

氧化石墨烯、石墨/明胶复合膜的力学性能和热稳定性

杨斯乔, 解玉龙, 李海朝

(青海民族大学化学与化工学院, 青海西宁 810007)

摘要:以明胶为基体, 甘油为增塑剂, 石墨和氧化石墨烯(graphene oxide, GO)分别作为增强相, 制备出一系列两种增强相的共混复合膜, 探究两者与基体明胶的相容性, 并通过测试复合膜的抗拉强度、断裂伸长率、热缩、SEM 和透光率, 用于研究不同的增强相复合膜性能及规律。结果表明: 0.5% GO 复合膜的抗拉强度 (17.98 MPa) 最大, 比空白样 (11.74 MPa) 增加 53.4%, 10% 石墨复合膜的断裂伸长率 (57.30%) 最大, 比空白样 (22.65%) 增加 153%; 通过不同复合膜的 SEM 观察得出 GO 与基体的相容性优于石墨; 5% 的石墨含量热缩率最小, 比空白样减小 27%, 但石墨复合膜的热缩率下降趋势比 GO 复合膜的下降趋势波动性大; 随着 GO 和石墨含量的增大, 透光率逐渐的降低, 雾度逐渐增大。通过两者的对比得出: GO 与明胶结合较好, 两者相互结合成键, 使得分子间作用力增强, 结构稳定; 石墨与明胶结合相容性不好, 但石墨对基体明胶的保护较好。

关键词: 明胶; 石墨; 氧化石墨烯; 力学性能; 热缩; 透光率

文章编号: 1673-9078(2019)09-182-189

DOI: 10.13982/j.mfst.1673-9078.2019.9.023

Mechanical Properties and Thermal Stability of Graphene Oxide (GO) and Graphite/Gelatin Composite Membranes

YANG Si-qiao, XIE Yu-long, LI Hai-chao

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Qinghai University for Nationalities, Xining 810007, China)

Abstract: Graphene oxide and graphite/gelatin composite membranes were prepared by blending method. Tensile strength, elongation at break, heat shrinkage, SEM and light transmittance were used to characterize the prepared samples. The results indicated that the sample membrane of 5% graphene oxide tensile strength (17.98 MPa) was best, which increased by 53.4% compared with 0% sample membrane tensile strength (11.74 MPa). The sample membrane of 10% graphite elongation at break (57.3%) was best, which increased by 153% compared with 0% sample membrane elongation at break (22.65%). The compatibility of matrix GO was better than that of graphite by SEM. The thermal shrinkage at 5% graphite was smallest, which reduced by 27% compared with 0% sample membrane. The thermal shrinkage reduction tendency of graphite composite membrane was larger than that of GO composite membrane. With contents of GO and graphite increased, the light transmittance decreased and the haze increased. By comparing GO and graphite composite membranes, the GO had good binding with gelatin, molecular force was strong, and structure was stable. The graphite and gelatin had bad compatibility than GO and gelatin. But graphite had good protection on gelatin.

Key words: gelatin; graphite; graphene oxide; mechanical properties; heat shrinkage; light transmittance

近年来包装材料开始向功能性、绿色性的方向发展。可降解食品膜具有很多的优点如方便、快捷, 并且不会对环境产生污染, 因此得到很大的重视。可降解的膜以天然生物大分子聚合物为原料 (如明胶), 添加活性功能成分 (如增塑剂、增强相等), 通过加强分子间的相互作用力, 来改善复合膜的力学性

收稿日期: 2019-03-22

基金项目: 青海省自然科学基金项目 (2015-ZJ-909; 2019-ZJ-928)

作者简介: 杨斯乔 (1993-), 男, 在读硕士研究生, 研究方向: 化学

通讯作者: 李海朝 (1973-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 应用化学

能、热稳定性、阻隔性等^[1]。明胶是由胶原蛋白部分水解的产物^[2], 因此其内部含有氨基, 羟基、羧基等官能团, 由于这些基团的存在产生极性的相互作用, 吸附异性电荷的离子, 这些基团可产生分子间的范德华力、静电吸引、和氢键有利于分子的结合^[2-4], 明胶的凝胶性具有加热融化 (其熔点与凝固点相差不大)、冷却胶凝的可逆性^[5]。明胶中含有较多的亲水性氨基酸^[6], 因此吸水性很强, 吸水后会发生膨胀影响其性能, 纯明胶膜质地比较脆、延展性不好^[7]。石墨是铁黑色的易种固体单质^[8], 其硬度小, 薄片具有挠性^[9-11],

晶体是范德华键、共价键和离子键相互结合^[9]。石墨具有耐高温性、热膨胀系数小、润滑性、可塑性和化学稳定性好等特点^[10-13]。氧化石墨烯是以石墨为原料制备的一种单层碳原子结构的纳米材料^[14,15], 具有良好物理化学性能如: 质量轻、高比表面积等优点^[16-18]。加入 GO 可以提高聚合物的力学性能和热稳定性(提高复合材料的玻璃化转变温度)^[18-20]。GO 的内部存在着大量含氧官能团(图 1), 如羟基、羧基、环氧基、酯基等, 羟基和环氧基的官能团存在于 GO 表面, 羧基官能团则存在于边缘, 因此 GO 负电性较大, 能以单片层结构稳定地分散在水和部分极性有机溶剂中, 具有较好的分散性、亲水性和复合性^[20-22]。

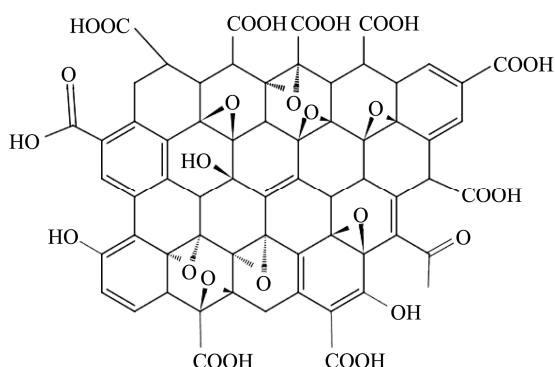


图 1 GO 分子结构

Fig.1 Graphene oxide molecular structure

明胶中包含有亲水性的极性氨基酸和疏水性的非极性氨基酸^[23], 石墨是非极性的疏水性物质, GO 为亲水性的极性物质, 因此两者均可以和明胶中的不同氨基酸相结合, 为研究提供了可能, GO 具有大量的含氧官能团, 因此与明胶(氨基、羟基和羧基)易与结合产生氢键和离子键。查阅相关的文献发现, 由 KIM 研究的 GO 和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑料结合的复合材料, 已经运用在食品包装领域^[24]; 石墨的同分异构体活性炭, 在很早就被做成微囊, 吸附人身体中的有害物质^[25]; 富勒烯(C60)被广泛应用于癌症治疗和靶向药物输运等领域^[26], 说明石墨和 GO 均可以应用在食品领域的。通过测试两种材料作为增强相, 对复合膜的 SEM、DSC、力学和热稳定性的影响, 探索其中的规律。

1 材料和制作方法

1.1 材料和试剂

明胶: 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 氧化石墨烯: 自制; 甘油: 纯度>99.5%, 分析纯, 阿拉丁试剂(上海)有限公司; 石墨粉: 200 目, 分析纯, 天津鼎世新化工有限公司。

1.2 仪器与设备

IRPrestige2 热分析仪, 日本岛津公司; RSY-R 热缩试验仪, 济南兰光机电技术有限公司; XLW 智能电子拉力试验机, 济南兰光机电技术有限公司; JCM-6000 BENCHTOP SEM 扫描电镜, 日本电子; XH-50E 数字控温搅拌器, 北京祥鹤科技发展有限公司。

1.3 方法

1.3.1 氧化石墨烯的制备

使用的氧化石墨烯是自己制备的, 运用的方法为化学氧化法(Hummers), 以天然的石墨粉为原料, 将 250 mL 三口烧瓶, 在 0 °C 的冰水中水浴, 随后加入 2 g 天然石墨粉和 1 g 硝酸钠, 再机械搅拌混合后加入 46 mL 浓硫酸, 在 1 h 内分 6 次加入高锰酸钾每次 1 g, 保持温度低于 10 °C, 搅拌 2 h, 再将水浴温度换为 35 °C 搅拌 0.5 h。缓慢加入 80 mL 去离子水, 在温度为 95 °C 时反应 0.5 h, 最后加入 60 mL 超纯水终止反应, 在反应结束后, 先加入 15 mL 双氧水浓度(30%), 静置 15 min, 再加入 40 mL 盐酸浓度(10%)。用超纯水低速离心洗涤沉淀至中性, 最后将得到的产物在超纯水中分散, 超声剥离 40 min, 离心后取上层液体, 得到氧化石墨烯水溶液。烘干后, 重新溶于超纯水中, 得到 0.02 mg/mL 的氧化石墨烯水溶液。每次使用前通过质量和浓度的转换计算, 称取一定量溶液后放干燥箱中去除部分水分后加入明胶溶液。

1.3.2 制作复合膜的流程

取 5 g 明胶加入 70 mL 超纯水, 常温下泡制 30 min (使明胶充分吸收水分), 运用磁力搅拌器在恒定 60 °C 时, 搅拌 30 min (速度不宜太快), 后加入甘油 2 mL, 在 60 °C 下继续搅拌 30 min, 加入不同质量的 GO (0.025 g、0.05 g、0.25 g、0.5 g、0.75 g、1 g) 或石墨 (0.025 g、0.05 g、0.15 g、0.25 g、0.35 g、0.5 g)、共混、在 60 °C 下继续搅拌 60 min (含量高时、需要用超声波清洗器、除泡 40 min)、最后将溶液倒入自制的 PVC 板中、采用流延法制备复合膜、常温条件下干燥、不少于 24 h、用手触摸膜表面、并未有湿润感、方为可以揭膜。

1.3.3 扫描电镜 (SEM)

用 JCM-6000 BENCHTOP SEM 扫描电镜对膜的表面形貌的微观结构进行观察。

1.3.4 抗拉强度和断裂伸长率测试

按照《GB/T 1040.3-2006 塑料拉伸性能的测试》、利用 XLW 智能电子拉力试验机进行测试、试样有效

尺寸为宽度 30 mm、长度 100 mm、拉伸速度为 200 mm/min、每组试样测试 3 次、得到抗拉强度和断裂伸长率数值、取平均值。

1.3.5 热缩性测试

按照《GB/T 13519 聚乙烯热收缩薄膜的热收缩试验》规范、利用 RSY-R2 热缩试验仪进行测试、试样尺寸 $\leq 140\text{ mm}\times 140\text{ mm}$ 、然后将试样放入仪器内进行加热、温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、时间为 20 s、取出冷却后用直尺测量、每组试样测试 3 次、计算得到热缩率数值、取平均值。

1.3.6 膜的雾度测定

按照《GB 2410-2008 透明塑料透光率和雾度的测定》、利用透光率/雾度测定仪测量、将样品膜剪成 $50\text{ mm}\times 50\text{ mm}$ 的正方形紧贴在透光口处、记录数据。

1.4 数据统计分析

使用 Excel 对每个样品重复 3 次的数据进行计算处理、处理后将数据导入 Origin 进行做图。

2 结果与分析

2.1 复合膜宏观与微观分析

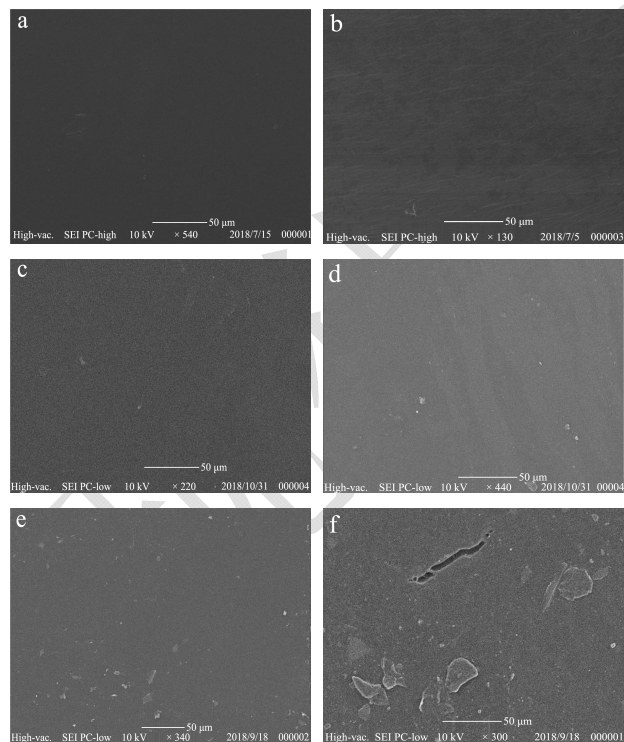


图 2 GO 复合膜的微观形貌

Fig.2 SEM of graphite composite membrane

注: a: 0% GO 复合膜; b: 拉力 0% GO 复合膜; c: 1% GO 复合膜; d: 拉力 1% GO 复合膜; e: 20% GO 复合膜; f: 拉力 20% GO 复合膜。

从图 2 和 3 中可以看出复合膜的微观的形貌、分别为空白样、1%和 20% GO 含量时的 SEM 图像和 1%和 10%石墨含量时的 SEM 图像、石墨含量超过 10%和 GO 含量超过 20%后、溶液中发生的团聚和气泡太过于严重、膜都无法制备出来、由此得出 GO 比石墨具有更好的相容性。可以看出纯明胶(空白样)的复合膜无杂质、基本比较平整、其拉痕及方向较为均匀。

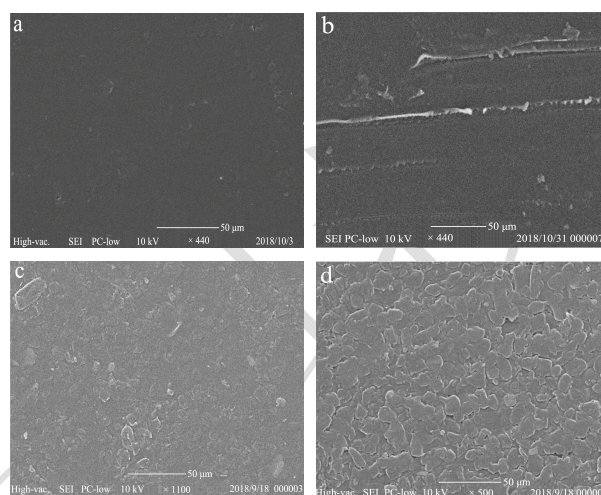


图 3 石墨复合膜的微观形貌

Fig.3 SEM of graphite composite membrane

注: a: 1%石墨复合膜; b: 拉力 1%石墨复合膜; c: 10%石墨复合膜; d: 拉力 10%石墨复合膜。

对比两种复合膜、可以看低含量时 GO 明显优于石墨、高含量时两者出现的现象、相差不大、都出现块状薄片的团聚、但石墨的薄片较多、还出现了叠加、团聚是因为石墨片层之间存在着范德华力的吸引、而 GO 是以石墨为原料制备得到的、只是在一层石墨的结构上增加了含氧官能团、使其化学活泼性和分散性增大、当铺膜自然干燥时、水分蒸发未于明胶结合的 GO 一层一层的叠在一起、又成还原成了石墨。

GO/明胶复合膜: 1% GO 时、复合膜有微量杂质的存在、但其表面平整、拉力测试后复合膜拉痕纹路不明显; 20% GO 含量时的复合膜有较多的杂质、且不均匀的附着在表面、而 20%的复合膜受拉后并未产生拉痕纹路、而是出现一个小的撕裂痕迹。得出: (1) 看出 GO 含量越高和明胶的相容性越不好、分散不均匀、(2) GO 的加入破坏了明胶原有的网状结构、少量的 GO 的加入、对明胶原本的结构影响较小、并且与明胶结合较好(两者均为极性亲水物质、两者所含有的官能团易产生氢键和离子键等结合)、当 GO 过多后、出现团聚、导致复合膜在受力后不同区域、在相同的拉力时呈现出不同的现象、出现裂痕。

石墨/明胶复合膜: 1%石墨的表面有少量杂质、平整且无明显缺陷、受到拉力后、出现了较为明显的

拉痕、也有少量地方出现片状翘起、; 10%石墨的表面有一些分布不均匀的片状杂质且大小不一、并且出现一些缺陷、受到拉力后出现一定的纹路与鱼鳞相似、与未受拉力前的相比、石墨在明胶上形成的石墨层发生分离、被拉伸后的变化较为明显。得出:(1) 石墨各层平面中的碳原子形成的结合力很强、各层间的碳原子性的结合力弱、因此容易产生剪切、使得石墨很容易形成薄片状^[27]、(2) 石墨含量少、仅与明胶中的疏水氨基酸相互结合、石墨含量增大、疏水性的氨基酸较少不足以与石墨结合、因此石墨分散性和相容性均变差、甚至出现石墨的团聚、并且两者结合并未产生强离子键只有氢键。(3) 当石墨含量过大时、石墨成薄片状样附着或镶嵌在基体明胶上、形成较强的结合力(范德华力和各个石墨薄片之间的摩擦力)、受力后石墨层分离或片层间的距离被拉长、呈鱼鳞状分布。

2.2 复合膜抗拉强度分析和断裂伸长率

从图4中可以看出不同浓度GO/明胶复合膜的抗拉强度和断裂伸长率、均呈现为先增加、后波动起伏逐渐降低的趋势。GO为无机刚性粒子、随着含量增加、会引起材料塑感和脆性的增加^[28]、当加入少量GO时、其在明胶中的分散性较好、产出离子键和氢键、发生了异种电荷的相互吸引作用、在受到外界拉力时、GO会起到力的传导和承载的作用、同时可以有效地阻碍裂纹的产生和增长、从而起到了增强分子间作用力和成键强度的作用、提高明胶的强度、这个现象和与石传明等^[29]研究的聚醚酰亚胺加入少量的GO、抗拉强度增长的现象相符合。随着GO含量的增加、出现了抗拉强度下降的趋势、这是由于GO含量增大发生团聚、使得抗拉强度降低、这一现象与李发亮^[30]研究的聚乳酸加入GO过量时出现的结果相符合。GO/明胶复合膜的断裂伸长率的趋势与林海亚等人研究的氧化石墨烯加入氢化二聚酸尼龙时、断裂伸长率的趋势相符^[28]。

拉力测试是为了测量折叠的分子链伸长的范围、当大多数的收缩的分子链、由于力的作用被伸长时、并且分子间的应力逐渐增大、当复合膜受拉力影响破裂时、得出最大的应力即抗拉强度、分子链最大的伸长范围即断裂伸长率。GO含量较低时、明胶与GO之间结合好、因为复合膜中加入的增塑剂甘油的含量是恒定的、未结晶水分子在复合膜中也可以起到增塑剂的功效、降低分子间的刚性、增加分子间的弹性、因此推断当断裂伸长率较大时(除了增强相含量的作用)、水分含量多、较为湿润、使得分子间粘结较高、同时形成了可变形层、可以很好地缓解受到的应力、

避免或减少了界面裂纹的扩展、因此断裂伸长率提高; 当GO含量继续增加时、明胶与GO结合的位点增加、同时GO分子之间的接触也增加、易发生自身的团聚、影响分子链之间的滑移、限制了材料的形变能力、使得断裂伸长率减小^[28]。0.5%GO含量的复合膜抗拉强度最大为17.98 MPa、比空白样(11.74 MPa)增加53.4%、并且达到了《GB/T 30768-2014 食品包装用纸与塑料复合膜、袋》中的I类要求。0.5%GO含量的复合膜断裂伸长率最大为51.23%、比空白样(22.65%)增加126%。

从图4中可以看出不同浓度石墨/明胶复合膜的抗拉强度呈现为先增加后减小的趋势、断裂伸长率呈现为先增加、后减小、再增加的波浪状趋势、此趋势与蔡文婧^[31]研究的乳聚丁苯橡胶、在加入石墨后的抗拉强度和断裂伸长率的趋势相符。原因为(1) 石墨是混合晶体、分子间的力为共价键、结合力较小、因此产生这种现象的原因是因为少量的石墨在明胶中分布较集中、在某一部分没有起到应力传递作用(0.5%石墨与空白样抗拉强度相似、均在11 MPa~12 MPa)、当石墨含量继续增加(5%石墨时抗拉强度为15 MPa、比空白样增强28%)、石墨粒子在明胶中分布的面积增大、其应力传递作用增强、(2) 石墨的致密度增加、颗粒间连接更加紧密、也有利的提高了力学性能^[28]、石墨的含量增大、在一定范围内增强了复合膜的拉伸强度、但石墨的用量过多后、会出现团聚、从而减少与明胶的接触面积、减弱了石墨与明胶基体之间的相互作用、进而使的复合膜拉伸强度降低、(3) 石墨含量低时、复合膜中的亲水性物质(亲水氨基酸)所占的比例较大、明胶较为湿润、使得粘结度较高、同时形成了可变形层、可以很好地缓解受到的应力、(4) 在3%到5%下降是由于此时复合膜中的疏水性物质增加、复合膜的刚性增加、断裂伸长率减小; 但5%后出现增加、是由于石墨晶体在受力后位置发生偏移、使得石墨晶体之间存在这较大的摩擦力、只有当大多数的石墨片晶体受摩擦力错开时、才会被拉断。复合膜的断裂伸长率、在石墨含量为3%和10%时较优、分别比空白样(纯明胶复合膜)的断裂伸长率增强106%和153%。

对比石墨和GO的复合膜得出、GO复合膜的抗拉强度的最大值(0.5%、17.98 MPa)大于石墨复合膜抗拉强度的最大值(5%、15 MPa)、但断裂伸长率: GO复合膜的最大值(0.5%、51.23%)小于石墨复合膜最大值(10%、57.30%)。原因为:(1) GO与明胶相互结合形成氢键、同时也形成了部分离子键、还有异种电荷相互吸引、产生的应力之和大于石墨与明胶

中非极性疏水性物质结合的结合力、及各个石墨片之间的摩擦力之和。(2) 石墨材料由于与基体明胶的结合性不好、因此多附着或镶嵌在膜的表面、形成一定的石墨层、受到拉力时、先表现为各个石墨片层间摩擦力的作用的滑动、随后破裂出现鱼鳞状翘起断裂、导致断裂伸长率较大。

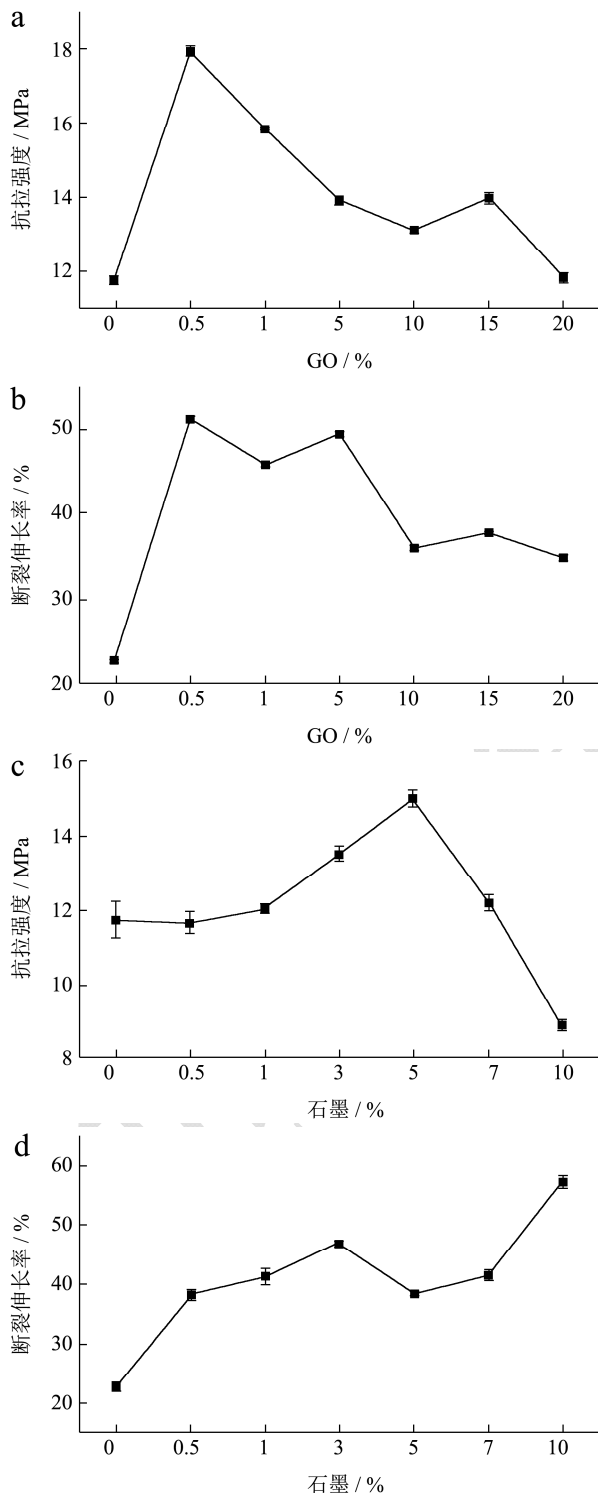


图4 复合膜中的断裂伸长率和断裂伸长率

Fig.4 Elongation at break and tensile strength of composite membrane

2.3 复合膜热缩性能分析

从图5中可以看出复合膜的热缩率、整体的趋势为下降、但在5%后均出现了略微的上升。热缩率主要是由于复合膜中的分子链受热发生取向度和结晶度的变化、复合膜的结晶度大、热缩率就小、复合膜的取向度越大、在加热时发生的取向趋势就越大^[32,33]。在120℃时GO分子结构不会发生变化、只是将复合膜中的水分蒸发除去、随着GO的加入、明胶分子链中的羟基、氨基和羧基与GO分子中的含氧官能团相互结合、形成较大分子间结构、使得分子间的结晶度增加、同时GO也起到了骨架支撑的作用、所以GO含量增大、复合膜的热缩率就减小。GO复合膜在5%后出现上升、随后的减小趋势也变缓、是因为GO含量过大时、分散性变差、并且发生GO的团聚、而GO团聚导致(SSEM中、高含量时、石墨的团聚程度高于GO、石墨的分散性比GO的分散性要差。)与明胶的结合处出现缺陷、GO与明胶结合位点的减小。5%和20%GO含量的复合膜热缩、分别为42.50%和45.25%、比空白样(61.75%)减小16.50%和19.25%。

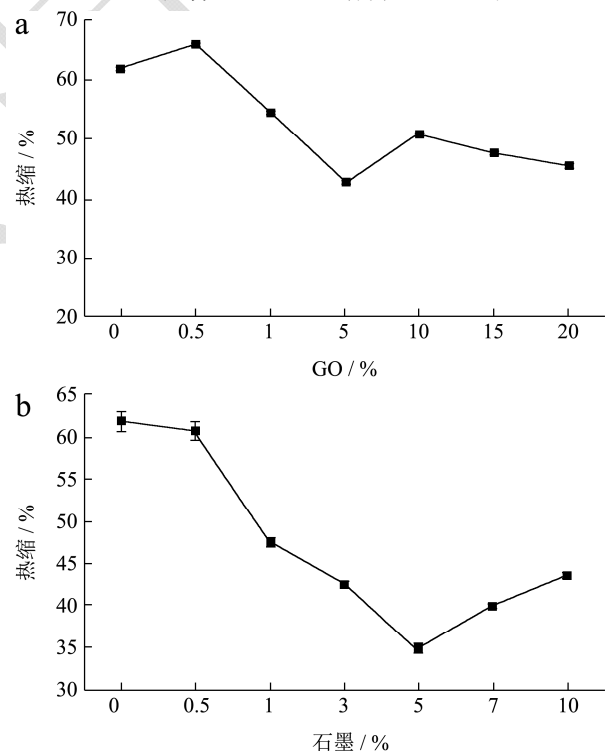


图5 复合膜的热缩率

Fig.5 Thermal shrinkage of composite membrane

石墨/明胶复合膜的热缩率、整体的趋势是先下降在5%后出现回升。随着石墨的加入、对抑制复合膜的受热缩小起到了作用、由于石墨的结构稳定、400℃才会发生氧化、使得膜收缩时、而石墨的加入起到了骨架支撑的作用、减小了受热后缩小的比例、但在石

墨含量大于 5%后出现热缩的上升的现象、这是由于石墨含量过多时、发生团聚、使得分散性变差、所以复合膜的热缩比率增加。热缩率较好的石墨含量为 5%、比空白样减小 27%。

对比石墨和 GO 得出、石墨的热稳定性优于 GO、这是由于 GO 的改性、使其化学性质变的活泼、与明胶结合使得明胶与水分子结合的位点减小、但同时 GO 也为水分子的结合提供的大量位点、所以水分蒸发、对其影响较大、但石墨只与明胶中的疏水性物质结合、亲水性的位点并未减小或增大、所以水分蒸发时、变化较小。石墨含量增大时、发生团聚支撑作用降低、因此出现反弹、GO 在出现团聚的同时也因为与明胶分子间的结晶度增大、因此导致了图中的趋势。

2.4 复合膜的透光率分析

从图 6 中可以看出复合膜的透光率和雾度趋势。紫外光线会引起脂肪的氧化、因此透光率可以用来判断复合膜是否对阻隔紫外线起到作用、从而保护复合膜中的食品^[34]、从图中可以看出 GO 含量越高、对紫外光线的阻挡越强、透光率越低、雾度越高、其结果与谢元仲^[35]制备的 GO/PVA 膜透光性测试结果相符、这是因为 GO 与明胶的相互作用、减少了复合膜原有的网络排列结构、增加对光的散射、从而影响了复合膜的光阻隔性^[36,37]。石墨也出现了相同的现象、含量越高对光线的阻挡越强、透光率越低、雾度越高、其原因与上述相同、另外因为石墨颜色为黑色、所以也会对透光性产生一定的影响(含量过大时、透光率和雾度无法测的)。通过对比 GO 与石墨、可以看出 GO 在含量较低时、与基体形成的结构较好、透过率下降趋势较缓和;石墨的透光率下降趋势较陡、说明石墨的加入已经对基体明胶产生较大影响。

关于透光的情况、未查到国家相关标准、但作为食品包装、在阻隔紫外线的同时应该尽可能小的影响顾客观察包装内食品的品相、空白样与 0.5% GO 和 0.5%石墨的复合膜为高透明度材料($\geq 90\%$ ^[38])、但是当含量过大时可以作为阻光材料使用。

3 结论

通过力学性能、热缩性能、透光性和 SEM 的检测、得出 GO 与明胶相容性较好、形成的复合膜在低含量时抗拉强度和透光性较好;石墨与明胶的相容性虽然比较不好、但会在基体明胶的表面形成一层膜、对明胶起到一定的保护作用、导致断裂伸长率和热缩较好;GO 和石墨作为增强相加入到基体明胶之中、都对明胶的性能起到了增强的作用、但各自增强的性

能不同、可以依据材料的用途来决定是用 GO 还是石墨。

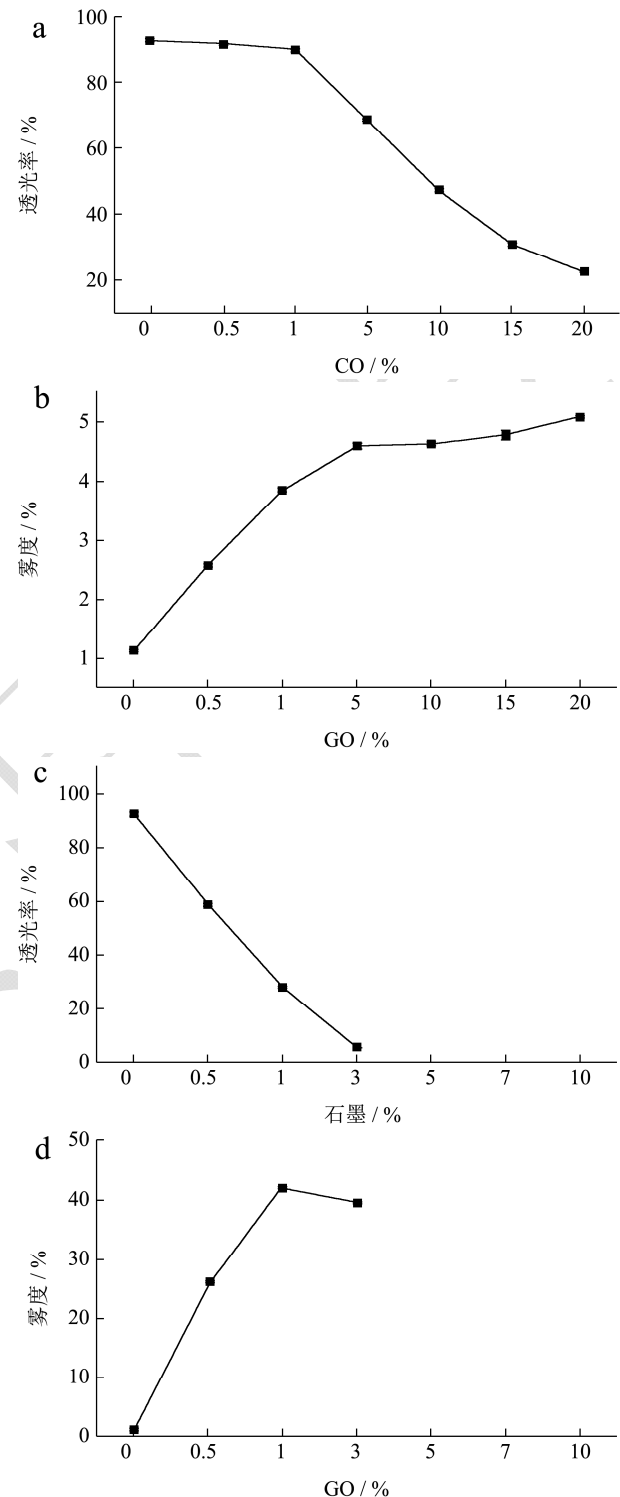


图 6 复合膜的透光率、雾度

Fig.6 Transmittance and fog of composite membrane

参考文献

- [1] 陈丽.可食性狭鳕鱼皮明胶复合膜的制备性质与应用研究[D].青岛:中国海洋大学,2009
CHEN Li. Study on preparation, property and application of

- the edible walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) skin gelatin composite films [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2009
- [2] 陈广新.明胶基纳米复合材料的制备表征及其应用[D].济南:齐鲁工业大学,2015
- CHEN Guang-xin. The preparation, characterization and application of gelatin nanocomposites [D]. Jinan: Qilu University of Technology, 2015
- [3] Parani S, Pandian K, Oluwafemi O S. Gelatin stabilization of quantum dots for improved stability and biocompatibility [J]. Int J Biol Macromol, 2018, 107(Pt A): 635-641
- [4] 陈晓宇,朱杰.复合凝胶材料吸附染料研究[J].金陵科技学院学报,2017,33(1):43-47
- CHEN Xiao-yu, ZHU Jie. Composite hydrogel material for dye adsorption [J]. Journal of Jinling Institute of Technology, 2017, 33(1): 43-47
- [5] 杨晖.兔皮明胶膜的制备及特性研究[D].重庆:西南大学,2017
- YANG Hui. Preparation and characterisation of rabbit skin gelatin films [D]. Chongqing: Southwest University, 2017
- [6] 宋琳璐,单梦圆,唐艳.桔子精油优化鱼鳞明胶膜性能的作用研究[J].食品工业科技,2018,39(11):240-247
- SONG Lin-lu, SHAN Meng-yuan, TANG Yan. Study on the function of orange essential oil in optimizing fish scale gelatin films [J]. Science and Technology of Food Industry, 2018, 39(11): 240-247
- [7] 杨晖,马良,韩霜.甘油添加量对兔皮明胶膜性能与结构的影响[J].食品科学,2016,37(17):14-18
- YANG Hui, MA Liang, HAN Shuang, et al. Effect of glycerol content on properties and structure of rabbit skin gelatin film [J]. Food Science, 2016, 37(17): 14-18
- [8] 曹锡章.无机化学[M].北京:高等教育出版社,1994.156-159.
- CAO Xin-zhang. Inorganic Chemistry [M]. Bei Jing: Higher Education Press, 1994. 156-159
- [9] 李俊清,何天敬.物质结构导论[M].合肥:中国科学技术大学出版社,1990
- LI Jun-qing, He Tian-Jing. Introduction to the Structure of Matter [M]. He Fei: University of Science and Technology of China press, 1990
- [10] Chu Y, Fu Q, Li H, et al. SiC coating toughened by SiC nanowires to protect C/C composites against oxidation [J]. Ceramics International, 2012, 38(1): 189-194
- [11] 曹舒婷,马名杰.天然石墨的研究与应用现状及发展趋势[J].河南化工,2018,7:3-7
- CAO Shu-ting, MA Ming-jie. Research and application status and development trend of natural graphite [J]. Henan Chemical Industry, 2018, 7: 3-7
- [12] Michita H, Seiichiro H, Yoshihisa S, et al. Friction and wear properties of graphite-glassy carbon composites [J]. Wear, 2000, 237(1): 54-62
- [13] 胡添琪.高温下石墨密封材料摩擦磨损性能研究及预测[D].沈阳:东北大学,2012
- HU Tian-qi. Friction and wear performance research and forecast of graphite sealing materials in high temperature [D]. Shenyang: Northeastern University, 2012
- [14] Narayan R, Kim J E, Kim J Y, et al. Graphene oxide liquid crystals: Discovery, evolution and applications [J]. Adv Mater, 2016, 28(16): 3045-3068
- [15] Park M J, Phuntsho S, He T, et al. Graphene oxide incorporated polysulfone substrate for the fabrication of flat-sheet thin-film composite forward osmosis membranes [J]. J MembranE Sci, 2015, 493: 496-507
- [16] 朱斌.氧化石墨烯改性/环氧复合材料的制备及性能研究[D].镇江:江苏科技大学,2014
- ZHU Bin. Modification of graphene oxide and preparation and properties of modified graphene oxide/epoxy resin composites [D]. Zhenjiang: Jiangsu University of Science and Technology, 2014
- [17] Hu X, Yu Y, Zhou J, et al. The improved oil/water separation performance of graphene oxide modified Al_2O_3 microfiltration membrane [J]. J Membrane Sci, 2015, 476: 200-204
- [18] Dreyer D R, Park S J, Bielawski C W, et al. The chemistry of graphene oxide [J]. Chem Soc Rev, 2010, 39: 228-240
- [19] Xu J Y, Hu Y, Song L, et al. Thermal analysis of polyvinyl alcohol/graphite oxide intercalated composites [J]. Polym Degrad Stabil, 2001, 73: 29-31
- [20] Bao C, Guo Y, Song L, et al. Poly (vinyl alcohol) nanocomposites based on graphene and graphite oxide: a comparative investigation of property and mechanism [J]. J Mater Chem A, 2011, 21(36): 13942-13950
- [21] 杜红斌.氧化石墨烯复合膜的制备及其性能研究[D].太原:中北大学,2016
- DU Hong-bin. The preparation and performance of Graphene oxide composite membrane [D]. Taiyuan: Northcentral University, 2016
- [22] 蒋瑶珮,杨涛,费国霞,等.医用聚乙烯醇/海藻酸钠/氧化石墨烯水凝胶的制备及性能[J].高分子材料科学与工程, 2018, 34(7):150-155
- JIANG Yao-pei, YANG Tao, FEI Guo-xia, et al. Synthesis

- and properties of graphene oxide/sodium alginate/polyvinyl alcohol hydrogel [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(7): 150-155
- [23] 余晶梅. 荧光探针法和疏水相互作用层析法分析蛋白表面疏水性[D]. 杭州: 浙江大学, 2014
- YU Jing-mei. Measurement of protein surface hydrophobicity by fluorescence probe method and hydrophobic interaction chromatography [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2014
- [24] Kim N H. Cellulose/PET humidifying elements having horizontal air and vertical water channels [J]. Appl Therm Eng, 2018, 128: 1502-1509
- [25] 俞耀庭, 陈长治. 微囊化技术在生物医学中的应用[J]. 大学化学, 1990, 3: 6-9, 38
- YU Yao-ting, CHEN Chang-zhi. Application of microencapsulation technology in biomedicine [J]. University Chemistry, 1990, 3: 6-9, 38
- [26] 汪冰, 丰伟悦, 赵宇亮. 纳米材料生物效应及其毒理学研究进展[J]. 中国科学(B 辑化学), 2005, 1: 1-10
- WANG Bing, FENG Wei-yue, ZHAO Yu-liang, et al. Advances in biological effects and toxicology of nanomaterials [J]. Science in China (Ser B), 2005, 1: 1-10
- [27] 汪劲波. 水分散石墨体系的制备研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2006
- WANG Ji-bo. Study on the dispersity and stability of graphite aqueous suspensions [D]. Suzhou: Soochow University, 2006
- [28] 林海亚, 姚成. 氧化石墨烯对氢化二聚酸尼龙力学性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 32(8): 133-135, 138
- LIN Hai-ya, YAO Cheng. Influence of graphene oxide on mechanical property of hydrogenated dimer acid-based nylon [J]. New Chemical Materials, 2018, 32(8): 133-135, 138
- [29] 石传明, 孟晓宇, 杨礼德, 等. 聚醚酰亚胺/氧化石墨烯复合材料的制备与性能[J]. 合成材料老化与应用, 2016, 45(1): 24-27, 94
- SHI Chuan-ming, MENG Xiao-yu, YANG Li-de, et al. Preparation and property of polyetherimide/graphene oxide composites [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2016, 45(1): 24-27, 94
- [30] 李发亮. 氧化石墨烯/聚乳酸复合材料的制备及其性能研究[D]. 南京: 东南大学, 2016
- LI Fa-liang. Preparation and properties of graphene oxide/poly (lactic acid) composites [D]. Nanjing: Southeast University, 2016
- [31] 蔡文婧. 几种碳质填料补强乳聚丁苯橡胶的基本性能研究[D]. 兰州: 西北师范大学, 2016
- CAI Wen-qian. Research on fundamental performances of several kinds of carbonaceous fillers enhanced emulsion-polymerized butadiene rubber styrene [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2016
- [32] 于佳佳, 陈欣, 范珺. 食品饮料塑料容器收缩膜热缩性能测试新方法[J]. 食品安全导刊, 2017, 16(16): 42-43
- YU Jia-jia, CHEN Xin, FAN Jun. A new method for testing the thermal shrinkage performance of shrink film of food and beverage plastic containers [J]. China Food Safety Magazine, 2017, 16(16): 42-43
- [33] 李冬娜, 马晓军. NMMO 工艺天然纤维素膜的透油性和热收缩性能的研究[J]. 中国包装工业, 2013, 4: 4-5
- LI Dong-na, MA Xiao-jun. Study on oil permeability and thermal shrinkage of NMMO process natural cellulose membrane [J]. China Packaging Industry 2013, 4: 4-5
- [34] Limpisophon K, Tanaka M, Weng W Y, et al. Characterization of gelatin films prepared from under-utilized blue shark (*Prionace glauca*) skin [J]. Food Hydrocolloid, 2009, 23(7): 1993-2000
- [35] 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]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2016
- [36] Tongnuanchan P, Benjakul S, Prodpran T. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils [J]. J Food Eng, 2013, 117(3): 350-360
- [37] Hoque M S, Benjakul S, Prodpran T. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts [J]. Food Hydrocolloids, 2011, 25(5): 1085-1097
- [38] 向华, 林木雄, 欧阳欣, 等. 荧光凹印油墨高透明度研究[J]. 包装工程, 2017, 38(15): 184-189
- XIANG Hua, LIN Mu-xiong, OU Yang-xin, et al. High transparency of fluorescent gravure inks [J]. Packaging Engineering, 2017, 38(15): 184-189