

一步法制备蒙脱土-石墨烯协同增强聚乙烯醇复合材料*

韩晓芳 齐栋栋 张 玲** 李春忠

(华东理工大学 超细材料制备与应用教育部重点实验室 上海 200237)

摘 要 以蒙脱土(MMT)和石墨烯(rGO)为填料,一步法制备了 MMT-rGO/PVA 纳米复合材料,并研究了不同 MMT/rGO 比例对 PVA 复合膜力学性能的影响.结果表明,剥离的 MMT 片层能够有效阻止石墨烯在被还原过程中的团聚. MMT-rGO 二元填料与 PVA 间形成氢键,极大地改善了填料与聚合物间的界面结合,能够协同提高 PVA 复合膜的力学性能. 1 wt% MMT-GE(2:1)/PVA 复合材料的拉伸强度和杨氏模量最高,分别为 85.1 MPa 和 1627.8 MPa,比纯 PVA 分别提高了 46% 和 62%. 此方法为制备高性能聚合物复合材料提供了有效的途径.

关键词 聚乙烯醇, 蒙脱土-石墨烯, 协同效应, 力学性能

纳米填料在复合材料中有着广泛的应用. 将其引入到聚合物基体中,不仅能够大幅度提高最终聚合物材料的力学性能,而且对热稳定性、阻燃等特性也有显著的增强. 然而,只有纳米填料均匀分散在聚合物基体中并且与聚合物有良好的界面结合时,才能够最大限度地提高聚合物的性能^[1]. 因此,如何减轻纳米填料在聚合物中的团聚,使其有效分散,依旧是聚合物复合材料制备和应用中的关键. 二维片状填料具有高比表面积、高长径比等优点,被广泛用作填料以提高聚合物复合材料的各项性能. 石墨烯是近年来发现的一种带有特殊单原子层结构的新型二维平面纳米材料,具有化学稳定性高、导电性好、阻隔性优良等特点^[2-5]. 除此之外,单个石墨烯纳米片具有超高杨氏模量(*ca.* 1000 GPa),断裂强度(*ca.* 125 GPa),弹性模量(*ca.* 0.25 TPa)和比表面积(*ca.* 2630 m²/g),将其作为无机填料添加到聚合物基体中,制备高性能的复合材料,应用前景广阔^[6,7].

氧化石墨烯(graphene oxide, 简称为 GO)由于表面大量羧基和羟基的存在,在水溶液中可以实现单层的分散,并且具有非常好的稳定性. 但是,经还原的石墨烯(reduced graphene oxide, 简称为 rGO)表面的羧基和羟基大幅度减少,呈现较强

的疏水性,而且片层间的范德华力和 π - π 相互作用增强,进而产生不可逆转的团聚^[8]. 这种因石墨烯片层间的强相互作用产生的团聚严重限制了其在聚合物中的应用. 目前,大多数研究都集中在通过共价键和非共价键作用在石墨烯表面引入修饰的分子链,进而促进石墨烯在溶剂和相应的聚合物基体中的分散. 例如, Wang 等在石墨烯表面化学接枝有机硅烷,制备了石墨烯均一分散的环氧树脂基复合材料,取得了增强的机械性能和热稳定性^[9]. 这主要是因为共价键修饰可以有效地提高石墨烯在有机溶剂和聚合物基体中的分散,并可最大限度地改善石墨烯和聚合物的界面相容性. 但是在石墨烯的化学接枝过程中,共价键的作用对石墨烯固有的结构造成了严重的破坏,降低了石墨烯的性能,最终影响复合材料的性能^[10-12]. 相比共价键功能化,非共价键修饰主要是利用修饰分子中的苯环结构与石墨烯之间的 π 键的相互作用,提高石墨烯的分散性. 由于不会破坏石墨烯本身的结构,可以使其固有的特性在聚合物基体中充分发挥,同时修饰过程也相对简单,因此非共价键修饰引起了更多的研究关注. Tang 等利用罗丹明 B 修饰的石墨烯作为填料,通过简单的溶液成膜法制备了聚乙烯醇(PVA)/石墨烯

* 2013-06-20 收稿, 2013-08-20 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21322607, 21236003, 51173043)、上海市纳米专项(项目号 11nm0500200)、教育部新世纪优秀人才计划(项目号 NCET-11-0641)、上海市基础研究重点项目(项目号 13JC1408100)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13214

复合材料.研究表明在添加量为 1 wt% 时,拉伸强度和拉伸模量均有了较大的提高.这主要是由于罗丹明 B 分子和石墨烯之间的阳离子- π 和 π - π 相互作用,有效地阻止了石墨烯在 PVA 基体中的团聚^[13]. Parviz 等系统地研究了茈萜生物对石墨烯的分散作用,考察了不同 pH 值、稳定剂浓度以及不同类型的小分子对石墨烯分散效果的影响.研究表明茈萜-1-磺酸钠盐(Py-SASS)具有更大的离子强度和尺寸,会在石墨烯表面形成有效的负电荷保护层,提高了石墨烯的分散性和稳定性^[14].此外,色氨酸^[15]、苯并菲^[16]等也被用来提高石墨烯的分散性,研究证明制备的 PVA/石墨烯复合材料的力学性能和热稳定性均得到提高.最近,刘天西等^[17]报道了完全剥离后的片层无机填料蒙脱土(MMT)在水溶液中可以与 rGO 之间形成氢键作用与连接(Na^+ 作为交联剂),可以在水溶液中有效地分散 rGO.因此,可以将 MMT 对石墨烯的分散作用和 MMT 与 rGO 的高机械强度结合起来,将这两种填料加入到聚合物中,制备高分散性和高机械强度的聚合物复合材料.

PVA 是一种水溶性的聚合物,由于其具有易加工、生物相容性、环境友好等特性,被广泛用于生物医学、包装等领域^[6,18].然而,较低的力学性能限制了 PVA 膜的应用.通过简单的一步法制备了 MMT-rGO/PVA 复合材料,系统地考查了 MMT 的含量以及 MMT-rGO 复合填料的比例对 PVA 膜材料力学性能的影响,并通过 XRD、SEM、TGA 和 DSC 对其进行表征.结果表明,利用 MMT-rGO 复合填料制备的 PVA 复合膜相对于单一的 MMT 和 rGO 改性的 PVA 复合材料具有更高的力学性能,这是由于 MMT 和 rGO 填料的协同增强效应所致.

1 实验部分

1.1 实验原料

聚乙烯醇(PVA),平均聚合度 1750 ± 50 ,上海凌峰化学试剂有限公司;天然石墨粉,ca. 200

目,纯度 99.9999% (metals basis), Alfa Aesar; 蒙脱土(MMT), PGN 型蒙脱土,美国 Nanocor 公司; 28% 氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 80% 水合肼($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)等试剂均为上海凌峰化学试剂有限公司产品.

1.2 氧化石墨烯(GO)的制备

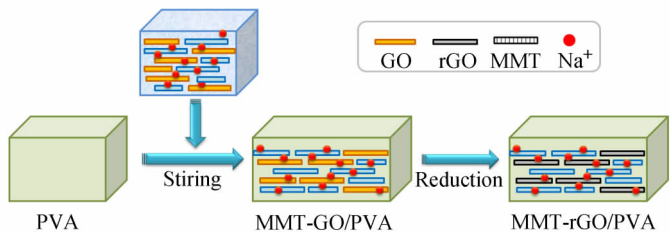
称取 1 g 石墨粉, 1 g NaNO_3 , 研磨均匀, 然后转入 1000 mL 烧杯中, 冰浴下缓慢加入 60 mL 浓 H_2SO_4 , 磁力搅拌 20 min 后缓慢加入 6 g KMnO_4 , 常温搅拌 5 天; 加入 150 mL 50 ~ 60 °C 的水, 搅拌 2 h; 然后加入 10 mL 30% H_2O_2 , 搅拌 2 h, 呈黄色泥状; 取出沉淀物, 酸洗 3 遍, 然后离心、水洗至中性; 将上述溶液长时间超声, 剥离为氧化石墨烯. 通过计算, 所得 GO 浓度为 1.55 mg/mL.

1.3 MMT/PVA 复合材料的制备

MMT/PVA 纳米复合材料是通过溶液插层-流延成膜法制备. 将适量的 PGN 型 MMT 溶于去离子水中, 配成 MMT 浓度为 10 mg/mL 的溶液, 超声 30 min, 持续搅拌 3 天以上, 让蒙脱土充分溶解和有效剥离. 称取 4 g PVA, 溶于 50 mL 95 °C 的去离子水中, 磁力搅拌至完全溶解; 移取 4 mL 10 mg/mL 的 MMT 溶液缓慢加入到 PVA 溶液中, 搅拌 4 h 后停止. 待上述混合液冷却至室温, 用循环水泵抽取混合液中的气泡 3 h; 将混合液倒入合适大小的培养皿中, 室温下干燥 7 天. 通过改变 MMT 的含量制备了 0.5 wt%, 1 wt%, 3 wt%, 5 wt% 和 7 wt% 的 MMT/PVA 纳米复合膜.

1.4 MMT-rGO/PVA 复合材料的制备

MMT-rGO/PVA 纳米复合材料也是通过溶液插层-流延成膜法制备. 将 2 mL 10 mg/mL 的 MMT 溶液与 20 mg GO (1.55 mg/mL) 混合超声 15 min, 然后缓慢加入到 PVA 溶液中, 搅拌 1 h, 混合均匀; 加入一定量的氨水和水合肼, 将 GO 还原为 rGO, 反应 3 h 后停止. 通过改变 MMT 和 rGO 间的比例, 制备了 1 wt% MMT-rGO (4:1, 2:1, 1:1)/PVA 和 1 wt% rGO/PVA 的复合膜. 具体的实验过程如示意图 1 所示.



Scheme 1 Experimental scheme for preparation of MMT-rGO/PVA nanocomposite films

1.5 XRD 分析

采用 Rigaku D/MAX 2550 VB/PC X 射线多晶衍射仪,测试角度 $3^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 对样品进行分析,Cu 靶 $K\alpha$ 射线,工作电压 40 kV,电流 40 mA,扫描速度 $10(^{\circ})/\text{min}$.

1.6 TEM 分析

测试样品分散在无水乙醇中,负载在微栅上,干燥后采用日本 JEOL 公司 JEM-2100F 高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察 GO 的形貌.PVA 复合膜经冷冻超薄切片后观察填料的分散状态.

1.7 SEM 分析

采用日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM,加速电压 5 kV)观察 MMT/PVA 和 MMT-rGO/PVA 复合材料的断面和 MMT 和 rGO 在 PVA 中的分散状态.

1.8 热失重分析

热重(TGA)分析采用美国 TA 公司的 SDTQ600 型热重分析仪,温度范围为室温至 800°C ,升温速率 10 K/min ,氮气气氛.

1.9 力学性能测试

拉伸测试按照塑料拉伸性能试验(ASTM)位移法标准在深圳三思的 CMT 4204 型万能材料试验机上进行,样品大小为 $50\text{ mm} \times 4\text{ mm}$,拉伸速率为 5 mm/min ,每组样品至少重复 5 次.

2 结果与讨论

2.1 MMT/PVA 复合材料

图 1 是 MMT、PVA 和 1 wt% MMT/PVA 复合

材料的 XRD 图谱.如图 1 中所示,纯 MMT 样品(曲线 a)在 $2\theta = 8.82^{\circ}$ 出现(001)面衍射特征峰,根据 Bragg 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$ (λ 为 X 射线波长 0.154 nm) 可以计算其晶面间距为 1.00 nm .PVA 是一种典型的半结晶性聚合物,其衍射特征峰 2θ 在 19.6° 左右(曲线 b).当把 MMT 引入到 PVA 体系中,PVA 分子会进入到 MMT 的片层结构中,使 MMT 的片层间距增大,进而形成插层式的纳米复合材料.图 1(c)为 1 wt% MMT/PVA 复合材料的 XRD 图谱,与纯的 PVA 相比较,PVA 的特征峰位置没有变化,MMT 在 8.82° 的峰消失,这表明 MMT 已经被剥离并均匀的分散到 PVA 中.这与相应的复合材料 SEM 断面观察到的结果是一致的(如图 2(b), 2(c)所示).

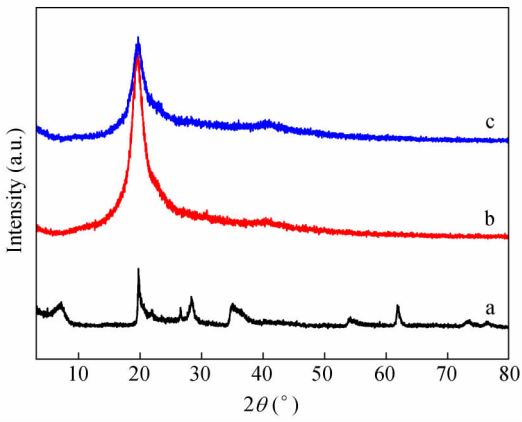


Fig. 1 XRD patterns of (a) MMT, (b) PVA and (c) 1 wt% MMT/PVA

图 2 为 PVA 和 MMT/PVA 复合膜脆断的

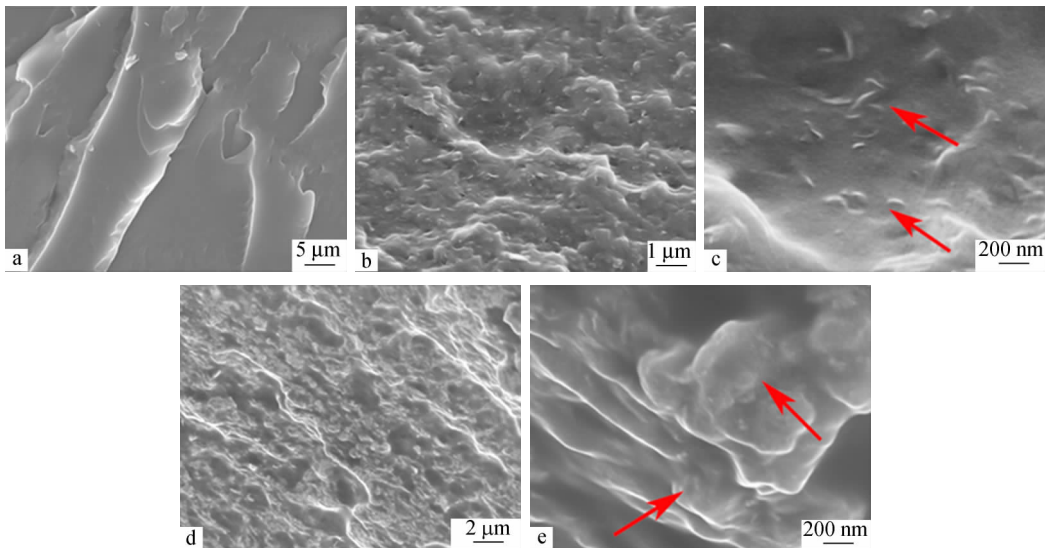


Fig. 2 SEM images of the fractured surfaces of (a) PVA, (b, c) 1 wt% MMT/PVA and (d, e) 7 wt% MMT/PVA nanocomposites

SEM 图. 纯 PVA 的断面非常光滑,是典型的脆性断裂(图 2(a)). 从图 2(b)中可以看出,1 wt% MMT 均匀分布在 PVA 基体中,断面呈褶皱状. 当 MMT 含量为 7 wt% 时,能够明显看出局部出现了 MMT 团聚(图 2(d), 2(e)). 图 3 为 1 wt% MMT/PVA 复合膜的 TEM 图,从图中可明显看出,MMT 被剥离,均匀分散在 PVA 基体中,与 PVA 界面结合紧密,填料与基体间有很好的相容性,这对提高聚合物的力学性能将起到重要作用.

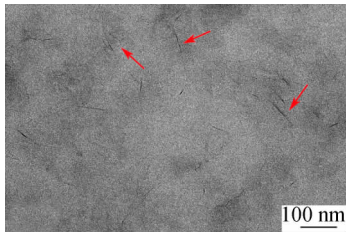


Fig. 3 TEM image of 1 wt% MMT/PVA nanocomposites

纳米填料的含量以及在聚合物中的分散性直接影响到聚合物复合材料的力学性能. MMT/PVA 纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量与 MMT 的含量关系曲线如图 4 所示. 从图中可以看出,复合材料的拉伸强度和杨氏模量随着填料含量的增加呈现出先增加后降低的趋势. 当 MMT 的含量为 1 wt% 时,复合材料的拉伸强度和杨氏模量达到最大值,分别为 68.4 MPa 和 1417.8 MPa,比纯 PVA 提高了 17.5% 和 41.1%. 当 MMT 含量大于 1 wt% 后,拉伸强度和杨氏模量逐渐降低,但均比纯 PVA 时高.

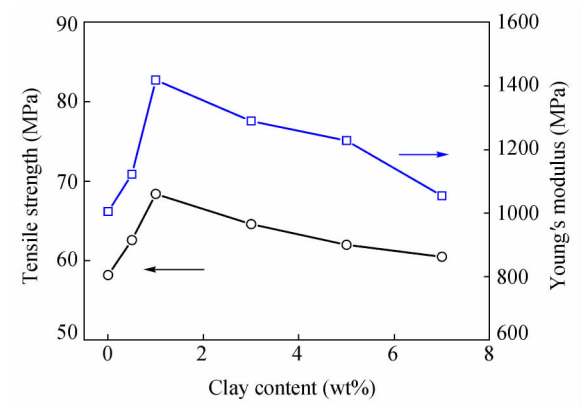


Fig. 4 Mechanical properties of MMT/PVA nanocomposites with different MMT contents

MMT 填充 PVA 的复合材料具有较高的力学性能,其根本原因在于 MMT 本身具有较大的比

表面积,填充聚合物时,可以与聚合物分子产生相互作用. 在 1 wt% 含量时达到最优的机械性能,这主要是因为 PVA 分子插层到 MMT 中,使 MMT 在 PVA 中剥离为分散的片层,并均匀地分散在 PVA 中. PVA 分子链上的羟基与 MMT 表面的羟基有较强的氢键作用,从而形成了良好的界面应力传递,因此具有较高的拉伸强度和杨氏模量. 但是随着 MMT 含量的继续增加,复合材料的力学性能则开始下降. 这主要由于 MMT 含量的增加带来局部团聚引起的缺陷所致^[19],当受到外力时,应力不能有效的分散,从而会造成复合材料力学性能的降低,这与图 2 中的 SEM 结果一致.

2.2 MMT-rGO/PVA 复合材料

2.2.1 GO 的制备和表征

通过改进的 Hummers 法,可以有效地将天然石墨粉氧化剥离成氧化石墨烯(GO),GO 可以很好地分散在水中,呈现深棕色. 图 5(a)为 GO 粉末的 XRD 图谱. 在 $2\theta = 10.26^\circ$ 位置出现较强的晶体衍射峰,其对应的 GO 的片层间距为 0.86 nm,远远大于天然石墨粉中的碳片层间距(*ca.* 0.34 nm). 这主要是因为石墨粉经氧化剥离得到的 GO 表面富有羟基、羧基和环氧基等亲水性官能基团^[20]. 这些亲水性基团能够使 GO 很好的分散在水中,形成单分散的水溶液. 采用 TEM 表征剥离的 GO 形貌结构,如图 6 所示. 可以看出,GO 呈现典型的片层结构,无明显团聚,为单分散状态. XRD 和 TEM 结果表明通过 H_2SO_4 、 $KMnO_4$ 和 H_2O_2 氧化剥离得到的 GO 是单分散的,并且具有很好的水分散性. 这对于采用水体系制备 rGO/PVA 复合材料是至关重要的.

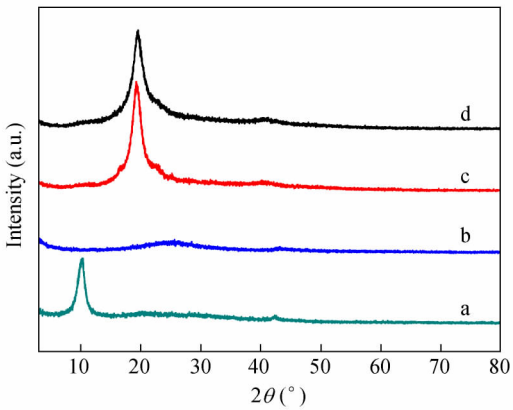


Fig. 5 XRD patterns of (a) as-prepared GO, (b) rGO, (c) 1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA and (d) 1 wt% rGO/PVA

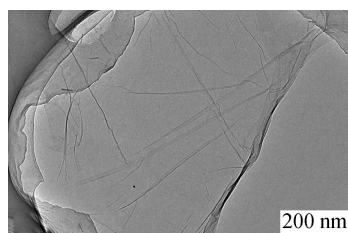


Fig. 6 TEM image of GO

2.2.2 MMT-rGO/PVA 复合材料的制备及表征

在聚合物复合材料制备中,石墨烯由于具有较高的理论拉伸强度和模量,被广泛用作纳米填料.但是,在制备石墨烯与 PVA 的复合材料时,还原后的石墨烯由于表面亲水性基团含量大幅降低,容易出现团聚,进而影响最终复合材料的性能.将 MMT 与 rGO 混合,MMT 中的 Na^+ 可以在 MMT 和 rGO 间起到很好的连接作用,同时,rGO 上残留的羧基和 MMT 上羟基之间形成氢键,可以有效的阻止石墨烯的团聚,如示意图 1 所示.基于这种机理,我们制备了 MMT-rGO/PVA 复合材料.

由图 5(b)可知,GO 经水合肼还原后失去了 GO 的特征峰,XRD 衍射峰在 $2\theta = 25.52^\circ$ 出现较宽的弥散峰, $d = 0.35 \text{ nm}$ ^[7,21],说明 GO 被还原为 rGO.在 rGO/PVA 以及 MMT-rGO/PVA 复合材料中,XRD 图仅显示 PVA 的衍射峰,没有出现 rGO 和 MMT 的特征峰,表明 MMT 和 rGO 均失去了固有的规整结构.当 MMT 和 rGO 以不同的比例(4:1,2:1,1:1)加入到 PVA 中后,能够得到类似

的结果.说明 PVA 分子能够有效插层到 MMT 和 rGO 中,使其片层剥离,均匀地分散在聚合物基体中^[6].同时,MMT/PVA、rGO/PVA 以及 MMT-rGO/PVA 复合膜中 PVA 衍射峰几乎没有变宽和移动,这表明 PVA 结晶区域并没有因无机填料的加入而改变.

图 7 为 PVA 纳米复合材料的脆断 SEM 图.图 7(a)为 1 wt% rGO/PVA 复合膜的断面,该图显示断面处有部分石墨烯发生团聚现象.这是因为 GO 在被还原的过程中,由于石墨烯片层间的范德华力和 π - π 相互作用,使其发生不可逆转的团聚.从图 7(b)可明显看出石墨烯层叠的片层结构.图 7(c)和 7(d)为 1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA 纳米复合材料断面的 SEM 图,与 1 wt% MMT/PVA 类似(图 2(b),2(c)),填料分散比较均匀,没有大块的石墨烯团聚和明显的缝隙现象.图 8 为 1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA 纳米复合材料的 TEM 图,从图中可看出,MMT 能够插层到 GO 片层间,有效的促进了石墨烯在 PVA 中的分散,填料和树脂间界面结合紧密.此外, Na^+ 在 MMT 和 rGO 间起到连接作用,在还原过程中有效地阻止了石墨烯的团聚;同时,MMT、rGO 和 PVA 间也通过氢键作用相互结合,进一步促进了无机填料在聚合物基体中的分散以及与基体的相互作用.从图 9 中可以看出,1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA 与 1 wt% MMT/PVA 纳米复合材料中均含有 Na、Al、Si 元素,表明 MMT 的存在.

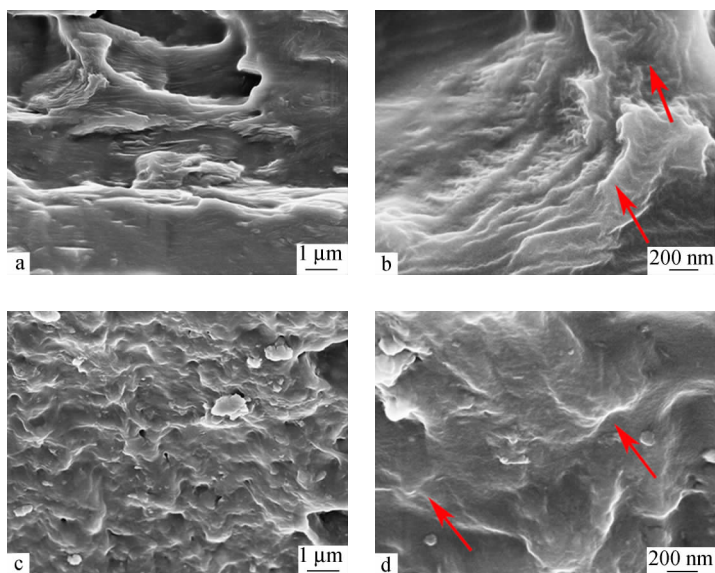


Fig. 7 SEM images of the fractured surfaces of (a, b) 1 wt% rGO/PVA and (c, d) 1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA nanocomposites

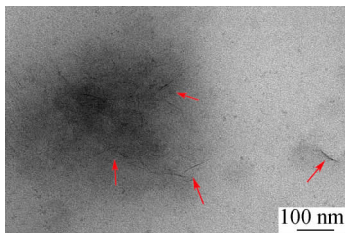


Fig. 8 TEM image of 1 wt% MMT-rGO (2:1)/PVA nanocomposites

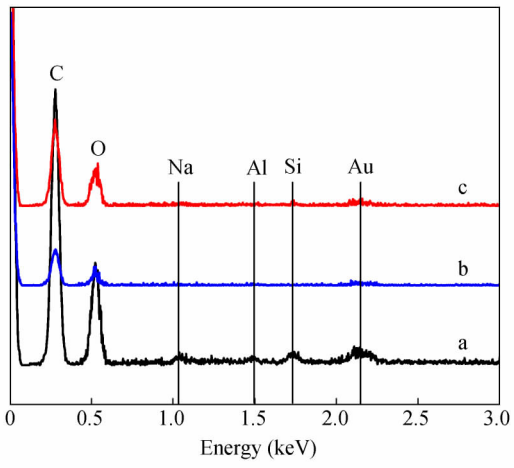


Fig. 9 EDS of (a) 1 wt% MMT/PVA, (b) 1 wt% rGO/PVA and (c) 1 wt% MMT-rGO (2:1)/PVA nanocomposites

图 10(a) 和 10(b) 为不同填料增强 PVA 纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量. 与纯的 PVA 材料相比,填料的添加均可以提高 PVA 的力学性能,MMT-rGO 复合填料增强 PVA 的效果最好. 当 PVA 中添加 1 wt% rGO 时,拉伸强度和模量分别提高了 21.6% 和 51.2%,略高于 1 wt% MMT/PVA 复合膜(图 4). 这主要是因为石墨烯本身超高的强度和模量,但由于其自身的团聚,使得聚合物复合材料力学性能的提高有一定的局限性. 当采用 MMT-rGO 复合填料时,其 PVA 复合材料的拉伸强度和模量均比单一的填料(MMT 或 rGO)填充的体系高. 当 MMT: rGO = 2:1 时,复合材料的拉伸强度和杨氏模量均达到最高值,分别为 85.1 MPa 和 1627.8 MPa,比纯 PVA 分别提高了 46% 和 62%,这与 MMT 和 rGO 在 PVA 中的良好分散与界面结合密切相关.

图 11 为氮气气氛下 PVA 及其复合材料的热失重曲线. 从图中可以看出,PVA 及其复合材料的失重曲线分为 3 个阶段. 200 ℃之前约 4% 左右的失重是薄膜中的自由吸附水引起的. PVA 的初

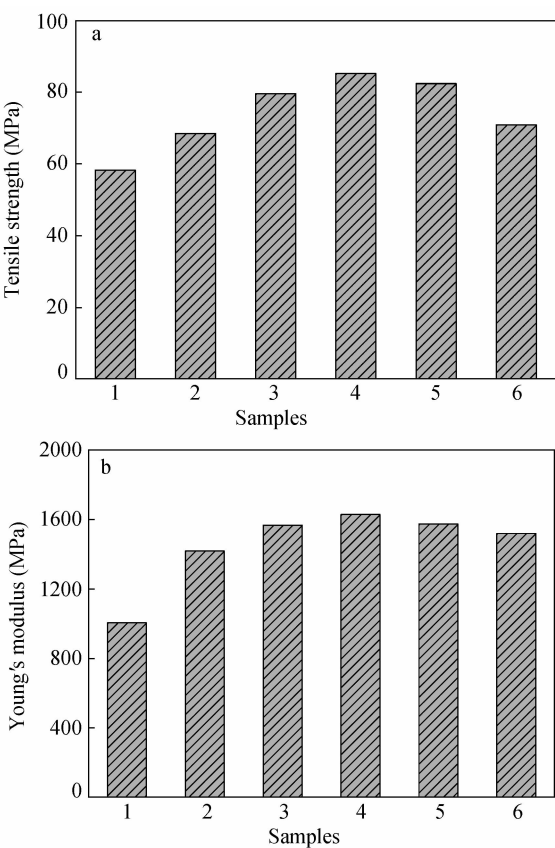


Fig. 10 (a) Tensile strength and (b) Young's modulus of (1) PVA, (2) 1 wt% MMT/PVA, (3) 1 wt% MMT-rGO (4:1)/PVA, (4) 1 wt% MMT-rGO(2:1)/PVA, (5) 1 wt% MMT-rGO(1:1)/PVA and (6) 1 wt% rGO/PVA

始分解温度为 219.2 ℃, MMT/PVA, MMT-rGO (2:1)/PVA 和 rGO/PVA 样品的初始分解温度分别比纯 PVA 高 2 K,5 K 和 10 K. PVA 的最大热失重速率在 269.0 ℃, MMT/PVA, MMT-rGO/PVA 和 rGO/PVA 最大热失重速率分别为 272.2 ℃, 272.2 ℃和 278.0 ℃,提高了 2 ~ 8 K. 这说明在 PVA 复合膜中,MMT 和 rGO 片层的存在阻碍了 PVA 链段的运动,延缓了 PVA 的热分解过程,提高了 PVA 膜的热稳定性.

3 结论

综上所述,基于 MMT 能够阻止 rGO 团聚,通过简单的溶液插层-流延成膜法制备了 MMT-rGO/PVA 复合膜,利用 MMT、rGO 和 PVA 间的氢键相互作用,能够极大地改善无机填料和 PVA 的界面结合,从而能够协同提高 PVA 的力学性能. MMT/rGO 比例不同,机械强度的提高幅度不一,当 MMT/rGO = 2:1 时,纳米复合材料的拉伸强度和杨氏模量均达到最高值,分别为 85.1 MPa 和

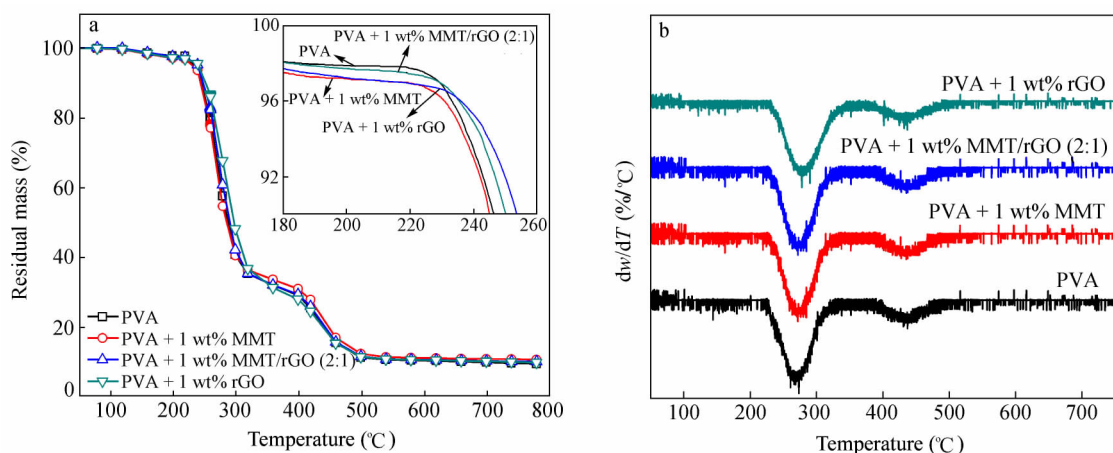


Fig. 11 (a) TG and (b) DTG curves of pure PVA and PVA nanocomposites

1627.8 MPa,比纯 PVA 分别提高了 46% 和 62%, 远高于单一的 MMT 和 rGO 改性的 PVA 复合材料. 采用该法制备的 MMT 和 rGO 协同增强 PVA

纳米复合材料,为制备高性能、多功能聚合物复合材料提供了一条有效途径.

REFERENCES

- 1 Liang J J, Huang Y, Zhang L, Wang Y, Ma Y F, Guo T Y, Chen Y S. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(14): 2297 ~ 2302
- 2 Yu Cuiping(余翠平), Shi Hengchong(石恒冲), Shi Dean(施德安), Yin Jinghua(殷敬华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (6): 653 ~ 659
- 3 Yang J H, Lee Y. D. *J Mater Chem*, 2012, 22(17): 8512 ~ 8517
- 4 Kim H M, Lee J K, Lee H S. *Thin Solid Films*, 2011, 519(22): 7766 ~ 7771
- 5 Chen M T, Tao T, Zhang L, Gao W, Li C Z. *Chem Commun*, 2013, 49(16): 1612 ~ 1614
- 6 Zhao X, Zhang Q H, Chen D J. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357 ~ 2363
- 7 Wang J C, Wang X B, Xu C H, Zhang M, Shang X P. *Polym Int*, 2011, 60(5): 816 ~ 822
- 8 Ma Biao(马彪), Zhou Xiao(周晓), Sun Minqiang(孙敏强), Wang Gengchao(王庚超). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (9): 980 ~ 987
- 9 Wang X, Xing W Y, Zhang P, Song L, Yang H Y, Hu Y. *Compos Sci Technol*, 2012, 72(6): 737 ~ 743
- 10 Zaman I, Phan T T, Kuan H C, Meng Q, Bao La L T, Luong L, Youssif O, Ma J. *Polymer*, 2011, 52(7): 1603 ~ 1611
- 11 Layek R K, Samanta S, Chatterjee D P, Nandi A K. *Polymer*, 2010, 51(24): 5846 ~ 5856
- 12 Kuila T, Khanra P, Bose S, Kim N H, Ku B C, Moon B, Lee J H. *Nanotechnology*, 2011, 22(30): 305710 ~ 305717
- 13 Tang Z H, Lei Y D, Guo B C, Zhang L Q, Jia D M. *Polymer*, 2012, 53(2): 673 ~ 680
- 14 Parviz D, Das S, Tanvir A H S, Irin F, Bhattacharia S, Green M J. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8857 ~ 8867
- 15 Guo J, Ren L L, Wang R Y, Zhang C, Yang Y, Liu T X. *Compos: Part B*, 2011, 42(8): 2130 ~ 2135
- 16 Das S, Irin F, Ahmed H T, Cortinas A B, Wajid A S, Parviz D, Jankowski A F, Kato M, Green M J. *Polymer*, 2012, 53(12): 2485 ~ 2494
- 17 Zhang C, Tjiu W W, Fan W, Yang Z, Huang S, Liu T X. *J Mater Chem*, 2011, 21(44): 18011 ~ 18017
- 18 Huang H D, Ren P G, Chen J, Zhang W Q, Ji X, Li Z M. *Journal of Membrane Sci*, 2012, 409 ~ 410: 156 ~ 163
- 19 Lu Ao(柳翱), Li Haidong(李海东), Cheng Fengmei(程凤梅). *Journal of Changchun University of Technology(Natural Science Edition)(长春工业大学学报(自然科学版))*, 2008, 29(2): 129 ~ 134
- 20 Bao C L, Guo Y Q, Song L, Hu Y. *J Mater Chem*, 2011, 21(36): 13942 ~ 13950
- 21 Zhou T N, Chen F, Tang C Y, Bai H W, Zhang Q, Deng H, Fu Q. *Compos Sci Technol*, 2011, 71(9): 1266 ~ 1270

Synergistic Effect of Hybrid Montmorillonite-reduced Graphene Oxide as Dual Filler for Improving the Mechanical Properties of PVA Composites by a One-step Procedure

Xiao-fang Han, Dong-dong Qi, Ling Zhang^{*}, Chun-zhong Li

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract Exfoliated montmorillonite (MMT) and reduced graphene oxide (rGO) hybrids reinforced poly-(vinyl alcohol) (PVA) nanocomposites were prepared *via* a one-step method. The reduction of graphene oxide (GO) was directly performed in the presence of exfoliated MMT sheets, which effectively prevented the restack of graphene sheets in PVA aqueous solution. The results showed that the interfacial interaction between MMT-rGO hybrids and PVA matrix can be significantly improved by hydrogen bonds. The incorporation of MMT-rGO hybrids into PVA resulted in greatly enhanced tensile properties due to the well dispersion and strong interfacial interaction, which were higher than those of PVA nanocomposites with MMT or rGO individually. The influence of the ratio between MMT and rGO was also investigated. The tensile strength and Young's modulus of the 1 wt% MMT-rGO (2:1)/PVA composites are 85.1 MPa and 1627.8 MPa, respectively, which increased by 46% and 62% compared to those of pure PVA films. The method developed in this study makes an effective way to fabricate hybrid reinforcements for the preparation of high-performance polymer composites.

Keywords PVA, MMT-rGO, Synergistic effect, Mechanical properties

^{*} Corresponding author: Ling Zhang, E-mail: zlingzi@ecust.edu.cn