

# P(S-VP)的 ATRP 聚合及改性碳管的分散性

张爱波<sup>1</sup> 杨智<sup>2</sup> 栾静繁<sup>1</sup> 王旭<sup>1</sup> 赵纯颖<sup>1</sup>

(1 西北工业大学理学院,西安 710072)

(2 中航工业第一飞机设计研究院,西安 710089)

**文 摘** 以三(2-二甲氨基乙基)胺( $\text{Me}_6\text{TREN}$ )作为配体, $\text{CuCl}$ 作为引发剂,苯乙烯(St)和4-乙烯基吡啶(VP)单体进行原子转移自由基聚合(ATRP)得到了两亲聚合物 P(S-VP),凝胶色谱仪(GPC)测得的分子量分布曲线为单峰,其分子量为 7 153,分布系数为 1.217,St 单元和 VP 单元的比值为 1:1.15。P(S-VP)修饰碳管后在水、氯仿以及丙酮中的分散性能均得到改善。

**关键词** 原子转移自由基聚合,两亲性,无规共聚物,溶解性,碳纳米管

## Modification of MWNTs With Amphiphilic Random Copolymers of P(S-VP) Synthesized by ATRP

Zhang Aibo<sup>1</sup> Yang Zhi<sup>2</sup> Luan Jingfan<sup>1</sup> Wang Xu<sup>1</sup> Zhao Chunying<sup>1</sup>

(1 School of Nature and Applied Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

(2 AVIC the First Aircraft Institute, Xi'an 710089)

**Abstract** The amphiphilic random copolymers of P(S-VP) was synthesized via atom transfer radical polymerization(ATRP), using styrene(St) and 4-vinylpyridine(VP) as monomers, Tris(2-dimethylaminoethyl)amine( $\text{Me}_6\text{TREN}$ ) as ligand, and using  $\text{CuCl}$  as catalyst. The structure of the amphiphilic random copolymers are characterized by GPC and  $^1\text{H NMR}$ . The results show that the GPC is single peaks,  $M_n$  and PDI is 7153, 1.217. The ratio of units of 4-vinylpyridine and styrene in chain is 1:1.15. Using the amphiphilic random copolymers to modify the surface of MWNTs, the dissolubility of MWNTs are improved in the solvent of water, chloroform and acetone.

**Key words** Amphiphilic, Random copolymers, ATRP, Dissolubility, MWNTs

### 0 引言

原子转移自由基聚合(ATRP)方法具有良好的稳定性和多样性,能够得到结构精确、相对分子量分布窄的聚合物,因而受到了各国学者的青睐,由此合成出了各类预定结构的聚合物,如嵌段共聚物<sup>[1]</sup>、星型聚合物<sup>[2]</sup>、超支化聚合物<sup>[3]</sup>。两亲性聚合物是指在一个大分子中同时含有亲水基团和疏水基团的聚合物<sup>[4]</sup>,它具有独特的性能(如自组装特性<sup>[5-7]</sup>, pH 温度响应<sup>[8-9]</sup>等),因此在众多领域具有潜在的应用前景。利用两亲性共聚物的自组装特性,将其与碳纳米管(CNTs)结合,可赋予 CNTs 更加优异的性能。

根据文献<sup>[1-2,4,6]</sup>,采用 ATRP 技术合成的两亲聚合物修饰碳管在复合材料中应用主要有聚乙

烯吡咯烷酮、聚苯乙烯-甲基丙烯酸酯、聚苯乙烯-乙二醇等嵌段聚合物,而聚苯乙烯-吡啶无规嵌段聚合物修饰碳管的研究尚未见报道。本文以苯乙烯和4-乙烯基吡啶为单体,利用苯乙烯疏水嵌段的空间位阻使 CNTs 稳定分散,引入乙烯基吡啶链段使聚合物具有亲水性,通过 ATRP 合成了两亲无规聚合物 P(S-VP),对产物结构进行了核磁、GPC 分析,并用 P(S-VP)修饰 CNTs,考察对修饰后 CNTs 在水和有机介质中的分散性。

### 1 实验

#### 1.1 材料

CNTs,长度为 40~90 nm,1-氯甲基苯乙烯, $\text{CuCl}$ ,N,N-二甲基甲酰胺(DMF),皆为分析纯,由

收稿日期:2011-03-14;修回日期:2011-06-09

基金项目:航天创新基金(CASC200906)

作者简介:张爱波,1965年出生,博士,副教授,主要从事高分子材料合成及纳米碳管改性等研究。E-mail:zhab2003@nwpu.edu.cn

美国 Aldrich 公司生产。苯乙烯以及 4-乙烯基吡啶聚合前经过中性  $\text{Al}_2\text{O}_3$  柱子纯化。 $\text{Me}_6\text{TREN}$  按照文献[10]制备。

### 1.2 P(S-VP)的 ATRP 合成

将 50 mmol 苯乙烯、50 mmol 4-乙烯基吡啶、1.0 mmol 1-氯甲基苯乙烯、1.0 mmol  $\text{CuCl}$ 、1.0 mmol  $\text{Me}_6\text{TREN}$  和 58.5 mL DMF 进行 ATRP 合成,将混合液经冷冻、反复抽真空和充氮气 3 次后放入预加热到  $90^\circ\text{C}$  油浴中,反应至预定的 15 h。然后将聚合液在过量的环己烷冰浴中沉淀, $40^\circ\text{C}$  真空过夜干燥得聚合物。

### 1.3 碳纳米管表面修饰

将 3 mg P(S-VP)分别溶解于 10 mL 的  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_3\text{Cl}$  和苯中,然后分别将 1 mg 的 CNTs 添加于上述溶液中,在水浴槽中  $20^\circ\text{C}$  下超声分散 24 h。

### 1.4 性能表征

#### 1.4.1 $^1\text{H}$ NMR

$^1\text{H}$ NMR 在 Mercury Plus-400 核磁共振波谱仪(美国 Varian 公司)上测定,其中 TMS 为内标,氘代氯仿作溶剂。

#### 1.4.2 凝胶色谱分析(GPC)

GPC 在 Agilent1100 高效液相色谱仪上测定,Plgel MIXED-C 型色谱柱,聚苯乙烯标样,四氢呋喃作溶剂(流速 1 mL/min)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 P(S-VP)改性修饰 CNTs 表面机理

CNTs 的表面修饰主要是改变 CNTs 的表面结构和状态。通过 ATRP 技术合成 P(S-VP),引入到碳纳米管表面,其良好的溶解性能会明显改善碳纳米管在水、有机溶剂和聚合物中的分散性能。通过使用两亲分子对碳纳米管进行物理分散的方法具有相当的优势,两亲分子的疏水段和碳纳米管表面发生  $\pi-\pi$  键相互作用,实现两亲分子在碳纳米管表面的结合,而亲水段则赋予碳纳米管分散性和水溶性。

### 2.2 ATRP 技术合成 P(S-VP)

由于 4-VP 和  $\text{Cu(I)}$  之间可以产生很强的络合作用,导致催化剂活性下降,反应速度很慢。因此,必须选择可以和  $\text{Cu(I)}$  产生强络合作用的配体。通常选用 -Cl 类做催化剂和引发剂,由于 C-Cl 具有较强的稳定性,可以有效降低 4-VP 进攻 R-Cl 发生  $\text{SN}_2$  反应的概率。以  $\text{Me}_6\text{TREN}$  作为配体, $\text{CuCl}$  为催化剂,将苯乙烯和 4-乙烯基吡啶单体进行 ATRP,合成路径如图 1 示。从图 2 可看到,GPC 测得的 P(S-VP)分子量分布曲线为单峰,所得分子量为 7153,分布系数为 1.217。

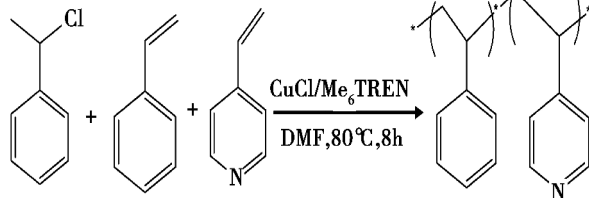


图 1 P(S-VP)聚合物的合成途径

Fig. 1 Synthetic route of random copolymer of P(S-VP) via ATRP

从图 3 可知, $\delta$  为 7.0 和 6.5 处为苯环上氢原子的特征位移,4-乙烯基吡啶氢原子的  $\delta$  为 8.3 和 6.5。苯乙烯和 4-乙烯基吡啶单体通过 ATRP 聚合技术得到了 P(S-VP)。由谱图特征峰的峰面积积分计算,P(S-VP)中苯乙烯单元和 4-乙烯基吡啶单元的比值为 1:1.15。

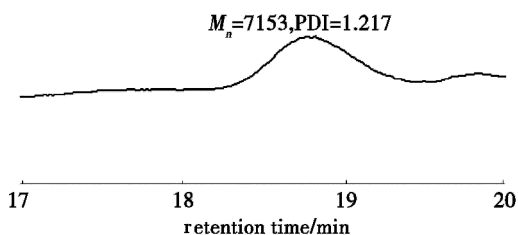


图 2 P(S-VP)分子量分布曲线

Fig. 2 GPC traces for copolymer of P(S-VP) in THF

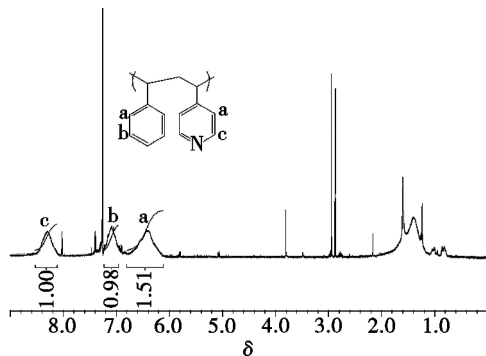
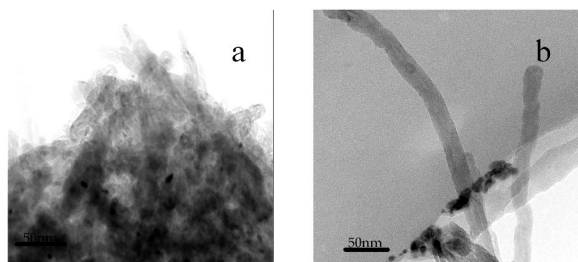


图 3 P(S-VP)聚合物的  $^1\text{H}$ NMR 谱图

Fig. 3  $^1\text{H}$ NMR spectra of random copolymer of P(S-VP) by ATRP

### 2.3 P(S-VP)修饰 CNTs 在介质中的分散性

从图 4 可见,未处理碳管团聚严重,而修饰后,碳管之间缠绕现象降低,分散性得到改善。



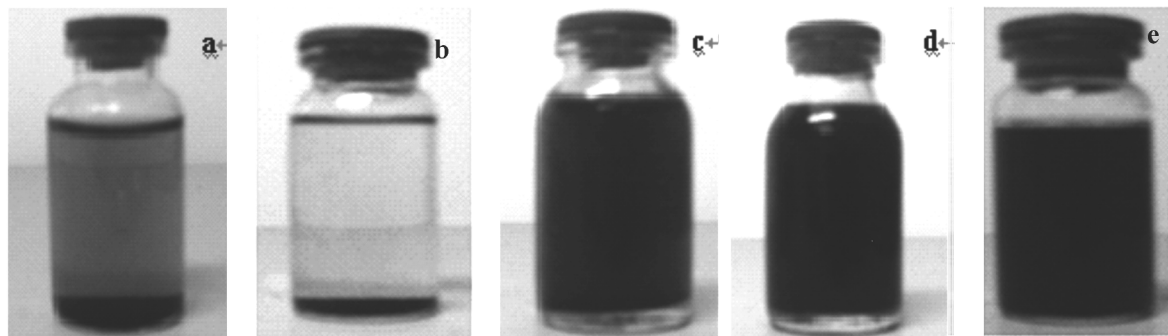
(a) primitive MWNTs (b) coated MWNTs by copolymer

图 4 纳米碳管的分散形貌

Fig. 4 TEM of MWNTs

从图5可以看到,未经修饰的CNTs在水和氯仿中分散效果很差,长时间放置后绝大部分沉积在密封瓶底部。而P(S-VP)修饰CNTs后在水、氯仿以及苯中的分散性能均得到改善。两亲性嵌段聚合物修

饰CNTs,或吸附、包裹在CNTs周围,两亲性无规聚合物作为很有效的增溶剂,带动CNTs分散到这些溶剂中使CNTs成为两亲性CNTs,因具备两亲性的特点使其能够均匀分散在各种选择性的溶剂中。



(a) 修饰前在水中 (b) 修饰前在氯仿中 (c) 修饰后在水中 (d) 修饰后在氯仿中 (e) 修饰后在丙酮中

图5 碳纳米管在水和氯仿、丙酮有机溶剂中的分散性

Fig. 5 Dispersion of CNTs in solvent

### 3 结论

(1) 选用  $\text{Me}_6\text{TREN}$  作为配体,选择  $\text{CuCl}$  作为引发剂,苯乙烯和4-乙烯基吡啶单体进行 ATRP 得到了 P(S-VP), GPC 测得的分子量分布曲线为单峰,所得 P(S-VP) 的分子量为 7 153,分子量分布系数为 1.217,苯乙烯单元和4-乙烯基吡啶单元的比值为 1:1.15。

(2) 未经修饰的 CNTs 在水和氯仿中分散效果很差,长时间放置后绝大部分沉积在密封瓶底部。P(S-VP) 修饰 CNTs 后在水、氯仿以及丙酮中的分散性能均得到改善。

#### 参考文献

[1] 朱蕙,等.窄分布两亲性嵌段共聚物的合成及其胶束化行为研究[J].高等学校化学学报,2002,23(1):138-142  
 [2] Polyxeni M, et al. Multifunctional ATRP initiators: synthesis of four arm star homo-polymers of methylmethacrylate and graft copolymer of polystyrene and poly(t-butylmethacrylate)[J]. J Polym Sci Part A: Polym Chem., 2001, 39(5): 650-655  
 [3] Matyjaszewski K, et al. Preparation of hyperbranched polyacrylates by atom transfer radical polymerization 4: The use of zero-valent copper[J]. Macromol Rapid Commun., 1998, 19(12):665-670

[4] Yang Z, et al. Self-assembling of biocompatible BAB amphiphilic triblock copolymers PLL(Z)-PEG-PLL(Z) in aqueous medium[J]. Eur. Polym. J., 2005, 41(2):267-274

[5] Liu R C W, et al. Impact of polymer microstructure on the self-assembly of amphiphilic polymers in aqueous solutions. Macromolecules, 2007, 40(12):4276-4286

[6] 杨子刚,等.两亲嵌段共聚物溶液的自组装进展[J].功能高分子学报,2003,16(2):287-292

[7] Yiyong H, et al. Lodge self-assembly of block copolymer micelles in an Ionic liquid[J]. Am. Chem. Soc., 2006, 128(8):2745-2750

[8] 赵群,等. pH 及温度敏感两亲嵌段共聚物的研究进展[J].化学进展,2006,18(6):768-779

[9] Kasala D, Tae Gwan Park, Doo Sung Lee. Synthesis and characterization of pH/temperature-sensitive block copolymers via atom transfer radical polymerization[J]. Polymer, 2007, 48(3):758-762

[10] George J P B, et al. Non-heme Iron(II) complexes containing tripodal tetradentate nitrogen ligands and their application in alkane oxidation catalysis inorg[J]. Chem., 2005, 44(22):8125-8134

(编辑 吴坚)