

氧化石墨烯含量对复合水凝胶性能的影响

刘兵, 孙玮婧, 朱品磊, 徐淑艳
(东北林业大学, 哈尔滨 150040)

摘要: **目的** 研究氧化石墨烯含量对氧化石墨烯/聚乙烯醇/聚丙烯酸复合水凝胶性能的影响。**方法** 将氧化石墨烯作为物理交联剂, 改变氧化石墨烯的相对含量, 制备氧化石墨烯/聚乙烯醇/聚丙烯酸复合水凝胶, 并分析其结构、热稳定性、力学、平衡溶胀比和弹性恢复能力。**结果** 氧化石墨烯的含氧官能团与聚乙烯醇的—OH、聚丙烯酸的—COOH以氢键结合, 增加氧化石墨烯相对含量可使复合水凝胶的热稳定性和力学性能得到增强, 平衡溶胀比减小。**结论** 在试验参数范围内, 制得的氧化石墨烯/聚乙烯醇/聚丙烯酸复合水凝胶具有优异的热稳定性、力学性能和弹性恢复能力。

关键词: 氧化石墨烯; 聚乙烯醇; 复合水凝胶; 力学性能

中图分类号: TB484.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3563(2017)13-0041-05

Effect of Graphene Oxide Contents on the Properties of Composite Hydrogels

LIU Bing, SUN Wei-jing, ZHU Pin-lei, XU Shu-yan
(Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effects of graphene oxide content on the properties of graphene oxide/polyvinyl alcohol/polyacrylic acid composite hydrogels. Graphene oxide/polyvinyl alcohol/polyacrylic acid composite hydrogels were prepared by changing the content of graphene oxide (used as a physical crosslink agent). The structure, thermal stability, mechanical properties, equilibrium swelling ratio and elasticity recovery of composite hydrogels were analyzed. Oxygen-containing functional groups of graphene oxide were bounded with —OH of polyvinyl alcohol and —COOH of polyacrylic acid as hydrogen bond. The increase in relative content of graphene oxide could enhance the thermal stability and mechanical properties of composite hydrogels, and decrease the equilibrium swelling ratio. Within the range of test parameters, the graphene oxide/polyvinyl alcohol/polyacrylic acid composite hydrogels prepared have excellent thermal stability, mechanical property and elasticity recovery.

KEY WORDS: graphene oxide; polyvinyl alcohol; composite hydrogels; mechanical properties

水凝胶是一种结构柔软并能保持一定形状的聚合物网络, 具有性质稳定、毒性低、耐磨性良好和可自交联形成三维网络等特点, 在电线包裹、防静电、密封、蓄冷剂等包装相关领域具有很好的应用前景。由于传统水凝胶存在力学强度不高、交联密度不均匀等缺点, 因此其应用范围受到了很大限制。带有单原子层结构的二维平面纳米材料氧化石墨烯(GO)具

有比表面积大、长径比高、化学稳定性好、力学性能和阻隔性能优异等特点^[1-2]。研究表明, 将GO加入高分子材料中可明显提高材料的力学性能和阻隔性能、热稳定性等^[3-4]。

近几年, 采用GO改性高分子材料制备水凝胶的研究日益增多, GO已经与壳聚糖、聚丙烯酸和聚N-异丙基丙烯酰胺等高分子材料成功复合制备了水凝

收稿日期: 2017-05-06

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2572017DB03)

作者简介: 刘兵(1981—), 男, 硕士, 东北林业大学讲师, 主要研究方向为功能性包装材料和智能材料。

通讯作者: 徐淑艳(1976—), 女, 博士, 东北林业大学副教授, 主要研究方向为包装材料。

胶,并获得了很好的性能^[5-7]。该系列材料除了具有极好的缓冲性能外,还拥有力学性能优良,质轻,变形性、耐磨性、韧性好,耐高温和可自我修复等特点,并且环境适应性好。由于对该新型复合水凝胶的研究刚刚起步,因而并未在包装领域广泛展开。鉴于其良好的应用前景,文中以GO为物理交联剂,制备氧化石墨烯/聚乙烯醇/聚丙烯酸(GO/PVA/PAA)复合水凝胶,通过分析其红外光谱、热重、力学性能、平衡溶胀比等,研究GO相对含量对复合水凝胶结构和性能的影响,为其将来在包装领域中的应用提供实验依据和理论基础。

1 实验

1.1 原料与试剂

材料与试剂:聚乙烯醇(PVA,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司)、丙烯酸(AA,分析纯,天津市福晨化学试剂厂)、鳞片状石墨(325目,纯度99.95%,青岛金日来石墨有限公司)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺、过硫酸铵、双氧水(30%)、硝酸钠(分析纯,天津市科密欧化学试剂公司)、浓硫酸(98%)、稀盐酸(分析纯,西陇科学股份有限公司)、高锰酸钾(分析纯,阿法埃莎(中国)化学有限公司)、去离子水。

1.2 试样制备

1)氧化石墨烯的制备。采用改良的Hummers法对天然鳞片状石墨进行氧化,得到GO,具体步骤见文献[8]。

2)GO/PVA/PAA纳米复合水凝胶的制备。分别称取一定量的GO固体溶于20 mL去离子水,于超声波清洗机中超声振荡2 h,获得均匀分散的不同浓度的GO水溶液。量取9 mL的AA溶液稀释于20 mL去离子水中。同时将1 g PVA粉末与20 mL去离子水混合倒入小烧杯,置于数显控温磁力搅拌器中于95℃搅拌1 h^[9],溶解均匀后冷却至50℃,依次加入AA水溶液、不同浓度的GO水溶液,同时加入0.021 g的引发剂过硫酸铵(APS)和0.032 g的化学交联剂N,N-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)。将混合液密封于50℃恒温反应0.5 h后,升高温度,在65℃下反应2 h后取出搅拌,继续于65℃下恒温静置1 h,制备得到弹性复合水凝胶^[10]。反应完成后保持密封状态,置于-24℃的冰箱中冷冻处理16 h,之后在室温下静置解冻8 h,如此循环5次,得到不同GO含量的高弹性复合水凝胶^[11]。实验中,只改变GO的含量,分别为0,0.005,0.01,0.02 g,其他组分含量不变, w 为凝胶中GO与主要成分PVA的质量比值,为方便将该系列凝胶标记为GO(w),即GO(0),GO(0.005),

GO(0.01),GO(0.02)。

2 性能测试与结构表征

1)傅里叶红外光谱分析。采用美国Perkin Elmer公司的Spectrum400型傅立叶红外光谱仪(FT-IR),将制成的GO/PVA/PAA复合水凝胶在65℃下干燥8 h,取2 mg固体样品与200 mg溴化钾(KBr)放在玛瑙钵中一起研磨,均匀混合后压片制样,扫描范围是500~4000 cm⁻¹,扫描次数为4次。

2)热重(TGA)分析。利用TGA-50型热重分析仪在氮气气氛下进行测量,氮气流速率为20 mL/min,升温速度设定为10℃/min,测量温度范围设定为30~800℃。

3)力学性能测试。采用90-4型电脑测控拉力试验机进行拉伸测试。将复合水凝胶制成底面边长为4 mm的正方形,长为30 mm的细长条,试样原始标距 $L=40$ mm,测试拉伸时的荷载-位移曲线。

4)溶胀性能测试。将制备好的复合水凝胶截取相同的形状,常温下置于去离子水中浸泡2 d,使其充分溶胀,随后用滤纸吸取复合水凝胶表面的水分,再用电子天平快速称量,质量记为 m_s 。之后将复合水凝胶置于鼓风干燥箱中进行干燥处理,温度设定为50℃,于1 d后每隔1 h称其质量,直至其质量不再变化为止,记为 m_o ^[12]。计算试样的平衡溶胀比(S_R): $S_R=(m_s-m_o)/m_o$ 。

5)弹性表征。对GO/PVA/PAA复合水凝胶施加一定的拉力与压力,直观地观察复合水凝胶的拉伸和收缩的情况,通过其拉伸压缩的程度和去除外力后的恢复情况,表征复合水凝胶的弹性恢复能力。

3 结果与讨论

3.1 GO/PVA/PAA复合水凝胶的红外分析

GO、PVA/PAA复合水凝胶和GO/PVA/PAA复合水凝胶的红外光谱见图1。由分析可知,GO在3393 cm⁻¹处特征吸收峰是由—OH伸缩振动产生的,1720 cm⁻¹附近为羧基、羰基中C=O的特征吸收峰^[13]。PVA/PAA复合水凝胶在1720 cm⁻¹处出现了吸收峰,应该为PAA羧基中C=O的特征吸收峰,可见AA在复合水凝胶中很好地进行了聚合反应。GO/PVA/PAA复合水凝胶红外光谱中,该峰移动到1700 cm⁻¹,这主要是因复合水凝胶中形成了氢键,使得峰位向低波数方向移动。对比PVA/PAA复合水凝胶红外光谱,GO/PVA/PAA复合水凝胶红外光谱未出现新的吸收峰,说明复合水凝胶并未生成新的化学键。再结合GO的红外光谱可知,GO上含有大量的—COOH和—OH等含氧官能团,可以与PVA及PAA上的羟基和羧基通过氢键结合,聚合物链间大量的氢键成为了GO/PVA/PAA复

合水凝胶主要的链间聚合方式^[14]。

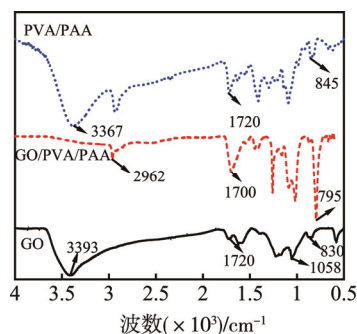


图 1 GO, PVA/PAA 和 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的红外光谱

Fig.1 FTIR spectra of GO, PVA/PAA and GO/PVA/PAA composite hydrogels

3.2 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的热稳定性

不同 GO 含量的 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的热重曲线见图 2。可以看出, 复合水凝胶是通过三步分解的, 且第 2 步分解为其主要过程。图 2 中所示的 200~300 °C 之间的失重是由于 GO/PVA/PAA 复合水凝胶中部分含氧官能团的受热分解, 且随着温度升高质量损失率也随之增大。PVA/PAA 复合水凝胶和低 GO 含量的复合水凝胶在 550 °C 左右时质量就接近 0, 而 GO 的质量分数增加到 1% 以上时, 同样现象则出现在 800 °C 左右, 可见增加 GO 的含量可以明显增强 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的热稳定性。这主要由于 GO 上含有大量的含氧官能团—OH 与—COOH, 可以和 PAA 上的—COOH 以及 PVA 上的—OH 形成大量的氢键, 从而增加了聚合物的交联度, 进而使聚合物的热稳定性得以增强。

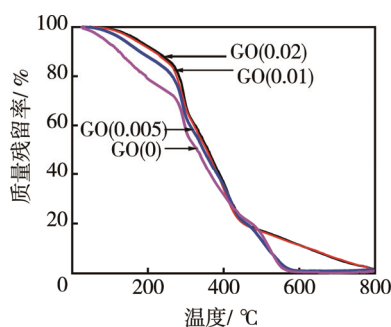


图 2 不同 GO 含量的 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的热重曲线

Fig.2 TGA curves of GO/PVA/PAA composite hydrogels with different GO content

3.3 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的溶胀性能

已知 GO/PVA/PAA 复合水凝胶在去离子水中的溶胀过程受到一对作用力与反作用力的作用, 当去离子水在复合水凝胶中的伸展力与聚合物大分子链的弹性收缩力达到平衡时, 复合水凝胶便达到了溶胀平

衡状态, 即溶胀饱和^[15]。在去离子水中, 不同 GO 含量的复合水凝胶的平衡溶胀比曲线见图 3。随着 GO 含量的增加, GO/PVA/PAA 复合水凝胶的平衡溶胀比随之减小。这是由于 GO 上含有大量的—COOH 和—OH 等含氧官能团, 和 PVA 上的—OH 及 PAA 上的—COOH 形成大量的氢键, 增大了交联密度和分子间作用力, 溶胀时不易扩张变形, 使平衡溶胀比减小。

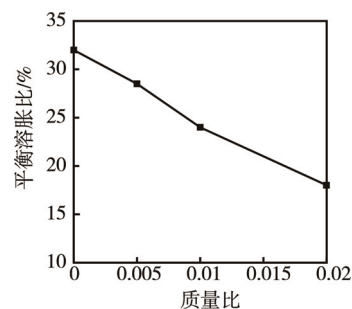


图 3 不同 GO 含量的 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的平衡溶胀比曲线

Fig.3 Equilibrium swelling ratio curves of GO/PVA/PAA composite hydrogels with different GO content

3.4 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的力学性能

不同 GO 含量的 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的拉伸应力-应变曲线见图 4。增大 GO 的含量, GO/PVA/PAA 复合水凝胶的抗拉强度和断裂伸长率也随之增大。通过红外分析已知, GO 的加入使得复合水凝胶交联网络中的氢键数目增多, 导致 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的网络交联度增大, 物理交联作用增强, 增大了复合水凝胶的抗拉强度, 同时也增大了大分子链的柔顺性, 使得复合水凝胶最终在较大的断裂伸长率下才拉断。这说明 GO 的加入对于 PVA/PAA 复合水凝胶的拉伸强度、断裂延伸率均有显著提升, 力学性能也得到了显著改善。

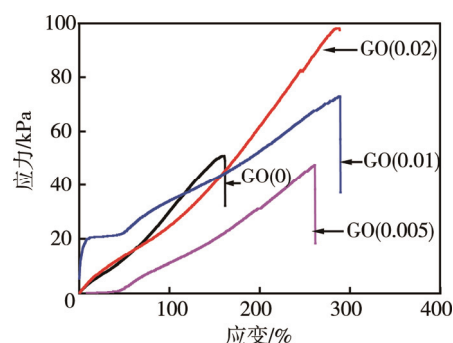


图 4 不同 GO 含量的 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的拉伸应力-应变曲线

Fig.4 Tensile stress-strain curves of GO/PVA/PAA composite hydrogels with different GO content

3.5 GO/PVA/PAA 复合水凝胶的弹性恢复能力

普通的水凝胶力学强度不高, 受拉易断裂, 粘度

大,且弹性变形不好,加入GO以后可有效改善该方面性能。复合水凝胶受拉和受压过程的形貌变化见图5(GO(0.01))和图6(GO(0.02))。由图5可知,GO/PVA/PAA复合水凝胶受到拉力可显著伸长,并在去除外力后,GO/PVA/PAA复合水凝胶基本可恢复到原来的长度,且无明显的破坏现象。由图6可以看出,GO/PVA/PAA复合水凝胶受力压缩时能产生很大的形变,在去除外力后,GO/PVA/PAA复合水凝胶基本恢复到最初状态,且无明显损坏。由此说明GO/PVA/PAA复合水凝胶具有很好的弹性变形和机械强度,且自我恢复特性较好,可望将其应用于缓冲包装材料。

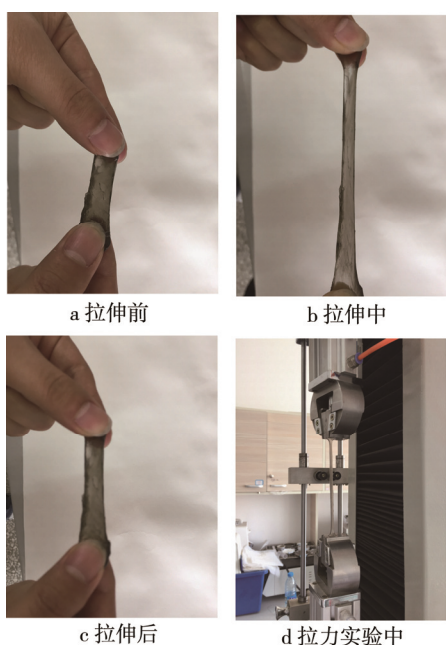


图5 GO/PVA/PAA复合水凝胶受拉过程的形貌变化
Fig.5 Morphology change of GO/PVA/PAA composite hydrogels in tension process



图6 GO/PVA/PAA复合水凝胶受压过程的形貌变化
Fig.6 Morphology change of GO/PVA/PAA composite hydrogels in compression process

4 结语

通过加入不同含量的GO制备了系列GO/PVA/PAA复合水凝胶,并研究了该系列复合水凝胶的结构和相关性能,所得结论如下所述。

1) AA在复合水凝胶中发生交联聚合,GO/PVA/PAA复合水凝胶中未生成新化学键,主要以氢键结合。

2)随着GO含量的增加,GO/PVA/PAA复合水凝胶热稳定性随之增强。

3)随着GO含量的增加,GO/PVA/PAA复合水凝胶的力学性能随之提高。

4)随着GO含量的增加,GO/PVA/PAA复合水凝胶的平衡溶胀比随之减小。

5)GO/PVA/PAA复合水凝胶具有很好的弹性变形和自我恢复能力,对复合水凝胶进行拉伸和压缩,去除外力后,复合水凝胶可基本恢复原状,没有明显破损,呈现出高弹性的特征。

参考文献:

- [1] LIU Hong-yu, BANDYOPADHYAY P, KIM N H, et al. Surface Modified Graphene Oxide/Poly(Vinyl Alcohol) Composite for Enhanced Hydrogen Gas Barrier Film[J]. Polymer Testing, 2016, 50: 49—56.
- [2] 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, 409/410: 156—163.
- [3] ZHANG L Y, ZHANG Y, XU H Y, et al. Polymer/Graphene Oxide Composite Microcapsules with Greatly Improved Barrier Properties[J]. Rsc Advanced, 2016, 6(9): 7618—7625.
- [4] BYUNG M Y, HYE J S, HEE W Y, et al. Graphene and Graphene Oxide and Their Uses in Barrier Polymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 39628: 1—23.
- [5] 樊李红, 曹敏驰, 童骏, 等. 羟丁基壳聚糖/氧化石墨烯复合水凝胶的制备及其性能[J]. 武汉大学学报(理学版), 2017, 63(3): 234—240.
FAN Li-hong, CAO Min-chi, TONG Jun, et al. Preparation and Performance of Hydroxybutyl Chitosan/Graphene Oxide Composite Hydrogel[J]. J. Wuhan Univ. (Nat. Sci. Ed), 2017, 63(3): 234—240.
- [6] 吴杨, 王晓龙, 周峰. 聚丙烯酸/氧化石墨烯复合水凝胶摩擦学性能研究[J]. 化学通报, 2014, 77(6): 510—514.
WU Yang, WANG Xiao-long, ZHOU Feng. Tribological Property of Polyacrylic Acid-Graphene Oxide Composite Hydrogel[J]. Chemistry Online, 2014, 77(6): 510—514.
- [7] 李亚平, 王平华, 刘春华, 等. 高强度聚乙烯醇/氧化石墨烯复合水凝胶[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(6): 161—166.

- LI Ya-ping, WANG Ping-hua, LIU Chun-hua, et al. High Strength Polyvinyl Alcohol/Graphene Oxide Composition Hydrogel[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(6): 161—166.
- [8] 谢元仲, 徐淑艳, 张维丽, 等. 石墨烯/聚乳酸复合材料的制备与性能研究[J]. 包装工程, 2016, 37(9): 7—11.
- XIE Yuan-zhong, XU Shu-yan, ZHANG Wei-li, et al. Preparation and Properties of Graphene and Polylactic Acid Composites[J]. Packaging Engineering, 2016, 37(9): 7—11.
- [9] 薛飞. PVA 复合水凝胶的制备及其性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2016.
- XUE Fei. Study of Preparation and Properties of PVA Composite Hydrogel[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2016.
- [10] 何银亭, 詹秀环, 田博士, 等. 聚丙烯酸/聚乙烯醇互穿网络水凝胶制备及其对结晶紫的控制释放性能的研究[J]. 化工技术与开发, 2010, 39 (11): 13—16.
- HE Yin-ting, ZHAN Xiu-han, TIAN Bo-shi, et al. Preparation of PAA/PVA Interpenetrating Polymer Networks Hydrogel Films for Performance[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2010, 39 (11): 13—16.
- [11] 黄梅. 冷冻解冻法聚乙烯醇凝胶体系研究[D]. 苏州: 苏州大学, 2012.
- HUANG Mei. Study of PVA Hydrogels System Prepared by Freezing Thawing Method[D]. Suzhou: Scoochow University, 2012.
- [12] 沈惠玲, 龙丽娟, 贾士儒, 等. PVA/PAA/BC 复合水凝胶的制备与性能[J]. 天津科技大学学报, 2011, 26 (3): 24—28.
- SHEN Hui-ling, LONG Li-juan, JIA Shi-ru, et al. Preparation and Properties of PVA/PAA/BC Composite Hydrogel[J]. Journal of Tianjin University of Science & Technology, 2011, 26(3): 24—28.
- [13] 黄以万. 氧化石墨烯/高分子新型复合水凝胶的制备及性能研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2013.
- HUANG Yi-wan. Preparation and Properties of Novel Graphene Oxide/Polymer Composite Hydrogels[D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2013.
- [14] HUANG P, CHEN W F, YAN L F. An Inorganic-organic Double Network Hydrogel of Graphene and Polymer[J]. Nanoscale, 2015, 5(13): 6034—6039.
- [15] XU Y X, LIN Z Y, HUANG X Q, et al. Flexible Solid-state Supercapacitors Based on Three-dimensional Graphene Hydrogel Films[J]. ACS Nano, 2013, 7(5): 4042—4049.