

HBPE-*b*-PMMA 嵌段共聚物的合成及其在甲苯中 非共价剥离石墨制备石墨烯溶液的研究*

程 飞 王海平 叶誉贤 梁静静 徐立新**

(浙江工业大学材料科学与工程学院 杭州 310014)

摘 要 首先利用功能化 α -二亚胺钨催化剂催化乙烯进行链“行走”配位聚合,获得含有 2-溴代异丁酰溴末端基团的超支化聚乙烯(HBPE-Br),然后以其为大分子引发剂引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行原子转移自由基聚合(ATRP),获得 HBPE-*b*-PMMA 嵌段共聚物,并对其在甲苯中非共价剥开天然石墨获得石墨烯甲苯溶液的能力进行了考察. 氢核磁共振($^1\text{H-NMR}$)和凝胶渗透色谱(GPC)分析证实,已将 PMMA 嵌段引入 HBPE 结构中;紫外-可见光谱(UV-Vis)分析表明,所得共聚物在甲苯中可有效剥开天然石墨获得稳定的石墨烯甲苯溶液,石墨烯浓度可高达 0.071 mg/mL;高分辨透射电镜(HRTEM)、原子力显微镜(AFM)和拉曼光谱分析共同表明:所获得的石墨烯结构完整、表面缺陷少,厚度为 2~4 层. 该方法所得石墨烯甲苯溶液可望在聚合物/石墨烯纳米复合材料领域获得应用.

关键词 超支化聚乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯, 嵌段共聚物, 石墨烯溶液, 甲苯, 非共价

石墨烯在能源、环境、生物医用、传感器件及聚合物改性等领域具有广阔的应用前景^[1~5],设法获得结构缺陷少、高浓度而稳定的石墨烯溶液,是实现上述应用的基本途径之一. 迄今,石墨氧化还原法是制备石墨烯溶液的最常用思路之一,然而该方法所涉及的氧化过程易导致石墨烯 sp^2 杂化结构被破坏或扭曲,即使还原后仍难完全恢复,导致其导电性能显著下降;此外,该方法也存在耗时、环境污染重等不足^[6~8]. 针对上述不足,石墨烯溶液的其他制备方法已被陆续报道. 其一是利用特殊溶剂在超声辅助下直接剥开石墨获得石墨烯溶液^[7, 9, 10],尽管工艺简单,然而所适用的溶剂种类有限,同时存在沸点高、价格贵、毒性大的缺陷. 其二是利用表面活性剂借助超声剥开石墨获得石墨烯溶液^[11~13],虽具有环境友好的优点,但是仅适用于水性体系. 其三是利用各类功能化合物^[14~16]或聚合物^[17~19]与石墨烯表面形成非共价相互作用,通过剥离各类石墨获得石墨烯溶液,尽管所得石墨烯质量较高,但所采用的功能化合物或聚合物的合成常涉及复杂的工艺路线或需

预先合成的特殊单体.

借助烯烃聚合后过渡金属催化剂 α -二亚胺钨独特的链“行走”聚合机理,可在温和条件下以一步法工艺合成超支化聚乙烯(HBPE),与其他超支化/树枝状聚合物合成相比,具有合成工艺简单的优点^[20,21]. 本课题组已在前期研究中发现,利用 HBPE 在低沸点有机溶剂中借助超声可有效剥开天然石墨获得高浓度稳定的石墨烯溶液,这是由于 HBPE 结构中大量存在的支链末端易于与石墨烯表面形成稳固的 $\text{CH}-\pi$ 作用所致^[22]. 尽管利用该方法可方便地获得高浓度的石墨烯有机溶液,然而研究发现,上述作用仅限于四氢呋喃(THF)和氯仿体系,而不适用于甲苯这一重要的有机溶剂. 设法获得高浓度的石墨烯甲苯溶液,对于石墨烯的各类研究或应用的实施具有重要的意义. 基于上述研究基础和背景,本研究首先在 HBPE 结构中引入聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)嵌段,获得 HBPE-*b*-PMMA 嵌段共聚物,在对其结构进行表征的基础上,对其在甲苯中非共价法制备石墨烯的能力进行了考察.

* 2013-12-10 收稿,2014-01-20 修稿;国家自然科学基金(基金号 21074117)和浙江省科技厅创新团队(项目号 2011R09004-04)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: gcsxlx@zjut.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13442

1 实验部分

1.1 原料及仪器

含溴 α -二亚胺钯催化剂 (Pd-Br, 结构式见图 1, 参照文献 [23] 方法合成)、天然鳞片状石墨 (Aldrich, 产品号 332461)、聚合级乙烯 (杭州今工气体有限公司, 使用前除氧除湿处理)、甲基丙烯酸甲酯 (MMA, AR, 阿拉丁试剂, 使用前减压精馏处理)、五甲基二乙烯三胺 (PMDETA, AR, 东京化学工业株式会社)、溴化铜 (AR, Acros Organics)、溴化亚铜 (AR, Strem Chemicals)、THF (AR, 华东医药股份有限公司)、氯苯 (AR, 江苏永华精细化学品有限公司, 使用前经氢化钙除湿处理)、甲苯 (AR, 杭州化学试剂有限公司, 使用前氢化钙除湿处理)、甲醇 (AR, 杭州化学试剂有限公司)、工业级 PMMA 树脂 (牌号 ACRYREX, 镇江奇美化工有限公司)。

氢核磁共振 ($^1\text{H-NMR}$) 谱图通过 500 MHz ANANCE III 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司) 获得; 聚合物分子量及分布在 1525 型凝胶渗透色谱仪 (美国 Waters 公司) 上于 30 $^{\circ}\text{C}$ 下进行测试, 流动相为 THF; 紫外-可见 (UV-Vis) 光谱分析通过 Lambda 750S 型光谱仪 (美国 Perkin Elmer 公司) 进行; 高分辨透射电镜 (HRTEM) 图片通过 300 kV Tecnai G2 F30 S-Twin 型透射电镜 (荷兰 FEI 公司) 仪获得; 原子力显微镜 (AFM) 分析在 Dimension Edge 型原子力显微镜 (德国 Bruker 公司) 上进行, 采用轻敲模式; 拉曼光谱分析在 Lab RAM HRUV800 型激光拉曼光谱仪 (法国 JOBIN YVON 公司) 上进行, 激发波长为 632.8 nm。

1.2 HBPE-*b*-PMMA 共聚物的合成

在乙烯保护下, 将 100 mL 无水级氯苯注入 150 mL 大小的 Schlenk 反应瓶内, 搅拌使之恒温于 15 $^{\circ}\text{C}$, 随后加入 0.20 mmol α -二亚胺钯催化剂 (Pd-Br, 溶于 10 mL 无水级氯苯), 在乙烯压力 0.1 MPa 和 15 $^{\circ}\text{C}$ 下持续搅拌聚合 4 h。聚合结束后, 将所得溶液倒入 200 mL 酸化甲醇 (1 wt%) 中, 使聚合产物析出。随后将产物溶解于 20 mL THF 中, 并以针头过滤膜 (平均孔径 0.22 μm , PTFE) 进行过滤, 所得滤液在大量甲醇中沉淀获得聚合产物。重复上述纯化步骤 3 次, 所得产物经 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 24 h 后获得含 2-溴代异丁酰溴末端基团的超支化聚乙烯 (HBPE-Br, 7.41 g)。

进一步在 100 mL Schlenk 反应瓶内, 依次加

入 2.0 g 所得的 HBPE-Br (含 3.32×10^{-5} mol 异丁酰溴基团)、15 mL 无水级甲苯、22.6 g 单体 MMA, 经液氮冷冻-抽真空-解冻技术除去所含氧气后, 通入氮气进行保护; 随后加入 0.12 g CuBr、0.02 g CuBr₂ 和 0.15 g PMDETA, 室温下预热 10 min 后于 80 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌聚合 12 h。聚合结束后, 所得产物倒入 200 mL 酸化甲醇 (1 wt%) 中使聚合终止。所得聚合物沉淀通过多次纯化步骤 (即在 THF 中溶解, 然后以甲醇沉淀) 进行纯化, 经 80 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 48 h 后获得纯化后的共聚物 (HBPE-*b*-PMMA, 3.5 g)。(上述聚合反应体系内各组份的初始摩尔浓度之比为: [HBPE-Br]: [MMA]: [CuBr]: [CuBr₂]: [PMDETA] = 1:6807:25:2.7:26.4)。

1.3 石墨烯样品的制备

1.3.1 含过量聚合物的石墨烯甲苯溶液

在 100 mL 柱状玻璃瓶内加入一定比例的天然石墨、聚合物和甲苯, 密封后置于超声池内 (KQ-250 V, 江苏昆山超声仪器有限公司, 超声功率 250 W), 于室温下超声 48 h。结束后, 所得悬浮液在 4000 r/min 下离心 45 min, 收集上层离心液, 获得含过量聚合物的石墨烯甲苯溶液, 用于石墨烯浓度测试与比较。

1.3.2 石墨烯/聚合物复合薄膜

在 100 mL 柱状玻璃瓶内加入天然石墨 160 mg、HBPE-*b*-PMMA 共聚物 320 mg 和甲苯 80 mL, 按上述步骤制备获得石墨烯甲苯溶液约 70 mL。取其中 20 mL 涂覆于载玻片表面, 室温下经溶剂挥发后, 获得均匀的石墨烯/聚合物复合薄膜, 含有过量的聚合物, 用于随后的 Raman 光谱测试。

1.3.3 不含过量聚合物的石墨烯溶液

在 100 mL 柱状玻璃瓶内加入天然石墨 160 mg、共聚物 HBPE-*b*-PMMA 320 mg 和甲苯 80 mL, 室温下超声 48 h 获得石墨/石墨烯悬浮液; 随后进行真空抽滤 (Anodisc 47 氧化铝过滤膜, 平均孔径 20 nm), 并以 80 mL 甲苯进行淋洗, 所得过滤膜置于 80 mL 甲苯中于室温下再次超声 12 h, 经离心 (4000 r/min, 45 min) 后收集上层离心液, 获得不含过量聚合物的石墨烯甲苯溶液。取少量所得石墨烯溶液滴于 TEM 铜网 (含 230 目多孔碳支持膜, 中镜科仪产品) 表面, 经溶剂挥发后进行 HRTEM 测试。同时将云母片置于上述石墨烯溶液内, 取出后经溶剂挥发后直接进行 AFM 测试。

2 结果与讨论

2.1 HBPE-*b*-PMMA 共聚物的合成与表征

HBPE-*b*-PMMA 共聚物的合成路线如图 1 所示. 首先以功能化 α -二亚胺钯催化剂 (Pd-Br) 在 0.1 MPa/15 $^{\circ}\text{C}$ 下催化/引发乙烯进行配位聚合,

基于该催化剂独特的链“行走”聚合机理以一步法工艺获得含有 2-溴代异丁酰溴末端基团的超支化聚乙烯 HBPE-Br, 然后以其为大分子引发剂, 通过其末端的 2-溴代异丁酰溴基团在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下引发 MMA 聚合, 获得嵌段共聚物 HBPE-*b*-PMMA.

在催化剂 Pd-Br 催化/引发的乙烯配位聚合

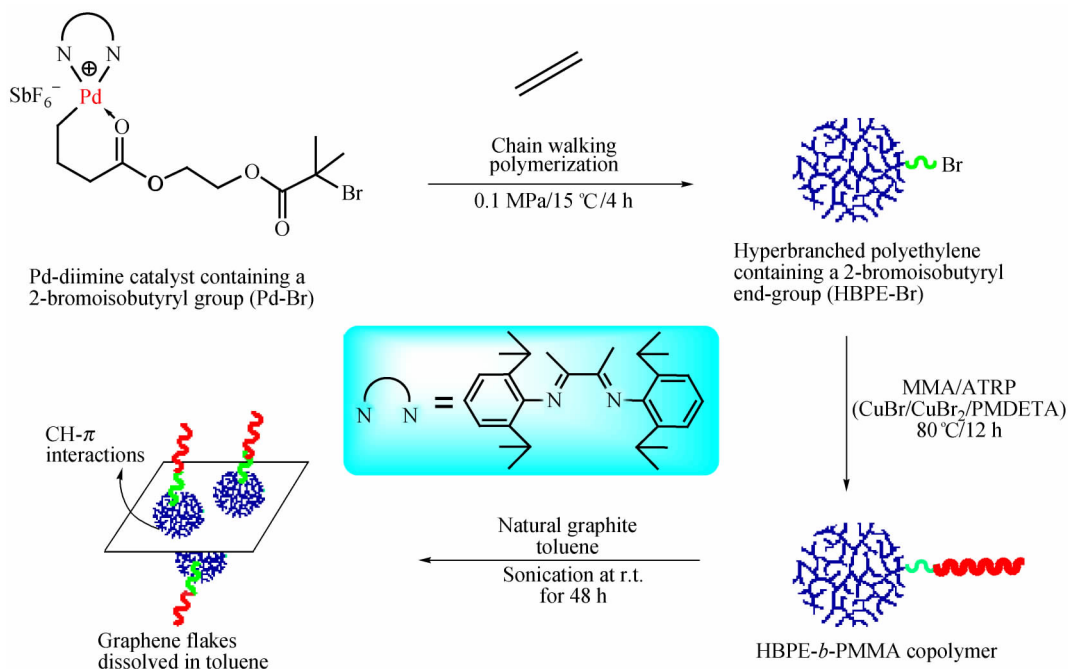


Fig. 1 Synthesis of HBPE-*b*-PMMA copolymer and noncovalent liquid-phase exfoliation of graphite with the HBPE-*b*-PMMA copolymer in toluene leading to stable graphene solutions

过程, 乙烯单体首先在该催化剂六元环结构中的 Pd-C 键之间插入, 导致 Pd—O 键解离, 从而形成末端含 2-溴代异丁酰溴基团的聚乙烯增长链, 随着乙烯单体的连续插入, 导致聚乙烯链增长, 同时由于异构化重排, 使活性中心沿聚合物链各部位随意“行走”, 最终获得具有超支化链形态同时含有 2-溴代异丁酰溴末端基团的超支化聚乙烯 HBPE-Br^[21,23]. 由于上述链“行走”聚合和乙烯插入增长是一对竞争反应, 因此较高的温度和较低的乙烯压力将有利于形成超支化聚合物链形态^[20]. 然而, 较高的聚合温度下由于存在显著的链转移反应, 导致难以获得窄分布聚合物^[21]. 基于此, 在本研究中, 采用较低的乙烯压力 (0.1 MPa) 和中等聚合温度 (15 $^{\circ}\text{C}$) 作为乙烯聚合的条件, 以期获得具有较窄分子量分布范围的大分子引发剂.

所合成的 HBPE-*b*-PMMA 共聚物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图如图 2 所示. 为了比较, 大分子引发剂 HBPE-Br 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图也给出于图 2 中. 在 HBPE-Br

的谱图 (图 2(A)) 中, 谱峰 b, c, d, e 与 2-溴代异丁酰溴结构中各位置上的氢原子对应, 同时谱峰 a 对应于酯基邻位的亚甲基氢, 上述各谱峰积分比例与 2-溴代异丁酰溴结构式比例较好地吻合, 证实所合成的大分子引发剂结构中含有 2-溴代异丁酰溴末端基团, 且两者通过酯基相连. 此外, 上述谱图中 $\delta = 0.88, 1.21$ 和 1.25 处谱峰分别与聚乙烯结构单元中的甲基、次甲基和亚甲基氢对应, 根据上述谱峰的积分比例, 可计算得该大分子引发剂的支链密度为 92 branches/1000C, 表明其具有高度支化结构, 这是由于乙烯聚合过程发生了显著的链“行走”所致. 根据文献 [24] 报道, 在聚合条件 0.1 MPa/15 $^{\circ}\text{C}$ 下所得聚乙烯具有近似球形的超支化聚合物链形态. 假定所有大分子引发剂末端均含有 2-溴代异丁酰溴基团, 可推算得上述大分子引发剂的数均分子量为 6.03×10^4 , 其中 2-溴代异丁酰溴端基比例为 1.66×10^{-5} mol/g 聚合物. 图 2(B) 对应于 HBPE-*b*-PMMA 共聚物, 图中谱峰 C、B、D 与 PMMA 结构单元中各氢原子对应, 同时酯基邻位氢

所对应的谱峰 A 也存在于图中,证实已在大分子引发剂末端成功引入 PMMA 嵌段. 根据各特征谱峰积分比例进行计算,可得共聚物数均分子量为

1.54×10^5 , 其中 MMA 结构单元的比例为 30.6 mol%. 上述分析结果总结于表 1.

图 3 进一步比较了大分子引发剂 HBPE-Br

Table 1 Characterization results of HBPE-Br and HBPE-*b*-PMMA copolymer obtained *via* ¹H-NMR and GPC analysis

Sample	$M_{n, GPC}^a \times 10^{-3}$	PDI ^a	$M_{n, NMR}^b \times 10^{-3}$	Br concentration ^b (mol/g)	MMA ^c (mol%)	Branch density ^d (1000C)
HBPE-Br	40.7	1.29	60.3	1.66×10^{-5}	—	92
HBPE- <i>b</i> -PMMA	68.5	2.30	153.9	—	30.6	92

^aNumber-averaged molecular weight (M_n) and polydispersity index (PDI) determined *via* GPC *versus* polystyrene standards; ^b Number-averaged molecular weight (M_n) and Br concentration obtained *via* ¹H-NMR spectroscopy based on end-group analysis; ^cProportion of MMA structural units in copolymer obtained *via* ¹H-NMR spectroscopy; ^dTotal branching number per 1000 carbon atoms obtained *via* ¹H-NMR spectroscopy

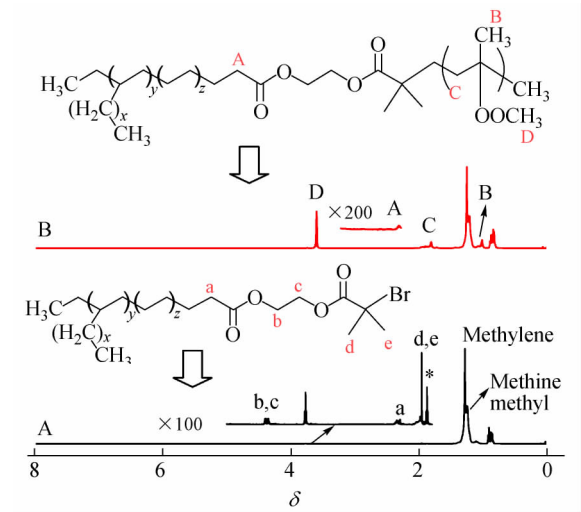


Fig. 2 ¹H-NMR spectra for HBPE-Br (A) and HBPE-*b*-PMMA copolymer (B)

和共聚物 HBPE-*b*-PMMA 的 GPC 流出曲线. 如图中显示,样品 HBPE-Br 的 GPC 曲线呈较窄的单峰形状,以聚苯乙烯(PS)为标样,测得其分子量分布指数为 1.29,表明该聚合物样品具有较窄的分子量分布范围. 与大分子引发剂 HBPE-Br 相比,HBPE-*b*-PMMA 共聚物的 GPC 曲线明显向高分子量方向移动,其相对数均分子量由 4.07×10^4 显著增加至 6.85×10^4 ,再次证实 PMMA 嵌段已引入 HBPE 结构中. 此外,与 HBPE-Br 相比,共聚物 HBPE-*b*-PMMA 的分子量分布显著变宽(PDI = 2.30),其 GPC 流出峰中存在一定比例的低分子量聚合物,这可能是由于在乙烯聚合阶段存在链转移或终止反应^[24],导致部分聚合物不含 2-溴代异丁酰溴引发基团,从而在后续聚合阶段导致部分无活性聚合物链存在所致.

2.2 石墨烯甲苯溶液的制备及石墨烯浓度表征

为考察 HBPE-*b*-PMMA 共聚物在甲苯中非共

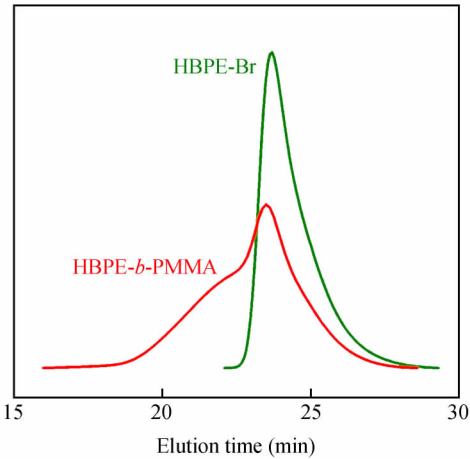


Fig. 3 GPC elution traces for HBPE-Br and HBPE-*b*-PMMA copolymer

价剥开天然石墨获得石墨烯溶液的能力,首先比较了 HBPE、工业级 PMMA 和上述共聚物在甲苯中剥开天然石墨的能力. 样品 HBPE 由乙腈基 α -二亚胺钨催化剂在 0.1 MPa/35℃ 下催化链“行走”乙烯聚合获得,该聚合物完全由乙烯结构单元构成,具有近似球状超支化链形态,有关其合成细节及结构表征结果请参见我们的前期研究论文^[22]. 上述 3 个聚合物样品所对应的超声试验在同等条件下进行:初始组成均为 20 mg 石墨/40 mg 聚合物/10 mL 溶剂,室温下超声分散 48 h 后在低速下(4000 r/min)离心分离 45 min,收集上层离心液获得各自对应的石墨烯溶液. 如图 4(a)附图所示,由 HBPE 和 PMMA 所获得的石墨烯溶液均呈透明状,表明这 2 种聚合物在甲苯中对石墨的剥开能力很弱;而由共聚物所得溶液则呈稳定的深黑颜色,初步表明该共聚物在甲苯中可有效地剥开天然石墨获得稳定的石墨烯溶液.

为定量地表征上述共聚物所得甲苯溶液中的石墨烯浓度,对其进行了 UV-Vis 光谱分析,所得

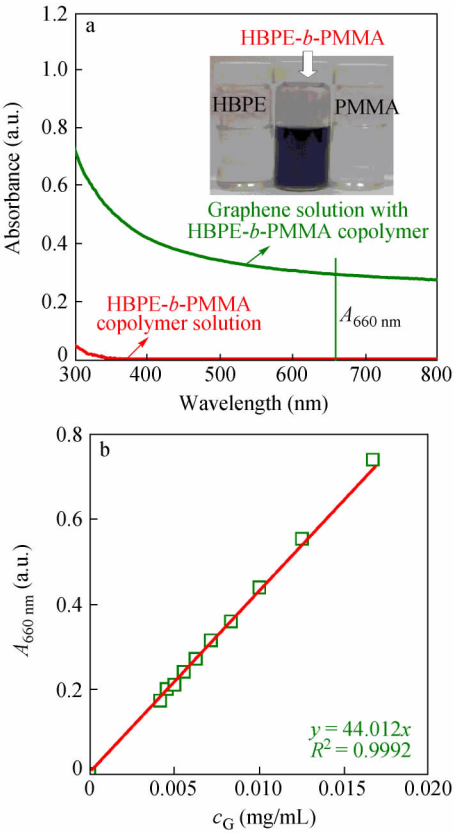


Fig. 4 (a) UV-Vis absorbance spectra for graphene solution in toluene with HBPE-*b*-PMMA copolymer and the copolymer solution in toluene as a controlled sample (In both samples, the polymer concentration is 0.67 mg/mL; Inset: photos of graphene solutions obtained with HBPE, HBPE-*b*-PMMA and PMMA, respectively, in toluene at a fixed functionalization composition of 20 mg graphite/40 mg polymer/10 mL solvent); (b) UV absorbance at 660 nm ($A_{660\text{ nm}}$) as a function of graphene concentration (c_G) for determining the extinction coefficient of graphene in toluene

紫外吸收光谱谱图如图 4(a) 所示;为比较,具有相同聚合物浓度的纯共聚物甲苯溶液的谱图也显示于图中.如图 4(a) 显示,该共聚物在 300 ~ 800 nm 范围没有任何紫外吸收,而与之对应的石墨烯溶液的紫外吸光度在上述范围内有了整体提高,其谱图形状与由 HBPE 在 THF 和氯仿中所得石墨烯的紫外吸收谱图相似^[22].上述结果表明,所得石墨烯甲苯溶液在所测范围内的紫外吸收完全由石墨烯引起,因此,基于紫外吸光度根据 Lambert-Beer 定律($A = \epsilon bc$)可定量测定石墨烯浓度.为了测定石墨烯在甲苯中的紫外吸收系数,首先以共聚物 HBPE-*b*-PMMA 在同样初始组成和工艺条件下制备获得体积放大的石墨烯甲苯溶液(约 70 mL),通过 TGA 测得其中石墨烯浓度为

(0.050 ± 0.0012) mg/mL;然后通过甲苯稀释获得一系列具有不同石墨烯浓度的甲苯溶液,分别测得 660 nm 处的紫外吸光度($A_{660\text{ nm}}$),图 4(b) 给出了各稀释溶液的石墨烯浓度(c_G)与 $A_{660\text{ nm}}$ 的变化关系.图 4(b) 中表明,上述体系中石墨烯的紫外吸光度随石墨烯浓度线性增加,由曲线斜率测得石墨烯在 660 nm 处的紫外吸收系数为 44.01 mL/mg/cm,该结果与由 HBPE 所得石墨烯在 THF(42.3 mL/mg/cm)和氯仿(45.4 mL/mg/cm)中的紫外吸收系数^[22]基本接近.

为进一步考察共聚物 HBPE-*b*-PMMA 在甲苯中剥开石墨获得石墨烯溶液的能力,在一系列不同的聚合物/石墨初始质量比下,通过同样的制备工艺获得了一系列石墨烯甲苯溶液,并通过 UV-Vis 测试基于 Lambert-Beer 定律对石墨烯浓度进行了表征,考察了聚合物投料浓度对所得石墨烯浓度的影响.如图 5 所示,随聚合物投料比例增加,所得石墨烯浓度总体上逐步提高,然而当聚合物/石墨投料比例增加至 0.5 以后,石墨烯浓度的提高变得不再明显.对应于聚合物/石墨投料比为 2,所得石墨烯浓度可高达(0.071 ± 0.004) mg/mL,即便对应于较低的聚合物投料比例如 0.5 时,所得石墨烯溶液浓度仍高达(0.058 ± 0.007) mg/mL.上述结果表明利用所合成的共聚物在甲苯中可有效剥开天然石墨获得高浓度稳定的石墨烯溶液,同时通过改变聚合物投料比例,可对石墨烯浓度进行调节.

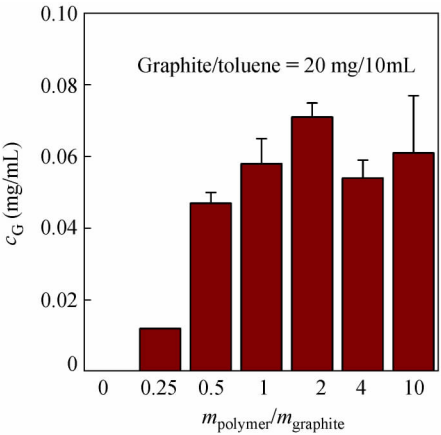


Fig. 5 Concentrations of graphene obtained with HBPE-*b*-PMMA copolymer in toluene at different feed mass ratios of polymer to graphite with a fixed graphite feed concentration of 20 mg/10 mL

2.3 石墨烯结构表征

为考察由上述共聚物所得的石墨烯的结构特

征,分别通过 HRTEM 和 AFM 技术对所得石墨烯样品进行了分析.

图 6 代表性地给出了石墨烯样品的 HRTEM 和 AFM 结果,该样品由共聚物 HBPE-*b*-PMMA 在甲苯中制备获得,所采用的初始投料组成为 20 mg 石墨/40 mg 聚合物/10 mL 溶剂,所含的过量的聚合物已通过过滤洗涤得以去除. 其中,图 6 (a) 对应于该样品的 HRTEM 结果,图中显示该石墨烯样品呈光滑平整形貌,其横向尺寸约为 0.2 ~ 0.5 μm ,同时石墨烯片层呈电子透明状态,表明其厚度较薄;同时,图中白色方框标记的石墨烯的电子衍射花样对称规整,证实该石墨烯片层仍保持完整的晶格结构,图中 $\{2110\}$ 衍射环亮度比 $\{1100\}$ 更强,说明该石墨烯片层为双层结构^[9]. 图 6(b) 为该样品的 AFM 图片,图中显示该石墨烯样品中存在横向尺寸较大(5 ~ 15 μm) 的石墨烯片层,同时也存在数量较多的横向尺寸较小的石墨烯片层;高度分析曲线表明图中石墨烯片层的厚度为 4.17 nm,证实该石墨烯样品具有较低的层数.

在上述分析的基础上,进一步对所得石墨烯

样品进行了 Raman 光谱分析,结果如图 7 所示,为比较,剥离前天然石墨的 Raman 谱图也给出于图中. 为制备图中的石墨烯样品,首先利用共聚物 HBPE-*b*-PMMA 在甲苯中以初始组成 20 mg 石墨/40 mg 聚合物/10 mL 制得石墨烯甲苯溶液,然后通过溶液浇铸去除溶剂后获得石墨烯薄膜. 如图 7(a) 显示,两样品的 Raman 谱图谱峰特征基本一致,与石墨样品相比,石墨烯样品的 D 峰与 G 峰的强度比略有增加(从 0.28 至 0.40),源自于石墨被剥离成无序的石墨烯后所带来的边界效应^[22],表明所得石墨烯表面缺陷较少. 进一步,如图 7(b) 所示,与石墨样品相比,所得石墨烯薄膜样品的 2D 峰位置有明显偏移(从 2687 cm^{-1} 至 2652 cm^{-1}),同时峰形由不对称的双峰峰形变成较宽的对称单峰形状,间接证实所得石墨烯具有多层结构,且层数较低 (< 5 层)^[25]. 上述 HRTEM、AFM 和 Raman 分析结果表明,由共聚物 HBPE-*b*-PMMA 在甲苯中所得石墨烯为表面缺陷较少的低层数石墨烯(2 ~ 4 层).

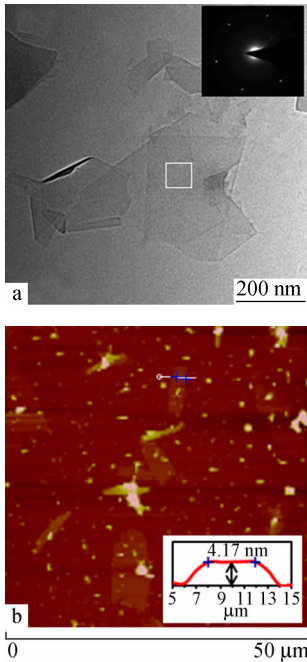


Fig. 6 High-resolution TEM (a) and wide-field AFM (b) images of graphene flakes obtained with HBPE-*b*-PMMA copolymer in toluene The free polymer has been removed; Inset in (a) is an electron diffraction pattern of the graphene flake marked with a white square; Inset in (b) is the high profile for the graphene flake.

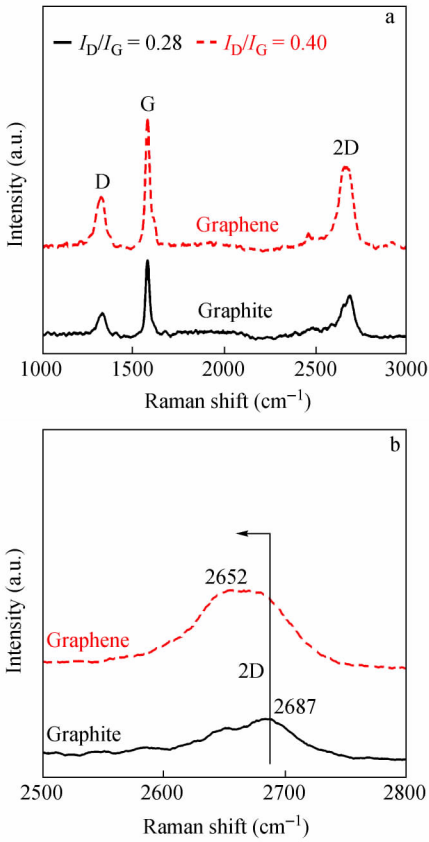


Fig. 7 (a) Raman spectra of a graphene/HBPE-*b*-PMMA composite film deposited on a glass slide and pristine graphite (The graphene concentration in the film is 1 wt%.) and (b) the Raman spectra within 2500 to 2800 cm^{-1} from (a)

3 结论

利用含 2-溴代异丁酰溴基团的功能化 α -二亚胺钨催化剂,通过链“行走”乙烯配位聚合/MMA 单体原子转移自由基聚合两段聚合工艺,获得了 HBPE-*b*-PMMA 共聚物,由超支化聚乙烯和 PMMA 嵌段构成,其中 MMA 结构单元在共聚物

总结构单元中占 30.6 mol%。所得共聚物在甲苯中借助超声可有效剥开天然石墨获得稳定的石墨烯甲苯溶液,浓度可达 0.071 mg/mL,同时通过聚合物/石墨初始投料比的改变,可对石墨烯浓度进行调节。所得石墨烯片层表面缺陷少,厚度为 2~4 层,可望在高性能聚合物/石墨烯纳米复合材料领域获得应用。

REFERENCES

- 1 Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. *Science*, 2004, 306: 666 ~ 669
- 2 Chen D, Feng H B, Li J H. *Chem Rev*, 2012, 112: 6027 ~ 6053
- 3 Wu J S, Pisula W, Mullen K. *Chem Rev*, 2007, 107: 718 ~ 747
- 4 Allen M J, Tung V C, Kaner R B. *Chem Rev*, 2010, 110: 132 ~ 145
- 5 Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, Chandra V, Kim N, Kemp K C, Hobza P, Zboril R, Kim K S. *Chem Rev*, 2012, 112: 6156 ~ 6214
- 6 Park S, Ruff R S. *Nature Nanotechnol*, 2009, 4: 217 ~ 224
- 7 Coleman J N. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 14 ~ 22
- 8 Kim J, Cote L J, Huang J. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 1356 ~ 1364
- 9 Hernandez Y, Nicolosi V, Lotya M, Blighe F M, Sun Z Y, De S, McGovern I T, Holland B, Byrne M, Gun Ko Y K, Boland J J, Niraj P, Duesberg G, Krishnamurthy S, Goodhue R, Hutchison J, Scardaci V, Ferrari A C, Ferrari A C, Coleman J N. *Nature Nanotechnol*, 2008, 3: 563 ~ 568
- 10 Khan U, O' Neill A, Lotya M, De S, Coleman J N. *Small*, 2010, 6: 864 ~ 871
- 11 Lotya M, Hernandez Y, King P J, Smith R J, Nicolosi V, Karlsson L S, Blighe F M, De S, Wang Z M, McGovern I T, Duesberg G S, Coleman J N. *J Am Chem Soc*. 2009, 131: 3611 ~ 3620
- 12 Green A A, Hersam M C. *Nano Lett*, 2009, 12: 4031 ~ 4036
- 13 De S, King P J, Lotya M, O' Neill A, Doherty E M, Hernandez Y, Duesberg G S, Coleman J N. *Small*, 2010, 3: 458 ~ 464
- 14 An X H, Simmons T, Shah R, Wolfe C, Lewis K M, Washington M, Nayak S K, Talapatra S, Kar S. *Nano Lett*, 2010, 10: 4295 ~ 4301
- 15 Malig J, Norbert J P D, Kiessling D, Cid J J, Vázquez P, Torres T, Guldi D M. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 3561 ~ 3565
- 16 Malig J, Romero-Nieto C, Jux N, Guldi D M. *Adv Mater*, 2012, 24: 800 ~ 805
- 17 Wajida A S, Dasa S, Irina F, Tanvir A H S, Shelburne J L, Parviza D, Fullertona R J, Jankowskib A F, Heddena R C, Green M J. *Carbon*, 2012, 50: 526 ~ 534
- 18 Liang Y T, Hersam M C. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 17661 ~ 17663
- 19 Shen B, Zhai W, Chen C, Lu D, Wang J, Zheng W. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2011, 3: 3103 ~ 3109
- 20 Guan Z B, Cotts P M, McCord E F, McLain S J. *Science*, 1999, 283: 2059 ~ 2062
- 21 Ye Z B, Xu L X, Dong Z M, Xiang P. *Chem Commun*, 2013, 49: 6235 ~ 6255
- 22 Xu L X, McGraw J W, Gao F, Grundy M, Ye Z B, Gu Z Y, Shepherd J L. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10730 ~ 10742
- 23 Zhang K J, Ye Z B, Subramanian R. *Macromolecules*, 2008, 41: 640 ~ 649
- 24 Xu Y Q, Xiang P, Ye Z B, Wang W J. *Macromolecules*, 2010, 43: 8026 ~ 8038
- 25 Hao Y F, Wang Y Y, Wang L, Ni Z H, Wang Z Q, Wang R, Koo C K, Shen Z X, Thong J T L. *Small*, 2010, 6: 195 ~ 200

Synthesis of HBPE-*b*-PMMA Block Copolymer and Its Application in Preparing Graphene Solution by Noncovalent Exfoliation of Graphite in Toluene

Fei Cheng, Hai-ping Wang, Yu-xian Ye, Jing-jing Liang, Li-xin Xu^{*}
(College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract A hyperbranched polyethylene-*b*-poly(methyl methacrylate) block copolymer (HBPE-*b*-PMMA) was synthesized herein *via* a tandem polymerization process, in which chain walking ethylene coordination polymerization was first carried out with a functionalized Pd-diimine catalyst to give a telechelic HBPE covalently tethered with a 2-bromoisobutyryl end group (HBPE-Br), then atom radical transfer radical polymerization (ATRP) of MMA was initiated using the HBPE-Br as a macromolecular initiator, rendering the HBPE-*b*-PMMA copolymer. The ability of the as-synthesized copolymer to noncovalently exfoliate natural graphite (NG) leading to stable graphene solutions in toluene was further examined. The presence of PMMA blocks in the copolymer is well confirmed by the results from proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and gel permeation chromatography (GPC) analysis. As indicated by UV-Vis spectroscopy test, the resulting copolymer can effectively exfoliate NG in toluene under the assistance of ultrasonication to render stable solutions of graphene with high concentrations up to 0.071 mg/mL. The results from high-resolution transmittance electron microscopy (HRTEM), atomic force microscopy (AFM) and Raman spectroscopy commonly show that the resulting graphene nanosheets are free of structural defects, with a thickness of 2 ~ 4 layers. These high-quality, stable graphene solutions in toluene are potentially useful for the preparation and applications of polymer-based graphene nanocomposites.

Keywords Hyperbranched polyethylene, Poly(methyl methacrylate), Block copolymer, Graphene solution, Toluene, Noncovalent

^{*} Corresponding author: Li-xin Xu, E-mail: gcsxlx@zjut.edu.cn