

乙醇胺功能化石墨烯及其 PVB 复合材料的制备*

汪林峰 马文石** 肖舒文

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘要 采用乙醇胺对石墨烯进行改性,一步合成了乙醇胺功能化石墨烯(EFG),探讨了实验条件对该过程的影响.结果表明,乙醇胺在对石墨烯进行功能化的同时还能起到还原氧化石墨烯(GO)的作用,反应产物的吸光度随着乙醇胺的用量、反应温度、反应体系 pH 值和反应时间的增加而增加,而产物中 N 元素的含量则随之减小,最佳合成条件为:乙醇胺与 GO 的质量比为 4.0,反应温度 50 ℃,体系 pH 7.0,反应时间 12 h.然后分别采用溶液共混法和原位还原法,制备了两种不同的 EFG/聚乙烯醇缩丁醛(PVB)复合材料,研究了 EFG 的添加量和加入方式对 PVB 性能的影响.结果表明,EFG 的引入可以极大的提高 PVB 的导电率、紫外线屏蔽能力和力学性能,且采用原位还原法的效果更好.当 EFG 添加量为 3.0 wt% 时,复合材料的导电率较 PVB 升高了约 6~7 个数量级;当 EFG 的添加量仅为 1.0 wt% 时,复合材料对紫外线的屏蔽能力就到达了 90% 以上.

关键词 乙醇胺,功能化,石墨烯,聚乙烯醇缩丁醛,复合材料

石墨烯(graphene)是只有单层原子厚度,具有蜂窝结构的二维碳原子晶体,也是目前世界上最薄的材料^[1].石墨烯因其优异的电学性能(室温电子迁移率可达 $200000\text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{S}^{-1}$)^[2],热学性能(导热率达 $5000\text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)^[3]、机械性能(杨氏模量为 1100 GPa,断裂强度为 125 GPa)^[4],以及特殊的量子霍尔效应和量子隧道效应^[5]等,广泛应用于复合材料^[6,7].然而结构完整的石墨烯是由稳定的碳六元环组合而成的二维晶体,其表面呈惰性状态^[8,9],化学稳定性高,这使得石墨烯既不亲水也不亲油,在溶剂中分散困难,给石墨烯的进一步研究和应用带来了巨大的挑战.为了改善石墨烯的表面性能,需在其表面引入新的官能团,对其表面进行功能化改性.目前,石墨烯功能化的方法主要有共价键功能化和非共价键功能化^[10,11],氧化石墨烯表面含有大量的羧基、羟基、环氧基和羰基等活性基团,可以利用这些活性官能团的化学反应来实现对石墨烯的功能化^[12~15],非共价键功能化主要包括 π - π 功能化、离子键功能化和氢键功能化^[16~18].

聚乙烯醇缩丁醛(PVB)是一种性能优异的聚合物,具有良好的机械性能、抗老化性能、粘结性能和良好的透明度,广泛应用于安全玻璃、黏合

剂、电器材料、玻璃钢等制品^[19].将功能化石墨烯与其复合,可望获得性能更为优异的复合材料,进一步拓展其在抗紫外线涂料领域中的应用.本文采用乙醇胺作为功能化试剂,通过非常简易的方法得到了可稳定分散于多种溶剂中的功能化石墨烯,并将其与 PVB 复合制备成复合材料,探讨了功能化石墨烯的引入对复合材料电学性能、力学性能和光学性能的影响.

1 实验部分

1.1 主要原材料

天然石墨,上海胶体化工厂;PVB,上海化学试剂厂;硝酸钠,天津市福晨化学试剂厂;浓硫酸、高锰酸钾、氯化钡,广东光华化学有限公司;双氧水、乙醇胺、无水乙醇,广州化学试剂厂;浓盐酸,广州市东红化工厂;*N,N*-二甲基甲酰胺,上海润捷化学试剂有限公司;所有药品均为分析纯,可直接使用.

1.2 GO 的制备

本文采用 Hummers 法^[20]制备氧化石墨烯(GO).

1.3 乙醇胺功能化石墨烯(EFG)的制备

取 50 mg 制得的 GO 分散于 100 g 去离子水

* 2013-07-01 收稿,2013-08-09 修稿;国家自然科学基金(基金号 51072059)和广东省科技计划(项目号 2010A090200035, 2011A081301018)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:mewshma@scut.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13231

中,超声分散 30 min,然后移入 250 mL 三口烧瓶中,加入一定量的乙醇胺,在一定温度下回流反应一段时间,结束后用水和乙醇将产物洗涤数次,过滤,将滤饼在 60 ℃ 真空干燥箱中干燥 24 h,保存备用,产物记作 EFG.

1.4 EFG/PVB 复合材料的制备

溶液共混法:将干燥的 EFG 研磨并超声分散在 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中,配成一定浓度的 EFG 分散液.将 PVB 粉末溶于 DMF 中,配成一定浓度的 PVB 溶液.按照一定的比例将 EFG 分散液加入到 PVB 溶液中,超声处理 20 min,继续搅拌 3 h,再将混合液转移到聚四氟乙烯模具中,60 ℃ 真空干燥至恒重,取下复合膜,保存待用.该复合膜记作 a-EFG/PVB.

原位还原法:将一定量的 GO 分散在 PVB 的 DMF 溶液中,超声处理使其分散均匀,再将混合液移入四口烧瓶中,在 100 ℃ 下用乙醇胺还原 24 h,将产物倒入聚四氟乙烯模具中,60 ℃ 真空干燥至恒重,取下复合膜,保存待用.该复合膜记作 b-EFG/PVB.

1.5 测试与表征

FTIR 分析采用美国 Analect 公司的 RFX-65 型傅里叶变换红外光谱仪,KBr 压片制样,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次,扫描范围 $4000 \sim 400\text{ cm}^{-1}$;X-射线光电子能谱分析(XPS)采用英国 KRATOS 公司的 Axis Ultra DLD,铝靶 X 射线源,工作电压 15 kV,发射电流 10 mA,功率 150 W.所得能谱图用 XPSPEAK4.1 软件分峰,进行高斯-洛伦兹混合拟合,以 C1s 的电子结合能(284.6 eV)为参比进行校准;扫描电镜采用荷兰 FEI 公司 Nava NanoSEM430 型超高分辨率场发射电子显微镜,用导电胶将断面样品粘在样品台上,断面喷金处理后进行测试,并将不同反应条件下得到的 EFG 用扫描电镜配显微分析能谱仪 INCA X-act 测试样品中 N 的含量;力学性能测试采用美国 INSTRON 公司的 INSTRON 5565 型电子万能材料试验机,按 GB/T 582-1998 测试试样的拉伸强度和断裂伸长率,拉伸速率为 50 mm/min,样品按标准制备;紫外-可见光吸收测试采用日本 Hitachi UV3010 紫外-可见光分光光度计,波长范围 200 ~ 600 nm,以乙醇作为空白,将 EFG 分散其中,浓度为 10^{-5} mol/L ,复合材料膜厚度为 0.7 mm.电导率测定采用美国 KEITHLEY 2635A 型电阻率测试仪,利用四探针法测出试样电阻,然后由下式计

算:

$$\sigma = \frac{1}{4.532 d R}$$

其中 d 为膜的厚度(m); R 为膜的电阻(Ω); σ 为膜的电导率.

2 结果与讨论

2.1 乙醇胺功能化石墨烯的研究

2.1.1 乙醇胺功能化条件的探讨

图 1 是乙醇胺用量、反应温度、反应体系 pH 值和反应时间对产物吸光度和 N 含量的影响曲线.由图 1 可知,反应产物的吸光度随着乙醇胺的用量、反应温度、反应体系 pH 值和反应时间的增加而增加,而产物中 N 元素的含量则随之减小.综合考虑产物的吸光度和 N 元素含量,实验采取的合成条件为:乙醇胺与 GO 的质量比为 4.0,反应温度 50 ℃,反应 pH 为 7.0,反应时间为 12 h.

乙醇胺主要通过分子中的氨基和氧化石墨烯表面上的含氧基团(主要是环氧基)反应而接枝在氧化石墨烯的表面^[21,22],随着反应的继续进行,乙醇胺分子中的氨基对氧化石墨烯上含氧基团的脱除效果慢慢的显现出来,将含氧基团还原成碳碳双键,这和水合肼还原氧化石墨烯的原理相似^[21,22],随着石墨烯表面的含氧基团的慢慢消失,连接到石墨烯表面的乙醇胺数量随之减少.

氧化石墨烯表面基团的脱除属于吸热反应,故温度越高,越有利于含氧基团还原成碳碳双键,随着含氧基团的消失,以化学键和含氧基团连接的乙醇胺分子相应减少.另外,乙醇胺的还原能力随着体系碱性增强而增强^[23],所以,在酸性条件下乙醇胺更容易和氧化石墨烯表面上的环氧基团发生开环反应生成羟基和 C—O—N 结构,完成乙醇胺对氧化石墨烯的改性.随着反应时间的增加,乙醇胺对氧化石墨烯的还原程度越高,这可能是因为含氧基团的脱除和碳碳双键的恢复发生在乙醇胺接枝之后,其响应随时间逐渐增强.

2.1.2 X 射线光电子能谱(XPS)

本文对 GO、EFG 进行了 X 射线光电子能谱(XPS)分析,结果如图 2、图 3 所示.

由图 2 可以看出,GO 中的 C/O 比值远低于 EFG 中的比值,说明乙醇胺的加入脱除了大量的含氧基团,且生成了新的碳碳键.从 EFG 的 XPS 全谱图中可以发现新出现的 N1s 峰,表明氧化石墨烯表面接上了乙醇胺分子.

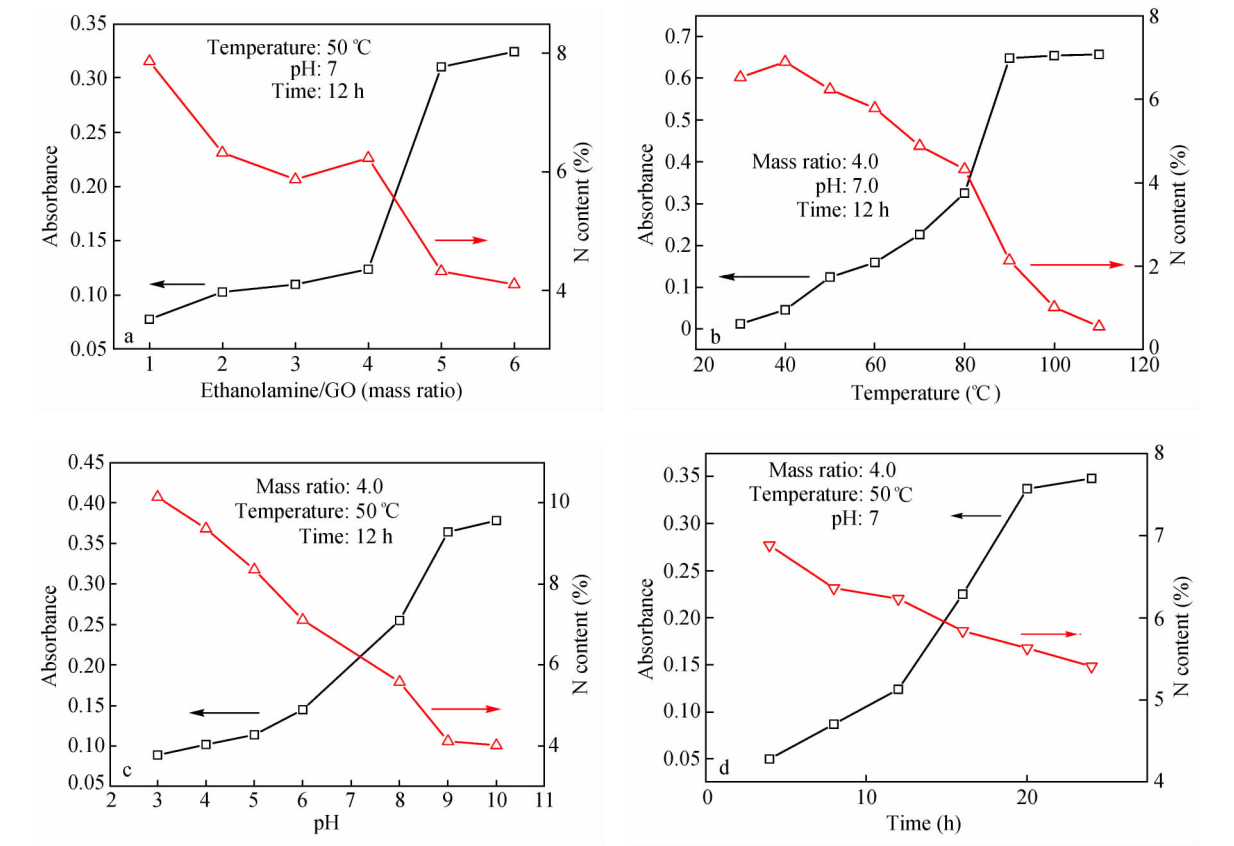


Fig. 1 The influence of (a) ethanolamine content, (b) temperature, (c) pH value and (d) time on the absorbance and N content of the products

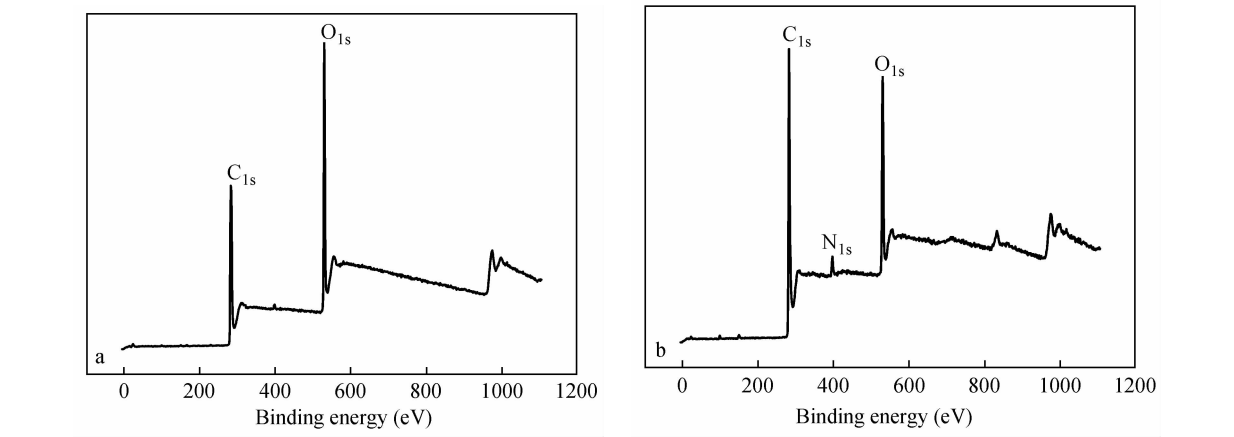


Fig. 2 The XPS spectra of (a) GO and (b) EFG

Table 1 The content of different carbon atoms in GO and EFG

Atom%	C = C	C—OH	C—N	C—O—C	C = O	O—C = O
	284.6 (eV)	285.5 (eV)	286.2 (eV)	286.6 (eV)	287.8 (eV)	289 (eV)
GO	49.8	3.8	—	40.7	4.6	1.2
EFG	69.4	17.4	3.8	6.4	0.8	2.3

从图 3 中的 GO C_{1s} 谱图可以看出 C 的结合态分别为: C = C (284.6 eV), C—OH (285.6 eV), C—O—C (环氧键) (286.8 eV), C = O (287.8 eV), O—C = O (289.0 eV)^[24], 即 GO 中

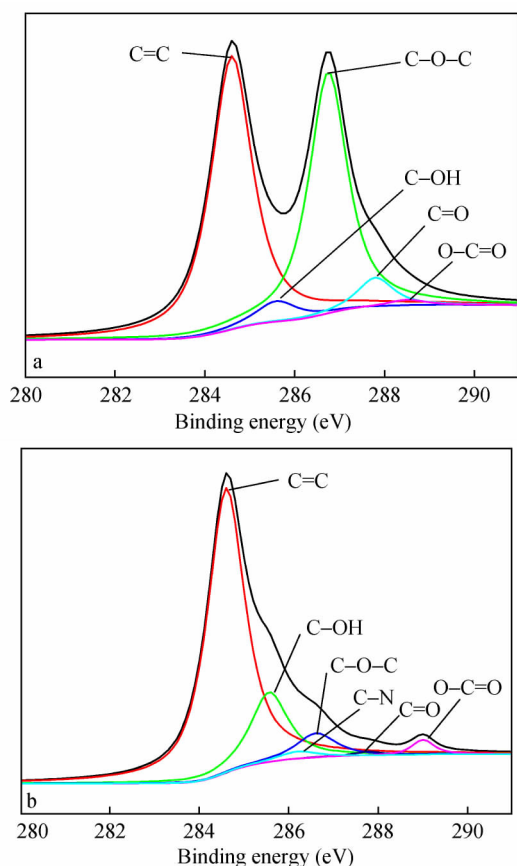


Fig. 3 The C1s XPS spectra of (a) GO and (b) EFG

除了未被氧化的碳(sp^2 碳原子)之外,还有大量的和氧原子相连的碳,而经过乙醇胺处理后,虽然这些含氧基团仍然存在,但峰的强度均有所减小,特别是 C—O—C 和 C=O 的峰强度均有明显的减小,表明在乙醇胺处理氧化石墨烯的过程中这些含氧基团参与化学反应并发生了氧原子的脱除.同时从表 1 可以看出,未被氧化的碳原子的含量从 49.8% 增加到 69.4%,证明了 GO 在脱去大量氧原子的同时,还恢复了部分碳原子的 sp^2 结构.

另外,从图 3 和表 1 中均可发现,经乙醇胺处理后的样品中出现了 C—N 基团,而且 C—OH 的含量有明显的增大,这主要是因为,乙醇胺的氨基和环氧基团发生开环反应生成了新的—OH 基.据此可知,乙醇胺在对 GO 处理的过程中发生了改性和还原两种效果.

2.1.3 功能化石墨烯的可分散性研究

图 4(A) 是 EFG 在不同的有机溶剂中超声处理后静置 10 天的数码照片.从图中可以看出,EFG 可以稳定分散在 DMF,乙醇,丙酮和四氢呋喃等有机溶剂中.为了进一步分析 EFG 在溶剂中

的分散状况,本实验将超声处理的功能化石墨烯的 DMF 分散液滴于铜网上,干燥后,用 TEM 观察其微观形态,如图 4(B) 所示.从图中可以清晰地看出,EFG 在 DMF 中呈现出完全剥离的状态,石墨烯纳米片层呈褶皱形态.

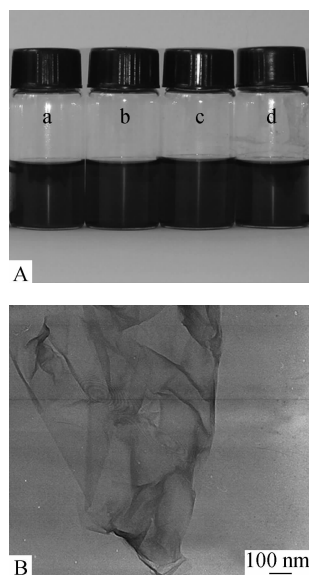


Fig. 4 (A) Suspension of EFG (concentration = 0.3 mg/mL) in various solvents: (a) EFG/DMF, (b) EFG/ethanol, (c) EFG/acetone and (d) EFG/THF; (B) TEM image of EFG

2.2 复合材料的性能分析

2.2.1 复合材料的红外光谱分析

图 5 是 PVB 及其复合材料的红外光谱图.从图中可以看出,PVB 红外光谱图上的 3431 cm^{-1} 处为 O—H 的伸缩振动吸收峰,当加入 EFG 形成复合材料后,此处的吸收峰蓝移到了 3412 cm^{-1}

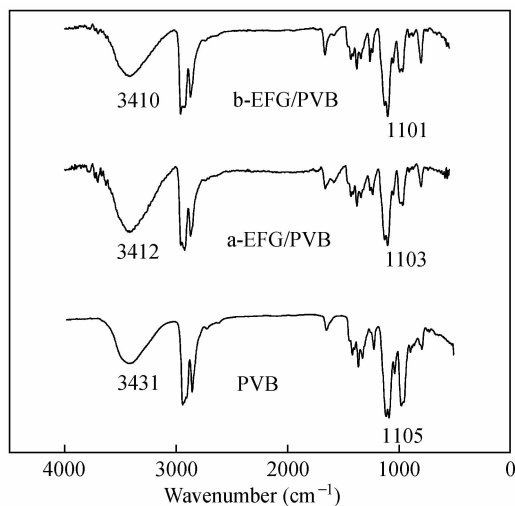


Fig. 5 The FTIR spectra of PVB, a-EFG/PVB and b-EFG/PVB

和 3410 cm^{-1} 处,表明功能化石墨烯和 PVB 基体之间形成了氢键,而在 $980\sim1105\text{ cm}^{-1}$ 之间的吸收峰的减弱,进一步显示了功能化石墨烯和 PVB 之间存在着相互作用^[25].

2.2.2 复合材料的 SEM 分析

图 6(a)、6(b)、6(c) 分别是 PVB、a-EFG/PVB 复合膜和 b-EFG/PVB 复合膜的拉伸断面的扫描电镜照片,其中在 a-EFG/PVB 和 b-EFG/PVB 中功能化石墨烯的含量均为 2.0 wt%. 从图 6 可以看出,PVB 拉伸断面较为光滑和平整,有少许的褶皱,说明 PVB 材料比较脆,韧性较低. 而 a-

EFG/PVB 的断面则有些粗糙,且可以看到翘起的片状填料分布在断面上,这是由于功能化石墨烯在后处理中发生了部分团聚,则在基体中分散时也有部分团聚. b-EFG/PVB 的拉伸断面则比较粗糙,可以看到明显的锯齿状的不规则断层,而且难以发现团聚的功能化石墨烯,说明用该方法制备的复合膜中功能化石墨烯分散比较均匀,且功能化石墨烯料和基体之间有较强的相互作用,这就导致了该复合膜的拉伸强度和断裂伸长率比较高,使得 PVB 的韧性增加.

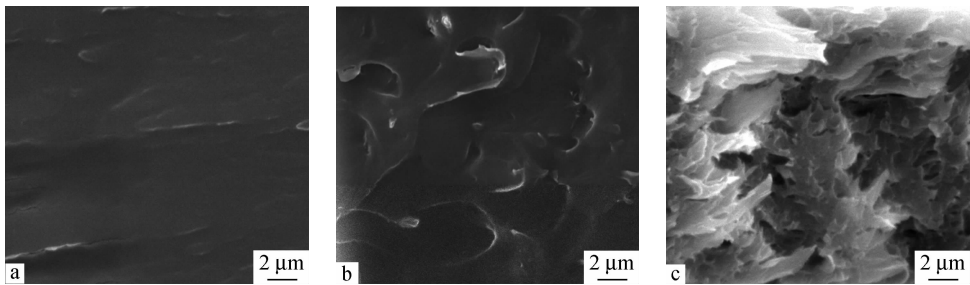


Fig. 6 The SEM images of PVB and composite material: (a) PVB, (b) a-EFG/PVB and (c) b-EFG/PVB

2.2.3 复合材料的电导率

图 7 是 EFG 的含量对复合材料 a-EFG/PVB 和 b-EFG/PVB 电导率的影响曲线. 从图 7 中可以看出,PVB 的电导率极低,仅约为 $2.2\times10^{-9}\text{ S m}^{-1}$. 随着 EFG 的加入,材料的电导率逐渐升高,当 EFG 的含量在 0.5%~1.5% 区间内,电导率上升最快. 为使材料达到某一特定的电导率值,b-EFG/PVB 所需的 EFG 添加量较少,当复合材料电导率为 10^{-4} S m^{-1} 时,a-EFG/PVB 中 EFG 的添加量为 1.4%,而 b-EFG/PVB 中 EFG 含量仅为 1.0%. 这是因为,在制备复合材料 a-EFG/PVB

时,功能化石墨烯在烘干的过程中其表面含氧的极性基团会因缩水团聚而减少,从而减弱了功能化石墨烯在基体中的再分散性;而 b-EFG/PVB 是将 GO 在 PVB 基体中改性还原得到的,该功能化的石墨烯表面的极性基团保存的比较完好,易与 PVB 分子形成相互作用,改善了石墨烯在 PVB 中的分散程度,从而更容易均匀分散形成导电网络.

2.2.4 复合材料的力学性能

从图 8 可知,复合材料 a-EFG/PVB 的拉伸强度和断裂伸长率均随着 EFG 的含量增加而降低,由原位还原法制得的复合材料 b-EFG/PVB 的拉伸强度和断裂伸长率均随着 EFG 含量的增加而提高,在 EFG 的质量分数为 4% 时达到最大,随着 EFG 的含量的继续增大材料的拉伸强度则降低. 这是因为,对于 a-EFG/PVB,制备的 EFG 经过烘干处理后,表面的极性基团数目减少,且难以研磨粉碎,虽然 EFG 和基体 PVB 之间形成了一定的氢键,但是由于氢键的数量较少,难以消除 EFG 团聚对 PVB 的影响,使得分散在基体中的 EFG 阻碍了 PVB 分子链之间的相互作用,从而导致该复合材料的拉伸强度和断裂伸长率下降. 而复合材料 b-EFG/PVB 中,EFG 具有大量的极性基团,可与 PVB 形成大量的氢键(红外谱图证实了这一

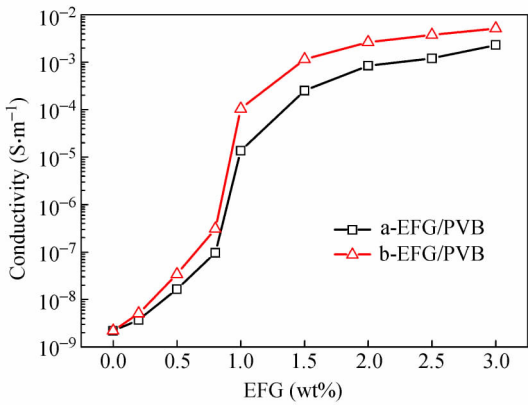


Fig. 7 The influence of EFG content on conductivity of composite material

点),使得功能化石墨烯和 PVB 有机的结合在一起,形成有效的交联作用网,在拉伸试验中起到分布载荷的作用,达到增韧的效果,降低了发生断裂的可能性,这与扫描电镜图显示复合材料的断面比较粗糙的结果相吻合,而高含量下力学性能的降低则可能是由于功能化石墨烯的含量过多,在基体中难以形成均匀的分散,出现了部分团聚现象,阻碍了 PVB 链段的运动导致的.

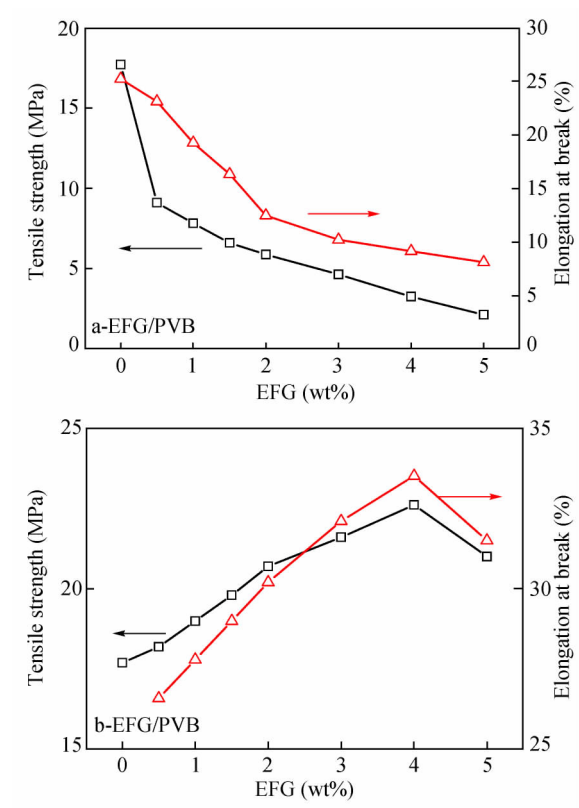


Fig. 8 The influence of EFG content on tensile strength and elongation at break of a-EFG/PVB and b-EFG/PVB

2.2.5 复合材料的紫外-可见光吸收分析

图 9 为紫外-可见吸收光谱曲线. 由图可知, 未填充的 PVB 几乎不能屏蔽 270 ~ 400 nm 范围内的紫外线, 难以起到保护其覆盖下物质免受紫外线破坏的作用. 当 EFG 的质量分数仅为 0.5% 时, 复合膜对紫外线的屏蔽就达到了 40 ~ 50% 左右, 随着 EFG 含量的增大, 复合膜对紫外线的屏

蔽效果也越来越好. 这得益于 EFG 中含有的大量 $C=C$ 键, 其对紫外线有较强的吸收. 图 9 中还显示, 当改性石墨烯添加量相同时, b-EFG/PVB 比 a-EFG/PVB 的紫外屏蔽效果更好, 这是因为石墨烯在 b-EFG/PVB 中分散更均匀.

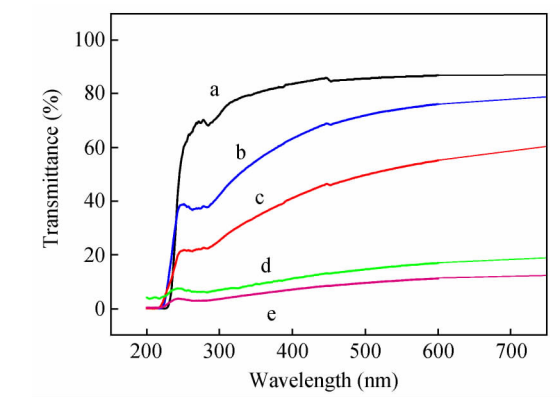


Fig. 9 The UV-Vis transmittance of PVB and PVB composite material: (a) PVB, (b) a-EFG/PVB (0.5 wt% EFG), (c) b-EFG/PVB (0.5 wt% EFG), (d) a-EFG/PVB (1.0 wt% EFG) and (e) b-EFG/PVB (1.0 wt% EFG)

3 结论

乙醇胺通过氨基先和氧化石墨烯上的含氧基团反应而连接到氧化石墨烯上, 再通过对含氧基团的脱除和碳碳双键的恢复来制备功能化石墨烯, 该法简单, 得到的功能化石墨烯可以稳定的分散在乙醇、丙酮、四氢呋喃和 *N,N*-二甲基甲酰胺等有机溶剂中. 采用原位还原法制备的 b-EFG/PVB 复合材料, EFG 在基体中具有很好的分散性, 其引入对 PVB 的导电率、力学性能和紫外线屏蔽能力都有很大的提高, 含 3.0 wt% EFG 的复合材料比 PVB 的导电率升高了约 6 ~ 7 个数量级, 当 EFG 的添加量仅为 1.0 wt% 时, 复合材料对紫外线的屏蔽能力就到达了 90% 以上, 显示了突出的紫外线屏蔽能力, 可望在抗紫外线涂料领域获得应用.

REFERENCES

1 Geim A K,Novoselov K S. Nature Mater,2007,6:183 ~ 191

2 Bolotin K I,Sikes K J,Jiang Z,Klima M,Fudenberg G,Hone J,Kim P,Stormer H L. Solid State Communications,2008,146:351 ~ 355

3 Balandin A A,Ghosh S,Bao W Z,Calizo I,Teweldebrhan D,Miao F,Lau C N. Nano Lett,2008,8:902 ~ 907

4 Lee C,Wei X,Kysar J. W,Hone J. Science,2008,321:385 ~ 388

5 Zhang Y B,Tan Y W,Stormer H L,Kim P. Nature,2005,438:201 ~ 204

6 Bai H,Li C,Wang X L,Shi G Q. Chem Commun,2010,46:2376 ~ 2378

7 Huang L,Li C,Yuan W J,Shi G Q. Nanoscale,2013,5:3780 ~ 3786

8 Ni Z H,Wang H M,Kasim J,Fan H M,Yu T,Wu Y H,Feng Y P,Shen Z X. Nano Letters,2007,7:2758 ~ 2763

9 Ma Wenshi(马文石),Zhou Junwen(周俊文),Lin Xiaodan(林晓丹). Acta Chimica Sinica(化学学报),2011,69:1463 ~ 1468

10 Gao W,Alemanly L B,Ci L J,Ajayan P M. Nat Chem,2009,1:403 ~ 408

11 Li X. L,Wang X. R,Zhang L, Lee S,Dai H J. Science,2008,319:1229 ~ 1232

12 Sang Yong(桑泳),Fang Ming(方明),Lu Hongbin(卢红斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2012,(2):223 ~ 230

13 Salavagione H J,Gomez M A,Martinez G. Macromolecules,2009,42:6331 ~ 6334

14 Xu Y F,Liu Z B,Zhang X L,Wang Y,Tian J G,Huang Y,Ma Y F,Zhang X Y,Chen Y S. Adv Mater,2009,21:1275 ~ 1279

15 Lomeda J R,Doyle C D,Kosynkin D V,Hwang W F,Tour J M. J Am Chem Soc,2008,130:16201 ~ 16206

16 Li X L,Wang X R,Zhang L, Lee S,Dai H J. Science,2008,319:1229 ~ 1232

17 Valles C,Drummond C,Saadaoui H,Furtado C A,He M,Roubeau O,Ortolani L,Monthieux M,Penicaud A. J Am Chem Soc,2008,130:15802 ~ 15804

18 Yang X,Zhang Z Y,Liu Z F,Ma Y F,Huang Y,Chen Y S. J Phys Chem C,2008,12:17554 ~ 17558

19 Xu J,Li Y B,Ge D Y,Liu B H,Zhu M Y. International Journal of Impact Engineering,2011,38:106 ~ 114

20 Hummers W O. J Am Chem Soc,1958,80:1339 ~ 1339

21 Wang S,Chia P J,Chua L L,Zhao L H,Png R Q,Sivaramakrishnan S,Zhou M,Goh R G,Friend R H,Wee A T, Ho P K. Adv Mater,2008,20:3440 ~ 3446

22 Shan C S,Yang H F,Han D X,Zhang Q X,Lvaska A,Niu L. Langmuir,2009,25:12030 ~ 12033

23 Fan X,Peng W,Li Y. Adv Mater,2008,20:4490 ~ 4493

24 Li D,Muller M B,Kaner R B,Wallace G G. Nature Nanotechnology,2008,(3):101 ~ 105

25 Gu Fengcai(古风才),Wang Li(王莉),Zhao Zhuxuan(赵竹喧),Liu Yinfan(刘荫藩),Sun Yihuan(孙艺环),Yan Lemei(严乐美). Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报),2003,20:77 ~ 81

Preparation of Ethanolamine Functionalized Graphene and Its PVB Composites

Lin-feng Wang, Wen-shi Ma^{*}, Shu-wen Xiao

(School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guang Zhou 510640)

Abstract A novel chemical functionalized graphene (FG) was synthesized through facial covalent functionalization with ethanolamine, and the effects of experiment conditions on the properties of the product were investigated in detail. The results showed that the absorbance of the product increased with increasing the content of ethanolamine, reaction temperature, pH and reaction time, while the content of N in the product decreased accordingly. It was concluded that the optimal properties of ethanolamine functionalized graphene (EFG) were achieved when the mass ratio of ethanolamine to graphite oxide (GO) was 4.0, the reaction temperature was 50 °C, the pH was 7.0 and the reaction time was 12 h. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) suggested that the ethanolamine could modify graphene and reduce graphene oxide simultaneously. Subsequently, the EFG/polyvinyl butyral (PVB) composite materials were prepared by two different ways, including solution blending method and *in situ* reduction method. Finally, The scanning electron microscopy, conductivity test, ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis) and tensile test were performed to measure the morphology and properties of the EFG/PVB composites. It was illustrated that the introduction of EFG led to an improvement in the conductivity, the ultraviolet shielding ability and mechanical properties of PVB. Compared with the material through solution blending, the composite prepared by the *in situ* reduction had a better performance. When the content of the EFG reached 3.0 wt%, the composite showed a conductivity of about $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, which is 10^6 higher than that of neat PVB. Meanwhile, the ultraviolet shielding ability reached 90% by only adding 1.0 wt% EFG.

Keywords Ethanolamine, Functionalization, Graphene, Polyvinyl butyral, Composite material

^{*} Corresponding author; Wen-shi Ma, E-mail: mcwshma@scut.edu.cn