

# 碳纳米管的表面修饰及其在聚合物中的应用<sup>\*</sup>

黎沙泥 许向彬 李忠明 杨鸣波

(四川大学高分子材料科学与工程学院, 成都 610065)

**摘要** 介绍了碳纳米管的有机共价键化和有机非共价键化修饰, 以及碳纳米管在聚合物中应用的情况。通过碳纳米管表面修饰技术制备可溶性碳纳米管, 可以解决碳纳米管的纯化和分散问题。碳纳米管具有特殊的结构, 独特的电学、力学性能和化学稳定性, 在场发射器件、电子晶体管、储氢、太阳能利用、高效催化剂等方面具有诱人的应用前景。

**关键词** 碳纳米管 修饰 可溶性 功能化 聚合物

碳纳米管是 1991 年由日本 NEC 公司在高分辨率透射电镜下观察石墨在电弧设备中长生的球状碳分子时意外发现的<sup>[1]</sup>。理论计算和试验结果表明, 碳纳米管具有优异的力学性能, 弹性模量可达 1 TPa, 与金刚石的弹性模量相当, 约为钢的 5 倍; 弹性应变约 5%, 最高可达 12%, 约为钢的 60 倍<sup>[2]</sup>, 而密度仅为钢的 1/6 ~ 1/7。目前碳纳米管的主要制备方法有三种: 石墨电弧法、激光蒸发法及化学气相沉积法。这些方法制备出的粗产品中有相当数量的杂质, 不利于碳纳米管的性能研究和实际应用。因此, 可以通过碳纳米管表面修饰技术制备出可溶性碳纳米管, 以解决其纯化和分散问题, 并找到更经济、简单的碳纳米管制备方法, 为纳米技术的发展提供一条新的途径。

在碳纳米管表面引入功能性基团来增加溶解性有两类修饰方法: 有机共价键化修饰和有机非共价键化修饰。

## 1 碳纳米管的有机共价键化修饰

单壁碳纳米管(SWNT)之间有强烈的范德华力作用, 使其相互缠绕, 形成排列紊乱的束状和膜状结构, 并夹杂一些纳米颗粒物。较常用的碳纳米管纯化方法是通过强酸性溶液来刻蚀碳纳米管。

S. C. Tsang 等<sup>[3]</sup>发现, 通过强酸处理后的碳纳米管在其表面生成了很多—COOH 和—OH 官能团, 而且在强酸处理前对其进行超声波预处理, 可以增加官能团的数量。他们预言, 可利用这些活性官能团来对碳纳米管进行有机化学修饰。

J. Liu 等<sup>[4]</sup>发现, 碳纳米管经强酸氧化后, 端帽打开, 而端帽和管壁侧面缺陷处的一COOH 官能团还能进一步发生衍生反应。在此基础上, S. Niyogi<sup>[5]</sup>和 J. Chen<sup>[6]</sup>等通过胺基和羧基之间的缩合反应, 将长链烷基胺引入到碳纳米管表面。实验过程为: 先将含—COOH 官能团的碳纳米管与氯化亚砷反应, 从而将羧基转化为酰氯, 然后再与十八烷基胺(ODA)反应, 得到含有酰胺官能团的碳纳米管; 或者将经强酸氧化后的碳纳米管直接与胺基化合物进行缩合反应<sup>[7,8]</sup>, 该化学修饰过的碳纳米管能溶解在四氢呋喃(THF)或二氯苯中, 溶解度约 0.5 mg/mL。Y. J. Qin 等<sup>[9]</sup>也采用上述方法制备出大量可溶性碳纳米管, 但在分离时, 采用了乙醇和氯

仿分别作抽提溶剂, 大大提高了碳纳米管与杂质的分离程度, 使每次反应获得的粗产品可达几十克。Y. J. Qin 等<sup>[10]</sup>还在 4-溴十八胺(TOAB)作为相转移反应剂的条件下, 将通过混合酸( $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{硫酸}}=1:3$ )和 NaOH 预处理过的碳纳米管与直链烷基卤代物反应制备出表面含有相应酯基的碳纳米管, 这种碳纳米管可溶于氯仿、THF、甲苯、氯苯等普通有机溶剂中。

Y. Lin 等<sup>[11]</sup>在以上基础上将含有酰氯的多壁碳纳米管(MWNT)在 N<sub>2</sub> 环境下、二甲醚中与 3,5-二甲基十六羧基苯甲酸盐混合, 制备出可溶于氯仿、THF 的可溶性碳纳米管, 试验证明产物经过多次反应后, 可大大提高碳纳米管的功能化程度和溶解性。M. Xu 等<sup>[12]</sup>将经混合酸( $V_{\text{硝酸}}:V_{\text{硫酸}}=1:3$ )处理的酰氯化多壁碳纳米管与 ODA 在含有氯化亚砷和二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中加热至 95℃ 反应 12 ~ 96 h, 制备出表面 ODA 接枝率不同的多壁碳纳米管, 并通过核磁共振(NMR)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、差示扫描量热分析(DSC)和 X 射线衍射(XRD)等方法对产物进行表征, 发现 ODA 链段并没有均匀分散在碳纳米管表面, 而是聚集在碳纳米管帽端和缺陷处; 而且当 ODA 含量超过 28% 时, 产物便能溶于氯仿、苯和甲苯等有机溶剂。

W. J. Huang 等<sup>[13]</sup>使用含端胺基的聚乙二醇和单壁碳纳米管在 100℃ 和 N<sub>2</sub> 气氛中反应 6 d 以上, 制备出经聚乙二醇表面修饰的碳纳米管。同时还对碳纳米管修饰过程常用方法, 如表面活性剂法、酰化反应法和碳二亚胺法等进行比较, 发现碳二亚胺法修饰效果较差, 这可能与反应条件相对温和有关。

很多研究发现碳纳米管经强酸氧化后, 可通过胺化<sup>[14~16]</sup>和酯化<sup>[17,18]</sup>反应来制备可溶性碳纳米管, 而且碳纳米管的电学性能并没有受到破坏。但由于强酸的作用, 碳纳米管的长度有所减小。最近 Isao. Yamaguchi 等<sup>[19]</sup>将硝酸处理过的碳纳米管(末端含有酰氯基团)和聚醚(酰)亚胺(PEI)通过胺化反应制备出侧壁具有 PEI 分子吸附的碳纳

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金项目(50103007)

收稿日期: 2004-05-14

米管,表面的长链 PEI 分子使其可溶于水、甲醇、二甲亚砜等强极性溶剂中。Y. Lin 等<sup>[20]</sup>还将硝酸处理过的单壁碳纳米管在  $N_2$  气保护条件下,于  $KH_2PO_4$  水溶液中以含氯碳二亚胺(EDAC)作为活化剂经超声波振荡 24 ~48 h,通过胺化反应制备出表面被丙酰基氮丙酮-氮丙酮共聚物(PPEI-EI)包覆的可溶性碳纳米管,并采用电子能量耗散光谱(EELS)、高分辨率透射电镜(HR-TEM)等手段证明包覆现象是碳纳米管和胺基部分之间通过共价键、离子键和吸附作用来实现的。B. Zhao 等<sup>[21]</sup>先将气相催化法制备的单壁碳纳米管用混合酸( $V_{\text{硝酸}}/V_{\text{硫酸}}=1/3$ )处理,在 DMF、乙二酐混合液中和  $N_2$  气保护条件下与聚间氨基苯磺酸(PABS)发生胺化反应后,用 DMF 和乙醇清洗粗产物,制备出 SWNT-PABS 接枝共聚物,该共聚物易溶于水,在 DMF、二甲亚砜、苯胺中也有一定溶解度。Y. Lin 等<sup>[22]</sup>以  $N,N'$ -二环己基碳二亚胺作引剂,将经硝酸预处理过的碳纳米管和聚乙烯醇(PVAL)通过酯化反应制备出表面含有 PVAL 链段的碳纳米管,此碳纳米管能溶于水和二甲亚砜等强极性溶剂中。

L. Q. Liu 等<sup>[23]</sup>发现在无水 THF 中和  $N_2$  气保护条件下,可通过  $LiAlH_4$  将多壁碳纳米管表面的酰氯官能团还原为醇羟基。并通过 FTIR、X 射线光电谱(XPS)、拉曼光谱等对还原产物进行表征,发现还原反应并没有破坏碳纳米管的石墨片层结构,这为碳纳米管的表面改性研究提供了一条新途径。

## 2 碳纳米管的有机非共价键化修饰

由于碳纳米管可看作是由单层或多层石墨层状结构卷曲而成的无缝纳米管,而石墨片层是由碳原子  $sp^2$  杂化而成,所以碳纳米管具有可以高度离域的  $\pi$  电子,而且这些  $\pi$  电子可与有机分子中苯基、乙炔基等含有的  $\pi$  电子通过  $\pi$ - $\pi$  键共轭、配位效应相结合。对碳纳米管进行有机非共价键化修饰,可使碳纳米管表面带有大量有机官能团,且不破坏石墨片层自身的大  $\pi$  键电子,因此该修饰方法受到人们的高度重视。能进行有机非共价键化修饰,且能固定在单壁碳纳米管表面上的有机分子一般具有大而相对平坦的分子结构,从而可通过  $\pi$ - $\pi$  键之间强烈的相互作用固定在碳纳米管表面<sup>[24]</sup>。

在早期试验中,大部分研究集中在溶解激光蒸发法制备的单壁碳纳米管上,常采用强极性溶剂进行溶解,如 DMF、甲基吡咯环、六甲基磷酸胺(HMPA)等<sup>[25]</sup>。由于胺溶剂分子和单壁碳纳米管之间  $\pi$ - $\pi$  键离域电子强烈的配位作用,经过强酸氧化后的单壁碳纳米管便可以溶解在芳香胺溶液中<sup>[26]</sup>,溶解度约 8 mg/mL。

S. A. Curran<sup>[27]</sup>和 J. N. Coleman<sup>[28]</sup>等将碳纳米管加入到聚间亚苯基乙烯(PmPV)溶剂中,经过超声波振荡后,由于 PmPV 和碳纳米管之间  $\pi$ - $\pi$  键离域电子强烈的配位作用可形成稳定的碳纳米管悬浮液,因此该方法也可用来分离纯化碳纳米管。2003 年 J. E. Huang 等<sup>[29]</sup>在含苯胺、单壁碳纳米管和硫酸的混合溶剂中通过电化学沉淀制备出被聚苯胺

分子包覆的碳纳米管,该碳纳米管可溶于丙酮、THF、DMF 等中。同时发现聚苯胺分子是通过强烈的  $\pi$ - $\pi$  配位键作用,而不是通过范德华吸附作用包覆在碳纳米管表面。

S. Alexander 等<sup>[30]</sup>用 5-烷氧基间亚苯基乙烯和 2,5-二辛氧基对亚苯基乙烯共聚物(PAmPV)的衍生物通过氢键和  $\pi$ - $\pi$  离域电子配位作用对单壁碳纳米管进行包覆,发现该混合物能溶于氯仿溶液。

据报道<sup>[31]</sup>,在两性分子(表面活性剂)存在的条件下,可以制备出水溶性的碳纳米管,两性分子中的憎水基团会在碳纳米管表面按一定的方向排列,而极性亲水基团会在碳纳米管外表面与溶剂分子相互作用。M. F. Islam 等<sup>[32]</sup>发现通过十二烷基苯磺酸钠(NADDBS)、辛基苯磺酸钠(NAOBS)、苯甲酸钠(NABBS)、十二烷基硫酸钠(SDS)等表面活性剂的物理吸附作用可以制备出水溶性碳纳米管。而且发现苯环和碳纳米管间的  $\pi$ - $\pi$  配位作用可以增加表面活性剂在碳纳米管中的物理吸附能力;当端基相同时,烷基链较长的表面活性剂具有更好的吸附能力。

R. J. Chen 等<sup>[33]</sup>也利用芘-单壁碳纳米管的  $\pi$ - $\pi$  离域电子配位作用,将芘的衍生物吸附在碳纳米管表面上,并利用衍生物中的胺基来进行酰胺化反应,获得表面含有生物小分子的单壁碳纳米管。此种碳纳米管修饰技术可以用来将蛋白质、DNA 和其它生物分子固定在单壁碳纳米管表面,并利用这些生物分子特殊的电学性能和选择性来制备小型化的生物感应器,这在纳米生物材料方面有着及其广泛的应用前景。

## 3 碳纳米管在高聚物中的应用

碳纳米管的 C-C 共价键链段结构与高分子链段结构相似,能通过配位键作用与高分子材料进行复合。因此广泛地将碳纳米管作为增强材料来提高高分子材料的强度和韧性。聚合物/碳纳米管复合材料<sup>[34]</sup>已成为研究的热点。碳纳米管的修饰技术不仅能使碳纳米管溶于普通溶剂中,而且还为制备新型(高导电性、高透光性和高力学性能)碳纳米管共混物的研究提供了重要的帮助。以下介绍碳纳米管在高聚物中的部分应用。

J. E. Huang 等<sup>[29]</sup>发现聚苯胺能和碳纳米管形成强烈的  $\pi$ - $\pi$  配位键,导致电子离域作用的增强,并且加剧胺中氮原子的质子化作用,提高聚苯胺分子的电荷传递能力、电化学活性和导电性能。他们通过电阻的四电极测试法发现当碳纳米管的质量分数从 0 变到 8% 时,SWNT/聚苯胺混合物的电导率从  $1.2 \times 10^{-3}$  S/m 提高到  $1.56 \times 10^{-2}$  S/m。Isao. Yamaguchi 等<sup>[19]</sup>采用四电极测试法发现通过 PEI 修饰后,由于掺杂作用,碳纳米管的导电性得到明显的提高,电导率从  $1 \times 10^{-8}$  S/cm 增加到  $5.0 \times 10^{-4}$  S/cm。这种 N-型掺杂的可溶性碳纳米管混合物可以用来制备场效应晶体管 and 光电材料。S. Alexander 等<sup>[30]</sup>用 PAmPV 衍生物对单壁碳纳米管进行包覆,发现混合物的导电性能比纯 PAmPV 提高近 8 个数量级。Zhao 等<sup>[21]</sup>将混合酸处理后的单壁碳纳米管和

PABS 通过胺化反应制备出 SWNT-PABS 接枝共聚物, 该共聚物电导率为  $5.6 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 比纯 PABS 的  $5.7 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$  提高 4 个数量级。

B. Sophie 等<sup>[35]</sup> 使用两性分子棕榈酸 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) 作为表面活性剂, 制备出碳纳米管和环氧树脂的共混物。发现当碳纳米管的质量分数从 0 增加到 0.8% 时, 共混物的电导率也从  $7.9 \times 10^{-16} \text{ S/cm}$  提高到  $6.9 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 。

Y. Lin 等<sup>[22]</sup> 通过溶液浇注法制备出 PVAL/碳纳米管共混物的纳米薄膜, 该薄膜具有良好的光学性能, 且薄膜中的碳纳米管得到良好的分散, 无明显相分离现象。

F. M. Du 等<sup>[36]</sup> 使用絮凝法制备出聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/碳纳米管的复合纤维, 发现纤维的弹性模量会随着碳纳米管含量的增加而增加, 当碳纳米管含量为 2% 时, 其弹性模量已经达到 6.3 GPa, 几乎为纯 PMMA 纤维的 2 倍。

Y. Z. Bin 等<sup>[37]</sup> 在十氢萘溶液中通过凝胶化/结晶化作用制备出超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)/多壁碳纳米管共混物, 发现当多壁碳纳米管的含量达到 15% 以后, 其拉伸弹性模量可达 58 GPa, 电导率约为  $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ , 较 UHMWPE 明显提高, 而且通过多次热循环历史后仍能保持良好的导电性。

#### 4 结语

碳纳米管以其特殊的结构, 独特的电学、力学性能和化学稳定性得到全世界科学家的关注。碳纳米管的技术研究为材料科学的研究开辟了一条新途径, 并为纳米技术应用和发展带来巨大的机遇。随着制备技术的不断进步, 大规模工业化制备碳纳米管已经不是遥远的梦想, 而对碳纳米管的功能化研究更能使其在力、热、光、电等领域得到更为充分的应用。

碳纳米管在场发射器件、电子晶体管、储氢、太阳能利用、高效催化剂以及纳米生物系统等方面的应用, 将为纳米科学与技术带来革命性的变化。碳纳米管是最典型的和最具代表性的纳米材料之一, 尽管距离它的实际应用还有一段漫长的路要走, 但是它的诱人发展前景正吸引着且必将继续吸引着全世界科学工作者为之献身。

#### 参考文献

- 1 Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56
- 2 Wong E W, et al. *Science*, 1997, 277: 1971
- 3 Tsang S C, et al. *Nature*, 1994, 372: 159
- 4 Liu J, et al. *Science*, 1998, 280: 1253
- 5 Niyogi S, et al. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1105
- 6 Chen J, et al. *Science*, 1998, 282: 95
- 7 Hamon M A, et al. *Adv Mater*, 1999, 11: 834
- 8 Chen J, et al. *J Phys Chem B*, 2001, 105(13): 2525
- 9 Qin Y J, et al. *Chem Mater*, 2003, 15: 3256
- 10 Qin Y J, et al. *J Phys Chem*, 2003, 107(47): 12899
- 11 Lin Y, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107(47): 914
- 12 Xu M, et al. *Chem Phys Lett*, 2003, 375: 598
- 13 Huang W J, et al. *Nano Lett*, 2003, 3(4): 565
- 14 Riggs J E, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 5879
- 15 Sun Y P, et al. *Chem Mater*, 2001, 13(9): 2864
- 16 Sun Y P, et al. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1096
- 17 Kahn M G C, et al. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1215
- 18 Pompeo F, et al. *Nano Lett*, 2002, 2(4): 369
- 19 Isao Yamaguchi, et al. *Materials Letters*, 2004, 58: 598
- 20 Lin Y, et al. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 10453
- 21 Zhao B, et al. *Adv Funct Mater*, 2004(1): 71
- 22 Lin Y, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 7199
- 23 Liu L Q, et al. *Carbon*, 2003, 41: 331
- 24 Dimitrios T, et al. *Chem Eur J*, 2003, 9: 4000
- 25 Ausman K, et al. *J Phys Chem B*, 2000, 104: 8911
- 26 Sun Y, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 5348
- 27 Curran S A, et al. *Adv Mater*, 1998, 10(14): 1091
- 28 Coleman J N, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 213
- 29 Huang J E, et al. *Carbon*, 2003, 41: 2731
- 30 Alexander S, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 553
- 31 Bandow S, et al. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 8839
- 32 Islam M F, et al. *Nano Lett*, 2003, 3(2): 269
- 33 Chen R J, et al. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 838
- 34 Ajayan P M, et al. *Science*, 1994, 265: 1212
- 35 Sophie B, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 9678
- 36 Du F M, et al. *J Polym Sci Part B*, 2003, 41: 3333
- 37 Bin Y Z, et al. *Macromolecules*, 2003, 36: 6213

## SURFACE MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES AND THEIR APPLICATIONS IN POLYMERS

Li Shani, Xu Xiangbin, Li Zhongming, Yang Mingbo

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**ABSTRACT** The covalent and noncovalent approaches to modification of carbon nanotubes, as well as their applications in polymers are presented. The purification and dispersion can be solved by preparing soluble carbon nanotubes through surface modification technology. Carbon nanotubes have the characteristics of unique structure, electrical and mechanical properties, and chemical stability, which can be used in field-launch part, electronic transistor, hydrogen saving, high effective catalyst and have attractive foreground.

**KEYWORDS** carbon nanotube, modification, solubilization, functional, polymer