

新型聚离子液体的合成及其 对石墨烯分散性的调控

吴柔腾^{1,2}, 汪菁晶^{1,2}, 沈嘉豪^{1,2}, 刘 洁^{1,2}, 张雯雯^{1,2}, 夏于旻^{1,2}

(1. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620; 2. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室、
上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

摘 要: 研究合成新型的聚离子液体, 并将其用于对石墨烯的改性, 成功制备得到在水相中具有良好分散性的聚离子液体功能化石墨烯, 并通过聚离子液体离子可交换性的优势实现对石墨烯分散溶解性的调控。

关键词: 聚离子液体; 石墨烯; 分散性; 离子交换

中图分类号: TQ317

文献标志码: A

文章编号: 1009-1734(2020)10-0043-07

离子液体是由有机阳离子与无机或有机阴离子构成的一种盐类物质, 室温下为液态, 具有熔点较低、不易挥发、导电性好、凝固点低等优点。聚离子液体是由聚合物与离子液体结合得到的, 是近几年高分子材料科学领域的研究热点。聚离子液体的每个重复单元结构与常见离子液体的结构类似, 都包含阴、阳离子基团, 同时由于它是聚合物, 所以既有聚合物的优点, 又有离子液体的优点。由于聚离子液体的离子可设计性, 研究人员研发了各种结构形式及用途的聚离子液体, 获得了各国研究人员的青睐, 并将其应用于材料科学、离子导体、超级电容器、吸附分离、分散剂与稳定剂等领域^[1-3]。

石墨烯是一种碳原子以单层六边形网状结构排列的二维纳米材料, 具有超高的比表面积、优异的导电性能及导热系数等, 在材料、信息、电子、信息、能源等领域具有广阔的应用前景^[4-6]。但由于石墨烯片层与片层之间具有非常强烈的范德华力, 导致石墨烯片层十分容易堆叠和团聚, 因而石墨烯在水及大多数有机溶剂中无法良好地分散, 限制了石墨烯的加工和应用。

将聚离子液体与石墨烯结合, 不仅可以利用离子液体的优点, 以及大分子结构力学性能好、化学相容性好、耐久性好等优点, 还可以通过改变聚离子液体的阴阳离子基团得到不同功能的聚离子液体石墨烯复合物。本研究通过聚离子液体对石墨烯的改性实现了石墨烯在水相的良好分散, 并利用阴离子基团交换反应, 实现了对石墨烯溶解性的调控。这对石墨烯的加工利用及石墨烯复合材料的制备具有重要意义。

1 实验材料与方法

1.1 材料

环氧氯丙烷、邻苯二甲酸酐、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、四氟硼酸钠(NaBF_4)、丙酮、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、苯磺酸钠(SSB)采购自国药集团化学试剂有限公司; N-甲基咪唑(MIM)采购自毕得医药科技有限公司。所有原料均为分析纯。

1.2 水溶性聚离子液体[PEP-MIM]Cl的制备

向三口烧瓶中加入邻苯二甲酸酐、DMF, 在氮气保护下将温度升至 70 °C, 并持续磁力搅拌, 直到固体完

收稿日期: 2020-06-25

基金项目: 中央高校基本业务费(2232018D3-07; 2232018D3-24; 2232018G-02)。

通信作者: 夏于旻, 博士, 副教授, 研究方向: 高性能纤维及功能高分子材料。E-mail: xym@dhu.edu.cn

全溶解.在搅拌状态下缓慢滴加环氧氯丙烷后升温至 100 °C 反应 10 h,得到浅黄色溶液产物,取部分反应溶液在水中沉淀,收集并干燥得到淡黄色固体,将这种线形聚酯命名为 PEP.将剩余反应液加热至 80 °C,缓慢滴加一定量的 N-甲基咪唑,90 °C 下反应 4 d 后经丙酮沉淀,收集并干燥得到棕黄色固体,即聚离子液体 [PEP-MIM]Cl.[PEP-MIM]Cl 的制备见图 1.

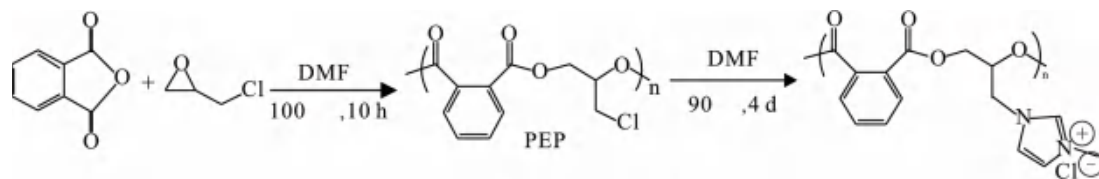


图1 [PEP-MIM]Cl的制备
Fig.1 Synthesis of [PEP-MIM]Cl

1.3 非水溶性聚离子液体的制备

将一定量的[PEP-MIM]Cl溶解于去离子水中,随后向其中分别滴入过量的四氟硼酸钠(NaBF_4)、苯磺酸钠(SBS)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的水溶液,并充分搅拌,直至不再有新沉淀产生.分别抽滤后用去离子水洗涤 3 次,干燥后得到经离子交换的聚离子液体[PEP-MIM] BF_4 、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS.

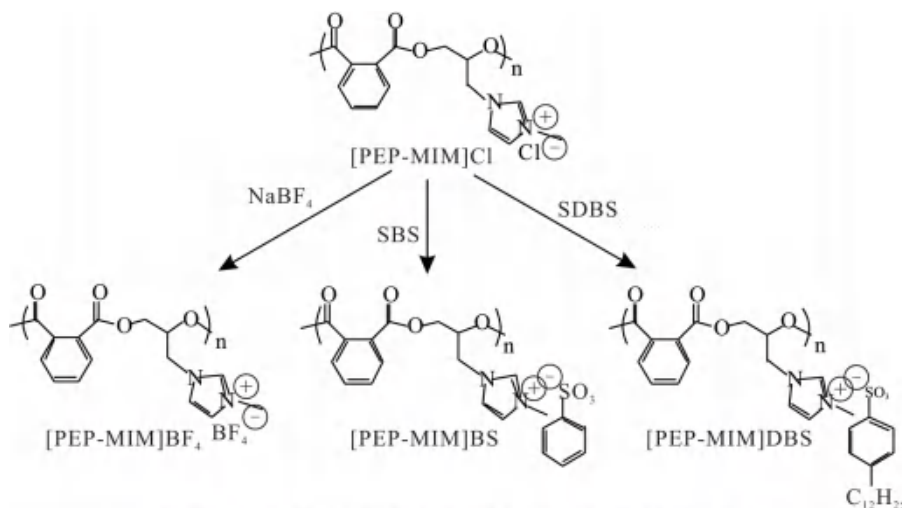


图2 [PEP-MIM] BF_4 、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS的制备
Fig. 2 Synthetic route of [PEP-MIM] BF_4 , [PEP-MIM]BS and [PEP-MIM]DBS

1.4 测试与表征

核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)测试:采用瑞士 Bruker 制造的型号为 Avance 400 的核磁共振波谱仪进行测试,溶剂为 DMSO-d_6 ;傅里叶红外光谱(FTIR)测试:采用美国热力公司型号为 Nicolet8700 的傅里叶红外光谱仪进行测试,采用 KBr 压片法,波数范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$;差示扫描量热仪(DSC)测试:采用 DSC 214 Polyma 差示扫描量热仪对聚合产物进行热性能测试,测试条件为在氮气气氛(50 mL/min)保护下,以 20 °C/min 的升温速率将温度从 0 °C 升至 200 °C ;热重分析(TG)测试:在 N_2 氛围下,采用型号为 NetzschTG209F1 的热失重分析仪对产物进行测试,升温速率为 20 °C/min ,温度范围为 $20\sim 500\text{ °C}$.

2 结果与讨论

2.1 核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)分析

对中间产物线形聚酯 PEP 和 4 种不同阴离子的聚离子液体 [PEP-MIM]Cl、[PEP-MIM] BF_4 、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 分别进行核磁共振氢谱测试,试剂选用氘代二甲亚砜,结果如图 3 所示.在线形聚酯(PEP)的谱图中,化学位移为 2.5 ppm 处的峰为溶剂(DMSO-d_6)的峰; $7\sim 8\text{ ppm}$ 处的多重峰为苯环上质子(a, b, c, d)的化学位移; 4.4 ppm 处的峰为与酯基相连的仲碳质子(e)的化学位移; 5.4 ppm 处的峰为

与酯基相连的叔碳质子(f)的化学位移;3.8 ppm 处的化学位移来自与氯相连的碳质子(g).PEP 的核磁共振氢谱证实其制备成功.与 PEP 相比,[PEP-MIM]Cl 的¹H-NMR 谱图多出了新的峰:3.7 ppm 处的峰为 N-甲基咪唑中甲基上质子(k)的化学位移;9.4 ppm 处的峰为 N-甲基咪唑中次甲基质子(h)的化学位移.通过对 PEP 和[PEP-MIM]Cl 的核磁共振氢谱进行分析,证实 N-甲基咪唑被成功引入到 PEP 主链上,表明[PEP-MIM]Cl 制备成功.

[PEP-MIM]BF₄ 的谱图与[PEP-MIM]Cl 的谱图基本相似,这是因为[PEP-MIM]BF₄ 是由[PEP-MIM]Cl 通过阴离子交换反应得到的,阴离子由 Cl⁻ 变为 BF₄⁻,并没有发生其他质子的变化,所以核磁谱图基本不变.聚离子液体[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的核磁谱图与上述谱图相比,在 7.3 ppm 和 7.5 ppm 左右处多了苯环上两种类型质子(m,l)的化学位移;此外在[PEP-MIM]DBS 的核磁谱图 0.4~1.7 ppm 处多了烷基链中大量甲基、亚甲基(n)的化学位移,表明 BS⁻ (苯磺酸根)、DBS⁻ (十二烷基苯磺酸根)对 Cl⁻ 进行了成功交换.以上分析证实了阴离子交换反应的成功实现,以及聚离子液体[PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的成功制备.

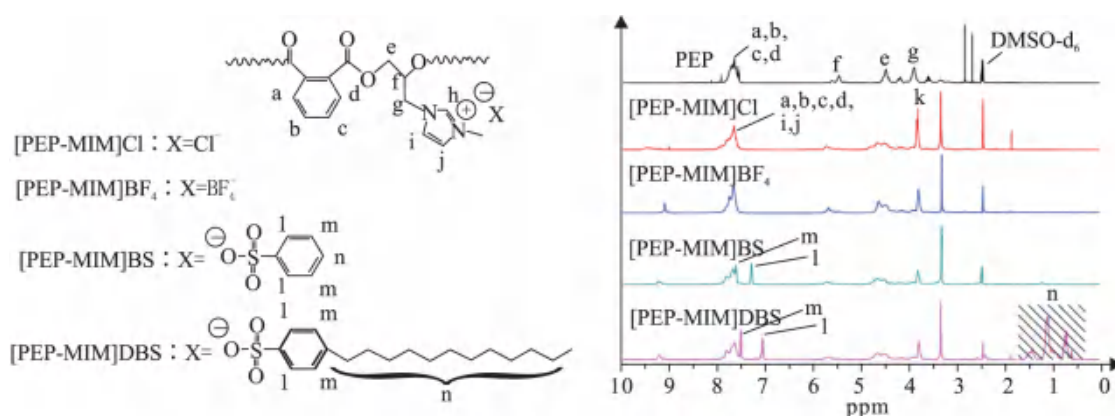


图3 聚酯PEP及4种聚离子液体的¹H-NMR谱图
Fig.3 ¹H-NMR spectra of PEP and four PILs

2.2 凝胶色谱(GPC)分析

为研究聚离子液体的分子量及分子量分布,本文对聚酯 PEP 及聚离子液体[PEP-MIM]DBS 进行了 GPC 测试,结果如图 4 和表 1 所示.聚酯 PEP 的多分散指数(polydispersity index,PDI) (M_w/M_n) 为 1.3,分子量分布较窄.聚离子液体[PEP-MIM]DBS 的 PDI 达 158.4,分子量分布很宽.造成这种结果的原因是[PEP-MIM]DBS 是由[PEP-MIM]Cl 通过阴离子交换反应得到的,在离子交换过程中不同分子链中的离子交换程度不同,同时在由聚酯 PEP 通过接枝咪唑基团得到[PEP-MIM]Cl 的过程中,每个分子链的接枝率也不同,由此造成[PEP-MIM]DBS 的分子量分布很宽.

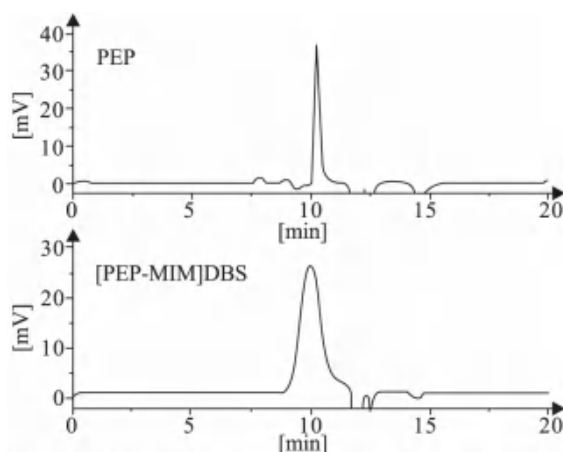


图4 聚酯PEP和聚离子液体[PEP-MIM]DBS的GPC谱图
Fig.4 GPC spectra of PEP and [PEP-MIM]DBS

表 1 聚酯 PEP 和聚离子液体[PEP-MIM]DBS 的分子量
Tab.1 Molecular weight information of PEP and [PEP-MIM]DBS

产物	M_n	M_w	M_w/M_n
PEP	4 207	5 490	1.3
[PEP-MIM]DBS	151	23 800	158.4

2.3 傅里叶转换红外光谱 (FTIR) 分析

图 5 为 PEP 和 [PEP-MIM]Cl、[PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的傅里叶变换红外光谱图。从 PEP 的谱图可以看出, 酸酐的特征吸收峰没有在 1 850 cm⁻¹ 和 1 760 cm⁻¹ 处出现, 且环氧基的特征吸收峰也没有在 900 cm⁻¹ 处出现。这表明发生了开环反应, 即成功合成了线形聚酯 PEP。与 PEP 相比, 在聚离子液体 [PEP-MIM]Cl 的谱图中, 多出了 1 171 cm⁻¹ 处咪唑环上 C-H 键的面内弯曲吸收峰及 1 578 cm⁻¹ 处咪唑环骨架吸收峰。这些峰证实了咪唑基团的成功接枝, 从而证实了聚离子液体 [PEP-MIM]Cl 的成功制备。在 [PEP-MIM]BF₄ 的谱图中, 1 024 cm⁻¹ 处的峰为 B-F 的特征吸收峰; 在 [PEP-MIM]BS 和 [PEP-MIM]DBS 的谱图中, 1 035 cm⁻¹ 处和 1 008 cm⁻¹ 处的峰为 SO₃⁻ 的特征吸收峰, 2 926 cm⁻¹ 处的峰为烷基链 (-CH₂-) 的特征吸收峰。这些峰证实聚离子液体阴离子基团被成功交换, 即 [PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS 和 [PEP-MIM]DBS 制备成功。

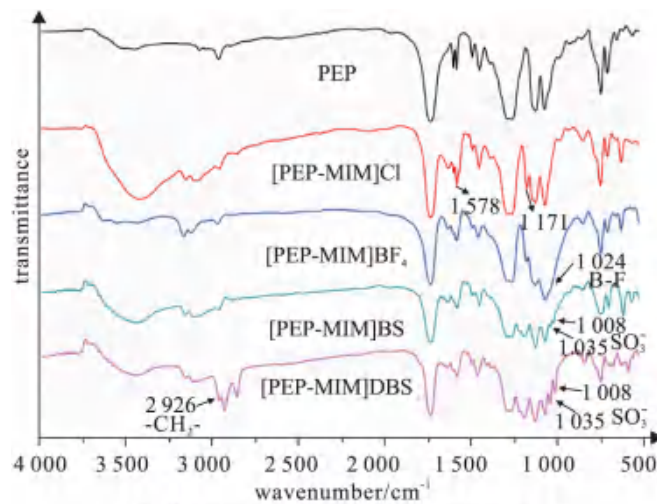


图5 聚酯PEP及4种聚离子液体的FTIR谱图
Fig.5 FTIR spectra of PEP and four PILs

2.4 热重 (TG) 分析

热稳定性是衡量聚合物质的重要指标, 采用热失重 (TG) 测试对 PEP 及 4 种聚离子液体 [PEP-MIM]Cl、[PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的热稳定性进行考察, 结果如图 6 所示。从图 6 可以看出, 聚酯 PEP 的分解温度始于 150 °C, 失重 20% 左右后, 在 300 °C 开始迅速分解。它的失重主要是因为随着温度升高聚酯链段会发生分解。聚离子液体 [PEP-MIM]Cl 的分解温度相比 PEP 更低, 这主要是因为 [PEP-MIM]Cl 含有的咪唑基团在较低温度下会发生热分解^[7]。然而, 我们注意到含有咪唑基团的 [PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的分解温度相比 PEP 又有所提升, 说明阴离子的结构可以很大程度上影响聚离子液体的热稳定性, 且可以通过引入适当的阴离子基团来提升聚离子液体的热稳定性, 从而实现更高的可加工温度。

2.5 差示扫描量热法 (DSC) 分析

DSC 可以用于分析产物的玻璃化转变温度 (T_g) 和相变行为。图 7 为 PEP 和 4 种聚离子液体的 DSC 曲线。从图 7 可以看出, 聚酯 PEP 的 T_g 大约在 170 °C, 聚离子液体 [PEP-MIM]Cl 的 T_g 大约在 70 °C。聚离子液体的 T_g 较聚酯 PEP 降低很多, 这是由于引入了咪唑基团造成的。其他 3 种通过对 [PEP-MIM]Cl 进行阴离子交换反应得到的聚离子液体的 T_g 也在 70 °C 左右。这说明离子交换反应对玻璃化转变温度的影响不大。由于它们的主链结构相同, 都含有以咪唑基团为阳离子中心、以线形聚酯为分子骨架的结构, 因而高分子链的柔顺性相同, 所以具有相近的玻璃化转变温度。

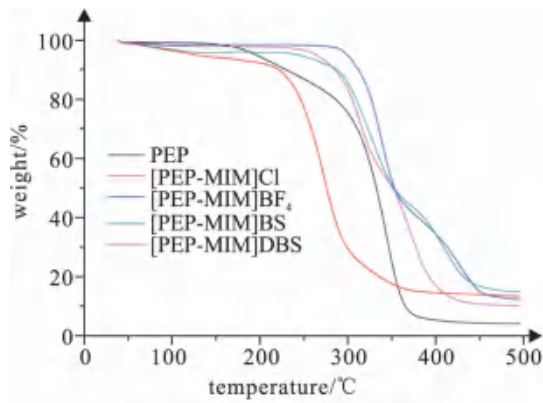


图6 PEP及聚离子液体的TG曲线
Fig.6 TG spectra of PEP and four PILs

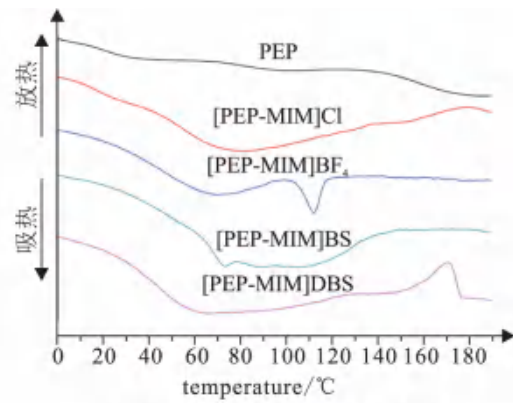


图7 PEP及聚离子液体的DSC曲线
Fig.7 DSC spectra of PEP and four PILs

2.6 聚离子液体对石墨烯分散性的调控

石墨烯片层与片层之间具有非常强烈的范德华力,导致石墨烯片层十分容易堆叠和团聚,因而石墨烯在水及大多数有机溶剂中无法良好地分散.因此,石墨烯的团聚现象在很大程度上不仅限制了石墨烯的制备,也影响了其实际的加工和应用,而聚离子液体[PEP-MIM]Cl能够对石墨烯进行修饰改性,从而增强其在水中的分散性.如图8所示,对不含有[PEP-MIM]Cl的石墨烯水溶液,石墨烯完全沉降在底部,上层澄清透明.加入[PEP-MIM]Cl后,石墨烯在水中的分散性得到改善,溶液整体呈均匀的黑色,底部无沉淀,且静置数周仍无沉降,证实[PEP-MIM]Cl对石墨烯具有增溶作用.

[PEP-MIM]Cl可用于分散石墨烯的机理被推测如下:石墨烯由于其层间强力的 $\pi-\pi$ 相互作用所引起的团聚和表面本身所呈现的疏水性而难以在水中溶解、分散.[PEP-MIM]Cl可以通过苯环和石墨烯之间的 $\pi-\pi$ 相互作用,以及咪唑阳离子与石墨烯之间的阳离子- π 相互作用与石墨烯结合^[8-9],进而对石墨烯的表面进行改性,使石墨烯更亲水,从而很好地在分散.

基于上述[PEP-MIM]Cl能够实现的阴离子交换反应,本文对聚离子液体改性石墨烯即聚离子液体/石墨烯复合物([PEP-MIM]Cl-G)的水溶液(聚离子液体与石墨烯的浓度均为0.5 mg/mL)进行了类似实验,如图9所示.将四氟硼酸钠(NaBF_4)、苯磺酸钠(SBS)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)分别加入到[PEP-MIM]Cl-G水溶液中后,发现聚离子液体/石墨烯复合物同样能成功进行阴离子交换反应得到不同阴离子基团的复合物,并分别将得到的带有四氟硼酸根、苯磺酸根、十二烷基苯磺酸根的聚离子液体/石墨烯复合物命名为[PEP-MIM]BF₄-G、[PEP-MIM]BS-G、[PEP-MIM]DBS-G.复合物由于阴离子基团的改变使其溶解性也得到改变,由可溶状态转为不溶状态,便捷地实现了聚离子液体/石墨烯复合物结构与性质的转变.

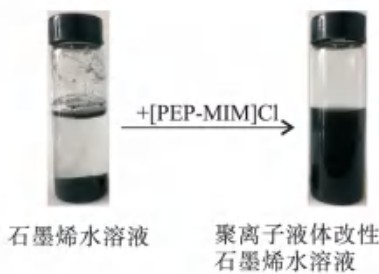


图8 [PEP-MIM]Cl对石墨烯的增溶作用
Fig.8 Solubilization effect of [PEP-MIM]Cl to graphene

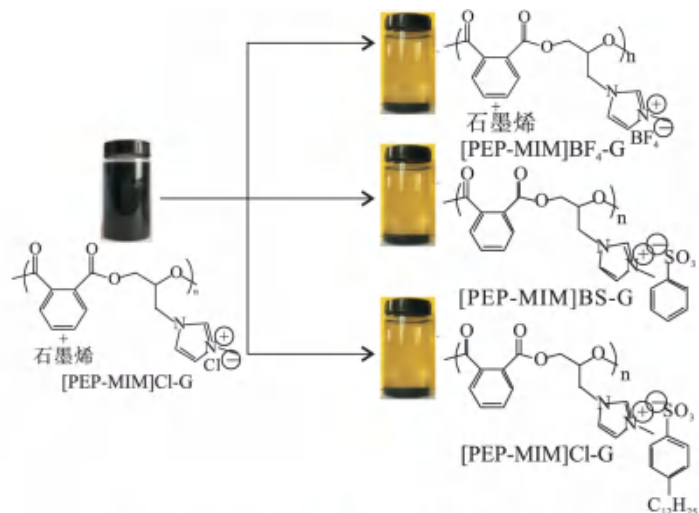


图9 不同阴离子基团的聚离子液体/石墨烯复合物的制备
Fig.9 Fabrication of PIL/graphene with various anions

2.7 聚离子液体/石墨烯复合物的热重(TG)分析

对上述聚离子液体/石墨烯复合物 [PEP-MIM]Cl-G、[PEP-MIM]BF₄-G、[PEP-MIM]BS-G、[PEP-MIM]DBS-G 进行热重分析,结果如图 10 所示.4 种复合物 [PEP-MIM]Cl-G、[PEP-MIM]BF₄-G、[PEP-MIM]BS-G、[PEP-MIM]DBS-G 在 500 °C 时的残留率分别为 56.3%、64.1%、88.2%、86.4%,再根据石墨烯 100% 的残留率及图 6 中 4 种聚离子液体 [PEP-MIM]Cl、[PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS 的残留率分别为 13.6%、12.4%、15.1%、10.3%,可计算得到 4 种聚离子液体/石墨烯复合物 [PEP-MIM]Cl-G、[PEP-MIM]BF₄-G、[PEP-MIM]BS-G、[PEP-MIM]DBS-G 中石墨烯的含量分别为 49.4%、86.5%、84.0%、84.8%.复合物 [PEP-MIM]BF₄-G、[PEP-MIM]BS-G、[PEP-MIM]DBS-G 的石墨烯含量与 [PEP-MIM]Cl-G 相比有所提高,这主要是由于离子基团交换并不彻底,溶液中仍存在部分聚离子液体 [PEP-MIM]Cl,从而导致复合物中石墨烯含量增大.

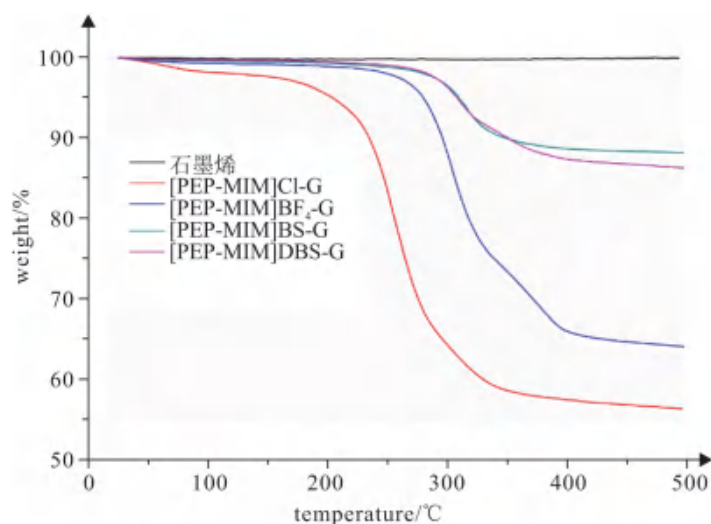


图10 石墨烯及聚离子液体/石墨烯复合物的热重曲线
Fig.10 TG spectra of graphene and PIL/graphene

3 结论

本文首先合成了以氯离子为阴离子、N-甲基咪唑为阳离子的聚离子液体 [PEP-MIM]Cl,并通过阴离子交换反应成功制备了具有不同阴离子基团的聚离子液体 [PEP-MIM]BF₄、[PEP-MIM]BS、[PEP-MIM]DBS,拓展了聚离子液体的种类.同时成功实现了利用聚离子液体对石墨烯的改性,增强了石墨烯在水相中的分散性,并通过阴离子交换反应实现了对其溶解分散性的调控.这对于拓宽石墨烯的应用领域及制备功能性石墨烯纳米复合材料具有重要意义.

参考文献:

- [1] YUAN J, ANTONIETTI M. Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles[J]. Polymer, 2011, 52(7): 1469-1482.
- [2] GREEN O, GRUBJESIC S, LEE S, et al. The design of polymeric ionic liquids for the preparation of functional materials[J]. Polymer Reviews, 2009, 49(4): 339-260.
- [3] 郭玉华, 肖莉. 咪唑离子液体与甲苯相互作用的理论研究[J]. 湖州师范学院学报, 2011, 33(1): 58-63.
- [4] CHAE H K, SIBERIO-PEREZ D Y, KIM J, et al. A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals[J]. Nature, 2004, 427(6974): 523-527.
- [5] WU J, PISULA W, MUELLEN K. Graphenes as potential material for electronics[J]. Chemical Reviews, 2007, 107(3): 718-747.
- [6] ALLEN M J, TUNG V C, KANER R B. Honeycomb carbon: A review of graphene[J]. Chemical Reviews, 2010, 110(1):

132-145.

- [7] MATSUMOTO K,CHIJIHWA T,ENDO T.Cationic polymerization of a novel oxetane-bearing ionic liquid structure and properties of the obtained poly(ionic liquid)[J].Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry,2015,52(20):2 986-2 990.
- [8] NUVOLI D,VALENTINI L,ALZARI V,et al.High concentration few-layer graphene sheets obtained by liquid phase exfoliation of graphite in ionic liquid[J].Journal of Materials Chemistry,2011,21(10):3 428-3 431.
- [9] SHANG N G,PAPAKONSTANTINO P,SHARMA S,et al.Controllable selective exfoliation of high-quality graphene nanosheets and nanodots by ionic liquid assisted grinding[J].Chemical Communications,2012,48(13):1 877-1 879.

The Synthesis of Novel Polymeric Ionic Liquids for Dispersion of Graphene

WU Routeng^{1,2}, WANG Jingjing^{1,2}, SHEN Jiahao^{1,2}, LIU Jie^{1,2}, ZHANG Wenwen^{1,2}, XIA Yumin^{1,2}

(1.College of Material Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China;

2.State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai 200062, China)

Abstract:In this study, a novel poly(ionic liquid) was synthesized and used for the modification of graphene. The poly(ionic liquid) functionalized graphene with good dispersibility in the aqueous phase was successfully prepared. And the control of dispersibility and solubility of graphene was achieved through the exchangeability of poly(ionic liquid).

Keywords:poly(ionic liquid); graphene; dispersibility; ion exchange

[责任编辑 高俊娥]