

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08F 38/00

C08L 49/00 C08K 3/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03136786.0

[43] 公开日 2004 年 7 月 28 日

[11] 公开号 CN 1515598A

[22] 申请日 2003.4.29 [21] 申请号 03136786.0

[30] 优先权

[32] 2002.5.2 [33] US [31] 06/377, 920

[32] 2002.12.13 [33] US [31] 10/318, 730

[71] 申请人 塞威公司

地址 美国得克萨斯

共同申请人 匹兹堡大学高等教育联邦体系

[72] 发明人 陈 健 刘海鹰

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 刘明海

权利要求书 6 页 说明书 14 页 附图 5 页

[54] 发明名称 聚合物和用该聚合物非共价官能化
纳米管的方法

[57] 摘要

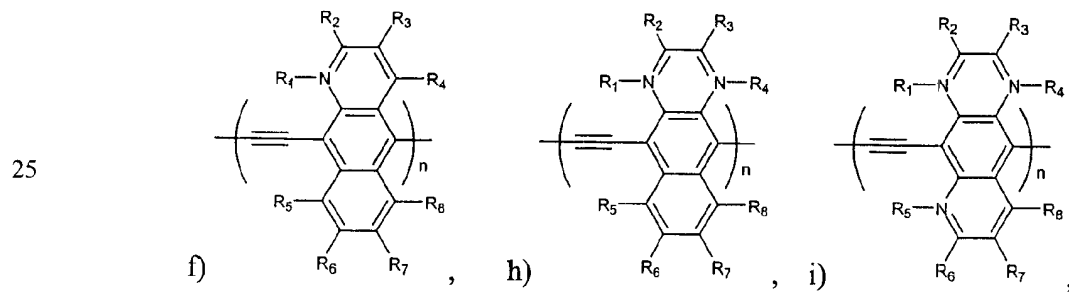
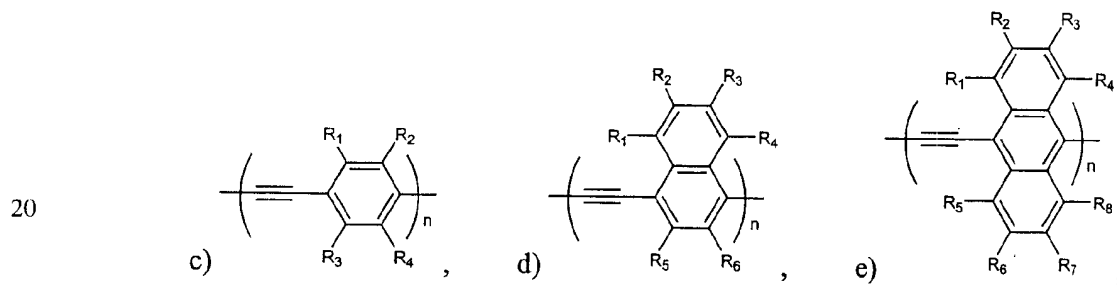
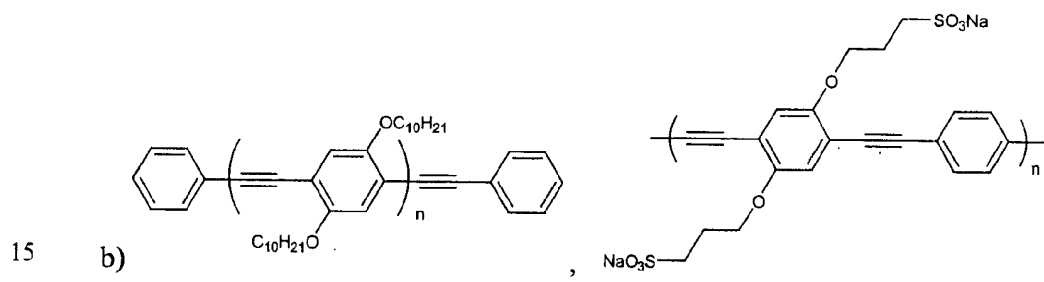
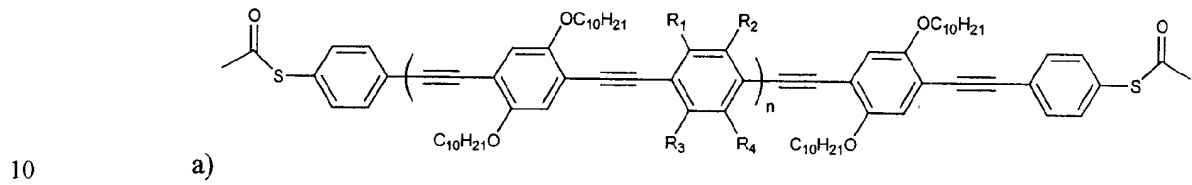
提供了一种在有机和无机溶剂中官能化诸如碳纳米管的新的非包裹方法。根据某些实施方案，碳纳米管表面通过包含官能团的官能共轭聚合物以非包裹方式官能化。各种实施方案提供了以非包裹方式与碳纳米管非共价结合的聚合物。例如，提供了包含相对刚性的骨架的聚合物的各种实施方案，所述骨架适于与碳纳米管基本上沿纳米管的长度方向、而不是直径方向非共价结合。在优选的聚合物中，聚合物骨架与纳米管表面间的主要相互作用是平行的 π - 堆积。在某些实施中，所述聚合物还包含来自骨架的用于官能化碳纳米管的任何各种想要的官能团的至少一个官能延伸。

ISSN 1008-4274

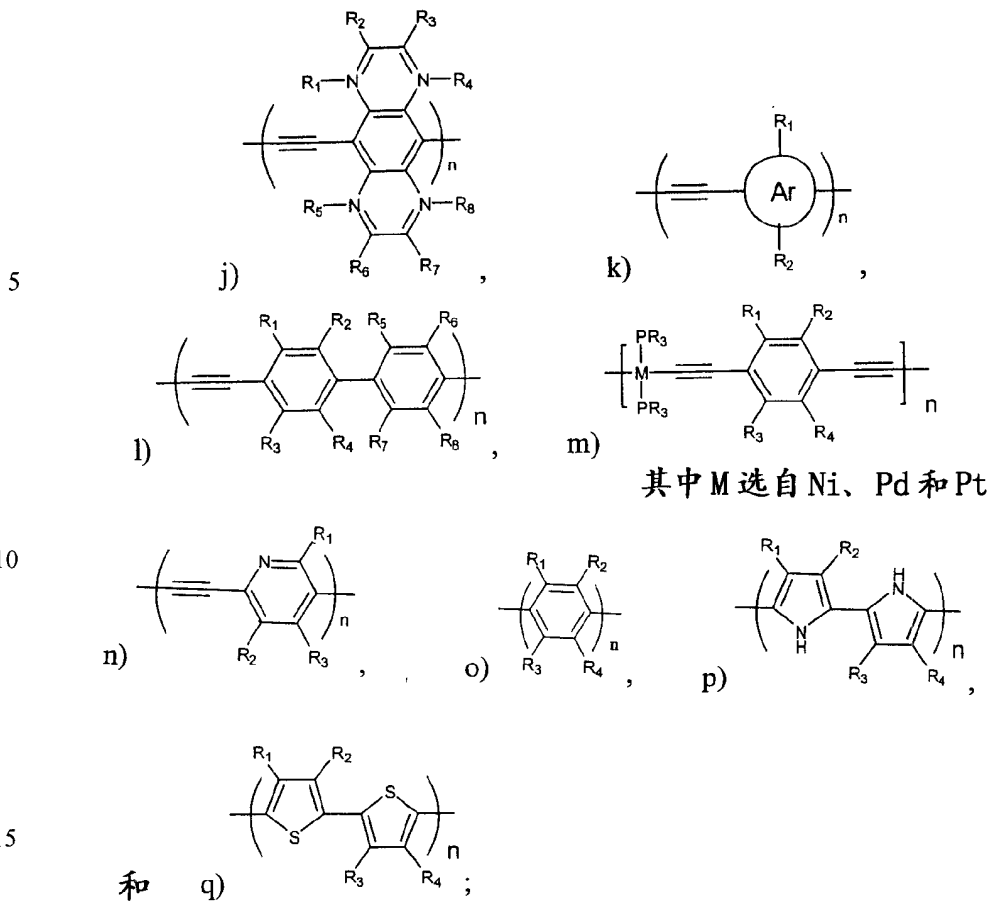
1、 一种聚合物，包含：

能以非包裹方式与纳米管非共价结合的骨架部分。

5 2、 权利要求1的聚合物，其中所述骨架部分包含选自以下的部分：



30



其中以上列举的骨架部分 a) - q) 中的每个 R₁ - R₈ 代表官能团。

3、 权利要求 1 的聚合物， 还包含至少四个官能部分 (R₁、 R₂、 R₃ 和 R₄)，

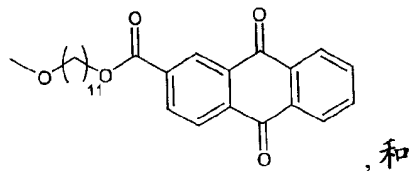
20 其中所述官能部分包括选自以下的官能部分：

a) R₁=R₄=H 和 R₂=R₃=OC₁₀H₂₁，

b) R₁=R₂=R₃=R₄=F，

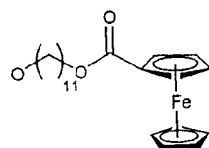
c) R₁=R₄=H 和 R₂=R₃=

25



d) R₁=R₄=H 和 R₂=R₃=

30



4、 权利要求1的聚合物, 包括选自以下之一:

聚亚芳基亚乙炔基;

聚亚苯基亚乙炔基; 和

聚3-癸基噻吩。

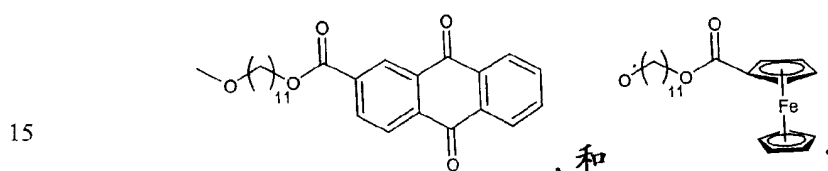
5、 权利要求1的聚合物, 其中所述纳米管为碳纳米管。

6、 权利要求1的聚合物, 其中所述骨架部分能通过 π -堆积与所述纳米管表面相互作用。

7、 权利要求1的聚合物, 进一步包含用于官能化所述纳米管的至少一个官能部分。

8、 权利要求7的聚合物, 其中所述至少一个官能部分包含选自以下的至少一种:

H, $\text{OC}_{10}\text{H}_{21}$, F,



9、 一种官能化纳米管的方法, 所述方法包括:

将所述聚合物提供给纳米管; 和

20 所述聚合物与所述纳米管以非包裹方式非共价结合, 其中所述聚合物包含官能化所述纳米管的至少一个官能部分。

10、 权利要求9的方法, 其中所述提供包括:

在溶剂中混合所述聚合物和所述纳米管。

11、 权利要求10的方法, 其中所述溶剂包括有机溶剂。

25 12、 权利要求10的方法, 其中所述溶剂包括水性溶剂。

13、 权利要求10的方法, 其中所述溶剂包括选自以下之一:

30 CHCl_3 、氯苯、水、乙酸、丙酮、乙腈、苯胺、苯、苄腈、苄醇、溴苯、溴仿、1-丁醇、2-丁醇、二硫化碳、四氯化碳、氯苯、氯仿、环己烷、环己醇、萘烷、二溴甲烷、二甘醇、二甘醇醚、二乙醚、二甘醇二甲醚、二甲氧基甲烷、 N,N -二甲基甲酰胺、乙醇、乙胺、乙苯、乙二醇醚、乙二醇、环氧乙烷、甲醛、

甲酸、甘油、庚烷、己烷、碘苯、1,3,5-三甲基苯、甲醇、甲氧基苯、甲胺、二溴甲烷、二氯甲烷、甲基吡啶、吗啉、萘、硝基苯、硝基甲烷、辛烷、戊烷、戊醇、酚、1-丙醇、2-丙醇、吡啶、吡咯、吡咯烷、喹啉、1,1,2,2-四氯乙烷、四氯乙烯、四氢呋喃、四氢吡喃、1,2,3,4-四氢化萘、四甲基乙二胺、噻吩、
5 甲苯、1,2,4-三氯苯、1,1,1-三氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、三氯乙烯、三乙胺、三甘醇二甲醚、1,3,5-三甲苯、间二甲苯、邻二甲苯、对二甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯和1,4-二氯苯。

14、 权利要求9的方法，其中所述聚合物包含以非包裹方式通过 π -堆积与
所述纳米管非共价结合的骨架部分。

10 15、 权利要求9的方法，其中所述纳米管为碳纳米管。

16、 由权利要求9的方法得到的产物。

17、 权利要求9的方法，其中所述官能化包括选自以下之一：

在所述纳米管上进行一种处理；和

在所述纳米管上实施传感器。

15 18、 官能化碳纳米管的方法，所述方法包括：

将至少一种聚合物与至少一种碳纳米管在溶剂中混合；和

所述至少一种聚合物与所述至少一种碳纳米管表面通过 π -堆积相互作用。

19、 权利要求18的方法，进一步包括：

所述至少一种聚合物官能化所述至少一种碳纳米管。

20 20、 权利要求18的方法，其中所述至少一种聚合物与所述至少一种碳纳
米管以非包裹方式非共价结合。

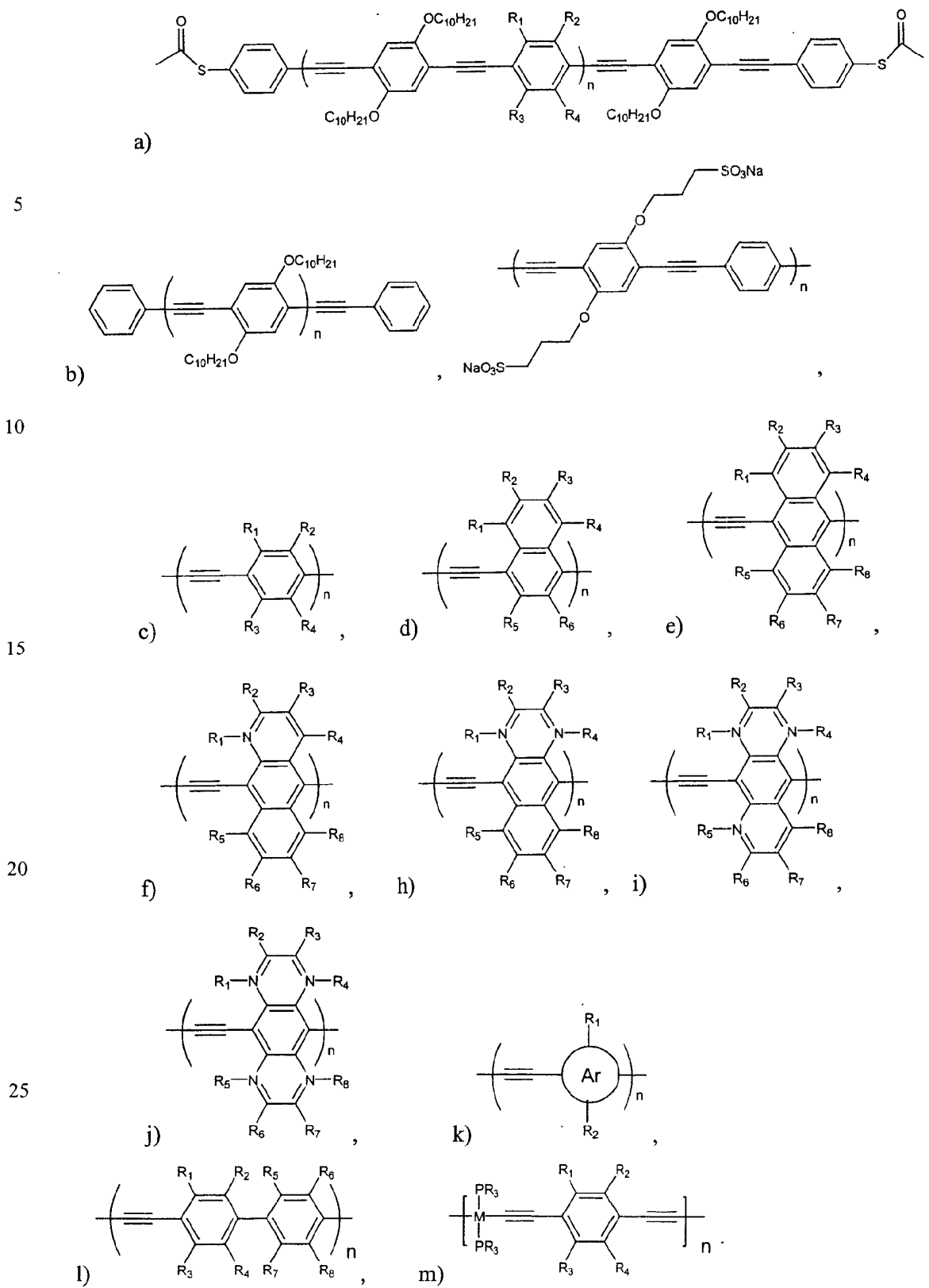
21、 由权利要求18的方法得到的产物。

22、 一种组合物，包含：

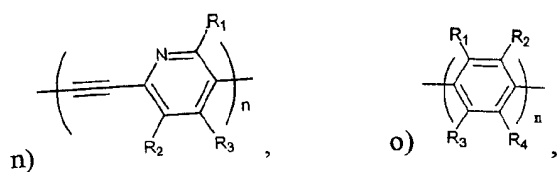
25 与纳米管结合的聚合物，其中所述聚合物包含以非包裹方式与所述纳米管
结合的骨架部分。

23、 权利要求22的组合物，其中所述骨架部分通过以所述非包裹方式与
纳米管非共价结合而与纳米管结合。

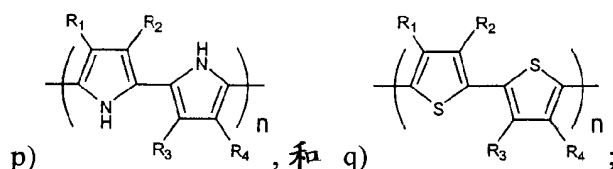
24、 权利要求22的组合物，其中所述骨架部分包含选自以下的部分：



其中M选自Ni、Pd和Pt



5



其中以上列举的骨架部分 a) - q) 中的每个 $R_1 - R_8$ 代表官能团。

25、 权利要求 22 的组合物, 其中所述聚合物包含选自以下之一:

10

聚亚芳基亚乙炔基;

聚亚苯基亚乙炔基; 和

聚 3-癸基噻吩。

26、 权利要求 25 的组合物, 其中所述聚合物还包含至少四个官能部分

(R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4), 其中所述官能部分包含选自以下的官能部分:

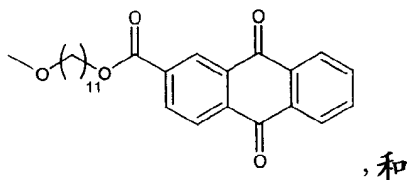
15

a) $R_1=R_4=H$ 和 $R_2=R_3=OC_{10}H_{21}$,

b) $R_1=R_2=R_3=R_4=F$,

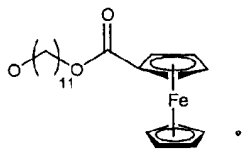
c) $R_1=R_4=H$ 和 $R_2=R_3=$

20



d) $R_1=R_4=H$ 和 $R_2=R_3=$

25



27、 权利要求 22 的组合物, 其中所述纳米管为碳纳米管。

28、 权利要求 22 的组合物, 其中所述骨架部分通过与它的 π -堆积相互作用与所述纳米管表面结合。

29、 权利要求 22 的组合物, 其中所述聚合物还包含用于官能化所述纳米管的至少一个官能部分。

聚合物和用该聚合物非 共价官能化纳米管的方法

5

相关申请交叉引用

本申请要求 2002 年 5 月 2 日提出的临时专利申请序列号为 60/377920、标题为“SYSTEM AND METHOD FOR FUNCTIONALIZATION OF NANOTUBE SURFACES”的优先权，其内容在此引入以为参考。

10

技术领域

本发明涉及纳米管的官能化，更具体的涉及能非共价结合到纳米管侧壁上以官能化纳米管的聚合物。

发明背景

可将碳纳米管想象为卷成无缝管并连接的六边形方格纸片。方格纸的每条边代表碳-碳键，每个交点代表碳原子。

碳纳米管通常为周边一般仅有几个原子的延伸的管体。碳纳米管为空心的并具有直链的富勒烯结构。碳纳米管的长度有可能达到其分子尺度直径的几百万倍。单壁碳纳米管 (SWNTs) 以及多壁碳纳米管 (MWNTs) 都已得到认可。

目前，碳纳米管已被广泛提出用于许多应用，因为它们具有非常理想和独特的涉及例如强度和重量的物理性能的组合。碳纳米管还显示出导电性。见 Yakobson, B. I. 等人的 *American Scientist*, 85, (1997), 324-337; 和 Dresselhaus, M. S. 等人的 *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, 1996, San Diego: Academic Press, 902-905 页。例如，碳纳米管比铜或金的导热和导电性好，且抗拉强度为钢的 100 倍，而重量仅为钢的 1/6。碳纳米管可制成非常小的尺寸。例如，碳纳米管可制成近似 DNA 双螺旋结构的尺寸 (或近似为人的头发直径的 1/50000)。

考虑到碳纳米管的优异性能，它们非常适合于各种用途，从计算机电路的建造到复合材料增强，甚至到药物的释放。作为其性能的结果，碳纳米管可用于例如微电子器件领域，该应用往往要求导热率高、尺寸小和重量轻。已认可的碳纳米管的一个潜在应用是它们在采用电子场发射技术的平板显示中的用途

(因为碳纳米管可以是良好的导体和电子发射体)。已认可的其他潜在应用包括电磁屏蔽, 例如用于移动电话和膝上型计算机的电磁屏蔽、隐形飞机的雷达吸收、纳米电子学(包括新一代计算机中的存储器), 以及用作高强度轻型复合材料。此外, 碳纳米管还是电化学能量储存体系(如锂离子电池)和气体储存体系领域中的潜在候选材料。

已开发了制备碳纳米管的各种技术。作为实例, 形成碳纳米管的方法描述在美国专利 5753088 和 5482601 中, 其内容在此引入以为参考。制备碳纳米管的三种最常用的技术是: 1) 激光蒸发技术, 2) 电弧技术, 和 3) 气相技术(如 HiPco™ 方法), 以下进一步讨论这些技术。

“激光蒸发”技术通常利用脉冲激光蒸发石墨以制备碳纳米管。激光蒸发技术还由 A. G. Rinzler 等人在 *Appl. Phys. A*, 1998, 67, 29 中描述, 其内容在此引入以为参考。激光蒸发技术通常制备直径约 1.1 - 1.3 纳米 (nm) 的碳纳米管。这种激光蒸发技术的产率一般非常低, 制备很少数量的碳纳米管要求较长时间。例如, 1 小时激光蒸发加工一般产生约 100mg 的碳纳米管。

制备碳纳米管的另一种技术是利用电弧放电合成碳纳米管的“电弧”技术。作为实例, 可在氦气氛下用填充了金属催化剂和石墨粉的混合物 (Ni:Y:C) 的石墨阳极, 通过电弧放电合成单壁纳米管 (SWNTs), C. Journet 等人在 *Nature*(London), 388(1997), 756 中进行了全面描述。通常这种 SWNT 被制成直径为 5 - 20nm 的紧密堆积的束(或“绳索”)。SWNTs 通常在通过范德瓦尔斯作用力连接的二维周期性三角晶格中很好地排列。制备碳纳米管的电弧技术还由 C. Journet 和 P. Bernier 在 *Appl. Phys. A*, 67, 1 中描述, 其内容在此引入以为参考。利用这种电弧技术, 平均碳纳米管直径一般为约 1.3 - 1.5nm, 三角晶格参数为约 1.7nm。与激光蒸发技术一样, 电弧制备技术的产率一般非常低, 要求较长时间来制备少量的碳纳米管。例如, 1 小时的电弧加工一般得到约 100mg 的碳纳米管。

最近, Richard Smalley 和他在 Rice University 的同事已发现了另一种方法, 即“气相”技术, 该方法能制备比激光蒸发和电弧制备技术大得多数量的碳纳米管。气相技术, 称为 HiPco™ 方法, 利用气相催化反应制备碳纳米管。HiPco 方法使用普通工业气体(一氧化碳), 在现代工厂中常用的温度和压力条件下, 产生较大数量的高纯度碳纳米管, 且基本没有副产品。HiPco 方法由 P.

Nikolaev 等人在 *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313, 91 中进一步详细描述, 其内容在此引入以为参考。

而用上述激光蒸发和电弧技术制备的碳纳米管的日产量为约 1g/天, HiPco 方法的碳纳米管日产量可达 1 磅或更多。HiPco 技术通常制备比激光蒸发或电弧技术中通常制备的直径小得多的碳纳米管。例如, HiPco 技术制备的纳米管通常具有约 0.7-0.8nm 的直径。

单壁碳纳米管 (SWNTs) 的分子工程 (如切割、加溶、化学官能化、色谱提纯、控制和组装) 期望在开发和发展碳纳米管的应用中扮演关键角色。近来尤其对碳纳米管的非共价官能化越来越产生兴趣, 因为它提供了向碳纳米管表面 (侧壁) 加入大量的官能度, 而仍然保持碳纳米管的几乎所有固有性能的潜力。例如, SWNTs 可通过聚合物包裹而加溶于有机溶剂和水中 (参见例如 (a) Dalton, A. B. 等人的 *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10012-10016; (b) Star, A. 等人的 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1721-1725; (c) O'Connell, M. J. 等人的 *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342, 265-271; 和 Richard E. Smalley 等人的公开的美国专利申请 2002/0046872、2002/0048632 和 2002/0068170, 标题均为 "POLYMER-WRAPPED SINGLE WALL CARBON NANOTUBES"), 且纳米管表面可通过小分子的粘附而非共价地官能化以用于蛋白质固定化 (见 Chen, R. J. 等人的 *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 3838-3839)。

全长度 (未截短的) 碳纳米管由于其长径比高、直径小、重量轻、强度高、导电率和导热率高而被认为是用于纳米结构材料的基本碳纤维。见 Calvert, P. *Nature*, 1999, 399, 210 和 Andrews, R. 等人的 *Appl. Phys. Lett.* 1999, 75, 1329, 其内容在此引入以为参考。然而碳纳米管材料不溶于普通有机溶剂中。见 Ebbesen, T. W. *Acc. Chem. Res.* 1998, 31, 558-556, 其内容在此引入以为参考。

碳纳米管的共价侧壁官能化可导致碳纳米管溶解在有机溶剂中。应该注意, 本文的术语 "溶解" 和 "加溶" 可交换地使用。见 Boul, P. J. 等人的 *Chem. Phys. Lett.* 1999, 310, 367 和 Georgakilas, V. 等人的 *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 760-761, 其内容在此引入以为参考。该方法的缺点是碳纳米管的固有性能由于共价侧壁官能化而明显改变。

碳纳米管也可通过聚合物包裹而加溶于有机溶剂和水中。参见 Dalton, A. B.

等人的 *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10012-10016; Star, A. 等人的 *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001, 40, 1721-1725; O'Connell, M. J. 等人的 *Chem. Phys. Lett.* 2001, 342, 265-271; 和 Richard E. Smalley 等人的已公布的美国专利申请 2002/0046872、2002/0048632 和 2002/0068170, 标题均为“POLYMER-WRAPPED SINGLE WALL CARBON NANOTUBES”, 其内容在此引入以为参考。图 1A-1C 表示这种碳纳米管的聚合物包裹的实例。在聚合物包裹中, 聚合物“缠绕”在碳纳米管的直径周围。例如, 图 1 表示聚合物 102A 和 102B 缠绕在单壁碳纳米管 (SWNT) 101 周围的实例。图 1B 表示聚合物 103A 和 103B 缠绕在 SWNT 101 周围的实例。图 1C 表示聚合物 104A 和 104B 缠绕在 SWNT 101 周围的实例。应该注意, 图 1A-1C 的每个实例中的聚合物都相同, 且这些附图表明发生的聚合物包裹类型是随机的 (如相同的聚合物以不同的方式缠绕着图 1A-1C 中的每个碳纳米管)。

该方法的一个缺点是聚合物在包裹通过 HiPco 方法制备的小直径单壁碳纳米管中的效率非常低, 因为要求聚合物有高的应变形态。例如, 这种聚合物包裹方法仅能以约 0.1mg/ml 的量将 SWNTs_{HiPco} (即由 HiPco 方法制备的 SWNTs) 加溶在有机溶剂中。SWNTs_{HiPco} 是目前能以高纯度大规模制造的唯一 SWNT 材料。此外, 聚合物包裹不能控制可沿聚合物排列的官能团的间隔。就是说, 如图 1A-1C 的实例所表示的, 聚合物可以随机的方式缠绕在纳米管周围, 可包含在聚合物上的官能团的间隔不能得到控制。

发明概述

本发明涉及官能化纳米管的方法、用于官能化纳米管的聚合物, 以及所得的当聚合物与纳米管非共价结合时形成的物质的组合物。本发明的实施方案提供官能化诸如碳纳米管的纳米管的新方法。根据本发明的某些实施方案, 碳纳米管表面通过官能共轭聚合物以非包裹方式官能化。本文所用的“非包裹”指不包围纳米管的直径。这样, 聚合物与纳米管以“非包裹方式”的结合包括了其中聚合物不完全包围纳米管直径的聚合物与纳米管的任何结合。当描述本发明的某些实施方案时, 非包裹方式可被进一步定义和/或限定。例如, 在本发明优选实施方案中, 聚合物可与纳米管结合 (如通过与其的 π -堆积相互作用), 其中聚合物的骨架基本上沿纳米管长度方向延伸, 关于聚合物骨架的任何其他部分, 骨架的任何部分的延伸都不超过纳米管直径的一半以上。

各种实施方案提供以非包裹方式与碳纳米管结合的聚合物。更具体的，提供了包含较刚性骨架的聚合物的各种实施方案，所述骨架适合于基本上沿纳米管长度方向而不是沿其直径与碳纳米管结合。在优选的聚合物中，聚合物骨架与纳米管表面的主要相互作用是平行的 π -堆积。这种相互作用可导致聚合物与纳米管非共价结合（或另外的结合）。可用于本发明实施方案中的刚性官能共轭聚合物的实例包括但不限于聚亚芳基亚乙炔基(poly(arylene ethynylene))和聚3-癸基噻吩。根据本发明的某些实施方案，该聚合物还包含至少一个来自所述骨架的官能延伸以官能化碳纳米管。

在本发明的一个实施方案中公开了官能化纳米管的聚合物。该聚合物包含以非包裹方式与纳米管非共价结合的骨架部分。在某些实施中，聚合物还包含官能化纳米管的至少一个功能部分。

在本发明的另一个实施方案中，公开了官能化纳米管的方法。该方法包括将聚合物与纳米管混合，且该聚合物与纳米管以非包裹方式非共价结合，其中聚合物包含至少一个官能化纳米管的官能部分。本文所用的“混合”往往包括将至少一种聚合物提供给至少一种纳米管的“加入”、“结合”，以及类似术语。

在另一个实施方案中，提供了加溶碳纳米管的方法。该方法包括将至少一种聚合物与至少一种碳纳米管在溶剂中混合。在某些实施方案中，溶剂可包括有机溶剂，而在其他实施方案中，溶剂可包括水性溶剂(aqueous solvent)。该方法还包括通过 π -堆积至少一种聚合物与至少一种碳纳米管的表面的相互作用。在某些实施方案中，至少一种聚合物官能化至少一种碳纳米管。

仍在另一个实施方案中，提供了一种组合物。该组合物包含与纳米管结合的聚合物，其中聚合物包含以非包裹方式与纳米管结合的骨架部分。优选的是，聚合物骨架部分通过以非包裹方式与纳米管非共价结合而与纳米管结合。例如，聚合物骨架可通过 π -堆积相互作用与纳米管表面结合。

上文已较广泛地概述了本发明的特征和技术优点，以便更好地理解以下对本发明的详细描述。以下将描述本发明的其他特征和优点，其形成本发明权利要求的主题。本领域普通技术人员应该理解到，很容易利用公开的概念和具体实施方案作为基础来修改或设计其他结构以实现本发明相同的目的。本领域普通技术人员还应该意识到，这种等价的构造不脱离附属权利要求中提出的本发明的精神和范围。认为是本发明特征的新特点（对于其结构和操作方法而言）

与其他目的和优点一起，当与附图结合考虑时，可从以下描述中更好地理解。然而应该清楚地认识到，每个附图仅用于描述和解释的目的而提供，并不限制本发明。

附图简述

- 5 为了更全面地理解本发明，以下参考附图进行描述，其中：
图 1A-1C 表示现有技术的碳纳米管的聚合物包裹的实例；
图 2A-2B 表示根据本发明实施方案以非包裹方式与碳纳米管结合的聚合物分子模型的实例；
图 3A-3C 表示本发明实施方案的聚合物结构的实例；
10 图 4 表示根据本发明实施方案可实施的以非包裹方式与碳纳米管结合的聚合物结构的另一个实例；
图 5 表示实例聚合物 (1a) (示于下部) 和由该实例聚合物与单壁碳纳米管结合得到的配合物 (1a-SWNT_{S_{HiPco}} 配合物) (示于上部) 的 ¹H NMR 光谱 (300MHz, CDCl₃)；
15 图 6A 表示 SWNT_{S_{HiPco}} (没有与此结合的聚合物) 的薄膜可见光和近红外 (IR) 光谱图；
图 6B 表示通过本发明实施方案的实例聚合物官能化的 SWNT_{S_{HiPco}} 的薄膜可见光和近 IR 光谱图；
图 7A 表示实例聚合物 (1a) 和由该实例聚合物与单壁碳纳米管结合得到的
20 配合物 (1a-SWNT_{S_{HiPco}} 配合物) 的室温溶液相 (CHCl₃) 荧光光谱 (激发波长: 400nm)；
图 7B 表示实例聚合物 (1a) 和由该实例聚合物与单壁碳纳米管结合得到的配合物 (1a-SWNT_{S_{HiPco}} 配合物) 的室温溶液相 UV-可见光光谱。

发明详述

25 现在参考以上附图描述本发明的各种实施方案。本发明的实施方案提供了官能化纳米管的新方法。该方法基于一个发现，即碳纳米管表面能用官能共轭聚合物以非包裹方式官能化。有益的是，本发明的某些实施方案能在有机溶剂中官能化纳米管，而某些实施方案能在水性溶剂中官能化纳米管。

30 例如，以非包裹方式与碳纳米管结合 (如非共价结合) 的聚合物的实例分子模型示于图 2A-2B。图 2B 是按图 2A 中所指获取的图 2A 的剖面图。如该实例中所示，碳纳米管 (在该实例中更具体的是单壁碳纳米管) 201 有与之以非包

裹方式结合的聚合物 202.

聚合物 202 包含基本上沿这种碳纳米管 201 的长度方向,而不是直径周围,与碳纳米管 201 结合的相对刚性的骨架 203。这样,聚合物 202 与碳纳米管 201 以非包裹方式结合,其因许多理由而有利,某些理由将在这里更全面描述。在
5 该实例中,骨架 203 与纳米管 201 结合(如通过与其 π -堆积相互作用),其中这种骨架 203 基本上沿纳米管 201 的长度方向延伸,而关于骨架 203 的任何其他部分,骨架 203 的任何部分的延伸都不超过纳米管 201 直径方向的一半。例如,骨架 203 有足够的刚性,相对于至少部分骨架 203 与纳米管 201 结合的纳米管 201 的位置 206 而言,该骨架任何部分的弯曲程度都不会使该部分超过纳米管
10 201 的半直径(或“赤道线”)205。可根据本发明实施方案实现的各种骨架 203 的比刚度可以不同(例如某些实施可使骨架 203 的一部分弯曲超过半直径 205,而这种骨架的另一部分排列在纳米管 201 的位置 206 上),但这种骨架 203 优选有足够的刚性,使它们不包裹(即完全包围其直径)纳米管 201。当然,如图 2A-2B 的实例所示,聚合物 202 的部分(如官能延伸 204A 和 204B)可延伸到
15 纳米管 201 的全部或部分直径,但聚合物 202 的骨架 203 优选有足够刚性,使其不包裹在纳米管 201 的直径周围。

聚合物 202 还包含来自骨架 203 的各种官能延伸,如官能延伸 204A 和 204B,它们可含有任何用于官能化碳纳米管 201 的各种想要的官能团。正如本文所进一步描述的,本发明实施方案包括适于以任何各种要求的方式官能化碳纳米管
20 201 的聚合物中的官能团,所述方式包括但不限于加溶碳纳米管 201,官能化碳纳米管 201 以用作传感器(如生物传感器),和/或在碳纳米管 201 上实施“化学处理”

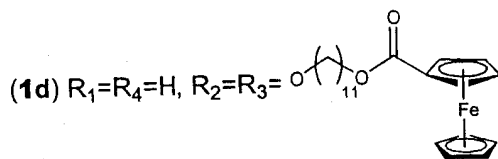
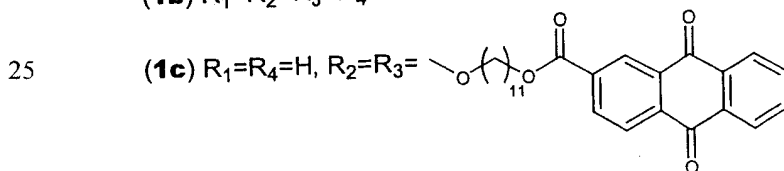
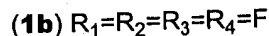
与制备聚合物包裹的碳纳米管(图 1A-1C 的)比较,本发明实施方案的非包裹方法可通过精确改变 1 的骨架(或其他选择的骨架)与侧链的长度和组成,
25 更好地控制碳纳米管表面上的官能团之间的距离。这一策略打开了通向碳纳米管表面的(半)位置控制的非共价官能化的大门。这种官能化可向碳纳米管表面引入大量中性和离子官能团。它可提供用于碳纳米管的控制和组装的“化学处理”,使其在诸如化学和生物传感的各种领域中的应用成为可能。

这样,聚合物 202 以非包裹方式与碳纳米管 201 结合(如通过 π -堆积相互
30 作用)的一个优点是,它能使诸如官能延伸 204A 和 204B 的官能团以想要的方

式沿骨架 203 排列，以精确控制这种官能团的间隔。在以包裹方式与碳纳米管结合的聚合物中，控制排列在聚合物上的官能团的相对间隔要困难的多，因为其间隔依赖于聚合物的包裹。通过控制这种官能团沿骨架 203 的间隔，可对官能团之间、官能团与碳纳米管 201 之间，和/或官能团与可能暴露在官能团下的其他元素之间是否/怎样相互作用提供进一步的控制。

碳纳米管的这种非共价官能化的另一个优点是，它能给碳纳米管表面（侧壁）提供大量的官能度，而仍然保持纳米管的几乎所有固有性能。就是说，如上所述，碳纳米管具有与例如强度、重量、导电性等相关的物理性能的非常理想和独特的结合。具有官能化碳纳米管同时保持碳纳米管的几乎所有性能的能力提供了许多优点。例如，在某些应用中，碳纳米管可被加溶，并用于形成具有至少部分由纳米管提供的理想性能的要求的物质（“或材料”）的组合物。就是说，在本发明某些实施方案中，聚合物可包含加溶纳米管的合适的官能团。

作为官能化碳纳米管的技术的实例，我们用刚性官能共轭聚合物进行了研究，所述聚合物为聚亚芳基亚乙炔基（本文也称为“1”、“3”、“4”）。见 Bunz, U. H. F. 的 *Chem. Rev.* 2000, 100, 1605-1644 和 McQuade, D. T. 等人的 *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12389- 12390，其内容在此引入以为参考，以及聚 3-癸基噻吩（本文也称为“2”）。图 3A - 3C 表示本发明实施方案的聚合物结构实例。更具体的，图 3A 表示可用于以非包裹方式与碳纳米管非共价结合的聚亚芳基亚乙炔基（标记“1”）聚合物结构实例。图 3A 中所示的实例聚合物结构包含官能延伸 R_1 、 R_2 、 R_3 和 R_4 ，它们在作为选择的实施实例中，可作为以下所示的 1a、1b、1c 或 1d:



30

图 3B 表示可用于以非包裹方式与碳纳米管非共价结合的聚亚芳基亚乙炔基（标记“3”且本文称为“3”）聚合物结构的另一个实例。此外，图 3C 表示可用于以非包裹方式与碳纳米管非共价结合的聚亚芳基亚乙炔基（标记“4”且本文称为“4”）聚合物结构的另一个实例。尽管图 3A-3C 所示的聚合物结构 1、3 和 4 的实例是聚亚芳基亚乙炔基结构，但应该明白也可以根据本发明实施方案采用其他聚亚芳基亚乙炔基型结构。

图 3A-3C 的实例聚合物结构可实施用于以非包裹方式与碳纳米管非共价结合，如同图 2A-2B 所示实例一样。事实上，图 2A-2B 的分子模型实例说明了图 3A 的聚合物的上述实施 1a 的实例，更具体的表示实施 $1a_{n=1.5}$ -SWNT_(6,6) 配合物（即扶手椅 SWNT）的实例，其中 n 为重复数。应该理解，本发明并不仅限于以上所示用于官能化碳纳米管的 1a、1b、1c 和 1d 的官能团（或聚合物结构 3 和 4 的官能团）的实例，而是可根据本发明的实施方案采用现已公知的或以后将开发的用于官能化碳纳米管的任何此类官能团。优选的是，聚合物中包含的官能团基本不改变碳纳米管的固有性能。此外，还应该明白，尽管官能团实例 1a-1d 加溶碳纳米管，但可包含各种其他类型的官能团用于以任何其他方式官能化纳米管，以便例如实施化学处理、实现生物传感等。

图 4 表示可实现以非包裹方式与碳纳米管非共价结合的聚合物结构的另一个实例。更具体的，图 4 表示可在本发明某些实施方案中实施的高规律区（highly regioregular）头至尾的聚 3-癸基噻吩（标记“2”）的结构实例。

与以前的工作对照，见 Dalton, Star 和 O'Connell, M. J. 等，上述骨架 1、2、3 和 4 为刚性的，不能围绕 SWNTs 包裹，且聚合物骨架与纳米管表面间的主要相互作用为平行的 π -堆积。而且，以下描述的骨架实例 5-18 也是刚性的，使它们不包围纳米管，且这种聚合物骨架与纳米管表面间的主要相互作用为平行的 π -堆积。平行的 π -堆积是非共价结合的一种类型。见 Chen, R. J. 等人的 *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, 123, 3838-3839，其内容在此引入以为参考。本文公开的某些技术利用这种聚合物，使其能在有机溶剂（如 CHCl_3 、氯苯等）中官能化各种类型的碳纳米管。

根据公知的方法合成和表征了新的聚合物（1a-1, $n_{\text{平均}}=19.5$ ；1a-2, $n_{\text{平均}}=13$ ；1b, $n_{\text{平均}}=19$ ；1c, $n_{\text{平均}}=19$ ；1d）。见 Bunz, U. H. F. 的 *Chem. Rev.* 2000, 100, 1605-1644，其内容在此引入以为参考。该研究中采用了三种 SWNTs:

1) 纯 HiPco-SWNTs (“SWNTs_{HiPco}”, 来自 Carbon Nanotechnologies, Inc.); 2) 激光生长的纯 SWNTs (“SWNTs_{激光}”); 和 3) 电弧生长的纯 SWNTs (“SWNTs_{电弧}”). 作为 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物的制备方法实例: 将 14.7mg 的 SWNTs_{HiPco} 在 29.4ml CHCl₃ 中声波振荡 30 分钟 (“min”), 得到可看见不溶性固体的不稳定悬浮液。然后加入 14.7mg 1a, 简单地通过剧烈摇动, 绝大部分可见的不溶性固体变得可溶解。将所得溶液进一步声波振荡 10-30min, 得到 10 天后都检测不到固体沉淀的黑色稳定溶液。这样得到的黑色的和不饱和的碳纳米管溶液用肉眼观察无散射且长时间搁置(如超过 10 天)不产生沉淀。该产物通过 PTFE 膜过滤(0.2-0.8μm 孔径)收集, 用 CHCl₃ 冲洗, 并在室温下真空干燥, 得到 20.6mg 自立的黑色固体膜 (bucky 纸)。

本人研究中对于 2-SWNTs_{HiPco}、1c-SWNTs_{HiPco}、1b-SWNTs_{HiPco}、1d-SWNTs_{HiPco}、3-SWNTs_{HiPco}、1a-SWNTs_{激光} 和 1a-SWNTs_{电弧} 的方法与上述对于 1a-SWNTs_{HiPco} 的方法类似。这样制备的 SWNTs_{HiPco} 和 CVD 生长的多壁碳纳米管 (MWNTs) 也可以通过类似的方法官能化(如加溶)在 CHCl₃ 中。然而, 这样制备的 SWNTs_{电弧} 用类似方法形成了不稳定的悬浮液, 也许是因为非晶态碳涂覆在纳米管上阻碍了 1 与纳米管表面之间有效的 π - π 相互作用。

PTFE 膜过滤和 CHCl₃ 清洗步骤用于除去游离的 1a。根据重量增加, 最终产物中的重量比 (WR_{最终}) 1a:SWNTs_{HiPco} 估计为约 0.38-0.40, 与 WR_{初始} 无关。例如, 在三个 1a: SWNTs_{HiPco} 反应中的 WR 数据如下: 1) WR_{初始}=1.00, WR_{最终}=0.40; 2) WR_{初始}=0.40, WR_{最终}=0.38; 3) WR_{初始}=0.40, WR_{最终}=0.39。尽管这种估计仍显粗略, 但它有力地说明, 1 与碳纳米管在 CHCl₃ 中能形成稳定和不可逆地结合的配合物, 而不是简单的混合物。

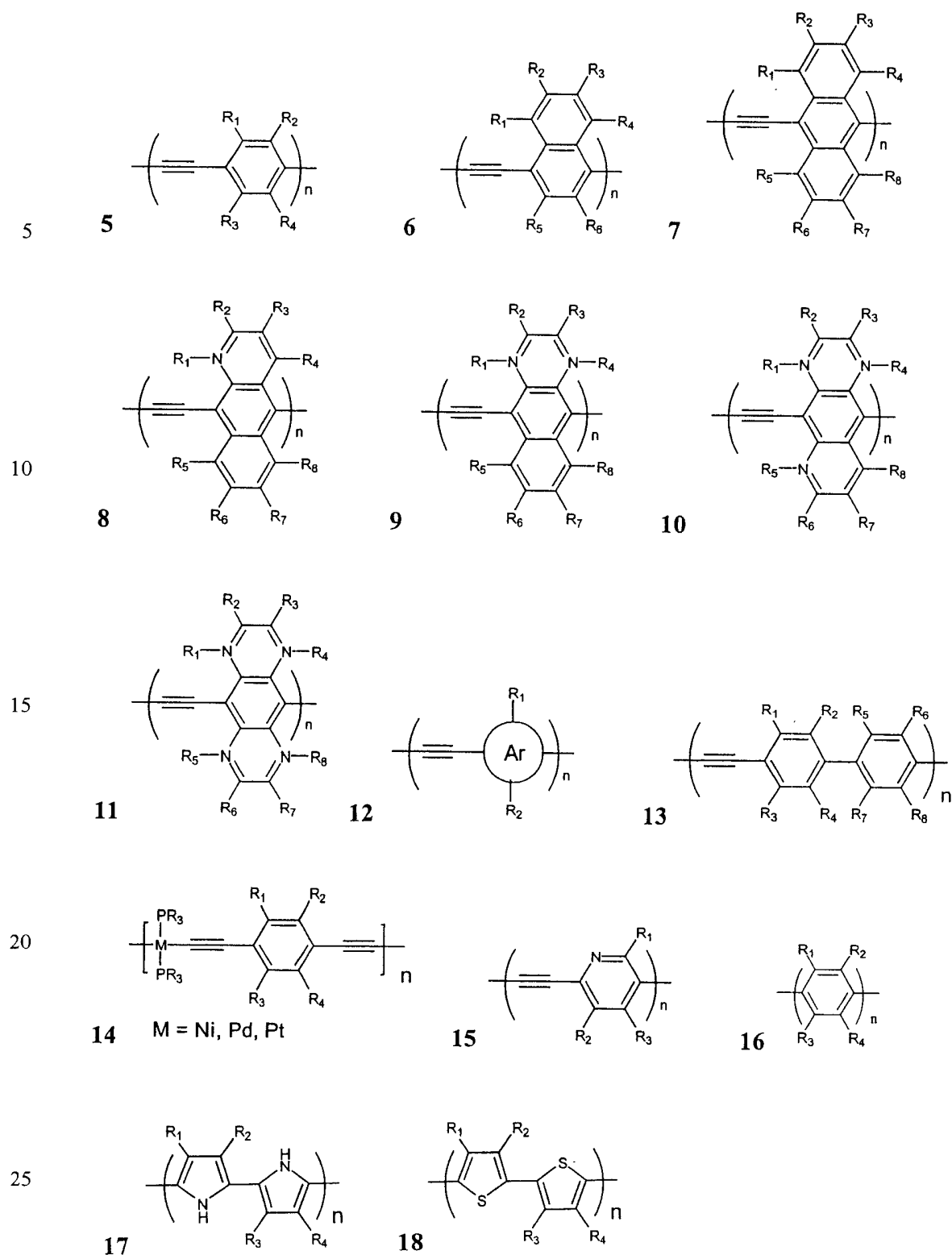
图 2A-2B 中所示的 1a-SWNT_(6,6) 的实例分子结构可通过模型化获得。1a_{n=1.5}-SWNT_(6,6) 配合物的结构用 UFF 经验电势完全优化。根据该模型并考虑位阻效应, 最有可能的是一个聚合物在每一聚合物长度上配合一个 SWNTs_{HiPco} (0.7-0.8nm 直径)。基于该假设计算出的 1a:SWNTs_{HiPco} 的 WR 为约 0.5-0.6, 比试验值 WR_{最终} (0.38-0.40) 略高。这种差别是由于 SWNTs_{HiPco} 中纳米管绳和诸如金属催化剂的杂质的存在。在 SWNTs_{激光} (1.1-1.3nm 直径) 和 SWNTs_{电弧} (1.3-1.5nm 直径) 的情况下, 有可能是两个聚合物在每一聚合物长度上配合一个 SWNT。与 SWNTs_{HiPco} 比较, SWNTs_{激光} 和 SWNTs_{电弧} 的纯度低。

如图5所示,与游离的1a(δ 4.05)比较,1a-SWNTs_{HiPco}的¹H NMR谱表现出紧靠芳族基和纳米管表面的CH₂基(C₁)的明显高磁场偏移(δ 3.51)。即图5示出了表明游离1a的¹H NMR谱(300MHz, CDCl₃)的第一曲线501,和表明1a-SWNTs_{HiPco}的¹H NMR谱(300MHz, CDCl₃)的第二曲线502。现有理论证实碳纳米管中存在大的抗磁环电流。由于存在痕量的水,我们不确定C₂基的化学偏移。对于其他CH₂基团未观察到明显的变化,表明尽管聚合物骨架通过 π -堆积紧密结合到纳米管表面,但1a的侧链(C₃-C₁₀)在溶液中是相对自由的。与纳米管表面紧密结合的亚苯基的信号太宽而检测不到。1a-SWNTs_{激光}的¹H NMR谱得到了类似结果。

本发明优选的实施方案提供了用于官能化碳纳米管同时保持了纳米管的几乎所有固有性能的聚合物。例如,图6A示出了说明SWNTs_{HiPco}(没有与之结合的聚合物)的薄膜可见光和近红外(IR)光谱的曲线图。图6B示出了说明1a-SWNTs_{HiPco}的薄膜可见光和近IR光谱的曲线图。根据薄膜可见光和近IR光谱学,1a-SWNTs_{HiPco}(图6B的)的带结构与原来的SWNTs_{HiPco}(图6A的)的带结构非常相似,表明SWNT_{HiPco}的电子学结构在聚合物配合物时基本原封不动。基于吸收光谱和拉曼光谱,可认为1a-SWNTs_{HiPco}中的电荷转移不明显。应该注意,在1a-SWNTs_{HiPco}(图6B的)光谱中有很宽的信号覆盖3.5-2eV间的SWNTs_{HiPco}(图6A的)信号,可能是由纳米管配合物中1a的最低能量吸收产生的。

与由纯SWNTs_{HiPco}制成的bucky纸(抗拉强度=9.74MPa;杨氏模量=0.26GPa)比较,由1-SWNTs_{HiPco}配合物制成的bucky纸(抗拉强度=28.3MPa;杨氏模量=4.5GPa)表现出明显改善的机械性能。这两种bucky纸都通过相同室温下的膜过滤方法(没有任何高温退火)制备以便于更好地比较。这表明1能通过更有效的 π - π 相互作用提高纳米管间的粘结性。因此,得到的bucky纸以更低的浓度更慢地溶解在CHCl₃中(1a-SWNTs_{HiPco}在CHCl₃中约为0.1-0.2mg/ml)。对于要求高纳米管浓度的应用(例如聚合物复合材料),推荐使用就地制备而不过滤的1-SWNTs(W=0.4)的CHCl₃溶液。

根据作为选择的本发明实施方案,具有 π -共轭的骨架结构的各种其他官能聚合物也可用于在有机溶剂中官能化碳纳米管。某些这种聚合物骨架结构表示如下(R代表任何有机官能团;Ar代表任何 π -共轭的结构),如结构5-18:



在以上骨架 5-18 中, n 优选的大于或等于 2, R 代表任何有机官能团, 如 R=OC₁₀H₂₁、R=C₁₀H₂₁, 或其他想要的官能团。应该认识到, 实例骨架 5-15 为聚亚芳基亚乙炔基, 骨架 16 为聚亚苯基, 骨架 17 为聚吡咯, 而骨架 18 为聚噻吩。

优选实施方案的 1-SWNTs_{HiPco} 溶液可与诸如聚碳酸酯和聚苯乙烯的其他聚合物溶液均匀混合。可通过除去有机溶剂制备均匀的纳米管-聚碳酸酯和纳米管-聚苯乙烯复合材料。

5 作为实例, 将 0.6ml 聚双酚 A 碳酸酯的氯仿溶液 (125mg/ml) 与 2.89ml 1a-SWNT_{HiPco} 的氯仿溶液 (1.3mg/ml 的 SWNTs_{HiPco}) 均匀混合。除去氯仿溶剂后形成均匀的 SWNTs/聚双酚 A 碳酸酯复合材料 (5wt% 的 SWNTs_{HiPco})。通过改变比值 1a-SWNTs_{HiPco}: 聚双酚 A 碳酸酯, 很容易制成 SWNTs 填充量不同的一系列 SWNTs/聚双酚 A 碳酸酯复合材料。

10 可溶性 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物显著改善了商品聚合物的机械性能。例如, 纯聚双酚 A 碳酸酯的抗拉强度和断裂应变分别为 26MPa 和 1.23%; 3.8wt% 的 SWNTs_{HiPco} 填充导致聚双酚 A 碳酸酯 (平均 Mw 约为 64000) 的抗拉强度 (43.7MPa) 和断裂应变 (19.1%) 分别提高了 68% 和 1800%。

15 作为聚合物骨架与纳米管表面间的 π - π 相互作用的结果, 1a 的主吸收带在 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物中显著加宽, 如图 7A-7B 所示。更具体的, 图 7A 表示 1a 和 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物的室温溶液相 (CHCl₃) 荧光光谱 (激发波长: 400nm), 图 7B 表示 1a 和 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物的紫外线 (UV) - 可见光光谱。1a 的强荧光在 1a-SWNTs_{HiPco} 配合物中被纳米管表面有效猝灭, 这可通过荧光显微技术进一步证实。分子间以及对于金属表面的分子的能量转化猝灭是公知的。

20 从以上观点可认识到, 本发明的实施方案提供了能以非包裹方式与纳米管 (如碳纳米管) 非共价结合的分子结构。而且该分子结构可包含用于官能化与该分子结构结合的纳米管的一个或多个官能团。优选的是该分子结构与纳米管形成非共价键; 然而在某些实施例中, 该分子结构也可以是以非包裹方式与纳米管形成共价键的那些。

25 根据本发明实施方案, 通过采用非包裹聚合物官能化纳米管可提供许多优点。例如, 纳米管的加溶作用使其可用于增强包括例如塑料的物质的各种组合物的性能。不可溶的纳米管不能均匀分散在商用塑料和粘合剂中; 因此通过加入不溶性纳米管制成的聚合物复合材料对塑料机械性能的改进很小 (Ajayan, P. M. 等人的 *Adv. Mater.* 2000, 12, 750; Schadler, L. S. 等人的 *Appl. Phys. Lett.* 1998, 73, 3842)。相反, 可溶性纳米管能显著改善例如塑料的机械性能。例如, 纯聚双酚 A 碳酸酯的抗拉强度和断裂应变分别为 26MPa 和 1.23%;

30

3. 8wt%的 SWNTs_{HiPo} 填充导致聚双酚 A 碳酸酯（平均 Mw 约为 64000）的抗拉强度（43.7MPa）和断裂应变（19.1%）分别提高了 68%和 1800%。

虽然以上各种实例都描述了官能化碳纳米管，更具体的是单壁碳纳米管，但本发明的实施方案并不仅限于在碳纳米管中的应用。纳米管可由诸如碳、氮
5 化硼，以及它们的复合材料的各种材料形成。纳米管可为单壁纳米管或多壁纳米管。这样，虽然以上描述的实例是用于官能化碳纳米管，但本发明的某些实施方案可用于官能化各种其他类型的纳米管，包括但不限于多壁碳纳米管（MWNTs）、氮化硼纳米管，以及它们的复合材料。因此，本文所用的术语“纳米管”不仅限于碳纳米管。相反，术语“纳米管”在本文广泛使用，除非另有
10 定义，往往包括现已公知的或以后将开发的任何类型纳米管。

尽管本发明及其优点已详细描述，但应该认识到可作不脱离由附属权利要求定义的本发明的精神和范围的各种变化、替代和改变。而且本发明的范围不限于说明书中描述的方法、机械、制造、物质组合物、手段、方法和步骤的具体实施方案。本领域普通技术人员很容易从本发明内容中理解到，现已存在或
15 以后将开发的、完成与本文描述的对应的实施方案基本相同的功能或实现基本相同的结果的工艺、机械、制造、物质组成、手段、方法或步骤，都可根据本发明被利用。因此附属权利要求意在将这种工艺、机械、制造、物质组合物、手段、方法或步骤包括在其范围内。

图1A
(现有技术)

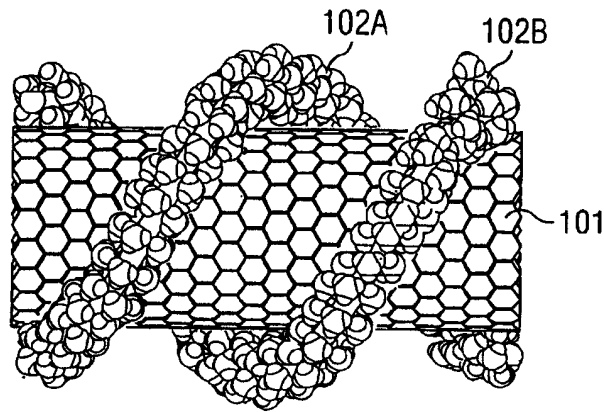


图1B
(现有技术)

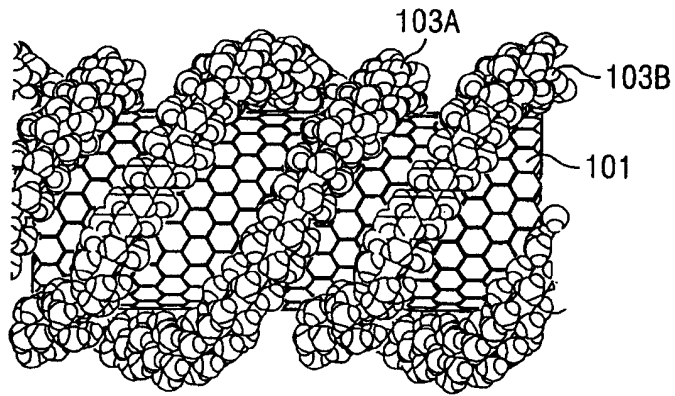


图1C
(现有技术)

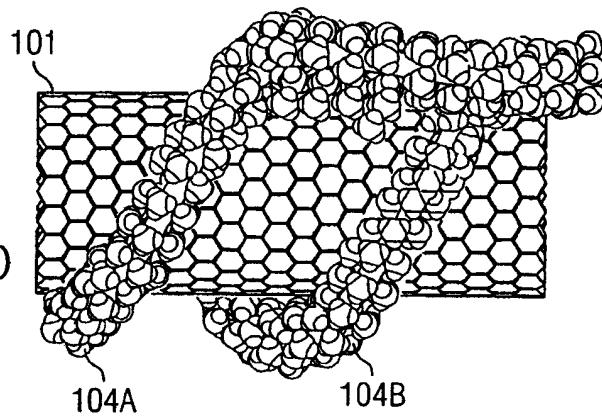


图 2A

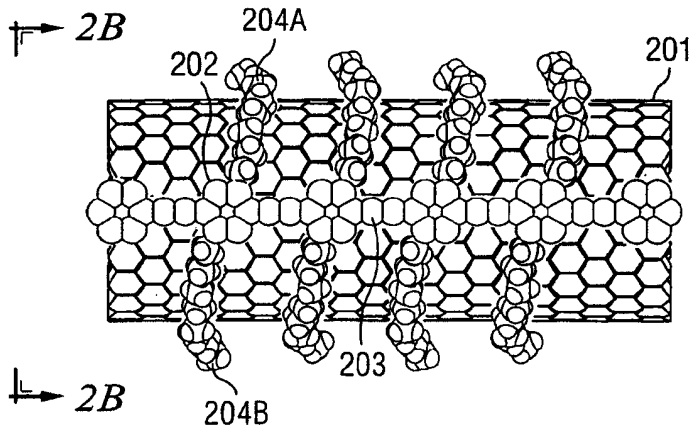
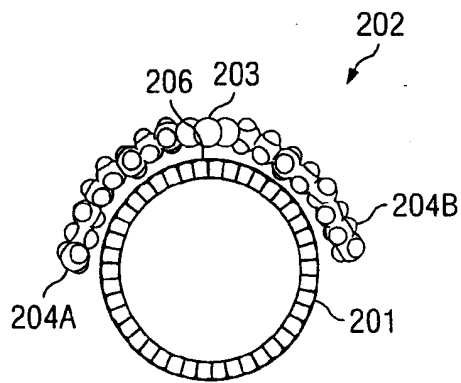


图 2B



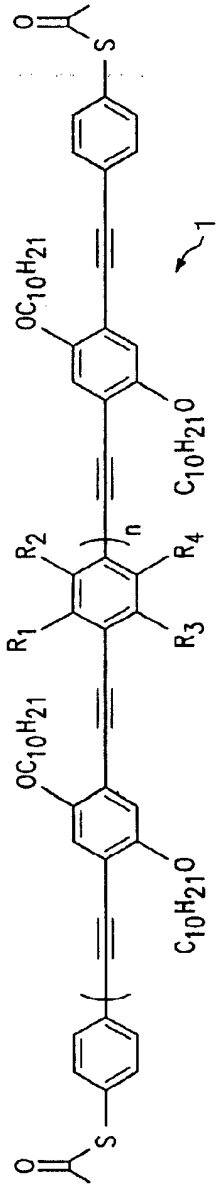


图 3A

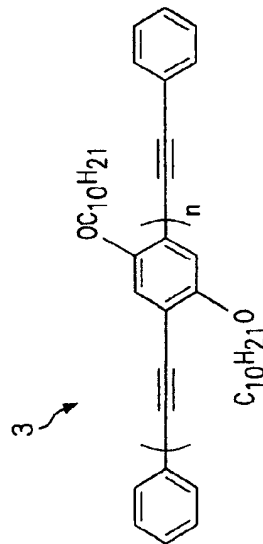


图 3B

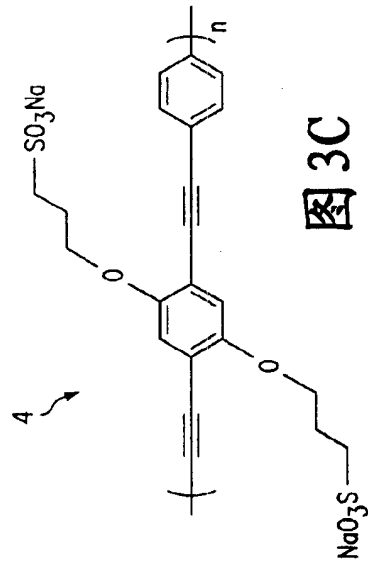


图 3C

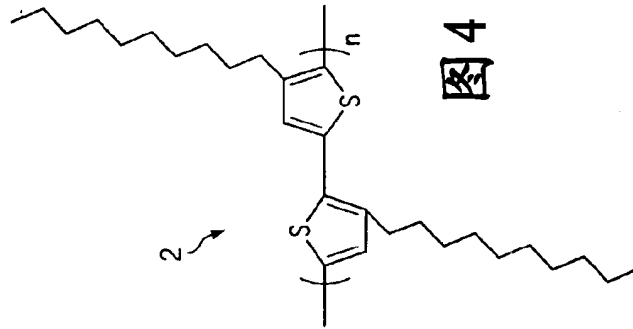


图 4

图5

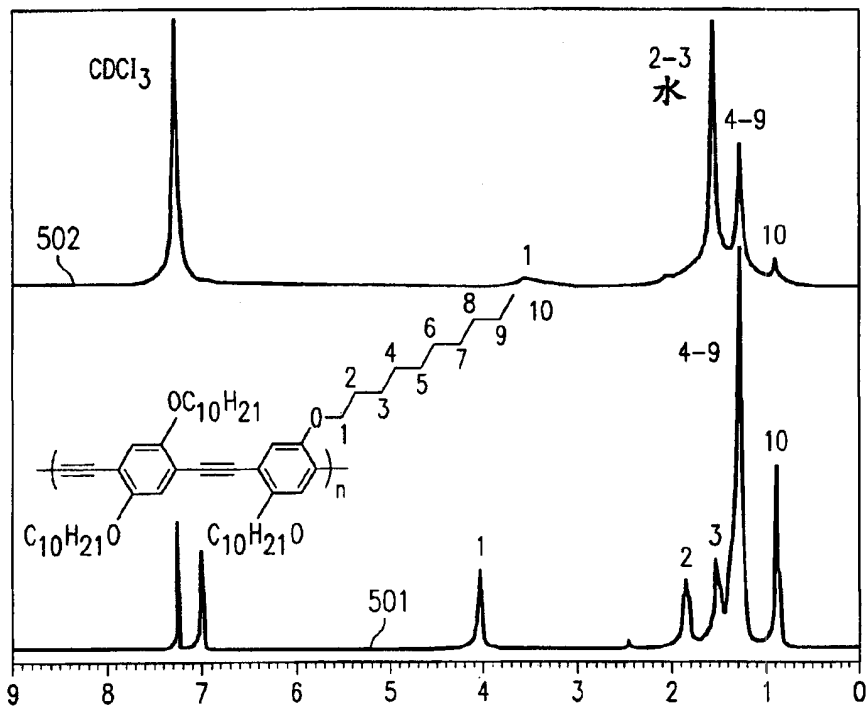


图6A

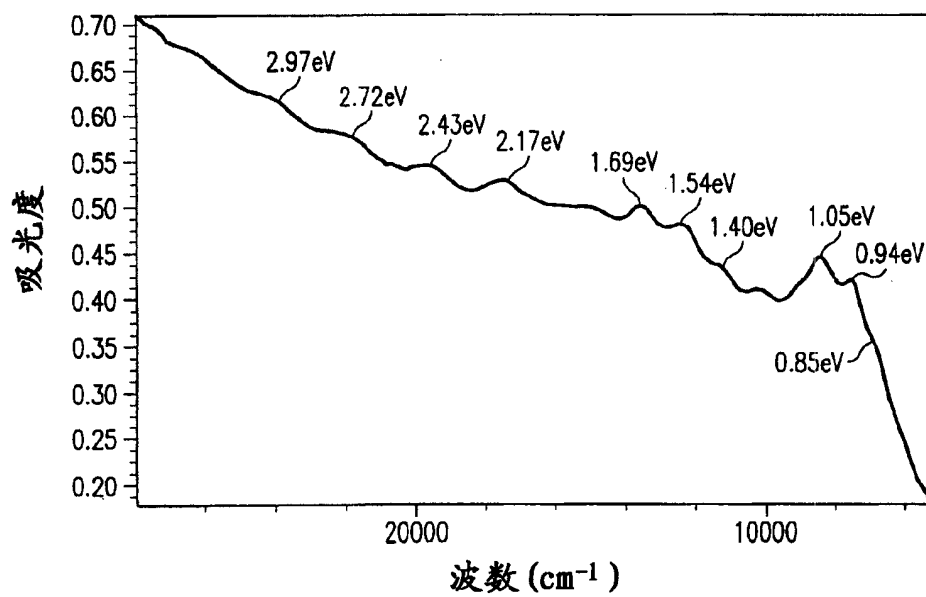


图 6B

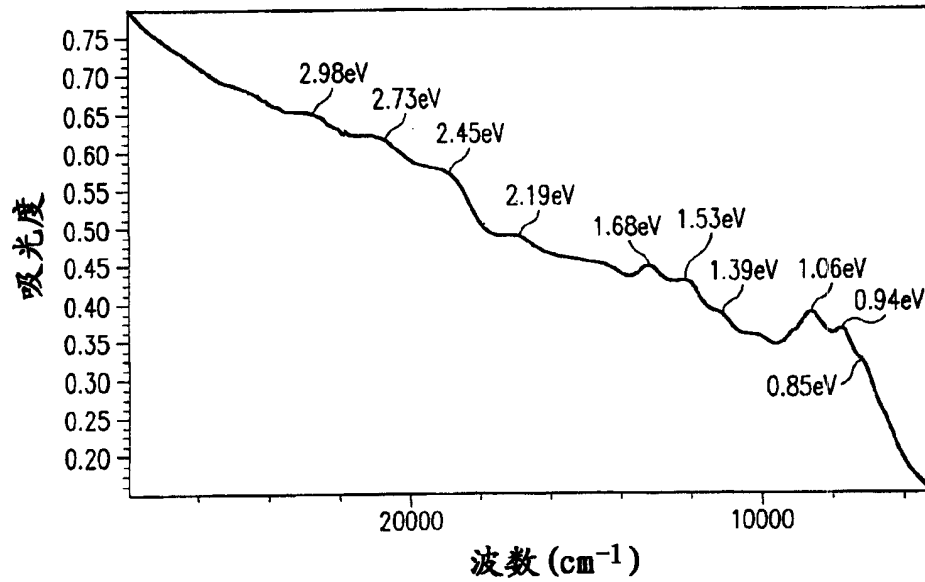


图 7A

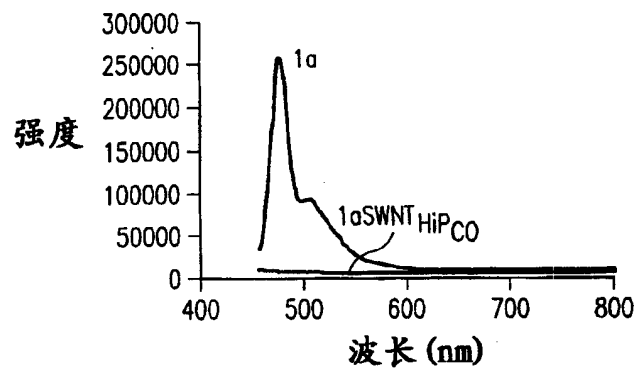


图 7B

