

°快报°

聚苯乙炔衍生物对碳纳米管的溶解作用与表面巯基官能化^{*}

徐海鹏¹ 毛 宇¹ 袁望章¹ 孙景志^{1**} 董永强¹ 汪 茫¹ 唐本忠^{1,2**}

(¹ 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筑重点实验室 杭州 310027)

(² 香港科技大学化学系 香港)

摘 要 设计合成了带巯基的聚苯乙炔衍生物,在产物的红外光谱上,3312 和 776 cm^{-1} 处炔氢特征吸收与 2106 cm^{-1} 处碳碳三键的特征红外吸收消失;在产物的 ¹H-NMR 谱上,对应单体上炔氢的化学位移($\delta=3.0$)消失而对应共轭烯烃的化学位移($\delta=6.4$)出现;这些谱学特征变化证明了聚合反应的发生.巯基官能化的聚苯乙炔不仅能够发挥聚苯乙炔衍生物对碳纳米管的增溶作用,而且具有将碳纳米管表面巯基功能化的特殊性.通过巯基与 ZnO 之间的强相互作用,ZnO 纳米粒子被组装到巯基官能化的聚苯乙炔/碳纳米管杂化结构的外壳.本研究提供了制备新的多元复合纳米结构材料的方法.

关键词 聚苯乙炔,巯基,碳纳米管,溶解性,组装

自碳纳米管(CNTs)被发现后,其优异的光电性能、机械性能和化学性能引起科学家的关注^[1~3].近年来,CNTs 不仅自身作为纳米材料得到广泛应用,而且用作模板来构筑各种一维纳米结构^[4~6].但是,CNTs 不溶不熔,因此提高其溶解性能和加工性能一直是 CNTs 研究领域着力解决的关键问题之一.一般通过化学修饰在 CNTs 表面连接增溶基团使 CNTs 在有机溶剂中获得一定的溶解性能,但是化学修饰不可避免地破坏 CNTs 的结构,从而对 CNTs 的电子结构和光电性能产生不良影响.通过 π - π 相互作用将具有大 π 电子结构的有机分子或者聚合物吸附在 CNTs 表面同时提高 CNTs 的溶解性能是目前流行的另一条路线,可以在不损伤 CNTs 结构和性能的前提下达到增溶的效果.

我们于 1999 年发现聚苯乙炔对 CNTs 有明显的增溶作用^[7].在设计合成大量聚炔的基础上^[8,9],本课题组最近制备了一些带平面大环芳香结构的新型聚炔,获得了对 CNTs 良好的溶解性能,实验数据表明 CNTs 在有机溶剂中的溶解度可以达到 1.4 g/L,这是目前文献报道的对碳纳米管增溶效果最佳的聚合物之一^[10~12].这些研究结果赋予了 CNTs 改善的溶解性能和可加工性能,如果在此基础上能够同时使 CNTs 表面功能化,

则可望丰富功能化聚炔和 CNTs 研究领域的内容和拓宽相关的研究范围.本文将报道我们在这方面进行的新尝试.本文设计合成了一种巯基官能化的聚苯乙炔衍生物,并利用聚苯乙炔结构单元与 CNTs 的 π - π 相互作用,使巯基官能化聚苯乙炔包覆到 CNTs 表面,使 CNTs 获得可溶性,同时将大量的巯基官能团附带到 CNTs 外围,实现了 CNTs 表面化学官能化.

1 材料和仪器

1.1 化学试剂 对氨基苯乙炔、巯基十一酸(Aldrich)、4-*N,N*-二甲基氨基吡啶(DMAP)(ABCR)、*N,N'*-二环己基碳酰亚胺(DCC)、4-甲基苯磺酸(TsOH)(国药集团化学试剂有限公司)均未经处理直接使用.二氯甲烷(DCM)经 CaH_2 除水蒸馏提纯,THF 经钠钾合金除水后立即使用.正己烷和乙醇为分析纯试剂.催化剂 $\text{Rh}^+(\text{nbd})[(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 使用前合成,其中三水合三氯化铑($\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)、二环庚二烯(降冰片二烯)(nbd)和四苯硼酸钠($\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$)均购于百灵威化学试剂公司.CNTs 从 Aldrich 购买,平均直径 20 nm.

1.2 测试仪器 Vector 22 型傅立叶变换红外光谱仪(KBr 压片法和液体涂膜法制备样品);

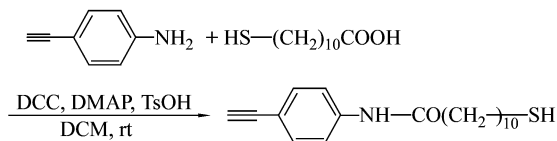
^{*} 2007-06-21 收稿,2007-06-29 修稿;国家自然科学基金重点资助项目(基金号 20634020)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2002CB613401);^{**} 通讯联系人,E-mail: sunjz@zju.edu.cn; tangbenz@ust.hk

Oxford NMR 300 MHz, Mercury plus, Varian 核磁共振波谱仪. JEM-1230, JEOL 透射电子显微镜 (TEM).

2 巯基官能化聚苯乙炔的合成与表征

2.1 催化剂制备 催化剂 $\text{Rh}^+ (\text{nbd}) [(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$ 按文献制备^[13]. 将 500 mg 三水合三氯化铑溶解在 2 mL 去离子水中, 然后将溶解有 2 g 四苯硼酸钠的 40 mL 甲醇加入. 之后加入 2 mL 的降冰片二烯, 静置过夜, 过滤得到黄色结晶产物, 真空干燥至恒重, 产率 76%.

2.2 含巯基的乙炔单体的合成 含巯基苯乙炔单体合成路线见示意图 1. 将 900 mg 对乙炔基苯胺、2.0 g 巯基十一酸、2.37 g DCC, 187 mg DMAP 和 291 mg TsOH 加入 100 mL 单口烧瓶, 加入 50 mL DCM, 室温搅拌反应 24 h. 薄层凝胶色谱法控制反应完全, 反应完毕后过滤, 旋转蒸发除去溶剂, 用 CHCl_3 作淋洗剂经柱色谱分离后得到目标单体.



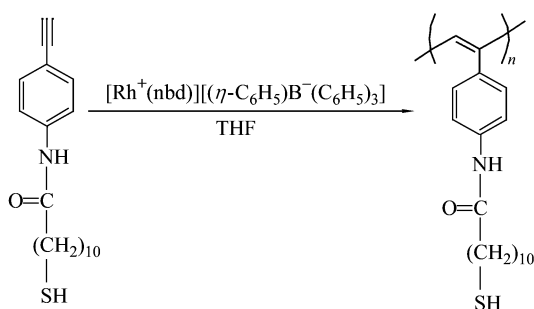
Scheme 1 Synthetic route to thiol-functionalized phenylacetylene monomer (PA-SH)

2.3 聚合反应 单体聚合路线见示意图 2. 取 25 mL 试管两个, 分别加入 148.7 mg 单体及 5 mg $[\text{Rh}^+]$ 催化剂 ($\text{Rh}^+ = \text{Rh}^+ (\text{nbd}) [(\eta\text{-C}_6\text{H}_5)\text{B}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3]$, 下同). 抽真空充氮气 3 次后, 分别注入 2 mL 和 1 mL THF, 待催化剂溶液熟化 15 min 后, 用针筒将催化剂溶液转移至单体试管中, 室温下搅拌反应 24 h. 反应完毕后用 500 mL 无水甲醇沉淀, 静置过夜, 过滤得到聚合物. 溶解, 再沉淀, 过滤收集沉淀, 然后在 35 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 产率 56%.

2.4 带巯基的乙炔单体和聚合物的结构表征

图 1 为单体(A)及聚合物(B)的红外吸收光谱. 在谱图(a)上, 776 和 3312 cm^{-1} 处 C—C—H 的 C—H 面外剪切振动和对称伸缩振动以及 2106 cm^{-1} 处 C—C 的反对称伸缩振动经过聚合之后在谱图(b)上消失, 说明三键单体已经转化, 即聚合反应已经发生.

为进一步证明单体已经完全转化为聚合物, 测试了单体和聚合物的核磁共振氢谱. 图 2 给出



Scheme 2 Synthetic route to thiol-functionalized polyphenylacetylene (PPA-SH)

含巯基的苯乙炔单体(A)和聚合物(B)的¹H-NMR谱. 在图 2(B)中, $\delta=3$ 处代表与碳碳三键相连的氢的化学位移消失说明单体已经转化; 而在 $\delta=6.2 \sim 6.43$ 处对应着与芳香环共轭的碳碳双键的氢的化学位移峰在产物的核磁共振氢谱上出现, 这可以证明所制备的产物为多烯结构, 而且聚合物中不含单体. 在聚合反应产物的核磁共振氢谱中, 各个化学位移峰明显变宽, 并向高场移动, 这些特征均说明了聚合物的形成和单体的转化. 此外, 热分析测试结果表明产物在 325 °C 时仅失重 5%, 比聚苯乙炔母体热失重 5% 时的温度提高了 50 °C.

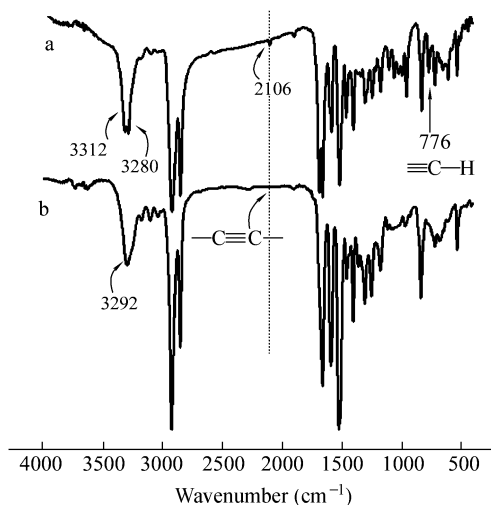


Fig. 1 Infrared spectra of the thiol-functionalized monomer PA-SH (A) and polymer PPA-SH (B)

2.5 表面巯基官能化的作用 取 5 mL PPA-SH 的 THF 溶液(浓度为 2 mg/mL)加入到放有 10 mg 直径为 20 nm 的 CNTs 的试管中, 在室温条件搅拌 24 h, 将溶液通过带有棉花的滴管过滤两次, 收集滤液. PPA-SH 的 THF 溶液呈浅棕黄色, 与 CNTs 混合后的滤液呈灰黑色, 该滤液放置数月不发生

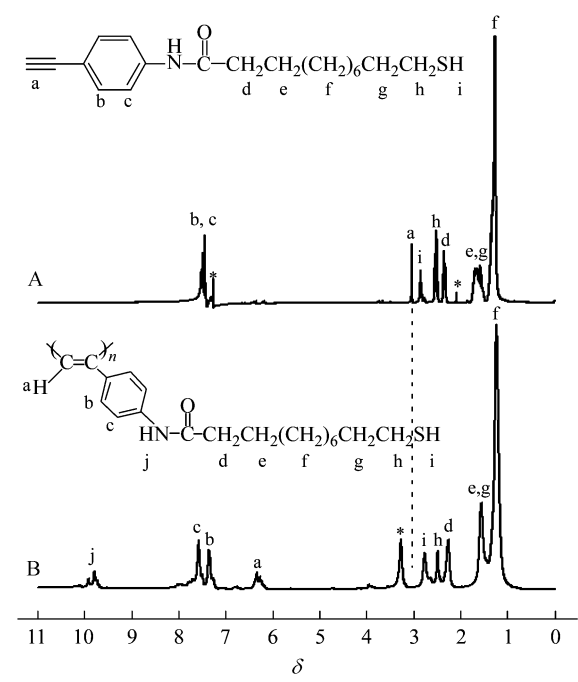


Fig. 2 ^1H -NMR spectra of PA-SH and PPA-SH
 CDCl_3 and $\text{DMSO}-d_6$ were used as solvents for PA-SH (A) and PPA-SH (B), respectively. The water and solvent peaks marked with asterisks.

沉淀,说明形成了稳定的PPA-SH/CNTs杂化体系.从图3给出TEM图像可见,未杂化前碳纳米管表

面光洁(图 3a),与 PPA-SH 复合后,即使经过溶剂清洗,得到的纳米结构仍然表现为有覆盖层的、表面不平滑的形貌(图 3b),说明 PPA-SH 已经对 CNTs 进行了包覆.根据图 3 提供的信息和以前在用聚苯乙炔衍生物增溶碳纳米管的研究结果,可以把 PPA-SH 对碳纳米管的增溶作用归结于聚合物中的聚苯乙炔链段.

将 2 mL PPA-SH/CNTs 复合物的 THF 溶液与 10 mg ZnO 纳米粒子混合,室温搅拌 24 h,将溶液用棉球过滤两次,取少量进行 TEM 测试.PPA-SH/CNTs 进一步与 ZnO 复合后,溶液变浑浊,同时颜色变淡,这是因为 ZnO 纳米粒子本身是白色颜料,包裹到 CNTs 外部后屏蔽了 CNTs 的颜色.颜色的变化意味着 ZnO 纳米粒子已经组装到 PPA-SH/CNTs 纳米结构的外表面上.直接的证据来自透射电镜照片.由于有原子量较大的 Zn 原子的存在,ZnO 应该有相对大的原子序数衬度,因此图 3 (c) 中深色的纳米粒子可明确指认为 ZnO 组分.在使碳纳米管获得足够的溶解性的同时,PPA-SH 在碳纳米管的外壳带上大量的巯基.借助巯基与 ZnO 纳米粒子之间较强的相互作用,ZnO 纳米粒子被组装到 PPA-SH/CNTs 杂化纳米结构外围,形成 ZnO 纳米粒子 PPA-SH/CNTs 三元杂化结构.

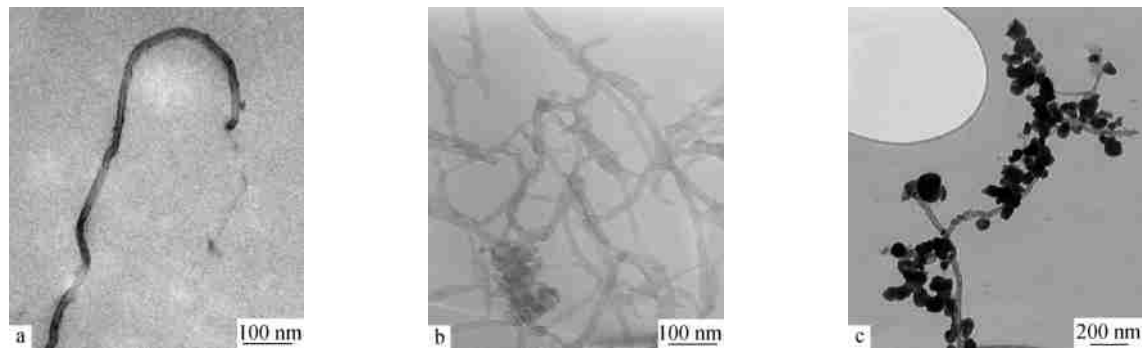


Fig. 3 TEM images of the morphology of pristine CNTs (a), PPA-SH/CNTs (b) and ZnO nanoparticles/PPA-SH/CNTs (c) nanostructures

值得注意的是,这种三元杂化纳米结构表现出一些新的特点.图 3(c) 清楚地展示,ZnO 纳米粒子沿着碳纳米管的伸展方向排列,表现出一种类似“外延”生长的特点.通常用化学气相沉积或者物理气相沉积方法直接在碳纳米管表面“外延”无机纳米结构时,常常引起碳纳米管形态的变化,即引起碳纳米管的伸直、脆断等.而通过巯基官能化聚苯乙炔的表面巯基化修饰,ZnO 纳米粒子不直接接触碳纳米管,因此对碳纳米管的形态特征和

电子结构影响甚微,复合后其形态特征基本不变.不仅如此,ZnO 组分也保持了其原有的形态特点.巯基官能化聚苯乙炔带来的无机半导体在碳纳米管表面的自组装模式,意味着可以事先制备结构明确的无机纳米结构,然后再组装到碳纳米管模板上,由此提供了一种新的多元复合纳米结构的制备方法.与此有关的光电功能的研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Iijima S. Nature, 1991, 354: 56 ~ 58
- 2 Sun Y P, Fu K F, Lin Y. Acc Chem Res, 2002, 35: 1096 ~ 1104
- 3 Coleman J N, Khan U, Gunko Y K. Adv Mater, 2006, 18: 689 ~ 706
- 4 Cao J, Sun J Z, Hong J, Li H Y, Chen H Z, Wang M. Adv Mater, 2004, 16: 84 ~ 87
- 5 Lin Y, Meziani M J, Sun Y P. J Mater Chem, 2007, 17: 1143 ~ 1148
- 6 Xia Y N, Yang P D, Sun Y G, Wu Y Y, Mayers B, Gates B, Yin Y D, Kim F, Yan Y Q. Adv Mater, 2003, 15: 353 ~ 389
- 7 Tang B Z, Xu H. Macromolecules, 1999, 32: 2569 ~ 2576
- 8 Lam J W Y, Luo J, Peng H, Xie Z, Xu K, Dong Y, Cheng L, Qiu C, Kwok H S, Tang B Z. Chinese J Polym Sci, 2001, 19(6): 585 ~ 590
- 9 Peng H, Zheng R, Dong H, Jia D, Tang B Z. Chinese J Polym Sci, 2005, 23(1): 1 ~ 3
- 10 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
- 11 Qu L, Veca L M, Lin Y, Kitaygorodskiy A, Chen B, McCall A M, Connell J W, Sun Y P. Macromolecules, 2005, 38: 10328 ~ 10331
- 12 Bahun G J, Wang C, Adronov A. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2006, 44: 1941 ~ 1951
- 13 Schrock R R, Osborn J A. Inorg Chem, 1970, 9: 2340 ~ 2345

SOLUBILITY IMPROVEMENT AND SURFACE FUNCTIONALIZATION OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES BY A THIOL-FUNCTIONALIZED POLY(PHENYLACETYLENE) DERIVATIVE

XU Haipeng¹, MAO Yu¹, YUAN Wangzhang¹, SUN Jingzhi¹,
DONG Yongqiang¹, WANG Mang¹, TANG Benzong^{1,2}

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

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

Abstract A thiol-functionalized poly(phenylacetylene) has been synthesized and characterized. The disappearance of the characteristic vibrations at 3312 and 776 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$) and 2106 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$), together with the vanishing of the chemical shifts at 3.0 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$) and the appearance of the chemical shifts at 6.4 ($\text{C}=\text{C}-\text{H}$) indicate the polymerization of the thiol-containing monomer. The hybrid of thiol-functionalized poly(phenylacetylene) and multiwalled carbon nanotubes (MWNTs) showed good solubility in organic solvents. Meanwhile, the wrapping of the polymer chains on MWNTs led to the surface functionalization. By aid of the interactions between thiol groups and zinc cations, ZnO nanoparticles were assembled onto out-shells of the hybrids. These results suggested a novel route to the fabrication of multi-component nanostructures.

Key words Poly(phenylacetylene), Thiol, Carbon nanotubes, Solubility, Assembling