

基于 Diels-Alder 反应与原子转移自由基聚合制备核壳型 碳纳米管-笼型倍半硅氧烷杂化材料*

张文静 曲家利 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 通过糠醇与溴代异丁酰溴的酯化反应制备了溴代异丁酸呋喃甲酯,其与多壁碳纳米管(MWNT)发生 Diels-Alder 环加成反应得到了原子转移自由基聚合(ATRP)的引发剂(MWNT-Br),MWNT-Br 通过 ATRP 反应引发了八丙烯酸酯基笼型倍半硅氧烷(POSS)的聚合,从而实现了 POSS 对多壁碳纳米管的包覆,通过对 MWNT-Br 中溴代异丁酸呋喃甲酯接枝量的控制,包覆 POSS 层的厚度可以从 5 nm、10 nm 到 15 nm 精确调节.

关键词 碳纳米管, 笼型倍半硅氧烷, Diels-Alder 反应, ATRP 反应

对碳纳米管(CNT)的修饰包括物理和化学两类方法.物理方法^[1]简单,能保证 CNT 的结构不被破坏,从而保持其原本优越的电学性能,但物理修饰所需的表面活性剂和聚合物有限,且与 CNT 的结合力较差;化学方法^[2~5]研究比较广泛,无论是长烷基链、芳香烃、亲水的或疏水的高分子,甚至生物分子均能接枝到 CNT 上,但化学氧化处理,对 CNT 的结构破坏比较严重,致使部分性能下降,而且操作过程复杂危险,产率低,不适合大规模生产^[6~8].因而寻找一种反应简单,实验条件温和的实验方案是必要的. Diels-Alder (DA) 环加成反应是一种新颖而简单的修饰 CNT 方法^[9~13],具有反应条件温和、无副产物^[14~16]等特点,2010 年,有了 CNT 作为双烯体或亲双烯体与糠基发生 DA 反应的报道,但是将 DA 反应与原子转移自由基聚合^[17,18] (ATRP) 结合修饰 CNT 的报道不多,尤其是引发多官能团单体更是鲜见报道.

笼型倍半硅氧烷(POSS)具有熔点高、挥发性小、300 ℃ 以下稳定性好等优点,其介电常数极低,有着超高的击穿电压^[19],是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/CNT 复合电介质材料的制备中,导电 CNT 与聚合物基体之间由于引入了绝缘阻隔层^[20],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

同时有效降低了介电损耗.因此将 POSS 可控包覆在 CNT 的表面,将有效调节 CNT 的电学性能,同时这也是一类新型杂化材料^[21].

基于以上背景,我们先通过酯化反应得了溴代异丁酸呋喃甲酯(F2BB),并用 DA 反应加成到 MWNT 的表面,制备了 ATRP 反应的引发剂(MWNT-Br),进而引发了八丙烯酸酯基 POSS 在 MWNT 表面的聚合与交联.同时也通过控制 DA 反应的实验条件得到了不同接枝程度的 MWNT-Br,从而得到了不同 POSS 包覆厚度的 MWNT 杂化材料(POSS@MWNT).

1 实验部分

1.1 原料与试剂

八丙烯酸酯基 POSS 购于美国杂化塑料,分子量为 1321.75,结构见图 1;MWNT 购于中国科学院成都有机化学有限公司,其外径大约为 30 ~ 50 nm; 2-溴代异丁酰溴(2-bromoisobutyryl bromide)、糠醇(FA)、三乙胺(TEA)、溴化亚铜(CuBr)、N,N,N',N''-五甲基二亚乙基三胺(PMDTA)购于 Alfa Aesar(天津)化学有限公司;碱性氧化铝(Al₂O₃)购于国药集团化学试剂有限公司;四氢呋喃(THF)、二甲基亚砜(DMSO)、乙酸乙酯(EA)、苯甲醚、石油醚等溶剂均为分析纯,购于天津永大试剂有限公司.

* 2013-09-10 收稿,2013-11-19 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: qflee@mail.buct.edu.cn; gxchen@mail.buct.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13323

1.2 POSS@MWNT 核壳型杂化材料的制备

1.2.1 F2BB 的制备

在 100 mL 三口烧瓶中,依次加入 4.35 mL (0.05 mol) FA、50 mL 无水 THF 以及 2 mL TEA,而在三口瓶上方的滴液漏斗中依次加入 50 mL 无水 THF 和 2.47 mL (0.02 mol) 溴代异丁酰溴,整个系统通氮气 0.5 h 后,在冰水浴中缓慢滴加滴液漏斗中的液体,滴加结束后室温下反应 24 h. 反应产物用水多次洗涤,分液,除去多余的 FA,之后将所得溶液旋蒸得到混有少量杂质的 F2BB. 将所得产物过碱性氧化铝柱 ($V(\text{乙酸乙酯}):V(\text{石油醚})=1:4$),最终得到纯净的 F2BB. 整个反应过程见图 1.

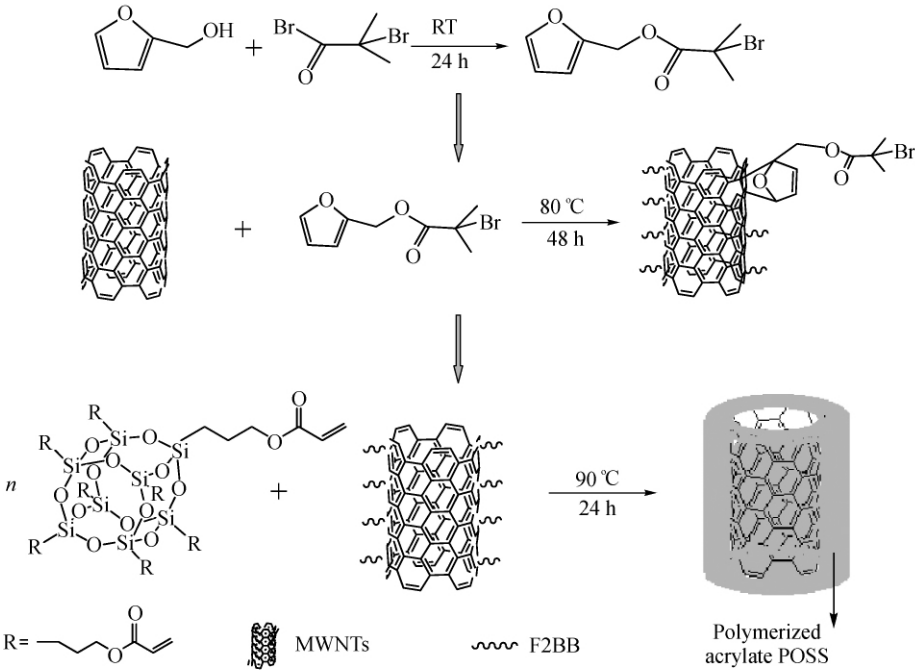


Fig. 1 Coating acrylate-POSS onto MWNTs

Table 1 Syntheses and grafting amount of MWNT-Brs

Samples	MWNT (mg)	F2BB (mL)	Anisole (mL)	Percent loss (%)	Weight loss (mg)	Grafting density (mmol/g)
A	50	0.3	3	16.5	9.88	0.60
B	50	0.3	5	13.1	7.54	0.46
C	50	0.3	10	4.7	2.47	0.15

1.2.3 MWNT-Br 引发八丙烯酸酯 POSS 的聚合

首先,在茄型反应瓶中加入 30 mg MWNT-Br 以及 10 mg CuBr,将反应瓶封口,按照标准的 ATRP 反应抽排 1 次,将 300 mg POSS、12 mg PMDETA 溶于 3 mLDCB 中,用注射器注射到茄型

1.2.2 DA 加成制备 MWNT-Br 引发剂

将 50 mg MWNT 与适量苯甲醚加入 50 mL 三口烧瓶中,加入 0.3 mL F2BB,油浴 80 °C 下,反应 48 h. 所得产物用 THF 多次洗涤,除去多余反应物及杂质,旋蒸得到 3 种纯化的 ATRP 引发剂 MWNT-Br,具体的反应条件、MWNT-Br 的接枝量、接枝率(由 N₂ 气氛下,50 °C 加热到 600 °C 测得的 TG 失重曲线得到;TG 测试中 MWNT-Br 的量为 10 mg,加热过程中碳管基本不失重,而引发剂在 220 °C 左右被全部分解,所以 TG 图谱中热失重量即为引发剂的接枝量,失重的比例即为引发剂的接枝率)以及引发剂的接枝密度(即每克碳管接枝 F2BB 的毫摩尔量)见表 1.

瓶中,冷冻抽排 3 次,随后在 90 °C 油浴锅中反应 24 h. 得到产物用 THF 等溶剂冲洗,干燥得到最终的杂化材料 POSS@ MWNT. 用表 1 中所示的引发剂 A、B、C 分别制备了 3 种 POSS@ MWNT 杂化材料,记为 a、b、c.

1.3 分析与测试仪器

核磁共振 (NMR) 测试在 BRUKER 公司的 AV400 上进行, 溶剂为 CDCl_3 ; 碳纳米管引发剂及产物的接枝率均使用德国耐驰 TG209F3 型热失重分析仪 (TGA) 测试, 升温速率为 10 K/min , 保护气氛为氮气; 红外光谱 (FTIR) 分析使用德国 BRUKER TENSOR 透射红外光谱仪, 测试先称取少量样品, 用 KBr 研磨压片, 再分析产物的微观结构; 产物形貌观察在 TecnaiG220 型透射电镜 (TEM) 上进行.

2 结果与讨论

图 2 为 F2BB 的核磁氢谱, 其中 A、B、C、D、E 5 个峰分别与分子式中相应位置的氢原子相对应, 位置及个数都很准确, 图谱中出现少量杂质

峰, 经实验测定 F2BB 纯度在 90% 以上, 且杂质不会影响到下步反应. 经过多次反应得到的产物, 产率均在 60% 以上 (具体产率见表 2).

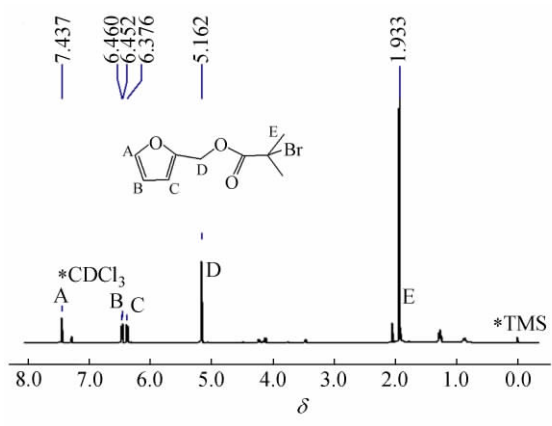


Fig. 2 ^1H -NMR spectrum of F2BB

Table 2 The amount of reactants and productivity of F2BB

	FA (mL)	2-Bromoiso butyryl bromide (mL)	Theoretical yield of F2BB (g)	Actual yield of F2BB (g)	Productivity of F2BB (%)
1	4.35	2.47	6.56	4.36	66.5
2	4.35	2.47	6.56	4.79	73.0
3	4.35	2.47	6.56	4.08	62.2

图 3 是引发剂 MWNT-Br 的红外图谱, 其中 A、B、C 是通过改变反应溶剂用量从而控制反应物浓度多得到的样品, 562.43 cm^{-1} 和 2993.4 cm^{-1} 处的吸收峰是由 F2BB 中的 $\text{C}-\text{Br}$ 和 $-\text{CH}_3$ 产生. 酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰出现在 1721.63 cm^{-1} 处, 酯基中的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收峰分别出现在 1195.5 cm^{-1} 和 1120 cm^{-1} 处, 而纯 MWNT 中并不存在这些吸收峰. 由此我们可以初步判断, F2BB 已成功接枝在 MWNT 上.

图 4 为 MWNT-Br 引发剂和纯碳管的 TGA 图谱, 可以看出, 所有 MWNT-Br 引发剂均在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 左右有一个热降解失重, 且不同实验条件下的接枝程度不同, 具体接枝量见表 1. 随着反应物浓度的不断增大 (溶剂用量减少), 接枝率不断增大, 这样, 我们就可以通过控制实验条件进而控制引发剂 MWNT-Br 的接枝率.

由不同接枝率的 MWNT-Br 引发剂 A、B、C 引发 ATRP 反应, 分别得到 3 种核壳型碳纳米杂化材料 POSS@MWNT (a, b, c), 图 5 为 3 种 POSS@MWNT 与纯 MWNT 和纯 POSS 的红外谱图. 其中包覆了 POSS 的 CNT 在 1120.88 cm^{-1} ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) 处有明显吸收峰, 而此峰在引发剂的红外图谱

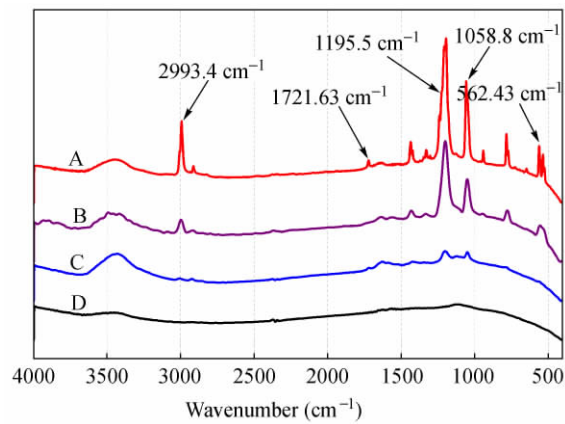


Fig. 3 FTIR spectra of (A ~ C) MWNT-Br and (D) pristine MWNT

中是没有的, 同时, 由于 POSS 中有丙烯酸酯基, 使得 1724.41 cm^{-1} 处酯基中的 $\text{C}=\text{O}$ 的峰出现, 出峰位置与纯 POSS 一致. 这证明已通过 ATRP 反应成功将丙烯酸酯基引入碳管上, 这样不仅实现了 POSS 对碳管的包覆, 也提高了碳管表面的反应活性, 为丙烯酸酯基 POSS 包覆的碳管进行进一步反应提供基础, 增加了碳管的可设计性.

为了探明 POSS 的包覆程度与引发剂接枝量的关系以及 POSS@MWNT 失重量, 我们对产物进

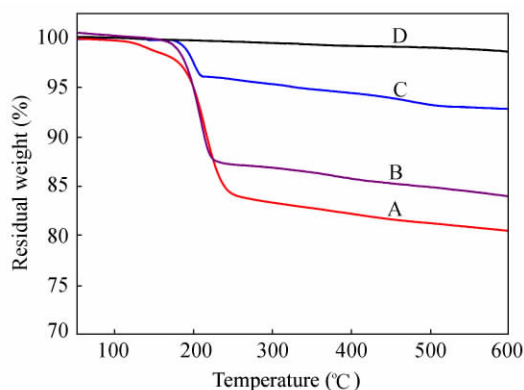


Fig. 4 TGA curves of (A ~ C) MWNT-Br and (D) pristine MWNT

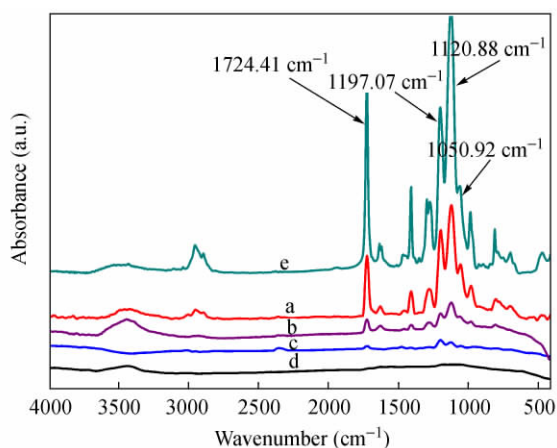


Fig. 5 FTIR spectra of (a ~ c) POSS@ MWNT, (d) pristine MWNT and (e) POSS

行了 TGA 测试(图 6). 如图 6 所示,对比纯 POSS 的热分解温度区间(380 ~ 600 °C),POSS@ MWNT 在 400 ~ 600 °C 间明显的失重应归因于包覆 POSS 中有机物的分解,同时发现,引发剂的接枝量越大,POSS 的失重量即包覆量也越大. 结合产物 b 的 DTG 曲线 b_1 ,分析 400 °C 以前的热降解曲线,表现为分解温区变宽且没有明显的平台,这主要由两方面决定的:首先,经计算 MWNT-Br 的引发效率约为 20%,这部分 F2BB 的分解温度不会发生在 200 ~ 250 °C,而会更高一些;其次,无论是否参与引发 ATRP 反应,受 MWNT 和 POSS 的包覆影响,F2BB 的分解温度都会向高温区移动. 在 120 ~ 180 °C 与 180 ~ 262 °C 出现的 2 个失重峰在引发剂中已经存在,我们认为是未成功接枝 POSS 的引发剂部分,而 260 ~ 390 °C 出现的失重,我们认为是成功接枝 POSS 的引发剂部分,由于受到 POSS 包覆的保护作用,以及与 POSS 建立了新的化学键而使分解温度提高;另外,在杂化材料的

TGA 图谱中,引发剂失重比例有所降低,这主要是两个原因造成的:一是大量 POSS 的加入使得引发剂在材料中的相对比例降低,但实际含量是一样的;二是 DA 反应是可逆反应^[22,23],在进行 ATRP 聚合时,虽然在此条件下 DA 反应的逆反应理论上不应该很明显,但也不排除有少量的逆反应发生,进而损失了一部分已接枝到 MWNT 上的 F2BB. 杂化材料 a、c 的情况与 b 基本相同.

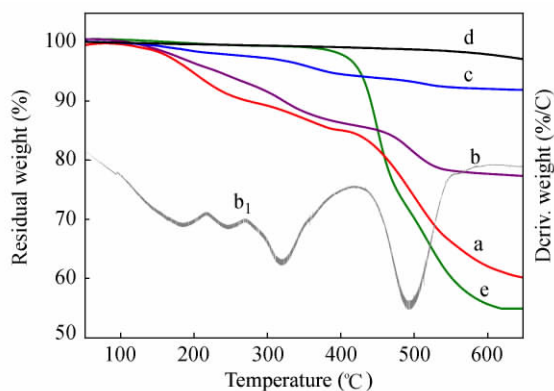


Fig. 6 TGA curves of (a ~ c) POSS@ MWNT, (d) pristine MWNT, (e) POSS and (b_1) DTG curves of b

图 7 为 POSS@ MWNT 的 TEM 照片,如图 7 所示,交联的 POSS 已经均匀地包覆在 MWNT 表面,同时发现引发剂接枝率越大,POSS 的包覆厚度越厚,如 POSS@ MWNT(a) 的包覆厚度约为 15 nm,POSS@ MWNT(b) 的包覆厚度约为 10 nm,POSS@ MWNT(c) 的包覆厚度约在 5 nm 左右,这与前面所示的结果相一致,表明 MWNT 表面的包覆量是可调节的. 且 POSS@ MWNT 在有机溶剂中的溶解性很好,在非超声条件下,即可分散在 DMF 中,图 7(d) 为 b(包覆厚度为 10 nm 的碳管)的溶液直接滴在铜网上观察到的形貌,可见 POSS@ MWNT 无任何团聚现象.

3 结论

本实验通过 DA 环加成反应得到了 CNT 引发剂 MWNT-Br,并由其成功引发了多官能团有机单体八丙烯酸酯 POSS 的 ATRP 聚合. 通过控制引发剂 MWNT-Br 的接枝率,实现了八丙烯酸酯 POSS 聚合物对 MWNT 的可控包覆. 以 Diels-Alder 反应修饰原始碳纳米管,实验步骤简单、条件温和、产物稳定;引发聚合反应时,多官能团 POSS 单体的接枝和交联反应同时发生,是一种简单高

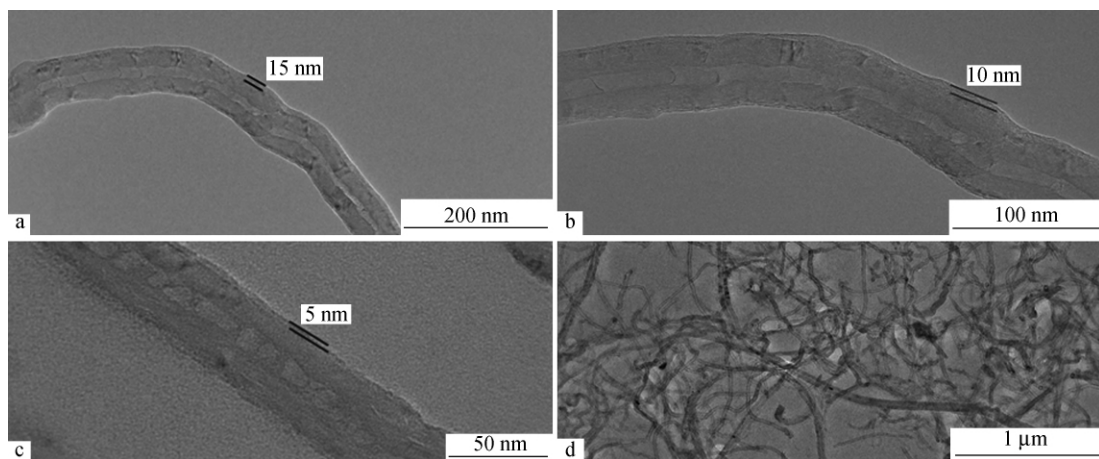


Fig. 7 TEM images of (a ~ c) POSS@MWNT and (d) general view of POSS@MWNT (b)

效的碳纳米管包覆改性方法. 同时 POSS 层中含有可供反应的丙烯酸酯基团, 具有可设计性, 对 CNT 基复合材料的制备具有一定意义.

REFERENCES

- Chen J, Liu H, Weimer W A, Halls M D, Waldeck D H, Walker G C. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 9034 ~ 9035
- Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, Prato M. *Chem Rev*, 2006, 106: 1105 ~ 1136
- Sun Y P, Fu K F, Lin Y, Huang W J. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 1096 ~ 1104
- Niyogi S, Hamon M A, Hu H, Zhao B, Bhowmik P, Sen R. *Acc Chem Res*, 2002, 35: 1105 ~ 1113
- Sakellariou G, Priftis D, Baskaran D. *Chem Soc Rev*, 2013, 42(2): 677 ~ 704
- Chen G X, Miyauchi M, Shimizu H. *Appl Phys Lett*, 2008, 92: 203113
- Chen G X, Li Y J, Shimizu H. *Carbon*, 2007, 45: 2334 ~ 2340
- Chen G X, Kim H S, Park B H, Yoon J S. *Carbon*, 2006, 44: 3373 ~ 3375
- Sun J T, Zhao L Y, Hong C Y, Pan C Y. *Chem Commun*, 2011, 47: 10704 ~ 10706
- Kaper H, Grandjean A, Weidenthaler C, Schueth F, Goettmann F. *J Chem Eur*, 2012, 18: 4099 ~ 4106
- Sarkar S, Bekyarova E, Niyogi S, Haddon R C. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 3324 ~ 3327
- Munirasu S, Albuernie J, Boschetti-de-Fierro A, Abetz V. *Macromol Rapid Commun*, 2010, 31: 574 ~ 579
- Lu X, Tian F, Wang N Q, Zhang Q N. *Org Lett*, 2002, 4: 4313 ~ 4315
- Fu F, Teo Y C, and Peng T. *Organic Letters*, 2006, 26: 5999 ~ 6001
- Nageshwar D, Khupse, and Anil K. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 10211 ~ 10217
- Shraeddha T, Anil K. *J Phys Chem A*, 2012, 116: 1191 ~ 1198
- Kong H, Gao C, Yan D Y. *Macromolecules*, 2004, 37: 4022 ~ 4030
- Liu Y L, Chen W H. *Macromolecules*, 2007, 40: 8881 ~ 8886
- Liu Y L, Fangchiang M H. *J Mater Chem*, 2009, 19: 3643 ~ 3647
- Yang C, Lin Y, Nan C W. *Carbon*, 2009, 47: 1096 ~ 1101
- Xu Y H, Li Q F, Sun D, Zhang W J, Chen G X. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 13648 ~ 13654
- Chang C M, Liu Y L. *Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 2204 ~ 2208
- Engel T, Kickelbick G. *Chem Mater*, 2012, 25: 149 ~ 157

Coating Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane onto Multi-walled Carbon Nanotubes by Diels-alder Reaction

Wen-jing Zhang, Jia-li Qu, Qi-fang Li*, Guang-xin Chen*

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

Abstract In order to avoid the corrosion, pollution, and the serious break of carbon nanotubes (CNTs), Diels-Alder (DA) [4 + 2] cycloadditions on the sp^2 carbons of CNTs are used for the introduction of functional groups that allow the attachment of potential initiator moieties of ATRP. The multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) based initiator of ATRP was synthesized by using a DA reaction between MWNTs and furfuryl-2-bromoisobutyrate obtained *via* esterification reaction. The MWNTs-initiator (MWNTs-Br) with controlled grafted content by changing the conditions of the DA reaction was used to initiate the polymerization of acrylate-POSS on the MWNT surface. The thickness of acrylate-POSS coated onto MWNTs can be changed by controlling the grafted degree of MWNTs-Br. Finally, a core-shell structure with MWNT at the center was obtained successfully and the thickness of shell can be adjusted from about 5, 10, to 15 nm through choosing different initiators. The multifunctional molecules coated MWNTs have better compatibility with other polymer matrix and it provides a potential application for the preparation of composite materials based on CNT chemistry.

Keywords Carbon nanotubes, Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS), Diels-Alder reaction, ATRP reaction

* Corresponding authors: Qi-fang Li, E-mail: qflee@mail.buct.edu.cn

Guang-xin Chen, E-mail: gxchen@mail.buct.edu.cn