



同济大学 1907-2017
Tongji University



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

董玥 王国建 著

采用“叠氮法”实现聚合物 修饰碳纳米管的研究

Study on Preparation of Polymer Modified Carbon
Nanotubes with Azidization



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS



同济博士论丛
TONGJI Dissertation Series

总主编 伍江 副总主编 雷星晖

董 玥 王国建 著

采用“叠氮法”实现聚合物 修饰碳纳米管的研究

Study on Preparation of Polymer Modified Carbon
Nanotubes with Azidization



同济大学出版社
TONGJI UNIVERSITY PRESS

内 容 提 要

本书探索了 CNTs 表面化学修饰的可行方法,并进一步利用这种通用的方法,通过分子设计,在 CNTs 表面接入不同类型的聚合物,研究聚合物结构对 CNTs 表面性能的影响。然后,利用这种方法实现 CNTs 的功能化,制备了羟基化 CNTs,以扩链剂的形式参与聚氨酯材料的合成中,获得 CNTs/聚氨酯复合材料。

本书适合相关专业高校师生、研究人员阅读参考使用。

图书在版编目(CIP)数据

采用“叠氮法”实现聚合物修饰碳纳米管的研究 /
董玥,王国建著. —上海:同济大学出版社,2018.10
(同济博士论丛 / 伍江总主编)
ISBN 978-7-5608-8147-8

I. ①采… II. ①董… ②王… III. ①碳—纳米材料
—研究 IV. ①TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 208242 号

采用“叠氮法”实现聚合物修饰碳纳米管的研究

董 玥 王国建 著

出 品 人 华春荣 责任编辑 冯寄湘 胡晗欣

责任校对 谢卫奋 封面设计 陈益平

出版发行 同济大学出版社 www.tongjipress.com.cn

(地址:上海市四平路 1239 号 邮编:200092 电话:021-65985622)

经 销 全国各地新华书店

排版制作 南京展望文化发展有限公司

印 刷 浙江广育爱多印务有限公司

开 本 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 11

字 数 220 000

版 次 2018 年 10 月第 1 版 2018 年 10 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5608-8147-8

定 价 58.00 元

本书若有印装质量问题,请向本社发行部调换 版权所有 侵权必究

“同济博士论丛”编写领导小组

组 长：杨贤金 钟志华

副 组 长：伍 江 江 波

成 员：方守恩 蔡达峰 马锦明 姜富明 吴志强
徐建平 吕培明 顾祥林 雷星晖

办公室成员：李 兰 华春荣 段存广 姚建中

“同济博士论丛”编辑委员会

总 主 编：伍 江

副 总 主 编：雷星晖

编委会委员：（按姓氏笔画顺序排列）

丁晓强	万 钢	马卫民	马在田	马秋武	马建新
王 磊	王占山	王华忠	王国建	王洪伟	王雪峰
尤建新	甘礼华	左曙光	石来德	卢永毅	田 阳
白云霞	冯 俊	吕西林	朱合华	朱经浩	任 杰
任 浩	刘 春	刘玉擎	刘滨谊	闫 冰	关侗红
江景波	孙立军	孙继涛	严国泰	严海东	苏 强
李 杰	李 斌	李风亭	李光耀	李宏强	李国正
李国强	李前裕	李振宇	李爱平	李理光	李新贵
李德华	杨 敏	杨东援	杨守业	杨晓光	肖汝诚
吴广明	吴长福	吴庆生	吴志强	吴承照	何品晶
何敏娟	何清华	汪世龙	汪光焘	沈明荣	宋小冬
张 旭	张亚雷	张庆贺	陈 鸿	陈小鸿	陈义汉
陈飞翔	陈以一	陈世鸣	陈艾荣	陈伟忠	陈志华
邵嘉裕	苗夺谦	林建平	周 苏	周 琪	郑军华
郑时龄	赵 民	赵由才	荆志成	钟再敏	施 骞
施卫星	施建刚	施惠生	祝 建	姚 熹	姚连璧

袁万城	莫天伟	夏四清	顾 明	顾祥林	钱梦騄
徐 政	徐 鉴	徐立鸿	徐亚伟	凌建明	高乃云
郭忠印	唐子来	閻耀保	黄一如	黄宏伟	黄茂松
戚正武	彭正龙	葛耀君	董德存	蒋昌俊	韩传峰
童小华	曾国荪	楼梦麟	路秉杰	蔡永洁	蔡克峰
薛 雷	霍佳震				

秘书组成员：谢永生 赵泽毓 熊磊丽 胡晗欣 卢元姍 蒋卓文

总序

在同济大学 110 周年华诞之际，喜闻“同济博士论丛”将正式出版发行，倍感欣慰。记得在 100 周年校庆时，我曾以《百年同济，大学对社会的承诺》为题作了演讲，如今看到付梓的“同济博士论丛”，我想这就是大学对社会承诺的一种体现。这 110 部学术著作不仅包含了同济大学近 10 年 100 多位优秀博士研究生的学术科研成果，也展现了同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色，向建设世界一流大学的目标迈出的坚实步伐。

坐落于东海之滨的同济大学，历经 110 年历史风云，承古续今、汇聚东西，秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念，发扬自强不息、追求卓越的精神，在复兴中华的征程中同舟共济、砥砺前行，谱写了一幅幅辉煌壮美的篇章。创校至今，同济大学培养了数十万工作在祖国各条战线上的人才，包括人们常提到的贝时璋、李国豪、裘法祖、吴孟超等一批著名教授。正是这些专家学者培养了一代又一代的博士研究生，薪火相传，将同济大学的科学研究和学科建设一步步推向高峰。

大学有其社会责任，她的社会责任就是融入国家的创新体系之中，成为国家创新战略的实践者。党的十八大以来，以习近平同志为核心的党中央高度重视科技创新，对实施创新驱动发展战略作出一系列重大决策部署。党的十八届五中全会把创新发展作为五大发展理念之首，强调创新是引领发展的第一动力，要求充分发挥科技创新在全面创新中的引领作用。要把创新驱动发展作为国家的优先战略，以科技创新为核心带动全面创新，以体制机制改

革激发创新活力,以高效率的创新体系支撑高水平的创新型国家建设。作为人才培养和科技创新的重要平台,大学是国家创新体系的重要组成部分。同济大学理当围绕国家战略目标的实现,作出更大的贡献。

大学的根本任务是培养人才,同济大学走出了一条特色鲜明的道路。无论是本科教育、研究生教育,还是这些年摸索总结出的导师制、人才培养特区,“卓越人才培养”的做法取得了很好的成绩。聚焦创新驱动转型发展战略,同济大学推进科研管理体系改革和重大科研基地平台建设。以贯穿人才培养全过程的一流创新创业教育助力创新驱动发展战略,实现创新创业教育的全覆盖,培养具有一流创新力、组织力和行动力的卓越人才。“同济博士论丛”的出版不仅是对同济大学人才培养成果的集中展示,更将进一步推动同济大学围绕国家战略开展学科建设、发展自我特色、明确大学定位、培养创新人才。

面对新形势、新任务、新挑战,我们必须增强忧患意识,扎根中国大地,朝着建设世界一流大学的目标,深化改革,勠力前行!

万 钢

2017年5月

论丛前言

承古续今,汇聚东西,百年同济秉持“与祖国同行、以科教济世”的理念,注重人才培养、科学研究、社会服务、文化传承创新和国际合作交流,自强不息,追求卓越。特别是近20年来,同济大学坚持把论文写在祖国的大地上,各学科都培养了一大批博士优秀人才,发表了数以千计的学术研究论文。这些论文不但反映了同济大学培养人才能力和学术研究的水平,而且也促进了学科的发展和国家的建设。多年来,我一直希望能有机会将我们同济大学的优秀博士论文集中整理,分类出版,让更多的读者获得分享。值此同济大学110周年校庆之际,在学校的支持下,“同济博士论丛”得以顺利出版。

“同济博士论丛”的出版组织工作启动于2016年9月,计划在同济大学110周年校庆之际出版110部同济大学的优秀博士论文。我们在数千篇博士论文中,聚焦于2005—2016年十多年间的优秀博士学位论文430余篇,经各院系征询,导师和博士积极响应并同意,遴选出近170篇,涵盖了同济的大部分学科:土木工程、城乡规划学(含建筑、风景园林)、海洋科学、交通运输工程、车辆工程、环境科学与工程、数学、材料工程、测绘科学与工程、机械工程、计算机科学与技术、医学、工程管理、哲学等。作为“同济博士论丛”出版工程的开端,在校庆之际首批集中出版110余部,其余也将陆续出版。

博士学位论文是反映博士研究生培养质量的重要方面。同济大学一直将立德树人作为根本任务,把培养高素质人才摆在首位,认真探索全面提高博士研究生质量的有效途径和机制。因此,“同济博士论丛”的出版集中展示同济大

学博士研究生培养与科研成果,体现对同济大学学术文化的传承。

“同济博士论丛”作为重要的科研文献资源,系统、全面、具体地反映了同济大学各学科专业前沿领域的科研成果和发展状况。它的出版是扩大传播同济科研成果和学术影响力的重要途径。博士论文的研究对象中不少是“国家自然科学基金”等科研基金资助的项目,具有明确的创新性和学术性,具有极高的学术价值,对我国的经济、文化、社会发展具有一定的理论和实践指导意义。

“同济博士论丛”的出版,将会调动同济广大科研人员的积极性,促进多学科学术交流、加速人才的发掘和人才的成长,有助于提高同济在国内外的竞争力,为实现同济大学扎根中国大地,建设世界一流大学的目标愿景做好基础性工作。

虽然同济已经发展成为一所特色鲜明、具有国际影响力的综合性、研究型大学,但与世界一流大学之间仍然存在着一定差距。“同济博士论丛”所反映的学术水平需要不断提高,同时在很短的时间内编辑出版 110 余部著作,必然存在一些不足之处,恳请广大学者,特别是有关专家提出批评,为提高同济人才培养质量和同济的学科建设提供宝贵意见。

最后感谢研究生院、出版社以及各院系的协作与支持。希望“同济博士论丛”能持续出版,并借助新媒体以电子书、知识库等多种方式呈现,以期成为展现同济学术成果、服务社会的一个可持续的出版品牌。为继续扎根中国大地,培育卓越英才,建设世界一流大学服务。

伍 江

2017 年 5 月

前言

为了完整地理解碳纳米管(CNTs)以及开发出其更多的潜能,CNTs的分散稳定性以及与其他材料的复合成为一个研究重点。如能将CNTs稳定分散在有机溶剂中,则可以通过乳液聚合或溶液聚合的方法制备出符合要求的复合材料;如能将CNTs均匀分散于聚合物基体或前驱体的熔融体中,则可以通过熔融共混或原位聚合的方法制备复合材料。然而,微米级长度的CNTs在任何溶剂中均不能良好分散,虽然通过超声波振荡可以将CNTs分散在某些溶剂和聚合物基体溶液或熔融体中,但是,一旦停止超声振荡,CNTs会很快重新团聚沉淀,在制备CNTs/聚合物复合材料中,超声波振荡并不能发挥很明显的作

用。为改善CNTs在溶剂中的分散稳定性,将聚合物通过化学反应或物理吸附与CNTs结合进行表面修饰(即CNTs的表面修饰),从一开始就显示出其诱人的应用前景。同时,通过化学修饰,可以在CNTs表面引入特定的功能基团(即CNTs的功能化),来制备具有某些特定功能的CNTs及其复合材料。

本书主要解决两个难题:①探索CNTs表面化学修饰的可行方法,并进一步利用这种通用的方法,通过分子设计,在CNTs表面接入不同

类型的聚合物,研究聚合物结构对 CNTs 表面性能的影响。② 利用这种方法实现 CNTs 的功能化,制备了羟基化 CNTs,以扩链剂的形式参与聚氨基酯材料的合成中,获得 CNTs/聚氨基酯复合材料。其中,前者为本研究的重点,后者为前者的应用尝试。

本书将 C_{60} 化学修饰研究中的“叠氮法”移植到 CNTs 的表面修饰上来,即叠氮基团与 CNTs 表面发生环加成反应,形成 C—N—C 的三元环结构。这种方法在众多 CNTs 表面化学修饰方法中存在两个优势:① 避免对 CNTs 进行酸处理所造成管壁的破坏,从而在表面修饰的同时,保留了其自身结构及性能的完整性。② “叠氮法”作为一种“接入法”,可以预先合成所需的聚合物,故其接枝到 CNTs 表面的聚合物分子量和结构都可以确定。

本书的研究在以下诸方面进行了开创性的工作:

(1) 通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备一端以溴封端的线性聚苯乙烯(PSt),将溴转化为叠氮基团后,得到叠氮基团封端的 PSt。最后通过叠氮基团与 CNTs 的环加成反应,分别将 PSt 接枝到单壁(SWNTs)和多壁碳纳米管(MWNTs)上,通过红外光谱(FTIR Spectrum)、紫外可见光谱(UV-vis Spectrum)、拉曼光谱(Raman Spectrum)、透射电镜(TEM)等方法,证明 PSt 通过共价键连接到 CNTs 表面上,“叠氮法”作为一种有效的 CNTs 表面化学修饰手段,同时适用于 SWNTs 和 MWNTs。利用 XPS 证明叠氮基团与 CNTs 反应机理类似于其与 C_{60} 的环加成反应,形成 C—N—C 的三元环结构。TGA 分析表明 MWNTs 中较多的结构缺陷更有利于聚合物的接枝。PSt 的修饰量随着 PSt 的数均分子量的增加而呈现先提高后降低的趋势,可以通过控制分子量的方法来调节聚合物对 CNTs 的修饰效果。

(2) 通过 ATRP 反应与自缩合乙烯基聚合结合,制备具有多个溴端

基的超支化聚合物聚对氯甲基苯乙烯(PCMS),经过叠氮化将超支化聚合物接枝到 SWNTs 和 MWNTs 表面。通过 FTIR、XPS、TEM 和 Raman Spectrum 等证明了 PCMS 是以共价键形式结合到 CNTs 表面上的。利用 TGA 估算出 CNTs 表面的修饰密度,与相同分子量的线性 PSt 进行比较,表明了利用超支化结构大量的端基可反应官能团可以改善聚合物对于 CNTs 的修饰效果。

(3) 利用在聚乙二醇单甲醚(mPEG)的非甲基端预先引入的叠氮基团与 MWNTs 表面反应,改善了 MWNTs 在水溶液中的分散性。该修饰过程与已经广泛采用的利用聚乙二醇修饰羧酸化 CNTs 的方法相比较,有两方面的优点:① 避免了酸化处理的强氧化过程对 CNTs 自身结构的破坏并可以保持 CNTs 大的长径比;② 聚乙二醇单甲醚一端惰性的 $-\text{CH}_3$ 避免了聚乙二醇两端均具有的羟基基团同时与不同的 CNTs 化学连接,不会产生 CNTs 间的交联而不利于 CNTs 分散。

(4) 利用叠氮法将 ATRP 法制备的嵌段共聚物聚苯乙烯(PSt)-聚甲基丙烯酸特丁酯(PtBMA)接到 MWNTs 的表面上,最后将表面的 PtBMA 嵌段水解之后得到两亲性嵌段共聚物 PSt-聚甲基丙烯酸(PMA)修饰的 MWNTs。改变两种单体的聚合顺序,可以调节亲油、亲水嵌段在 CNTs 表面的连接顺序。制备了 MWNT-PtBMA-PSt, MWNT-PSt-PtBMA 及它们的水解衍生物 MWNT-PMA-PSt, MWNT-PSt-PMA。通过对 MWNTs 在典型溶剂中的分散稳定性的研究,表明处于外端的嵌段对 MWNTs 分散性起着决定作用。在 TEM 下观察到 MWNT-PSt-PtBMA 和 MWNT-PSt-PMA 自组装形成束状结构。MWNT-PSt-PtBMA 和 MWNT-PSt-PMA 均倾向于分布在氯仿/水的界面上,但是, MWNT-PSt-PMA 由于具有更大的亲疏平衡比,故在界面的分散更均匀,并且导致了界面层采取最小表

面积。

(5) 制备了羟基化 MWNTs/聚氨酯复合材料。将聚乙二醇、季戊四醇端基的—OH 部分地转化为叠氮基团,利用引入的叠氮基与 MWNTs 反应,得到了羟基化的 MWNTs。将这种带有羟基的 MWNTs 在合成聚氨酯的过程中加入,一方面,通过羟基与异氰酸酯的作用得到化学键结合的界面;另一方面,表面的聚乙二醇和季戊四醇保证了 MWNTs 在多元醇组分中均匀分散,最终,复合材料力学性能改善更加明显。添加了未修饰的 MWNT、聚乙二醇修饰的 MWNT 和季戊四醇修饰的 MWNT 的含量均为 0.1% 时,相对于纯的聚氨酯,断裂强度分别提高了 64.2%,80.2% 和 85.5%;断裂伸长率分别提高了 108.4%,167.0% 和 127.3%。差热扫描量热分析(DSC)对聚氨酯材料的热学性能表征,体现了羟基化碳纳米管的加入改善了聚氨酯本身的微相分离结构。

目 录

总序

论丛前言

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 引言	1
1.2 碳纳米管研究及应用存在的分散性问题	2
1.3 碳纳米管表面修饰	3
1.3.1 碳纳米管表面修饰的机理	3
1.3.2 碳纳米管的共价键修饰	4
1.3.3 非共价键包覆外来物质	17
1.4 纳米改性聚氨酯复合材料的研究进展	20
1.5 研究目的及主要研究内容	25
第 2 章 聚苯乙烯修饰碳纳米管表面的研究	28
2.1 引言	28
2.2 实验部分	30
2.2.1 原料	30

2.2.2	碳纳米管的表面修饰	31
2.2.3	测试与表征	32
2.3	结果与讨论	33
2.3.1	聚合物前驱体的制备与表征	33
2.3.2	聚合物修饰碳纳米管的制备与表征	35
2.4	本章结论	47
第3章	超支化聚对氯甲基苯乙烯修饰碳纳米管表面的研究	49
3.1	引言	49
3.2	实验部分	50
3.2.1	原料	50
3.2.2	碳纳米管的表面修饰	51
3.2.3	测试与表征	52
3.3	结果与讨论	52
3.3.1	聚合物前驱体的合成与表征	52
3.3.2	超支化聚合物修饰碳纳米管的制备与表征	56
3.4	本章结论	67
第4章	水溶性聚乙二醇单甲醚修饰碳纳米管的研究	68
4.1	引言	68
4.2	实验部分	69
4.2.1	原料	69
4.2.2	碳纳米管的表面修饰	70
4.3	结果与讨论	71
4.3.1	聚合物前驱体的制备与表征	71
4.3.2	聚合物修饰碳纳米管的制备与表征	73
4.4	本章结论	79

第 5 章 两亲性嵌段聚合物修饰碳纳米管表面的研究	80
5.1 引言	80
5.2 实验部分	81
5.2.1 原料	81
5.2.2 碳纳米管的表面修饰	82
5.3 结果与讨论	84
5.3.1 两亲性嵌段共聚物 PSt—PMA—Br 修饰 MWNTs	84
5.3.2 嵌段共聚物 PtBMA—PSt—Br 修饰 MWNTs	88
5.3.3 MWNTs—PS—PtBMA 及 MWNTs—PS—PMA 的自组装现象	92
5.3.4 修饰后的 MWNTs 分散性比较	99
5.3.5 两亲性碳纳米管的界面行为	101
5.4 本章结论	103
第 6 章 功能化碳纳米管原位改性聚氨酯的研究	105
6.1 引言	105
6.2 实验部分	106
6.2.1 原料	106
6.2.2 羟基化碳纳米管的制备	107
6.2.3 聚氨酯样条的制备	108
6.2.4 测试与表征	109
6.3 结果与讨论	110
6.3.1 聚乙二醇前驱体的制备与表征	110
6.3.2 季戊四醇前驱体的制备与表征	112
6.3.3 羟基化碳纳米管(MWNTs—OH)的表征	113
6.3.4 利用 DSC 分析碳纳米管/聚氨酯复合材料的	