

硅基杂化材料包覆多壁碳纳米管 制备核壳型纳米杂化材料

孙 达¹, 杨子欣², 陈广新¹

(1. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 中国化工信息中心, 北京 100029)

摘要:以自由基引发剂过氧化苯甲酰(BPO)为反应的引发剂,通过均相聚合体系,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5~10 nm、15~25 nm之间,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

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)02-0106-04

Preparation of oligomeric silsesquioxane core-shell multi-walled carbon nanotube hybrid materials

SUN Da¹, YANG Zhi-xin², CHEN Guang-xin¹

(1. College of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China; 2. China National Chemical Information Center, Beijing 100029, China)

Abstract: By using BPO as the initiator, octamethacrylpolyhedral oligomeric silsesquioxane coated multi-walled carbon nanotubes (PMMA-POSS/MWNT) hybrids are synthesized under homogeneous polymerization system. The results of Transmission Electron Microscopy (TEM) show that the PMMA-POSS coated MWNT hybrids with uniform thickness are obtained under the homogeneous system. The thickness of PMMA-POSS layer-coated on MWNT can be controlled from 5-10 to 15-25 nm. The PMMA-POSS/MWNT hybrids are also characterized by using Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Raman Spectroscopy (Raman) and Thermal Gravimetric Analysis (TGA). The possible coating mechanism is proposed as well.

Key words: carbon nanotubes; polyhedral oligomeric silsesquioxane; coating; radical

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得到广泛应用^[4-5]。但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,这就限制了其应用。为了充分利用碳纳米管的性能,改善碳纳米管的分散性,科研工作者从不同方面进行了大量的尝试。利用碳纳米管表面的共轭结构进行物理吸附^[6];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,如: ATRP、TEMPO等大分子接枝和包覆^[7-9]。笔者也分别利用有机分子和无机物对碳纳米管进行改性^[10-14]。目前报道的表面修饰结果存在如下缺点: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的方法相对简单并逐步受

到人们的关注, Billups等^[15]用BPO作引发剂,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]曾用过硫酸钾作引发剂,引发带有1个双键的离子性聚合物进行反应,将聚合物成功地接枝到单壁碳纳米管上。Zhang等^[17]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。

笔者用八甲基丙烯酸酯基 POSS(MMA-POSS)为反应单体,选用常用的自由基引发剂 BPO,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,得到了包覆程度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)购于美国杂化塑料公司;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;过氧化苯甲酰(BPO)购于北京现代东方精细化学试剂有限公司;DMSO、DMF、CHCl₃等溶剂均为分析纯,购于天津永大试剂有限公司。

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,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,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在德国耐驰 TG209F3 型热失重分析仪(TGA)上进行,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°C,升温速率为 10°C/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

(上接第 105 页)

3 结论

(1)通过对矿样进行元素、化合物形态及形貌分析可知,黄铁矿中 Fe 和 S 质量分数分别为 43.73% 和 45.32%,化合物形态为 FeS₂,其形貌成块状,形状不规则,无内孔。

(2)选取反应温度、氢初压和反应时间 3 个因素为考察对象,选用 L₉(3⁴) 正交表,考察以 200 目矿样为催化剂,油样催化加氢轻质化的适宜工艺条件,结果表明:温度对 $\eta_{(\leq 330^\circ\text{C})}$ 影响高度显著,对生焦率影响显著。适宜工艺条件为 $T = 440^\circ\text{C}$, $p(\text{H}_2) = 6 \text{ MPa}$, $t = 45 \text{ min}$,此时 $\eta_{(\leq 330^\circ\text{C})}$ 为 61.86%,生焦率为 5.42%。

(3)以 FeS₂ 形态存在的矿样,增加其加入量,对油样轻质化过程产生一定促进作用,对降低生焦率产生积极作用,对轻质化油馏分分配几乎无影响。

(4)随着矿样粒度的减小,生焦率呈下降趋势,轻质油收率整体呈上升趋势。由 Cat. 1[#] 变化到 Cat. 5[#],生焦率下降了 2.47 个百分点,轻质油收率

质量比为 5、10、15 倍依次称取 MMA-POSS,用 20 mL DMF 溶解,置于上述三口烧瓶中,超声分散 20 min,再加入 80 mL DMF 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 BPO,搅拌 10 min,升温至 60°C 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、CH₃CH₂OH、H₂O、CHCl₃ 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 5、10、15 时,对应的产物编号为 PMMA-POSS/MWNT5、PMMA-POSS/MWNT10 和 PMMA-POSS/MWNT15。

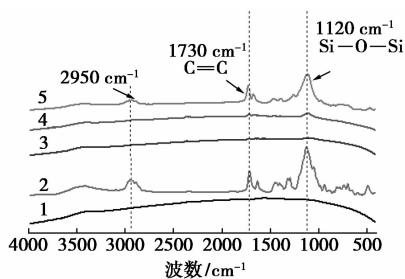
2 结果与讨论

不同单体添加量的 PMMA-POSS/MWNT 杂化材料的红外光谱图如图 1 所示,所有产物在 1 120 cm⁻¹ 都表现出了 Si—O—Si 的特殊振动峰,在 2 820 ~ 3 000 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 1 730 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。

增大了 8.73 个百分点。轻质油中(汽油 + 柴油)馏分总量呈下降趋势。

参考文献

- [1] 边钢月,张福琴. 渣油加氢技术进展[J]. 石油科技论坛,2010,(6):13-17.
- [2] 王建国,江林. 减压渣油悬浮床加氢裂化技术—当代炼油工业的前沿技术[J]. 中外能源,2010,15(6):63-75.
- [3] 李雪静,任文坡. 国内外渣油悬浮床加氢裂化技术进展[J]. 石化技术,2012,19(1):65-70.
- [4] 张数义,邓文安,罗辉,等. 渣油悬浮床加氢裂化反应机理[J]. 石油学报(石油加工),2009,25(2):145-148.
- [5] 杨圣闯. 渣油—煤加氧共炼的超细分散型催化剂的研究[D]. 山东东营:中国石油大学(华东),2006.
- [6] Vive R,Parham,David E,et al. Finely dispersed iron,iron-molybdenum,and sulfated iron oxides as catalysts for coprocessing reactions[J]. Energy & Fuels,1991,5:712-720.
- [7] 尚猛,李传,邓文安,等. 渣油悬浮床加氢裂化油溶性催化剂的性能[J]. 石油学报(石油加工),2011,27(3):362-366.
- [8] Derbyshire F. Catalysis in coal liquefaction:Status and directions for research[J]. Prep Div Fuel Chem ACS,1988,33(1):188-197.
- [9] 李新,王刚,孙素华,等. 粒径变化对沸腾床渣油加氢催化剂的影响[J]. 当代化工,2012,41(6):559-561. ■

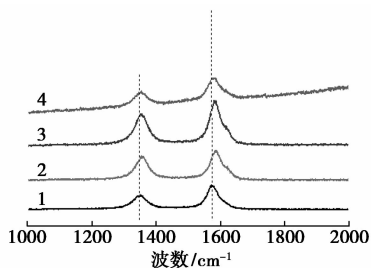


1—MWNT; 2—MMA-POSS; 3—PMMA-POSS/MWNT5; 4—PMMA-POSS/MWNT10; 5—PMMA-POSS/MWNT15

图 1 MWNT、MMA-POSS 和 PMMA-POSS 包覆 MWNT 核壳杂化材料的红外光谱图

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进行了拉曼光谱分析,如图 2 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 2 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 1584.4 、 1582.1 和 1584.5 cm^{-1} 。在一定程度上说明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,同样发现,经过包覆反应后 I_D/I_G 面积比由原始碳纳米管的 0.71 变化到 0.89、0.90、和 0.91,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。



1—MWNT; 2—PMMA-POSS/MWNT5; 3—PMMA-POSS/MWNT10; 4—PMMA-POSS/MWNT15

图 2 MWNT 和 PMMA-POSS 包覆 MWNT 杂化材料的拉曼光谱图

通过透射电镜对包覆后的产物形貌进行了观

察,结果如图 3 所示。从图 3 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 5 倍时,由于单体量比较少,在碳纳米管表面的包覆呈现出锯齿状,厚度大约在 $5\sim 10\text{ nm}$ 之间。当单体添加量为 10 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。当继续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,如当单体添加量增长到 15 倍时,碳纳米管相互之间出现交联。在此体系中由于引发剂是常用的自由基引发剂过氧化苯甲酰(BPO),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地控制自由基产生的速率,自由基引发碳纳米管形成活性中心并引发带有双键的单体在碳纳米管表面聚合的效率较高^[18],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。

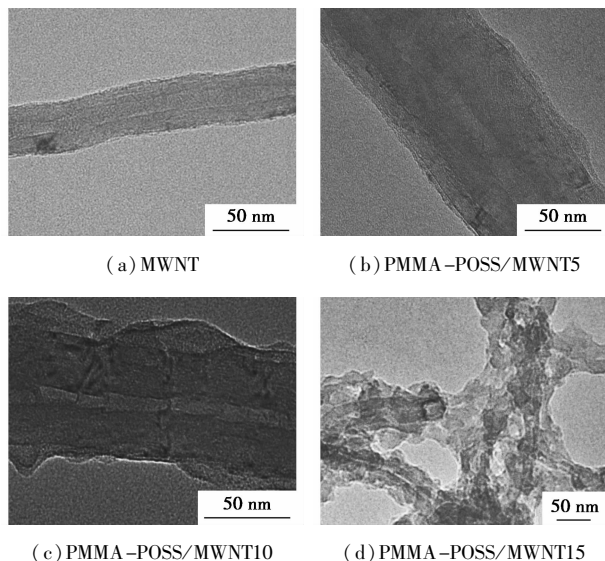
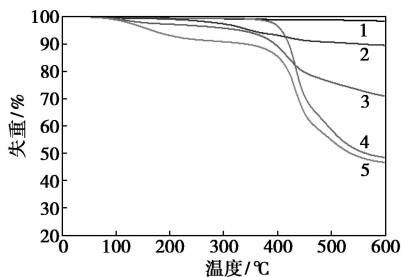


图 3 透射电镜照片

包覆不同厚度的 PMMA-POSS/MWNT 杂化材



1—MWNT; 2—MMA-POSS; 3—PMMA-POSS/MWNT5; 4—PMMA-POSS/MWNT10; 5—PMMA-POSS/MWNT15

图 4 MWNT、MMA-POSS 和 PMMA-POSS 包覆 MWNT 杂化材料的热失重曲线

料的热失重曲线如图4所示。由图4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10%左右,当包覆厚度达到15~25 nm时,由于表面包覆上的PMMA-POSS较厚,此时的热失重已达到了30%。当单体用量为15倍时,由于单体用量太大,体系出现交联现象,其热失重与纯PMMA-POSS相比还要略高一些。

基于上述实验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。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,引发剂用量也增大,产生的自由基数量就增大,单体的自聚几率也增大,因此当单体添加量增大时,包覆效果下降,产生严重的交联等现象。

3 结论

利用自由基引发剂过氧化苯甲酰(BPO)引发带有双键的八甲基丙烯酸酯基笼型倍半硅氧烷包覆多壁碳纳米管制备新型核-壳纳米杂化材料,并对材料进行了一系列的表征。通过研究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,包覆层的厚度从5~10 nm到15~25 nm可调;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。

参考文献

- [1] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon [J]. Nature, 1991, 354: 56-58.
- [2] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes [J]. Nature, 1992, 358 (6383): 220-222.
- [3] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, et al. Chemistry of carbon nanotubes [J]. Chem Rev, 2006, 106 (3): 1105-1136.
- [4] Roy N, Sengupta R, Bhowmick A K. Modifications of carbon for pol-

mer composites and nanocomposites [J]. Prog Polym Sci, 2012, 37 (6): 781-819.

- [5] 孙敏强, 朱忠泽, 李星玮, 等. 磺化碳纳米管改性聚苯胺复合材料的合成与超级电容特性 [J]. Acta Polymerica Sinica, 2011, (6): 639-644.
- [6] Zhang J, Lee J K, Wu Y. Photoluminescence and electronic interaction of anthracene derivatives adsorbed on sidewalls of single-walled carbon nanotubes [J]. Nano Letters, 2003, 3 (3): 403-407.
- [7] Kong H, Gao C, Yan D Y. Controlled functionalization of multi-walled carbon nanotubes by in situ atom transfer radical polymerization [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126 (2): 412-413.
- [8] Zhao X D, Fan X H, Chen X F. Surface modification of multiwalled carbon nanotubes via nitroxide-mediated radical polymerization [J]. J Polym Sci: Part A, 2006, 44 (15): 4656-4667.
- [9] 李洪胜, 冯青平, 高彦芳, 等. 聚合物对多壁碳纳米管的包覆改性研究 [J]. Acta Polymerica Sinica, 2006, (4): 588-592.
- [10] Xu Y, Li Q, Sun D, et al. A strategy to functionalize the carbon nanotubes and the nanocomposites based on poly(L-lactide) [J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51 (42): 13648-13654.
- [11] Chen G X, Shimizu H. Multiwalled CNTs grafted with polyhedral oligomeric silsesquioxane and its dispersion in poly(L-lactide) matrix [J]. Polymer, 2008, 49 (4): 943-951.
- [12] Chen G X, Kim H S, Park B H, et al. Controlled functionalization of multiwalled carbon nanotubes with various molecular-weight poly(L-lactic acid) [J]. J Phys Chem B, 2005, 109 (47): 22237-22243.
- [13] Chen G X, Miyauchi M, Shimizu H. UV-Induced surface electrical conductivity jump of polymer nanocomposites [J]. Appl Phys Lett, 2008, 92 (20): 203113-203115.
- [14] Chen G X, Kim H S, Yoon J S. Highly insulating silicone composites with a high carbon nanotube content [J]. Carbon, 2006, 44 (15): 3373-3375.
- [15] Ying Y, Saini R K, Liang F, et al. Functionalization of carbon nanotubes by free radicals [J]. Org Lett, 2003, 5: 1471-1473.
- [16] Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Solubilization and purification of single-wall carbon nanotubes in water by in situ radical polymerization of sodium 4-styrenesulfonate [J]. Macromolecules, 2004, 37 (11): 3965-3967.
- [17] Mylvaganam K, Zhang L C. Nanotube functionalization and polymer grafting: An ab-initio study [J]. J Phys Chem B, 2004, 108: 15009-15012.
- [18] 盛玮, 徐学诚. 接枝聚苯乙烯/多壁碳纳米管纳米复合材料制备及合成机理 [J]. 化学学报, 2011, 69 (12): 1393-1398. ■

一种聚醚砜中空纤维纳滤膜的制备方法和用途 (CN 103551047)

本发明公开了一种聚醚砜中空纤维纳滤膜的制备方法和用途,其特征在于首先纺制含聚醚砜与高分子量聚乙烯吡咯烷酮的中空纤维超滤膜,之后用二甲基甲酰胺和水的

混合溶液进行处理,再通过真空干燥得到聚醚砜中空纤维纳滤膜,该膜制备简便,容易操作,易于产业化。可用于香精香料的分离纯化,以及金属离子的清除,具有永久亲水性。