

碳纳米球/聚乙烯复合物的制备与表征^{*}

郭江平¹ 余滕山¹ 王 静¹ 周 阳¹ 刘 智¹ 李凤娇¹ 义建军² 黄启谷^{1**}
刘云芳^{1**} 杨万泰¹

(¹ 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室 碳纤维及功能高分子教育部重点实验室 北京 100029)

(² 中国石油石油化工研究院合成树脂重点实验室 北京 100083)

摘 要 以碳纳米球为载体,经格氏试剂处理后,与 TiCl_4 反应制成负载型 Ziegler-Natta 催化剂,在 AlEt_3 存在下,催化乙烯聚合,原位制备聚乙烯(PE)/碳纳米球(CSs)复合物,催化剂活性达 $5.7 \times 10^6 \text{ gPE}/(\text{molTi} \cdot \text{h})$,聚乙烯分子量为 4.9×10^5 . HRTEM 和 SEM 结果表明,常压聚合条件下聚乙烯/CSs 复合物为核-壳结构,颗粒呈圆形,直径约为 $1 \mu\text{m}$ 左右,复合物颗粒中包含碳纳米球. 介电分析结果表明,由于碳纳米球的引入,复合物的介电性能相较于普通聚乙烯有明显的提高,从而提高了聚乙烯的抗静电性能,且介电常数和介电损耗都随着聚合时间的延长而降低. 此外,采用 WAXD, DSC 和 TGA 表征了 PE/CSs 复合物的结晶性能和热性能,结果表明聚乙烯/CSs 复合物具有好的结晶性能和热稳定性性能.

关键词 碳纳米球,负载型 Ziegler-Natta 催化剂,聚乙烯/碳纳米球复合物,核-壳结构

1985 年 Smalley 采用激光法制得了富勒烯^[1],1991 年日本电镜专家 Iijima 在 C_{60} 的制备装置中发现了碳纳米管^[2],自此,新型碳材料得到了迅猛发展. 碳纳米球(CSs)是继富勒烯和碳纳米管之后的新型纳米碳材料,由于其具有球形结构、物理化学性质稳定、比表面积大、多孔结构、优异的电磁性能和良好的生物相容性,在锂离子电池负极材料、催化剂载体、复合材料增强体、药物包裹等方面具有潜在的应用价值^[3],有望成为高科技领域的先进材料,因此引起了各国研究人员的重视.

目前,碳纳米球已成功应用于锂离子电池的负极材料. Wang 等^[4]用水热法制备了微孔结构的碳硬球(HCS)并用于锂离子电池的负极材料,发现其可逆电容达到 $430 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$,且循环性能良好. 另外,研究表明,在 HCS 表面负载 SnSb 合金微粒,可防止合金粒子在充放电过程中发生团聚,循环性能和可逆电容量都得到提高. Fu 等^[5]制备了核壳结构的 TiO_2/C 复合纳米粒子用于锂离子电池负极材料,碳纳米粒子表面的 TiO_2 可抑制核纳米粒子在充放电过程中发生团聚,且

锂离子的扩散系数及循环特性得到显著提高. 由于碳纳米球优异的导电性能及物化稳定性,常用作甲醇燃料电池的催化剂载体^[6-8],Chai 等^[8]用中空多孔碳球作为 $\text{Pt}_{50}-\text{Ru}_{50}$ 催化剂的载体用于甲醇燃料电池,结果表明,该负载催化剂催化甲醇氧化分解的活性比通常用的 E-TEK 的活性高出 80%,说明中空多孔碳球是甲醇燃料电池电极催化剂的优良载体. 此外,碳纳米球还可用于酶和蛋白质的缓释剂^[9]、生物包装材料^[10]、核磁共振成像、数据存储^[11]等. 目前关于催化剂负载一步法制取聚乙烯/CSs 复合物的研究鲜见文献报道,本工作将碳纳米球作载体,制备了负载型 Ziegler-Natta 催化剂,催化乙烯聚合,得到聚乙烯/CSs 复合物. 鉴于碳纳米球的导电性,碳纳米球的引入使聚乙烯/CSs 复合物有望应用于导电材料或抗静电材料. 基于该观点,我们用一步法合成了聚乙烯/CSs 复合物,并用 HRTEM 确定了复合物的核壳结构,用阻抗分析仪测定其介电性能,此外,还用 TGA, WAXD, DSC 表征了复合物的热性能及结晶性能.

* 2013-10-09 收稿,2013-12-01 修稿;国家自然科学基金(基金号 21174011)和中石油创新基金(基金号 2011D-5006-0502)资助项目.

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

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13354

1 实验部分

1.1 主要试剂

22 wt% 的 CH_3MgCl 四氢呋喃溶液及 1.0 mol/L 的 AlEt_3 正己烷溶液购自 Acros 公司;碳纳米球采用竖式炉高温裂解法制;无水乙醇,盐酸,四氯化钛及正己烷购自北京化工厂;正己烷在使用前在常压下用金属钠回流 48 h, 现蒸现用;乙烯(聚合级)购自北京光明化工厂,直接使用。

1.2 表征方法

元素分析采用 Perkin-Elmer 2400 微量分析仪,用定量氧燃烧法,以热导池作检测器;催化剂中的 Ti 含量测定采用岛津 ICPS-5000 型电感耦合等离子体发射光谱仪,将 10 mg 样品用氢氟酸和硝酸的混合溶液完全溶解后用蒸馏水定容至 250 mL 容量瓶中,标准液购自北京计量科学院;重均分子量和分子量分布采用 PL-GPC200(用标准聚乙烯作为参比,1,2,4-三氯苯作为溶剂,150 °C 下测试);WAXD 采用日本理光 D/MAX-3A X 射线衍射仪测定,2 θ 角扫描范围从 5°到 40°,波长 1.54×10^{-10} m;DSC 测试采用 PA5000-DSC 在氮气气氛下测定,升温降温速率均为 10 K/min;介电性能采用美国安捷伦 4294A 阻抗分析仪,测试频率从 100 Hz 到 10 MHz;聚乙烯/CSs 复合物微观结构采用 JEM2011 型高分辨透射电镜进行表征;聚乙烯/CSs 复合物颗粒形态采用日本岛津 SUPRA 55/55VP 场发射扫描电镜进行表征;TGA 采用 STA449C 热分析仪测试,升温速度为 20 K/min,氮气气氛。

1.3 碳纳米球负载催化剂的制备

称取 0.25 g 经过酸处理的碳纳米球于干燥除氧的高纯氮气保护的 250 mL Schlenk 瓶中,加入正己烷 80 mL,在搅拌下加入 3.5 mL (0.01 mol) 甲基氯化镁,室温反应 2 h 后过滤,用正己烷洗涤两次(2 $\times$ 40 mL)除去残余的格氏试剂。再加入 50 mL 正己烷,0 °C 下滴加 4.5 mL TiCl_4 ,反应 1 h 后,升温至 60 °C 反应 2 h。反应结束后过滤,滤渣用 100 mL 正己烷在 50 °C 下洗涤 3 次,真空干燥 2 h 后得到黑色固体粉末 0.68 g。

1.4 聚乙烯/CSs 复合物的制备

称取 10 mg 碳纳米球负载的 Ziegler-Natta 催化剂于 300 mL 玻璃反应瓶中,加入正己烷 100 mL 及适量的助催化剂 AlEt_3 (Al/Ti 摩尔比为

350),升温至 70 °C,充乙烯气体至压力为 0.2 MPa,反应 1 h,用含 HCl 10% 的乙醇溶液终止反应,再用蒸馏水洗涤,真空干燥至恒重。

向 300 mL 玻璃反应瓶中加入正己烷 100 mL 及适量的助催化剂 AlEt_3 ,室温下通入乙烯,搅拌使乙烯溶于正己烷中。称取计算量的碳纳米球负载的 Ziegler-Natta 催化剂加入到该体系中(Al/Ti 摩尔比为 350),保持反应瓶内乙烯压力为 2660 Pa,升温至 70 °C,反应预定时间,用含 HCl 10% 的乙醇溶液终止反应,再用蒸馏水洗涤,真空干燥至恒重。本文对由此得到的聚乙烯/CSs 复合物作了较详细的表征。

2 结果与讨论

2.1 碳纳米球负载的 Ziegler-Natta 催化剂的制备

碳纳米球采用有机化合物高温热解生成,并进一步通过浓硝酸处理,在表面分散着 OH 和 —COOH 基团^[12],从而容易被杂原子进行表面修饰,这使催化剂活性组分负载在碳纳米球表面成为可能。首先,将碳纳米球用格氏试剂(CH_3MgCl)预处理,然后加入过量的 TiCl_4 ,制备碳纳米球负载的 Ziegler-Natta 催化剂。由于碳纳米球表面存在功能性基团,格氏试剂处理后,由含氧基团派生出了 —O—Mg—Cl 键^[13-16]。碳球负载的 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合制备了聚乙烯/CSs 复合物。其制备过程见图 1。

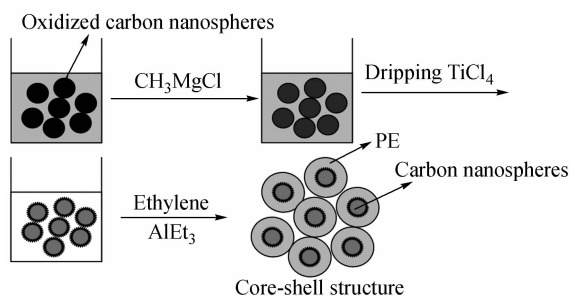


Fig. 1 Schematic illustration of the synthetic procedure for supported Ziegler-Natta catalyst and PE/CSs composites

2.2 碳纳米球负载催化剂与传统 Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合的比较

如表 1 所示,与 MgCl_2 负载的催化剂相比,碳纳米球负载的催化剂中活性组分 Ti 的负载量与其相当。这表明碳纳米球也是一种有效的烯烃聚合催化剂载体。聚合结果表明,碳纳米球负载的催化剂催化乙烯聚合的活性高于 MgCl_2 负载的

催化剂,这与催化剂的粒子大小有关,前者为纳米级,后者为微米级,因此前者具有较大的比表面积,使活性中心能在表面更好地分布和暴露,更有效地催化乙烯聚合,从而提高了催化活性.碳纳米球负载的催化剂催化乙烯聚合所得聚乙烯的重均分子量较低,并且聚乙烯的分子量分布也

较宽.这可能是由于碳纳米球存在多种功能基团,例如羟基、羧基等,与格氏试剂及 TiCl_4 反应后,各官能团之间的电子效应不同,产生了不同催化性能的活性中心,导致聚乙烯的分子量较低和分子量分布较宽.

Table 1 Results for ethylene polymerization using different catalyst systems

Process	Ti (wt%)	$A^a \times 10^{-6}$	$M_w^b \times 10^{-3}$	MWD ^c	X^d (%)
TiCl ₄ /MgCl ₂	4.2	5.0	520	7.3	78.3
TiCl ₄ /CSs	4.3	5.7	490	9.8	68.7

Catalyst preparation conditions; the $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ catalyst was prepared according to our previous method^[17]; ethylene polymerization conditions: catalyst, 10 mg; ethylene pressure, 0.25 MPa; temperature 70 ℃; time, 1 h; solvent, hexane 100 mL; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 350:1$

^a the catalytic activity, gPE/(molTi·h); ^b Weight average molecular weight of the polymer determined by GPC; ^c Molecular weight distribution determined by GPC; ^d The degree of crystallinity of the polymer calculated according to the literature^[18]

表 2 为低压下乙烯在不同聚合时间的结果.从表 2 的结果可以看出,由于乙烯压力减小,碳纳米球负载的催化剂催化活性较表 1 的结果有明显降低,说明乙烯压力对聚合活性有较大影响.此外,由于乙烯压力减小,聚乙烯的分子量降低,而分子量分布没有明显变化.

Table 2 Ethylene polymerization catalyzed by TiCl_4/CSs under different polymerization time

Time (min)	$A^a \times 10^{-4}$	$M_w^b \times 10^{-3}$	MWD ^c	X^d (%)	T_m (℃)
5	3.13	243	8.8	64.3	133.8
20	1.88	271	9.1	64.2	134.4
60	1.95	288	9.7	64.7	134.5

Ethylene polymerization conditions; ethylene pressure, 2660 Pa; temperature 70 ℃; solvent, hexane 100 mL; $n(\text{Al})/n(\text{Ti}) = 350:1$

^a Catalytic activity, gPE/(molTi·h); ^b Weight average molecular weight of the polymer determined by GPC; ^c Molecular weight distribution determined by GPC; ^d The degree of crystallinity of the polymer calculated according to literature^[18]

2.3 碳纳米球及聚乙烯/CSs 复合物的形态表征

碳纳米球的 TEM 图如图 2 (a) 所示. 由图 2 (a) 可知, 碳纳米球呈球形, 粒子直径在 180 nm 左右. 用该碳纳米球作为载体制成 Ziegler-Natta 催化剂后, 催化乙烯聚合制备聚乙烯/CSs 复合物. 由于聚乙烯包覆碳纳米球的厚度随聚合时间的增加而加大, 所以只有在聚合时间为 5 min 时才能看到明显的核壳结构, 其 HRTEM 图如图 2 (b) 所示, 由图 2 (b) 可以看出聚乙烯/CSs 复合物以碳纳米球为中心, 周围包覆了一层聚乙烯, 形成核壳结构. 图 2 (c) 是聚乙烯/CSs 复合物聚合 1 h 的 SEM 照片, 由图 2 (c) 可知, 复合物颗粒呈球形, 且直径在 1~2 μm 左右. 说明活性中心在碳纳米球表面均匀分布, 催化乙烯聚合时使聚乙烯能较均匀地分布在碳球周围, 形成球形颗粒. 每一复合物颗粒中都包含有碳纳米球, 使得碳纳米球在复合物中分布均匀、且不会团聚. 聚乙烯与碳纳米球之间的相容性得到改善.

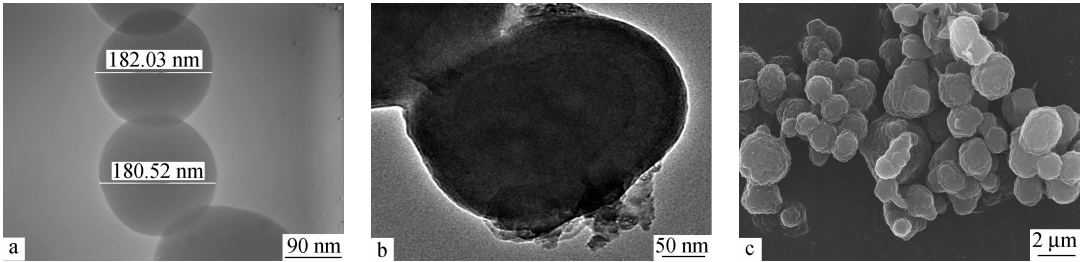


Fig. 2 HRTEM and SEM photographs of carbon nanospheres carrier and PE/CSs composites: (a) carbon nanosphere carrier, (b) core-shell PE/CSs composites (polymerization time: 5 min) and (c) polymer particles (polymerization time: 1 h)

2.4 聚乙烯/CSs 复合物的介电性能

聚乙烯/CSs 复合物在不同聚合时间的介电性能如图 3 所示。当测试频率从 1 kHz 变到 1 MHz 时,共聚物的介电常数和介电损耗都是相对独立的。在相同的频率范围内,普通聚乙烯的介电常数和介电损耗分别为 2.21 F 和 0.94 mU。从图 3(a)可以看出,聚乙烯/CSs 复合物的介电常数要比聚乙烯的高出很多,随着聚合时间的增加,介电常数从 2.57 F 减小至 2.34 F;聚乙烯/CSs 复合物的介电损耗也服从该规律。这是由于聚合时间越长,复合物的壳也就越厚,因此随着聚合时间的延长,碳纳米球的相对含量就会降

低,如图 3(b)。一般来说,当复合物中的填充物的体积分数达到渗滤阈值时,复合物的介电常数会突增,而且在渗滤阈值附近由于发生绝缘体-导电体的转变也会使介电损耗增加^[17-20]。然而在图 3(a),3(b)中曲线均没有出现突变,当聚合时间为 5 min 时,得到最大的介电常数值 2.57 F。这可能是由于该复合物的渗滤阈值比较高,再加上乙烯聚合反应的速率特别快,即使在反应起始时刻,因此很难得到碳纳米球体积含量高的复合物,这也是为什么没有得到介电常数非常高的复合物的原因。

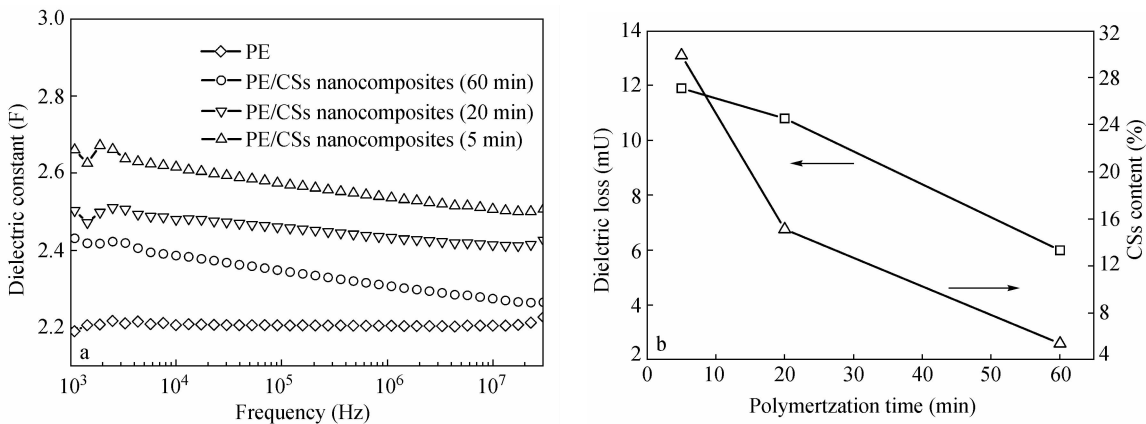


Fig. 3 Contrast of dielectric properties of the nanocomposites obtained under different polymerization time: (a) dielectric constant of PE and PE/CSs and (b) dielectric loss and CSs content of composites under different polymerization time

2.5 聚乙烯/CSs 复合物的结晶性能与热性能

采用 WAXD 探讨了聚乙烯/CSs 纳米复合物的结晶性能。根据图 4 可知,2 条曲线都有相似的衍射峰(21.5°和 23.9°),这是属于聚乙烯的结晶峰。该结果表明,聚乙烯/CSs 纳米复合物与普通聚乙烯相比,结晶性能没有改变。这可能是由于普通聚乙烯是由球形 MgCl₂ 负载的 Ziegler-Natta 催化剂催化得到的,而聚乙烯/CSs 纳米复合物也是聚乙烯在碳纳米球上生长形成的,因此聚乙烯分子都是以相同的方式包覆在球形载体上,两者的结晶性能没有区别。

图 5 是聚乙烯/CSs 纳米复合物与普通聚乙烯的 DSC 曲线。由图 5 可知,聚乙烯/CSs 复合物的熔融温度 T_m 没有明显改变。由熔化焓计算得出普通聚乙烯与聚乙烯/CSs 复合物的结晶度分别为 78.3% 和 64.7%,这可能是由于碳纳米球表面各官能团之间的电子效应不同,电效应的相互作用干扰了聚乙烯的结晶,导致聚乙烯/CSs

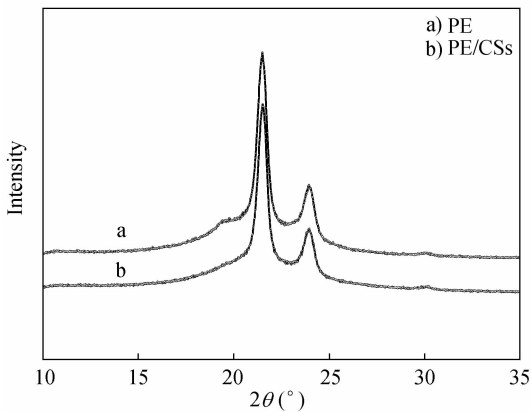


Fig. 4 WAXD patterns of normal polyethylene (a) and PE/CSs composites (b)

复合物的结晶度降低。

我们还考察了聚乙烯/CSs 复合物的热稳定性。图 6 为聚乙烯/CSs 复合物与普通聚乙烯的 TGA 曲线,可以看出,两者失重 5% 的温度都是 375 °C,表明碳纳米球的引入对聚乙烯的热降解

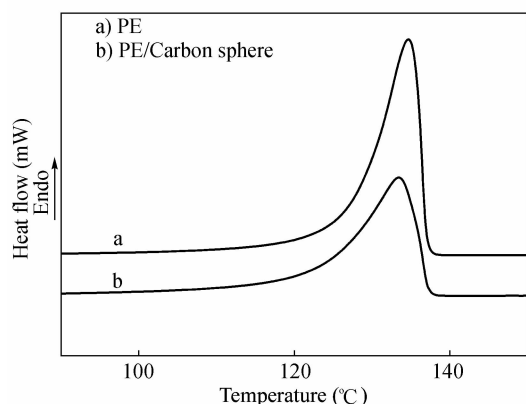


Fig. 5 DSC profiles of normal polyethylene and PE/CSs composites

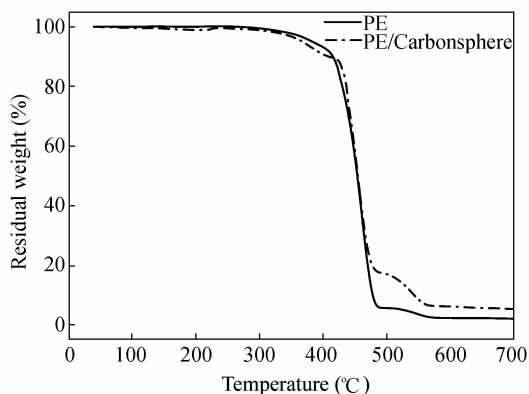


Fig. 6 TGA curves of normal polyethylene (a) and PE/CSs composites (b)

没有影响。然而,两者的完全分解温度(CDT)不一样,普通聚乙烯的CDT为490℃,而聚乙烯/CSs复合物的CDT大约在550℃。490~550℃之间应是其他催化剂杂质的热分解温度。聚乙烯/CSs复合物的残留量较高,这可能是由于载体碳纳米球的存在有可能促进聚乙烯裂解成碳,导致分解产生的灰分较多。

3 结论

采用碳纳米球负载 TiCl_4 制备的负载型

Ziegler-Natta 催化剂催化乙烯聚合,一步法合成了核壳结构的聚乙烯/CSs 复合物,这种方法改善了极性碳纳米球填充体和非极性聚乙烯基质之间的相容性,解决了碳纳米球在聚乙烯基质中的团聚现象。通过 HRTEM 和 SEM 表征可以看出聚乙烯/CSs 复合物为直径 1 μm 的球形颗粒,且为核壳结构。此外,聚乙烯/CSs 复合物的介电性能较普通聚乙烯好,在一定程度上改善聚乙烯的抗静电性能,但是结晶性能和热稳定性与普通聚乙烯相比无多大差别。

REFERENCES

- 1 Kroto H W, Heath J R, O'Brien S C, Curl R F, Smalley R E. *Nature*, 1985, 318: 162 ~ 163
- 2 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56 ~ 58
- 3 Zhu Hongwei (朱宏伟), Wu Dehai (吴德海), Xu Cailu (徐才录). *Carbon Nanotube (碳纳米管)*. Beijing (北京): China Machine Press (机械工业出版社), 2003. 4 ~ 8
- 4 Wang Q, Li H, Chen L Q, Huang X J. *Solid State Ionics*, 2002, 152: 43 ~ 50
- 5 Fu L J, Liu H, Zhang H P, Li C, Zhang T, Wu Y P, Holze R, Wu H Q. *Electrochem Commun*, 2006, 8: 1 ~ 4
- 6 Song Y Y, Li Y, Xia X H. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 201 ~ 205
- 7 Yang R Z, Qiu X P, Zhang H R, Li J Q, Zhu W T, Wang Z H X, Huang X J, Chen L Q. *Carbon*, 2005, 43: 11 ~ 16
- 8 Chai G S, Yoon S B, Kim J H, Yu J S. *Chem Commun*, 2004, 2766 ~ 2767
- 9 Donath E, Sukhorukov G B, Caruso F, Davis S A, Möhwald H. *Angew Chem Int Ed*, 1998, 37(16): 2201 ~ 2205
- 10 Iqbal G, Antonio B. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 8587 ~ 8598
- 11 McHenry M E, Majetich S A, Kirkpatrick E M. *Mater Sci Eng*, 1995, (A204): 19 ~ 24
- 12 Peeterbroeck S, Lepoittevin B, Pollet E, Benali S, Broekart C, Alexandre M, Bonduel D, Viville P, Lazzaroni R, Dubois P. *Polym Eng Sci*, 2006, 46(8): 1022 ~ 1030
- 13 Dong C X, Zhu S J, Mizuno M, Hashimoto M. *J Mater Sci Technol*, 2011, 27(7): 659 ~ 667
- 14 Jorio A, Pimenta M A, Souza Filho A G, Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. *New J Phys*, 2003, 5(1): 139. 1 ~ 139. 17
- 15 Priftis D, Petzetakis N, Sakellariou G, Pitsikalis M, Baskaran D, Hadjichristidis N. *Macromolecules*, 2009, 42(9): 3340 ~ 3346
- 16 Chen H R, Shi J L, Zhang W H, Ruan M L, Yan D S. *Chem Mater*, 2001, 13(3): 1035 ~ 1040
- 17 Kong Y, Yi J J, Dou X L, Liu W J, Huang Q G, Gao K J, Yang W T. *Polymer*, 2010, 51(17): 3859 ~ 3866
- 18 Song S J, Wu P Y, Ye M X, Feng J C, Yang Y L. *Polymer*, 2008, 49(12): 2964 ~ 2973
- 19 Shen Y, Lin Y H, Li M, Nan C W. *Adv Mater*, 2007, 19(10): 1418 ~ 1422

20 Shen Y, Lin Y H, Nan C W. Adv Func Mater, 2007, 17(14): 2405 ~ 2410

The Preparation and Characterization of Carbon Nanosphere/Polyethylene Composites

Jiang-ping Guo¹ Meng-shan Yu¹, Jing Wang¹, Yang Zhou¹, Zhi Liu¹, Feng-jiao Li¹, Jian-jun Yi²,
Qi-gu Huang^{1*}, Yun-fang Liu^{1*}, Wan-tai Yang¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Key Laboratory of Carbon Fiber and Functional Polymers,
Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

(² Laboratory for Synthetic Resin Research Institution of Petrochemical Technology,
China National Petroleum Corporation, Beijing 100083)

Abstract Carbon nanospheres (CSs) treated with Grignard reagent were used as carrier, which reacted with TiCl_4 to form supported Ziegler-Natta catalyst. In the presence of AlEt_3 , this catalyst catalyzed ethylene polymerization to obtain PE/CSs composites *in situ*. The catalytic activity for ethylene polymerization was up to $5.7 \times 10^6 \text{ gPE}/(\text{molTi} \cdot \text{h})$ and the weight average molecular weight of the obtained polymer was 4.9×10^5 . As characterized by TEM and SEM, the particles of obtained composites were spherical with diameters of about $1 \mu\text{m}$, furthermore, they featured a core-shell structure as expected. The dielectric analysis results indicated that compared with normal polyethylene, by the introduction of carbon nanospheres the PE/CSs composites dielectric properties experienced an obvious increase, which improved the anti-static function of PE. The dielectric result showed a slight decline of the dielectric constant of PE/CSs composites with increase of the polymerization time, and lower dielectric loss was also observed due to the decrease of CSs content in PE/CSs composites. Moreover, the crystalline properties and thermal stability of the PE/CSs composites were determined by WAXD, DSC and TGA. It turned out that PE/CSs composite possessed good crystalline properties and thermal stability.

Keywords Carbon nanospheres, Supported Ziegler-Natta catalyst, PE/Carbon nanosphere composite, Core-shell structure

* Corresponding authors: Qi-gu Huang, E-mail: huangqg@mail.buct.edu.cn;

Yun-fang Liu, E-mail: liuyunfang@mail.buct.edu.cn