

# 可光降解聚氯乙烯地膜的研制

谭琳, 贺斌兴, 冯辉霞\* (兰州理工大学, 甘肃兰州 730050)

**摘要** [目的] 探讨二维碳材料应用于提高聚氯乙烯(PVC)农用塑膜光降解速率的可行性。[方法] 分别通过添加痕量氧化石墨(GO)和石墨烯(GS)作为光催化剂, 利用石墨烯比表面积大、热稳定性好、化学稳定性高、高光学透射率等优点, 制备出可有效光降解的聚氯乙烯(PVC)复合膜, 并检测其光降解活性。[结果] 随着光照时间的增加, GO/PVC复合膜的光降解速率和纯PVC膜基本相当, 但是GS/PVC复合膜的光降解速率至少比另外两种提高了一倍。[结论] 该法有望实现低成本可降解地膜的生产, 有效减少“白色污染”。

**关键词** 聚氯乙烯; 氧化石墨; 石墨烯; 光降解

**中图分类号** S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2014)27-09503-03

## Preparation of PVC Film with Photodegradation Property

TAN Lin, HE Bin-xing, FENG Hui-xia\* (Lanzhou University of Technology, Lanzhou, Gansu 730050)

**Abstract** [Objective] To explore the feasibility of using two dimensional carbon materials to improve the photodegradation property. [Method] By adding trace amount of graphene oxide (GO) and graphene (GS) as photo catalysts, using the properties of graphene sheets such as high specific surface areas, high stability of thermal, excellent chemical stability and high light transportation ratio, we prepared PVC compound films which could be photodegraded effectively, and we also detected the photodegradation effect. [Result] With the increase of illumination time, photodegradation rate of GO/PVC composite membrane is equivalent with pure PVC film, photodegradation rate of GS/PVC composite membrane is at least doubled than the others. [Conclusion] The method could be used to perform the production and application of photo degraded films with low cost, which could reduce “white pollution” effectively.

**Key words** Polyvinyl chloride (PVC); Graphene oxide; Graphene; Photodegradation

随着农业生产和农作物科学栽培水平的逐步提高, 地膜覆盖作为一项充分利用温度、光、土、水等自然资源提高产量、改善作物品质的一项重要技术措施, 深受农民喜爱。但常用的聚氯乙烯地膜降解极慢, 长期在土壤中积累会导致土壤通透性下降, 作物根系生长受阻, 吸水、吸肥不畅, 影响了农作物的品质, 也造成了严重的“白色污染”<sup>[1]</sup>。近几年, 光降解膜的研发已受到人们的重视<sup>[2-3]</sup>, 将光催化剂掺入到地膜塑料中, 利用其光催化活性能够使地膜在太阳光的照射下发生降解, 降解终产物主要是对环境友好的水和二氧化碳, 以及能够被微生物降解的低分子量残留。但是目前的降解膜成本高, 价格贵, 且覆盖易造成农作物减产, 农民很难一下接受。

石墨烯是指单层密集排列在蜂巢晶点阵上的碳原子形成的二维平面结构。石墨烯具有比表面积大(理论比表面积高达 $2\ 630\ \text{m}^2/\text{g}$ )、热稳定性好(热导率约 $5\ 000\ \text{J}/(\text{m}\cdot\text{K}\cdot\text{s})$ )、强度高(130 GPa)、化学稳定性高、很高的光学透射率(97.7%)等优点<sup>[4-6]</sup>, 其碳原子经过 $\text{sp}^2$ 杂化会形成高度离域的 $\pi$ 电子, 疏水性较强, 可以通过 $\pi-\pi$ 相互作用和疏水作用力来和目标物相结合。同时石墨烯还是零带隙材料<sup>[7]</sup>, 在常温下光电子在石墨烯平面上传输速度高于一般的导电材料。基于这些优点, 目前关于石墨烯的应用已经很广泛。在光催化反应中, 利用氧化石墨的比表面积大、捕获电子和转移电子的传导性强等特点, 负载 $\text{TiO}_2$ , 促进催化剂表面光激发产生电子-空穴对, 从而有效分解水、降解染料等<sup>[8]</sup>。但是, 目前还无人直接将廉价的氧化石墨和石墨烯用于光降解PVC地膜的研究。为此, 该研究将通过在聚氯乙烯材料中加入痕量的无毒、环保二维碳光催化剂, 从而可以在不提高生产成本

的基础上有效提高聚氯乙烯膜光降解速率, 有效减少“白色污染”<sup>[9]</sup>。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

**1.1.1 主要试剂。**聚氯乙烯、天然石墨、硝酸钠、高锰酸钾、双氧水、水合肼、氨水、四氢呋喃和尿素, 均购自阿拉丁试剂公司。

**1.1.2 主要仪器。**HH-2型电热恒温水浴锅, 购自北京科伟永兴仪器有限公司; JJ-1型定时电动搅拌器, 购自江苏省金坛市医疗仪器厂; FA2004电子分析天平, 购自上海良平仪器仪表有限公司; DZF-6020型真空干燥箱, 购自上海恒科有限公司; SHD-III型循环水式多用真空泵, 购自上海亚荣生化仪器厂; SB-5200 DTN型超声波清洗器, 购自宁波新芝生物科技股份有限公司。

### 1.2 方法

**1.2.1 氧化石墨的制备。**采用改进的Hummers方法制备<sup>[10]</sup>, 将20 g石墨粉、10 g过硫酸钾和10 g五氧化二磷加入80℃的浓硫酸中, 搅拌至均匀, 冷却6 h以上, 洗涤至中性, 干燥。将干燥后的样品加入到0℃、230 ml的浓硫酸中, 再加入60 g高锰酸钾, 混合物的温度要保持在20℃以下, 然后在35℃的油浴中保持2 h以后, 缓缓加入920 ml去离子水。15 min以后再加入2.8 L去离子水(含有50 ml浓度为30%的双氧水), 之后混合物颜色会变为亮黄色, 趁热抽滤, 再用5 L浓度为10%的盐酸进行洗涤、抽滤、干燥即可得到氧化石墨。

**1.2.2 石墨烯的制备。**将0.5 g氧化石墨放入烧杯中加入200 ml去离子水, 超声1 h, 得棕黄色均一透明溶液, 即成为均匀分散的氧化石墨烯胶体溶液。将获得的溶液放入500 ml三颈瓶中, 水浴80℃加热, 加入5 g硼氢化钠还原2 h, 最后得黑色絮状沉淀, 洗涤、抽滤、干燥后得到石墨烯粉末<sup>[11]</sup>。

**作者简介** 谭琳(1979-), 女, 陕西户县人, 副教授, 博士, 从事聚合物研究。\*通讯作者。

**收稿日期** 2014-08-21

配制 0.25 mg/ml GS 溶液装入离心管备用。

**1.2.3 PVC膜的制备。**分别称量 5 g PVC 和 50 ml 四氢呋喃(THF)加入 250 ml 圆底烧瓶中,再加入少量水(约 10 ml)强力搅拌 5 h;停止搅拌,将所得粘稠液倒在玻璃板上,延压成型,干燥备用。

**1.2.4 GO/PVC、GS/PVC 复合膜的制备。**取 12.5 mg GO 或 GS 于 250 ml 圆底烧瓶中,再加入 10 ml 水;超声 30 min,得到透明的 GO 溶液;向上述烧瓶中加入 5 g PVC 和 50 ml THF,强力搅拌 5 h。停止搅拌,将所得的浅黄色粘稠液倒在玻璃板上,延压成型、干燥备用。

**1.2.5 光照试验。**每种样品取 1 g 左右,记录未光照前样品

的质量,剪碎后放入装有两盏紫外杀菌灯(每盏 20 W、波长 254 nm)的暗箱中,每光照 2 d 称重一次。

## 2 结果与分析

**2.1 GO 和 GS 电镜照片分析** 利用透射电镜观察得到的氧化石墨和石墨烯的表面形貌结构。配制 GO 和 GS 稀溶液用于电镜分析。图 1 为制备所得 GO 和 GS 透射电镜,从图中可以清晰地看出,GO 和 GS 均呈现透明纱状,因薄层厚度不均一故呈现不同透明度,表明氧化石墨和石墨烯呈单层或几层分散,说明通过氧化再还原的方法可以得到稳定分散的 GO 和 GS。

**2.2 GO 和 GS 红外光谱(FT-IR)分析** 将制得的氧化石

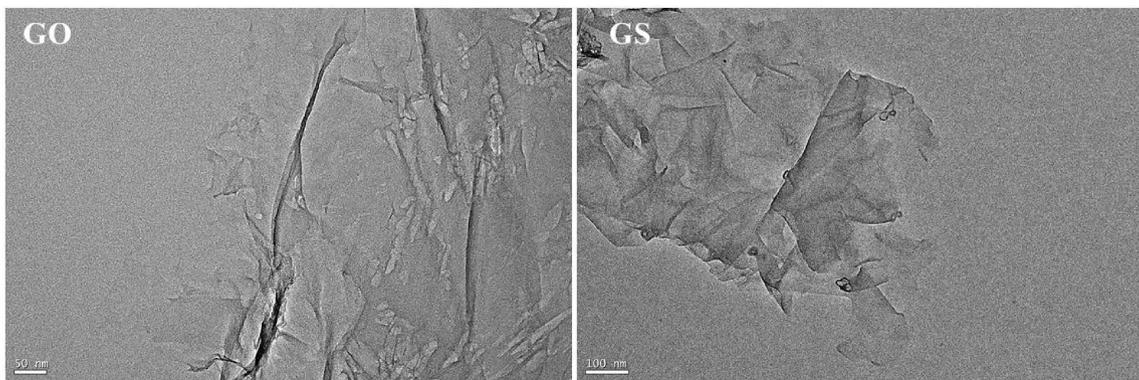


图 1 GO 和 GS 透射电镜照片

墨和石墨烯干燥、研磨成粉,取适量样品溶解于四氢呋喃中,涂抹于溴化钾片上,干燥后测试。图 2 为氧化石墨和石墨烯的红外光谱图。由图 2 可以看出,氧化石墨在  $3410\text{ cm}^{-1}$  附近有一个相对很强的吸收带,是水分子的 O-H 伸缩振动,这是由于氧化石墨极易吸附水分子;另外氧化石墨在  $3200\text{ cm}^{-1}$  附近有一个宽峰,归属于氧化石墨结构中羟基的伸缩振动; $1710\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是氧化石墨片层边缘羧基和羰基中的 C=O 伸缩振动<sup>[12]</sup>; $1620\text{ cm}^{-1}$  附近的峰为水分子中羟基的弯曲振动;而  $1390\text{ cm}^{-1}$  附近的峰归属于氧化石墨结构中羟基的弯曲振动; $1200\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是羧基中的 C-O 伸缩振动; $1100\text{ cm}^{-1}$  附近的峰是归属于氧化石墨中环氧基团 C-O-C 的伸缩振动。

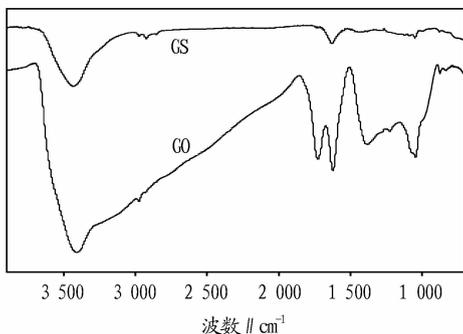


图 2 GO 和 GS 的红外光谱图

随着水合肼化学还原将氧化石墨还原为石墨烯,二维碳层结构中的大量含氧官能团消失,石墨烯的红外光谱与氧化石墨的比,呈现很大的变化,主要表现为极性含氧官能团特

征吸收峰的减小甚至消失,这种变化也侧面反映了氧化石墨被成功还原为石墨烯。

**2.3 GO 和 GS 的 XRD 分析** 图 3 为天然石墨原料、氧化石墨和石墨烯的 XRD 图。从图 3 中可以看出,天然石墨原料在  $2\theta$  为  $26.5^\circ$  左右有一个明显的衍射峰,即石墨晶体的 (002) 特性衍射峰,  $d_{002} = 0.335\text{ nm}$ , 其峰形窄而尖锐,表明天然石墨具有很好的结晶度。二维碳片层之间紧密堆积。而氧化石墨由于碳原子结构层间插入大量氧化剂气化膨胀及氧化作用形成极性含氧基团,导致石墨晶格沿  $c$  轴方向的层间距增大,形成石墨层间化合物。而含氧基团与大量溶剂水分子的氢键缔合进一步增大了石墨层间距,从图中可以看出,氧化石墨的  $2\theta$  出现在  $6.9^\circ$  附近,且衍射峰形较宽。而还原后该峰的消失,也表明石墨烯的顺利生成<sup>[13]</sup>。

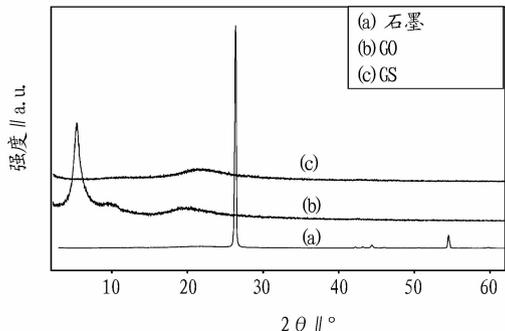


图 3 天然石墨原料、氧化石墨和石墨烯的 XRD 图

**2.4 GO 和 GS 的元素分析** 表 1 是氧化石墨和石墨烯的元素分析,碳氧比从氧化石墨的 1.01 增加到石墨烯的 2.58。

有效说明了石墨氧化后又还原的过程。

表 1 氧化石墨和石墨烯的元素分析

| 材料  | C//%  | N//% | H//% | O//%  | C/O  |
|-----|-------|------|------|-------|------|
| GO  | 41.15 | 0.35 | 3.24 | 54.26 | 1.01 |
| RGO | 61.67 | 4.32 | 2.11 | 31.90 | 2.58 |

**2.5 二维碳材料光催化剂对 PVC 成膜的影响** 加入不同的光催化剂以后,还会影响到 PVC 的成型。与纯 PVC 样相比,有 GO 存在的情况下,溶解 PVC 后的粘稠液的粘度明显比纯 PVC 粘稠液的粘度大,因此,在延压成型时 GO/PVC 粘稠液更容易成型;相反,有 RGO 存在的情况下,溶解后样品粘稠液的粘度要比纯 PVC 粘稠液的粘度小些,所以 RGO/PVC 样品成型能力减小。该问题可以适当添加增塑剂来改善。

**2.6 光降解速率分析** 图 4 为纯 PVC 膜和 GO/PVC、GS/PVC 复合膜在紫外光照射下质量损失百分比。由图 4 可知,随着光照时间的增加,所有的膜都会有不同程度的降解。其中 GO/PVC 复合膜的光降解速率和纯 PVC 膜基本相当,但是 GS/PVC 复合膜的光降解速率至少比另外两种提高了一倍。这使得 PVC 地膜可以在保证基本的农作物生长期

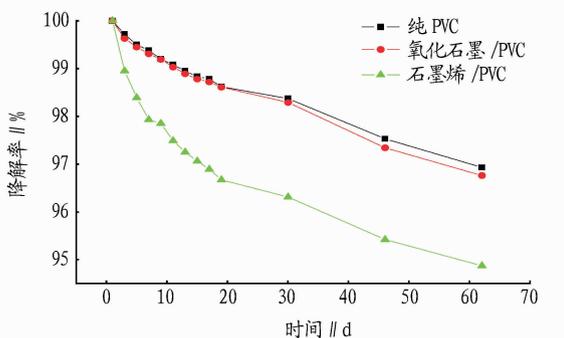


图 4 不同 PVC 膜光降解百分比随时间的变化关系

(上接第 9500 页)

### 3 结论

(1) 以哈密瓜皮为原料,在 30 °C 下进行批量式厌氧发酵试验,发酵时间为 50 d,产气启动快,主要集中在前 10 d。

(2) 整个发酵过程总产气量为 3 575 ml,TS 产气潜力为 782 ml/g(TS),VS 产气潜力 874 ml/g(VS),且发酵前后 pH 变化不大,维持在沼气发酵的较佳范围内。与其他水果皮相比,具有较好的产气潜力。该试验结果为哈密瓜皮的后续利用提供了理论依据,也提供了新的资源化利用途径。

### 参考文献

[1] 卢金鸽,廖新福,孙玉萍,等.不同采收期哈密瓜采后生理的变化[J].中国瓜菜,2013,26(4):9-12.  
 [2] 王静,李学文,廖新福,等.热处理结合壳聚糖对哈密瓜生理活性的影响[J].食品研究与开发,2013,34(16):107-111.  
 [3] 马俊义,朱晓华,孔志军,等.晚熟哈密瓜膜下滴灌栽培技术及病虫害

防治[J].新疆农业科学,2007,44(4):465-469.  
 [4] 申彤,刘勇,彭永玉.哈密瓜酒生产工艺[J].食品与发酵工业,2004,30(9):144-147.  
 [5] 吴晓菊.不同发酵条件对哈密瓜糯米酒品质的影响[J].食品研究与开发,2013,34(21):51-52.  
 [6] 杨红,尹芳,张无敌,等.非洲菊秸秆产沼气潜力的实验研究[J].安徽农业科学,2012,40(34):16756-16757,16877.  
 [7] 江蕴华,余晓华.利用火焰颜色判断沼气中甲烷含量[J].中国沼气,1983(3):28.  
 [8] 张无敌,宋洪川,尹芳,等.沼气发酵与综合利用[M].昆明:云南科技出版社,2004.  
 [9] 李永波,郭德芳,张建鸿,等.西番莲果皮发酵产沼气潜力的实验研究[J].云南师范大学学报,2013,33(3):12-16.  
 [10] 朱海春,刘士清,尹芳,等.香蕉皮沼气发酵的实验研究[J].农业与技术,2007,27(8):74-79.  
 [11] 陈丽琼,尹芳,官会林,等.西瓜皮发酵产沼气潜力的研究[J].农业与技术,2005,25(4):75-78.  
 [12] 查国君,张无敌,尹芳,等.菠萝皮发酵产沼气的研究[J].新能源及工艺,2007(1):41-43.

### 3 结论与讨论

由试验数据分析可以看出,痕量石墨烯的加入,可以使 PVC 地膜有效提高光催化效率。由于石墨烯具有价格低廉,制备简单,生态友好,无毒无害的特点,如果能大面积推广,将有利于保护农业生态环境、促进农业可持续发展。

### 参考文献

[1] 樊修武,庞金梅,樊慧峰.聚氯乙烯塑膜覆盖效应及毒性研究[J].山西农业科学,2007,35(5):46-50.  
 [2] 覃程荣,王双飞,宋海农.新型全降解地膜讲解性能的研究[J].广西轻工,2003(1):10-13.  
 [3] 彭毓华.微生物降解淀粉-聚氯乙烯(PVC)薄膜的试验研究[J].太原工业大学学报,1996,27(2):81-85.  
 [4] PEIGNEY A, LAURENT G, FLAHAUT E, et al. Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes [J]. Carbon,2001,39(4):507-514.  
 [5] CHAE H K, SIBERIO D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals [J]. Nature,2004,427(6974):523-527.  
 [6] PU N W, WANG C A, SUNG Y, et al. Production of few layer graphene by supercritical CO<sub>2</sub> exfoliation of graphite [J]. Mater Lett,2009,63(23):1987-1989.  
 [7] SHEN J F, SHI M, YAN B, et al. Ionic liquid-assisted one-step hydrothermal synthesis of TiO<sub>2</sub> reduced graphene oxide composites [J]. Nano Res, 2011,4(8):795-806.  
 [8] JUANG Z Y, WU C Y, LU A Y, et al. Graphene synthesis by chemical vapor deposition and transfer by a roll to roll process [J]. Carbon,2010,48(11):3169-3174.  
 [9] 高涛,章翌君,潘立.我国废旧塑料回收领域的现状与发展综述[J].机电工程,2009,26(6):508-511.  
 [10] HUMMERS W S, OFFEMAN R E. Preparation of graphite oxide [J]. J Am Chem Soc,1958,80(6):1339.  
 [11] 杨常玲,刘云芸,孙彦平.石墨烯的制备及其电化学性能[J].电源技术研究和设计,2010,134(2):177-180.  
 [12] TAN L, ZHANG Y C, WANG B, et al. Reduced graphene oxide as a metal-free carbocatalyst for polymerization of 1-naphthylamin[J]. Chem Plus Chem,2014,79:929-935.  
 [13] 黄桥,孙红娟,杨勇辉.氧化石墨的谱学表征及分析[J].无机化学学报,2011,27(9):1721-1726.