

氧化石墨烯改性聚(丙烯酸/丙烯酰胺) 高吸水树脂的制备及性能研究

王趁义¹ 王国贺¹ 王凤玲² 郝琦玮¹ 瞿帆¹

(1.浙江万里学院生物与环境学院,宁波 315100;2.宁波晟乾环境技术开发有限公司,宁波 315100)

摘 要 为得到综合性能较优的高吸水性树脂,研究了氧化石墨烯(GO)对聚(丙烯酸/丙烯酰胺)[P(AA/AM)]高吸水树脂的改性作用。首先通过 Hummers 法制备了 GO,采用水溶液合成法合成了 P(AA/AM)-GO 高吸水树脂,采用 SEM、FT-IR、TGR 等手段分析了改性高吸水树脂的微观结构及热性能,并对其进行了溶胀测试和保水性能测试;研究了 GO 质量浓度、单体配比、交联剂用量、引发剂用量等因素对 P(AA/AM)-GO 的耐盐性、吸水性的影响。结果表明,GO 改性 P(AA/AM)后,所得树脂的吸水倍率(Q_w)和吸盐倍率(Q_s)分别为 502g/g 和 122g/g,与市场上广泛使用的 P(AA/AM)相比,耐盐性提高了 2.8 倍,热稳定性提高了 58%,在 100℃ 失水 60min 时保水率提高了 21.5%。所以 GO 的加入能有效改善传统高吸水树脂的综合性能,同时拓宽了 GO 的应用领域。

关键词 氧化石墨烯,聚(丙烯酸/丙烯酰胺),三元复合高吸水树脂,耐盐性,保水性,热稳定性

Preparation and property of P (AA/AM) SAP modified by GO

Wang Chenyi¹ Wang Guohe¹ Wang Fengling² Hao Qiwei¹ Qu Fan¹

(1.College of Biology and Environment, University of Zhejiang Wanli, Ningbo 315100;
2.Ningbo Shengqian Environmental Technology Development Co., Ltd., Ningbo 315100)

Abstract In order to obtain super absorbent polymer with better overall performance, the effect of graphene oxide (GO) on the modification of P(AA/AM) super absorbent resin (SAP) was studied. Graphene oxide (GO) was synthesized through Hummers method, and P(AA/AM)-GO complex salt sensitive material was fabricated by aqueous solution. The microstructure and thermal properties of material were analyzed by SEM, FT-IR and TGR, and swelling tests, water retention were carried out. The effects of GO concentration, monomer ratio, crosslinking agent and initiator dosage on the salt resistance and water absorption of P(AA/AM)-GO were studied. The results indicated that GO was effectively introduced into P(AA/AM) resin, the optimum water absorbency (Q_w) and salt absorbency (Q_s) were 502g/g and 122g/g, respectively. Comparing with the extensive used P(AA/AM) super absorbent resin, saline absorption of P(AA/AM)-GO increased about 2.8 times, and thermal stability was increased by 58%, the water loss increased by 21.5% at 100℃ for 60min, the addition of GO effective improved the overall performance of conventional superabsorbent resins while broadening the application of GO as well.

Key words graphene oxide, poly (acrylic acid/acrylamide), ternary composite superabsorbent resin, salt tolerance, water retention, thermal stability

传统的高吸水树脂(SAP)已广泛应用于农林、土木建筑、石油化工和日常用品等领域中^[1-2],但因存在耐盐性差、降解性低、稳定性差等缺陷,严重制约了其应用和发展^[3-4]。因此,良好的耐盐性和热稳

定性是拓展 SAP 应用领域的前提。目前,利用新材料致力于新型复合 SAP 的绿色合成工艺研究,已成为 SAP 的重点研究方向之一。

由于石墨烯具有优良的力学、导电和导热^[5]等

基金项目:浙江省自然科学基金项目(LY16C150002);宁波市社发领域科技惠民项目(2017C50010);浙江省一流学科“生物工程”开放基金项目(KF2018004);浙江省一流学科“生物工程”学生创新项目(CX2018011 和 CX2018012);宁波市自然基金项目(2018A610286);浙江万里学院引进人才重点项目(1741000530)

作者简介:王趁义(1964-),男,博士,教授,主要研究方向为水化学和环境修复学。

性能以及特殊的边缘效应,使其与杂化形成的复合材料如复合电极材料、高分子材料、金属材料等的性能得到极大提升^[6-7]。而氧化石墨烯(GO)作为石墨烯的一种重要衍生物^[8],是由石墨经过氧化后引入含氧官能团制备而成的,其表面具有丰富的含氧官能团,如羧基、羰基、环氧基和羟基^[9-10],常被用作一种二维改性剂^[11]。另外,GO与多种物质形成的插层化合物具有层状结构和良好的亲水性,能明显改善或提高新型材料的机械性能以及导电、导热等性能^[12],极大地提高了其与聚合物之间的相容性。

近几年来,GO在电极材料^[13]、生物传感器^[14]、复合材料^[15]等方面的研究不断增多。尽管GO改性环氧树脂^[16]的研究已有报道,但用于合成并改性SAP等新型树脂^[17]的报道较为少见。本研究利用GO独特的结构与化学性质,通过其改性市场上广泛使用的P(AA/AM)高吸水树脂,采用水溶液聚合法制备GO基复合材料,以期在耐盐性、保水性能与热稳定性等方面,获得比传统聚丙烯酸钠系列吸水树脂性能优越的高吸水性材料。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

试剂:浓硫酸、高锰酸钾、硝酸钠、过氧化氢、盐酸、丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾(KPS),均为分析纯(AR),国药集团化学试剂有限公司;过硫酸钾(CP),国药集团化学试剂有限公司;天然鳞片石墨(>99%),国药集团化学试剂有限公司;*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,CP),阿拉丁试剂有限公司;聚(丙烯酸/丙烯酰胺)[P(AA/AM)]高吸水树脂(工业级),山东阳谷县龙泉化工厂(测得其吸水倍率和吸盐水倍率分别为485g/g和43.5g/g);实验用水为蒸馏水。

仪器:多功能电动搅拌器(DW-2型),郑州科泰实验设备有限公司;电子分析天平(MR204型),梅特勒托列多仪器有限公司;超声波清洗器(JP-040S1型),宁波市甬杰实验仪器有限公司;电热鼓风干燥箱(DHG-9035型),上海一恒科学仪器有限公司;S-3400N扫描电镜(SEM, Horiba型),日本株式会社堀场制作所(HORIBA, Ltd.);傅里叶红外光谱仪(FT-IR, Bruker Vertex 70型),德国Bruker公司;热重分析仪(SETARAM型),法国Setaram公司。

1.2 GO的制备

参考文献[18],采用Hummers法制备GO,密封保存;再参考文献[19],制备GO溶液。

1.3 GO改性高吸水树脂的制备

称取7.2g AA于烧杯中,用15.6mL浓度为5mol/L的NaOH溶液在冰浴下调节AA中和度为80%;再依次加入1.44g AM,20mL浓度为0.1%(wt,质量分数,下同)的GO溶液,0.01296g浓度为0.15%的MBA,每次加入后均于磁力搅拌器上搅拌至溶解;将混合液转移至三口烧瓶中,置于80℃水浴锅中,在200r/min连续搅拌下,加入0.216g浓度为2.5%的KPS,反应3h得到聚(丙烯酸/丙烯酰胺)-氧化石墨烯复合SAP[P(AA/AM)-GO];再置入55℃烘箱中干燥至恒重,研磨,备用。

1.4 结构表征和热稳定性测试

将干燥的P(AA/AM)-GO SAP喷金处理后,在扫描电镜下观察其表面形态,加速电压为15kV;利用KBr压片法对GO和P(AA/AM)-GO进行红外光谱分析,扫描范围为400~4000cm⁻¹;在氮气流速为50mL/min,测温速率为20℃/min,在室温~800℃的条件下,对GO、P(AA/AM)和P(AA/AM)-GO进行热性能分析。

1.5 吸(盐)水倍率和保水性的测定

按参考文献[20]方法,测定树脂在去离子水和生理盐水中的吸水倍率;按参考文献[21]方法,测定树脂的保水性。

2 结果与讨论

2.1 P(AA/AM)-GO合成工艺优选

2.1.1 单因素实验

(1)GO浓度比对P(AA/AM)-GO吸(盐)水倍率的影响分析

图1为GO浓度对P(AA/AM)-GO吸(盐)水倍率的影响曲线。由图可知,当控制单体质量比 $[m(\text{AA}:\text{AM})]$ 为3:1,GO溶液体积为20mL,交联剂MBA和引发剂KPS用量分别为单体总质量的0.10%和1.5%时,随GO溶液浓度的升高,P(AA/AM)-GO吸(盐)水倍率呈现先增大后减小的明显趋势。在GO溶液浓度为0.10%时,P(AA/AM)-GO的吸水倍率(Q_w)和吸盐水倍率(Q_s)均达到最大,分别为411g/g和69g/g,分别较传统树脂P(AA/AM)提高了95%和81%。这可能是因为GO的表面或层边缘嵌着的—COOH、—OH、醚键

等亲水性的活性基团^[22],它们与 AM 侧链上的一NH₂基团结合,通过 GO 的部分交联,形成更加稳定的网络结构,从而增大了树脂网络的比表面积,使其能吸附更多的水分子。同时,GO 中未交联的亲水基团能与树脂分子内部的水分子结合,增强了其吸液能力;当 GO 浓度继续增加时,因树脂内部交联过多,减少了吸水网络的空间,导致其吸液能力降低。所以,GO 加入量为 0.10% 最佳。

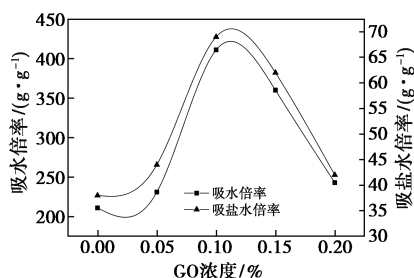


图 1 GO 浓度对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线

(2) 单体质量比对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响分析

图 2 为单体质量比 $[m(\text{AA}:\text{AM})]$ 对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线。由图可知,当固定 GO 质量分数为 0.10%、交联剂 MBA 和引发剂 KPS 的用量分别为单体总质量的 0.10% 和 1.5% 不变时,随着 AM 使用量的变化,P(AA/AM)-GO 的吸(盐)水倍率出现了先增大后减小的趋势。当 $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$ 时,出现了最大值,P(AA/AM)-GO 的最高 Q_w 为 442 g/g、最高 Q_s 为 73 g/g。AM 是一种非离子型单体,另外 AM 中的亲水基团在水中电离程度不敏感,间接增大了网络内外渗透压从而提高了 P(AA/AM)-GO 的吸水(液)倍率;当 AM 用量过多时,其电离出的离子增多使 P(AA/AM)-GO 内部吸水网络的渗透压下降,水进入到树脂内部变得困难,导致吸水(液)倍率降低。所以, $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$ 时为最佳用量。

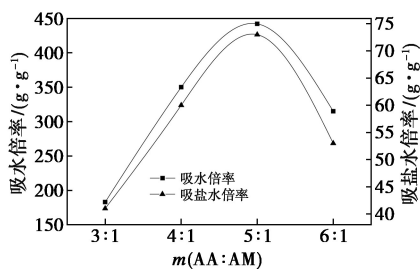


图 2 单体质量比对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线

(3) 交联剂用量比对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响分析

图 3 为交联剂用量对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线。由图可知,当固定 GO 质量分数为 0.10%、 $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$ 、引发剂 KPS 用量为单体总质量的 1.5% 不变时,随着交联剂 MBA 用量的增加,P(AA/AM)-GO 的吸(盐)水倍率有先增加后减小的趋势。当交联剂 MBA 用量为单体总质量的 0.15% 时,P(AA/AM)-GO 达到最大 Q_w 和最高 Q_s ,分别为 467.2 g/g 和 95.9 g/g。这主要是因为交联剂过少时,形成的交联点少、交联密度低,聚合物呈线性,导致树脂难以形成三维网络结构或三维网络结构不完整;同时过低的交联密度使树脂可溶性部分含量增大,减少了树脂分子链对能够进入其内部自由水的阻碍作用,不能形成弹性凝胶,从而使其吸(盐)水倍率降低。而交联剂用量过大时,树脂内交联密度增加,内部形成的空间结构孔径过小且不宜扩张,外界环境的水分子进入树脂内部难度加大,使其容纳的液体量减少,从而导致吸(盐)水倍率下降。所以,交联剂 MBA 的最佳加入量为 0.15%。

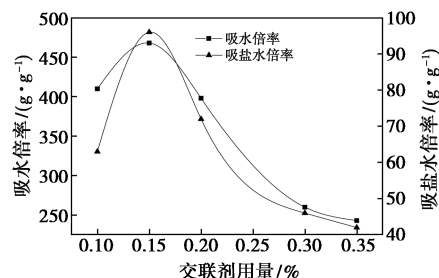


图 3 交联剂用量对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线

(4) 引发剂用量比对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响分析

图 4 为引发剂用量对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线。由图可知,当固定 GO 质量分数为 0.1%、 $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$ 、交联剂 MBA 用量为单体总质量的 0.15% 时,随着引发剂 KPS 用量的变化,P(AA/AM)-GO 的吸(盐)水倍率出现先增大后减小的趋势。当 KPS 用量为单体总质量的 2.5% 时,最高 Q_w 为 502 g/g、最高 Q_s 为 122 g/g。主要原因是引发剂用量较少时,无法有效引发聚合和交联,反应速率慢,使三维吸水网络结构不完整,导致吸(盐)水倍率减小;而引发剂的用量过大时,在主链上产生的自由基多,导致聚合物的平均动力

学链长降低,体系内形成的活性中心增多,所得聚合物的相对分子质量较小,聚合物的吸(盐)水倍率下降^[23]。所以,引发剂 KPS 的加入量以 2.5% 为最佳。

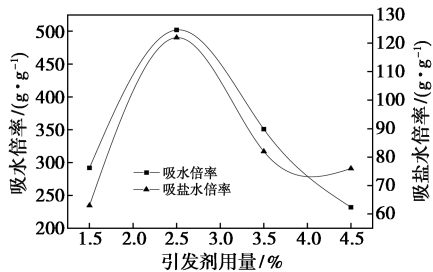


图 4 引发剂用量对 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水倍率的影响曲线

通过以上单因素分析得到的各因素最佳使用量为:GO 加入量为 0.10%, $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$,MBA 加入量为 0.15%,KPS 加入量为 2.5%。

2.1.2 正交试验分析

以上述单因素得到的最佳用量为基础,设计 $L_9(3^4)$ 四因素三水平正交试验,对正交试验制备的 P(AA/AM)-GO 吸(盐)水性能进行测试,优选合成 P(AA/AM)-GO 的主要合成工艺,得到其吸水性能综合结果见表 1。其中,因素 A、B、C、D 分别代表 $m(\text{AA}:\text{AM})$ 、GO 的质量分数、交联剂 MBA 用量、引发剂 KPS 用量,以 Q_w 和 Q_s 为考察指标进行实验。

表 1 正交试验的因素、水平与结果分析

水平	A	B	C	D
	$m(\text{AA}:\text{AM})$	GO/%	MBA/%	KPS/%
1	1:5	0.1	0.1	3.5
2	1:3	0.05	0.15	1.5
3	1:6	0.25	0.35	2.5

序号	A	B	C	D
k_1	69.1	53.6	46.3	57.8
k_2	40.7	46.5	61.8	40.1
k_3	43.9	54.6	46.5	56.3
R	28.4	8.1	15.5	17.1

依据表 1 的正交试验评分结果分析可知,各因素对吸(盐)水性能的重要程度依次为 $A>D>C>B$,涂层制备的最优配方应为 $A_1B_3C_2D_1$ 。为了对正交试验筛选配方的结果进行验证,选取 Q_w 最优的配方($A_1B_1C_2D_3$)以及未加 GO 的 SAP 同时进行保水性测试,获得的曲线见图 5。

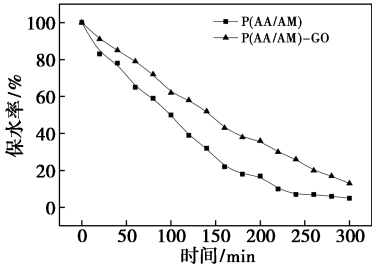


图 5 P(AA/AM)与 P(AA/AM)-GO 的保水率比较

图 5 为 P(AA/AM)与 P(AA/AM)-GO 的保水率比较。由图可知,吸水饱和后的 P(AA/AM)和 P(AA/AM)-GO 树脂,保水率随着时间的延长均呈下降趋势。在 100℃失水 60min 后,P(AA/AM)-GO 的保水率为 79%,P(AA-AM)保水率只有 65%。可见,改性树脂 P(AA/AM)-GO 较市售的 P(AA/AM)常规树脂,在 100℃失水 60min 时保水率提高了 21.5%。可能是因为 P(AA-AM)内部的自由水占大部分且具有较高的流动性,容易流失;而 GO 在树脂中分散后,由于 GO 的片层是杂乱无章的,会对自由水的流动起到阻碍作用,同时因为 GO 结构上含有一OH、—COOH 等极性亲水基团,使得 P(AA/AM)-GO 的保水性强于 P(AA/AM)。

2.2 SEM 分析

图 6 为改性前后 SAP 树脂的 SEM 图。图 6(a)为传统树脂 P(AA/AM)放大 4000 倍的 SEM 图,从图中可以看出,树脂表面有褶皱,局部地方较为光滑。由 P(AA/AM)-GO 放大 300 倍的 SEM 图(图 6b)可明显看出,改性后的树脂表面极不规则,表面粗糙有台阶状的不平整凹凸,表明 P(AA/AM)接枝聚合到了 GO 的片层结构上。图 6(c)为

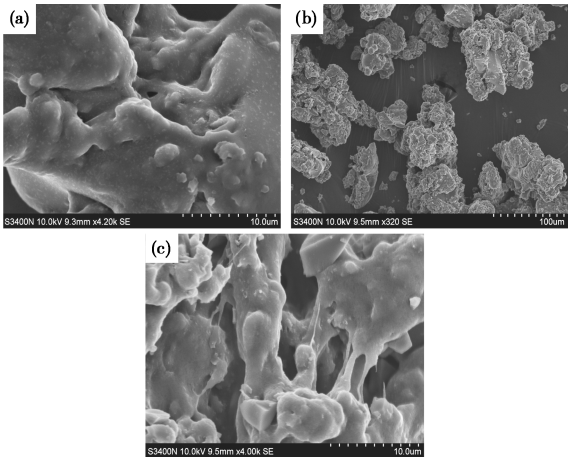


图 6 改性前后 SAP 树脂的 SEM 图
[(a)P(AA/AM)放大 4000 倍;(b)P(AA/AM)-GO 放大 300 倍;
(c)P(AA/AM)-GO 放大 4000 倍]

P(AA/AM)-GO 放大 4000 倍的 SEM 图,从图中可以看出接枝共聚物 P(AA/AM)-GO 表面疏松粗糙,有明显空隙,呈现出界限清晰、相互连通的多孔网络结构,表面连续的孔洞使 P(AA/AM)-GO 有巨大的比表面积和孔容,有利于水分快速进入聚合物网络内部与亲水基团结合,从而增大了其吸(盐)水倍率。

2.3 FT-IR 分析

图 7 为 GO 和 P(AA/AM)-GO 的 FT-IR 谱图。图 7(a)为 GO 的 FT-IR 谱图,由图可见 GO 最强的峰在 3410cm^{-1} ,为 GO 中—OH 基团的伸缩振动峰, 1720cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰, 1390cm^{-1} 处为 GO 骨架中的 O—H 特征峰, 1550cm^{-1} 处为 $\text{C}=\text{C}$ 的伸缩振动峰。从而得出结论,Hummers 的氧化使石墨的片层边缘化,在 GO 中引入了含氧基团(如—COOH、—OH 等),这些极性基团的存在很有可能是造成其亲水性的原因。

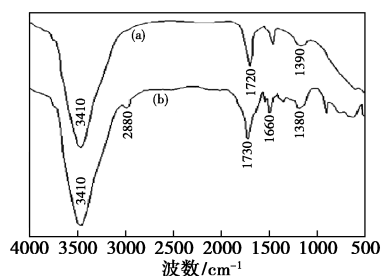


图 7 GO(a)和 P(AA/AM)-GO(b)的 FT-IR 谱图

图 7(b)为 P(AA/AM)-GO 的 FT-IR 谱图, 3410cm^{-1} 处为—OH 的伸缩振动峰,与 GO 的光谱图相比,GO 的 $\text{C}=\text{O}$ 振动峰从 1720cm^{-1} 转移到 1730cm^{-1} ,骨架中的 O—H 从 1390cm^{-1} 转移到 1380cm^{-1} ,说明 GO 参与了化学反应; 1660cm^{-1} 为酰胺基团中羰基 $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动峰,证明 AM 单体被引入了聚合物基体中; 2880cm^{-1} 则对应着 AA 结构中的 C—H 基团的伸缩振动,且谱线 b 在 990cm^{-1} 附近没有出现 AA 等乙烯单体的振动峰,表明 AA 分子已接枝到 GO 上且接枝共聚物中有残留的未反应 AA 单体存在。

2.4 热重分析

图 8 为 GO、P(AA/AM)和 P(AA/AM)-GO 的热重分析图。图 8(a)为 GO 的热重分析图,由图可见在升温过程中 GO 有两次比较明显的质量损失,其中在 $0\sim 53^\circ\text{C}$ 温度范围内的热损失主要是片层之间静电吸引的水分蒸发造成的;在 $150\sim 200^\circ\text{C}$

温度范围内的热损失量约为 21.3%,主要是温度升高后含氧基团以 CO 、 CO_2 和 H_2O 的形式脱离碳骨架造成的。图 8(b)为 P(AA/AM)的热重分析图,由图可见知,P(AA/AM)树脂最明显的热失重温度为 $320\sim 480^\circ\text{C}$,主要是树脂中的有机小分子受热断裂、分解、挥发所致。图 8(c)为 P(AA/AM)-GO 的热重分析图,由图可知, $0\sim 230^\circ\text{C}$ 间 P(AA/AM)-GO 树脂的质量持续下降,主要是因为自由水和结合水先后失去,样品失重很小,可见改性后的树脂 P(AA/AM)-GO 的失水质量较传统树脂 P(AA/AM)少,表明改性后的接枝共聚物具有较好的抗吸湿性能; $230\sim 425^\circ\text{C}$ 之间有明显失重,主要是因为 P(AA/AM)-GO 树脂中 GO 片层中的—OH、—COOH 等含氧基团以及部分支链中的含氧基团通过热还原被脱除; $425\sim 450^\circ\text{C}$ 之间的失重主要是由于 P(AA/AM)-GO 树脂中剩余的含氧基团的游离、支链脱去所导致的;在 800°C 时,P(AA/AM)-GO 的质量损失明显低于 P(AA/AM),P(AA/AM)-GO 树脂和 P(AA/AM)树脂的剩余质量分别为 26.5% 和 41.8%,表明加入 GO 后在 800°C 下 P(AA/AM)-GO 的热失重率较传统树脂 P(AA/AM)提高了 58%。综上所述,加入 GO 可提高树脂的热稳定性。

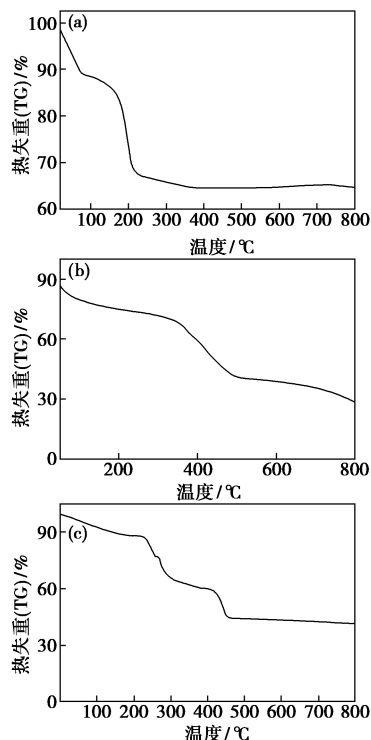


图 8 GO(a)、P(AA/AM)(b)和 P(AA/AM)-GO(c)的热重分析图

3 结论

(1)正交试验表明,制备 SAP 的较优配方条件为: $m(\text{AA}:\text{AM})=5:1$,MBA 用量为 0.15%,KPS 用量为 2.5%,GO 的质量分数为 0.1%。此条件下合成的 P(AA/AM)-GO 高吸水性树脂具有最佳 Q_w 和 Q_s ,分别为 502g/g 和 122g/g;此时,SAP 较传统 P(AA/AM)树脂的 Q_w 提高了 3.5%, Q_s 提高了 2.8 倍。可见 GO 的加入可有效提高树脂的吸水能力,改善其耐盐性。

(2)FT-IR 分析表明,丙烯酸 AA 分子接枝到 GO 上,接枝共聚发生在 AA、AM 和 GO 中,得到的 P(AA/AM)-GO 改性树脂在热失重分析中 800℃ 下剩余质量达到 41.8%,P(AA/AM)树脂的剩余质量仅为 26.5%,表明 GO 的加入能明显提高树脂的热稳定性。

(3)GO 在聚合物中特殊的结构对体系中的自由水的流失起到了阻碍作用,使改性树脂 P(AA/AM)-GO 显示出良好的保水性,较市售的 P(AA/AM)常规树脂,在 100℃ 失水 60min 时保水率提高了 21.5%。因此,GO 的加入可有效地改善传统高吸水树脂的综合性能,同时拓宽了 GO 的应用领域。

参考文献

- [1] 刘廷国,李斌,朱坤坤,等.均相条件下甲壳素基高吸水树脂的制备及性能研究[J].高分子学报,2013(7):915-921.
- [2] 郝琦玮,段晓宁,王趁义,等.海洋生物质材料/无机矿物材料改进高吸水树脂的研究进展[J].化工新型材料,2017,45(7):18-20.
- [3] 易守红,王亚玲,王茹.皮革废弃物基农用缓肥保水高吸水树脂的生物降解性能研究[J].化工新型材料,2017,45(12):220-222.
- [4] 郝琦玮,安岳,王趁义,等.高吸水性树脂性能缺陷及其改性策略的研究进展[J].高分子通报,2018,227(3):40-45.
- [5] 补强,何方方,夏和生.石墨烯/橡胶纳米复合材料研究进展[J].高分子学报,2014(6):715-723.
- [6] 张家恺,吴海宏,巴文兰,等.石墨烯对不同形貌钴酸镍结构和电化学性能的影响[J].材料保护,2017,50(9):31-35,47.
- [7] 刘诗念,尹力,邓钊,等.机械研磨法还原氧化石墨及其结构表征[J].材料科学与工程学报,2016,34(5):698-701.
- [8] 朱宏文,段正康,张蕾,等.氧化石墨烯的制备及结构研究进展[J].材料科学与工艺,2017,25(6):82-88.
- [9] Zhao G X, Li J X, Renxue M, et al. Few-layered graphene ox-

ide nanosheets as superior sorbents for heavy metal ion pollution management[J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45(24):10454-10462.

- [10] Zhao G X, Ren X M, Gao X, et al. Removal of Pb(II) ions from aqueous solutions on few-layered graphene oxide nanosheets[J]. Dalton Transactions, 2011, 40(41):10945-10952.
- [11] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, et al. Noncovalent functionalization of graphene and graphene oxide for energy materials, bio-sensing, catalytic, and biomedical applications[J]. Chem Rev, 2016, 116(9):54-64.
- [12] 方洁羽,李延报,李怀栋.丝素-氧化石墨烯-甘油复合膜的制备及性能[J].功能高分子学报,2015,28(1):73-78.
- [13] 沈丁,杨绍斌,董伟,等.石墨烯及其聚合物复合材料在锂离子电池中的应用研究进展[J].高分子材料科学与工程,2016,32(9):184-190.
- [14] Liu Q, Fei A, Huan J, et al. Effective amperometric biosensor for carbaryl detection based on covalent immobilization acetylcholinesterase on multiwall carbon nanotubes/graphene oxide nanoribbons nanostructure[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2015, 740:8-13.
- [15] 赵瑜,王雷,刘洋,等.聚合物/石墨烯智能复合材料及器件研究进展[J].化工新型材料,2017,45(9):9-11.
- [16] 邓富泉,张丽,杨松,等.氧化石墨烯有序排列对碳纤维增强环氧树脂复合材料低温性能影响[J].高分子材料科学与工程,2017,33(7):38-44.
- [17] Liu J, Chu H, Wei H, et al. Facile fabrication of carboxymethyl cellulose sodium/graphene oxide hydrogel microparticles for water purification[J]. Rsc Advances, 2016, 6(55):50061-50069.
- [18] Hummers W S Jr, Offeman R E. Preparation of graphitic oxide[J]. J Am Chem Soc, 1958, 80:1339.
- [19] Li X L, Wang X R, Zhang L, et al. Chemically derived, ultrasmooth graphene nanoribbon semiconductors[J]. Science, 2008, 319:1229-1232.
- [20] 李炜,张健,李清伟,等.壳聚糖基水凝胶的快速简便制备及性能[J].材料科学与工程学报,2015,33(2):231-234.
- [21] 甘颖,徐继红,陶俊,等.阿拉伯胶基高吸水树脂的合成与吸水性能[J].精细化工,2017,34(9):982-987,1057.
- [22] 糠艳茹,纪芳,李亚利.化学氧化法合成氧化石墨烯及其陶瓷复合材料[J].硅酸盐学报,2010,38(8):58-62.
- [23] 王翠玲,侯宝龙,刘书林,等.聚(丙烯酸-醋酸乙烯酯)-聚乙烯醇互穿网络高吸水性树脂的合成[J].精细化工,2015,32(3):245-249,288.

收稿日期:2018-01-08

修稿日期:2018-03-12