

PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的制备及其性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.03.006

杨 伟 刘跃军

湖南工业大学
先进包装材料与技术
湖南省重点实验室
湖南 株洲 412007

摘 要: 采用恒定 pH 共沉淀法合成了层状双羟基氢氧化物 (LDHs) 和酸化碳纳米管 (aCNTs) 杂化材料, 并将其作为填料应用到聚乙烯醇 (PVA) 薄膜中制备了 PVA 杂化薄膜。采用 X 射线衍射仪、拉曼光谱仪、扫描电子显微镜等对合成的 LDH-aCNTs 杂化材料进行了表征, 并对 PVA 杂化薄膜进行了微观结构和力学性能测试。力学性能测试结果表明: 当 LDH-aCNTs 的添加质量分数为 3% 时, PVA 杂化薄膜的拉伸强度达到最大值, 相比于纯 PVA, 拉伸强度约提高了 41%。LDHs 的存在有效地改善了 aCNTs 和 PVA 之间的相容性, 使得 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜具有较优异的力学性能。吸水性能测试结果表明: 相比于纯 PVA (吸水率为 649%), 添加质量分数为 5% 的 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的吸水率约下降了 58%。LDH-aCNTs 杂化纳米粒子中的含氧官能团能与 PVA 链中的羟基形成氢键, 使裸露的亲水基团减少, 吸水率下降。PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的力学性能和耐水性能的提高, 有望拓宽 PVA 基复合薄膜的应用范围。

关键词: PVA/LDH-aCNTs; 力学性能; 吸水性能测试

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2017)03-0043-07

0 引言

纳米复合材料能表现出不同于传统复合材料的力学、热学、电磁学及光学等性能, 从而成为材料学领域的研究热点^[1]。层状双羟基氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs)、碳材料 (如碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 和石墨烯等) 是常用的无机纳米填料^[2-5]。LDHs 作为一种二维层状材料, 由于构筑单元和结构的可控性、多样性, 被广泛应用于材料、催化、环境保护、能源等领域^[6-9]。CNTs 作为一种典型的一维纳米材料, 具有优异的力学和电

性能, 常被用作增强填料应用到聚合物中^[10-11]。然而, 未改性的 CNTs 由于管间范德华力作用而易发生团聚现象, 难以分散到聚合物基体中。Du B. X. 等人^[12]通过熔融共混法制备了 PP/LDH-w-CNTs 复合材料, 测试结果表明将 CNTs 引入 LDHs 的层间, CNTs 的表面被 LDHs 片层包围, 可以阻止 CNTs 的团聚和 LDHs 片层的重新堆积。Liu T. X. 等人^[13]将 LDHs 和 CNTs 加入到 PA6 (polyamide) 中, 制备了力学增强的三元 PA6/LDHs/CNTs 复合材料。由二维 LDHs 和一维 CNTs 组成的三维杂化纳米材料能更好地发挥各自的优势, 弥补单一材料在性能上的缺陷, 具有广阔

收稿日期: 2017-01-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (11372108)

作者简介: 杨 伟 (1991-), 女, 湖南醴陵人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为可降解包装材料,

E-mail: yangwei_zhuzhou715@126.com

通信作者: 刘跃军 (1970-), 男, 湖南攸县人, 湖南工业大学教授, 博士, 主要从事包装新材料与技术方面的教学与研究, E-mail: yjliu_2005@126.com

的应用前景。

聚乙烯醇(polyvinyl alcohol, PVA)是一种多羟基、水溶性聚合物,具有优异的生物相容性、生物可降解性和水溶性,被广泛应用于包装薄膜、药物传输和人工生物医用器械中^[14-15]。但PVA的易吸水性影响了其力学性能的提高,也限制了应用范围。B. Ramaraj等人^[16]通过溶液插层法制备了PVA/LDH纳米复合薄膜,但随着LDH含量和湿度的增加,该复合薄膜的拉伸强度降低,且微米级别的LDH片层堆叠,在PVA中发生团聚现象,影响了PVA/LDH复合薄膜力学性能的提高。

本研究拟通过温和的共沉淀法制备LDH-aCNTs纳米杂化材料,利用PVA上的羟基和LDH-aCNTs上的含氧官能团间的强相互作用制备高性能PVA/LDH-aCNTs杂化薄膜,并分析LDH-aCNTs含量对PVA/LDH-aCNTs杂化薄膜的热性能、力学性能、吸水性能的影响。

1 实验

1.1 实验原料及仪器

1) 材料与试剂

PVA1799,分析纯,醇解度为98%~99%,阿拉丁试剂有限公司;

氯化镁($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氯化铝($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),均为分析纯,天津科密欧试剂有限公司;

碳酸钠(Na_2CO_3)、氢氧化钠(NaOH)和无水乙醇,均为分析纯,湖南汇虹试剂有限公司;

酸化碳纳米管(acid treated carbon nanotubes, aCNTs),分析纯,羧基质量分数为3.86%,中国科学院成都化学有限公司;

去离子水,实验室自制。

2) 仪器

X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), Uitima-IV型,日本理学公司生产;

拉曼光谱仪, Senterra型,德国布鲁克公司生产;

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), Sigma HD型,德国蔡司公司生产;

透射电镜(transmission electron microscope, TEM), JEM-1230型,日本电子公司生产;

差式量热扫描仪(differential scanning calorimeter, DSC), Q-20型,美国TA仪器公司生产;微机控制电子万能试验机, ETM-C型,深圳万

测实验设备有限公司生产。

1.2 LDH-aCNTs 杂化材料的制备

1) 将aCNTs分散于50 mL去离子水中配成aCNTs分散液,超声60 min,一次性加入反应器。

2) 按 $n(\text{Mg}^{2+}):n(\text{Al}^{3+})=2:1$ 精确称量 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,配置成盐溶液。

3) 按 NaOH 和 Na_2CO_3 的摩尔比为3.2:1配置与盐溶液相同体积的混合碱溶液。

4) 将盐溶液和碱溶液分别超声15 min后,以相同的滴加速度加入到反应器内,并高速搅拌,且通过调节盐、碱溶液滴加速度使混合溶液体系pH值恒定在 10 ± 0.2 。

5) 溶液滴加完毕后,将混合溶液升温至70 °C,动态晶化8 h。

6) 用无水乙醇和去离子水洗涤晶化后产物至中性,过滤,冷冻干燥24 h,即可得到LDH-aCNTs。

1.3 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的制备

PVA基复合薄膜采用简单的溶液共混浇铸法制备。将一定量的LDH-aCNTs分散到100 mL去离子水中,超声处理30 min以形成均一的分散液;随后加入10 g PVA,缓慢搅拌,待PVA完全溶胀后,升温至90 °C并加快搅拌速度,继续搅拌2.5 h。反应结束后,待溶液温度降至室温,在洗净的玻璃板上倒入适量混合溶液,去除气泡和杂质后放入烘箱,烘干至恒重后取出,即得到PVA/LDH-aCNTs杂化薄膜。经测定,制备的杂化薄膜厚约100 μm ,将其放入干燥器中备用。将LDH-aCNTs的添加质量分数分别为0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%, 5.0%的PVA/LDH-aCNTs杂化薄膜,分别标注为PF0~PF6。另外添加质量分数为1% LDHs的PVA/LDHs复合薄膜和添加质量分数为1% aCNTs的PVA/aCNTs复合薄膜也采用相同的方法制备,对应实验样品分别标注为PF7和PF8。

1.4 测试方法

1) 薄膜热性能分析。PVA体系以10 °C/min的升温速率从30 °C升温至245 °C,并保温5 min使其充分熔融以消除热历史;而后以10 °C/min的降温速率冷却至30 °C,再以10 °C/min的升温速率从30 °C升温至245 °C进行第二次升温。热性能数据是在第二次升温过程得到。结晶度(X_c)的计算公式为

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$$

式中: ΔH_m 为实际样品的结晶焓;

ΔH_m^0 为纯 PVA 的结晶焓, 取 $138 \text{ J/g}^{[17]}$ 。

2) 力学性能测试。采用 GB/T 1040.3—2006《塑料拉伸性能的测定 第3部分: 薄膜和薄片的试验条件》中的方法, 测试 PVA 薄膜的力学性能, 拉伸速率为 5 mm/min 。

3) 吸水性能测试。取小块干燥后的薄膜称重, 记为 W_0 ; 然后将薄膜浸没在 30°C 去离子水中 24 h , 取出称重, 记为 W_t 。则薄膜的吸水率 W_a 为

$$W_a = \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100\%。$$

将吸水后的薄膜在 60°C 的真空烘箱中干燥 24 h , 烘干后质量记为 W_d 。则薄膜的水溶解度 W_s 为

$$W_s = \frac{W_0 - W_d}{W_0} \times 100\%。$$

2 结果与讨论

2.1 LDH-aCNTs 的晶体结构及微观形貌分析

图 1 为 aCNTs、LDHs 和 LDH-aCNTs 的 XRD 图。

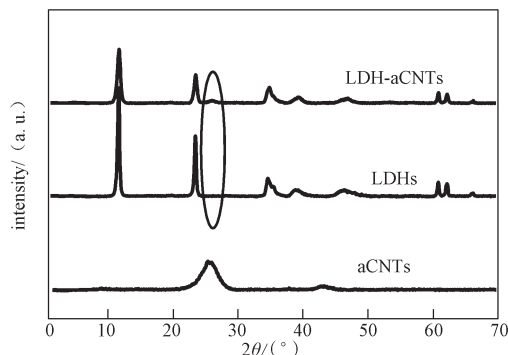


图 1 aCNTs、LDHs 和 LDH-aCNTs 的 XRD 图

Fig. 1 The XRD patterns of aCNTs, LDHs and LDH-aCNTs

由图 1 可知: aCNTs 的最强衍射峰出现在 $2\theta=25.9^\circ$ 处, 对应于多壁碳纳米管的层状石墨烯结构, 层间距 d 值为 0.342 nm ; LDHs 在 $2\theta=11.7, 23.5, 60.9^\circ$ 处出现类水滑石的特征衍射峰, 对应于 (003) (006) 和 (110) 晶面衍射峰; 而在 LDH-aCNTs 的 XRD 图中, 同样出现峰形尖锐且对称的 (003) (006) 和 (009) 晶面衍射峰, 另外在 $2\theta=25.9^\circ$ 附近出现多壁碳纳米管的弱特征峰。这表明 LDHs 中插入 aCNTs 后, 各特征峰的衍射强度下降, 但衍射峰的位置无任何移动, 这证明 LDH-aCNTs 杂化材料仍具有水滑石的层状结构, 但结晶规整性下降。

图 2 为 aCNTs 和 LDH-aCNTs 的拉曼光谱图。

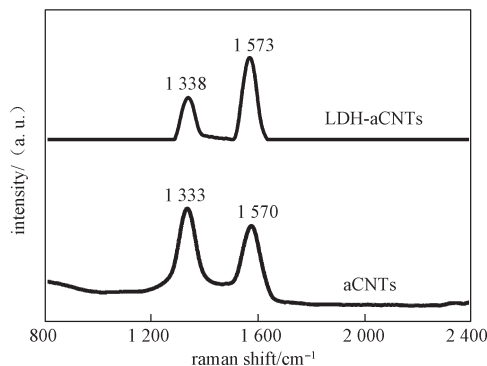


图 2 aCNTs 和 LDH-aCNTs 的拉曼光谱图

Fig. 2 The Raman spectra of aCNTs and LDH-aCNTs

由图 2 可知: 1) aCNTs 在 1333 和 1570 cm^{-1} 附近出现了石墨微晶的特征吸收峰, 分别归属于无定型碳或结构缺陷的 D 峰和 C—C 伸缩振动的 G 峰; 2) 相比于 aCNTs, LDH-aCNTs 中的特征峰向高波数处移动, 这表明 LDHs 上的羟基和 aCNTs 上的羧基发生了相互作用, 形成了氢键。通常情况下, 用 D 峰与 G 峰的强度比值即 I_D/I_G 来表征材料的石墨化程度, 其值越高表示材料中无定形碳与结构缺陷越多^[18]。可知, aCNTs 的 I_D/I_G 值为 1.18 , 杂化 LDH-aCNTs 的 I_D/I_G 值降低至 0.52 , 这表明杂化后 aCNTs 表面的缺陷减少。

图 3 为 LDH-aCNTs 的 SEM 图。

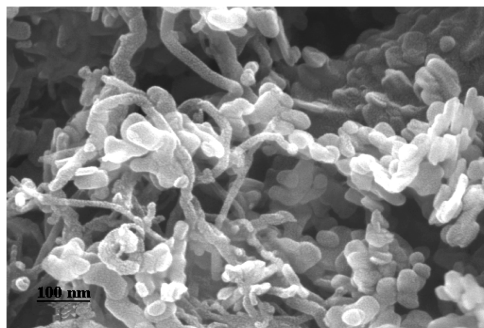


图 3 LDH-aCNTs 的 SEM 图

Fig. 3 The SEM images of LDH-aCNTs

由图 3 可知, LDH-aCNTs 具有典型水滑石的六边形层状结构的特征, 层状的 LDHs 吸附在碳纳米管的外壁, LDHs 上的羟基和 aCNTs 上的羧基相互作用形成氢键, 有效抑制了碳纳米管的自团聚。

2.2 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的 XRD 和 TEM 分析

图 4 所示为纯 PVA 和 PVA 杂化薄膜的 XRD 和

TEM 图。

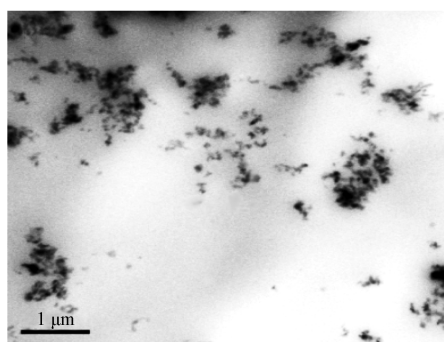
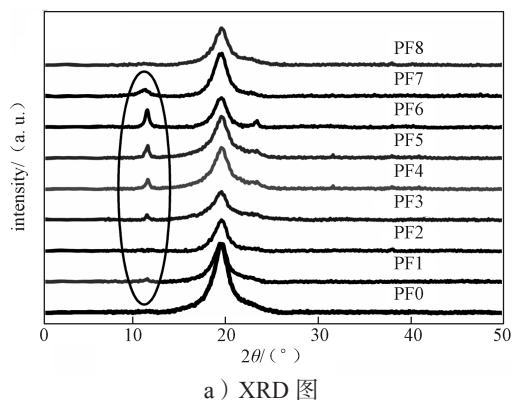


图 4 纯 PVA 和 PVA 杂化薄膜的 XRD 和 TEM 图
Fig. 4 The XRD and TEM images of PVA and PVA hybrid films

图 4a 为纯 PVA 和 PVA 杂化薄膜的 XRD 图。PVA 分子链上含有强极性的侧羟基，但分子链具有较好的规整性，因此只有部分 PVA 能结晶。通过 XRD 和 DSC (differential scanning calorimetry) 测试可得结晶度。由图可知：

1) PF0 在 $2\theta=19.5^\circ$ 附近出现宽晶面特征衍射峰，该峰强度较大、峰形较窄，这表明 PF0 具有较高的结晶度，而添加了 LDH-aCNTs 纳米粒子的 PVA 杂化薄膜的聚合物结晶峰强度均降低，这表明 PVA 杂化薄膜的结晶度降低，DSC 测试结果也证实了这一现象。

2) 添加少量 LDH-aCNTs 的 PF1 和 PF2 的 (003) 晶面特征衍射峰相对较小，此时 LDH-aCNTs 在聚合物基体中呈均匀分散状态。

3) PF7 不仅出现了 PVA 的特征衍射峰，还在 $2\theta=11.6^\circ$ 附近出现水滑石的 (003) 特征衍射峰。

4) PF8 没有出现碳纳米管的特征峰，其原因一方面可能是由于少量碳纳米管 XRD 检测不出来，另一方面可能是由于 aCNTs 与 PVA 发生强烈的相互作用，使 aCNTs 均匀分散于 PVA 基体中。

用，使 aCNTs 均匀分散于 PVA 基体中。

5) 对比 PF0、PF7 和 PF8，PF1~PF6 均出现 PVA 结晶相的晶面特征衍射峰和杂化 LDH-aCNTs 层板结构的 (003) 晶面特征衍射峰，且 (003) 晶面特征衍射峰的强度随 LDH-aCNTs 添加量的增加而显著增强。

图 4b 为 PF2 包埋后的超薄切片 TEM 图。由图可知，PF2 中 LDH-aCNTs 杂化纳米粒子在 PVA 基体中分散良好，呈现 PVA 分子链部分插层结构，这也与 XRD 结果一致。

2.3 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的热性能分析

表 1 为纯 PVA 和 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的 DSC 测试结果。表中数据包括熔融温度 T_m 、玻璃化转变温度 T_g 和结晶度 X_c 。

表 1 纯 PVA 和 PF 杂化薄膜的 DSC 数据

Table 1 The DSC results of PVA and PF hybrid films

样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$X_c/\%$
PF0	76.1	221.7	33.4
PF1	75.2	218.2	30.1
PF2	69.3	214.2	19.8
PF3	68.5	215.5	23.7
PF4	70.5	215.7	26.4
PF5	69.4	216.8	27.5
PF6	75.7	219.2	32.9
PF7	76.7	216.5	36.6
PF8	78.6	222.8	34.0

由表 1 可知：

1) PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的 T_m 均低于纯 PVA 薄膜，且随着杂化膜中 LDH-aCNTs 含量的增加， T_m 呈现先减小后增加的变化趋势。PF2 的 T_m 最低，是因为此时 LDH-aCNTs 在 PVA 基体中分散良好，这有利于聚合物复合薄膜的增强增韧，与其相应的 TEM 图得到的结论一致。

2) PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜 X_c 的变化规律与其 T_m 的变化规律基本一致，这是因为加入 LDH-aCNTs 后，PVA 分子结构的规整性被打破，分子排列呈现无序状态，导致结晶度降低。

3) PF7 和 PF8 的 T_g 值都比 PF0 的 T_g 值高，其原因是强极性的纳米粒子与 PVA 基体形成氢键，增加了分子链的刚性，使链移动困难，从而导致 T_g 上升。而 PF1~PF6 的 T_g 值都比 PF0 的 T_g 值低，其原因是当极性基团的数量超过一定值后，极性基团间的静电斥力超过吸引力，使分子链间距增大，从而导致 T_g 下降。

2.4 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的力学性能分析

图 5 为添加不同质量分数的 LDH-aCNTs 对 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响。

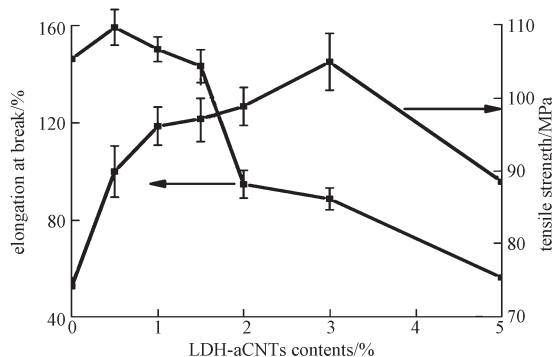


图 5 添加不同质量分数 LDH-aCNTs 对 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜拉伸强度和断裂伸长率的影响

Fig. 5 The tensile strength and elongation at break of PVA/LDH-aCNTs hybrid films with mass fraction of LDH-aCNTs

由图 5 可知:

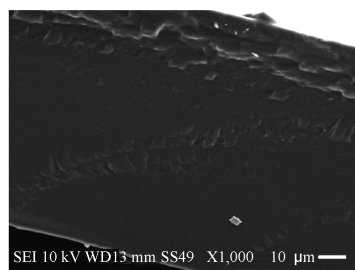
1) 随着 LDH-aCNTs 含量的增加, PVA 杂化薄膜的拉伸强度呈现先增加后降低的变化趋势。当 LDH-aCNTs 的添加质量分数为 3% 时, PVA 杂化薄膜的拉伸强度达到最大值, 相比于纯 PVA, 拉伸强度约提高了 41%, 这是因为刚性的纳米粒子与 PVA 分子链间的强相互作用使 PVA 杂化薄膜的强度显著提高。当 LDH-aCNTs 的添加质量分数为 5% 时, PVA 杂化薄膜的拉伸强度反而降低, 可能是因为 LDH-aCNTs 在基体中团聚, 导致 LDH-aCNTs 的比表面积急剧下降, LDH-aCNTs 的团聚体成为应力集中点。

2) 随着 LDH-aCNTs 含量的增加, PVA 杂化薄膜的断裂伸长率呈现先增加后降低的变化趋势, 但降低速率不同。当 LDH-aCNTs 的添加质量分数为 0.5% 和 1.0% 时, PVA 杂化薄膜的断裂伸长率均高于纯 PVA 的, 这是因为刚性粒子 LDH-aCNTs 在基体中分散良好, 刚性纳米粒子与韧性基体间的界面具有良好的黏合性, 起到增韧作用。

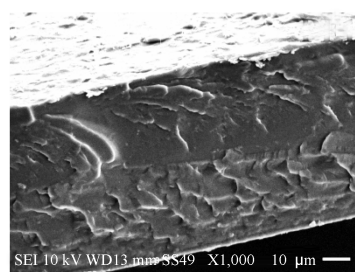
2.5 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的断面结构分析

图 6 为 PF0、PF1 和 PF2 断裂面的 SEM 图。测试前对试样进行喷金处理。由图可知: 1) PF0 的断面很平滑, 发生了塑性变形; 2) PF1 和 PF2 的断面明显变得粗糙, 且在断面有少量分布较均匀的 LDH-aCNTs 杂化纳米粒子; 3) 当 LDH-aCNTs 的添

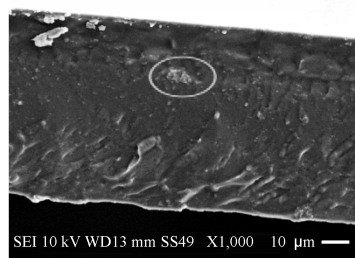
加量增加时, LDH-aCNTs 会出现团聚现象 (见图 6c 标记处)。



a) PF0



b) PF1



c) PF2

图 6 PF0、PF1 和 PF2 薄膜断裂面的 SEM 图

Fig. 6 The SEM images showing the fracture surface for PF0, PF1 and PF2 films

2.6 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的吸水性能分析

薄膜的吸水率越低, 其水溶剂渗透性越差, 薄膜的耐水性能越好。图 7 为 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜吸水率 W_a 和水溶解度 W_s 随 LDH-aCNTs 添加量的变化曲线图。由图可知, 随着 LDH-aCNTs 含量的增加, 杂化薄膜的吸水率越来越低, 并逐渐趋于平衡。相比于纯 PVA 薄膜的吸水率 (649%), PF6 的吸水率约下降了 58%, 这是因为 LDH-aCNTs 杂化纳米粒子中的含氧官能团能与 PVA 链中的羟基形成氢键, 使裸露的亲水基团减少, 导致吸水率下降。相比纯 PVA 的水溶解度 (56%), PF6 的水溶解度约下降了 62%, 这是因为随着 LDH-aCNTs 含量的增加, LDH-

aCNTs 在基体中的分散越来越困难, 导致溶剂通过薄膜的曲折路径增加, LDH-aCNTs 与 PVA 基体间的界面黏合性增强, 从而使杂化薄膜的水溶解度降低。PVA 薄膜耐水性能的提升有利于提高薄膜的拉伸强度, 以拓宽 PVA 薄膜的应用范围。

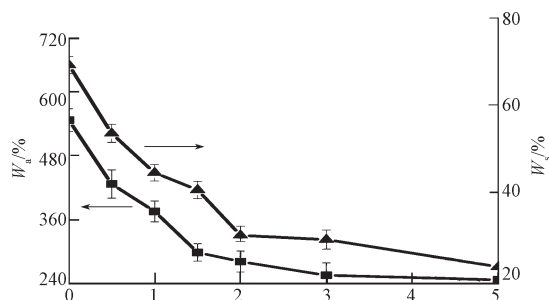


图7 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的吸水率和溶解度曲线

Fig. 7 The water absorption and solubility curves of PVA/LDH-aCNTs hybrid films

3 结论

本研究将 aCNTs 引入到 LDHs 中制备三维杂化 LDH-aCNTs 纳米粒子, 并将其应用到 PVA 薄膜中, 制备多功能 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜, 最后将 LDH-aCNTs 质量分数分别为 0, 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2.0%, 3.0%, 5.0% 的 PVA/LDH-aCNTs 薄膜进行了力学性能测试和吸水性能测试, 可得到如下结论:

1) 力学测试结果表明, LDH-aCNTs 的添加质量分数为 0.5% 的 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜的断裂伸长率略有提高, 而拉伸强度显著增加; LDH-aCNTs 的添加质量分数为 3.0% 的 PVA 杂化薄膜的拉伸强度达到最大值, 较纯 PVA 的拉伸强度约提高了 41%。LDHs 的添加有效地改善了 aCNTs 和 PVA 之间的相容性, 使 PVA/LDH-aCNTs 杂化薄膜具有较优异的力学性能。

2) 吸水性能测试结果表明, 相比于纯 PVA (吸水率为 649%), LDH-aCNTs 的添加质量分数为 5.0% 的 PVA 杂化薄膜的吸水率约下降了 58%。这是因为 LDH-aCNTs 杂化纳米粒子中的含氧官能团能与 PVA 链中的羟基形成氢键, 使裸露的亲水基团减少, 从而导致杂化薄膜的吸水率下降。

参考文献:

[1] PAUL D R, ROBESON L M. Polymer Nanotechnology:

Nanocomposites[J]. Polymer, 2008, 49(15): 3187-3204.

[2] HUANG P, ZHAO X W, YE L. Intercalation Behavior and Enhanced Dewaterability of Waste Sludge of Cationic Polyacrylamide/Montmorillonite Composite Synthesized Via in Situ Intercalation Polymerization[J]. Composites Part B: Engineering, 2015, 83: 134-141.

[3] CAN M F, AVDAN L, BEDELOGLU A C. Properties of Biodegradable PVA/Sepiolite-Based Nanocomposite Fiber Mats[J]. Polymer Composites, 2016, 36(12): 2334-2342.

[4] MITTAL G, DHAND V, RHEE K Y, et al. A Review on Carbon Nanotubes and Graphene As Fillers in Reinforced Polymer Nanocomposites[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 21: 11-25.

[5] 李爱英, 张帆, 陈莉, 等. 聚合物/石墨烯复合材料的进展[J]. 塑料工业, 2015, 43(6): 1-6.

LI Aiyang, ZHANG Fan, CHEN Li, et al. Research Progress of Polymer/Graphite Composites[J]. China Plastics Industry, 2015, 43(6): 1-6.

[6] 刘跃军, 毛龙. MgAlZnFe-CO₃ LDHs 对 PBS 膨胀阻燃体系性能的影响[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2903-2910.

LIU Yuejun, MAO Long. Effect of MgAlZnFe-CO₃ LDHs on Fire Retardancy and Mechanical Properties of Intumescent Flame Retardant Poly(Butylene Succinate) Composites[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2013, 34(12): 2903-2910.

[7] EVANS D G, DUAN X. Preparation of Layered Double Hydroxides and Their Applications as Additives in Polymers, as Precursors to Magnetic Materials and in Biology and Medicine[J]. Chemical Communications, 2006, 37(15): 485-496.

[8] MOUSTY C, LEROUX F. LDHs as Electrode Materials for Electrochemical Detection and Energy Storage: Supercapacitor, Battery and (Bio)-Sensor[J]. Recent Patents on Nanotechnology, 2012, 6(3): 174-192.

[9] OH J M, PARK D H, CHOI S J, et al. LDH Nanocontainers as Bio-Reservoirs and Drug Delivery Carriers[J]. Recent Patents on Nanotechnology, 2012, 6(3): 200-217.

[10] 赵冬梅, 李振伟, 刘领弟, 等. 石墨烯/碳纳米管复合材料的制备及应用进展[J]. 化学学报, 2014, 72(12): 185-200.

ZHAO Dongmei, LI Zhenwei, LIU Lingdi, et al. Progress of Preparation and Application of Graphene/Carbon Nanotube Composite Materials[J]. Acta Chimica

- Sinica, 2014, 72(12): 185–200.
- [11] CHEN H, CAI F, KANG Y, et al. Facile Assembly of Ni-Co Hydroxide Nanoflakes on Carbon Nanotube Network with Highly Electrochemical Capacitive Performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(22): 19630–19637.
- [12] DU B X, FANG Z P. The Preparation of Layered Double Hydroxide Wrapped Carbon Nanotubes and Their Application as a Flame Retardant for Polypropylene[J]. Nanotechnology, 2010, 21(31): 315603.
- [13] LIU T X, PENG H D, MIAO Y E, et al. Synergistic Effect of Carbon Nanotubes and Layered Double Hydroxides on the Mechanical Reinforcement of Nylon-6 Nanocomposites[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2014, 32(10): 1276–1285.
- [14] DU M, YE W J, LÜ W Y, et al. Fabrication of High-Performance Poly(Vinyl Alcohol)/MgAl-Layered Double Hydroxide Nanocomposites[J]. European Polymer Journal, 2014, 61: 300–308.
- [15] NIU C, WU X Q, REN W, et al. Mechanical Properties of Low k SiO₂ Thin Films Templated by PVA[J]. Ceramics International, 2015, 41(S): 365–369.
- [16] RAMARAJ B, NAYAK S K, YOON K R. Poly(Vinyl Alcohol) and Layered Double Hydroxide Composites: Thermal and Mechanical Properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(3): 1671–1677.
- [17] HUANG H D, REN P G, CHEN J, et al. High Barrier Graphene Oxide Nanosheet/Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Films[J]. Journal of Membrane Science, 2012(S409/410): 156–163.
- [18] YANG W L, GAO Z, WANG J, et al. Solvothermal One-Step Synthesis of Ni-Al Layered Double Hydroxide/Carbon Nanotube/Reduced Graphene Oxide Sheet Ternary Nanocomposite with Ultrahigh Capacitance for Supercapacitors[J]. ACS Applied Materials Interfaces, 2013, 5(12): 5443–5454.

Preparation and Performance Study of PVA/LDH-aCNTs Hybrid Film

YANG Wei, LIU Yuejun

(Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: Hybrid film based on layered double hydroxides (LDHs) and acidified carbon nanotubes (aCNTs) was synthesized by constant pH coprecipitation method and was used as the novel nanofiller for poly(vinyl alcohol) (PVA) films. The obtained LDH-aCNTs hybrid materials were characterized by X-ray diffraction, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The microstructure and mechanical properties of the PVA/LDH-aCNTs hybrid film were investigated. The mechanical tests suggested that the tensile strength of the PVA hybrid film containing 3 wt % LDH-aCNTs reached a maximum value. Compared to pure PVA, the tensile strength of PVA hybrid film was increased by 41%. The compatibility between aCNTs and PVA was effectively improved by LDHs, which enhanced the mechanical properties of the film. The water absorbency test showed that the water absorption of 5 wt % PVA/LDH-aCNTs hybrid film declined by 58% compared with the pure PVA (water absorption rate being 649%). The hydrogen bonding formed between oxygenic functional groups on the LDH-aCNTs hybrid nanoparticles and hydroxyl in the chain of PVA, which reduced the bare hydrophilic group and declined the water absorption. The mechanical properties and water resistance of the PVA/LDH-aCNTs hybrid film were also improved, which could hopefully broaden its application domain.

Keywords: PVA/LDH-aCNTs; mechanical property; water absorbency test