

自由基引发八┐丙烯酸酯基笼型倍半硅氧烷 在多壁碳纳米管表面的可控包覆*

孙 达 李齐方** 陈广新**

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 以 $\text{FeSO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为反应的引发剂,通过均相和非均相聚合体系,制备了聚八甲基丙烯酸酯基笼型倍半硅氧烷 (PMMA-POSS) 包覆的多壁碳纳米管核-壳型纳米杂化材料. 透射电子显微镜显示,在均相体系中可以得到包覆均匀且厚度可调的多壁碳纳米管杂化材料,包覆厚度在 15 ~ 25 nm, 35 ~ 50 nm 之间,非均相体系中得到了 PMMA-POSS 微球悬挂在碳纳米管侧壁的杂化材料. 通过傅里叶红外光谱 (FTIR)、拉曼光谱 (Raman) 以及热重分析 (TGA) 对杂化材料进行了表征,并给出了可能的包覆机理.

关键词 碳纳米管, 笼型倍半硅氧烷, 包覆, 自由基

自 1991 年 Iijima^[1] 发现碳纳米管 (CNTs) 及 1992 年 Ebbesen 等^[2] 提出了实验室规模合成碳纳米管的方法后,碳纳米管因其独特的力学、电子及化学特性,成为世界范围内研究的热点之一^[3]. 在场发射、分子电子器件、复合增强材料、储氢材料、催化剂载体等众多领域取得了广泛的应用^[4,5]. 但是碳纳米管在溶剂中的分散性较差,与其他材料的相容性也较差,这就限制了它的应用.

为了充分利用碳纳米管的性能,改善碳纳米管的分散性,许多科研工作者从不同的方面进行了大量的尝试. 有利用碳纳米管表面的共轭结构进行物理吸附的^[6],也有利用强酸氧化产生可反应的基团继而进行一系列的表面修饰反应的,如 ATRP、TEMPO 等大分子接枝^[7,8] 和包覆^[9]. 我们也分别利用有机分子^[10~12] 和无机物^[13,14] 对碳纳米管的改性,做出了一些工作. 就目前报道的这些表面修饰结果来看,存在如下缺点:物理吸附的吸附量较少,结合力不强;化学氧化处理,对碳纳米管的结构破坏比较严重,致使部分性能下降,操作过程复杂危险,产率低,不适合大规模生产. 利用自由基反应直接改性碳纳米管,以其操作相对简单逐步受到人们的关注, Billups 等^[15] 用 BPO 当做引发剂,引发碘代烷烃接枝到单壁碳纳米管表

面,并通过拉曼和热重分析表征,证明了相互之间的作用和接枝量; Ford 等^[16] 曾用过硫酸钾做为引发剂,引发带有一个双键的离子性聚合物进行反应,将聚合物接枝到了单壁碳纳米管上. Zhang 等^[17] 曾利用计算机模拟计算,从理论计算角度得出了结论,他们认为自由基引发剂引发带有双键的单体可以对碳纳米管直接进行共价键修饰.

笼型倍半硅氧烷 (POSS) 具有熔点高、挥发性小、300 °C 以下稳定性好等特点. 同时, POSS 的介电常数极低,有着超高的击穿电压,因此其自身性能和化学结构使其成为一种良好的导电填料界面层材料,通过绝缘的界面层可以调节导电填料的电学性能,例如在聚合物/碳纳米管复合电介质材料的应用中,导电碳纳米管与聚合物基体之间由于引入了绝缘阻隔层,避免了渗流后导电颗粒之间的直接接触,在提高复合材料介电常数的同时降低了渗流后复合材料内部的漏电流,可以使复合材料的介电常数随填料含量的变化显示出良好稳定性,同时还能提高复合材料的击穿电压. 因此该研究具有很强的实际意义.

本文用八甲基丙烯酸酯基 POSS (MMA-POSS) 为反应单体,选用自由基氧化还原类型的引发剂,成功地实现了对多壁碳纳米管 (MWNT) 的表面包覆,并通过调节反应物比例以及选用不

* 2013-03-07 收稿, 2013-05-31 修稿; 国家自然科学基金 (基金号 51173009) 资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: glee@mail.buct.edu.cn; gxchen@mail.buct.edu.cn

同的体系,得到了包覆程度和效果均不同的核壳型碳纳米管杂化材料。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

八甲基丙烯酸酯基笼型倍半硅氧烷(MMA-POSS)购于美国杂化塑料,其分子结构式如图1所示。多壁碳纳米管(MWNT)购于中科院成都有机化工有限公司,其外径大约为30 nm;硫酸亚铁(FeSO_4)购于北京化工厂,过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)购于北京现代东方精细化学试剂有限公司,十二烷基苯磺酸钠(SDBS)购于天津福晨化学试剂有限公司,DMSO、DMF、 CHCl_3 等溶剂均为分析纯,购于天津永大试剂有限公司。

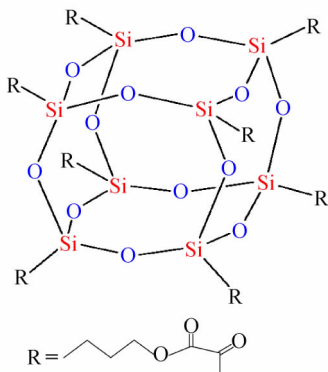


Fig. 1 Molecular structure diagram of octamethacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane

1.2 分析与测试仪器

包覆后的碳纳米管样品少量溶于DMSO中,超声分散30 min,滴加到铜网上,晾干后在TecnaiG220型透射电镜(TEM)下观测产物形貌。红外光谱(FTIR)分析在德国BRUKER TENSOR透射红外光谱仪上进行,测试先称取少量包覆后的样品,用KBr研磨压片,再分析产物的微观结构。拉曼光谱(RAMAN)选用英国雷尼绍公司的Renishawinvia型拉曼光谱仪,选用激光波段为514 nm,功率为最大功率的10%,称取少量粉末样品,置于载玻片上进行拉曼测试。包覆后的碳纳米管粉料的热失重实验是在德国耐驰TG209F3型热失重分析仪(TGA)上进行的,所有样品测试过程中均在氮气保护中(30 mL/min)进行,测试温度范围为50~600℃,升温速率为10 K/min。

1.3 聚MMA-POSS包覆多壁碳纳米管核壳型杂化材料的制备

称取质量为50 mg的MWNT于三口烧瓶中,

按质量比为2倍、5倍、10倍、15倍依次称取MMA-POSS,用20 mL DMSO溶解,置于上述三口烧瓶中,超声分散20 min,再加入80 mL DMSO超声15 min。将上述三口烧瓶移至油浴中,通氮气保护,搅拌15 min。按单体的5%称取 FeSO_4 ,称取质量为 FeSO_4 1.5倍的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$,搅拌10 min,升温至60℃反应8 h。反应停止后,用孔径为0.22 μm的PTFE滤膜抽滤,得到产品,并依次用DMSO、DMF、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 H_2O 、 CHCl_3 超声洗涤各15 min,最后得到聚MMA-POSS包覆的MWNT(PMMA-POSS/MWNT)杂化材料,MMA-POSS与MWNT的质量投料比为2、5、10、15时,对应的产物编号为PMMA-POSS/MWNT2、PMMA-POSS/MWNT5、PMMA-POSS/MWNT10和PMMA-POSS/MWNT15。

2 结果与讨论

图2是不同单体添加量的PMMA-POSS/MWNT杂化材料的红外光谱图,所有产物在1120 cm^{-1} 都表现出了Si—O—Si的特征振动峰,在2820~3000 cm^{-1} 随着单体添加量的增加C—H的伸缩振动峰也变的更加明显,此外在1730 cm^{-1} 处C=O的伸缩振动峰也逐渐增强,表明在碳纳米管的表面交联上了单体MMA-POSS。

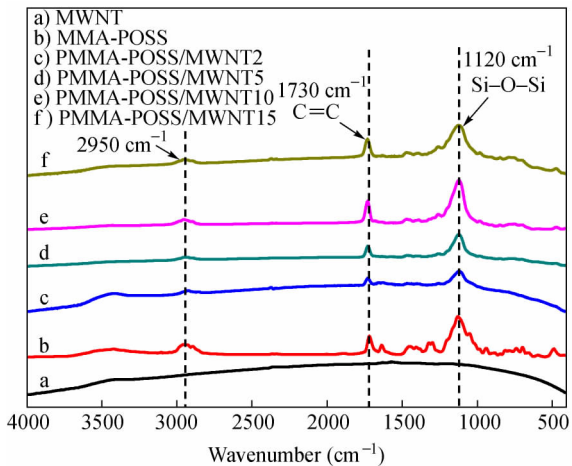


Fig. 2 FTIR spectra of MWNT, MMA-POSS and PMMA-POSS coated MWNT hybrids

为了进一步说明POSS聚合物和碳纳米管之间有一定的共价相互作用,而不是单纯的物理包裹,对不同比例的包覆产物做了拉曼光谱分析,如图3所示。拉曼光谱是一种表征碳纳米管表面缺陷十分有效的方法,当单体通过共价键和碳纳米管表面发生相互作用时,会使一部分C原子从

sp^2 杂化向 sp^3 杂化发生转变,致使 sp^2 的拉曼特征峰 G 峰(1570 cm^{-1})发生峰位的偏移和峰面积的变化,从而使 D 峰的面积和 G 峰的面积比发生变化.

从图 3 中可以看出相比于纯碳管,随着单体添加量的增加,经过包覆反应后多壁碳纳米管 G 峰的位置从 1570 cm^{-1} 分别偏移到了 1577.4 、 1582.1 、 1579.7 和 1584.5 cm^{-1} . 在一定程度上说明了,单体和碳纳米管之间存在相互作用,致使 G 峰的位置发生了偏移.通过积分计算 D 峰和 G 峰的面积比,我们同样发现,经过包覆反应后 I_D/I_G

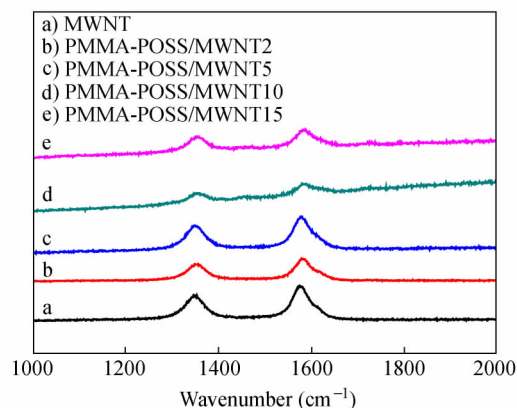


Fig. 3 Raman spectra of MWNT and PMMA-POSS coated MWNT hybrids

面积比由原始碳纳米管的 0.71 变化到 0.89、0.91、0.98 和 0.95,说明碳纳米管表面的碳原子发生了 sp^2 杂化向 sp^3 杂化的转变,证明了 PMMA-POSS 与多壁碳纳米管之间的共价键相互作用.

通过透射电镜对包覆后的产物形貌进行了观察,结果如图 4 所示.从图 4 中可以看出,在碳纳米管的表面出现了一层均匀的包覆物.当单体添加量为 2 倍时,由于单体量比较少,在碳纳米管表面包覆的呈现出锯齿状,厚度大约在 $15\sim 25\text{ nm}$ 之间.当单体添加量为 5 倍时,由于此时单体量相对较多,包覆呈现大规模、均匀的效果.当再增加单体的添加量时,虽出现了厚度随着增加的结果,但是与此同时,由于单体量过多出现了相互之间的交联现象,例如当单体添加量为 10 倍时,此时出现轻微交联,当单体添加量增长到 15 倍时,碳纳米管相互之间交联现象则比较严重.在此体系中由于引发剂是一个氧化还原复配体系,当单体和引发剂的用量适中时,在反应温度合适时能够很好的控制自由基的产生的速率,自由基引发碳纳米管形成活性中心^[18]并引发带有双键的单体在碳纳米管表面聚合的效率较高,所以包覆效果较好;并且当单体添加量控制在一个有效范围内时,可以得到很好的包覆效果.

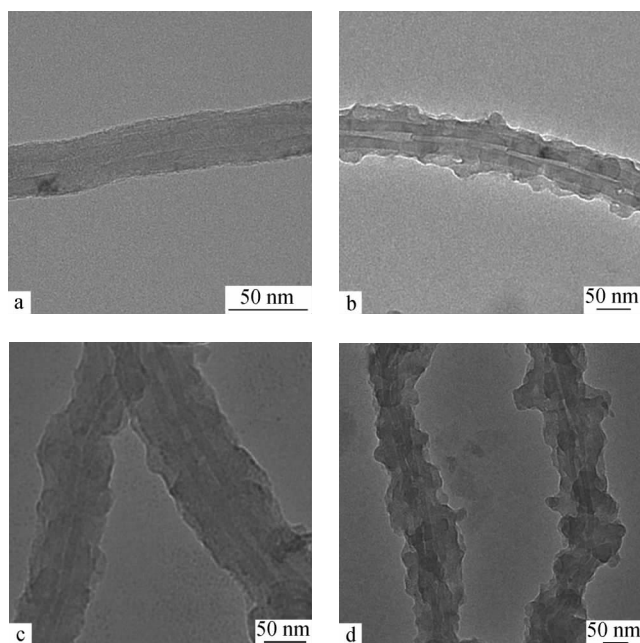


Fig. 4 TEM pictures of (a) MWNT, (b) PMMA-POSS/MWNT2, (c) PMMA-POSS/MWNT5 and (d) PMMA-POSS/MWNT10

图 5 为包覆不同厚度的 PMMA-POSS/MWNT 杂化材料的热失重曲线,由图 5 可以看出,杂化材料呈现出不同的热失重比例. 包覆厚度较薄的 PMMA-POSS/MWNT 杂化材料热失重在 35% 左右,当包覆厚度达到 35 ~ 50 nm 时,由于表面包覆上的 PMMA-POSS 较厚,此时的热失重已几近和纯的 MMA-POSS 相当,达到了 50% 的热失重. 当单体用量为 15 倍时,其热失重曲线与 PMMA-POSS/MWNT10 相似.

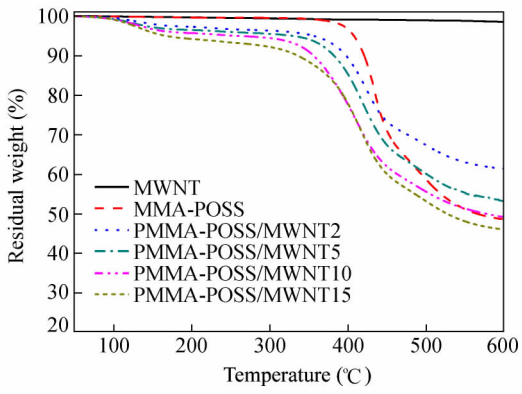


Fig. 5 TGA curves of MWNT, MMA-POSS and PMMA-POSS coated MWNT hybrids

为了比较聚合方式对包覆的影响,将分散体系改为水,即由均相体系换成非均相的悬浮体系,图 6 是非均相反应体系所得到的包覆产物的拉曼曲线图,从图 6 中可以得到与均相体系类似的结果,G 峰的位置都发生了不同程度的偏移,将对应的 D 峰和 G 峰的面积进行积分计算比较,可以发现 D 峰和 G 峰的面积比 I_D/I_G 较纯碳纳米管有一定程度的增加,这说明通过包覆反应后碳纳米管的 sp^3 杂化碳含量增加,也就是说在非均相体系

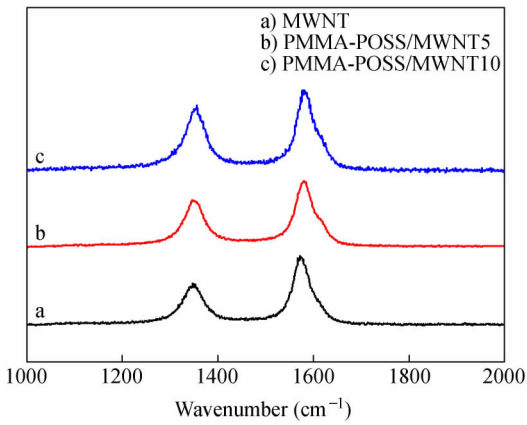


Fig. 6 Raman spectra of MWNT and PMMA-POSS coated MWNT hybrids under the heterogeneous system

中,碳纳米管与 PMMA-POSS 之间也是通过共价键相互作用的. 同时也注意到,在相同的质量投料比(MMA-POSS: MWNT)的情况下,非均相体系中 D 峰和 G 峰的面积比 I_D/I_G 要小于均相体系的值,说明非均相体系的反应程度要低于均相体系. 为了进一步比较均相与非均相的反应结果,进行了透射电子显微镜的分析.

图 7 是非均相包覆产物 PMMA-POSS/MWNT 的 TEM 照片,结果显示了与均相反应结果完全不同的包覆现象. 如图 7 所示,在碳纳米管的侧壁上分布着粒径不等的小球,并且随着单体添加量的增加,小球数量也随之增加. 这是由于在非均相体系中,单体不是以单个的分子形式存在的,而是以多个分子聚集形成的微小液滴的形式存在,碳纳米管表面形成的自由基进攻的是单体液滴而非单个单体分子,单体不能很好地与碳纳米管接触,从而限制了单体对碳纳米管的均匀包覆,PMMA-POSS 是以悬挂小球的方式存在于碳纳米管的侧壁^[19].

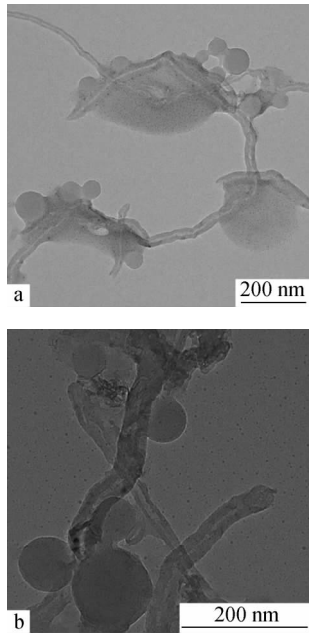


Fig. 7 TEM pictures of (a) PMMA-POSS/MWNT5 and (b) PMMA-POSS/MWNT10 under the heterogeneous system

碳纳米管外侧悬挂不同量的 PMMA-POSS 微球,在热失重曲线(图 8)上表现出了和纯 MMA-POSS 相近的分解趋势. 当单体添加量为碳纳米管质量的 5 倍时,热失重质量损失在 40%,而单体添加量变为碳纳米管质量的 10 倍时,热失重的质量损失达到 48% 左右. 当单体添加量再增加时则不能成功得到碳纳米管外侧悬挂微球的粉体.

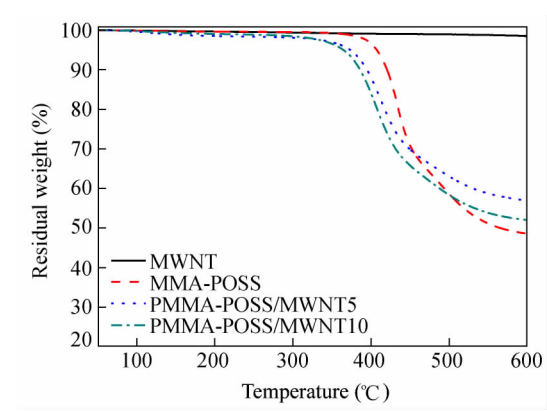


Fig. 8 TGA curves of MWNT, MMA-POSS and PMMA-POSS coated MWNT hybrids under the heterogeneous system

基于上述实验,我们可以推知如下反应机理,引发剂分解产生自由基与碳纳米管相互作用形成碳管自由基,引发单体在碳管表面的聚合反应实现对碳纳米管的包覆,如示意图 9 所示.由于引发剂的用量是依据单体添加的,当单体添加量增大时,引发剂用也增大,产生的自由基数量就增大了,单体的自聚几率也增大了,因此当单体添加量增大时包覆效果下降,产生了严重的交联等现象.

3 结论

通过本方法成功得到了不同厚度 MMA-POSS 的核壳型多壁碳纳米管复合材料.均相体系中,成

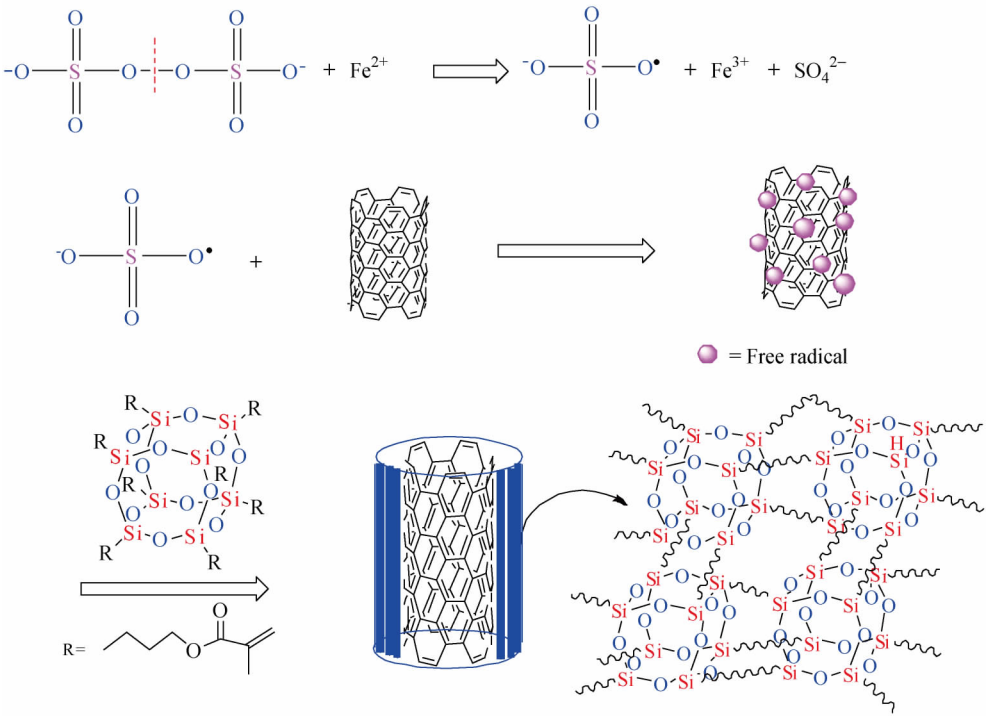


Fig. 9 Schematic diagram of a possible coating mechanism

功合成了 PMMA-POSS 包覆 MWNT 纳米杂化材料,包覆层的厚度从 15 ~ 25 nm 到 35 ~ 50 nm 可调;非均相体系中,得到了 MWNT 管壁外悬挂 PMMA-MWNT 微球的杂化材料. 所得到的杂化材

料在常见有机溶剂中均能够形成稳定的分散体系,同时表面包覆的 PMMA-POSS 上还残余有未参加反应的 C = C 双键,可以为下一步改性所利用.

REFERENCES

1 Iijima S. Nature, 1991, 354 (6348) : 56 ~ 58
2 Ebbesen T W, Lezec H J, Hiura H, Bennett J W, Ghaemi H F, Thio T. Nature, 1996, 382: 54 ~ 56
3 Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. Chem Rev, 2006, 106: 1105 ~ 1136
4 Roy N, Sengupta R, Bhowmick A K. ProgPolymSci, 2012, 37: 781 ~ 819
5 Sun Minqiang (孙敏强), Zhu Zhongze (朱忠泽), Li Xingwei (李星玮), Wang Gengchao (王庚超). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2011, (6) : 639 ~ 644

- 6 Zhang J, Lee J K, Wu Y. Nano Letters, 2003, 3: 403 ~ 407
- 7 Kong H, Gao C, Yan D Y. J Am Chem Soc, 2004, 126: 412 ~ 413
- 8 Zhao X D, Fan X H, Chen X F. J Polym Sci: Part A, 2006, 44: 4656 ~ 4667
- 9 Li Hongsheng(李洪胜), Feng Chunping(冯春平), Gao Yanfang(高彦芳), Xie Xuming(谢续明). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (4): 588 ~ 592
- 10 Xu Y, Li Q, Sun D, Zhang W, Chen G X. Ind Eng Chem Res, 2012, 51: 13648 ~ 13654
- 11 Chen G X, Shimizu H. Polymer, 2008, 49: 943 ~ 951
- 12 Chen G X, Kim H S, Park B H, Yoon J S. J Phys Chem B, 2005, 109: 22237 ~ 22243
- 13 Chen G X, Miyauchi M, Shimizu H. Appl Phys Lett, 2008, 92: 203113 ~ 203115
- 14 Chen G X, Kim H S, Park B H, Yoon J S. Carbon, 2006, 44: 3373 ~ 3375
- 15 Ying Y, Saini R K, Liang F, Sadana A K, Billups W E. Organic Letters, 2003, 5: 1471 ~ 1473
- 16 Qin S, Qin D, Ford W T, Herrera J E, Resasco D E, Bachilo S M, Weisman R B. Macromolecules, 2004, 37: 3965 ~ 3967
- 17 Mylvaganam K, Zhang L C. J Phys Chem B, 2004, 108: 15009 ~ 15012
- 18 Sheng Wei(盛玮), Xu Xuecheng(徐学诚). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2011, 69: 1393 ~ 1398
- 19 Xiong W, Liu M, Gan L, Lv Y, Xu Z, Hao Z, Chen L. Colloids Surfaces A, 2012, 396: 177 ~ 181

COATING OF OCTAMETHACRYL POLYHEDRAL OLIGOMERIC SILSESQUIOXANE ONTO MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES UNDER RADICAL INITIATION

Da Sun, Qi-fang Li, Guang-xin Chen

(College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract By using $\text{FeSO}_4/\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ as the initiator of radical reaction, octamethacryl polyhedral oligomeric silsesquioxane coated multi-walled carbon nanotube (PMMA-POSS/MWNT) hybrids were synthesized under homogeneous and heterogeneous polymerization systems, respectively. Transmission electron microscopy (TEM) revealed the PMMA-POSS coated MWNT hybrids with uniform thickness were obtained under the homogeneous system. The thickness of PMMA-POSS layers coated on MWNT can be controlled from 15 ~ 25 to 35 ~ 50 nm through controlling the relative usage of MMA-POSS. The shape of coated PMMA-POSS changed to microspheres which suspended on the surface of MWNT in the heterogeneous systems. The PMMA-POSS/MWNT hybrids were characterized by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy (Raman) and thermal gravimetric analysis (TGA). Through the Raman characterization, the interaction between the MMA-POSS and the MWNT was also proven. Thermal gravimetric analysis (TGA) revealed the amount of the coated MMA-POSS on the surface of the MWNT, when the thickness of coated layers was more than 35 nm, the mass loss was near 45%. The promise of synthesizing gram-scale functionalized MWNT from a wide range of polymers in a small volume of solvent may greatly improve the ability to engineer novel MWNT composites.

Keywords Carbon nanotubes, Polyhedral oligomeric silsesquioxane, Coating, Radical