

# 功能化氧化石墨烯纳米带/EVA 复合材料薄膜的制备及表征

Preparation and Characterization of  
Functionalized Graphene Oxide  
Nanoribbons/EVA Composite Films

郑玉婴

(福州大学 材料科学与工程学院, 福州 350108)

ZHENG Yu-ying

(College of Materials Science and Engineering,  
Fuzhou University, Fuzhou 350108, China)

**摘要:** 采用纵向氧化切割多壁碳纳米管制得氧化石墨烯纳米带(GONRs),通过硅烷偶联剂 KH-570 与 GONRs 反应得到功能化氧化石墨烯纳米带,随后利用溶液成型的方法在涂膜机上制得功能化氧化石墨烯纳米带(K-GONRs)/乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVA)复合材料薄膜。用 FTIR, XRD, XPS, TEM, FE-SEM, 氧气透过仪和电子万能试验机研究了复合材料的结构与性能。研究表明,本实验成功制得薄条状 K-GONRs,其层间距约为 0.970nm,相比 GONRs 增加了 0.095nm;K-GONRs 形状均一、规整并均匀分散于 EVA 基体中;当 K-GONRs 质量分数为 1%时,K-GONRs/EVA 复合材料薄膜的氧气透过率和拉伸强度相比纯 EVA 薄膜分别降低了 54.5%和提高了 89.3%,阻隔性能和力学性能得到明显改善。

**关键词:** 功能化氧化石墨烯纳米带;乙烯-乙酸乙酯共聚物复合材料薄膜;阻隔性能;氧气透过率

**doi:** 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.02.016

**中图分类号:** TB34 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)02-0096-07

**Abstract:** Graphene oxide nanoribbons(GONRs) were prepared through oxidative longitudinal unzipping of multiwalled carbon nanotubes, and then modified by silane coupling agent, KH-570. The functionalized GONRs (K-GONRs)/EVA composite films were subsequently obtained by solution coating method on a coating machine. Structures and properties of the K-GONRs/EVA composite films were characterized by FTIR, XRD, XPS, TEM, FE-SEM, oxygen transmission rate tester and electronic universal testing machine. The results show that the thin banded K-GONRs with interlayer spacing about 0.970nm are successfully prepared, and there is an increasing in interlayer distance about 0.095nm for K-GONRs when compared with original GONRs. Meanwhile, the prepared K-GONRs is neat and with uniform shape and low defect, dispersed evenly in EVA matrix. Comparing with the pure EVA films, when the mass fraction of K-GONRs is 1%, the oxygen transmission rate of K-GONRs/EVA composite films is reduced by 54.5% and the tensile strength is increased by 89.3%. The barrier property and mechanical properties of EVA is obviously improved.

**Key words:** functionalized graphene oxide nanoribbon; EVA composite film; barrier property; oxygen transmission rate

乙酸乙烯(VA)含量低于 20%的薄膜级乙烯-乙酸乙酯共聚物(EVA)是一种由无极性的乙烯单体与强极性的乙酸乙烯单体共聚而成的高支化度的无规共聚物。相比于聚乙烯,EVA 分子链上由于引入了 VA 单体,结晶度降低,产品在较宽的温度范围内具有优异

的柔软性和良好的表面光泽性、化学稳定性、抗老化性和无毒性,广泛应用于功能材料领域<sup>[1-3]</sup>。但是在一些特定领域,如 EVA 食品包装膜、EVA 医用薄膜、包装冰和冷冻食品的 EVA 冰袋等,对材料的阻隔性能有很高的要求。然而氧气和水蒸气等小分子物质很容

易渗透通过 EVA 薄膜,从而限制了 EVA 薄膜在阻隔方面的应用。目前一般通过在 EVA 基体中添加有机黏土<sup>[4-7]</sup>、累托石<sup>[8]</sup>、纳米微纤<sup>[9,10]</sup>或者与其他高阻隔聚合物熔融共混<sup>[11-13]</sup>等方法来提高 EVA 薄膜的阻隔性,但要达到所要求的阻隔性能,需要添加大量上述纳米填料,这势必又会对 EVA 材料的其他性能产生不利影响。

氧化石墨烯纳米带(GONRs)是一种主要由碳原子构成的薄条状结构材料,同时由于制备方法简单、不渗透性优良、表面具有丰富的含氧官能团,与聚合物相容性良好<sup>[14,15]</sup>,在高阻隔应用领域具有很大的发展前景。然而 GONRs 在部分有机溶剂中分散性很差,限制了其在复合材料领域的应用,因此寻找一种行之有效的改性方法来对其进行功能化处理是一项很有意义的工作。

本研究采用纵向氧化切割多壁碳纳米管(MWCNTs)法<sup>[16]</sup>制得 GONRs,利用 KH-570 对其进行改性得到功能化氧化石墨烯纳米带(K-GONRs),以 EVA 树脂为基体,通过溶液涂覆成膜工艺获得 K-GONRs/EVA 复合材料薄膜,并对其性能进行了研究。在目前国内外文献中,K-GONRs 对 EVA 薄膜阻隔性的影响还鲜有报道,本方法制备的 EVA 复合薄膜具有优异的阻隔和力学性能,可应用于对阻隔性能有较高要求的领域,具有广泛的社会效益。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 原料

EVA,型号:EF1531,日本旭化成公司;MWCNTs,型号:L-MWNT-4060(管径为 40~60nm,纯度为 97%),深圳纳米港有限公司;KH-570、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%)、无水乙醇,国药集团化学试剂有限公司;KMnO<sub>4</sub>、浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (98%)、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85.5%)、HCl、甲苯等均为市售,AR。

### 1.2 GONRs 的制备

首先将 180mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 缓慢倒入圆底烧瓶中,随后向其中加入 20mL H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>,并在一定转速下搅拌均匀。接着加入 1g MWCNTs 并搅拌一段时间待 MWCNTs 分散均匀后,将 6g KMnO<sub>4</sub> 缓慢加入到上述混合液中,随后搅拌 30min。将上述反应体系置于 50℃ 的油浴锅中反应 24h 后,缓慢倒入 500mL 冰水混合物中凝结 2h,随后加入 10mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 并搅拌 1.5h,待溶液颜色变成墨绿色说明反应完全,然后将该墨绿色混合液在 100W 的超声波清洗器中分散

30min,加入适量 HCl 与去离子水后在聚四氟乙烯滤膜上过滤洗涤多次,最后在冷冻干燥机中干燥得到 GONRs。

### 1.3 K-GONRs 的制备

称量 1g GONRs 用去离子水反复洗涤多次以确保完全除去体系中的微量锰氧化物等杂质并干燥后,分散于 500mL 无水乙醇中,超声 1.5h 形成均匀分散液,随后加入一定量的 HCl 调节体系 pH=3~4;称量 3g KH-570 分散于 100mL 无水乙醇中,超声 20min 后加入上述分散液中,待混合体系搅拌均匀后,将体系升温至 60℃ 反应 24h;然后用无水乙醇和去离子水在聚四氟乙烯滤膜上过滤洗涤多次以除去体系中未反应完全的 KH-570 并调节体系至中性,最后在冷冻干燥机中干燥得到 K-GONRs。

### 1.4 K-GONRs/EVA 复合材料薄膜的制备

称取 0.012g K-GONRs 分散于 120mL 甲苯溶液中,在 100W 的超声波清洗器中超声分散 1h。然后将分散良好的 K-GONRs 溶液缓慢倒入圆底烧瓶中,并在一定转速下搅拌均匀。待上述混合液稳定后加入 12g EVA 并搅拌至糊状液体,随后置于 100W 的超声波清洗器中超声分散 1~2h,并静置 1h 以确保充分除去糊状液体中的气泡。接着在涂膜机上涂膜,控制膜厚度在 0.06mm 左右,待溶剂充分挥发后得到 K-GONRs 质量分数为 0.1% 的 K-GONRs/EVA 复合材料薄膜。按照上述相同工艺在涂膜机上依次制备 K-GONRs 质量分数为 0.2%,0.5%,1.0%,2.0% 的复合材料薄膜。以上薄膜每个试样制备 3 个,并制备 3 个纯 EVA 薄膜作为对照实验。

### 1.5 表征

红外光谱(FTIR)分析:Nicolet 5700 型傅里叶变换红外光谱仪,扫描范围:400~4000cm<sup>-1</sup>;KBr 压片制样。X 射线衍射(XRD)分析:Ultima III 型多晶 X 射线衍射仪,铜靶,扫描速率为 4(°)/min。X 射线光电子能谱(XPS)分析:ESCALAB 250 型 X 射线光电子能谱仪。场发射扫描电镜(FE-SEM)分析:Nova NanoSEM 230 型场发射扫描电子显微镜,薄膜试样经液氮脆断后喷金处理。场发射透射电镜(TEM)分析:Tecnai G2F20 型场发射透射电镜,分别对 MWCNTs 和 K-GONRs 进行微观形貌分析。阻隔性能测试:BSG-11 型压差法氧气透过仪,薄膜试样规格:50cm<sup>2</sup> 的圆片;测试标准:GB/T 1038—2000;测试精度:0.001cm<sup>3</sup>·(m<sup>2</sup>·d·Pa)<sup>-1</sup>。力学性能测试:CMT6014 型万能试验机,测试标准:GB/T 1040—2006。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱(FTIR)分析

图 1 为不同纳米填料的红外光谱以及 K-GONRs 和 GONRs 在甲苯中的分散对比图。由图 1 可得, MWCNTs 在  $1051\text{cm}^{-1}$  处有微弱的 C—OH 吸收峰, 在  $1578\text{cm}^{-1}$  处有 C=C 的伸缩振动吸收峰。GONRs 在  $3450\text{cm}^{-1}$  处有 O—H 的宽伸缩振动吸收峰, 它的出现可归因于 GONRs 表面的羟基和吸附水的存在, 同时在  $1080\text{cm}^{-1}$  处也相应出现了羟基吸收峰; 另外在  $1410\text{cm}^{-1}$  处有羧酸 O—H 的变形振动吸收峰, 这些峰的出现表明 GONRs 中含有大量亲水性的羟基和羧基等基团<sup>[17]</sup>。相比于 GONRs, K-GONRs 在  $2950$ ,  $1720\text{cm}^{-1}$  以及  $1071\text{cm}^{-1}$  处出现了新的特征吸收峰。其中  $2950\text{cm}^{-1}$  处为—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰,  $1720\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 的伸缩振动吸收峰, 同时, 原  $1080\text{cm}^{-1}$  处的羟基吸收峰消失, 而在  $1071\text{cm}^{-1}$  处出现了新的 Si—O—C 的伸缩振动吸收峰。这些新吸收峰表明 GONRs 表面存在有机物, 即 GONRs 与 KH-570 发生了化学反应<sup>[18,19]</sup>。如图 1 中附图所示, 改性后的 K-GONRs 在有机介质甲苯中的分散性较好, 而 GONRs 在甲苯中基本全部沉淀, 这是因为 GONRs 与 KH-570 产生化学反应, 导致 GONRs 的亲油性增强, 从而使得其在甲苯中的分散性提高, 这也为 K-GONRs 的进一步研究及制备纳米复合材料创造了条件。

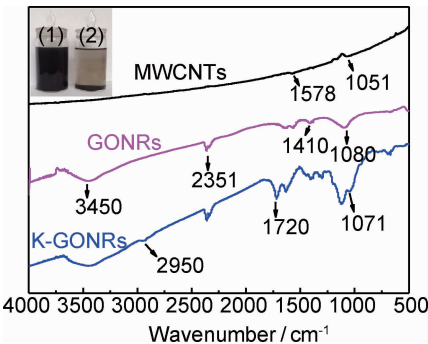


图 1 MWCNTs,GONRs,K-GONRs 的红外光谱图以及附图(1) K-GONRs 和(2) GONRs 在甲苯中分散对比图 (溶液浓度为 0.5mg/mL,静置 7d 后)

Fig.1 FTIR spectra of MWCNTs,GONRs,K-GONRs and images of K-GONRs (1)and GONRs (2)dispersed into toluene (Solution concentration was 0.5mg/mL,standed for 7d)

2.2 X 射线衍射(XRD)分析

图 2 为不同纳米填料的 XRD 谱图。由图 2 可见, MWCNTs 在  $26.36^\circ$  处出现了(002)晶面的衍射峰, 并且峰形尖锐, 说明其结晶度较高, 计算得其层间距为

$0.338\text{nm}$ 。由于本实验所用 MWCNTs(纯度为 97%) 中含有微量的镧系催化剂成分, 所以在  $30^\circ$  左右出现了微弱的 LaO(111)晶面衍射峰。当 MWCNTs 经氧化切割后, 原来  $26.36^\circ$  处的强衍射峰消失, 取而代之的是  $10.10^\circ$  处的强峰以及  $20^\circ$  处的弱峰, 其中  $10.10^\circ$  处为 GONRs(001)晶面的衍射峰, 与氧化石墨烯(GO)的 XRD 信息基本一致, 表明所得 GONRs 与 GO 一样片层之间存在羟基、羧基等含氧基团<sup>[17]</sup>;  $20^\circ$  左右宽而平缓的峰为活性炭的峰, 这可能是由于在制备 GONRs 的过程中, 有少量的 MWCNTs 未能被彻底切割开, 从而出现了类似石墨的峰, 上述变化表明 MWCNTs 已基本成功地被纵向切割为 GONRs<sup>[20]</sup>。同时因本实验中 GONRs 是在酸性条件下, 经  $\text{KMnO}_4$  氧化切割 MWCNTs 所得, 所以在  $37^\circ$  左右的小峰可能是由于在洗涤 GONRs 过程中, 未能完全洗掉杂质, 所以出现了较弱的类似  $\text{MnO}(021)$  晶面的衍射峰。由图 2 中 K-GONRs 的 XRD 谱图可知, 利用 KH-570 对 GONRs 进行改性后, GONRs 结构发生明显变化, (001)晶面对应的衍射峰向左滑移, 在  $2\theta=9.11^\circ$  处出现了衍射峰, 相应层间距由 GONRs 的  $0.875\text{nm}$  扩大至  $0.970\text{nm}$ 。这主要是因为 GONRs 经有机改性处理后, 赋予了其丰富的插层化学性, 结构层基面上官能团数目增加, 片层间距增大, 并且在一定程度上其反应活性得到提高, 从而有利于提高其在甲苯等有机溶剂中的分散稳定性。另外通过图 2 还可以得出, K-GONRs 的物相比较单一并且无序度有所增加<sup>[18]</sup>。

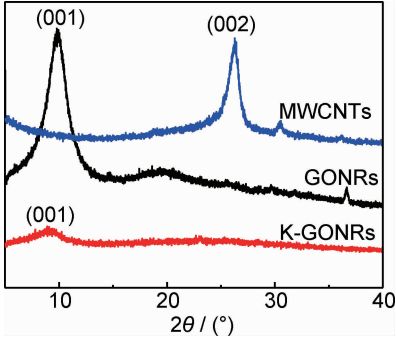


图 2 MWCNTs,GONRs 和 K-GONRs 的 XRD 图谱  
Fig.2 XRD patterns of MWCNTs,GONRs and K-GONRs

2.3 X 射线光电子能谱(XPS)分析

图 3 为 GONRs 和 K-GONRs 的 XPS。图 3(a)和 3(b)分别为 GONRs 和 K-GONRs 的 XPS 全谱图, 对比图 3(a), (b) 可以发现, 由于 KH-570 的引入, K-GONRs 中 C/O 比例明显高于 GONRs, 而且由图 3 (b) 可知在 K-GONRs 上出现了硅烷中的 Si2p 峰; 图 3 (c) 为 K-GONRs 的 Si2p XPS 谱图, 该图表明 K-

GONRs 上的 Si 主要以 Si—O—C 结合态形式存在, 102.1eV 处对应 Si—O—C 的结合能;通过图 3(d) K-GONRs 的 C1s XPS 谱图可以得出,K-GONRs 中出现

了新的碳原子结合态 C—Si(282.8eV),这来自硅烷偶联剂 KH-570 上的 C—Si 键,这些都表明 KH-570 与 GONRs 发生了化学反应<sup>[18-20]</sup>。

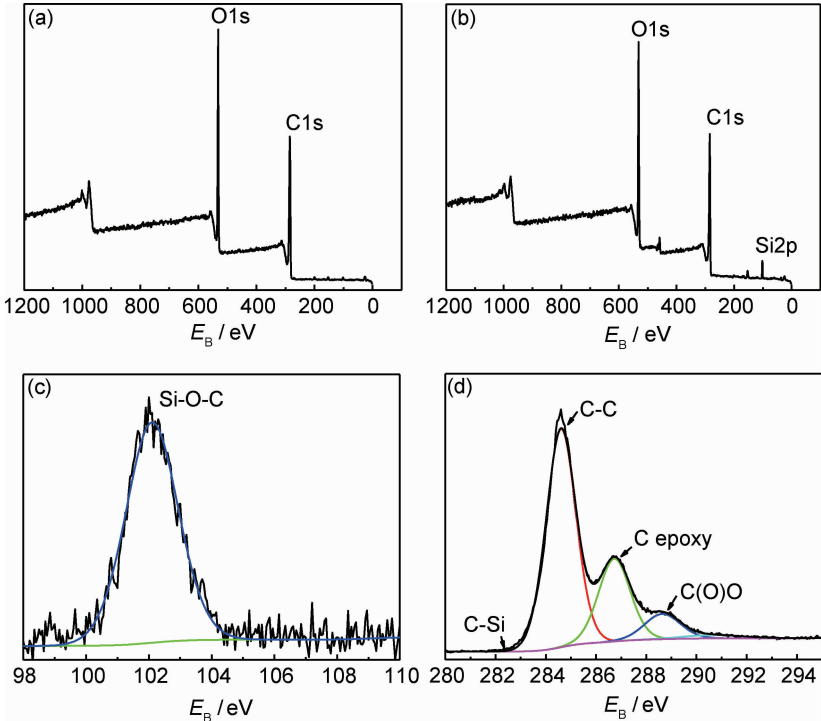


图 3 GONRs(a),K-GONRs(b)的 XPS 全谱及 K-GONRs 的 Si2p(c)和 C1s (d) XPS 谱图  
Fig. 3 XPS spectra of GONRs (a),K-GONRs (b) and Si2p (c),C1s (d) XPS spectra of K-GONRs

2.4 场发射透射电镜(TEM)分析

图 4 为 MWCNTs, GONRs 和 K-GONRs 的

TEM 像。从图 4(a)中可以看出 MWCNTs 的管腔直径大约为5nm,壁厚约为16nm,其直径可达40nm。通

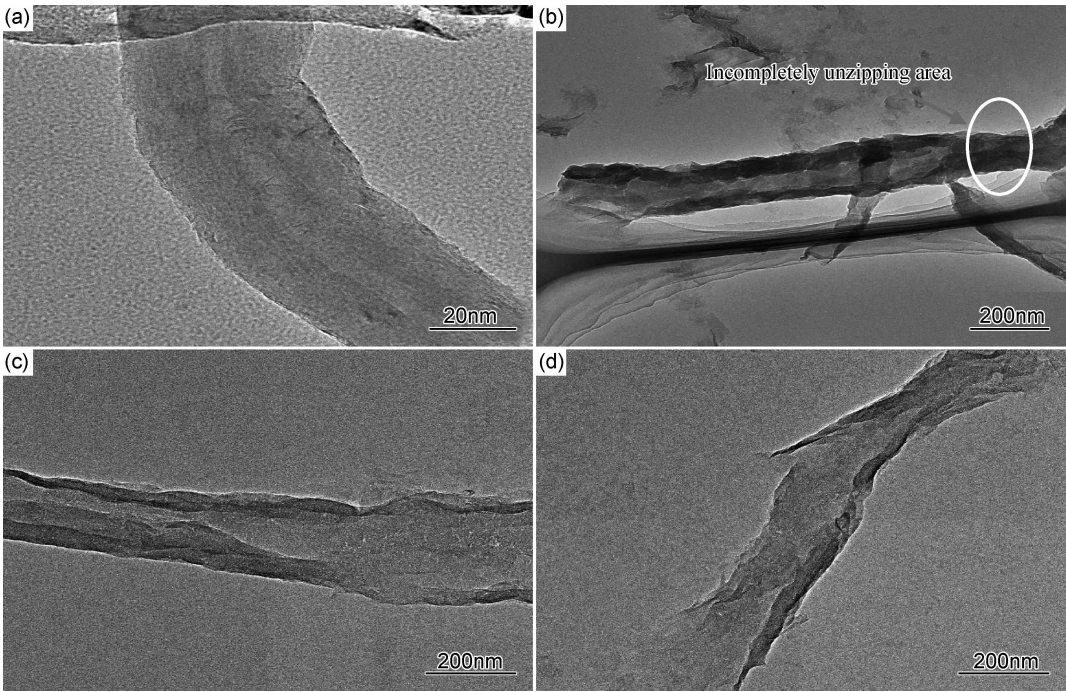


图 4 MWCNTs(a),GONRs(b,c)和 K-GONRs(d) 的 TEM 像  
Fig. 4 TEM images of MWCNTs(a),GONRs(b,c) and K-GONRs (d)



过图 4(b),(c),可以清晰地看出 MWCNTs 已基本成功地被纵向切割为带状结构的 GONRs<sup>[20,21]</sup>,其宽度约为 180nm,另外在图 4(b)中可以看到有少量 MWCNTs 未能被彻底切割开,与图 2(b)中 XRD 的分析结果一致。另外由图 4(d)可以发现,GONRs 经 KH-570 改性后,薄条状 K-GONRs 的带状结构特性明显,形状规整、均一,更有利于其平行均匀分布于复合材料薄膜内。

## 2.5 场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)分析

图 5 为 MWCNTs 和 K-GONRs 以及二者在 EVA 复合薄膜断面的 FE-SEM。从图 5(a)可以看出

MWCNTs 以随机无序的形式聚集缠结在一起,并且外表面光滑。在图 5(b)中,可以惊奇地观察到纵横交错并相互缠结的管状 MWCNTs 已基本消失,取而代之的是外表面粗糙并且充分伸展的薄条状 K-GONRs<sup>[16]</sup>。图 5(c)和图 5(d)分别是添加质量分数为 1% MWCNTs 和 1% K-GONRs 的 EVA 复合薄膜断面的 FE-SEM,对比两幅图,可以看出 K-GONRs 与 EVA 基体相容性更好,同时 K-GONRs 在基体中实现了良好的分散。另外通过图 5(d)也可看出,薄条状 K-GONRs 大部分垂直于复合薄膜断面,大都平行分布于 EVA 薄膜内<sup>[22]</sup>。

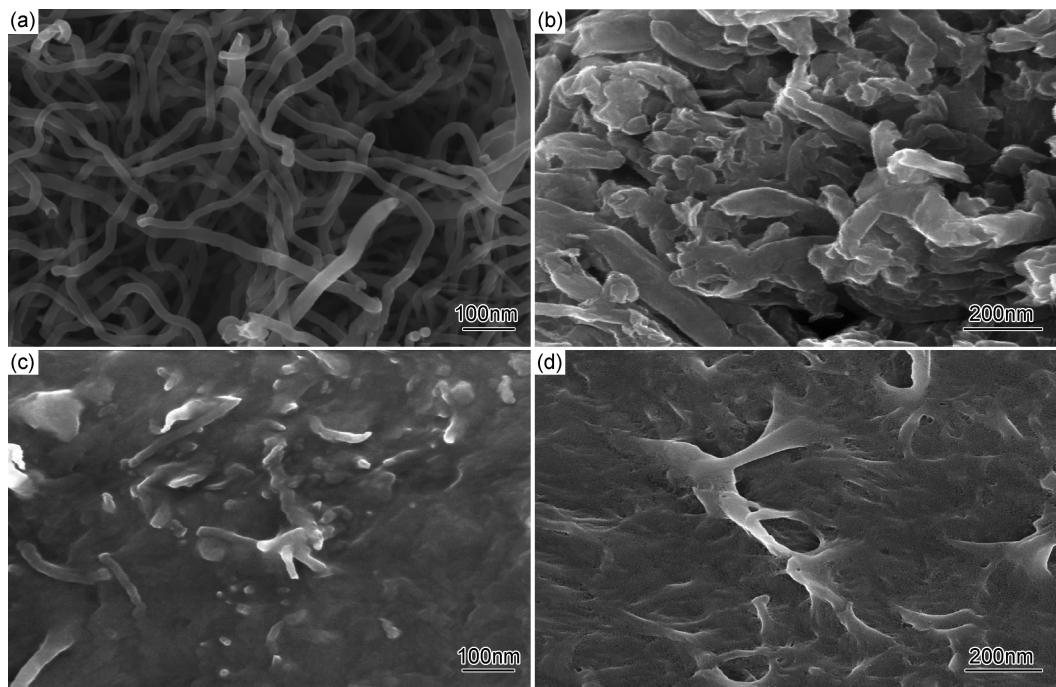


图 5 MWCNTs(a),K-GONRs(b)及 1% MWCNTs/EVA(c)和 1% K-GONRs/EVA 复合薄膜断面(d)的 FE-SEM 照片

Fig. 5 FE-SEM micrographs of MWCNTs (a),K-GONRs (b),and fracture surface of EVA composite films with 1% MWCNTs (c) and 1% K-GONRs (d)

## 2.6 阻隔性能分析

图 6 为添加不同含量 K-GONRs 时复合材料薄膜的氧气透过率。从图 6 可以看出在本实验条件下,当所添加的 K-GONRs 质量分数为 1%时,复合材料薄膜的氧气透过率达到最低值  $1109.435\text{cm}^3 \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{Pa})^{-1}$ 。K-GONRs/EVA 复合材料薄膜阻隔性能的提高,可以归因于以下几个方面:本实验所得 K-GONRs,具有低缺陷、结构致密(见 FE-SEM、TEM 分析部分)和不渗透等优点,因此能够提高 EVA 薄膜的阻隔性能;GONRs 经 KH-570 改性处理后,所得 K-GONRs 能够较好地分散在有机溶剂甲苯中,从而使得 K-GONRs 能够均匀分布于 EVA 基体中。这种优良的分散效果,一方面降低了气体在聚合物中的可溶性,另一方面

也使得气体的扩散渗透通路变得曲折迂回,延长了扩散路径<sup>[7, 11, 15]</sup>;从 FE-SEM、TEM 分析部分可以看出,K-GONRs 大部分平行均匀分布于复合材料薄膜中<sup>[22]</sup>,同时由于 K-GONRs 在 EVA 基体中插层剥离并且两者之间存在氢键等结合力,从而使 K-GONRs 能够稳固地存在于 EVA 基体中。正是由于这种多层、平行分布的特殊结构以及 K-GONRs 插层与 EVA 基体间的紧密结合,提高了气体等小分子物质的穿透难度,从而使得材料的阻隔性能得到了极大的提高<sup>[1]</sup>。

## 2.7 力学性能分析

图 7 为添加不同含量 K-GONRs 时复合材料薄膜力学性能的变化曲线。由图 7 可以看出,随着 K-

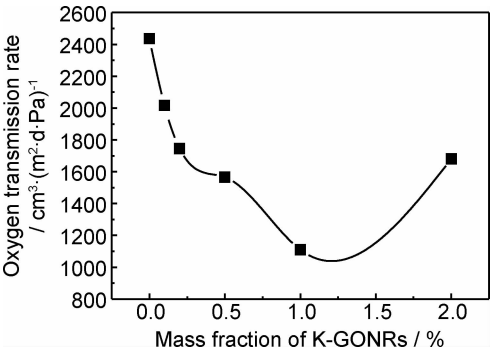


图 6 添加不同含量 K-GONRs 时  
复合材料薄膜的氧气透过率

Fig. 6 Oxygen transmission rate of the composite  
films with different levels of K-GONRs

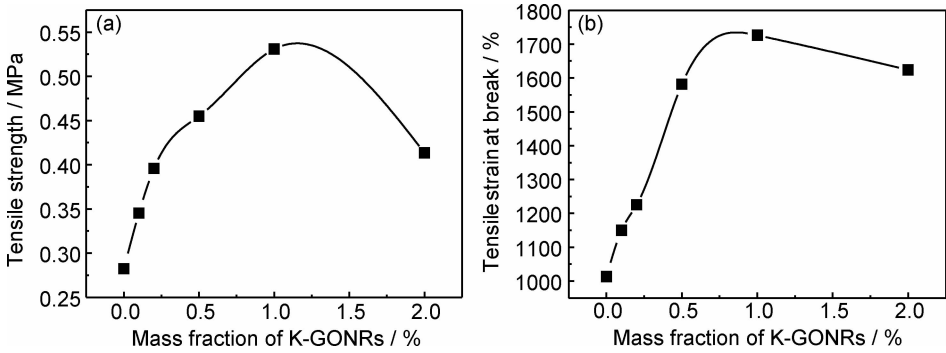


图 7 添加不同含量 K-GONRs 时复合材料薄膜的力学性能 (a)拉伸强度;(b)断裂拉伸应变  
Fig. 7 Mechanical properties of the composite films with different K-GONRs contents  
(a)tensile strength;(b)tensile strain at break

3 结论

(1)硅烷偶联剂 KH-570 成功插层到了 GONRs 上得到 K-GONRs,K-GONRs 层间距约为 0.970nm,相比 GONRs 有所提高,并在一定程度上提高了它的反应活性。

(2)制得的薄条状 K-GONRs 具有低缺陷、结构致密,形状规整、均一等特点,另外通过 FE-SEM 可发现 K-GONRs 大部分平行均匀分布于复合材料薄膜中,这种多层、平行分布的特殊结构为该复合材料薄膜的高阻隔性、高力学性能创造了条件。

(3)当所添加的 K-GONRs 质量分数为 1%时,K-GONRs/EVA 复合材料薄膜的氧气透过率和拉伸强度相比纯 EVA 薄膜分别降低 54.5%和提高 89.3%,阻隔性能和力学性能得到明显改善。

参考文献

[1] WOLINSKA-GRABCZYK A, KUBICA P, JANKOWSKI A. Effect of the acetate group content on gas permeation through

GONRs 含量的增加,K-GONRs/EVA 复合材料薄膜的拉伸强度和断裂拉伸应变均先增大后减小。当所添加的 K-GONRs 质量分数为 1%时,复合材料薄膜的拉伸强度和断裂拉伸应变均达到最大值,分别为 0.531MPa,1726.176%。这主要是因为薄条状 K-GONRs 具有优异的力学性能,同时其在 EVA 基体中实现了较好的分散。另外,由于 K-GONRs 中含有 Si—O—C,C=C,C=O 等活性基团,与 EVA 基体具有良好的界面结合<sup>[17-19]</sup>,从而使得复合材料薄膜的力学性能得到进一步提高。但是,随着 K-GONRs 含量的继续增加,复合材料薄膜的力学性能下降,这可能是由于过量的 K-GONRs 在 EVA 基体中发生团聚导致应力集中所致。

membranes based on poly (ethylene-co-vinyl acetate) and its blends[J]. Journal of Membrane Science,2013, 443: 227—236.

[2] AGROUI K, MAALLEMI A, BOUMAOUR M, et al. Thermal stability of slow and fast cure EVA encapsulant material for photovoltaic module manufacturing process[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(15): 2509—2514.

[3] LIU C, LIN J. Preparation of super light foamed EVA[J]. China Plastics, 2004, 18(2): 58—62.

[4] XIANG F, TZENG P, SAWYER J S, et al. Improving the gas barrier property of clay-polymer multilayer thin films using shorter deposition times[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2013, 6(9): 6040—6048.

[5] ZHONG Y, JANES D, ZHENG Y, et al. Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films [J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47(7): 1101—1107.

[6] 郑俊萍,奚利飞,杨学稳,等. 不同交联方式的明胶及明胶/蒙脱土纳米复合材料的力学性能[J]. 材料工程, 2003, (9): 26—29.

ZHENG J P, XI L F, YANG X W, et al. Mechanical properties of gelatin and gelatin/montmorillonite nanocomposite crosslinked via different methods[J]. Journal of Materials Engineering, 2003, (9):26—29.

- [7] SADEGHI M, KHANBABAEI G, DEHAGHANI A H S, et al. Gas permeation properties of ethylene vinyl acetate-silica nanocomposite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 322(2): 423—428.
- [8] 马晓燕, 鹿海军, 梁国正, 等. 累托石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能[J]. *高分子学报*, 2004, (1): 88—92.  
MA X Y, LU H J, LIANG G Z, et al. Preparation and properties of intercalated rectorite/polypropylene nanocomposites[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2004, (1): 88—92.
- [9] ELANTHIKKAL S, GOPALAKRISHNAPANICKER U, VARGHESE S, et al. Effect of cellulose whisker content on the properties of poly (ethylene-co-vinyl acetate)/cellulose composites[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 95(2): 773—779.
- [10] 谭婵娟, 许凯, 陈鸣才. 酰胺化纳米晶纤维素提高乙烯-醋酸乙烯酯共聚物薄膜阻透性的研究[J]. *中国塑料*, 2013, 27(7): 19—24.  
TAN C J, XU K, CHEN M C. Effect of amide-based cellulose nanocrystals on barrier performance of EVA films[J]. *China Plastics*, 2013, 27(7): 19—24.
- [11] GOODARZI V, HASSAN JAFARI S, ALI KHONAKDAR H, et al. Assessment of role of morphology in gas permselectivity of membranes based on polypropylene/ethylene vinyl acetate/clay nanocomposite[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 445: 76—87.
- [12] MOUSAVI S A, GHOLIZADEH M, SEDGHI S, et al. Effects of preparation conditions on the morphology and gas permeation properties of polyethylene (PE) and ethylene vinyl acetate (EVA) films[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2010, 88(12): 1593—1598.
- [13] SHI Q P, LI D L, XU W C. LDPE/EVA modified film prepared by melt blend method and study of its mechanical performances and barrier property[J]. *Materials Science Forum*, 2011, 689: 321—327.
- [14] LAPE N K, NUXOLL E E, CUSSLER E L. Polydisperse flakes in barrier films[J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, 236(1): 29—37.
- [15] XIANG C, COX P J, KUKOVECZ 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.
- [16] RAFIEE M A, LU W, THOMAS A V, et al. Graphene nanoribbon composites[J]. *ACS Nano*, 2010, 4(12): 7415—7420.
- [17] STANKOVICH S, PINER R D, NGUYEN S B T, et al. Synthesis and exfoliation of isocyanate-treated graphene oxide nanoplatelets[J]. *Carbon*, 2006, 44(15): 3342—3347.
- [18] 时镜镜, 马文石, 林晓丹. KH-570 功能化石墨烯的制备与表征[J]. *无机化学学报*, 2012, 28(1): 131—136.  
SHI J J, MA W S, LIN X D. Synthesis and characterization of functionalized graphene with KH-570[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 28(1): 131—136.
- [19] NIE M, XIA H, WU J. Preparation and characterization of poly (styrene-co-butyl acrylate)-encapsulated single-walled carbon nanotubes under ultrasonic irradiation[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2013, 22(6): 409—416.
- [20] LIU M, ZHANG C, TJIU W W, et al. One-step hybridization of graphene nanoribbons with carbon nanotubes and its strong-yet-ductile thermoplastic polyurethane composites [J]. *Polymer*, 2013, 54(12): 3124—3130.
- [21] HIRATA M, GOTOU T, HORIUCHI S, et al. Thin-film particles of graphite oxide 1: high-yield synthesis and flexibility of the particles[J]. *Carbon*, 2004, 42(14): 2929—2937.
- [22] SEHAQUI H, KOCHUMALAYIL J, LIU A, et al. Multifunctional nanoclay hybrids of high toughness, thermal, and barrier performances[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2013, 5(15): 7613—7620.
- 
- 基金项目:**福建省高校产学合作科技重大关键资助项目(2012H6008); 福州市科技计划资助项目(2013-G-92)
- 收稿日期:**2014-08-18; **修订日期:**2014-12-10
- 通讯作者:**郑玉婴(1959—), 女, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向: 功能高分子复合材料, 联系地址: 福建省福州市闽侯县上街镇大学城学园路2号福州大学新校区材料科学与工程学院(350108), E-mail: yzyzheng@fzu.edu.cn