

交联氧化石墨烯/海藻酸钙共混膜的制备与性能表征

陈可兵¹, 郭义¹, 张传杰^{1,2}, 朱平^{*1,2}

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北省生物质纤维与生态染整重点实验室, 湖北 武汉 430073;

2. 武汉纺织大学 纺织新材料与先进加工技术国家重点实验室培育基地, 湖北 武汉 430073)

摘要: 用环氧氯丙烷成功地制备出氧化石墨烯/海藻酸钙(环氧氯丙烷交联)共混膜。并通过红外光谱(FT-IR)、力学性能测试、膨胀性能测试和导电性测试对共混膜的结构和性能进行了表征与测试。结果表明, 环氧氯丙烷与共混膜中的羟基发生了交联反应, 环氧氯丙烷的交联作用提高了共混膜的抗张强度和膨胀性能, 再经硼氢化钠还原后显著地提高了共混膜的导电性能。

关键词: 海藻酸钙; 氧化石墨烯; 环氧氯丙烷; 共混膜; 性能

中图分类号: TP311.13

文献标识码: A

文章编号: 2095-414X(2015)03-0053-04

近年来, 随着人们环保意识的增强, 以及石油等不可再生资源的日益减少, 原料丰富、价格低廉、无公害、易降解的材料近年来广受关注, 得到了迅速发展。海藻酸钠是从褐藻细胞壁中提取出来的一种天然多糖, 由 β -D-甘露糖醛酸(简称M单元)简称单元和 α -L-古罗糖醛(简称G单元)两种组分构成, 海藻酸钠结构中的G单元能与 Ca^{2+} 形成特殊的“蛋壳结构”^[1], 从而提高海藻酸钠的耐水性。由于其良好的无毒性, 亲水性, 生物相容性以及低廉的价格^[2], 被广泛地用于食品、纺织、印刷、医药等行业^[3]。但海藻酸钠材料力学性能差, 使其在应用上受到限制^[4]。

纳米氧化石墨烯(GO)是单原子厚度的碳原子层^[5-6], 纳米石墨烯的拉伸模量(1.01 TPa)和极限强度(116 GPa)与单壁碳纳米管(SWCNT)相当, 其质量轻, 价格低廉, 而纳米氧化石墨烯巨大的比表面积和表面丰富的官能团赋予其优异的复合性能^[7-8]。已有研究表明纳米氧化石墨烯填充到海藻酸钙基体中能有效的提高材料的力学性能。为了使材料在力学性能上进一步提升, 使海藻酸钙材料在医用材料和导电材料上有更好的应用, 采用环氧氯丙烷对其进行交联, 并采用硼氢化钠还原材料, 提升材料的导电性。

1 实验部分

1.1 主要试剂、材料

药品: 石墨粉: 纯度 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司; 98%浓硫酸、36%浓盐酸: 国药集团化学试剂有限公司; 硝酸钠、高锰酸钾: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 30%双氧水: 分析纯, 西陇化工股份有限公司; 氯化钙: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 海藻酸钠: 分析纯, 青岛明月海藻集团有限公司。环氧氯丙烷: 纯度 99.99%, 国药集团化学试剂有限公司, 硼氢化钠: 纯度 99.9, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 GO 的制备

采用 Hummer's 法制备氧化石墨^[9]。量取 23 mL 浓硫酸倒入 100 mL 三口烧瓶中, 向烧瓶中加入 1 g 石墨粉和 0.5 g 硝酸钠, 冰浴下搅拌, 将 3 g 高锰酸钾缓慢加入到烧瓶中, 并控制反应温度不要超过 20 °C, 反应时间 2 h; 低温反应结束后, 将烧瓶移至水浴锅中, 保持温度在 35 °C左右反应 0.5 h; 待 30 min 结束后, 向混合物中缓慢加入 46 mL 的蒸馏水, 并升温至 98 °C反应 15 min, 期间不断地进行机械搅拌; 悬浮液然后用温水稀释至 80 mL 左右加入 30%双氧水 25 mL, 反应约 15 min 后进行过滤, 用大约 20 mL 的 HCL 进行清洗。静置过滤, 高速离心水洗至 pH 为 7, 然后冷冻烘干得到氧化石墨粉末。将制得的氧化石墨与蒸馏水在烧杯中混合, 超声剥离得到氧化石墨烯悬浮液。

*通讯作者: 朱平(1957-), 男, 教授, 博士, 研究方向: 功能纤维与功能纺织品。

1.3 交联氧化石墨烯/海藻酸钙共混膜制备及还原

称取 6 g 海藻酸钠, 加入到 50 mL 蒸馏水中, 室温下搅拌 4 h 至溶解, 配制成质量分数为 10% 的海藻酸钠水溶液。按照 GO 与海藻酸钠质量比为 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3%, 将一定量的 GO 加入到 40 mL 蒸馏水中超声 2 h 得到 GO 悬浮液。将 GO 悬浮液缓慢滴加到海藻酸钠溶液中, 室温搅拌 4 h, 最终得到的混合溶液中海藻酸钠的质量分数为 6%, 再将混合溶液离心脱泡 30 min。然后将混合溶液倒入到玻璃模具中流延成膜, 将膜浸泡于 5% 的氯化钙溶液中 5 min, 取出后自然干燥即得 GO/海藻酸钙共混膜。配制乙醇/水 (60%/40% V/V) 的混合溶液 400 mL, 向混合溶液中加入 NaOH 3g, 然后向混合溶液中加入环氧氯丙烷 10 mL, 将制得的共混膜共 2.03g 加入到混合溶液中, 60℃交联 8h。然后, 用蒸馏水洗净膜上未反应的环氧氯丙烷, 得到的交联膜先在 0.5 mol/L HCl 中浸泡 3 h 后在 2% NaOH 溶液中浸泡过夜。最后, 得到的交联共混膜用蒸馏水洗自然晾干。将 GO 与海藻酸钠质量比为 0, 0.1, 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3% 的共混膜依次编号为 Al-Ca²⁺, AG-1, AG-2, AG-3, AG-4, AG-5, AG-6, AG-7。

将 0.2g 共混膜加入到 200 mL 水溶液中, 然后向水溶液中加入 1 g 硼氢化钠, 60℃水浴反应 4 h。将共混膜取出, 用大量的水冲洗, 自然晾干。得到部分还原氧化石墨烯 (rGO)/海藻酸钙交联膜。

1.4 结构与性能表征

FT-IR 采用 KBr 压片法由 Nicolet 170SX 傅立叶变换红外光谱仪测定。

膜的力学性能在微机控制电子万能试验机 (H10KL, 深圳新三思) 上依据 ISO527-3-1995 (E) 标准在室温下测定, 拉伸速度为 5 mm/min, 样品在测试前放在温度为 25℃, 湿度为 65% 的环境中保存 7 天。膜的拉伸强度 (σ_b) 和断裂伸长率 (ε_b) 为五次测量值的平均值。

膜的溶胀性测试是通过将膜先在 50℃条件下真空干燥 12 h, 将 1cm × 3cm 的干膜浸入 500 mL 水中溶胀 12 h 后测得膜的溶胀率 (S_w), 其值依下式计算:

$$S_w = \frac{(W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}})}{W_{\text{dry}}} \times 100\%$$

式中, W_{wet} 为湿膜的重量 (g); W_{dry} 为干膜的重量 (g)。

rGO/海藻酸钙 (环氧氯丙烷交联) 共混膜电导率的测量是在广州 RTS-9 型双电测四探针测量仪上采用四探针的方法测定的。测试前将共混膜剪成 30 × 10 × 0.25 mm³ 的矩形薄片, 在真空 50℃下干燥 12 小时, 测量五次取平均值。

2 结果与讨论

2.1 环氧氯丙烷交联 GO/海藻酸钙(Al-Ca²⁺)共混膜结构分析

图 1 为环氧氯丙烷交联后的共混膜红外图谱。从 GO 的红外谱图中可见, 3412 cm⁻¹ 处的吸收峰为 -OH 的伸缩振动峰, 1735 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于氧化石墨片层边缘 -COOH、C=O 伸缩振动; 1620 cm⁻¹ 处的吸收峰为水分子的 -OH 弯曲振动; 1402 cm⁻¹ 处的吸收峰为 -OH 的弯曲振动。1227 cm⁻¹ 处的吸收峰为羧基中的 C-O 伸缩振动; 1054 cm⁻¹ 处的吸收峰为 C-OH 的伸缩振动^[10]。GO 红外光谱表明石墨成功被氧化。从 Al-Ca²⁺ 图谱中可见, 3434 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 -OH 基的伸缩振动, 1612 cm⁻¹ 和 1425 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 -COOH 的不对称和对称伸缩振动, 1030 cm⁻¹ 处的吸收峰属于 C-O-C 伸缩振动。环氧氯丙烷交联共混膜后, 并没有出现新的特征峰出现。从谱图(d) 中可以看出, 交联后的共混膜 -OH 峰变窄, 表明共混膜与环氧氯丙烷交联后, 共混膜中的 -OH 减少。在海藻酸钙分子每个结构单元中都有两个仲羟基, 在碱性条件下环氧氯丙烷可以

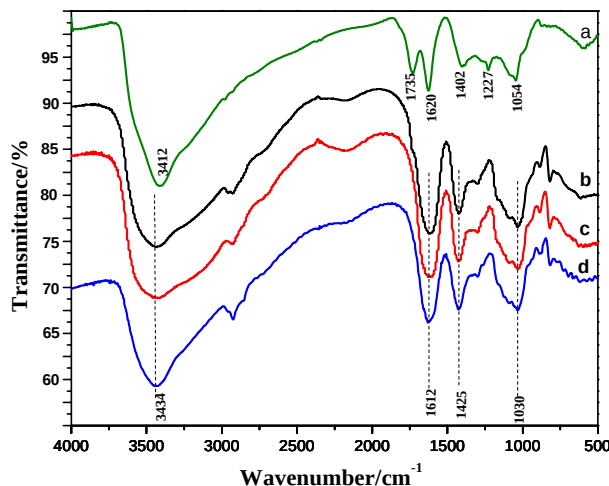


图 1 (a) GO, (b) 海藻酸钙, (c) 2 wt% GO/海藻酸钙共混膜, (d) 2 wt% GO/海藻酸钙共混膜(环氧氯丙烷交联)

与这海藻酸钙分子中的仲羟基发生取代发应,可以起到交联剂的作用,从而达到交联共混膜的目的。

2.2 环氧氯丙烷交联后膜力学性能的测试

表 1 为环氧氯丙烷交联前后不同含量的 GO 对 GO/Al-Ca²⁺共混膜的力学性能的影响。从表 1 中可以看出,环氧氯丙烷交联共混膜后,共混膜的断裂强度增加,断裂伸长率降低。当 GO 含量为 1.5 wt%时,共混膜的强度达到最大值 122.21 MPa。这是由于环氧氯丙烷与共混膜交联,使共混膜的的结构更加紧凑,分子之间的化学键结合使共混膜形成了网络结构。同时受 GO 分布的影响,共混膜强度在 GO 含量为 1.5 wt%时,达到最大值。

表1 环氧氯丙烷(ECH)交联前后共混膜的机械性能

samples	GO content/%	σ_b (MPa)	ECH交联后 σ_b (MPa)	ε_d (%)	ECH交联后 σ_b (MPa)
Al-Ca ²⁺	0.0	69.01 ± 1.36	78.86 ± 2.23	5.67 ± 1.03	2.15 ± 0.13
AG-1	0.1	80.54 ± 3.32	92.54 ± 3.45	15.2 ± 2.40	3.26 ± 0.23
AG-2	0.5	92.63 ± 3.45	107.74 ± 2.14	25.7 ± 1.45	3.56 ± 0.26
AG-3	1	99.26 ± 3.88	111.77 ± 4.27	24.5 ± 3.16	5.3 ± 0.31
AG-4	1.5	97.23 ± 4.40	122.21 ± 3.74	20.21 ± 4.59	4.8 ± 0.14
AG-5	2	87.07 ± 2.40	108.33 ± 2.54	12.92 ± 0.14	4.92 ± 0.21
AG-6	2.5	74.93 ± 3.77	100.55 ± 2.55	7.40 ± 0.38	3.5 ± 0.30
AG-7	3	68.16 ± 3.01	80.03 ± 1.98	3.76 ± 0.61	2.3 ± 0.28

2.3 环氧氯丙烷交联前后共混膜溶胀率 (S_w)

表 2 为环氧氯丙烷交联前后不同含量的 GO 对 GO/Al-Ca²⁺共混膜的溶胀率的影响。从表 2 中可以看出,环氧氯丙烷交联共混膜后,共混膜的溶胀率增加。共混膜与环氧氯丙烷反应分以下几个步骤:首先氢氧化钠中的钠离子与海藻酸钙中的钙离子

表2 环氧氯丙烷交联前后共混膜溶胀率 (S_w)

samples	GO content/%	S _w (%)	ECH 交联后 S _w (%)
Al-Ca ²⁺	0	159.07	277.51
AG-2	0.5	155.43	254.63
AG-3	1	129.82	190.72
AG-4	1.5	87.11	174.57
AG-5	2	94.74	186.67
AG-6	2.5	79.07	175.35
AG-7	3	90.69	154.54

子发生离子交换,置换出海藻酸钠;然后海藻酸钠在碱性条件下在环氧氯丙烷上发生单取代反应,反应过程中脱去小分子 HCl;单取代产物在碱性条件下开环与海藻酸钠发生交联反应,反应过程中脱去小分子 H₂O。反应过程中大量的钠离子与钙离子的交换破坏了海藻酸钙的“蛋壳结构”,使水分子进入到蛋壳内部提高了吸水性。

2.4 rGO/海藻酸钙交联共混膜导电性测试

图 2 为 rGO/海藻酸钙 (ECH 交联) 共混膜的电导率。随着共混膜中 RGO 含量的增加,共混膜的电导率增加。石墨烯氧化物及其功能化衍生物具有较好的溶解性,但由于含氧官能团的引入,破坏了石墨烯的大 π 共轭结构,使其导电性及其他性能显著降低。采用硼氢化钠还原共混膜后除去了石墨烯氧化物中的多数含氧官能团,很大程

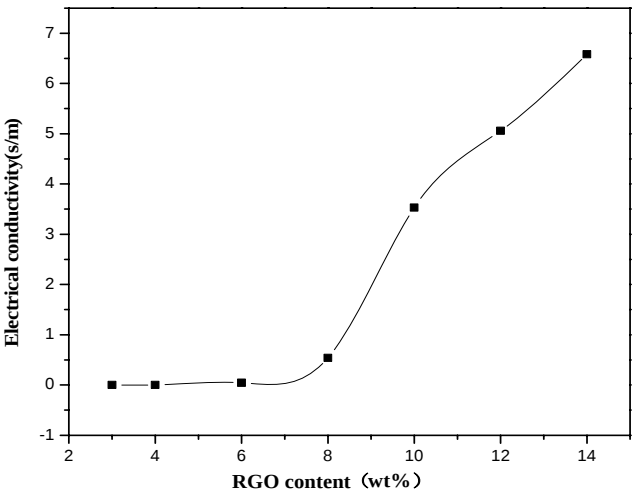


图 2 rGO/海藻酸钙 (ECH 交联) 共混膜的电导率

度上恢复了石墨烯的共轭结构,其导电性显著提高。当共混膜中 RGO 的含量为 3 wt% 时共混膜的电导率为 3.12×10^{-4} s/m,要高于绝缘体的电导率(10^{-6}),说明微量 RGO 的加入大幅度提高了共混膜的电导率。当 RGO 含量从 3 wt% 增加到 14 wt% 时,共混膜的电导率从 3.12×10^{-4} s/m 增加到 6.58 s/m,大约增加了 4 个数量级。当 RGO 含量为 8 wt% 时,共混膜的电导率增加了大约 10 倍,然而当 RGO 含量继续增加共混膜的电导率增加缓慢,这可能是因为 RGO 的含量在海藻酸钙基体中起到了连接作用,当 RGO 含量为 8 wt% 时,分散均匀的 RGO 在海藻酸钙集体中形成了众多的导电通路,减少了海藻酸钙基体阻抗作用,从而较大的提高了共混膜的电导率。

3 结论

(1) 环氧氯丙烷交联氧化石墨烯/海藻酸钙共混膜的红外光谱研究结果表明,采用环氧氯丙烷交联氧化石墨烯/海藻酸钙共混膜时,环氧氯丙烷与共混膜发生了交联,主要是环氧氯丙烷与共混膜中的羟基发生了取代发应。

(2) 力学测试结果表明,环氧氯丙烷交联共混膜后,共混膜的拉伸强度增加,但是断裂伸长减小。在氧化石墨烯含量为 1.5 wt% 时,拉伸强度达到最大值,高于未交联的共混膜,从侧面说明了环氧氯丙烷与氧化石墨烯/海藻酸钙发生了交联发应。

(3) 环氧氯丙烷交联后共混膜溶胀度结果表明,环氧氯丙烷在碱性条件下开环与海藻酸钠发生交联反应,反应过程中脱去小分子 H_2O 。反应过程中大量的钠离子与钙离子的交换破坏了海藻酸钙的“蛋壳结构”,使水分子进入到蛋壳内部提高了吸水性。

(4) 环氧氯丙烷交联 rGO/海藻酸钙共混膜的电导率测试结果表明,随着共混膜中 RGO 含量的增加,共混膜的电导率增加。

参考文献:

- [1] Haug A. Fractionation of alginic acid[J]. Acta Chemica Scandinavica, 1959, 13(3): 601-603.
- [2] Khan A, Huq T, Saha M, et al. Surface modification of calcium alginate fibers with silane and methyl methacrylate monomers[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29(20): 3125-3132.
- [3] Khan A, Huq T, Saha M, et al. Surface modification of calcium alginate fibers with silane and methyl methacrylate monomers[J]. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 2010, 29, 3125-3132.
- [4] 樊李红,杜予民,唐汝培,等.海藻酸钠/水性聚氨酯共混膜的结构表征和性能测试[J].分析科学学报,2002,18(6),441-444.
- [5] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, et al. Two-dimensional atomic crystals[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2005, 102: 10451-10453.
- [6] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature, 2007, 446: 60-63.
- [7] Stankovich S, Dikin D A, Dommett G H B, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006, 442: 282-286.
- [8] Dikin D A, Stankovich S, Zimney E J, et al. Preparation and characterization of graphene oxide paper[J]. Nature, 2007, 448: 457-460.
- [9] William S, Hummers J, Richard E. O. Preparation of graphitic oxide[J]. American Chemical Society, 1958, 80(6): 1339.
- [10] Li L, Li C, Bao C L, et al. Preparation and characterization of chitosan/graphene oxide composites for the adsorption of Au (III) and Pd(II)[J]. Talanta, 2012, 93: 350-357.

Preparation and Properties Cross-linked Graphene Oxide/Calcium Alginate Blend Films

CHEN Ke-bing^{1,2}, GUO Yi^{1,2}, ZHANG Chuan-jie^{1,2}, ZHU Ping^{1,2}

(1. Hubei Biomass Fibers and Eco-dyeing & Finishing Key Laboratory, College of Chemistry And Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China; 2. State Key Laboratory of New Textile Materials and Advanced Processing Technologies, Wuhan Textile University, Wuhan Hubei 430073, China)

Abstract: The cross-linked graphene oxide/calcium alginate blend films were prepared with epichlorohydrin as a crosslinking agent. The structure and properties of blend films were studied by infrared spectra (FT-IR)、measurements of mechanical properties, expansion properties and electrical conductivity. The results indicated that epichlorohydrin happened cross-linked reaction with the hydroxyl groups of blend films; The measurement of mechanical and expansion properties properties showed that the tensile strength of the crosslinked films was improved, the electrical conductivity of cross-linked blend films was significantly improved after sodium borohydride reduction.

Key words: Epichlorohydrin; calcium alginate; graphene oxide; blend films; properties