

功能化碳纳米管的电磁性能研究及进展

何冰晶, 孙维林^{*}, 沈之荃

(浙江大学材料与化工学院高分子科学研究所, 杭州 310027)

摘要:碳纳米管是最近发展起来的一种结构独特, 性能优异的新材料, 已成为当今物理、化学、材料等领域共同关注的课题。而碳纳米管的功能化更是为我们开辟了一个广阔的研究领域。本文总结了近十多年来功能化碳纳米管的研究进展, 并侧重对功能化碳管的合成方法及电磁特性以及应用进行了评述。

关键词:电磁性能; 功能化; 碳纳米管

前言

自 1991 年日本 Iijima 发现碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)以来^[1], 碳纳米管就因其独特的力学、电学、磁学等特性而成为人们所关注的焦点。至今人们已对碳管本身的性质展开了十分广泛而深入的研究。目前, 在宏观量合成和纯化碳纳米管的技术日趋完备后, 碳管的修饰/功能化已成为国际碳纳米管研究的另外一个重要领域。人们期望通过功能化碳管, 丰富碳管衍生物的种类, 优化及开发新性能, 拓展其应用。近十多年来, 各种物理或化学方法被用来功能化碳纳米管, 如: 掺杂、填充、包覆、共混、接枝……, 种类繁多的碳纳米管衍生物的各种性能也被陆续报道。这里, 主要评述各种功能化碳纳米管的合成方法以及在电磁性能方面的研究进展及其应用。

1 功能化碳纳米管的合成方法和电磁性能研究

1.1 掺杂

掺杂是一种比较方便且有效地改变碳纳米管电性能的方式。化学掺杂可增加自由电荷载流子的密度从而增强其电导性能。在对碳纳米管进行掺杂中, 使用的掺杂物主要是两类, 施主物质 $\text{Li}^{[2]}$ 、 K 、 $\text{Rb}^{[3]}$ 、 $\text{Cs}^{[4]}$, 受主物质 $\text{I}_2^{[5]}$ 、 $\text{Br}_2^{[6]}$ 等。Rao 等^[7] 利用拉曼光谱研究了单壁碳纳米管(Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNTs)用典型的电子给体(锂, 铷)及电子受体(溴, 碘)掺杂的情况。发现单壁碳管的高频切向振动模, 在 K 、 Rb 掺杂时往低频处位移, 而对于 I_2 、 Br_2 , 则是往高频处移动。这些位移证明了掺杂剂与碳管之间存在着电荷转移, 说明了掺杂样品的离子化特性。导电性测量结果表明在 SWNTs 的间隙中掺入碱金属和卤素原子将增加 SWNTs 束的载流子浓度, 使其电导率成数量级增长。因此, 掺杂纳米碳管可被视为一种新的合成导体。

目前掺杂的碳纳米管的一个重要应用方向就是作为锂离子电池负极材料。碳纳米管的层间距为 0.34nm , 略大于石墨的层间距 0.335nm , 这有利于 Li^+ 离子的嵌入与迁出。它特殊的圆筒状构型不仅可使 Li^+ 从外壁和内壁两方面嵌入, 又可防止因溶剂化 Li^+ 离子嵌入引起的石墨层剥离而造成负极材料的损坏。碳纳米管掺杂石墨时可提高石墨负极的导电性, 消除极化。实验表明用碳纳米管作为添加剂或单独用作锂离子电池的负极材料均可显著提高负极材料的嵌 Li^+ 容量和稳定性^[8]。

1.2 表面修饰

CNTs 独特的电子特性使得在把它制成电极时能促进电子的传递。在利用纳米材料对电极表面进行

基金项目:国家自然科学基金资助(90101006);

作者简介:何冰晶(1975—), 女, 福建福清人, 浙江大学高分子科学研究所在读博士, 主要从事碳纳米管/芳杂环高分子复合材料的研究。

*** 通讯联系人**

修饰时,除了可将材料本身的物化特性引入电极界面外,同时也会由于纳米材料的小粒径、大比表面积效应,使得粒子表面带有较多的功能基团而对某些物质的电化学反应产生特有的催化效应。例如,当把羧基化的 SWNT 涂膜在玻碳电极上^[9],制成的修饰电极表现出十分稳定的电化学反应,并对多巴胺等生物分子的电化学反应具有电催化作用等。

利用表面活性剂或是化学预处理,碳管的表面也可以被一些金属离子或是金属团簇所修饰。如, Satishkumar 制备了 Au、Pt 和 Ag 纳米颗粒修饰的经酸预处理的碳纳米管^[10]。Hernadi^[11]通过热分解 AlCl_3 和 aluminum isopropoxide (AlIP),制得铝覆层的多壁碳纳米管复合物,研究发现其中经表面活性剂预处理的碳管与 AlCl_3 作用可得到均匀覆层 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的碳纳米管。

1.3 金属填充

碳纳米管作为典型的一维量子材料,由于具有管状结构故可作为模板来制备各种纳米金属导线。金属引入碳纳米管可以大大地改变它们的传导性能、电性能、磁性能和机械性能,甚至改变金属的特性,因而人们对于碳纳米管的填充或包覆在基础理论和潜在应用方面有着相当大的兴趣。至今,填充金属在碳管内的方法很多,按照其制备过程,可分为两大类:开管填充法和直接原位生长法。

1.3.1 开管填充法 开管填充的方法分制备和填充两个步骤进行。先制备出碳纳米管,然后再用物理或化学的方法打开管端将金属或其化合物填充到纳米碳管的空腔中。最常见的是利用毛细管的虹吸作用。1992 年 Broughton 和 Pederson^[12]根据计算机模拟的结果预言:开口的纳米碳管可作为高度可极化的“分子麦杆(Molecular straws)”,通过毛细管作用可以吸入极性分子。1993 年 Ajayan 等^[13]用纳米碳管做“模板”,制备出纳米碳管内填充铅(Pb)的纳米导线。他们利用高温优先打开碳管管端,借助碳纳米管的优良合成模板特性,将相应的熔融态的金属 Pb 填充到碳纳米管的内孔中。Dujardin 等^[14]将 S、Cs 和 Se 填充入多壁碳纳米管(Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNTs)中,并通过 Laplace 方程推导了润湿角和表面张力的关系,认为碳表面被浸润以及发生毛细管作用填充是液体金属进入纳米碳管中空腔的基础。因此,只有低表面张力($<200 \text{ mN/m}$)的物质,如:水、乙醇、酸、某些氧化物(如 PbO 、 V_2O_5 等)和一些低熔点的物质(如 S、Cs、Rb、Se 等)才能被填充入纳米碳管中。此外,也可用湿化学法对碳管进行填充:利用酸打开结构相对薄弱的碳管端口,再进行溶液相的填充。如 Govindaraj 等^[15]采用溶液法分别用 $\text{HauCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 或 AuCl_3 、 H_2PtCl_6 和 PdCl_2 制备出 SWNTs 内填充有 Au、Pt 和 Pd 的纳米导线。

1.3.2 原位生长法 开管填充的方法分两步,且有许多缺点,如填充率不高,对填充材料有所限制等。故很多研究工作者致力于在碳纳米管合成的过程中一次性原位包覆外来物质,即在制备碳管的同时,采用含目标金属的化合物作为碳源或是催化剂,从而得到包裹有金属的碳纳米管,这是近来用的比较多的方法。与开管填充法相比,通过原位生长法,碳管的生长和金属的填充能一步完成,可以简化合成路线,填充率比较高,并容易得到填充金属碳管的有序阵列,这对于制备纳米金属线是非常关键的。最常用的是采用电弧放电法、热解法和模板法。

Lafdi 等^[16]用掺杂 Co 的石墨棒作阳极,通过电弧放电法制得 Co 掺杂的碳纳米管。由 TEM 观测到碳管内填充有 Co 颗粒。磁性测量表明: Co/CNTs 复合物的磁化强度在低场迅速增加,在较低场(0.5T)达到饱和(Co 粉末 1.7T),并且在饱和之后并未出现抗磁行为。这种有趣的行为很大可能与低维数的 Co 实体有关。Co 颗粒的纳米尺寸,特殊的表面区域和被掺杂的碳材料的管状形状的改变都能够极大影响它的磁特性。碳管有可能引起纳米管中 Co 颗粒的易磁化方向沿着管轴很好地排列,使得磁化强度快速饱和。Grobert 与其合作者用 $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Ni}$ 作为前体,成功获得了排列的填充于碳管中的 $\text{Fe}_{65}\text{Ni}_{35}$ 合金纳米线,并有着高的填充率^[17]。Bao 等采用二次模板合成方式制备了高度有序排列的完全填充金属的碳纳米管,填充的金属作为连续和均匀纳米线存在在每个纳米管中。碳管中钴纳米线的长度能很容易通过实验条件来加以控制,其得到的产物金属填充率非常高。包裹在碳管中的钴纳米线阵列的磁特性与本体 Co($H_c = 10 \text{ Oe}$)相比,纳米线的矫顽力增大($H_{c\parallel} = 334 \text{ Oe}$, $H_{c\perp} = 246 \text{ Oe}$)。磁滞回线显示易磁化轴为平行于纳米线方向^[18]。这种方式可以应用到其它金属和合金。精确和可重复性地控制有序复合物纳米结构的直径将使得在纳米电子器件、高密度磁存储、传感器和电化学能量储存等方面的应用成为可能。

碳纳米管内填充和包覆各种外来物质的相关报道比较多,但大部分工作还仅仅限于对所制备的复合物进行表征,而对其复合物的物理性质的报道还相当少。碳管内填充铁磁性物质,由于其尺寸效应和各向异性行为,可制成高密度的磁记录媒体等。利用该法可制成纳米金属导线,稳定的碳管结构不仅可以保护内部的金属不易被氧化,而且可与适当的填充物质相互作用而诱导出现耦合现象,有可能制成超导体。这种技术可使微电子器件升级进入纳米阶段。如果实现了这一目标,就可以制出袖珍巨型计算机和袖珍机器人并使所有控制系统纳米化。

1.4 聚合物修饰

聚合物/碳纳米管的研究已经成为碳纳米管的一个极为重要的研究方向,具有显著的理论研究意义和广泛的应用前景。许多研究表明,纳米管作为复合材料理想的功能和增强材料添加到聚合物中,对改善聚合物性能已显示出巨大的应用潜力;其优异的力学性能可以极大地改善聚合物复合材料的强度和韧性,独特的光电性能可以赋予聚合物复合材料新的光电性能。近年来,在纳米复合材料领域碳纳米管/聚合物纳米复合材料已成为碳纳米管研究中的一个新热点。按其主要制备方式可分为三类:直接分散/共混法,原位聚合法以及接枝法。

1.4.1 碳管直接分散/共混法 该方法是制备聚合物/碳纳米管复合材料最直接的方法,但由于碳管与其它纳米粒子一样存在很大表面自由能,极易实现自发的团聚,要使碳管能均匀地分散到基体中,必须选择合适的物理机械方法和化学预处理,使碳管与基体材料有良好的亲合性。提高碳纳米管在聚合物中分散性的方法主要是超声振荡、添加表面活性剂、碳纳米管的表面化学修饰和改性以及复合材料的制备加工工艺。

胡平等^[19]采用碾磨混合法,制备了碳纳米管/超高分子量聚乙烯复合材料,并对其复合材料的电性能进行研究,发现随着 CNTs 含量的增加,其电阻率下降,当碳管的含量仅为 0.3% 时复合材料就已经达到抗静电材料的要求,而达到同一效果,铝粉含量要达 40% 以上,乙炔炭黑的含量要达到 20%~30%。Haggenmueller^[20]制备了 PMMA/CNTs 的复合薄膜,在电导率的测量中发现,当 CNTs 的加入量升高,电导率均上升,且沿 CNTs 取向方向电导率上升更多。Stephen 等^[21]用旋转涂膜制备 PMMA/CNTs 复合材料,发现复合材料的电导率提高 9 个数量级。

Allaoui 等^[22]研究了碳纳米管/环氧树脂复合材料的导电性能和频率特性,发现随频率的增加,电导率也随之增加。当碳纳米管添加量为 1%(wt)和 4%(wt)时,碳纳米管成为导体,复合材料的电导率分别高达 10^{-3} S/cm 和 10^{-2} S/cm。当环氧树脂中含有 1%(wt)的碳纳米管即可满足消除静电的要求。Sandler 等^[23]用 0.1%(vol)的碳纳米管添加到环氧树脂中制备了环氧树脂/碳纳米管复合材料,其电导率达到 $\sigma=10^{-2}$ S/m,而对聚合物的其它性能却没有影响,可将其用作防静电材料。

Paul 等^[24]研究硼掺杂的碳纳米管/聚苯乙烯复合材料导电性能,发现这种复合材料电阻较低。碳纳米管在复合材料基体中形成网络,使复合材料具有均匀的导电性能,并且遵守欧姆定律。Andrews 等^[25]将 5%(wt)的单壁碳纳米管分散到各向同性的沥青中,制备碳纳米管线形取向的沥青基碳纤维,与未添加碳纳米管的沥青碳纤维相比,拉伸强度增加了 90%,弹性模量增加了 150%,电导率提高了 340%。

Musa 等^[26]制备了多壁碳纳米管和 Poly(3-octylthiophene)组成的复合材料,电导率提高了 5 个数量级。Kymakis 等^[27]也研究了 SWNT/聚(3-辛基噻吩)功能复合材料,并用此材料制备了二极管,研究其光伏特性,发现其短路电流增加 2 个数量级。Ago 等^[28]用 SWNT/PPV [poly(p-phenylenevinylene), PPV] 复合材料制备了聚合物光电器件,提高了其量子效率。

1.4.2 原位聚合法 该方法是先将碳纳米管直接均匀分散在聚合物单体中,再引发单体原位聚合,最终得到包裹碳纳米管的聚合物复合物。碳管化学性质稳定,难溶不熔,严重阻碍其潜在应用,而聚合物包裹碳纳米管是改善和调控碳纳米管表面特性的一个重要途径。应用原位聚合法,一方面通过不同聚合物对碳纳米管表面的包覆,可以调整碳管的表面特性;另一方面,为了提高碳管在不同聚合物基体中的分散性和相容性,往往在原位聚合前,对碳管进行适当的化学修饰与预处理,使其含有一些有用的官能团来增强碳管与聚合物之间的界面相互作用,从而得到性能优良的复合材料。

贾志杰等^[29]利用强酸处理过的 CNTs-COOH 用原位法制得了碳纳米管/尼龙-6 复合材料(CNTs/PA6), 获得由 C—O—C 化学键连接的、理想的 CNTs/PA6 界面, 且 CNTs 在基体 PA6 中分散均匀, 因而其复合材料的抗拉强度大幅度提高, 同时还保持较高的冲击韧性和延伸率。

Barraza 等^[30]报道了通过微乳液聚合得到 SWNTs 填充的聚苯乙烯和复合物, 引起物理性质的改变, 例如, 有着均一的黑色, 甲苯和四氢呋喃中好的溶解特性及电阻大幅的下降(未修饰聚合物: $10^{16} \Omega \text{cm}$; SWNT-PS 复合物, 含 8.5% 碳管: $10^6 \Omega \text{cm}$)。拉曼光谱分析显示聚合物和碳管间存在强烈的相互作用使得聚合物振动自由度减少。

目前, 除了常规的一些聚合物, 如聚苯乙烯, 聚甲基丙烯酸甲酯等, 还有一些具有共轭结构的功能性高分子被用于制备碳管/聚合物复合材料。这些功能高分子与碳纳米管的结合使得复合物材料不仅拥有各组分的特性, 还有着协同增效, 多功能复合的效果。

Fan 等^[31]采用原位聚合复合法制得聚吡咯/碳纳米管(PPy/CNTs)复合材料。高聚物 PPy 覆盖在 CNTs 表面, 使 CNTs 的直径由 20~30nm 变为 80~100nm。室温测得这种复合材料的电导率为 16S/cm, 明显高于聚吡咯电导率 3.0S/cm, 且它的磁化率近乎为 CNTs 和 PPy 磁化率的加和。PPy/CNTs 导电性增强是由于 CNTs 形成的大 π 共轭键较一般共轭分子有更强的电子离域性。Jurewicz 等^[32]用吡咯单体在 MWNT 外壁通过电化学聚合反应得到 MWNT/PPy 复合物, 并将其用于超级电容器电极。通过对比纳米碳管复合前后的电容量发现, 复合后的电容量显著提高, 循环伏安曲线也表明它具有优良的充放电性能。

聚苯胺及其衍生物^[33~35]也常常被用来通过各种不同的方法来制备碳纳米管复合物。Huang 等^[33]通过电化学聚合含可溶性 SWNTs 的苯胺所制备的 SWNT/聚苯胺(PANI)复合物膜有着较好的均一性和分散性。AFM 和 UV-vis 吸收谱显示苯胺能通过形成电荷转移复合物来溶解 SWNTs。循环伏安法的结果显示 SWNT 基的苯胺溶液在峰电流上有着戏剧化地增加。SWNTs 和 PANI 之间强烈的相互作用, 有利于电子离域, 促使 PANI 的质子化, 从而使得 SWNT/PANI 复合物膜电活性增强, 电导率增大(与 PANI 相比提高一个数量级)。

Zengin 等^[34]在碳管存在下原位聚合聚苯胺, 并用四探针法测其电导率。他们认为碳管的 π 键表面可能与聚苯胺的共轭结构有着强烈的相互作用, 尤其是通过醌环结构(结构如图 1 所示)。HCl 掺杂的 PANI 膜与 PANI/MWNT[10%(wt), MWNT]膜的电导率分别为 3.336 和 33.374 S/cm。电导率增强可能是由于掺杂效应或是聚苯胺醌单元与碳管之间的电荷转移。碳管是相当好的电子受体, 由于 MWNT 大的长径比和高的比表面积, 它们可以作为“导电桥”连接 PANI 导电区域以及增强渗透效应(the effective percolation), 但是典型的掺杂剂主要依赖于现存的连通性, 但很少增强电荷的移动性。

其中, 共轭高分子与碳管的复合引起了人们极大的兴趣。除了因为两者的结合能产生功能复合之外, 另一个原因是碳管管壁高度离域化的大 π 键可与共轭聚合物的 π 电子形成 π - π 非共价键作用, π 电子发生部分交叠, 使能量进一步降低, 从而形成的一种稳定结构, 得到纳米碳管/聚合物(CNT/polymer)复合材料。Lordi 等^[36]理论计算表明, 聚合物可与纳米碳管形成稳定化合物关键条件在于聚合物链是否能在单根纳米碳管的管壁周围形成大直径螺旋结构。能够形成这种螺旋结构的聚合物有聚苯乙炔(PPA)、间亚乙烯基苯-2,5-二辛氧基对亚乙烯基苯共聚物(PmPV)和聚对苯亚乙烯(PPV)等。它们的特点是均含有共轭 π 电子, 能与纳米碳管大量离域的 π 电子通过 π - π 非共价键作用相结合, 使能量进一步降低, 从而形成的一种稳定结构。高分子量聚合物在碳管表面的缠绕也可以破坏导致 SWNTs 团聚成束的范德华相互作用, 使得碳管能很好地分散在聚合物基体中。

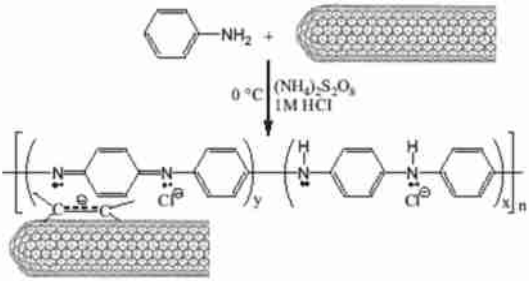


图 1 原位聚合 PANI/MWNT 的合成路线以及可能的存在的相互作用的结构示意图^[34]

Figure 1 Structural diagrams. In situ polymerization PANI/MWNT and proposed composite interaction.

O'Connell 等^[37]报道了用可溶性线形聚乙烯吡咯烷酮(PVP)包裹 SWNTs, 得到水溶性的复合物, 这种溶解特性可以提供更精确的纯化、制备和功能化方式, 也使得 SWNTs 可引入生物相关体系。并指出聚合物紧密、均匀地, 近乎以单层的形式包覆在碳管侧壁, 也由此提出了分子水平上的聚合物螺旋式包覆碳管的结构图。图 2 为 PVP 在(8,8)SWNT 外壁包覆, 可能形成的螺旋结构之一。

Curran 等^[38, 39]将少量多壁纳米碳管加入到共轭发光聚合物(聚苯乙炔衍生物)(Poly(*m*-phenylenevinylene-co-2, 5-diethoxy-*p*-phenylenevinylene), PmPV)中得到了纳米碳管/聚合物复合材料。该复合材料比原聚合物的电导提高了 8 个数量级, 却没有损害聚合物光致和电致发光性能。其 π - π 非共价键作用不仅使碳纳米管均匀分散在聚合物基体中, 而且使聚合物与碳纳米管界面作用力大大增强。Stoddart 等^[40]也对 SWNT/PmPV 复合材料的界面作用进行了较系统的研究。结果证实了聚合物与碳纳米管界面之间 π - π 非共价键作用的存在, 聚合物的分子链缠绕在碳纳米管周围。

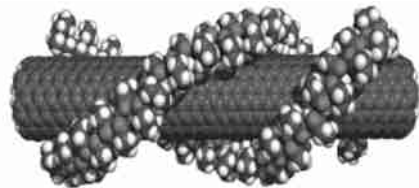


图 2 PVP 包覆 SWNTs 可能形成的螺旋结构示意图^[37]

Figure 2 A possible helical wrapping arrangement of PVP on SWNTs

以上两种合成方式均为聚合物非共价修饰碳纳米管, 即在不破坏碳管延伸的 π 网络的情况下, 通过共混或原位聚合等方式使碳管尽可能均匀分散在聚合物基体中, 从而得到具有优良导电性能的碳纳米管/聚合物纳米复合材料, 主要适用于工业生产导电或抗静电塑料和纤维。通过添加了电导性能优异的碳纳米管, 使绝缘的聚合物获得优良的导电性能。根据基体聚合物的不同, 通常 3%~5% 加载量即可获得消除静电点堆积的效果, 使其具有抗静电功能。实验表明, 2% 碳纳米管的添加量可达到添加 15% 碳粉及添加 8% 不锈钢丝的导电效果。由于加入量低及纳米级的尺寸, 聚合物在取得良好的导电性能时不会降低聚合物机械及其它性能, 可以进行静电喷漆, 并适合于薄壁塑料件的注塑成型。经化学修饰的碳纳米管衍生物与聚合物共混纺制纳米管复合纤维, 该种复合纤维不仅具有导电或抗静电性, 而且由于纺丝过程中聚合物流体使碳纳米管沿纤维轴取向, 从而起到微纤增强的作用, 大大地提高了合成纤维的强度和模量, 该复合纤维可应用于特殊领域的防护服、穿着轻便舒适的防弹衣等^[41]。

1.4.3 接枝法 对碳纳米管进行接枝改性处理是改善碳纳米管表面特性的重要方法, 也是合成碳纳米管/聚合物纳米复合物的重要方法之一, 现已成为研究的热点。碳纳米管经纯化或功能化后顶端或侧壁可以含有一定数量的活性基团, 如羟基、羧基等, 通过与这些活性基团反应, 聚合物可以接枝到碳纳米管上。也可以利用一些侧壁反应引入聚合物。由于聚合物与碳纳米管之间存在着共价键合, 因而性能更加稳定, 应用前景更广。

最常用的方式为将用强酸氧化得到含有羧基的碳纳米管, 经酰氯化后得到 CNT-COCl, 然后可以与各种带有官能团的聚合物进行酯化或是酰胺化反应, 得到各种 CNT-polymer 接枝的复合物。例如聚醚(PEO)的羟基与酰氯化的碳纳米管缩合制备 PEO-CNTs 接枝共聚物, 共聚物能够均匀、稳定的溶解在 DMF 中^[42]。Zhao 等^[43]将 poly(*m*-aminobenzenesulfonic acid)(PABS)以共价键接到单壁碳管上形成水溶性的纳米管复合物(SWNT-PABS)。其功能化是基于酰氯活性的酰胺反应。这种接枝共聚物的导电性为 $5.6 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$, 远远高于 PABS($5.4 \times 10^{-7} \text{ Scm}^{-1}$)。

在 CNTs 结构中, 在弯曲处与末端具有五元环和七元环, 这些碳原子与直管中六元环碳原子相比不是那么稳定, 由此 CNTs 的加成反应同样引起人们的重视。Jian 等^[44]用 AIBN(2, 2-azobisisobutyronitrile)引发打开碳纳米管的 π 键, 制得了碳纳米管/聚丙烯酸甲酯(PMMA)纳米复合材料, 他们认为碳纳米管参与了 PMMA 的聚合, 形成了碳纳米管-PMMA 之间强的 C-C 相互作用, 从而提高碳纳米管和聚合物的相互作用。在实验研究的同时, 理论研究也取得了一定进展。

Stevens 等^[45]以氟化碳管为前体, 以二胺为亲核试剂, 通过 C-N 键将烷基二胺共价连接到 SWNT 侧壁。靠这种相对简单的方法制得的胺功能化的 SWNTs 可作为反应单体, 进一步与酰氯衍生物等反应形成许多新的聚合物材料。

利用超声波处理也是一种行之有效的办法。在 Jin^[46]的研究已发现:将 PEG、PVP、PVPh 分别溶于 DMF 中,加入 CNTs,超声波振荡处理后,发现:碳管变短,管的外部被紧密覆盖一层高聚物,使得碳管具有可溶性,他们认为:超声波处理的结果与引发剂引发高聚物原位聚合使 CNT、与聚合物间形成化学键结合的效果相似,超声波作用只是作用机理不同,超声波在溶液形成的空化作用能产生局部高温,将 CNTs 在弱键处打开,引发聚合物与 CNTs 形成牢固的连接,并紧密的覆盖在 CNTs 表面,使之可溶。

Qin 等^[47]两种不同的方式合成了聚苯乙烯(Pst)功能化的单壁碳管:通过末端含有叠氮端基的 PSt (PSt-N₃)环加成到 SWNT,以及通过将 2-bromopropionate 基团固定到 SWNTs 作为引发剂(SWNT-initiator)引发 St 的原子转移自由基聚合(ATRP)。所得的产物可溶于有机溶剂如 DCB,DMF 和氯仿。其中 ATRP 合成方式可以控制 PSt 的链长和控制功能化碳管的溶解性。

目前,利用共价键连接聚合物和碳纳米管的工作虽然进行得很多,但大部分限于对其合成方式,结构表征的研究,而对其复合物的物理性能的研究仍十分有限,主要落在溶解性,光学和电学性质方面,而作为与电性能密切相关的磁性性能的研究更是少之又少。为此,作者课题组在对芳杂环聚合物及其螯合物的磁性性能研究的基础上^[48~53],将氧化的单壁碳纳米管酰氯化后,与末端带氨基功能基的芳杂环聚合物进行接枝,得到聚西佛碱/碳纳米管复合物^[54,55],再利用聚合物中具有螯合性能的双噻唑环与金属离子进行配位,得到新颖的复合物。该复合物不仅具有特殊的磁性能,而且,由于碳管的存在,使得复合物的导电性能大大提高,约为 10⁻¹ S/m。图 3 和图 4 为复合物 SWNT-PDTEN-Nd³⁺ 的磁性曲线^[55]。这种同时拥有电磁复合性能的复合物可以用作雷达吸波材料,隐身材料等等。

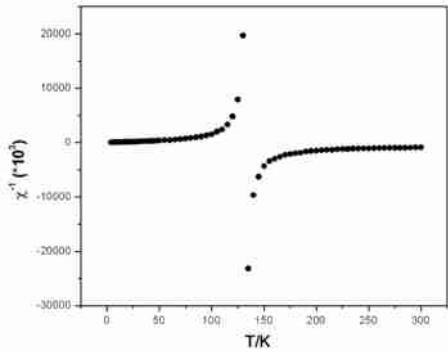


图 3 SWNT-PDTEN-Nd³⁺ 的磁化率倒数与温度的关系曲线 ($H=30\text{kOe}$)
Figure 3 The plot of χ^{-1} of SWNT-PDTEN-Nd³⁺ versus temperature (T) at $H=30\text{kOe}$

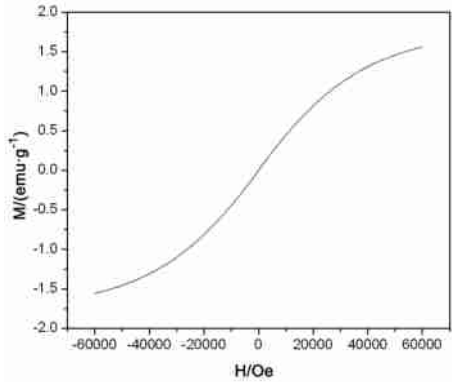


图 4 SWNT-PDTEN-Nd³⁺ 的磁滞回线 ($T=4\text{K}$)
Figure 4 Magnetic hysteresis loop for SWNT-PDTEN-Nd³⁺ at 4K

综上所述,不难了解到,聚合物修饰碳纳米管已经成为功能化碳纳米管的一个重要方向,它能够结合碳管与聚合物各自的优点,并协同增效,相互弥补各自的缺点,有着非常广阔的应用前景。尤其是利用共价键连接的聚合物/碳纳米管接枝复合物的合成,由于两相之间存在强的化学结合力,使得该类复合物有着很好的界面结合情况,不易发生相分离,且能有效转移载荷,提高其力学性能;碳管的引入以及与聚合物的紧密连接,可以有效地提高或是改善聚合物原有的电性能。因此,对于聚合物修饰的功能化碳管的电磁性能研究工作仍大有可为,这对于开发新型碳管功能材料,开拓碳管的应用将有着重大意义。

2 展望

碳纳米管正以其优异的性能而受到广泛关注,日益成为各国竞相研究和开发的重要领域。随着其应用研究的发展,势必引起一场科技革命的新突破,并带动一系列相关高科技产业的兴起、发展。但从目前的研究现状看,要使碳纳米管真正走到应用的领域,仍有许多问题需要解决。如何真正实现结构均匀且可控高质量的碳纳米管的连续批量生产,使其工业化;纳米电子领域中,如何实现碳纳米管的集成,实现

全碳的集成电路;碳纳米管和聚合物两相之间相容性,两相之间界面作用的表征和研究;碳纳米管的加入对聚合物结构性能的影响以及如何有效实现材料多种功能的复合等,这些都是急需解决的重要课题。总之,碳纳米管的应用研究尚处在起步阶段,但作为一种最具市场潜力的新兴科学技术已成为科技界关注的焦点,具有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, 1991, 354, 56.
- [2] Zhao J, Buldum A, Han J, et al. *Phys Rev Lett*, 2000, 85(8): 1706.
- [3] Zhao O, Fleming R M, Murphy D W, et al. *Science*, 1994, 263, 1744.
- [4] Grigorian L, Sumanasekera G U, Loper A L, et al. *Phys Rev B*, 1998, 58(8): R4195.
- [5] Grigorian L, Williams K A, Fang S, et al. *Phys Rev Lett*, 1998, 80(250): 5560.
- [6] Kazaoui S, Minami N, Jacquemin R. *Phys Rev Lett*, 1999, 60(19): 13339.
- [7] Rao A M, Eklund P C, Bandow S, et al. *Nature*, 1997, 388, 257.
- [8] 杨邦朝,陈金菊,冯哲圣. *电子元件与材料*, 2003, 22(5): 44.
- [9] Luo H X, Shi Z J, Li N Q, et al. *Anal Chem*, 2001, 73, 915.
- [10] Satishkumar B C, Vogl E M, Govindaraj A, et al. *J Phys D: Appl Phys*, 1996, 29, 3173.
- [11] Hernadi K, Couteau E, Seo J W, et al. *Langmuir*, 2003, 19, 7026.
- [12] Pederson M R, Broughton J Q. *Phys Rev Lett*, 1992, 69, 2689.
- [13] Ajayan P M, Iijima S. *Nature*, 1993, 361, 333.
- [14] Dujardin E, Ebbesen T W, Hiura H, et al. *Science*, 1994, 265, 1850.
- [15] Govindaraj A, Satishkumar B C, Nath M, et al. *Chem Mat*, 2000, 12, 202.
- [16] Lafdi K, Chin A, Ali N, et al. *J Appl Phys*, 1996, 79(8): 6007.
- [17] Grobert N, Mayne M, Terrones M, et al. *Chem Commun*, 2001, 471.
- [18] Bao J, Tie C, Xu Z, et al. *Adv Mater*, 2002, 14(20): 1483.
- [19] 胡平,范守善,万建伟, *工程塑料应用*, 1998, 26(1): 1.
- [20] Haggemueller R, Commans H H, Rinzler A G. *Chem Phys Lett*, 2000, 330, 219.
- [21] Stephen C, Ngugen T P, Lahr B, et al. *J Mater Res*, 2002, 17(2): 396.
- [22] Allaoui A, Bai S, Cheng H M, et al. *Compos Sci Technol*, 2002, 62, 1993.
- [23] Sandler J, Shaffer M S P, Prasse T, et al. *Polymer*, 40, 5967.
- [24] Paul C P W, Wen K H, George Z C, et al. *J Mater Chem*, 2001, 11, 2482.
- [25] Andrews R, Jacques D, Rao A M, et al. *Appl Phys Lett*, 1999, 75(9): 1329.
- [26] Musa I, Baxendale M, Amaratunga G A J, et al. *Synth Met*, 1999, 102, 1250.
- [27] Kymakis E, Amaratunga G A J. *Appl Phys Lett*, 2002, 80, 112.
- [28] Ago H, Petritsch K, Shaffer M S P, et al. *Adv Mater*, 1999, 11(15): 1281.
- [29] 贾志杰,王正元,徐才录,等. *清华大学学报(自然科学版)*, 2000, 40(4): 14.
- [30] Barraza H J, Pompeo F, O'Rear E A, et al. *Nano Lett*, 2002, 2(8): 797.
- [31] Fan J, Wan M, Zhu D, et al. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74, 2605.
- [32] Jurewicz K, Delpoux S, Bertagna V, et al. *Chem Phys Lett*, 2001, 347, 36.
- [33] Huang J E, Li X H, Xu J C, et al. *Carbon*, 2003, 41, 2731.
- [34] Zengin H, Zhou W, Jin J, et al. *Adv Mater*, 2002, 14(20):
- [35] Valter B, Ram M K, Nicolini C. *Langmuir*, 2002, 18, 1535.
- [36] Lordi V, Yao N. *J Mater Res*, 2000, 15(12): 2770.
- [37] O'Connell M J, Boul P, Ericson L M, et al. *Chem Phys Lett*, 2001, 342, 265.
- [38] Curran S A, Ajayan P M, Blau W J, et al. *Adv Mater*, 1998, 10(14): 1091.
- [39] Coleman J N, Dalton A B, Curran S, et al. *Adv Mater*, 2000, 12(3): 213.
- [40] Star A, Stoddart J F, Steuerman D, et al. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(9): 1721.
- [41] 孙晓刚. *塑料*, 2003, 32(5): 1.
- [42] Sano M, Kamino A, Okamura J, et al. *Langmuir*, 2001, 17(17): 5125.
- [43] Zhao B, Hu H, Haddon R C. *Adv Funct Mater*, 2004, 14(1): 71.
- [44] Jia Z, Wang Z, Xu C, et al. *Mater Sci Eng A*, 1999, 271 (1-2): 395.
- [45] Stevens J L, Huang A Y, Peng H, et al. *Nano Lett*, 2003, 3(3): 331.

[46] Jin Z, Sun X, Xu G Q, et al. Chem Phys Lett, 2000, 318, 505.

[47] Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Macromolecules, 2004, 37, 752.

[48] Weng J, Sun W L, Jiang L M, et al. Macromo Rapid Commun, 2000, 21, 1099.

[49] Weng J, Jiang L M, Sun W L, et al. Polymer, 2001, 42, 5491.

[50] Jiang L M, Sun W L, Weng J, et al. Polymer, 2002, 43(4), 1563.

[51] Sun W L, Weng J, Jiang, L M, et al. Synth Met, 2003, 137, 1341.

[52] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. React Funct Polym, 2003, 55, 249.

[53] Sun W L, Jiang L M, Weng J, et al. Mater Chem Phys, 2003, 78, 676.

[54] He B J, Sun W L, Wang M, et al. Mater Chem Phys, 2004, 84, 140.

[55] He B J, Sun W L, Wang M, et al. Mater Chem Phys, 2004, 87, 222.

Research Progress on Electric and Magnetic Properties of Functional Carbon Nanotubes Composite Materials

HE Bing-jing, SUN Wei-lin^{*}, SHEN Zhi-quan
(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

Abstract:Due to their unique structure and excellent properties, carbon nanotubes have triggered considerable interest in the fields of physics, chemistry and material science. The possibility of functionalization carbon nanotubes using various materials has opened a wider field of research. In this paper, the research progress of functional carbon nanotubes composite materials in recent years has been reviewed. Especially, the synthetic methods, electric and magnetic properties and applications have been discussed.

Key words:Carbon nanotubes; Electronic and magnetic properties; Functionalization

(上接第 45 页)

Advances in Cavitation of Polymeric Materials

SHAN Gui-fang, YANG Wei, LI Zhong-ming, XIE Bang-hu, YANG Ming-bo
(*College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu, 610065, China*)

Abstract: In the present paper, the studies on cavitation of polymeric materials including bulk polymer, polymer blends and polymer composites were reviewed. The factors affecting the cavitation phenomenon and the effect of cavitation on the properties of materials were discussed and the mechanisms of the cavitation were described, especially for the rubber toughened polymer systems.

Key words:Cavitation; Polymeric materials; Mechanisms