

超声辐照原位乳液聚合制备聚苯乙烯包覆碳纳米管复合材料的结构与性能

王章郁, 王 琪, 陈英红, 夏和生

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要 采用超声辐照原位乳液聚合方法制备了聚苯乙烯(PS)包覆多壁碳纳米管(MWNTs)复合材料. 用TEM, FTIR, UV, XPS, GPC 和 TGA 研究了复合材料的结构和性能. 结果表明, MWNTs 对苯乙烯聚合过程具有抑制作用, 聚苯乙烯包覆 MWNTs, 两者之间有较强的相互作用, 使复合材料的热性能得到改善, 起始分解温度从 388 °C 提高到 422 °C.

关键词 碳纳米管; 聚苯乙烯; 超声波; 原位乳液聚合; 复合材料

中图分类号 O632.13; O613.71

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2007)03-0571-04

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是一种性能优异的新材料^[1], 是物理学、化学、材料科学等领域的研究热点之一^[2]. 聚合物/CNTs 复合材料具有 CNTs 优异的机械、光、热及电性能和聚合物易加工成型的特点^[3-7], 但 CNTs 化学性质稳定, 改性困难, 与聚合物界面粘结强度差, 管径小, 表面能大, 易团聚, 导致复合材料性能变差, 影响其应用, 需要开发新技术制备性能优良的聚合物/CNTs 复合材料. 超声波是一种高频的机械振动波(约 $2 \times 10^4 \sim 10^7$ Hz), 其声空化作用能在极短时间内产生局部高温(约 5000 °C)和高压(约 10^8 Pa), 为反应提供常规条件下无法达到的极端环境和能量, 已成功用于超声辐照乳液聚合^[8,9]和超声辐照乳液聚合包覆无机纳米粒子^[10,11], 并在无引发剂及较低温度下进行较快的聚合. 本文将超声波引入聚苯乙烯(PS)/CNTs 复合材料的制备过程, 在无外加引发剂的条件下实现了苯乙烯(St)单体在 CNTs 表面的包覆聚合和 CNTs 在复合乳液中的均匀分散, 为 CNTs 的表面改性提供了一种高效、清洁、简便的新方法. 还研究了所得复合材料的结构及性能, 考察了 CNTs 对聚合反应的影响, 证明原位形成的聚苯乙烯与 CNTs 之间存在较强的相互作用.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

多壁碳纳米管(MWNTs), 管径约 8 ~ 15 nm, 中国科学院成都有机化学研究所产品; 苯乙烯(St), 分析纯, 天津市化学试剂六厂三分厂, 经减压蒸馏除去阻聚剂后低温保存备用; 十二烷基硫酸钠(SDS), 分析纯, 成都科龙化工试剂厂. 频率 20 kHz 的超声波发生器(Sonic & Materials Inc. USA, VC-1500), 输出功率可调, 反应装置为实验室自行设计^[8]. JEM100-CX 型透射电子显微镜; Nicolet 560 型红外光谱仪; Shimadzu UV-240 型紫外-可见光谱仪; XSAM800 型光电子能谱仪; Al K α (1486.6 eV) 线为激发源, 真空度 2.0×10^{-6} Pa, 功率 12 kV \times 15 mA; HP1000GPC 分析系统; DuPont 2100 热分析仪; N₂气通入速率 100 mL/min, 升温范围 30 ~ 700 °C, 升温速率 20 °C/min.

1.2 样品制备

将 100 mg CNTs 和 80 mL 质量分数为 2% 的 SDS 水溶液加入到反应装置中, 用 VC-1500 型超声波发生器(450 W)分散 5 min, 然后加入 2 mL 单体, 通氮排氧 5 min 后用超声波发生器(900 W)引发聚合反应. 循环水浴温度 30 °C, N₂气流速 50 cm³/min, 反应一定时间后停止反应, 得到聚合物/CNTs 复合

收稿日期: 2006-10-08.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 50303011)和教育部优秀青年教师资助计划资助.

联系人简介: 王 琪(1949 年出生), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事聚合物结构与性能研究. E-mail: qiawang@scu.edu.cn

乳液. 其中一部分乳液用无水乙醇冰冻破乳, 抽滤, 洗涤, 真空干燥, 在索式抽提器中用甲苯抽提 72 h 除去其中均聚物, 干燥后得到聚合物/CNTs 复合材料. 未加 CNTs 的 PS 样品的制备过程同上, 所得乳液经破乳, 抽滤, 洗涤, 干燥后得最终聚合物.

2 结果与讨论

2.1 TEM 分析

试样的 TEM 照片(图 1)表明, 原料 MWNTs 的管径为 10 ~ 20 nm, 管壁光滑平整; 反应体系经超声处理后, 单体在 CNTs 表面聚合, 获得 PS 包覆 CNTs 结构, 管径增至 50 ~ 80 nm, 且管壁变得凹凸不平, 即通过超声辐照原位乳液聚合, 在没有外加引发剂的条件下, 借助超声波强烈的声空化作用可使体系中的水、乳化剂等分子产生活性自由基, 实现 CNTs 的均匀分散和单体在 CNTs 表面的聚合. 这种方法适用于许多乙烯基单体(如丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸甲酯、苯乙烯等)及不同类型的 CNTs[如 MWNTs 和单壁碳纳米管(SWNTs)].

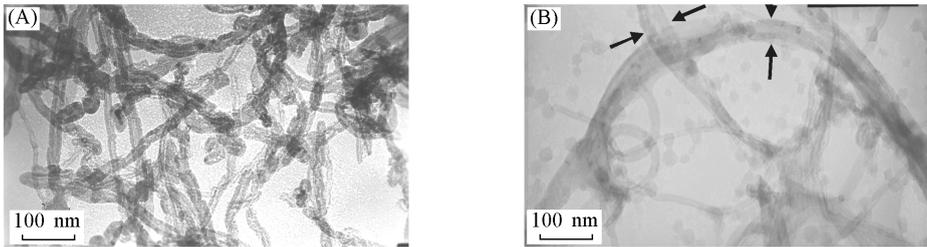


Fig. 1 TEM photographs of raw MWNTs(A) and PS-encapsulated MWNTs(B)

2.2 FTIR 和 UV 分析

图 2 谱线 *a* ~ *d* 分别为 MWNTs, PS, PS 与 MWNTs 的简单共混物和索氏抽提后的 PS 包覆 MWNTs 样品的红外光谱图. 谱线 *a* 中, 1112 cm^{-1} 是 MWNTs 指纹区特征吸收峰; 谱线 *b* 显示了 PS 典型的吸收谱带; 谱线 *c* 是 MWNTs 和 PS 二者红外光谱的简单叠加; 而谱线 *d* 表明, 尽管 PS/MWNTs 样品经甲苯索氏抽提 72 h 后, 其红外谱图中仍有 PS 特征吸收峰($3060 \sim 3025$, $1937 \sim 1750$, $1602 \sim 1447\text{ cm}^{-1}$), 说明 PS 与 MWNTs 之间存在较强的相互作用. 可见超声辐照原位乳液聚合是解决 MWNTs 在聚合物中难以分散以及与聚合物界面作用较弱的一种简单而有效的方法.

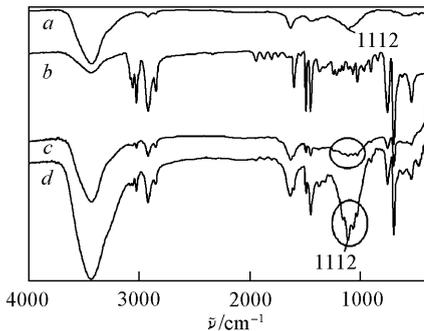


Fig. 2 FTIR spectra of MWNTs(*a*), PS(*b*), simple mixture of PS and MWNTs(*c*) and PS-encapsulated MWNTs composites after extraction(*d*)

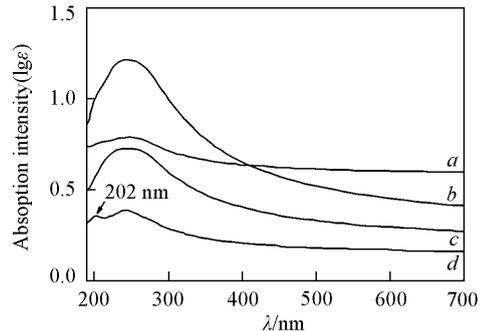


Fig. 3 UV spectra of PS(*a*), MWNTs(*b*), simple mixture of PS and MWNTs(*c*) and PS-encapsulated MWNTs composites after extraction(*d*), in SDS aqueous solution

图 3 谱线 *a* ~ *d* 分别是 PS, MWNTs, PS 与 MWNTs 的简单共混物以及索氏抽提后的 PS 包覆 MWNTs 样品的紫外吸收光谱. 分析结果表明, 谱线 *a* 在 244 nm 处的宽吸收峰归因于 PS 中苯环上 $\pi \rightarrow \pi^*$ 电子跃迁; MWNTs 在 247 nm 处的吸收峰与其自身的大 π 键离域结构有关; 谱线 *c* 可看成是 PS 与 MWNTs 紫外光谱图的简单加和; 抽提后产物的紫外光谱图(图 3 谱线 *d*) 在 202 nm 处出现小的吸收峰, 说明 CNTs 对表面包覆的 PS 有限制作用, 使其共轭体系 π 电子运动受限, 导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁所需能量

升高, 从而增强了 PS 在紫外光区的光吸收, 同样说明 CNTs 与 PS 之间存在较强的相互作用。

2.3 XPS 和 GPC 分析

XPS 能够表征样品表面元素的化学态和组成. 采用 XPS 对 MWNTs 和抽提后 PS 包覆 MWNTs 样品进行了表面元素分析, 并计算出 C 和 O 原子含量, 发现经超声辐照原位乳液聚合反应处理后, MWNTs 表面的 C 原子由 97.1% 降低为 95.6%, O_{1s} 信号则明显增强, 由 2.9% 增加到 4.4%. 这是由于在超声作用下, MWNTs 被分散和切割, 其表面产生新的活性点, St 单体在其表面聚合, 一些含氧基团如羰基等也被引入到 CNTs 表面. 图 4(A) 和 (B) 分别为 MWNTs 和抽提后 PS 包覆 MWNTs 复合材料的 C_{1s} 光电子能谱图, 4 个峰分别表示 C—C, C—O, C=O 和 O—C(=O)—O 结构中 C 原子的结合能. 根据图 4 各个峰的面积可以计算出处于不同化学环境中的碳原子在两种样品表面的含量(表 1). 可见, MWNTs 中元素 C 以多种形式共存, 但以 C—C 结构为主. 反应后的抽提产物中, MWNTs 表面 C—C 结构减少, C—O 及 C=O 结构增加, 这也说明超声辐照原位乳液聚合包覆 CNTs 是一个复杂的过程。

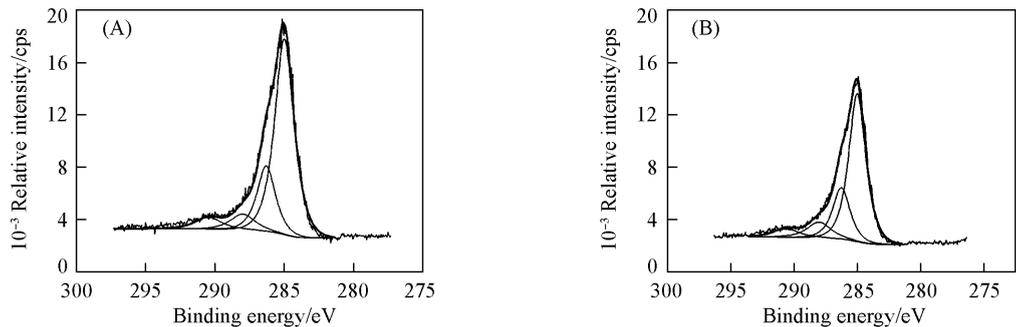


Fig. 4 C_{1s} narrow-scan X-ray photoelectron spectra of raw MWNTs(A) and PS-encapsulated MWNTs composites after extraction(B)

Table 1 Binding energy E_B and content for each type of carbon on the surface of raw MWNTs and PS-encapsulated MWNTs composites after 72 h extraction

Type of carbon	MWNTs		PS-encapsulated MWNTs		Type of carbon	MWNTs		PS-encapsulated MWNTs	
	E_B/eV	$x(C)(\%)$	E_B/eV	$x(C)(\%)$		E_B/eV	$x(C)(\%)$	E_B/eV	$x(C)(\%)$
C—C	285.00	66.7	285.01	63.6	C=O	288.00	6.7	288.03	9.1
C—O	286.30	21.3	286.26	22.2	O—C(=O)—O	290.46	5.3	290.63	5.2

对不同条件下所得 PS 的 GPC 分析见图 5. 由图 5 可见, 超声辐照乳液聚合所得 PS (曲线 a) 分子量呈单峰分布, 半峰宽较小, 多分散指数 $D = 1.41$, 说明没有 CNTs 时制备的 PS 分子量分布较窄, 数均分子量 M_n 为 1.30×10^6 g/mol. MWNTs 存在下聚合所得 PS (曲线 b) 分子量分布明显变宽, $D = 4.47$, M_n 为 1.01×10^5 g/mol, 比超声辐照乳液聚合所得 PS 低一个数量级. 另外, 曲线 b 有两个峰, 其中较弱的峰对应曲线 a 中 PS 的分子量分布, 可归因于聚合过程未受 CNTs 影响所得的 PS; 而较强峰则对应于聚合过程受 CNTs 影响所得 PS, 具有较低的分子量和较宽的分子量分布. 这可能是因为 MWNTs 不仅消耗反应体系中产生的自由基, 对聚合有阻聚作用, 同时还消耗在其附近增长的大分子自由基, 发生

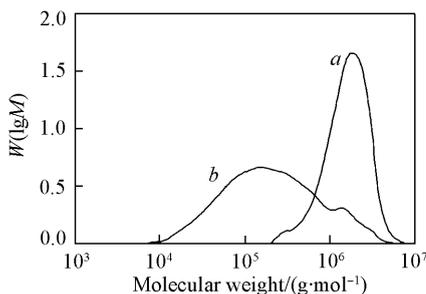


Fig. 5 Molecular weight distribution curves of PS in the absence of MWNTs(a) and in the presence of MWNTs(b)

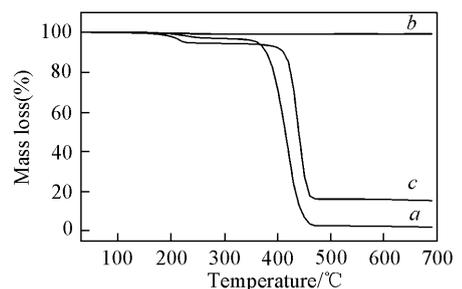


Fig. 6 TG curves of samples under N_2 atmosphere
a. PS; b. MWNTs; c. PS/MWNTs composites before extraction

聚合物大分子链向 CNTs 表面的链转移终止反应,使其周围聚合物分子量减小,分子量分布变宽.表明聚苯乙烯与 CNTs 之间形成了化学键.

2.4 热性能

MWNTs 体系的热失重曲线见图 6. MWNTs 在所测温度范围内几乎没有分解. 抽提前复合材料热稳定性相对于 PS 先降低后增加. 根据 GPC 分析,未抽提复合物中分子量分布很宽,且大部分 PS 分子量均低于无 CNTs 时聚合所得 PS 分子量. 因此在热重分析中,低分子量 PS 先分解,导致其热稳定性在 350 °C 之前低于 PS,而后在 CNTs 及高分子量 PS 共同作用下使其热稳定性超出 PS. 由图 6 可知, CNTs 的加入较大地提高了复合材料的热稳定性,起始分解温度从 388 °C 提高到 422 °C,这与 CNTs 对单体聚合过程有较大影响, CNTs 和 PS 之间存在较强的相互作用以及聚合物分子链运动受限制有关.

参 考 文 献

- [1] Iijima S. . Nature[J], 1991, **354**(7): 56—58
- [2] WANG De-Xi(王德禧). Application of Engineering Plastic(工程塑料应用)[J], 2002, **30**(11): 57—59
- [3] LI Wen-Chun(李文春), SHEN Lie(沈烈), ZHENG Qiang(郑强). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(2): 382—384
- [4] Chen W. , Tao X. M. , Xue P. , *et al.* . Appl. Surf. Sci. [J], 2005, **252**(5): 1404—1409
- [5] Lau K. T. , Lu M. , Lam C. K. , *et al.* . Compos. Sci. Technol. [J], 2005, **65**(5): 719—725
- [6] CHAO Dan-Ming(晁单明), CHEN Jing-Yu(陈靖禹), LU Xiao-Feng(卢晓峰), *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2005, **26**(11): 2176—2178
- [7] FENG Wei(封伟), YI Wen-Hui(易文辉), XU You-Long(徐友龙), *et al.* . Acta Physica Sinica(物理学报)[J], 2003, **52**(5): 1272—1277
- [8] Liao Y. Q. , Wang Q. , Xia H. S. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part A: Polym. Chem. [J], 2001, **39**(19): 3356—3364
- [9] Wang Q. , Xia H. S. , Liao Y. Q. , *et al.* . Polym. Int. [J], 2001, **50**(11): 1252—1259
- [10] Wang Q. , Xia H. S. , Zhang C. H. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2001, **80**(9): 1478—1488
- [11] Xia H. S. , Wang Q. , Qiu G. H. . Chem. Mater. [J], 2003, **15**(20): 3879—3886

Structure and Properties of Polystyrene-encapsulated Multi-walled Carbon Nanotubes Composites Prepared Through Ultrasonically Initiated *in situ* Emulsion Polymerization

WANG Zhang-Yu, WANG Qi^{*}, CHEN Ying-Hong, XIA He-Sheng
(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract Polystyrene-encapsulated multi-walled carbon nanotubes(MWNTs) composites were prepared by ultrasonically initiated *in situ* emulsion polymerization. The structure and properties of the obtained composites were investigated by TEM, FTIR, UV, XPS and GPC *etc.* . The results show that the *in situ* formed PS layers were encapsulated on the surface of MWNTs and there were strong interactions between them. Element oxygen was found to be introduced onto the surface of MWNTs during the polymerization process. Meanwhile, MWNTs also consumed the macromolecular free radicals generated nearby, leading to the transfer of PS macromolecular chains onto the surface of MWNTs and the termination of polymerization process. As a result, the relatively lower molecular weight and broader molecular weight distribution of the formed PS occurred in the obtained composites. TGA analyses proved that the thermal properties of the PS/MWNTs composites were greatly improved.

Keywords Carbon nanotube; Polystyrene; Ultrasonic wave; *In situ* emulsion polymerization; Composite material