

## 聚合物对多壁碳纳米管的包覆改性研究\*

李洪胜 冯青平 高彦芳 谢续明\*\*

(清华大学化学工程系高分子研究所 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

**摘 要** 探讨了聚合物对碳纳米管的包覆改性.将多壁碳纳米管(MWNTs)通过浓硫酸和浓硝酸的混酸(体积比=3:1)处理,使其带上羧基.将羧化 MWNTs 与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA),苯乙烯双组分接枝聚苯乙烯(PS-*g*-(GMA-co-St))通过溶液共混方法,使其接在 MWNTs 上的羧基和 GMA 所带的环氧基团之间发生酯化反应,实现 MWNTs 表面接枝上 PS-*g*-(GMA-co-St).扫描电镜观察表明,羧化 MWNTs 平均管径约为 40 nm,而接枝上 PS-*g*-(GMA-co-St)的改性 MWNTs 管径可达约 100 nm.用四氢呋喃(THF)对表层包覆的 PS-*g*-(GMA-co-St)刻蚀后,其直径降回到约 40 nm,这和先前观察到的羧化 MWNTs 的直径基本一致.对刻蚀后的 MWNTs 样品的 FT-IR 分析也表明 MWNTs 表面上存在接枝 PS.表面经过 PS-*g*-(GMA-co-St)修饰后,可以形成包覆层,为 MWNTs 在聚合物基体中分散、制备纳米功能材料提供了途径.

**关键词** 多壁碳纳米管, PS-*g*-(GMA-co-St), 包覆

碳纳米管是金刚石、石墨等碳家族的新成员,由日本 NEC 公司的 Iijima 首先发现<sup>[1]</sup>.作为一种纳米尺寸的新型碳材料,由于其具有的独特结构,以及电学、机械等性能,引起了材料研究者的广泛关注.目前在场发射显示器件<sup>[2]</sup>、纳米电子器件<sup>[3]</sup>、超强度复合材料<sup>[4]</sup>等诸多领域得到了应用.碳纳米管可以分为单壁碳纳米管(single-wall carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(multi-wall carbon nanotubes, MWNTs).

由于碳纳米管不溶于水和有机溶剂,同时由于分子间很强的范德华力使得其很容易团聚,从而影响了其应用.为了提高碳纳米管的溶解性和分散性,可以用强氧化剂将碳管的端头及缺陷部分打开、氧化成羧基,从而使其可与其它化学基团反应,以引入修饰分子进行增溶,或者通过加入分散剂来提高碳管在溶剂中的分散性<sup>[5,6]</sup>.Smalley 等<sup>[7]</sup>首先应用体积比为 3:1 的浓硫酸和浓硝酸的混酸将单壁碳纳米管“剪成”100~300 nm 的短管,接着再用体积比为 4:1 的浓硫酸和 30%过氧化氢氧化,得到端基为羧基的单壁碳纳米管.经过这样的处理,可以提高碳纳米管在很多有机溶剂里的溶解性和分散性.同时碳管所带上的羧基使得它能和带有可反应基团的物质,甚至包括聚合物反应.

碳纳米管-聚合物复合物是目前研究热点之

一.碳纳米管增强的聚合物复合材料,可在强度和韧性<sup>[8]</sup>、以及导电性能<sup>[9]</sup>方面有很大的改善,这预示着碳纳米管在复合材料上潜在的广泛和重要的应用前景.碳纳米管表面有一定的吸附能力,可以使聚合物包裹在它的表面.比如 Ding 等<sup>[10]</sup>将聚碳酸酯均匀包裹在了多壁碳纳米管的外层.碳管和聚合物通过化学键的结合将会更加稳固,Viswanathan 等<sup>[11]</sup>报道了通过原位负离子聚合的方法,让 PS 链接到了单壁碳管的侧壁上,并保持了碳管的长度.通过物理或化学方法使碳纳米管表面包覆聚合物而形成复合物后,可以借助聚合物之间的相容性使碳纳米管复合物很好的分散在聚合物基体中,利用一维碳纳米管的优异力学性能,以增强基体,实现材料的高性能化;也为使碳纳米管复合物在聚合物基体中形成特定的分布、排列提供了条件,对于发挥和利用碳纳米管优异的电学、光学以及磁学等性能提供了可能性.

本研究希望通过化学修饰使得 MWNTs 反应接枝上双组分接枝苯乙烯(PS-*g*-(GMA-co-St)),形成单管被聚合物包覆的纳米复合材料.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

多壁碳纳米管,由清华大学反应工程实验室

\*2005-02-04 收稿,2005-03-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 50573088)、重点基金(基金号 10334020)、博士点基金(基金号 20040003033)及清华大学分析测试基金资助项目; \*\* 通讯联系人, E-mail: xxm-dce@mail. tsinghua. edu. cn

魏飞提供,通过铁催化而制得;PS-*g*-(GMA-*co*-St),通过熔融共混接枝法<sup>[12]</sup>制得;浓硫酸,分析纯,北方化学工业公司生产;浓硝酸,分析纯,北京化工厂生产;四氢呋喃,分析纯,北京化工厂生产。

## 1.2 MWNTs 的羧化

取 3 g MWNTs,放入 500 mL 单口烧瓶里,加入 100 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 300 mL 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,超声分散 1 h,然后加热到 70℃,继续超声 1.5 h.用大量去离子水稀释溶液,静置一天后倾掉上层溶液,然后对剩余部分抽滤并淋洗,直到 pH 值大于 5.干燥后即得到羧化 MWNTs。

## 1.3 碳纳米管-聚合物复合物的制备

以 100 mL 四氢呋喃为溶剂,将 0.2 g 羧化 MWNTs 在 70℃下超声分散 1 h,然后加入 4 g PS-*g*-(GMA-*co*-St),继续在该温度、超声状态下反应 0.5 h 后,得到投料质量比为 1:20 的羧化 MWNTs-接枝 PS 复合物溶液,记为样品 A.用同样的方法制得投料质量比为 1:100 的羧化 MWNTs-接枝 PS 复合物溶液,记为样品 B,以及用 PS 替代 PS-*g*-(GMA-*co*-St)作为原料,制得投料质量比为 1:20 的羧化 MWNTs-PS 混合物溶液,记为样品 C。

## 1.4 复合物的淋洗

在 70℃下分别对样品 A、样品 C 进行减压蒸馏除去溶剂,所得混合物固体放入索氏提取器中,用四氢呋喃回流淋洗 24 h,洗去残留的 PS-*g*-(GMA-*co*-St),以及可能存在的 PS、GMA 和 PGMA 等物质,然后进行红外分析。

## 1.5 电镜观察

用滴管分别取样品 A、B、C 一滴,滴在 3 块光洁的硅片上,干燥后用于电镜观察;另外,还将样品 A 及样品 B 减压蒸馏除去溶剂后,所得到的混合物固体分别在平板硫化机上 180℃热压成 1 mm 厚的样片,然后用液氮冷冻并淬断,对断面用四氢呋喃流动刻蚀 1 h.压片的目的是为了更方便进行刻蚀.刻蚀后的固体经干燥后,用于电镜的观察.将上述所有待电镜观察的样品,以及羧化后的 MWNTs,一起粘在同一铜台上,镀金后在扫描电镜下进行观察。

扫描电镜为 Hitachi S-4500 型,日立电子公司制.电镜照片中的管径由电镜附件测量和标出。

## 1.6 红外测试

对混酸处理前后的 MWNTs,与溴化钾粉末混合研磨压片,进行 FT-IR 测试。

对 PS-*g*-(GMA-*co*-St),以及经过四氢呋喃回

流淋洗 24 h 的样品 A 和样品 C,与溴化钾粉末混合研磨压片,进行 FT-IR 测试。

红外光谱仪为 Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪,Nicolet 公司产品。

# 2 结果与讨论

## 2.1 MWNTs 经羧化的红外谱图分析

图 1(a)、(b)分别为进行混酸处理前后 MWNTs 的红外谱图.比较(a)、(b)两图,可以看到,经过混酸处理的 MWNTs 在 1706 cm<sup>-1</sup>处有新峰出现,其为羰基峰.所以认为 MWNTs 上引入了羧基。

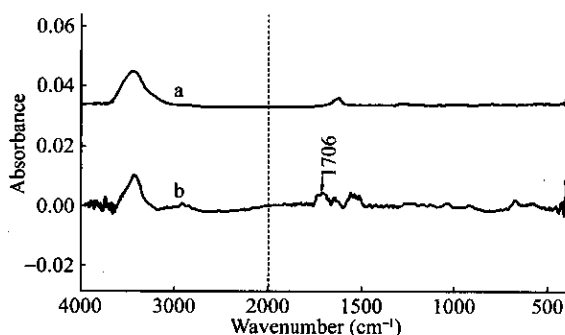


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) MWNTs and (b) functionalized MWNTs by a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids

## 2.2 复合物的红外谱图分析

实验部分 1.4 节所得到的两种经过淋洗后的改性 MWNTs,红外测试的结果如图 2 所示.(a)为 PS-*g*-(GMA-*co*-St)的红外谱图,(b)为样品 A 经过 THF 24 h 淋洗后的谱图,(c)为样品 C 经过 THF 24 h 淋洗后的谱图。

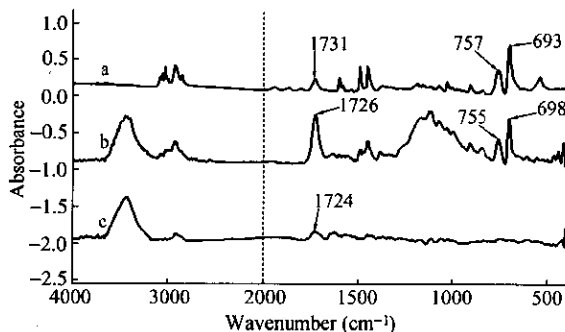


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PS-*g*-(GMA-*co*-St), (b) sample A after washing-up by THF for 24 h and (c) Sample C after washing-up by THF for 24 h

从谱图可以看到,(b)谱图上 755 cm<sup>-1</sup>和 698 cm<sup>-1</sup>处,仍有较强的峰,和(a)谱图相同,为苯环的特征峰.而(c)谱图在这个位置没有峰.(a)、(b)、

(c) 3 图分别在  $1731\text{ cm}^{-1}$ 、 $1726\text{ cm}^{-1}$ 、 $1724\text{ cm}^{-1}$  处有峰,均为羰基峰,由于羰基处于不同环境下,所以峰的位置相对有偏移。

(b) 谱图上有苯环特征峰,以及(c)谱图上无苯环特征峰这个事实,表明在经过 THF 淋洗后,前者碳管表面的聚合物依然存在,而后者表面几乎没有聚合物存在,其谱图几乎和羧化 MWNTs 的谱图一样。这表明 PS-*g*-(GMA-co-St) 与羧化 MWNTs 有更强的相互作用,因此我们认为这是 GMA 上所带的活泼环氧基团,与羧化 MWNTs 上的羧基发生了反应,形成了化学键,从而使 PS-*g*-(GMA-co-St) 接在 MWNTs 的末端或表层形成化学键接薄层。而样品 C 中,由于 PS 不能与羧化 MWNTs 发生化学反应形成化学键接层,所以经过 THF 的淋洗后,聚合物相被洗去。在下面的对样品 C 的 SEM 观测结果也显示 PS 很难直接包覆在羧化 MWNTs 上。PS-*g*-(GMA-co-St) 与羧化 MWNTs 的反应方程式如图 3 所示。

另外,与(a)谱图相比,(b)谱图  $1726\text{ cm}^{-1}$  附近的羰基峰相对苯环特征峰明显增强。这是因为形成复合材料的两种反应物羧化 MWNTs 与 PS-*g*-(GMA-co-St) 上都有羰基存在。

### 2.3 复合物的形貌观察

图 4 是一组羧化 MWNTs 与聚合物改性 MWNTs 的 SEM 照片,其中照片(a)是样品 A,照片(b)是样品 A 中复合物经过 THF 刻蚀 1 h 后的情

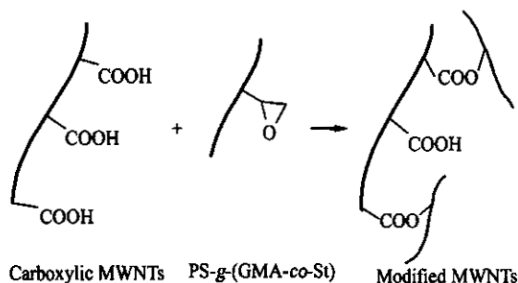


Fig. 3 Reaction scheme of PS-*g*-(GMA-co-St) and carboxylic MWNTs

况;照片(c)是样品 B,照片(d)是样品 B 中复合物经过 THF 刻蚀 1 h 后的情况;照片(e)是样品 C;照片(f)显示的是羧化 MWNTs。

图 4(f)反映出,羧化 MWNTs 的平均直径在  $40\sim 45\text{ nm}$  间。而从图 4(a),4(c)看,复合碳纳米管的直径明显大于羧化 MWNTs;PS-*g*-(GMA-co-St)与羧化 MWNTs 投料质量比为 20:1 时,绝大多数复合碳纳米管的管径在  $65\sim 70\text{ nm}$  间,当投料质量比变为 100:1 时,复合碳纳米管的平均管径也随之增大,绝大多数的管径在  $90\sim 95\text{ nm}$  间。可以看出,PS-*g*-(GMA-co-St) 比较均匀的包裹在羧化 MWNTs 的表面。图 4(b),4(d)显示,经过 THF 刻蚀 1 h 后,两种复合物的平均管径都大为缩小,大多数为  $40\sim 45\text{ nm}$  左右,与羧化 MWNTs 的直径基本趋于一致。图中标注的管径,都是有代表性的碳纳米管或复合碳纳米管的管径。

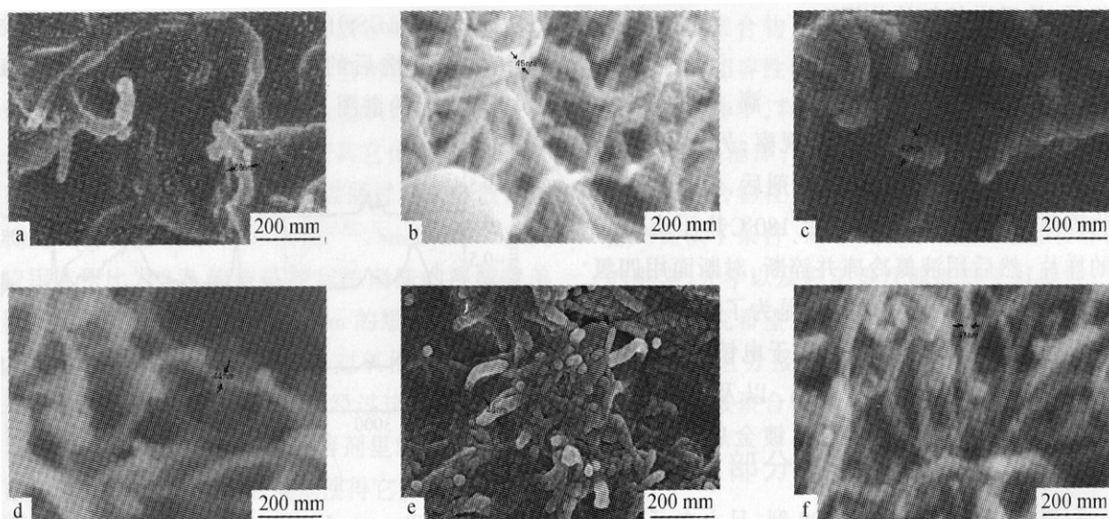


Fig. 4 SEM micrographs of (a) sample A, the grafted MWNTs with polymer sheathing from PS-*g*-(GMA-co-St)/THF solution, (b) sample A after etching by THF for 1 h, (c) sample B, the grafted MWNTs with polymer sheathing from PS-*g*-(GMA-co-St)/THF solution, (d) sample B after etching by THF for 1 h, (e) sample C, the MWNTs from PS/THF solution and (f) the carboxylic MWNTs

可以认为当 PS-*g*-(GMA-co-St) 接在 MWNTs

的末端或表层形成化学键接层后,带动更多的

PS-*g*-(GMA-co-St)会随之包裹在 MWNTs 表面上,使得改性 MWNTs 管径增大,且在一定范围内,改性 MWNTs 的管径会随 PS-*g*-(GMA-co-St)投料比例的增大而逐渐变大.经过刻蚀后,表面附着的聚合物将被洗去,仅和 MWNTs 通过化学键相连的聚合物分子,作为薄层,残留在管壁上,这在红外分析中已经得到了验证.相对于样品 A、B,样品 C 是用 PS 替代 PS-*g*-(GMA-co-St)、与羧化 MWNTs 进行溶液共混后得到的混合物,对它进行 SEM 观察的结果如图 4(e)所示.其管径与羧化 MWNTs 的管径基本相同.这说明用未改性的 PS 去直接包覆羧化 MWNTs,是很难包覆上的,表明了界面效应对包覆与否具有决定性的作用.

## 2.4 复合物在溶剂中的再分散

对样品 B 减压蒸馏后,所得到的复合物固体取 0.01 g,在 10 mL 四氢呋喃中超声分散 10 min,然后用滴管取一滴分散液,滴在光洁的硅片上,在扫描电镜下观察,观察结果如图 5 所示.可见,绝大部分碳管呈单根、较均匀的分散.这表明经过聚合物表面改性后,碳管在有机溶剂中的分散性能得到很大的改善.

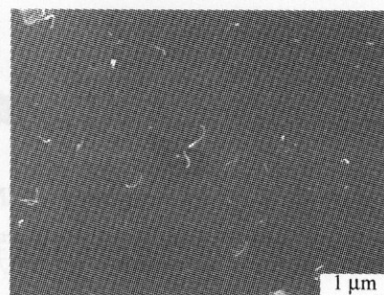


Fig. 5 SEM micrographs of MWNT dispersions prepared by redispersing the powder of the dried sample B in THF

综上所述,通过混酸处理,可以给 MWNTs 上引入羧基;羧化 MWNTs 上的羧基能与 PS-*g*-(GMA-co-St)上所带的环氧基团发生反应,使得 PS-*g*-(GMA-co-St)接在 MWNTs 的末端或表层形成化学键接层,使更多的 PS-*g*-(GMA-co-St)包覆在 MWNTs 上. PS-*g*-(GMA-co-St)投料比例的增大,能使化学键接层外的聚合物层增厚,为 MWNTs 能在聚合物中分散、制备纳米复合材料提供了可能性. MWNTs 经过聚合物的表面改性后,在四氢呋喃等有机溶剂中能较好的分散.

## REFERENCES

- 1 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56 ~ 58
- 2 Gao B, Yue G, Qiu Q, Cheng Y, Shimoda H, Fleming L, Zhou O. *Adv Mater*, 2001, 13: 1770 ~ 1773
- 3 Postma H, Teepen T, Yao Z, Grifoni M, Dekker C. *Science*, 2001, 294: 1317 ~ 1320
- 4 Vigolo B, Penicaud A, Coulon C, Sauder C, Pailler R, Journet C, Bernier P, Poulin P. *Science*, 2000, 290: 1331 ~ 1334
- 5 Chen J, Dyer M J, Yu M F. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6201 ~ 6202
- 6 O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, Huffman C, Wang Y, Haroz E, Kuper C, Tour J, Ausman K D, Smalley R E. *Chem Phys Lett*, 2001, 342: 265 ~ 271
- 7 Liu J, Rinzler A G, Dai H J, Hafner J H, Bradley R K, Boul P J, Lu A, Iverson T, Shelimov K, Huffman C B, Rodriguez-Macias F, Shon Y S, Lee T R, Colbert D T, Smalley R E. *Science*, 1998, 280: 1253 ~ 1256
- 8 Qian D, Dickey E C, Andrews R, Rantell T. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2868 ~ 2870
- 9 Fournet P, Coleman J N, Lahr B, Drury A, Blau W J, O'Brien O F, Hoerhold H. *J Appl Phys*, 2001, 90: 969 ~ 975
- 10 Ding W, Eitan A, Fisher F T, Chen X, Dikin D A, Andrews R, Brinson L C, Schadler L S, Ruoff R S. *Nano Lett*, 2003, 3: 1593 ~ 1597
- 11 Viswanathan G, Chakrapani N, Yang H, Wei B, Chung H, Cho K, Ryu C Y, Ajayan P M. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9258 ~ 9259
- 12 Li Y, Xie X M, Guo B H. *Polymer*, 2001, 42: 3419 ~ 3425

## STUDY ON POLYMER SHEATHING ON MULTI-WALL CARBON NANOTUBES

LI Hongsheng, FENG Qingping, GAO Yanfang, XIE Xuming

(Advanced Materials Laboratory, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

**Abstract** Surface modification of carbon nanotubes by multi monomer (glycidyl methacrylate and styrene) grafting polystyrene (PS-*g*-(GMA-*co*-St)) sheathing was carried out. First, Multi-wall carbon nanotubes (MWNTs) was functionalized by a mixture of concentrated sulfuric and nitric acids (3:1, by volume). As a result, many carboxylic acid groups were created in MWNTs. Carboxylic MWNTs were then mixed with PS-*g*-(GMA-*co*-St)/THF solution, and the esterification reaction occurred between carboxylic acid groups of the MWNTs and epoxy groups of PS-*g*-(GMA-*co*-St), leading PS-*g*-(GMA-*co*-St) grafting onto MWNTs. SEM observation shows that the average diameter of the grafted MWNTs from polymer solution is about 100 nm, larger than the average diameter of about 40 nm for the neat carboxylic or grafted MWNTs, implying that the MWNTs can be sheathed with polymer after modification. After solvent etching through THF, the average diameter of the grafted MWNTs decreased to about 40 nm again, indicating the polymer sheathing can be washed up. Otherwise, after washing-up, FT-IR measurements confirmed that a little polymer still remained on the carboxylic nanotubes.

**Key words** MWNTs, PS-*g*-(GMA-*co*-St), Polymer sheathing