

单宁基超支化叔碳酸酯非共价改性石墨烯的研究

董博文 袁 妍 罗 静 刘 仁*

(江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘 要 用单宁酸(TA)和叔碳酸缩水甘油酯(CE10)通过环氧开环反应合成单宁基超支化叔碳酸缩水甘油酯(TACE)。将 TACE 加入氧化石墨烯(GO)的 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)溶液中,经水合肼还原得到最终产物 RGO@TACE。采用傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱、X 射线衍射、热失重分析、透射电子显微镜等对产物进行表征。结果表明:TACE 成功改性石墨烯;石墨烯表面 TACE 的负载量和反应过程中 GO 与 TA 的投料比有关;TACE 的存在阻止了石墨烯片层在还原过程中发生堆叠,并且提高了石墨烯在 DMF、丙酮等溶剂中的分散性。

关键词 单宁酸,石墨烯,非共价改性

Study on tannic-based hyperbranched tertiary carbonate non-covalent modification graphene

Dong Bowen Yuan Yan Luo Jing Liu Ren

(School of Chemical and Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract Tannic-based hyperbranched tertiary carbonate (TACE) was synthesized with tannic acid (TA) and glycidyl carbonate (CE10) by epoxy ring-opening reaction. TACE was added to the solution of graphene oxide (GO) in *N,N*-dimethylformamide (DMF). After homogeneous stirring, hydrazine hydrate was added to reduce GO, and then the final products (RGO@TACE) were obtained. The products were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Roman), thermogravimetric analysis (TGA), transmission electron microscopy (TEM) and so on. The results showed that graphene was successfully modified by TACE. The loading of TACE on the surface of graphene was related to the feeding ratio of GO and TA. The existence of TACE prevented the graphene from stacking during the reduction process and improved the dispersion of graphene in solvent such as acetone and ethanol.

Key words tannic acid, graphene, non-covalent modification

石墨烯具有独特的二维结构,自发现以来就以优异的性能成为国内外研究的热点^[1-3],并且在电子器件、传感器、复合材料等领域具有广阔的应用前景^[4-8]。结构完整的石墨烯化学稳定性高,具有表面惰性,与其他材料的相容性较差。并且,石墨烯层间存在强烈的范德华力,在水和有机溶剂等分散介质中容易聚集,影响其应用。因此,需要采用表面改性来提高石墨烯的应用价值。总的来说,石墨烯的功能化分为共价键功能化和非共价键功能化两类。

相对于共价改性,利用非共价键对石墨烯进行改性,不仅可以提高石墨烯的分散性,而且能够较完整保留石墨烯本身的结构和性能,因而受到广泛关注^[9-10]。石墨烯非共价改性的方法主要包括 π - π 相

互作用、静电作用和氢键作用等。

本研究拟探索一种生物质单体非共价改性石墨烯(RGO)的方法。以天然多酚类化合物单宁酸(TA)为起始物,合成一种单宁基超支化大分子,通过 π - π 作用对石墨烯进行非共价改性,并采用红外光谱(FT-IR)、拉曼(Raman)光谱、X 射线衍射(XRD)、热失重(TGA)、透射电子显微镜(TEM)等分析手段对 RGO 进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

石墨粉(粒径 1.6 μm),阿拉丁生化科技股份有限公司;高锰酸钾(分析纯),国药集团化学试剂有限

基金项目:江苏省产学研联合创新基金 BY2015019-06

作者简介:董博文(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为石墨烯及石墨烯/聚合物纳米复合材料。

联系人:刘仁(1980-),男,硕士生导师,长期从事感光材料研究。

公司;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;硝酸钠(分析纯),国药集团化学试剂有限公司;双氧水(H_2O_2),纯度 30%,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;TA,分析纯,阿拉丁生化科技股份有限公司;叔碳酸缩水甘油酯(CE10),分析纯,瀚森特种化学品公司;水合肼(分析纯,纯度 80%),国药集团化学试剂有限公司;三苯基膦(TPP),分析纯,国药集团化学试剂有限公司; N,N 二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;丙酮(分析纯),国药集团化学试剂有限公司。

1.2 实验步骤

1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

GO 的合成采用改进的 Hummers 法^[11],具体过程如下:选取 500mL 三口烧瓶,添加 1g 硝酸钠和 2g 石墨粉,机械搅拌;随后在冰浴状态下加入 46mL H_2SO_4 (浓度 98%),温度控制在 0°C 左右;冰浴状态下搅拌 30min 后,匀速加入 15g 提前研磨好的高锰酸钾粉末,高锰酸钾加入时间持续约 30min;继续冰浴搅拌 30min,然后撤除冰浴,体系放热,逐渐有红色蒸汽产生;逐滴加入 92mL 去离子水,加入时间持续约 30min;加入适量 30% H_2O_2 至体系变金黄色,继续搅拌 10min 后停止反应。产物用 8000~14000 目透析袋透析 5d,取出,冷冻干燥 1w,保存备用。

1.2.2 单宁基超支化叔碳酸缩水甘油酯(TACE)的制备

TACE 的制备参照参考文献[12]。在 100mL 三口烧瓶中,将 2.00g TA、0.18g 催化剂 TPP 溶于 8.90g DMF 中,机械搅拌并升温至 95°C ;称量 6.90g CE10,逐滴加入,滴速约 1d/s;持续反应约 24h,并通过滴定环氧值检测反应程度,待环氧值达到稳定,停止反应,收集产物。TACE 的合成如图 1 所示。

1.2.3 TACE 非共价改性石墨烯(RGO@TACE)的制备

为考察制备过程中 TA 与 GO 质量比对产物 RGO@TACE 中 TACE 在石墨烯表面负载量的影响,分别设计 $m(\text{GO}):m(\text{TA})=1:5, 1:8, 1:10, 1:20$ 4 个系列反应,得到产物分别为 $\text{RGO}_1@TA_5\text{CE}$ 、 $\text{RGO}_1@TA_8\text{CE}$ 、 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 、 $\text{RGO}_1@TA_{20}\text{CE}$,如表 1 所示。具体制备过程以 $m(\text{GO}):m(\text{TA})=1:10$ 为例:将 0.2g GO 通过超声 30min 分散在 200mL DMF 中,得到质量浓度为 1mg/mL 的 GO 均匀分散液;随后与反应得到的 TACE 混

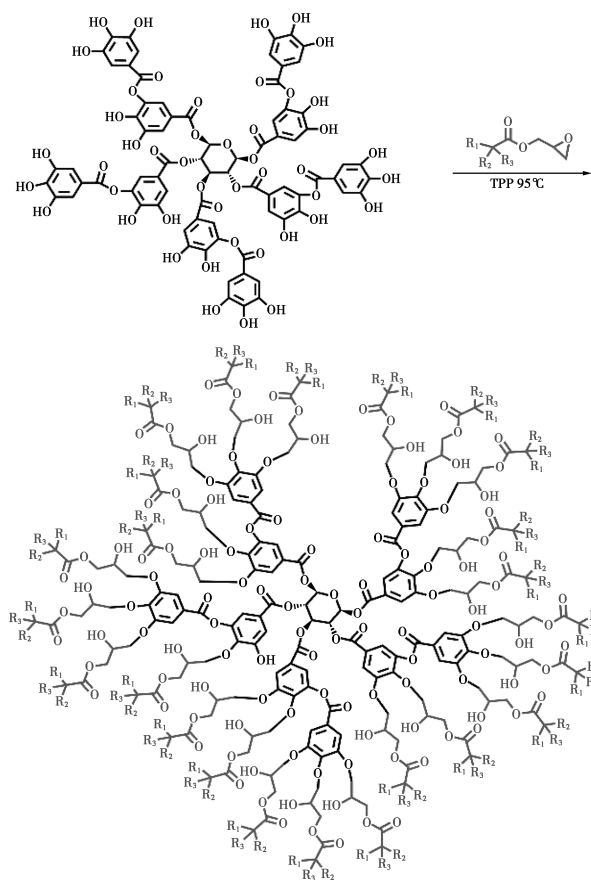


图 1 TACE 的合成示意图

合,继续超声 10min,然后机械搅拌 10min,得到均匀分散体系;升温至 80°C ,加入 2g 水合肼,用氨水调节 $\text{pH}=10\sim 11$,反应 24h,得到产物 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 。其他系列产物通过同样方法制备。产物用 $0.45\mu\text{m}$ 聚四氟乙烯(PTFE)滤膜抽滤,DMF 洗 2 遍,丙酮洗 2 遍,真空干燥得到 RGO。

表 1 RGO@TACE 的制备配方

样品	原料						
	TA/ g	CE10/ g	TPP/ g	DMF1/ g	GO/ g	水合肼/ g	DMF2/ mL
$\text{RGO}_1@TA_5\text{CE}$	1.00	3.45	0.08	4.45	0.20	2.00	200.00
$\text{RGO}_1@TA_8\text{CE}$	1.60	5.52	0.14	7.12	0.20	2.00	200.00
$\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$	2.00	6.90	0.18	8.90	0.20	2.00	200.00
$\text{RGO}_1@TA_{20}\text{CE}$	4.00	13.80	0.36	17.80	0.20	2.00	200.00

注:DMF1 是指 TA、CE10、TPP 的反应溶剂,溶剂为 DMF;DMF2 是指 TA、CE10、TPP 的反应产物 TACE 提纯后与 GO、水合肼的反应溶剂,溶剂仍为 DMF。

1.2.4 测试与表征

FT-IR 分析:采用加拿大 Abb Bomen 公司 FT-LA2000-104 傅里叶变换红外光谱仪通过涂膜法测定 TACE 结构,压片法测定石墨烯,扫描波长范围

500~4000 cm^{-1} 。核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析:采用瑞士 Bruker 公司 Avance III 型 $^1\text{H-NMR}$ 仪测定 TACE 结构,溶剂为氘代二甲亚砜。Raman 光谱分析:采用英国雷尼绍贸易有限公司的 invia 拉曼光谱仪测试,532nm 激发波长,波长扫描范围 400~3200 cm^{-1} 。XRD 分析:在德国 BRUKER 公司 D8 X 射线衍射仪上进行,扫描速率 $2^\circ/\text{min}$,扫描范围 $5\sim 35^\circ$ 。TGA 分析:采用瑞士 Mettler Toledo 公司的 TGA/DSC1/1100SF 热重分析仪, N_2 流量 50 mL/min ,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围 $25\sim 800^\circ\text{C}$ 。采用 JEM-2100 型 TEM 观察样品的微观形貌。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征

图 2(a)为 TA 和 TACE 的 FT-IR 谱图。与 TA 相比,TACE 在 2872、2962 cm^{-1} 处出现明显的甲基/亚甲基振动峰。从图 2(b)中 TA 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图可看出:化学位移在 9.3 及 10.0 处的氢原子对应于 TA 结构中酚羟基的氢,记为 H(a);化学位移在 6.9 处的氢原子对应 TA 结构中苯环上的氢,记为 H(b)。从图 2(b)中 TACE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中可看出:9.3 及 10.0 处的氢振动峰 H(a)消失,在 3.5、4.0、3.7 处出现了新的氢振动峰,记为 H(e)、H(d)和 H(c),分别来源于图 2(b)结构式中 e、d、c 处氢原子的振动;此外,随 CE10 引入的末端甲基及亚甲基上氢的化学位移在 1.0 和 0.8 处,二甲亚砜(DMSO)溶剂峰的化学位移在 2.5 处。综合上述分析可知,本实验成功合成了 TACE。

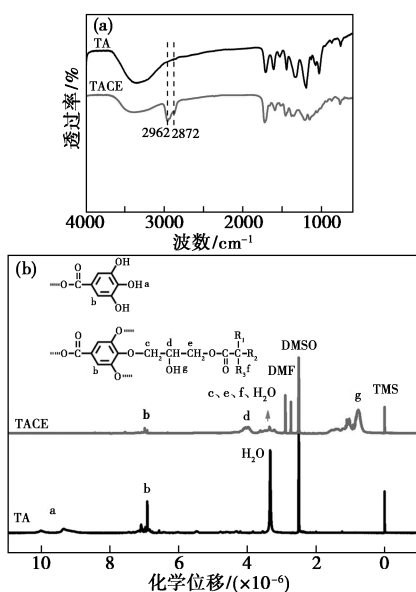


图2 TACE、TA 的 FT-IR 谱图(a)和 $^1\text{H-NMR}$ 谱图(b)

2.2 FT-IR 和 TEM 分析

图 3 为 RGO 和 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 的 FT-IR 谱图。从图中可以看出:与未 RGO 相比, $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 在 3416 cm^{-1} 处有明显的羟基振动峰;2906 cm^{-1} 和 2846 cm^{-1} 处有甲基、亚甲基的振动峰出现;此外,从插图中的 TEM(a)图可以看到,石墨烯表面附有较多有机物聚集体,从放大图 TEM(b)中可以看到,其直径约为 150nm,并且石墨烯具有较薄的层数。综合分析可知,TACE 成功对石墨烯进行非共价改性,并初步看出其能成功阻止石墨烯在还原过程中发生团聚,使得非共价 RGO 具有较薄的层数。

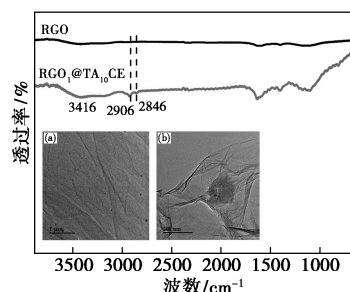


图3 RGO 和 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 的 FT-IR 谱图

(插图 a 和 b 为 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 的 TEM 图,

其中 b 为 a 的局部放大图)

2.3 拉曼光谱和 XRD 分析

石墨烯由于层间强烈的 $\pi-\pi$ 相互作用,在经 GO 还原制备的过程中极易发生团聚,团聚程度可以通过拉曼和 XRD 进行分析。图 4(a)为 RGO 与 $\text{RGO}@TACE$ 复合材料的拉曼谱图。与 RGO 相比, $\text{RGO}@TACE$ 在 1317 cm^{-1} 处的 D 峰和 1614 cm^{-1} 处的 G 峰基本没有发生变化,说明 TACE 的非共价改性完好保存石墨烯本身的结构;而 RGO 在 2620 cm^{-1} 处强的 2D 峰在经 TACE 改性后消失,说明 TACE 的存在有效阻止石墨烯制备过程中片层之间的堆叠,使其保持较薄的结构。这一结论能进一步通过 XRD 图谱分析验证。如图 4(b)所示,

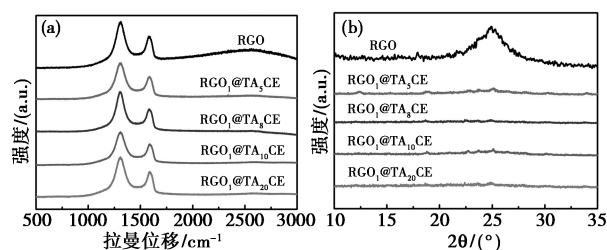


图4 RGO、 $\text{RGO}@TACE$ 的拉曼谱图(a)和

XRD 谱图(b)

RGO 在 $2\theta=25.1^\circ$ 处有明显石墨特征峰,表明其在制备过程中部分石墨化。相比而言,改性后的 RGO@TACE 在此处的峰消失,说明改性后的石墨烯具有薄的片层结构,与拉曼光谱分析结果一致。

2.4 TGA 分析

图 5 是 RGO、TACE 和一系列 RGO@TACE 的 TGA 测试曲线。从图 5 可以看出,未经任何有机物改性的 RGO 的质量几乎没有损失,而 RGO@TACE 在 300°C 附近有明显有机物失重,说明有机物 TACE 成功负载。此外,通过计算可知:当投料比 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=5:1$ 时,RGO 表面有机物 TACE 的负载量约为 19.51%(质量分数,下同);当投料比 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=8:1$ 时,RGO 表面有机物 TACE 的负载量约为 25.58%;而当 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=10:1$ 时,RGO 表面有机物 TACE 的负载量增加至 31.26% 左右;当投料比进一步增加至 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=20:1$ 时,RGO 表面有机物 TACE 的负载量并没有增加,约为 31.28%,说明当投料比 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=10:1$,有机物 TACE 在 RGO 表面负载达到饱和。

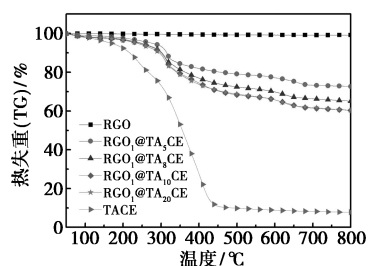


图 5 RGO、TACE 和 RGO@TACE 的 TGA 曲线图

2.5 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 在不同溶剂中的分散性

图 6 显示了质量浓度为 1mg/mL 的 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 在不同溶剂中静置 30d 后的分散效果对比。观察发现, $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 在 DMF、四氢呋喃(THF)、丙酮等多种溶剂中均有较好的分散性以及稳定性,而在乙醇以及水中的分散稳定性相对较差。

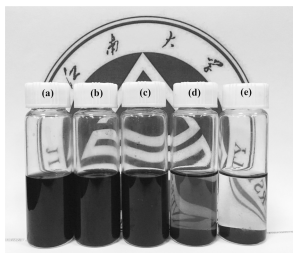


图 6 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 在不同溶剂中静置 30d 的分散性对比

[(a)DMF;(b)THF;(c)丙酮;(d)乙醇;(e)去离子水]

这与 $\text{RGO}_1@TA_{10}\text{CE}$ 表面 TACE 在不同溶剂中的溶解性相关。

3 结论

通过实验成功合成了 TACE,并利用其与石墨烯间的 $\pi-\pi$ 相互作用,对石墨烯进行非共价改性。研究发现:TACE 成功阻止了石墨烯在还原过程中发生团聚,制备的 RGO@TACE 保持较薄的片层结构;同时,TACE,RGO@TACE 在溶剂中的分散稳定性得到显著改善。通过 TGA 分析仪对 RGO@TACE 表面有机物的含量进行定量分析,发现当投料比 $m(\text{TA}):m(\text{GO})=10:1$ 时,有机物 TACE 在 RGO 表面负载达到饱和,约占总质量的 31.26%。

参考文献

- [1] Meyer J C, Geim A K, Katsnelson M I, et al. The structure of suspended graphene sheets[J]. Nature, 2007, 446(7131): 60-63.
- [2] 张力, 吴俊涛, 江雷. 石墨烯及其聚合物纳米复合材料[J]. 化学进展, 2014, 26(4): 560-571.
- [3] Hu Y H, Wang H, Hu B. Thinnest two-dimensional nanomaterial—graphene for solar energy[J]. Chem Sus Chem, 2010, 3(7): 782-796.
- [4] 于小雯, 盛凯旋, 陈骥, 等. 基于石墨烯修饰电极的电化学生物传感[J]. 化学学报, 2013, 72(3): 319-332.
- [5] 李绍娟, 甘胜, 沐浩然, 等. 石墨烯光电子器件的应用研究进展[J]. 新型炭材料, 2014, 29(5): 329-356.
- [6] Hsiao S, Ma C M, Tien H, et al. Effect of covalent modification of graphene nanosheets on the electrical property and electromagnetic interference shielding performance of a waterborne polyurethane composite[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(4): 2817-2826.
- [7] Zhang L, Li Y, Wang H, et al. Strong and ductile poly(lactic acid) nanocomposite films reinforced with alkylated graphene nanosheets[J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 264: 538-546.
- [8] 王宏智, 高翠侠, 张鹏, 等. 石墨烯/聚苯胺复合材料的制备及其电化学性能[J]. 物理化学学报, 2013, 29(1): 117-122.
- [9] 孙凤梅, 赵春宝, 赵玮. 叶绿素铜钠非共价改性石墨烯的研究[J]. 化工新型材料, 2015, 43(9): 198-200.
- [10] Tang Z, Zhang L, Zeng C, et al. General route to graphene with liquid-like behavior by non-covalent modification[J]. Soft Matter, 2012, 8(35): 9214-9220.
- [11] Ma Q, Luo J, Chen Y, et al. Reactive copolymer functionalized graphene sheet for enhanced mechanical and thermal properties of epoxy composites[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2015, 53(23): 2776-2785.
- [12] Liu R, Zhu J, Luo J, et al. Synthesis and application of novel UV-curable hyperbranched methacrylates from renewable natural tannic acid[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(1): 30-37.

收稿日期: 2017-03-22

修稿日期: 2018-04-03