

• 快报 •

## 用带不同侧链的双取代聚乙炔衍生物增溶多壁碳纳米管\*

袁望章<sup>1</sup> 赵 辉<sup>1</sup> 徐海鹏<sup>1</sup> 孙景志<sup>1\*\*</sup> LAM J W Y<sup>2</sup> 毛 宇<sup>1</sup>  
金佳科<sup>1</sup> 张 双<sup>1</sup> 郑 强<sup>1</sup> 唐本忠<sup>1,2\*\*</sup>

(<sup>1</sup> 浙江大学高分子科学与工程学系 教育部高分子合成与功能构造重点实验室 杭州 310027)

(<sup>2</sup> 香港科技大学化学系 香港)

**摘 要** 采用不同的双取代聚乙炔与多壁碳纳米管复合,通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用和聚合物链缠绕实现了对碳纳米管的增溶.这种方法对碳纳米管的结构没有损害,而且包覆到碳纳米管表面的双取代聚乙炔也显示了自身的荧光发射特性.

**关键词** 双取代聚乙炔, 缠绕, 碳纳米管, 增溶

聚乙炔是原型导电高分子,掺杂聚乙炔金属导电性的发现导致了光电功能共轭高分子研究领域的诞生.但是,因为聚乙炔不溶不熔,无法加工且不稳定,作为材料没有实用价值,所以设计合成可溶、可加工和稳定性好的聚乙炔衍生物成为该研究领域的核心工作之一.本课题组设计合成了多种带取代基的聚乙炔,取代基的引入不仅赋予聚乙炔衍生物可溶性,而且带来液晶性、非线性光学性质、生物活性等功能<sup>[1,2]</sup>.特别是聚苯乙炔及其衍生物,能够通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用缠绕到碳纳米管(CNTs)表面,使 CNTs 在有机溶剂中获得明显改善的分散性<sup>[3]</sup>.目前,一系列带平面大环芳香结构的新型聚炔被设计合成出来,都表现出对 CNTs 的增溶性能<sup>[4]</sup>,使聚炔成为对 CNTs 增溶效果最好的聚合物之一.

双取代聚炔是新型聚炔.由于乙炔单体上的两个氢原子均被取代,因此双取代聚炔具有比单取代聚炔明显提高的稳定性.同时,双取代聚炔还具有良好的发光性能<sup>[2,5,6]</sup>.但是,双取代聚炔对 CNTs 的增溶作用还有待研究.Li 等最近报道了用点击化学方法将双取代聚炔通过化学键连接到单壁碳纳米管(SWNTs)表面,使其在有机溶剂中获得提高的可分散性<sup>[7]</sup>.化学修饰的方法确实能够改善 CNTs 在有机溶剂中的分散性,但是化学修饰必须通过破坏 CNTs 表面的共轭双键来实现,

因此不可避免地影响 CNTs 的电子结构,这不利于基于 CNTs 的复合体系在光电功能材料领域中的应用.本文报道了 3 种带不同侧链的双取代聚炔(见示意式 1)对 CNTs 的增溶作用.这种增溶作用是通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用实现的,对 CNTs 的结构没有损害,而且包覆到 CNTs 表面的双取代聚炔也显示了自身的荧光发射特性.由于  $\pi$ - $\pi$  相互作用将聚合物链束缚在 CNTs 周围,聚合物 P1 还表现出一定的聚集诱导荧光增强效应.

### 1 材料和仪器

3 种双取代聚炔衍生物 P1、P2 和 P3 的结构、分子量( $M_w$ )及分子量分布( $M_w/M_n$ )见示意式 1,其合成与分离提纯见参考文献[8~10].多壁碳纳米管(MWNTs)直径为 20~40 nm.测试仪器,荧光光谱在 Perkin-Elmer LS 55 荧光光谱仪上测试; $M_w$  及  $M_w/M_n$  在 Waters 凝胶渗透色谱仪上测试,THF 为淋洗剂,单分散的聚苯乙烯作分子量内标.在 JEM-1230 JEOL 型透射电子显微镜(TEM)上测试微观形态.

### 2 双取代聚乙炔对 MWNTs 的增溶作用

取 5 mg 直径为 20~40 nm 的 MWNTs 和 0.023 mmol 双取代聚炔(P1、P2, 或 P3)加入到放有 3 mL THF 溶剂的试管中,超声处理 10 min,将溶液通过带有棉球的滴管过滤,收集滤液用于测试.过滤出的不溶物收集后干燥至恒重.MWNTs 在 THF 中的

\* 2007-06-25 收稿,2007-07-14 修稿;国家自然科学基金重点资助项目(基金号 20634020);国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目编号 2002CB613401);\*\* 通讯联系人, E-mail: sunj@zju.edu.cn; tangbenz@ust.hk

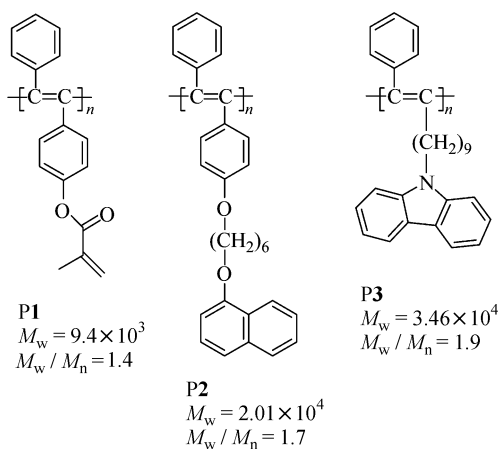


Chart 1 Chemical structure  $M_w$  and  $M_w/M_n$  of disubstituted polyacetylenes P1, P2 and P3

浓度 ( $c$ , mg/L) 按照如下公式计算.

$$c = \frac{W_{\text{MWNT}} - (W_F - W_{F,0})}{V_s}$$

其中  $W_{\text{MWNT}}$  为加入到 THF 中的 MWNTs 的质量 (mg),  $W_{F,0}$  和  $W_F$  分别为过滤前后滴管的质量 (mg),  $V_s$  为使用 THF 溶剂的体积 (L); ( $W_F - W_{F,0}$ ) 表示被棉球滤出的不溶的 MWNTs 的质量,  $[W_{\text{MWNT}} - (W_F - W_{F,0})]$  表示溶解在溶剂中并进入到滤液的 MWNTs 的质量.

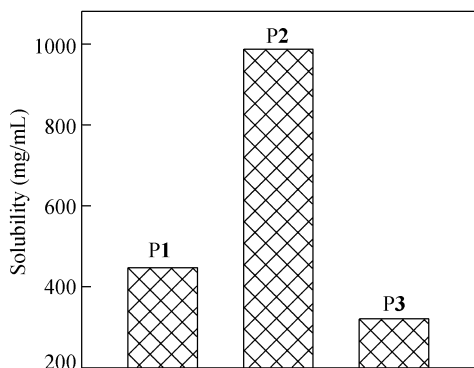


Fig. 1 Solubility of MWNTs functionalized by P1, P2, and P3 in THF

按照上述公式计算得出, MWNTs 在聚合物 P1, P2 和 P3 的 THF 溶液中的溶解度分别为 446.5、987.3 和 320.0 mg/L, 其直观对比在图 1 中给出. 由图可见, 首先, 3 种聚合物对 MWNTs 都有一定的增溶效果, 而且均高于聚苯乙炔 (133.3 mg/L). 其次, 对比 P1 和 P2, 侧链带芳香性萘基的双苯基取代聚炔的增溶效果明显好于侧链带甲基丙烯酸基团的双苯基取代聚炔. 第三, 对比 P1 和 P3, 两个取代基均为苯基的聚乙炔的增溶效果优

于用一个苯基和一个烷基取代的双取代聚炔.

结合本课题组以前的工作, 可对上述结果给出合理解释. 在以前的研究中, 我们发现烷基取代的聚乙炔几乎不能增溶 MWNTs, 而在溶剂中聚苯乙炔对 MWNTs 显示出一定的溶解性. 这意味着与多烯主链相连的取代基的芳香性与其对 MWNTs 的增溶作用有密切关系. 系统的研究表明, 聚苯乙炔及其衍生物对 MWNTs 的增溶作用是通过聚苯乙炔链与 MWNTs 间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用实现的. 聚乙炔的双苯基取代增加了苯环的数量和聚炔分子链中的 (电子密度, 增强了与 MWNTs 之间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 因此提高了增溶能力, 于是观察到 P1 比 P3 增溶效果好的实验现象.

平面大环共轭有机分子和共轭聚合物能明显提高 CNTs 在有机溶剂中的分散性. 例如, Prato 等通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用把卟啉和芘的衍生物结合到 CNTs 表面, 使复合体系在有机溶剂中获得预期的分散性<sup>[11,12]</sup>. 杨洪生等制备聚苯胺/分级碳纳米管复合材料并研究了复合材料的热稳定性和导电性能<sup>[13]</sup>. 最近, 邱军等用超声波辅助的方法将聚乙烯基吡咯烷酮接枝到碳纳米管表面, 使碳纳米管获得预期的分散性能<sup>[14]</sup>. 我们曾经用柔性烷基作间隔团把芘基团连接到聚苯乙炔侧链, 结果发现带芘基侧链的聚苯乙炔使 MWNTs 在 THF 中的溶解度达到 637 mg/L, 远大于 MWNTs 在由相同物质的量的聚苯乙炔和 1-芘甲醇的 THF 溶液中的溶解度之和, 这说明聚苯乙炔主链和芘侧链对 MWNTs 的增溶有协同增强效应<sup>[8]</sup>. 在本文中, MWNTs 在浓度为 7.8 mmol/L 的 P1 的 THF 中的溶解度为 446.5 mg/L, 相同条件下, 1-烷氧基萘分子在 THF 中对 MWNTs 的增溶效果也很有限, 然而 P2 增溶的 MWNTs 溶解度却高达 987.3 mg/L, 这些结果再次证明聚苯乙炔主链与芳香性大 (共轭结构侧链协同增溶 CNTs 效应的存在.

P1, P2 的 THF 溶液呈黄绿色, P3 的 THF 溶液无色. 而 P1/MWNTs 和 P2/MWNTs 的 THF 溶液为墨绿色, P3/MWNTs 的 THF 溶液呈黑色 (见图 2). 颜色的加深显然是溶解了 MWNTs 的结果. 这些溶液可以稳定地存放两个月以上而不发生沉淀, 说明聚合物链对 MWNTs 的包裹很充分, 图 3 中 TEM 图像证实了这个推断. 在 THF 溶液中, P1, P2 和 P3 均能在 MWNTs 表面形成一个聚合物包覆层. 由于这个包覆层中聚合物分子链的溶剂化作用, 使 MWNTs 能分散在相应的有机溶剂中.

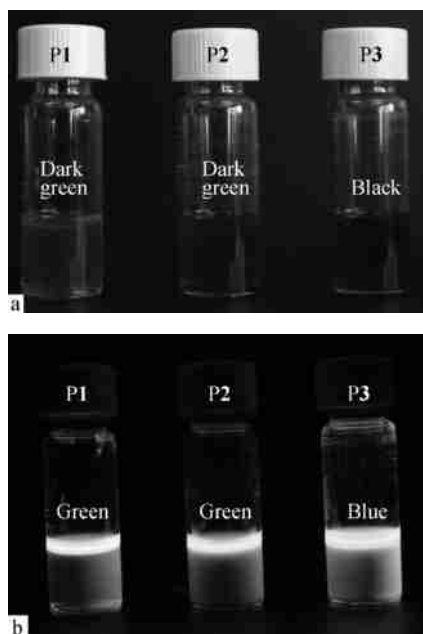


Fig. 2 Photographs of THF solutions of P1/MWNTs, P2/MWNTs, and P3/MWNTs taken under (a) normal light and (b) UV illumination

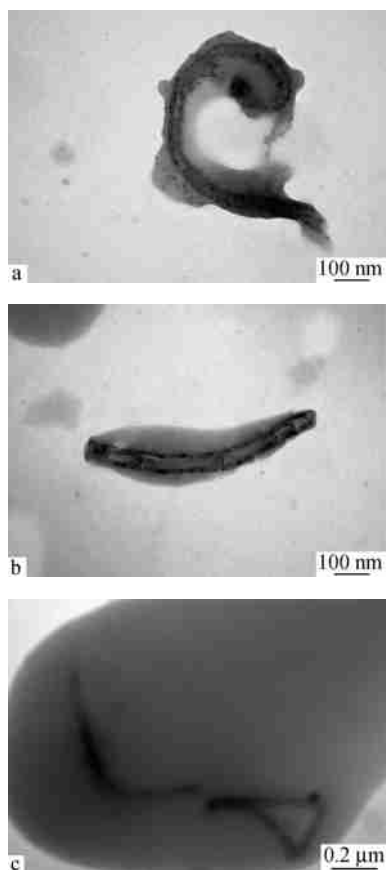


Fig. 3 TEM images of (a) P1/MWNTs, (b) P2/MWNTs and (c) P3/MWNTs

The samples were prepared from their dilute THF solution

### 3 双取代聚乙炔与 MWNTs 复合体系的荧光特性

侧链上的苯环与多烯主链直接相连的双取代聚炔都具有良好的光致发光性能<sup>[2,5]</sup>. 如图 2 所示, 在波长为 365 nm 的紫外光激发下, P1/MWNTs、P2/MWNTs 和 P3/MWNTs 的 THF 溶液分别发射绿色、绿色和蓝色荧光. 在 THF 稀溶液中, P1、P2 和 P3 的荧光发射峰位分别在 506、513 和 456 nm 附近, 当与 MWNTs 复合后, 溶液的荧光发射峰位没有发生移动(见图 4), 这与观察到的发光颜色相吻合.

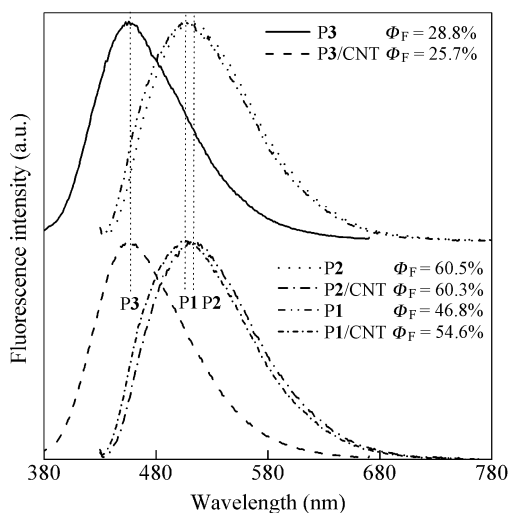


Fig. 4 Emission spectra of the polymers and their hybrids with MWNTs in THF

For P1 and P2,  $\lambda_{\text{ex}} = 424 \text{ nm}$ , for P3,  $\lambda_{\text{ex}} = 345 \text{ nm}$

在很多荧光分子与 CNTs 的复合体系中都观察到因为光致电子或能量转移而导致的荧光猝灭现象. 为了进一步阐明双取代聚炔与 MWNTs 之间的相互作用, 我们用罗丹明 B 作为标准物测试了 P1、P2 及其与 MWNTs 复合后在 THF 稀溶液中的荧光量子产率, 用 9, 10-二苯基蒽作为标准物测试了 P3 及其与 MWNTs 复合后在 THF 稀溶液中的荧光量子产率, 结果在图 4 中给出. 根据实验数据, P2 和 P3 与 MWNTs 复合后在 THF 稀溶液中的荧光量子产率都稍有降低, 说明 MWNTs 对 P2 和 P3 只有弱的荧光猝灭作用. 这种现象可能是聚合物链与 MWNTs 之间存在电子转移引起的, 同时由于聚合物和 CNTs 紧密黏附在一起, Förster 能量转移容易发生, 这也是荧光猝灭的原因之一.

有趣的是, 当 P1 与 MWNTs 复合后在 THF 稀溶液中的荧光量子产率比纯的 P1 THF 稀溶液高

出约 16.7%，这表明 MWNTs 的加入不仅没有引起 P3 的荧光猝灭，反而诱使其增强，这个“反常现象”可以解释为“聚集诱导的荧光增强”。在以前的研究中我们发现，P1 在 THF/H<sub>2</sub>O 混合溶剂中的荧光量子产率随着水含量的增加而提高，伴随的现象是溶液逐渐变浑浊，说明聚合物分子链发生了

坍塌和聚集，从而减少了分子内的中振动和转动松弛，降低了光子能量损耗，引起荧光的增强和量子产率的提高<sup>[8]</sup>。当 P1 与 MWNTs 形成杂化结构时，MWNTs 通过  $\pi$ - $\pi$  相互作用使聚合物链段聚集到其表面（参见图 3），于是也观测到聚集诱导的荧光增强现象。

## REFERENCES

- Lam J W Y, Tang B Z. *Acc Chem Rev*, 2005, 38, 745~754
- Lam J W Y, Tang B Z. *J Polym Sci, Part A: Polym Chem*, 2003, 41, 2607~2629
- Tang B Z, Xu H. *Macromolecules*, 1999, 32, 2569~2576
- Yuan W Z, Sun J Z, Dong Y Q, Haussler M, Yang F, Xu H P, Qin A J, Lam J W Y, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2006, 39, 8011~8020
- Dong Y, Lam W Y, Peng H, Kwok H S, Tang B Z. *Macromolecules*, 2004, 37, 6408~6417
- Sun R, Masuda T, Kobayashi T. *Synth Met*, 1997, 91, 301~303
- Li Z, Dong Y Q, Haussler M, Lam J W Y, Dong Y P, Wu L, Wong K S, Tang B Z. *J Phys Chem B*, 2006, 110, 2302~2309
- Yuan W Z, Qin A, Lam J W Y, Sun J Z, Dong Y, Haussler M, Liu J, Xu H P, Zheng Q, Tang B Z. *Macromolecules*, 2007, 40, 3159~3166
- Law C C, Lam J W Y, Dong Y, Tang B Z. *Polym Prepr*, 2004, 45, 839~840
- Dong Y, Lam J W Y, Cha J A K, Tang B Z. *Polym Mater Sci Eng*, 2001, 84, 639~640
- Guldi D M, Rahman G M A, Zerbetto F, Prato M. *Acc Chem Res*, 2005, 38, 871~878
- Guldi D M, Rahman G M A, Sgobba V, Kotov N A, Bonifazi D, Prato M. *J Am Chem Soc*, 2006, 128, 2315~2323
- Yang Hongsheng(杨洪生), Zhou Xiao(周啸), Zhang Qingwu(张庆武). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2004, (5), 766~769
- Qiu Jun(邱军), Wang Guojian(王国建), Shang Jing(尚婧). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2007 (4), 327~331

## IMPROVEMENT OF THE SOLUBILITY OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBES WITH DISUBSTITUTED POLYACETYLENES BEARING DIFFERENT SIDE-CHAINS

YUAN Wangzhang<sup>1</sup>, ZHAO Hui<sup>1</sup>, XU Haipeng<sup>1</sup>, SUN Jingzhi<sup>1</sup>, LAM J W Y<sup>2</sup>, MAO Yu<sup>1</sup>  
JIN Liake<sup>1</sup>, ZHANG Shuang<sup>1</sup>, ZHENG Qiang<sup>1</sup>, TANG Benzong<sup>1,2</sup>

(<sup>1</sup> Department of Polymer Science & Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(<sup>2</sup> Department of Chemistry, The Hong Kong University of Science & Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong)

**Abstract** Disubstituted polyacetylenes are fluorescent polymers, and they are more stable than their monosubstituted counterparts. In comparison with the reports about those monosubstituted polyacetylenes, there is only one example showing the dispersing effects of disubstituted polyacetylenes on carbon nanotubes. In this letter we demonstrated the fabrication of the composites of multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) and different disubstituted polyacetylenes, and the polymer chains wrapped onto the MWNTs *via*  $\pi$ - $\pi$  interactions, leading to the improved solubility of MWNTs in organic solvents. This methodology is scatheless to MWNTs. Meanwhile, the disubstituted polyacetylenes encapsulating the MWNTs exhibited their unique photoluminescence properties.

**Key words** Disubstituted polyacetylenes, Wrapping, Carbon nanotubes, Solubility