

氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球的制备研究

赵 妍,郭 纯,张高文*

(湖北工业大学材料与化学工程学院,绿色轻工材料湖北省重点实验室,武汉 430068)

摘要:首先以苯乙烯(St)、二乙烯基苯(DVB)以及二甲基二烯丙基氯化铵(DADMAC)为单体,通过无皂乳液聚合制备了交联微球,然后以1,2-二氯乙烷(DCE)为溶剂,二甲氧基甲烷(FDA)为外交联剂,在三氯化铁(FeCl_3)催化作用下经傅克烷基化反应编织微孔结构,最后通过静电作用将氧化石墨烯包覆在微孔微球表面,得到氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球。扫描电镜与Zeta电位及粒度分析结果发现,微球单分散性良好,表面带正电;氮气吸附脱附曲线及孔径分布曲线结果表明,微孔聚合物中含有大量微孔,比表面积达到 $902\text{m}^2/\text{g}$;透射电镜、拉曼光谱及X射线光电子能谱分析结果显示,氧化石墨烯成功包覆在微孔微球表面。

关键词:氧化石墨烯;微孔聚合物;复合微球

近年来,石墨烯以其独特的结构及优异的物理化学性能^[1~3]吸引了众多科研工作者的关注。为了充分利用石墨烯的优异性能,将其与高分子材料复合制备的复合材料在电容器、导热、催化以及生物应用等领域表现出极好的应用前景^[4~8]。目前,石墨烯/聚合物复合材料的制备方法主要采用原位聚合法^[9,10]、溶液共混法^[11]、熔融共混法^[12]等,然而,由于石墨烯特有的小尺寸效应以及片层间的 $\pi-\pi$ 作用导致石墨烯十分容易团聚^[13,14];同时,石墨烯表面较强的疏水性和化学惰性导致其与聚合物基体的相容性差,复合材料的界面结合强度低。石墨烯/聚合物复合微球能较好解决这些问题,因此近几年成为研究的一个热点。Li^[15]首先通过静电作用将氧化石墨烯包覆在表面带正电的微球表面,然后利用水合肼还原得到聚苯乙烯/石墨烯核壳微球(PS/GP),用PS/GP修饰玻碳电极,多巴胺对其表现出高度灵敏的电化学响应。陈耀然^[16]通过静电自组装及原位还原反应制备了交联聚苯乙烯纳米微球/石墨烯杂化物(PS@rGO),进一步采用直接共混法制备了SBR/PS@rGO纳米复合材料,发现杂化填料在SBR基体中互相促进分散,搭接形成了更完善的填料网络结构,并具有较强的界面相互作用,使得复合材料的机械性能有较大的提高。在此基础上,若能在聚合物微球中编织微介孔结构,充分利用微孔微球高比表面积和大微孔体积负载纳米金、纳米银等功能粒子,有望进一步拓宽石墨烯/聚合物微球在催化、超级电容器等领域的应用,这方面的研究迄今研究甚少。

本文首先通过无皂乳液聚合制备单分散性良好的阳离子交联微球,然后以二甲氧基甲烷为外交联剂,通过傅克烷基化反应^[17]编织微孔结构实现微球微孔化,得到富含微孔且具有高比表面积和微孔聚合物微球(HCMPs)。最后,利用静电作用与 $\pi-\pi$ 作用,将氧化石墨烯包覆在微孔聚合物微球表面得到包覆形貌良好的氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球(GO/HCMPs)。

1 实验部分

1.1 实验原料

苯乙烯(St)、甲醇、1,2-二氯乙烷(DCE)、无水三氯化铁(FeCl_3)等试剂均为分析纯,由国药集团化学试剂有限公司提供;二乙烯基苯(DVB,80%)、二甲氧基甲烷(FDA,98%),由上海阿拉丁试剂有限公司提供;偶氮二异丁基咪盐酸盐(AIBA,97%)由上海麦克林生化科技有限公司提供;二甲基二烯丙基氯化

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.007

收稿:2017-08-12;修回:2017-12-09;

基金项目:湖北省重点实验室开放基金重点项目;

作者简介:赵妍(1993—),女,湖北省宜昌市人,硕士生,主要研究方向为功能高分子材料。Tel:027-59750456;

* 通讯联系人:张高文,教授,主要研究放为功能高分子材料合成及应用研究。Tel:027-59750456,E-mail:zhgw2003@163.com.

铵(DADMAC)工业级,由山东烟台曙光化工厂提供;氧化石墨烯(GO)由南京先丰纳米材料科技有限公司提供。

1.2 阳离子交联聚苯乙烯微球的制备

将 100mL 去离子水加入装有搅拌轴、冷凝管、氮气管和加料管的四口烧瓶中,充氮气,待温度升至 75℃,将 St(15g)与 DVB(0.45g)混合单体的三分之一及 0.46g 的 DADMAC 加入到四口瓶中,搅拌 20min 后,加入溶解在 30mL 水中的引发剂 AIBA(0.16g)的三分之一,当乳液变白时,滴加剩余混和单体和引发剂。滴加完毕,再反应 5h 后,降温出料。经离心、乙醇洗涤干燥后,得到 P(St-DVB-DADMAC)交联微球。

1.3 微孔聚合物微球的制备

在 100mL 单口烧瓶中加入 3g P(St-DVB-DADMAC)交联微球及 60mL 1,2-二氯乙烷,安装冷凝管,35℃ 水浴中磁性搅拌溶胀;1h 后,加入二甲氧基甲烷,并升温至 45℃,迅速加入三氯化铁,5h 后升温至 80℃,反应 19h;反应结束后,用甲醇将反应物清洗抽滤 3 次,用滤纸包好后放入装有甲醇的索氏提取器中,提取 24h;结束后将滤纸包取出,60℃ 下真空干燥 24h,得到微孔聚苯乙烯微球(合成路线见图 1)。

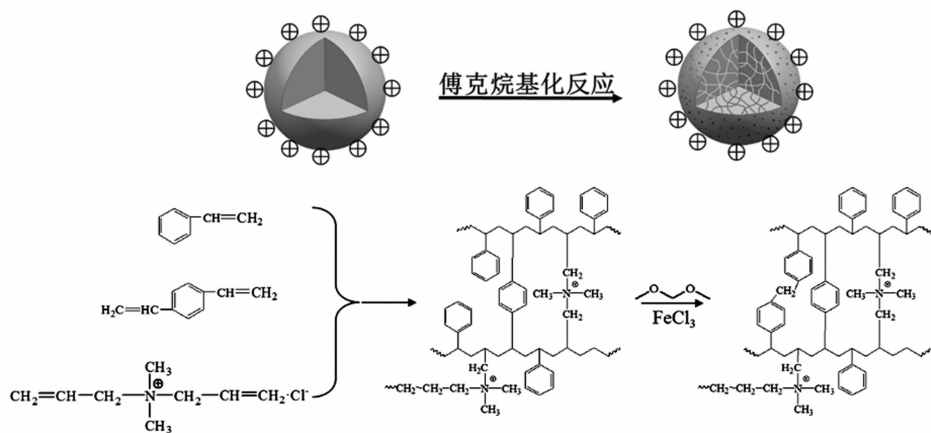


图 1 超交联微孔聚合物微球合成路线

Figure 1 Synthetic route of hyper-crosslinked microporous polymer microspheres

1.4 聚合物/氧化石墨烯复合微球的制备

将 0.5g 微孔聚合物微球在 100mL 水中超声分散并加入到装有冷凝管的 250mL 三口烧瓶中,加入 25mL 浓度为 50mg/50mL 的 GO 分散液,升温到 80℃,机械搅拌 24h 后冷却,离心后得到氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球(制备路线见图 2)。

1.5 测试与表征

采用日本日立公司 SU 8010 型高分辨场发射扫描电镜对微球形貌进行表征;采用美国 Bruker 公司 tensor 2 型红外光谱仪进行 FT-IR 分析,样品经 KBr 压片后测试;采用美国 Brookhaven 公司 Zeta Plus 型电位分析仪对微球表面电位进行测试;采用美国 Micromeritics 公司 ASAP 2020 M 型全自动物理吸附仪对微球比表面积及孔径进行测试,样品经干燥脱气处理;采用英国 Renishaw 公司 INVIA 型共聚焦拉曼光谱仪对复合微球进行分析;采用美国赛默飞公司 Thermo Scientific Escalab 250Xi 光电子能谱仪(XPS)对复合微球表面成分进行分析;采用美国 FEI 公司 Tecnai G2 型透射电镜(TEM)对复合微球形貌进行表征。

2 结果与讨论

2.1 P(St-DVB-DADMAC)微球形貌及带电量分析

图 3 为 P(St-DVB-DADMAC)的 SEM 图及粒径分布图,由 SEM 图中可以看出,无皂乳液聚合制备

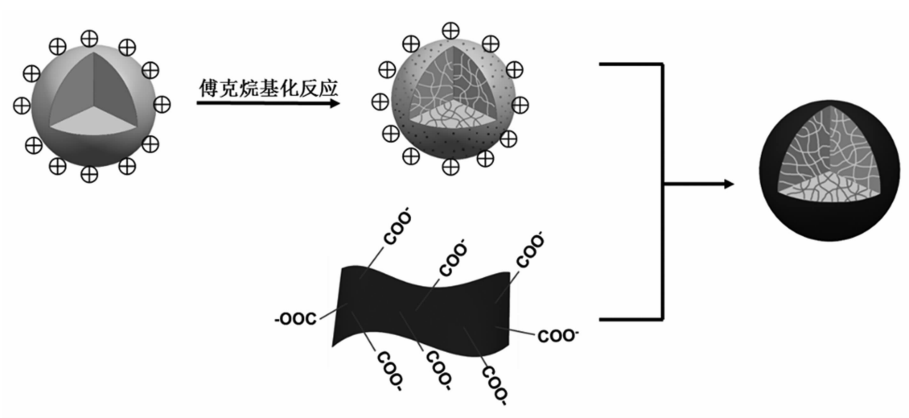


图 2 氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球的制备路线
Figure 2 Synthetic route of GO/HCMPS

的交联微球单分散性良好,微球平均粒径为 771nm。在反应体系中其他条件不变的情况下,改变体系中阳离子单体的含量,采用 Zeta 电位分析仪测定了其微球表面的电位。由图 3(b)可知,随着 DADMAC 用量的增加,微球带电量增加,这是由于微球 P(St-DVB-DADMAC)表面的季铵盐基团增多导致粒子表面电荷密度增大,Zeta 电位增大。但是当 DADMAC 用量过大时,容易产生凝胶。

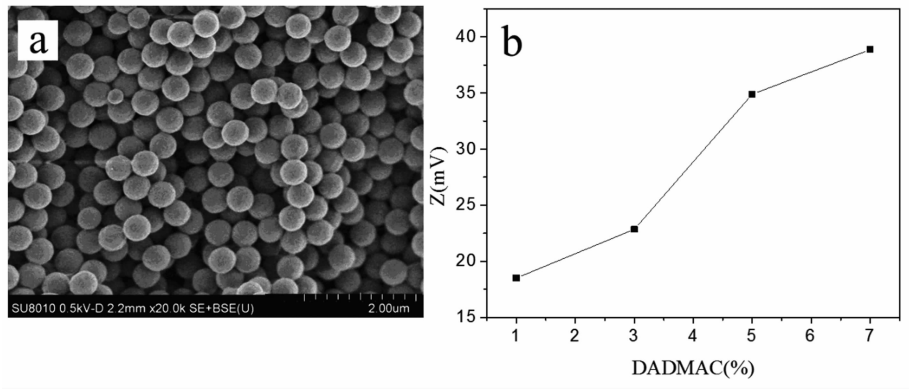


图 3 (a)P(St-DVB-DADMAC)微球的 SEM 图;(b)不同 DADMAC 含量下微球带电量
Figure 3 (a) SEM image of P(St-DVB-DADMAC) microspheres; (b) Zeta potential of particles changed with the dosage of DADMAC

2.2 微孔聚合物微球的形貌分析

图 4 中 a、b 为 P(St-DVB-DADMAC)共聚交联微球,图 c、d 是经超交联后,微孔微球的场发射扫描电镜图。对比超交联前后的 SEM 图,微球表面由光滑平整变得粗糙且凹凸不平,其原因可能是因为经过超交联后聚合物微球表面产生的微孔结构导致表面变得不光滑。

2.3 微孔聚合物微球的比表面积及孔径分析

图 5(a)为 77K 下,微孔聚合物微球的氮气吸附-解吸附等温曲线,曲线具有 Type-I 型曲线特征。等温线在较低的相对压力下吸附量迅速上升,这是由于微孔填充现象,因为当吸附势增强时,微孔中会存在明显的吸附增强,对低相对压力下的吸附质分子具有相当强的捕捉能力,吸附量便迅速升高,说明材料中存在大量的微孔。当达到一定相对压力后吸附出现饱和值,这是由于材料的外表面积比孔内表面积小很多,吸附量受微孔的孔体积控制,故随着压力的升高吸附量基本保持不变^[18,19]。在中高压区,曲线出现滞后环,说明材料中存在少量介孔。图 5(b)是微孔聚合物微球的孔径分布图,由图可知,材料中含大量的微孔,与等温曲线结果吻合,孔径范围在 0.65~1.6nm 之间,并由 BET 公式计算得到比表面积为 902m²/g。

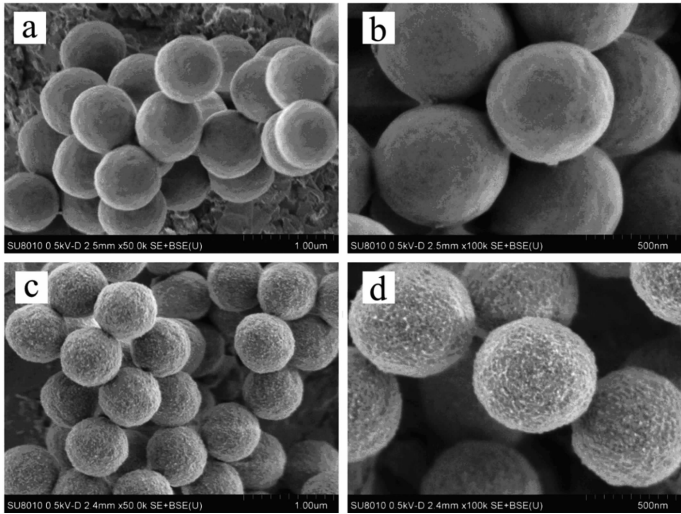


图 4 微孔微球的场发射扫描电镜图

(a, b) 超交联前; (c, d) 超交联后

Figure 4 SEM images of microporous microspheres

(a, b) before hyper-crosslinking; (c, d) hyper-crosslinked

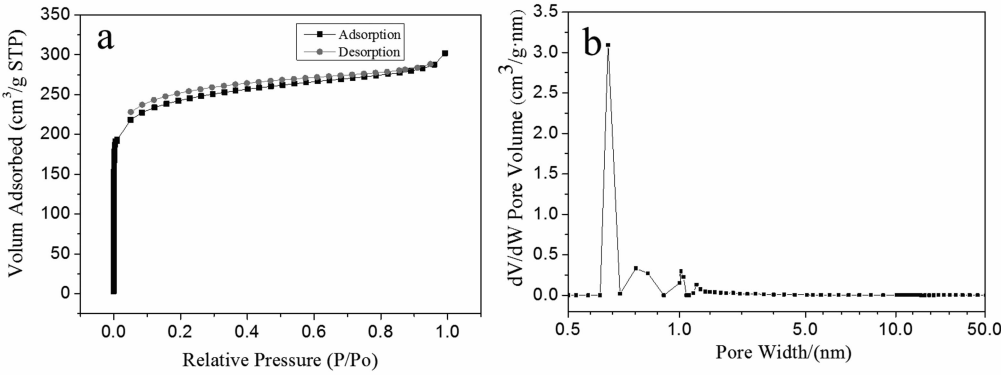


图 5 (a)77K 下微孔聚合物微球的氮气吸附-解吸附曲线; (b)77K 下微孔聚合物微球的 DFT

孔径分布图(狭缝孔, N₂-DFT 模型)

Figure 5 (a) Nitrogen sorption isotherm of HCMPs at 77K; (b) Pore size distribution calculated using DFT method (slit pore, N₂-DFT model) of HCMPs at 77K

2.4 复合微球的光谱分析

图 6 为 P(St-DVB-DADMAC)微球(a)、HCMPs(b)、GO(c)、GO/HCMPs(d)的红外光谱图。对比曲线 a 和 b,3026cm⁻¹处为苯环 C—H 的伸缩振动峰,2854cm⁻¹与 2924cm⁻¹处为—CH₂ 的对称与非对称伸缩振动峰,1601cm⁻¹与 1492cm⁻¹处为苯环的骨架振动峰,821cm⁻¹处为苯环的 1,4-二取代吸收特征峰,699cm⁻¹处为苯环单取代特征峰,经过超交联后,—CH₂ 的伸缩振动峰以及苯环的 1,4-二取代峰明显增强,苯环的单取代特征峰减弱,说明交联微球与 FDA 发生傅克烷基化反应,形成了大量的亚甲基桥。曲线 c 和 d 均存在 3403cm⁻¹处的羟基伸缩振动峰与 1716cm⁻¹处的 C=O 伸缩振动峰,表明样品中含有一COOH,由此初步判断,氧化石墨烯包覆在微孔微球表面。图 7 拉曼光谱图显示,复合微球在 1353cm⁻¹与 1601cm⁻¹处存在 GO 的特征吸收峰,表明氧化石墨烯已成功包覆在微孔聚合物微球表面。

2.5 GO/HCMPs 复合微球的形貌分析

图 8 为微孔聚合物微球(a)、水分散的 GO 与 HCMPs 制备的 GO/HCMPs 复合物(b)的透射电镜图

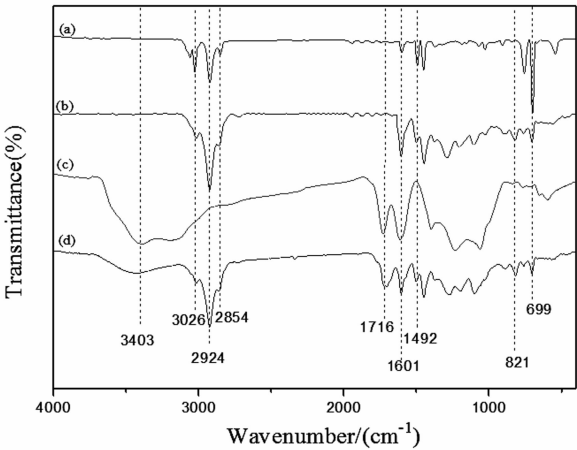


图 6 (a)P(St-DVB-DADMAC)微球;(b)HCMPs;(c)GO;(d)GO/HCMPs 的 FT-IR 图谱
Figure 6 FT-IR spectra of P(St-DVB-DADMAC) (a); HCMPs (b); GO (c); GO/HCMPs (d)

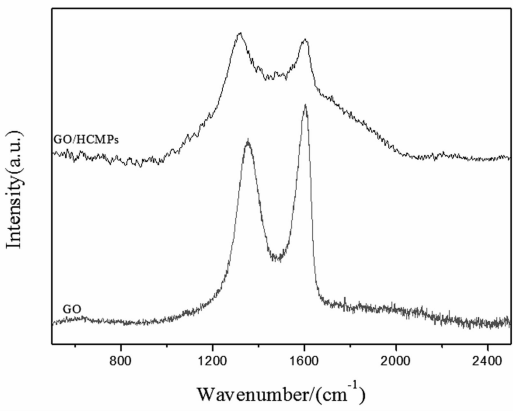


图 7 GO 与 GO/HCMPs 的拉曼光谱
Figure 7 Raman spectra of GO and GO/HCMPs

片。对比图片 a、b,微孔微球的透射图片表面光滑,而从 GO/HCMPs 复合物的透射图片上可以明显看到微球表面覆盖了一层阴影,表明氧化石墨烯平整地包覆在微孔微球表面。

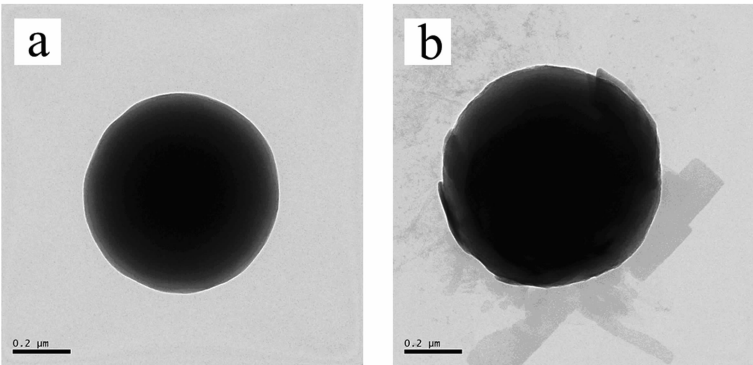


图 8 (a)HCMPs;(b)GO/HCMPs 复合物的 TEM 图
Figure 8 TEM images of HCMPs (a); GO/HCMPs (b)

2.7 GO/HCMPs 的 XPS 分析

图 9 为 HCMPs 与 GO/HCMPs 的 XPS 的全光谱图。HCMPs 仅在 285eV 处观察到一个归属于碳

的特征信号峰,而 GO/HCMPs 分别在 285eV 处与 532eV 处观察到归属于碳和氧的峰,氧元素的峰是来自于氧化石墨烯中—COOH、C=O、C—O 与环氧基。由此可确定,氧化石墨烯包覆在微孔聚合物微球表面。

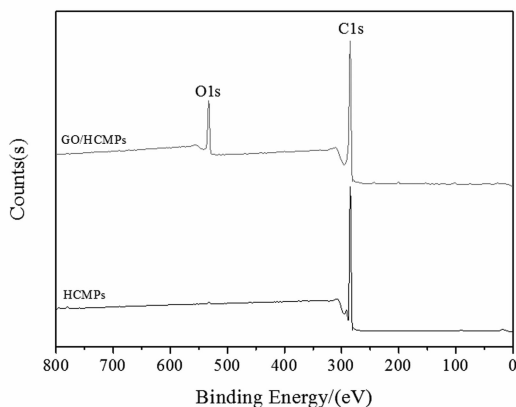


图 9 HCMPs 与 GO/HCMPs 的 XPS 全光谱

Figure 9 XPS spectra of HCMPs and GO/HCMPs

3 结论

本文以 St、DVB 以及 DADMAC 为单体, AIBA 为引发剂, 通过无皂乳液聚合制备了单分散性良好粒径为 771nm 的阳离子交联微球, 并以此为前驱体, FDA 为外交联剂, 通过傅克烷基化反应, 编织超交联微孔结构, 由氮气吸附-解吸附曲线、孔径分布图以及 SEM 图表明得到比表面积 $902\text{m}^2/\text{g}$, 孔径 $0.65\sim 1.6\text{nm}$ 左右的微孔聚合物微球。最后, 通过静电作用与 $\pi-\pi$ 作用将氧化石墨烯包覆在微孔聚合物微球表面, 由 TEM 图表明, 包覆形貌良好, 并通过红外光谱图、拉曼光谱以及 XPS 分析进一步确认氧化石墨烯包覆在微孔微球表面, 成功制得氧化石墨烯/微孔聚合物复合微球。

参考文献:

- [1] Lee C, Wei X, Kysar J W. Science, 2008, 321(5887):385~388.
- [2] Gómez-Navarro C, Burghard M, Kern K. Nano Lett, 2008, 8(7):2045~2049.
- [3] Balandin A A, Ghosh S, Bao W. Nano Lett, 2008, 8(3):902~907.
- [4] Wang Y, Yu J, Dai W. Polym Compos, 2015, 36(3):556~565.
- [5] Luo J, Jiang S, Liu X. J Phys Chem C, 2016, 117(36):18448~18456.
- [6] Miculescu M, Thakur V K, Miculescu F. Polym Adv Technol, 2016, 27(7):844~859.
- [7] Kumar G G, Kirubakaran C J, Udhayakumar S. Ind Eng Chem Res, 2017, 53(43):16883~16893.
- [8] Zhao Y H, Zhang Y F, Wu Z K. Compos Part B Eng, 2016, 84:52~58.
- [9] Potts J R, Sun H L, Alam T M. Carbon, 2011, 49(8):2615~2623.
- [10] Wang X, Hu Y, Song L. J Mater Chem, 2011, 21(21):4222~4227.
- [11] Eda G, Chhowalla M. Nano Lett, 2009, 9(2):814~818.
- [12] Li W, Tang X Z, Zhang H B. Carbon, 2011, 49(14):4724~4730.
- [13] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B. Chem Rev, 2012, 112(11): 6156~6214.
- [14] Chen D, Feng H, Li J. Chem Rev, 2012, 112(11):6027.
- [15] Li S, Qian T, Wu S. Chem Commun, 2012, 48(64):7997~7999.
- [16] 陈耀燃. 聚合物纳米微球/石墨烯杂化物的制备及其在橡胶中的应用研究. 广州: 华南理工大学硕士学位论文, 2016.
- [17] Li B, Yang X, Xia L, et al. Sci Rep, 2013, 3(7):2128.
- [18] Galarneau A, Villemot F, Rodriguez J. Langmuir, 2016, 30(44): 13266~13274.
- [19] 辛勤, 罗孟飞. 现代催化研究方法. 北京: 科学出版社, 2009, 17~24.

Preparation of Graphene Oxide/Hyper-crosslinked Microporous Polymer Composite Microspheres

ZHAO Yan, GUO Chun, ZHANG Gao-wen*

(School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Hubei Provincial Key Laboratory of Green Materials for Light Industry, Wuhan 430068, China)

Abstract: Crosslinking microspheres were firstly synthesized through emulsifier-free emulsion polymerization with styrene (St), divinylbenzene (DVB) and dimethyl diallyl ammonium chloride (DADMAC) as the monomers. Furthermore, microporous structure in the polymer microspheres were knitted via Friedel-Craft acylation's reaction with 1, 2-dichloroethane as swelling agent, formaldehyde dimethyl acetal (FDA) as external crosslinker, and ferric trichloride (FeCl_3) as catalyst. Finally, graphene oxide/microporous polymercomposite microspheres (GO/HCMPS) were prepared via cladding GO to HCMPS by means of electrostatic interactions. Scanning electron microscope (SEM) images, Zeta-potential and particle size analysis results show the surface of the microsphere is positive and the particle size of microspheres is monodisperse. Nitrogen sorption isotherm and pore size distribution indicate that HCMPS combine massive micropores and its specific surface area is as high as $902\text{m}^2/\text{g}$. Transmission electron microscope (TEM) images, Raman spectra and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) show that GO sheets are successfully coated on the surface of HCMPS.

Key words: Graphene oxide; Hyper-crosslinked microporous polymer; Composite microsphere