

• 研究论文 •

原子转移氮氧自由基偶合反应制备聚苯乙烯改性的石墨烯

陈小乙^{a,b} 石远琳^a 杨 东^{*,a} 胡建华^{*,a} 杨芃原^b

(^a 聚合物分子工程国家重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

(^b 复旦大学化学系 上海 200433)

摘要 通过原子转移氮氧自由基偶合(ATNRC)反应制备了聚苯乙烯改性的石墨烯。先将氧化石墨烯酰氯化, 然后与2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基(HTEMPO)进行酯化反应制备 HTEMPO 修饰的石墨烯(Graphene-HTEMPO), 通过 Graphene-HTEMPO 与原子转移自由基聚合(ATRP)方法制备的 Br 封端的聚苯乙烯进行 ATNRC 反应, 即可得到聚苯乙烯共价改性的石墨烯(Graphene-g-PS)。热失重分析结果表明聚苯乙烯的接枝率约为 6.68 wt%, 从透射电镜照片中也可以明显地看到石墨烯表面的聚苯乙烯。由于聚苯乙烯的共价接枝, 使得 Graphene-g-PS 在氯仿、正己烷、甲苯、甲醇等有机溶剂中具有很好的分散性, 有利于石墨烯的进一步应用。

关键词 石墨烯; 聚苯乙烯; 原子转移氮氧自由基偶合反应; 化学改性

Preparation of Polystyrene Functionalized Graphene by Atom Transfer Nitroxide Radical Coupling Reaction

Chen, Xiaoyi^{a,b} Shi, Yuanlin^a Yang, Dong^{*,a} Hu, Jianhua^{*,a} Yang, Pengyuan^b

(^a State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

(^b Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Polystyrene functionalized graphene was prepared by atom transfer nitroxide radical coupling (ATNRC) reaction. Graphene oxide was first reacted with thionyl chloride, followed by esterification with 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny-1-oxyl (HTEMPO) to prepare HTEMPO functionalized graphene (Graphene-HTEMPO). Then, Graphene-HTEMPO was coupled with Br-end-capping polystyrene prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP) via ATNRC reaction to obtain polystyrene covalently functionalized graphene (Graphene-g-PS). The thermogravimetric analysis result showed that the graft ratio of PS was 6.68 wt%. The PS on the surface of graphene could be obviously observed from the TEM image. Because of the covalent graft of PS, Graphene-g-PS showed good dispersibility in chloroform, hexane, toluene, methanol, etc., which is favorable to the further application of graphene.

Keywords graphene; polystyrene; atom transfer nitroxide radical coupling reaction; chemical functionalization

* E-mail: yangdong@fudan.edu.cn; hujh@fudan.edu.cn

Received December 25, 2011; revised February 6, 2012; accepted February 15, 2012.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 50873029, 51073042, 51103026), Shanghai Scientific and Technological Innovation Project (No. 11JC1400600), Shanghai Natural Science Funds (No. 11ZR1403100), and the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education (No. 20110071120006).

国家自然科学基金(Nos. 50873029, 51073042, 51103026)、上海科技创新行动计划(No. 11JC1400600)、上海市自然科学基金(No. 11ZR1403100)和高等学校博士学科点专项科研基金(No. 20110071120006)资助项目。

石墨烯作为一种新型的二维纳米材料, 具有许多优异的物理化学性质, 在电子、材料和生物医药等领域均表现出了诱人的应用前景, 因此, 自其发现以来就引起了广泛的关注和研究^[1]. 氧化石墨烯(graphene oxide, GO)是化学氧化剥离法制备石墨烯的中间产物, 也是石墨烯的重要衍生物, 结构与石墨烯基本相同, 只是在由碳原子构成的二维空间无限延伸的平面上联有羟基(OH)、羧基(COOH)、环氧基(O)、羰基(C=O)等含氧官能团^[2]. 这些功能性基团不仅赋予氧化石墨烯一些新的特性, 如分散性、亲水性、与聚合物的相容性等^[3], 也提供了进一步采用功能高分子来修饰石墨烯的靶点^[4].

利用这些靶点来制备聚合物共价改性氧化石墨烯的方法主要有 graft from 和 graft onto 两大类, 前者主要是通过原子转移自由基反应(ATRP)^[5]、可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)^[6]、开环聚合^[7]、或氧化还原聚合^[8]等聚合反应, 在氧化石墨烯表面直接引发单体聚合. 然而, graft from 方法得到的产物由于氧化石墨烯的存在和影响, 无法对聚合物链段进行精确表征, 无法得到聚合物链段数目、分子量、分子量分布等信息. 而 graft onto 方法则是先合成聚合物链段, 再利用聚合物链段上的活性官能团将聚合物链段共价接枝到石墨烯表面, 可以精确的控制聚合物链段的结构、分子量和分子量分布^[9]. 但是, graft onto 方法要求聚合物链段必须含有活性官能团, 以方便与石墨烯表面的官能团反应, 目前常用的主要是酰胺化或酯化反应, 要求聚合物必须含有氨基或羟基, 大大地限制了聚合物的选择范围.

原子转移氮氧自由基偶合反应(ATNRC)是将氮氧稳定自由基化学和原子转移自由基聚合相结合发展起来的一种新型偶联方法, 具有反应效率高, 合成聚合物结构规整的优点^[10]. Deng 等^[9a]采用 ATNRC 方法高效合成了聚异丙基丙烯酰胺共价改性的石墨烯, 该材料表现出了优异的温敏性能. 我们利用 ATNRC 反应制备了聚苯乙烯共价修饰的石墨烯(Graphene-g-PS). 如图 1 所示, 先将氧化石墨烯(GO)酰氯化, 再与 HTEMPO 进行酯化

反应, 制备 Graphene-HTEMPO. 将 Graphene-TEMPO 与 ATRP 方法制备的 Br 封端的聚苯乙烯进行 ATNRC 反应即可得到 Graphene-g-PS. Graphene-g-PS 在氯仿、正己烷、甲苯、甲醇等有机溶剂中具有很好的分散性, 有利于石墨烯的进一步应用.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

石墨购自青岛天和达石墨有限公司, 平均直径 4 mm, 纯度 > 99.95%. 硫酸(H_2SO_4)、过硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、高锰酸钾(KMnO_4)、五氧化二磷(P_2O_5)、盐酸(HCl)、双氧水(H_2O_2)、四氢呋喃(THF)、三乙胺(Et_3N)、苯乙烯(St)、甲醇(MeOH)、二氯亚砷(SOCl_2)和溴化亚铜(CuBr)购于上海化学试剂公司. 2-溴代丙酸甲酯(2-MBP, 99%)购于 Acros 公司. 五甲基二亚乙基三胺(PMDTA, 99%)、*N,N*-二甲基-4-吡啶胺(DMAP)和 2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧自由基(HTEMPO)购于 Aldrich 公司. Et_3N 先经 KOH 干燥数天, 再在 CaH_2 存在下回流蒸出, 现蒸现用. CuBr 经乙酸搅拌过夜后, 再经乙醇、丙酮、乙醚等顺次洗涤数次至淡黄色, 真空干燥后避光保存备用. St 先用 5% 氢氧化钠水溶液洗 3 次, 然后用水洗至中性, 加无水硫酸镁干燥过夜, 滤去硫酸镁, 加 CaH_2 干燥数天后, 减压蒸馏两次, 低温避光保存. 其余试剂均未经处理直接使用.

热失重(TGA)实验在 PERKIN ELMER Pyris 1 上进行, 以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率在 N_2 气氛下从 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 升温到 $800\text{ }^\circ\text{C}$. 元素分析在 Vario EL3 上进行. 透射电镜(TEM)实验在 JEM-2100F 上进行, TEM 制样方法为, 将样品分散液滴到碳膜覆盖的铜网上, 然后在室温下干燥. ^1H 核磁共振(NMR, 500 MHz)在 Bruker Avance 500 上进行, 采用 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ 作为溶剂. X 射线光电子能谱(XPS)在 PHI 5000C ESCA X 上进行.

1.2 制备氧化石墨烯(GO)

氧化石墨烯(GO)采用改进的 Hummers 方法制备^[11]. 在连续搅拌和冰水浴条件下, 将 15 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 15 g P_2O_5 缓慢加入到 30 mL 98% 的浓 H_2SO_4 中. 加热至 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 再缓慢加入 30 g 石墨粉. 反应 10 h 后, 冷却至室温, 用去离子水稀释至 2 L. 混合液过滤干燥后得到预氧化石墨粉末. 在连续搅拌和冰水浴条件下, 将 5 g 预氧化石墨粉末加入到 115 mL 98% 的浓 H_2SO_4 中, 然后缓慢加入 15 g KMnO_4 . $35\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 2 h, 反应结束后缓慢加入 700 mL 双氧水溶液(含 12.5 mL 30% 的 H_2O_2)稀释. 将溶液过滤后, 滤出物用稀盐酸和去离子水洗涤至滤液中性. 将滤出物分散于去离子水中, 水浴超声(60 kHz)剥离 1 h. 分散液离心分离并用去离子水洗涤 3 遍, 然后将

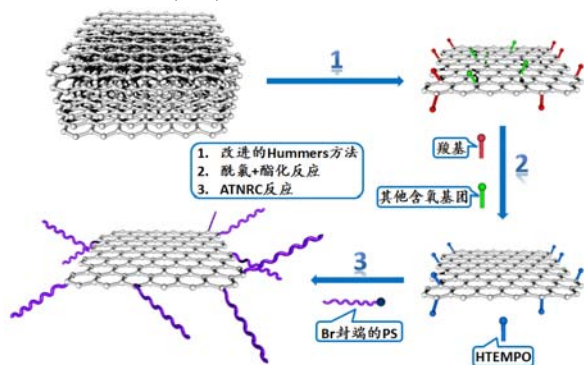


图 1 Graphene-g-PS 合成过程示意图

Figure 1 Schematic synthetic route of Graphene-g-PS

分散液移入透析袋中(截留分子量为 3500), 在去离子水中透析 5 d 以除去离子(每天换 2 次水). 透析结束后, 将分散液过滤, 然后在 50 °C 真空烘箱中烘干, 得到棕黄色的氧化石墨烯粉末, 置于干燥器中保存.

1.3 制备石墨烯-HTEMPO(Graphene-HTEMPO)

Graphene-HTEMPO 按照文献[9a]报道方法制备. 在干燥的圆底烧瓶中加入 50 mg 氧化石墨烯(GO), 再加入 50 mL SOCl_2 和 1 mL 无水二甲基甲酰胺(DMF), 70 °C 下搅拌反应 36 h. 反应结束后, 立即用 0.22 μm 的有机相过滤膜过滤, 并用无水四氢呋喃(THF)洗涤, 然后置于 25 °C 的真空烘箱中干燥, 得到氧化石墨烯酰氯化物. 100 mL 三颈瓶在氮气保护下依次注入无水 THF (40 mL), HTEMPO (973.9 mg, 5.6 mmol), DMAP (73.3 mg, 0.6 mmol) 和 Et_3N (1 mL, 7.2 mmol), 混合液冰水浴冷却至 0 °C, 加入氧化石墨烯酰氯化物(523.5 mg), 0 °C 搅拌 1 h, 然后升温至 70 °C 回流反应 45 h. 在此过程中, 氧化石墨烯同时被还原, 反应液的颜色由棕黄色逐渐变为黑色^[9a,12]. 悬浮液用 0.22 μm 过滤膜过滤, 依次用 THF (50 mL) 洗涤 3 次, 去离子水(50 mL)洗涤 3 次, 产物放入 40 °C 真空烘箱干燥. 产量 403.7 mg, 元素分析 N 元素含量计算 HTEMPO 的接枝率约为 7.3 wt%.

1.4 ATRP 制备聚苯乙烯(PS)

将 CuBr (186.5 mg, 1.3 mmol) 先加入预置搅拌子的 Schlenk 瓶中, 反应瓶使用前抽真空烘烤 3 次. 经过 3 次抽真空通氩气后, 用针筒加入苯乙烯(15 mL, 0.13 mol) 和 PMDETA (271.4 μL , 1.3 mmol). 冷冻-抽真空-融解-通氩气循环三次来除去反应液中的氧气, 然后加入 2-MBP (143 mL, 1.3 mmol), 氩气保护下室温搅拌反应 2 h. 反应结束后, 液氮淬冷终止反应. 反应粗产物用少量 THF 溶解, 过中性氧化铝柱以除去金属催化剂, 然后在甲醇中沉淀 3 次. 35 °C 真空烘箱干燥 48 h, 得白色固体粉末 11.06 g, 收率 81.1%. 凝胶渗透色谱(GPC): $M_n = 9200$ g/mol, $M_w/M_n = 1.06$. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 1.59~2.04 (H, CH_2 and 1H, CH), 6.68, 7.09 (5H, C_6H_5). FT-IR (KBr) ν : 3081, 3025, 2923, 2849, 1943, 1870, 1802, 1601, 1493, 1452, 1374, 1180, 1154, 1069, 1029, 907, 757, 698 cm^{-1} .

1.5 制备聚苯乙烯(PS)改性的石墨烯(Graphene-g-PS)

将 CuBr (14 mg, 0.1 mmol)、Graphene-HTEMPO (100 mg) 和 PS ($M_n = 9,200$ g/mol, 923.2 mg, 0.1 mmol) 依次加入到预置搅拌子的 Schlenk 瓶中, 反应瓶使用前抽真空烘烤 3 次. 经过 3 次抽真空通氩气后, 用针筒加入无水甲苯(5 mL), 冷冻-抽真空-融解-通氩气循环 3 次以

除去反应液中的氧气, 然后加入配体 PMDETA (20 μL , 0.1 mmol). 在氩气保护下 90 °C 搅拌反应 4 d, 反应结束后, 液氮淬冷终止反应. 产物用 THF 稀释, 0.22 μm 有机相过滤膜过滤, 依次用 THF 和去离子水洗涤至滤液无色, 产物 45 °C 真空烘箱中干燥至恒重, 最终得到黑色粉末 80.5 mg.

2 结果与讨论

根据 Lerf-Klinowski 模型^[13], 氧化石墨烯片层表面中部主要为环氧、羟基等含氧官能团, 而其边缘则主要为羧基. 考虑到在表面反应的位阻效应, 以及尽可能少的破坏石墨烯表面的芳香结构, 我们利用羧基作为靶点进行共价修饰, 先进行酰氯化反应, 再与重结晶过的 HTEMPO 进行酯化反应, 引入氮氧自由基, 合成了 Graphene-HTEMPO.

利用 ATRP 方法, 可以方便地制备 Br 封端窄分子量分布的聚苯乙烯, 反应体系以 CuBr 为催化剂, PMDETA 为配体, 2-MBP 为引发剂, 反应示意图如图 2 所示. GPC 测试结果表明, 所制备的 PS 的数均分子量为 9200, 分子量分布为 1.06.

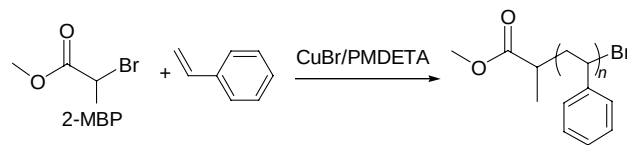


图 2 ATRP 反应制备聚苯乙烯示意图

Figure 2 Schematic synthetic route of PS by ATRP

利用聚苯乙烯端基的 Br 与 Graphene-HTEMPO 之间可以进行 ATNRC 偶联反应, 制备聚苯乙烯共价改性的氧化石墨烯(Graphene-g-PS). 图 3 为 PS-g-GO 的核磁

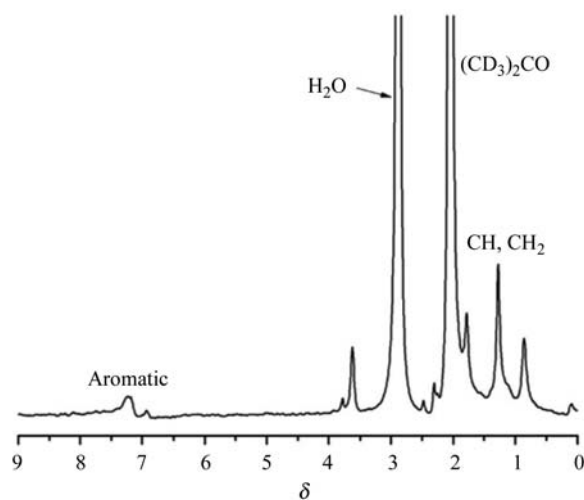


图 3 Graphene-g-PS 核磁谱图, 溶剂为 $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

Figure 3 ^1H NMR spectrum of Graphene-g-PS in $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$

共振氢谱. 从图 3 中可以发现在 δ 0.84~2.30 范围内的 PS 主链上亚甲基和次甲基的信号峰和苯环(δ 6.93, 7.22)的信号峰, 表明 PS 成功地通过 ATNRC 反应接枝到石墨烯的表面.

我们分析了 Graphene-g-PS 的热失重性能. 从图 4A 的 Graphene-HTEMPO 和 Graphene-g-PS 的热失重对比曲线中可以发现, Graphene-g-PS 的热失重明显大于 Graphene-HTEMPO. 由图 4B 的 DTG 曲线可以进一步看出各个失重段对应的起始温度和失重变化极大值温度. Graphene-g-PS 的热失重主要包括两个部分, 在 150~300 °C 范围内的 HTEMPO 热失重; 310~470 °C 范围内的 PS 热失重. 根据 310~470 °C 范围内 Graphene-HTEMPO 和 Graphene-g-PS 热失重的差值, 可以计算出 PS 的接枝率约为 6.68 wt%.

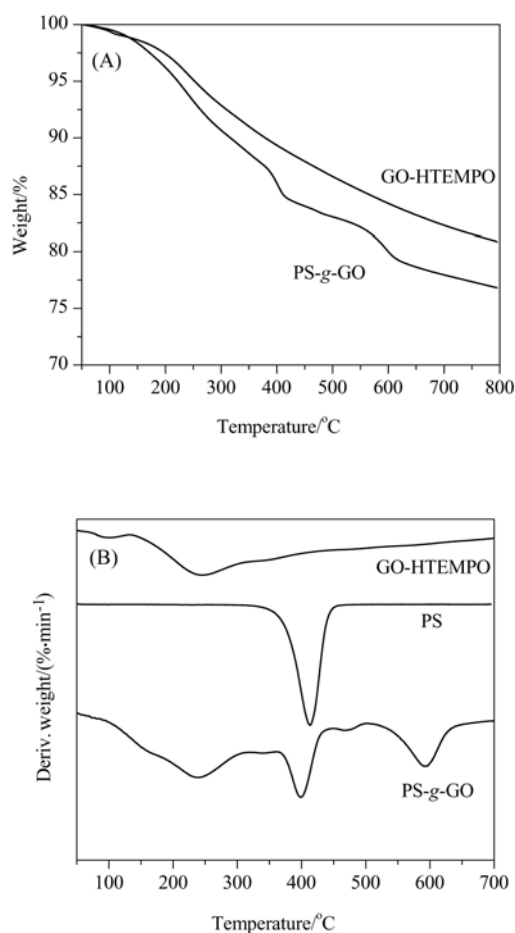


图 4 (A) GO-HTEMPO 和 PS-g-GO 的热失重曲线图; (B) GO-HTEMPO, PS 和 PS-g-GO 的 DTG 曲线图
Figure 4 (A) TGA and (B) DTG curves of GO-HTEMPO, PS, and PS-g-GO

从图 5 的 TEM 照片中, 可以发现, PS 共价接枝改性之前的氧化石墨烯表面很光滑, 共价接枝 PS 之后, 在石墨烯的表面可以明显地看到聚合物聚集而成的小颗粒.

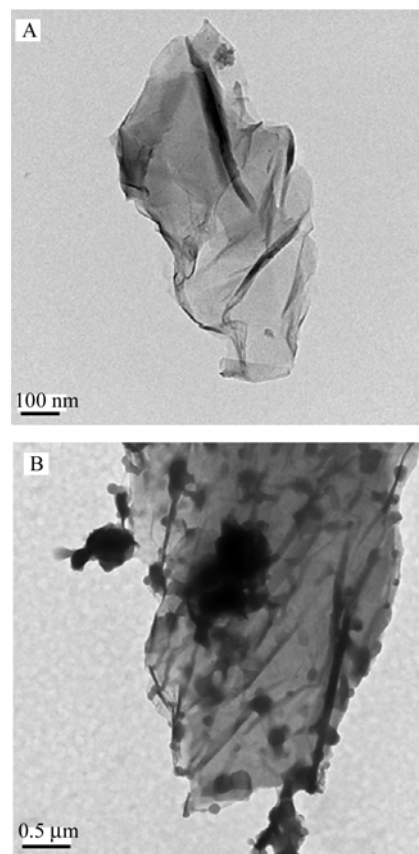


图 5 (A) GO 和(B) Graphene-g-PS 的 TEM 照片
Figure 5 TEM images of (A) GO and (B) Graphene-g-PS

粒, 且在边缘分布较多, 中间部位较少, 这是由于氧化石墨烯中的羧基大多分布在边缘所导致的.

由于 PS 的共价接枝, Graphene-g-PS 在有机溶剂中具有良好的分散性, 从图 6 中可以发现, Graphene-g-PS

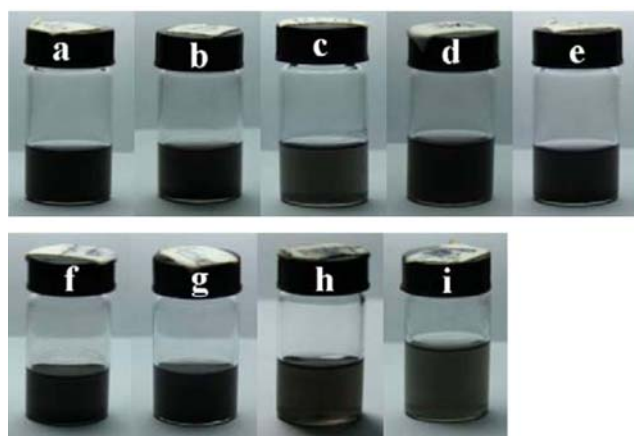


图 6 PS-g-GO 分散在(a)氯仿、(b)正己烷、(c)二氯甲烷、(d)二甲基甲酰胺、(e)四氢呋喃、(f)甲苯、(g)丙酮、(h) *N*-甲基吡咯烷酮和(i)甲醇中的照片, 浓度为 0.1 mg/mL

Figure 6 Photos of PS-g-GO dispersed in (a) chloroform, (b) n-hexane, (c) dichloromethane, (d) DMF, (e) THF, (f) toluene, (g) acetone, (h) *N*-methyl pyrrolidone, and (i) methanol (0.1 mg/mL)

在氯仿、正己烷、二氯甲烷、二甲基甲酰胺、四氢呋喃、甲苯、丙酮、*N*-甲基吡咯烷酮和甲醇中均具有良好的分散性, 可以分散成均匀透明的黑色分散液. 在浓度为 0.1 mg/mL 的情况下, 静置一周没有发现明显的沉淀和聚集情况. 这一性能为制造石墨烯基复合材料提供了重要的加工基础.

3 结论

通过氧化石墨烯表面羧基的酯化反应可将 HTEMPO 活性基团引入到氧化石墨烯的表面, 同时将氧化石墨烯还原, 进而可以与 Br 封端的聚合物通过原子转移氮氧自由基偶合(ATNRC)反应连接起来, 制备聚合物共价改性的石墨烯. 该方法拓展了 graft onto 方法共价改性石墨烯的范围, 可将通过 ATRP 方法合成的 Br 封端的聚合物共价接枝到氧化石墨烯的表面. 利用该方法我们制备了聚苯乙烯共价改性的石墨烯(Graphene-g-PS), 由于聚苯乙烯的共价接枝, 使得 Graphene-g-PS 在氯仿、正己烷、甲苯、甲醇等有机溶剂中具有很好的分散性, 有利于石墨烯的进一步应用.

References

- (a) Stankovich, S.; Dikin, D. A.; Dommett, G. H. B.; Kohlhaas, K. M.; Zimney, E. J.; Stach, E. A.; Piner, R. D.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *Nature* **2006**, *442*, 282.
(b) Bai, H.; Li, C.; Wang, X.; Shi, G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 5545.
(c) Hsieh, C. T.; Hsu, S. M.; Lin, J. Y.; Teng, H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12367.
(d) Ma, W. S.; Zhou, J. W.; Lin, X. D. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1463 (in Chinese).
- (马文石, 周俊文, 林晓丹, 化学学报, **2011**, *69*, 1463.)
(e) Hu, H. T.; Wang, X. B.; Wang, J. C.; Wan, L.; Liu, F. M.; Zheng, H.; Chen, R.; Xu, C. H. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *484*, 247.
- Park, S.; Lee, K. S.; Bozoklu, G.; Cai, W.; Nguyen, S. T.; Ruoff, R. S. *ACS Nano* **2008**, *2*, 572.
- Zhao, Q.; Qiu, D. F.; Wang, X. Y.; Liu, T. X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1259 (in Chinese).
(赵茜, 邱东方, 王晓燕, 刘天西, 化学学报, **2011**, *69*, 1259.)
- (a) Park, S.; Ruoff, R. S. *Nat. Nanotechnol.* **2009**, *4*, 217.
(b) Cai, W. M.; Chen, C.; Long, M. C.; Zhou, B. X.; Wu, Y. H.; Wu, D. Y.; Feng, Y. J. *ACS Nano* **2010**, *4*, 6425.
- Kang, E. T.; Li, G. L.; Liu, G.; Li, M.; Wan, D.; Neoh, K. G. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *114*, 12742.
- Chen, Y.; Zhang, B. Z. B.; Xu, L. Q.; Zeng, L. J.; He, Y.; Kang, E. T.; Zhang, J. J. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2043.
- Xu, Z.; Gao, C. *Macromolecules* **2010**, *43*, 6716.
- Wang, B. D.; Yang, D.; Zhang, J. Z.; Xi, C. B.; Hu, J. H. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24636.
- (a) Deng, Y.; Li, Y. J.; Dai, J.; Lang, M. D.; Huang, X. Y. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1582.
(b) Bielawski, C. W.; Dreyer, D. R.; Park, S.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.
- (a) Fu, Q.; Lin, W. C.; Huang, J. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2381.
(b) Lin, W. C.; Huang, B.; Fu, Q. A.; Wang, G. W.; Huang, J. L. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2991.
- Li, C.; Xu, Y. X.; Bai, H.; Lu, G. W.; Shi, G. Q. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5856.
- Yang, H. F.; Shan, C. S.; Li, F. H.; Han, D. X.; Zhang, Q. X.; Niu, L. *Chem. Commun.* **2009**, 3880.
- Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 228.

(A1112251 Qin, X.)