properties of NCC/GO/PVA Composite Films[D]. Harbin: Northeast Forestry University, 2016.
- [19] LAYEK R K, DAS A K, MIN U P, et al. Layer-Structured Graphene Oxide/Polyvinyl Alcohol Nanocomposites: Dramatic Enhancement of Hydrogen Gas Barrier Properties[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(31): 12158—12161.
- [20] 樊志敏, 郑玉婴, 曹宁宁, 等. 氧化石墨烯纳米带/TPU 复合材料薄膜制备及性能表征[J]. 功能材料, 2015, 46(3): 3105—3109.
- FAN Zhi-min, ZHENG Yu-ying, CAO Ning-ning, et al. Preparation and Performance Characterization of Graphene Oxide Nanoribbon/TPU Composite Film[J]. Functional Materials, 2015, 46(3): 3105—3109.
- [21] KAVEH P, MORTEZAEI M, BARIKANI M, et al. Low-temperature Flexible Polyurethane/Graphene Oxide Nanocomposites: Effect of Polyols and Graphene Oxide on Physicomechanical Properties and Gas Permeability[J]. Journal of Macromolecular Science: Part D-Reviews in Polymer Processing, 2014, 53(3): 278—289.
- [22] 徐淑艳, 谢元仲, 孟令馨. 生物质基复合材料在食品包装中的应用[J]. 森林工程, 2016, 32(3): 85—89.
- XU Shu-yan, XIE Yuan-zhong, MENG Ling-xin. Application of Biomass-based Composite Materials in Food Packaging[J]. Forest Engineering, 2016, 32(3): 85—89.
- [23] 甄卫军, 王文涛, 李进. 聚乳酸/氧化石墨烯纳米复合材料的结构与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(4): 152—157.
- ZHEN Wei-jun, WANG Wen-tao, LI Jin. Structure Characterization and Properties of Polylactic Acid/Graphene Oxide Nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(4): 152—157.
- [24] VILELA C, PINTO R J B, COELHO J, et al. Bioactive Chitosan/Ellagic Acid Films with UV-light Protection for Active Food Packaging[J]. Food Hydrocolloids,

- 2017, 73: 120—128.
- [25] CRINIC G. Recent Developments in Polysaccharide Based Materials Used as Adsorbents in Waste Water Treatment[J]. *Progress in Polymer Science*, 2005, 10(1): 38—70.
- [26] ZHANG Ya-qian, ZHANG Min, JIANG Hao-yang, et al. Bio-inspired Layered Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogels with High Strength and PH-Driven Shape Memory Effect[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2017, 177: 116—125.
- [27] 刘莹, 赵杰, 王鸣, 等. 氧化石墨烯对壳聚糖/氧化石墨烯复合膜性能的影响研究[J]. *食品工业科技*, 2016, 37(14): 93—97.
- LIU Ying, ZHAO Jie, WANG Ming, et al. Impact of Graphene Oxide on Packaging Performance of Graphene Oxide/Chitosan Composite Film[J]. *Science and Technology of Food Industry*, 2016, 37(14): 93—97.
- [28] 赵茜, 邱东方, 王晓燕, 等. 壳聚糖/氧化石墨烯纳米复合材料的形态和力学性能研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(10): 1259—1263.
- ZHAO Qian, QIU Dong-fang, WANG Xiao-yan, et al. Morphology and Mechanical Properties of Chitosan/Graphene Oxide Nanocomposites[J]. *Acta Chemical Sinica*, 2011, 69(10): 1259—1263.
- [29] ALEKSANDRA W G, PIOTR K, ANDRZEJ J. Effect of the Acetate Group Content on Gas Permeation through Membranes Based on Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) and Its Blends[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 443: 227—236.
- [30] SONIA A, DASAN K P. Celluloses Microfibers (CMF)/Poly (Ethylene-co-vinyl Acetate) (EVA) Composites for Food Packaging Applications: A Study Based on Barrier and Biodegradation Behavior[J]. *Journal of Food Engineering*, 2013, 118: 78—89.
- [31] 郑玉婴. 功能化氧化石墨烯纳米带/EVA 复合材料薄膜的制备及表征[J]. *材料工程*, 2015, 43(2): 96—102.
- ZHENG Yu-ying. Preparation and Characterization of Functionalized Graphene Oxide Nanoribbon /EVA Composite Thin Films[J]. *Material Engineering*, 2015, 43(2): 96—102.
- [32] 张宁, 彭志英, 徐建祥. 抗菌食品包装研究进展[J]. *食品工业*, 2002(4): 39—41.
- ZHANG Ning, PENG Zhi-ying, XU Jian-xiang. Progress in the Research of Antimicrobial Food Packaging[J]. *The Food Industry*, 2002(4): 39—41.
- [33] ZHANG Y, ALI S F, DERVISHI E. Cytotoxicity Effects of Graphene and Single-wall Carbon Nanotubes in Neural Phaeochromocytoma-derived PC12 Cells[J]. *Acs Nano*, 2010, 6: 3181—3186.
- [34] AKHAVAN O, GHADERI E, ESFANDIAR A. Wrapping Bacteria by Graphene Nanosheets for Isolation from Environment, Reactivation by Sonication, and Inactivation by Near-Infrared Irradiation[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(19): 6279—6288.
- [35] 宋爽, 储林芳, 吕中, 等. 氧化石墨烯选择性抗菌性能研究[J]. *武汉大学学报(理学版)*, 2017, 63(4): 283—288.
- SONG Shuang, CHU Lin-fang, LYU Zhong, et al. Research on the Selective Antibacterial Activity of Graphene Oxide[J]. *Journal of Wuhan University (Science Edition)*, 2017, 63(4): 283—288.
- [36] ZHOU Ya-zhou, YANG Juan, HE Ting-ting, et al. Highly Stable and Dispersive Silver Nanoparticle-Graphene Composites by a Simple and Low-Energy-Consuming Approach and Their Antimicrobial Activity[J]. *Small*, 2013, 9(20): 3445—3454.
- [37] 秦静, 姜力文, 杨春苗, 等. 氧化石墨烯纳米银复合材料的制备及其抗菌性[J]. *环境化学*, 2016, 35(3): 445—450.
- QIN Jing, JIANG Li-wen, YANG Chun-miao, et al. Preparation of Graphene Oxide-silver Nanoparticles and Its Antibacterial Activity[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 35(3): 445—450.
- [38] TANG J, CHEN Q, XU L, et al. Graphene Oxide-silver Nanocomposite as a Highly Effective Antibacterial Agent with Species-specific Mechanisms[J]. *Acs Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(9): 3867.
- [39] BUNCH J S, VERBRIDGE S S, ALDEN J S, et al. Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets[J]. *Nano Letters*, 2008, 8(8): 2458—2462.
- [40] TOPSAKAL M, SAHIN H, CIRACI S. Graphene Coatings: An Efficient Protection from Oxidation[J]. *Physical Review B*, 2012, 85(15): 2207—2211.
- [41] SOTO-QUINTERO A, CHAVAMN J U, SILVA R C, et al. Electrospinning Smart Polymeric Inhibitor Nanocontainer System for Copper Corrosion[J]. *ECS Transactions*, 2011, 36(1): 119—127.
- [42] KIRKLAND N T, SCHILLER T, MEDHEKAR N, et al. Exploring Graphene as a Corrosion Protection Barrier[J]. *Corrosion Science*, 2012, 56(3): 1—4.
- [43] XIA W, WANG T, SONG L, et al. Graphene/Epoxy Composite Coating Damage under γ -ray Irradiation and Corrosion Protection[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2018, 33(1): 35.
- [44] 伍方. 环氧树脂—石墨烯/氧化石墨烯防腐耐磨复合涂层的界面调控及其性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015.
- WU Fang. Study on The Interface Regulation and Properties of Epoxy Resin Graphene/Graphene Oxide Anti-Wear Composite Coatings[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2015.
- [45] 李拯. 氧化石墨烯/环氧树脂复合材料的界面改性 with 性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- LI Zheng. Study on the Interfacial Modification and Properties of Graphene Oxide / Epoxy Resin Composite[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.

- [46] 刘迅, 郭方, 王山河, 等. 水性氧化石墨烯/聚苯胺复合材料制备及其防腐性能研究[J]. 人工晶体学报, 2016, 45(10): 2500—2507.
LIU Xun, GUO Fang, WANG Shan-he, et al. Synthesis and Anticorrosion of Aqueous Graphene Oxide/Polyaniline Composites[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2016, 45(10): 2500—2507.
- [47] MOOSS V A, BHOPALE A A, DESHPANDE P P, et al. Graphene Oxide-Modified Polyaniline Pigment for Epoxy Based Anti-Corrosion Coatings[J]. Chemical Papers, 2017: 1—14.
- [48] 胡杰刘, 白玲, 汪地强. 有机氟材料的结构与性能及其在涂料中的应用[J]. 高分子通报, 2003, 9(1): 63—70.
HU Jie-liu, BAI Ling, WANG Di-qiang. Structure and Properties of Organic Fluorine Material and Its Application in Coatings[J]. Polymer Bulletin, 2003, 9(1): 63—70.
- [49] 韩笑, 董玉华, 周琼. 氧化石墨烯/聚偏氟乙烯复合涂层的机械性能与防腐性研究[J]. 涂料工业, 2016, 46(5): 1—6.
HAN Xiao, DONG Yu-hua, ZHOU Qiong. Investigation of Mechanical and Anticorrosion Properties of Graphene Oxide/Polyvinylidene Fluoride Composite Coating[J]. Paint and Coating Industry, 2016, 46(5): 1—6.
- [50] RAMEZANZADEH B, GHASEMI E, MAHDAVIAN M, et al. Covalently-Grafted Graphene Oxide Nanosheets to Improve Barrier and Corrosion Protection Properties of Polyurethane Coatings[J]. Carbon, 2015, 93: 555—573.
- [51] 费贵强, 王佼, 王海花, 等. 水性聚氨酯丙烯酸酯/氧化石墨烯防腐涂层的制备与性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(4): 173—178.
FEI Gui-qiang, WANG Jiao, WANG Hai-hua, et al. Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Acrylate/Graphene Oxide Anti-Corrosion Coating[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2016, 32(4): 173—178.
- [52] 黄萍珍, 莫羨忠, 甘春芳. PMB/GO 纳米复合材料的制备及阻燃性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(12): 126—128.
HUANG Ping-zhen, MO Xian-zhong, GAN Chun-fang. Preparation and Flame Retardancy of Methyl Methacrylate-Butyl Acrylate Copolymer /Graphite Oxide Nanocomposites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(12): 126—128.
- [53] 郑艳, 张军, 高祯瑞. HIPS/OGO 复合材料阻燃性能的研究[J]. 现代塑料加工应用, 2008, 20(1): 5—7.
ZHENG Yan, ZHANG Jun, GAO Zhen-rui. Study on the Flame Retardancy of HIPS/OGO Composites[J]. Modern Plastics Processing Applications, 2008, 20(1): 5—7.
- [54] YAN You-xian, YAO Hong-bin, MAO Li-bo, et al. Micrometer-thick Graphene Oxide-layered Double Hydroxide Nacre-inspired Coatings and Their Properties[J]. Small, 2015, 12(6): 745—755.
- [55] HAN Y, WU Y, SHEN M, et al. Preparation and Properties of Polystyrene Nanocomposites with Graphite Oxide and Graphene as Flame Retardants[J]. Journal of Materials Science, 2013, 48(12): 4214—4222.
- [56] BAO C, GUO Y, YUAN B, et al. Functionalized Graphene Oxide for Fire Safety Applications of Polymers: a Combination of Condensed Phase Flame Retardant Strategies[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(43): 23057—23063.