

氧化-还原聚合法制备多壁碳纳米管/ 甲基丙烯酸甲酯杂化粒子的研究

潘 霁¹ 杨海存¹ 龚方红² 薛 胜¹ 马文中^{1*}

(1.常州大学材料科学与工程学院,常州 213164;2.无锡职业技术学院,无锡 214121)

摘 要 通过酸氧化和酰胺化反应在多壁碳纳米管(MWCNTs)表面引入伯氨基团,再采用表面氧化-还原聚合法在 MWCNTs 表面接枝甲基丙烯酸甲酯(MMA)。利用红外、拉曼、热失重和透射电镜对产物进行表征,考察了反应时间、引发剂用量和单体用量对接枝率的影响。结果表明:通过伯氨基团和过硫酸铵(APS)所构成的氧化-还原体系可以有效引发 MWCNTs 表面 MMA 接枝聚合。在反应时间 16h,聚合温度为 50℃,APS 用量为 6mmol/L,MMA 为水的 5%(质量分数)时,接枝率可达 28.6%。改善了 MWCNTs 在聚偏氟乙烯铸膜液中的分散性。

关键词 多壁碳纳米管,甲基丙烯酸甲酯,氧化-还原聚合法

Study on MMA grafted onto the surface of MWCNTs by redox polymerization

Pan Ji¹ Yang Haicun¹ Gong Fanghong² Xue Sheng¹ Ma Wenzhong¹

(1.School of Materials Science and Engineering,Changzhou University,Changzhou 213164;

2.Wuxi Institute of Technology,Wuxi 214121)

Abstract The surfaces of MWCNTs were treated by acid oxidation and amidation reaction,and MWCNTs-NH₂ was prepared.Surface-initiated redox polymerization was constructed for the preparation of MWCNTs grafted poly(methyl methacrylate).FT-IR,Raman,TGA and TEM were applied to characterize the composites respectively.The effects of reaction time,dosage of initiator and monomer concentrations were investigated for optimum reactive condition.The experimental results showed that the grafting polymerization of MMA onto the surface of carbon nanotubes can be effectively initiated by the system-amino group and APS.Under the condition of 16 h reaction time,50℃ of polymerization temperature,6mmol/L of concentration of APS,5wt% of monomer concentration of MMA of the water,grafting percentage can reach 28.6%.The dispersion in PVDF membrane casting solution was improved by grafting polymerization.

Key words multi-wall carbon nanotube,methyl methacrylate,redox polymerization

自上世纪 90 年代日本科学家发现了碳纳米管(CNTs),近 20 年的研究表明,CNTs 以其优良的力学、电学和热学性能在材料领域有着非常广泛的应用前景^[1-2],并由此开拓出一维纳米材料的全新研究领域。CNTs 具有高长径比和高比表面积的独特结构,同时具有纳米尺寸、中空圆柱结构以及多孔性等特征,因此,CNTs 在提高聚偏氟乙烯(PVDF)分离膜材料机械强度和传输性能方面有着重要的潜在应用^[3]。然而,与大多数纳米材料相似,纳米效应使得 CNTs 极易团聚,表面化学惰性使其与高分子材料之间的界面强度很低,相容性较差,这些缺陷限制了 CNTs 在 PVDF 分离膜材料中的应用^[4]。利用聚合物接枝技术对 CNTs 表面进行化学修饰,这将在一

定程度上提高 CNTs 与聚合物的相容性,降低其分散尺寸^[5]。

偶合接枝法^[6]、表面接枝聚合法^[7]和引发接枝法^[8]是 3 种常见的实现无机粒子表面化学修饰的方法。表面接枝聚合法是在无机粒子表面引入引发基团或通过构成引发体系在粒子表面产生自由基的基团,进而在无机粒子表面产生自由基引发单体接枝聚合^[9]。由于接枝聚合起始点位于无机粒子表面,故能实现更高的接枝率,此法也包括表面引发各种活性聚合,但反应条件比较严格。目前,CNTs 表面接枝聚合改性的研究报道主要集中在基于表面接枝聚合法机理的活性聚合方式,反应条件比较苛刻,而关于表面引发常规自由基聚合的研究相对不足。

基金项目:国家自然科学基金(青年)(21406017);江苏省自然科学基金(青年)(BK20140254);江苏省高校自然科学基金(面上)(14KJB430003)

作者简介:潘霁(1989-),男,硕士,主要研究方向为功能高分子材料。

联系人:马文中(1982-),男,博士,讲师,硕士研究生导师,主要研究方向为高分子膜材料及膜制品。

本研究通过混酸氧化法^[10-11]和酰胺反应^[12],在无机粒子表面引入氨基基团后,基于表面接枝聚合机理,以过硫酸铵为氧化剂,构成氧化-还原体系,引发甲基丙烯酸甲酯在 CNTs 表面进行接枝聚合,进而制得多壁碳纳米管/聚甲基丙烯酸甲酯杂化粒子(MWCNTs-g-PMMA)。探究配方和工艺条件对杂化粒子接枝率的影响,并对其进行分析表征。

1 实验部分

1.1 原料

甲苯、乙醇、硝酸、盐酸、硫酸、四氢呋喃(THF),均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4-二甲氨基吡啶(DMAP)、*N,N*-二环己基碳二亚胺(DCC),均为分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;甲基丙烯酸甲酯(MMA)、乙二胺、过硫酸铵,均为分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;多壁碳纳米管(MWCNTs),清华大学实验室。

1.2 实验过程

1.2.1 MWCNTs 的酸氧化

准确称取 5g MWCNTs,加入到 250mL 三口烧瓶中,加入 6mol/L 浓盐酸,超声分散 15min,在 80℃下回流 1h。反应液用蒸馏水稀释、抽滤,洗涤多次,直至滤液呈中性,60℃真空干燥 24h。

称取适量上述处理后的 MWCNTs,加入到 250mL 三口烧瓶里,加入混酸($V_{\text{浓硫酸}}:V_{\text{浓硝酸}}=3:1$),超声分散 30min,80℃回流 4h,蒸馏水洗涤多次,直至滤液呈中性,60℃真空干燥 24h。将产物分散于混酸($V_{\text{双氧水}}:V_{\text{硫酸}}=6:1$)中,80℃回流 2h,蒸馏水洗涤多次,直至滤液呈中性,60℃真空干燥 24h,制得羧基化 MWCNTs(MWCNTs-COOH)。

1.2.2 MWCNTs 的酰胺化

准确称取 0.5g MWCNTs-COOH、3.0g DCC 和 1.0g DMAP,在 100mL 甲苯中超声分散 30min,加入 2.5mL 乙二胺溶液,在 100℃搅拌回流 8h。产物用无水乙醇、蒸馏水清洗 2—3 次,50℃下真空干燥 24h,得到氨基化 MWCNTs(MWCNTs-NH₂)。

1.2.3 MWCNTs-g-PMMA 的合成

在 Schlenk 反应瓶中加入 MWCNTs-NH₂,在水中超声分散 15min,加入氧化剂 APS 和 MMA。反应瓶抽成真空后再充入氮气,此过程重复 3 次,缓慢升温至 50℃恒温搅拌 18h 进行接枝反应。产物用 THF 洗涤数次,再用索式抽提器除去吸附在产物表面的聚合物,通过真空干燥 24h 制得杂化粒子 MWCNTs-g-PMMA。

1.3 测试与表征

在室温下采用傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, Avatar 370 型,美国 Nicolet 公司)试样进行测试,采用 KBr 压片法和透射模式,扫描范围为 500~4000cm⁻¹,扫描次数为 16 次,分辨率为 2cm⁻¹;采用热重分析仪(TGA, TG 209 F3 型,德国耐驰公司)进行测试,10℃/min 的升温速率从室温升至 650℃;采用高分辨率透射电镜(TEM, JEM-2100 型,日本电子株式会社)对产物微观结构进行观测。

MWCNTs-g-PMMA 的接枝率通过公式(1)进行计算:

$$\text{接枝率}(\%) = (\Delta w_2 - \Delta w_1) \times 100\% \quad (1)$$

式中, Δw_1 和 Δw_2 分别为改性粒子 MWCNTs-NH₂ 及杂化粒子 MWCNTs-g-PMMA 通过 TGA 分析得到的质量损失量,g。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 MWCNTs、MWCNTs-COOH、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的 FT-IR 谱图。由图可知,在 MWCNTs-COOH 谱图中,1742cm⁻¹ 处为羧基基团中 C=O 的伸缩振动峰,表明 MWCNTs 在酸氧化后,其表面产生了羧基基团。在 MWCNTs-NH₂ 谱图中,1693cm⁻¹ 是酰胺基团中 C=O 的伸缩振动峰;1558 和 1205cm⁻¹ 分别出现了酰胺基团的 N-H 弯曲振动峰和 C-N 伸缩振动峰;1417cm⁻¹ 处是 C-H 弯曲振动峰,说明 MWCNTs 的表面发生酰胺化反应,氨基接枝到了 MWCNTs 上。在 MWCNTs-g-PMMA 谱图中,1672cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动峰,1407cm⁻¹ 处为 C-H 弯曲振动峰,1110cm⁻¹ 处为 PMMA 酯基的伸缩振动峰,说明 MWCNTs 的表面成功接枝上了 PMMA。

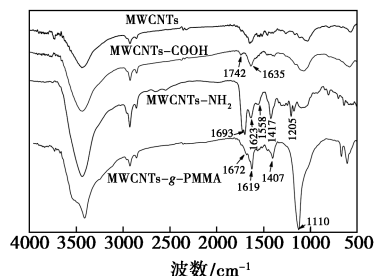


图 1 MWCNTs、MWCNTs-COOH、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的 FT-IR 谱图

2.2 拉曼光谱分析

图 2 为 MWCNTs、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的拉曼谱图。由图可知,G(graphite)峰

(1580cm^{-1} 附近)和 D(Defect)峰(1360cm^{-1} 附近)是 MWCNTs 的特征谱峰。G 峰是光学模对称性振动,是六元环平面伸缩对称性振动。D 峰是 A_{1g} 振动模式,是由微晶平面的边缘或者缺陷的存在引起的^[13]。谱线中 I_D/I_G 的数量关系是 $\text{MWCNTs} < \text{MWCNTs-NH}_2 < \text{MWCNTs-g-PMMA}$, MWCNTs 在改性过程中,石墨化程度变低, sp^2 杂化碳原子相对含量变少,晶体缺陷变大, MWCNTs 表面已经接枝上了 PMMA。

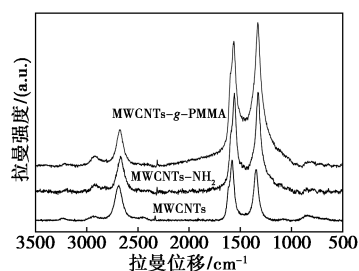


图 2 MWCNTs、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的拉曼谱图

2.3 TGA 分析

MWCNTs、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的 TGA 曲线见图 3。由图可知, MWCNTs 在整个升温过程的失重率仅为 2.5% 左右, MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 在 120°C 之前有少量的失重, 对应于其表面吸附水, 随着温度继续升高, MWCNTs-NH₂ 表面的有机小分子开始分解, MWCNTs-NH₂ 的总失重率增大至 7.2%。PMMA 的热分解温度在 270°C 左右^[14], MWCNTs-g-PMMA 杂化粒子在 250°C 后出现了快速失重, 在 650°C 时, 杂化粒子热分解基本结束, 总失重率为 26.6%。

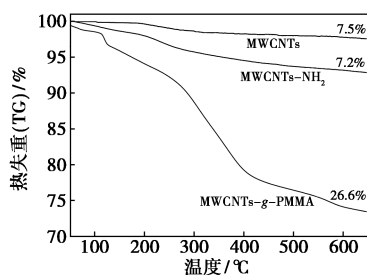


图 3 MWCNTs、MWCNTs-NH₂ 和 MWCNTs-g-PMMA 的 TGA 曲线图

2.4 各因素对 MWCNTs 表面接枝率的影响

2.4.1 反应时间

以化学滴定的方法^[15]标定 MWCNTs 表面氨基的键合量, 测得值为 0.6896mmol/g 。表面氨基

化一定程度上增大了 MWCNTs 的亲水性, 使其均匀分散在水中; 此外, 作为一种表面多孔型物质, MMA 吸附在 MWCNTs-NH₂ 表面可以起到稳定分散的作用。反应初期, 由于不存在外乳化剂, 体系中单体主要以 3 种形式存在: MWCNTs-NH₂ 吸附单体形成的初始胶束、尺寸稍大的单液滴以及溶于水中的单体。水中 APS 和 MWCNTs-NH₂ 表面的氨基构成氧化-还原引发体系, 在 MWCNTs 表面产生大量自由基, 引发接枝聚合, 通过单体向表面扩散实现链增长。另外, 双活性中心引发体系在水中也产生自由基, 优先引发溶于水中的单体聚合, 当低聚物达到一定聚合度时从水中析出形成初级胶束, 吸附单体进行均聚。因此, 表面接枝聚合和溶液中均聚的成核机理分别是胶束成核和均相成核。

在 50°C 、APS 用量为 6mmol/L 和 MMA 用量为 5% (对水的质量百分比, 下同) 的条件下, 考察反应时间对 MWCNTs 表面接枝率的影响, 结果见图 4。由图可知, 在接枝反应的过程中, 接枝率随时间增加而增大, 16h 后, 接枝率趋于稳定。由于常规自由基聚合慢引发、快增长、速终止的特征, 聚合后期表面的活性点位浓度极低, MWCNTs 粒子表面接枝的致密聚合物层对接枝聚合的抑制效应随接枝率增大越发明显, 导致接枝聚合反应几乎处于停止状态, 故接枝率不再随反应时间发生明显变化。

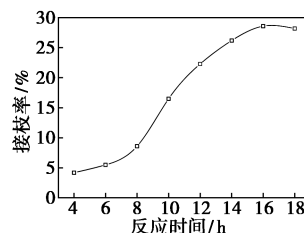


图 4 反应时间对 MWCNTs 表面接枝率的影响

2.4.2 APS 用量

在 50°C , MMA 用量为 5% 的条件下聚合反应 16h, 考察 APS 用量对 MWCNTs 表面接枝率的影响, 结果见图 5。由图可知, 接枝率随 APS 用量增加呈先增大后减小的趋势, 当 APS 用量达到 6mmol/L 时, MWCNTs 表面 PMMA 接枝率达到最大。随着 APS 用量增加, 体系内 APS 氧化剂浓度提高, 其分解速率提高, 氧化-还原体系反应速率增大, 在 MWCNTs 表面产生更多活性点位, 增大了接枝聚合的速率, 因此接枝率随之增大; 当 APS 用量过大时, 较高的接枝聚合速率短时间内在 MWCNTs

表面形成高动力学位垒,阻止接枝聚合进行,过早形成的位垒反而会降低接枝率;另一方面,APS浓度过高会导致基于均相成核机理的均聚过早形成稳定的低聚物胶束,吸附在粒子表面进一步阻止接枝聚合进行,消耗了部分单体,故接枝率降低。

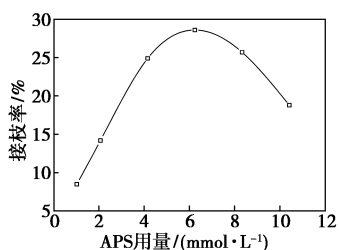


图5 APS用量对MWCNTs表面接枝率的影响

2.4.3 MMA用量

在50℃,APS浓度为6mmol/L的条件下聚合反应16h,考察MMA用量对MWCNTs表面接枝率的影响,结果见图6。由图可知,接枝率随MMA用量的增加呈先增大后减小的趋势。当MMA用量为水质量的5%时,接枝率达到最大。这是因为随着体系内单体浓度增加,MMA单体和MWCNTs表面的活性点位的碰撞几率提高,加速了接枝聚合反应的速率,提高了PMMA接枝率;当MMA单体用量超过5%时,体系内单体浓度过高,接枝聚合速率过大,短时间内在MWCNTs表面形成高动力学位垒,阻碍了PMMA在MWCNTs的链增长,导致接枝率降低;体系内单体量越多,形成位垒所需要的时间越短,反应终止越快;另一方面,体系内单体含量过高,会提高水相中MMA单体的含量,水相中过早形成初始胶束,并快速增长,消耗体系内单体的同时,这些胶束会吸附在杂化粒子表面,抑制接枝聚合,降低接枝率。

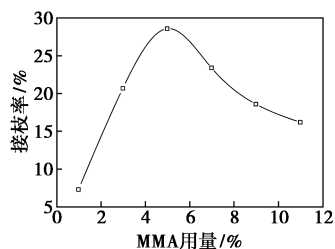


图6 MMA用量对MWCNTs表面接枝率的影响

综上,最佳反应条件为在50℃,APS用量为6mmol/L,MMA为水的5%(质量分数)时反应16h,MWCNTs的表面接枝率最高,可达28.6%(PG=28.6%)。

2.5 TEM分析

图7为MWCNTs、MWCNTs-NH₂和MWCNTs-

g-PMMA(PG=28.6%)在THF中经超声分散后的TEM图。由图7(a)可知,MWCNTs为细长的管状构造,管壁完整光滑;由图7(b)可知,MWCNTs-NH₂的管壁呈现出缺陷,说明MWCNTs结构发生了变化;由图7(c)可知,MWCNTs-g-PMMA(PG=28.6%)中MWCNTs的微观形貌发生了变化,管径变粗,表面出现了聚合物,说明MWCNTs管壁表面已经发生了接枝聚合反应。

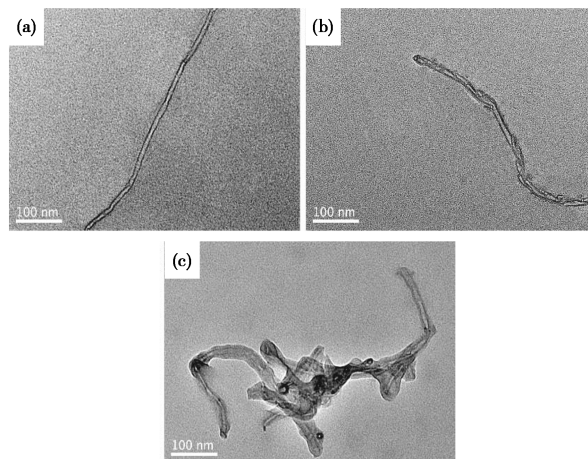


图7 MWCNTs(a)、MWCNTs-NH₂(b)和MWCNTs-g-PMMA(c)的TEM图

2.6 分散性分析

图8列出了MWCNTs-g-PMMA在PVDF铸膜液[DMAc:PVDF:MWCNTs-g-PMMA(PG=28.6%)=614:100:1,质量比]中的分散情况。由图可知,MWCNTs在静置2h后就开始出现分层,4h后已经明显分层,而MWCNT-g-PMMA在基体树脂中分散良好,24h后还未出现沉降。表明接枝

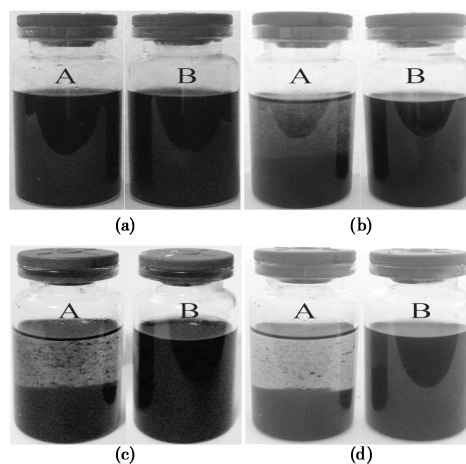


图8 MWCNTs-g-PMMA在PVDF基体树脂中的分散情况示意图

[A为未改性的MWCNTs;B为MWCNTs-g-PMMA;
(a)0h;(b)2h;(c)4h;(d)24h]

PMMA 有效改变了 MWCNTs 表面活化能高的特征,提高了 MWCNTs 化学活性,进而提高了与 PVDF 基体树脂的亲合力,一定程度上阻碍了团聚的发生。

3 结论

(1)通过化学改性在 MWCNTs 表面引入氨基,与 APS 构成氧化-还原引发体系,基于表面接枝聚合,实现了 MMA 在 MWCNTs 表面活性接枝聚合。

(2)FT-IR、拉曼、TGA 和 TEM 测试结果表明,通过酸氧化反应在 MWCNTs 表面生成羧基,伯氨基团通过酰胺化反应成功引入到 MWCNTs 表面,MWCNTs 表面的伯氨基团和氧化剂 APS 构成氧化-还原引发体系可有效引发 MMA 的活性接枝聚合。

(3)与基于传统自由基表面接枝聚合法相比,由于初始自由基在粒子表面产生,活性聚合链增长自由基寿命较长,因此具有较高的接枝率。动力学结果表明,反应时间 16h、反应温度 50℃、MMA 用量 5%、APS 用量 6mmol/L 的反应条件下 MWCNTs-g-PMMA 的表面接枝率可达 28.6%。

(4)通过接枝改性,MWCNTs 的表面活化能降低,有效地改善了原始 MWCNTs 在 PVDF 铸膜液的团聚情况。

参考文献

- [1] Lijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.
- [2] Forro L, Salvatat J P, Bonard J M, et al. Science and application of nanotubes[M]. US: Springer US, 2002, 297-320.

(上接第 77 页)

现象;在 pH 较高的情况下,粒径较小,但形成的纳米片大小不均一,团聚现象较严重。在光催化降解实验表明,BiOCl 纳米片对罗丹明 B 具有良好的降解能力,经 60min 反应,其特征吸收 550nm 处的吸光度发生较大下降,表明罗丹明 B 的共轭结构已被破坏,同时在近紫外区 300nm 处吸光度也发生下降,说明发生了深度降解。

参考文献

- [1] 任南琪.染料废水处理技术研究进展[J].化工学报,2013,64(1):84-94.
- [2] 刘宗瑜,孙保平.微波辐射对染料废水处理的研究[J].工业水处理,2010,30(2):44-46.
- [3] 韩世同,习海玲,史瑞雪,等.半导体光催化研究进展与展望

- [3] Lai C Y, Groth A, Gray S, et al. Nanocomposites for improved physical durability of porous PVDF membranes[J]. Membranes, 2014, 4(1): 55-78.
- [4] Ajayan P M, Stephan O, Colliex C, et al. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite[J]. Science, 1994, 265(5176): 1212-1214.
- [5] Sanchez C, Julián B, Belleville P, et al. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites[J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(35-36): 3559-3592.
- [6] Gao H, Matyjaszewski K. Synthesis of molecular brushes by "grafting onto" method: combination of ATRP and click reactions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2007, 129(20): 6633-6639.
- [7] Johnson J A, Lu Y Y, Burts A O, et al. Drug-loaded, bivalent-bottle-brush polymers by graft-through ROMP[J]. Macromolecules, 2010, 43(24): 10326-10335.
- [8] Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods[J]. Macromolecules, 2004, 37(3): 752-757.
- [9] Klok H A, Genzer J. Expanding the polymer mechanochemistry toolbox through surface-initiated polymerization[J]. ACS Macro Letters, 2015, 4(6): 636-639.
- [10] Avilés F, Cauch-Rodríguez J V, Moo-Tah L, et al. Evaluation of mild acid oxidation treatments for MWCNT functionalization[J]. Carbon, 2009, 47(13): 2970-2975.
- [11] Datsyuk V, Kalyva M, Papagelis K, et al. Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes[J]. Carbon, 2008, 46(6): 833-840.
- [12] Ramanathan T, Fisher F T, And R S R, et al. Amino-functionalized carbon nanotubes for binding to polymers and biological systems[J]. Chemistry of Materials, 2005, 17(6): 1290-1295.
- [13] Zhao J, Zhang X, Di J, et al. Double-peak mechanical properties of carbon-nanotube fibers[J]. Small, 2010, 6(22): 2612-2617.
- [14] 李喜德.新型离子液体聚合物电解质的制备及性能研究[D].长沙:中南大学,2014.
- [15] 刘惠,杨海存,叶青,等.凹凸棒石表面接枝 γ -氨基三乙氧基硅烷[J].硅酸盐学报,2013,41(6):848-853.

收稿日期:2017-03-08

[J]. 化学物理学报, 2003, 16(10): 339-349.

- [4] 张音波. TiO_2 光催化降解甲基橙的试验及机理研究[D]. 广州: 广东工业大学, 2002.
- [5] 魏平玉. 卤氧化铋化合物光催化剂[J]. 化学进展, 2009, 21(9): 1734-1741.
- [6] 刘红旗, 顾晓娜, 陈锋, 等. BiOCl 纳米片微球的制备及其形成机理[J]. 催化学报, 2011, 31(1): 129-134.
- [7] 张小超. 新型 BiOCl 光催化材料的第一性原理研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2013.
- [8] 李静, 夏志国, 王乐, 等. 不同制备方法对 BiOCl 材料的形貌、结构与光催化性能的影响研究[J]. 中国稀土学报, 2011, 29(6): 687-693.
- [9] Zhao Kun, Zhang Lizhi, Wang Jiajun, et al. Surface structure-dependent molecular oxygen activation of BiOCl single-crystalline nanosheets[J]. J Am Chem Soc, 2013, 135(42): 15750-15753.

收稿日期:2016-08-18