

聚乙烯基吡咯烷酮修饰多壁碳纳米管的研究*

邱军** 王国建 尚婧

(同济大学材料科学与工程学院 上海 200092)

摘要 采用超声波辅助技术,研究了两亲性聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)修饰多壁碳纳米管(MWNTs)的效果、作用机理及影响因素.研究结果表明在适合条件下两亲性聚合物 PVP 可以被引入到多壁碳纳米管表面,修饰后的 MWNTs 在 DMF、乙醇和水等溶剂中具有良好的分散性.通过红外光谱(FTIR)和拉曼光谱(Raman)分析表明,两亲性聚合物与 MWNTs 之间产生了化学接枝作用,高分辨透射电镜分析表明两亲性聚合物不均匀地存在于 MWNTs 的表面和端部.两亲性聚合物的浓度对接枝量的影响不大,但超声波作用时间对 MWNTs 表面两亲性聚合物 PVP 的接枝量有较大的影响,在超声时间为 4 h 时接枝量最大.两亲性聚合物修饰效果不同于表面活性剂,采用表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)修饰的 MWNTs 经过洗涤过滤后,不能重新溶于水,而两亲性聚合物 PVP 修饰的 MWNTs 可以重新溶解.

关键词 碳纳米管,表面修饰,两亲性聚合物,分散性

碳纳米管(CNTs)自从 1991 年被发现以来^[1],一直受到化学、物理及材料科学领域研究者的青睐.由于其优异的力学性能而被认为是理想的复合材料增强体.但由于碳纳米管极易团聚,在使用时不容易分散成为实际应用的瓶颈.对碳纳米管进行表面修饰,改善其表面性能是打开此瓶颈的有效途径^[2,3].碳纳米管的表面修饰主要是使碳纳米管与改性剂之间进行物理或化学作用,改变碳纳米管的表面结构和状态,从而达到改性的目的^[4~8].两亲性聚合物聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)具有特殊的结构,吡咯烷酮基团为亲水基团,而主链的碳-碳键为疏水性链段,具有亲油性,因此其能溶于水与许多有机溶剂中,如烷烃、醇、羧酸、胺、氯化烃等.如果能将这种结构的两亲性聚合物引入到碳纳米管表面,其良好的溶解性能会明显改善碳纳米管在水、有机溶剂和聚合物中的分散性能,为碳纳米管的进一步应用铺平了道路.有研究者利用 PVP 和表面活性剂共同修饰单壁碳纳米管(SWNTs),并认为 PVP 通过范德华力的作用缠绕到了 SWNTs 的表面,建立了相应的模型^[9],但没有更进一步的微观分析手段证实模型的可靠性.继而有研究者用 PVP 处理 SWNTs 来改善 SWNTs 在环氧树脂中的分散性^[10],也有研究者发现 PVP 缠绕会影响 SWNTs 的荧光性能^[11].多壁碳纳米管(MWNTs)结构相对复杂,但 MWNTs 生

产成本较低,价格相对便宜,更可能进行工业应用.本文利用聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)在超声波辅助下修饰多壁碳纳米管(MWNTs),制备出了亲水亲油型多壁碳纳米管,并考察了该多壁碳纳米管的分散性.采用了红外光谱、紫外光谱、热重分析和高分辨透射电镜等手段详尽分析了修饰效果及机理,并在此基础上进一步研究了反应条件对修饰效果的影响,为多壁碳纳米管的表面修饰及实际应用提供实验和理论基础.

1 实验部分

1.1 原材料

MWNTs 由中国科学院成都有机化学研究所提供,气相沉积法制备,平均直径为 10~20 nm,纯度大于 90%.两亲性聚合物 PVP,实验室自制,其重均分子量为 $4.4 \times 10^4 \sim 5.4 \times 10^4$.

1.2 MWNTs 的纯化和修饰

MWNTs 原料首先进行纯化,具体方法为,30% HNO₃ 溶液 100 mL、MWNTs 原料 1 g 加入到 250 mL 的三口瓶中,频率为 40 kHz 超声波分散 30 min,在 50℃ 下机械搅拌 24 h,然后用 0.2 μm 多孔隙过滤、洗涤直到滤液为中性为止,在 100℃ 下烘干 24 h 即得到纯化的碳纳米管.将定量的纯化 MWNTs 与不同质量浓度的两亲性聚合物 PVP 水溶液混合,然后利用频率为 40 kHz 超声波辅助分

* 2006-03-06 收稿,2006-04-10 修稿;** 通讯联系人,E-mail: qjun2000@163.com

散并机械搅拌下,在 30°C 下反应一定时间后,样品由 $0.2\ \mu\text{m}$ 多孔膜过滤,多次用蒸馏水清洗干燥后表征其性能.

1.3 修饰后 MWNTs 的结构和性能表征

红外光谱采用 EQUINOX55 傅立叶红外光谱仪测试, KBr 压片法制样; 拉曼光谱分析采用 LabRaman I 型显微拉曼光谱仪测试; 热重分析采用 STA449C 热分析仪测试, 升温速度为 $20\ \text{K}/\text{min}$, 氮气气氛. 碳纳米管的微观结构采用 JEM2011 型高分辨透射电镜进行表征.

2 结果与讨论

2.1 修饰前后 MWNTs 的分散性

表面修饰的目的是为了改善多壁碳纳米管的分散性. 考察了 $1\ \text{wt}\%$ PVP 溶液改性 MWNTs 的分散情况. 图 1 为两亲性聚合物 PVP 修饰前后的碳纳米管(PVP-MWNTs)溶解在二甲基甲酰胺(DMF)、乙醇和水中的溶液, 放置 1 个月后的照片. 可以看出, PVP-MWNTs 在水、乙醇和二甲基甲酰胺(DMF)中具有较好的分散性(图 1d,e,f), 说明两亲性聚合物 PVP 已经引入到 MWNTs 上, 已经制备出了亲水亲油型多壁碳纳米管. 究其原因, 主要在于两亲性聚合物 PVP 在 DMF、乙醇和水等溶剂中具有良好的溶解性, 所以只有当一定量的两亲性聚合物 PVP 引入碳纳米管表面后, 两亲性聚合物 PVP 高分子链的溶解带动碳纳米管分散到这些溶剂中. 而修饰前的 MWNTs 在这些溶剂中几乎是不分散的(图 1a,b,c). 对两亲性聚合物 PVP 与碳纳米管产生相互作用的机理进行了如下分析.

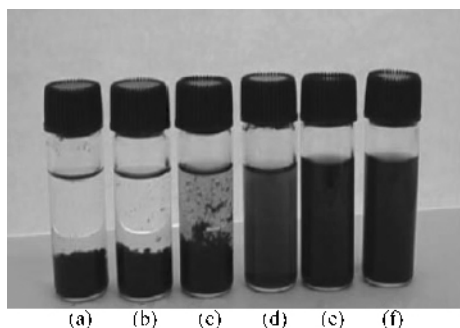


Fig. 1 MWNTs solution before and after modification

a) MWNTs in water; b) MWNTs in ethanol; c) MWNTs in DMF; d) PVP-MWNTs in water; e) PVP-MWNTs in ethanol; f) PVP-MWNTs in DMF

2.2 机理分析

通过红外光谱分析法对比了经过表面处理的

MWNTs(PVP-MWNTs)和纯 MWNTs, 结果见图 2. 可以明显看出, 修饰过的碳纳米管出现了两亲性聚合物 PVP 的特征峰(图 2b). $2920\ \text{cm}^{-1}$ 处是亚甲基的伸缩振动峰; $1665\ \text{cm}^{-1}$ 处是吡咯烷酮环上羰基的伸缩振动吸收峰; $1420\ \text{cm}^{-1}$ 处为亚甲基剪式弯曲振动引起的吸收峰; $1220\ \text{cm}^{-1}$ 处为 C-N 伸缩振动峰. 因此, 两亲性聚合物 PVP 已经被引入到碳纳米管的表面.

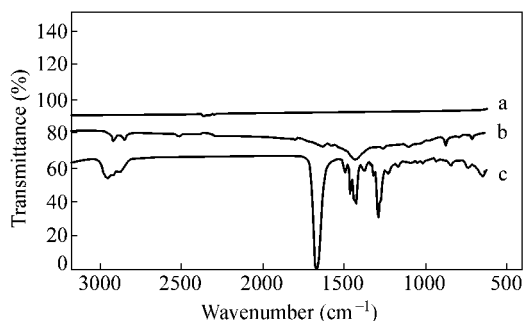


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) MWNTs, (b) PVP-MWNTs and (c) PVP

为了进一步表征两亲性聚合物 PVP 是与碳纳米管表面发生的相互作用, 采用拉曼光谱法对修饰前后 MWNTs 的结构进行了分析, 结果见图 3. $1350\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰与多壁碳纳米管上的缺陷有关, 常称 D 吸收峰, 与碳纳米管结构中 SP^3 杂化有关. 而 $1589\ \text{cm}^{-1}$ 处的谱峰是与多壁碳纳米管的 E_{2g} 模频有关的谱峰, 反应了碳纳米管中石墨片层的对称情况, 常称 G 吸收峰, 与碳纳米管结构中 SP^2 杂化有关. 从图 3 可以看出修饰前后 MWNTs 的 D 吸收峰没有发生明显的增加现象, 但 G 吸收峰产生了红移, 由 $1589.30\ \text{cm}^{-1}$ 变为 $1574.35\ \text{cm}^{-1}$, 并且出现了峰裂现象, 由单峰变为了双峰. 说明两亲性聚合物 PVP 的引入改变了 MWNTs 的结构, 即 PVP 和 MWNTs 之间发生了化学接枝反应^[12], 这与 PVP 和单壁碳纳米管的作用机理完全不同^[9]. 说明两亲性聚合物 PVP 与 MWNTs 之间的作用并非简单的物理缠绕, 而是化学作用, 具体详尽反应过程将进一步深入研究.

图 4 为 MWNTs 修饰前后的热重曲线. 未改性的纯化碳纳米管(图 4a), 在 800°C 范围内其失重量只有 4% , 而两亲性聚合物 PVP 在这个温度下已经全部失重(图 4c). 对比图 4(a)和图 4(b), 经修饰的碳纳米管样品中两亲性聚合物 PVP 的含量为 22.3% . 另外, 对比图 4(b)和图 4(c)可以看出, 两亲性聚合物 PVP 引入到 MWNTs 表面后, 其

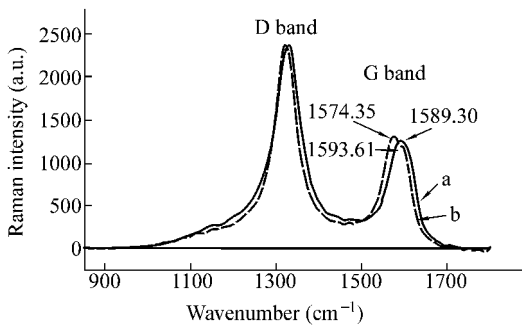


Fig. 3 Raman spectra of (a) MWNTs and (b) PVP-MWNTs

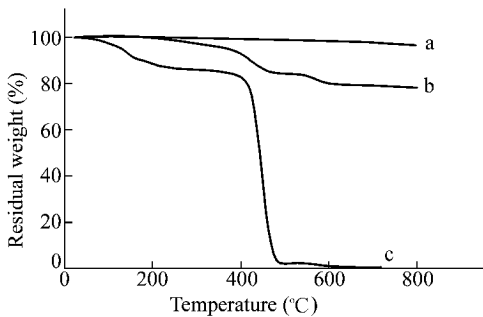


Fig. 4 Thermogravimetric curves of (a) MWNTs, (b) PVP-MWNTs and (c) PVP

分解温度明显提高,说明两亲性聚合物 PVP 与 MWNTs 具有较强的相互作用.

图 5 中为修饰前后碳纳米管的高分辨 TEM 照片.可看出纯碳纳米管的端部为封口管状(图 5a),而修饰后碳纳米管(PVP-MWNTs)的端部没有了封口帽端结构,被无定型物质填充和覆盖(图 5b).这是由于在超声波的作用下,碳纳米管被打断,端口部位较为活泼,两亲性聚合物 PVP 容易与之相互作用所致,因此可以断定无定形物为两

亲性聚合物 PVP.纯碳纳米管的管壁光滑(图 5c),而修饰后的碳纳米管管壁变得粗糙,管壁被聚合物所覆盖(图 5d).并且碳纳米管管壁上覆盖的聚合物并不是均匀分布的,这与碳纳米管管壁不同部位的活性不同有关,这也进一步证实两亲性聚合物 PVP 与 MWNTs 之间发生了化学接枝反应.因为如果是物理缠绕作用,两亲性聚合物 PVP 在 MWNTs 表面的分布应该还是比较均匀的.

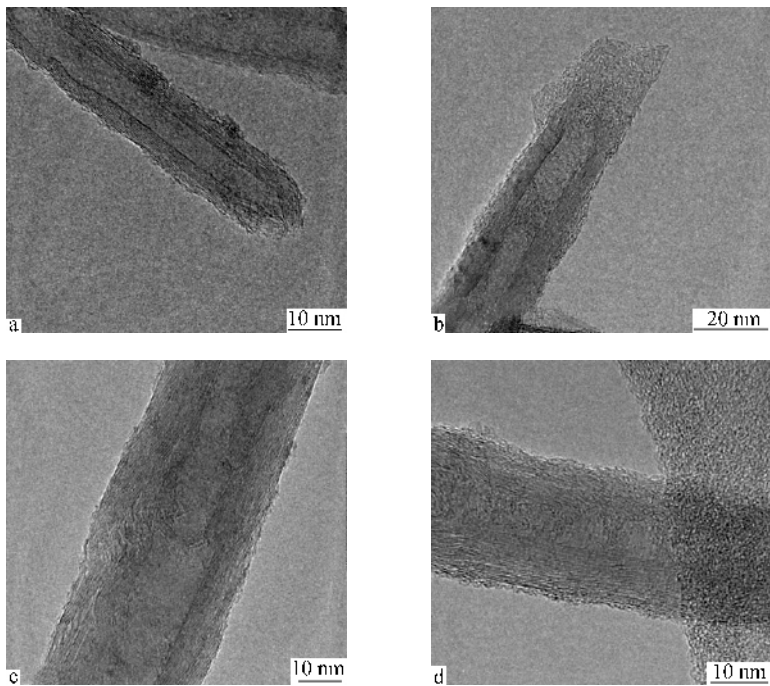


Fig. 5 High-resolution TEM images of (a) end of purified MWNTs, (b) end of PVP-MWNTs, (c) sidewall of purified MWNTs and (d) sidewall of PVP-MWNTs

2.3 反应条件对 MWNTs 修饰效果的影响

在弄清两亲性聚合物 PVP 与 MWNTs 作用的机理之后,实验详尽研究了反应条件对 MWNTs 修饰效果的影响.首先实验考察了两亲性聚合物 PVP 的浓度对碳纳米管修饰效果的影响,结果见

图 6.

由图 6 可以得出,用 1%和 5%的 PVP 水溶液处理过的碳纳米管上,两亲性聚合物 PVP 含量相近,均约为 20%.可见,增加 PVP 水溶液的浓度,并没有明显增加接枝到碳纳米管表面上 PVP 的

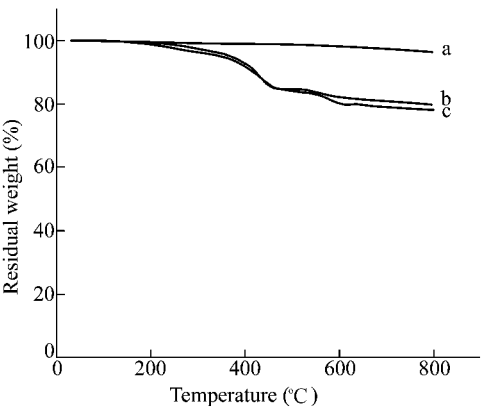


Fig. 6 Thermogravimetric curves of MWNTs modified with different content PVP
a) MWNTs ;b) MWNTs modified with 1% PVP ;
c) MWNTs modified with 5% PVP

含量.这主要由于在处理条件下碳纳米管表面活性点的浓度是相同的,在 1% PVP 水溶液浓度下,碳纳米管表面活性点的接枝反应已经基本完全,因此再增加两亲性聚合物 PVP 的浓度也不能使碳纳米管表面接枝量增大.

实验考察了超声波作用时间与两亲性聚合物 PVP 接枝量的关系,结果见图 7.可以看出,随着超声波作用时间的增加,处理后样品的失重量逐渐增加,在处理 4 h 时最大.随着超声波作用时间的继续增加,处理后样品的失重量又逐渐减少.从图中可以看出,在 500℃ 时 PVP 已经基本完全分解,可忽略其对接枝量的影响,故采用 500℃ 时处理后样品失重量与纯 MWNTs 失重量之差表示 PVP 的接枝量,具体结果见表 1.

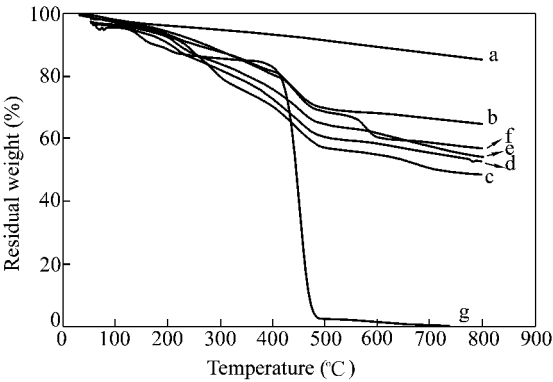


Fig. 7 Thermogravimetric curves of PVP-MWNTs at ultrasonic time
a) 0 ;b) 1 h ;c) 4 h ;d) 8 h ;e) 12 h ;f) 24 h ;g) PVP

从表 1 可以看出,超声波作用时间在 4 h 时,两亲性聚合物 PVP 接枝量最大,达到 34.2%.随

着超声时间的继续增加,两亲性聚合物 PVP 的接枝量逐渐下降.超声时间为 24 h 与 1 h 的接枝量相近.由此可以看出,超声波的辅助促进了 MWNTs 的分散,增加了两亲性聚合物 PVP 与 MWNTs 的端口和侧壁缺陷的化学作用.但超声波可以打破化学键,如果作用时间过长,已经接入 MWNTs 的端口和侧壁的两亲性聚合物 PVP 可能会被重新打断,从而降低了接枝量.所以,在此条件下,MWNTs 接枝两亲性聚合物 PVP 以超声波辅助时间 4 h 为最佳.因此,可以根据不同需要,合理控制超声波作用时间来可控制备不同接枝量的两亲性聚合物 PVP 改性 MWNTs.

Table 1 The relationship between content of PVP on the surface of MWNTs and ultrasonic time

Ultrasonic time(h)	Weight lose at 500℃ (%)	Amount of PVP grafting to MWNTs (%)
0	5.4	0
1	28.2	22.8
4	39.6	34.2
8	34.9	29.5
12	31.8	26.4
24	27.7	22.3

实验还对比了表面活性剂和两亲性聚合物 PVP 对碳纳米管分散性的影响.分别将碳纳米管加入十二烷基苯磺酸钠(SDBS)和两亲性聚合物 PVP 的水溶液中,超声波振荡 12 h 后,放置一个月,这两种水溶液均可保持稳定的黑色溶液体系,无沉淀,如图 8 所示.说明单独加入表面活性剂 SDBS 就会使碳纳米管在水中的分散性增加.

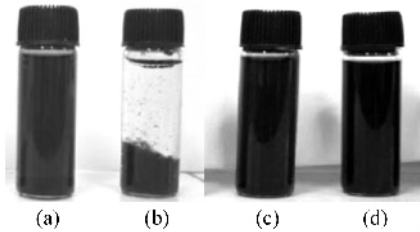


Fig. 8 MWNTs solution after MWNTs modified with SDBS and PVP
a) MWNTs modified with SDBS in water ;b) MWNTs modified with SDBS dissolved again in water ;c) MWNTs modified with PVP in water ;d) MWNTs modified with PVP dissolved again in water

表面活性剂 SDBS 在碳纳米管表面处理中的作用是利用 SDBS 组分中亲油亲水基团,亲油基团吸附在碳纳米管表面,亲水基团与水作用,将碳纳米管分散在水中.但是,SDBS 与碳纳米管的作用力较弱,将所得溶液抽滤,水洗再抽滤后得到的

粉末不能重新溶于水, SDBS 在水洗过程中已被洗掉(图 8b)。用两亲性聚合物 PVP 修饰的碳纳米管在水洗抽滤后仍可溶于水中(图 8d), 这充分说明表面活性剂 SDBS 与碳纳米管发生的是物理作用, 而两亲性聚合物 PVP 与碳纳米管之间发生的是化学作用。

综上所述, 采用超声波辅助技术可以将两亲性聚合物 PVP 引入到多壁碳纳米管表面。两亲性聚合物 PVP 修饰的 MWNTs 在 DMF、乙醇和水等溶剂中具有良好的溶解性, 因而制备出了亲水亲

油型多壁碳纳米管。两亲性聚合物与 MWNTs 之间产生了化学接枝作用, 其不均匀地存在于 MWNTs 的表面和端部。两亲性聚合物的浓度对接枝量的影响不大, 而超声波作用时间对 MWNTs 表面两亲性聚合物 PVP 的接枝量有较大的影响, 在超声时间为 4 h 时接枝量最大。两亲性聚合物修饰效果不同于表面活性剂, 采用表面活性剂 SDBS 修饰的 MWNTs 经过洗涤过滤后, 不能重新溶于水中, 两亲性聚合物 PVP 修饰的 MWNTs 可以重新溶解。

REFERENCES

- 1 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56 ~ 58
- 2 Georgakilas V, Kordatos K, Prato M, Guldi D M, Holzinger M, Hirsch A. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 760 ~ 761
- 3 Li Hongsheng(李洪胜), Feng Chunping(冯春平), Gao Yanfang(高彦芳), Xie Xunming(谢续明). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (4): 588 ~ 592
- 4 Chen J, Hamon M A, Hu H, Chen Y, Rao A M, Ecklund P, Haddon R C. *Science*, 1998, 282: 95 ~ 98
- 5 Bahr J L, Tour J. *J Mater Chem*, 2002, 12: 1952 ~ 1958
- 6 Chen J, Liu H, Weimer W A, Halls M D, Waldeck D H, Walker G C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 9034 ~ 9035
- 7 Balasubramanian K, Burghard M. *Small*, 2005, 1: 180 ~ 192
- 8 Saito T, Matsushige K, Tanaka K. *Physica B*, 2002, 323: 280 ~ 283
- 9 O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, Lars M, Huffman C, Wang Y, Erik H, Cynthia K, Jim T, Kevin D A, Smalley R E. *Chemical Physics Letters*, 2001, 324: 265 ~ 271
- 10 Subramanian G, Andrews M J. *Nanotechnology*, 2005, 16: 836 ~ 840
- 11 Li L J, Nicholas R J, Chen C Y, Darton R C, Baker S C. *Nanotechnology*, 2005, 16: S202 ~ S205
- 12 Zhang M, Yudasaka M, Koshio A, Iijima S. *Chemical Physics Letters*, 2002, 364: 420 ~ 426

MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES MODIFIED BY POLY(VINYL PYRROLIDONE)

QIU Jun, WANG Guojian, SHANG Jing

(School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092)

Abstract MWNTs were modified by amphiphilic polymer poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) with ultrasonic assistance methods. The modified MWNTs were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG), high-resolution transmission electron microscopy (TEM) and Raman spectrum. The results show that the surface of modified MWNTs was covered by PVP at special conditions. Modified MWNTs exhibit remarkable dispersion in water, glycol and dimethyl formamide (DMF). FTIR spectrum analysis show that amphiphilic polymer existed on the surface of MWNT. Raman spectrum analysis show that the G band of modified MWNTs shifts to high wavenumber and is divided into two bands, which indicates that the chemical graft reaction has occurred between MWNTs and the amphiphilic polymer. TEM shows that the amphiphilic polymer unevenly covered on the surface and ends of modified MWNTs. The content of the amphiphilic polymer had little effect on graft mass, but the ultrasonic time affected the graft mass greatly, and the graft mass of PVP reached a maximum, when the ultrasonic time was 4 h. The modifying effect of the amphiphilic polymer was different from that of surfactant. MWNTs modified with surfactant SDBS can't dissolve in water again after washing and filtration, but MWNTs modified with amphiphilic polymer can dissolve in water again.

Key words Multi-walled carbon nanotubes (MWNTs), Surface modification, Polyvinyl pyrrolidone, Dispersion