

pH 响应性聚合物功能化的多壁碳纳米管

李文文 孔浩 高超* 颜德岳

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240. * 联系人, E-mail: chaogao@sjtu.edu.cn)

摘要 通过原子转移自由基聚合法(ATRP), 应用表面含有活性基团的碳纳米管(MWNT-Br)引发单体甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯的聚合, 得到聚合物包裹的碳纳米管(MWNT-PDEAEMA). 透射电子显微镜照片显示产物具有核-壳结构. 紫外可见光谱及原子力显微镜分析表明产物具有明显的 pH 响应性, 在 pH 值约为7的时候溶解性显著降低. 由于碳纳米管表面有高密度的聚合物, 其与甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯的均聚物相比更容易聚集, 对 pH 值更加敏感.

关键词 碳纳米管 多壁碳纳米管 自组装 表面引发 pH 值响应性

碳纳米管自从 1991 年被发现以来^[1], 由于其本身优异的电学、力学性能成为物理、化学、材料乃至生物学领域的研究热点^[2,3]. 然而由于其溶解性比较差, 而且缺少官能团极大地限制了碳纳米管在很多领域的应用. 因此, 碳纳米管的修饰及改性得到了大家的广泛关注^[4,5]. 将碳纳米管与聚合物进行复合来制备一些纳米复合材料是其中一个比较引人注目的领域^[6~14]. 一般来说, 可以通过直接接枝和原位接枝两种方法将聚合物接枝到碳纳米管表面^[15~19]. 到目前为止, 已经有多种聚合物包括: 聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯及其共聚物成功地接枝到碳纳米管的表面^[15~19].

另一方面, 据报道聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯在水溶液中具有 pH 响应性^[20~28]. 这种功能在制备具有 pH 响应性的纳米器件、微流控开关、分子探针以及对药物控制释放、制备一些智能的超分子方面有着很好的应用前景^[29~31]. 如果能使碳纳米管具有这种 pH 响应性, 建造一种以碳纳米管为基体的智能材料将会是很有价值的. 在本文中, 我们采用原子转移自由基聚合法(ATRP)^[32~35]将聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯接枝到碳纳米管表面, 并考查了得到的纳米复合材料的 pH 响应性, 得到了具有 pH 响应性的杂化分子纳米导线.

1 实验

1.1 原料

甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯(2-(diethylamino) ethyl methacrylate, 即 DEAEEMA, Aldrich 公司). 多壁碳纳米管(MWNT, 清华-南风纳米粉体产业化工程中心). 溴化亚铜(CuBr, Aldrich 公司)使用前在冰醋酸中搅拌 24 h, 然后用乙醇洗涤至粉末呈白

色, 50 °C 下真空干燥过夜. 2-溴异丁基溴、4-二甲胺基吡啶(DMAP)、氯化亚砷(SOCl₂)、五甲基-二乙基三胺(PMDETA), Acros 公司, 直接使用. 甲醇、四氢呋喃、三氯甲烷、丙酮、乙醇、乙二醇及其他有机试剂(中国医药集团上海化学试剂公司), 蒸馏后于 4 Å 分子筛中干燥待用.

1.2 仪器与表征

傅里叶变换红外光谱(FIR)用 PE Paragon 1000 红外扫描仪, KBr 盐片测定. 紫外-可见光(UV-Vis)分析采用配有加热池的 GBC Cintra 10e 分光光度仪. 核磁共振(NMR)测试在 Varian Mercury Plus 500 型仪器上进行, 氘代氯仿(CDCl₃)为溶剂. 分子量及分子量分布在 PE Series 200 凝胶色谱(GPC)仪上进行检测, 以四氢呋喃为淋洗剂, 柱温 20 °C, 流速 1.0 mL/min, 示差折光指数监测器(RI), PS 为标样进行普适校正. PE TGA-7 热重分析仪来测定产物的热分解温度, 氮气保护下升温速率为 20 °C/min. 高分辨率透射电子显微镜(TEM)使用 JEOL JEL2010 电子显微镜, 电压 200 kV. 高分辨率扫描电子显微镜(SEM)采用 LEO 1550VP 场效扫描电子显微镜观察, 将样品的稀溶液点到导电硅片上, 溶剂挥发后观察. 原子力显微镜(AFM)采用 Digital Instrument 公司的 Nanoscope a 型扫描探针显微镜, 氧化硅探针, Tapping mode 扫描, 室温、大气环境.

1.3 引发点修饰的碳纳米管(MWNT-Br)的合成^[16,36]

首先合成出表面带有羟基的碳纳米管(MWNT-OH). 将多壁碳纳米管与 60%的硝酸混合后超声 30 min, 然后在回流条件下反应 24 h, 所得溶液冷却后稀释过滤, 然后用蒸馏水反复洗涤至中性, 真空干燥得到表面有羧基修饰的碳纳米管(MWNT-COOH). 将

得到的 MWNT-COOH 分散在 SOCl_2 中并于 65°C 下回流反应 24 h 得到酰氯化的碳纳米管(MWNT-COCl). 所得的 MWNT-COCl 与乙二醇于 120°C 下反应 48 h, 产物即为表面有羟基修饰的碳纳米管(MWNT-OH).

然后, 将 MWNT-OH 与 2-溴异丁基酰溴反应合成引发剂(MWNT-Br). 在 100 mL 的烧瓶中加入 MWNT-OH 0.40 g, CHCl_3 (10.0 mL), DMAP 0.0292 g (0.2390 mmol), 三乙胺 0.3031 g (1.667 mmol), 密封后抽充 Ar 3 次. 然后加入溶有 0.3832 g (1.667 mmol) 2-溴异丁基酰溴的氯仿 5 mL, 于 0°C 下搅拌 3 h 后在室温下反应 48 h. 所得溶液分散在氯仿中, 经过滤并反复洗涤, 40°C 真空干燥过夜得到表面有引发点修饰的碳纳米管(MWNT-Br).

MWNT-Br 的元素分析结果: C, 79.58%; H, 2.25%; Br, 3.36%, 计算得每克 MWNT-Br 中含有引发基团 Br 约为 0.421 mmol.

1.4 聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯修饰的碳纳米管的合成

合成典型实例如下: 在已装有磁力搅拌转子的 10 mL 干燥小烧瓶中, 加入表面带有引发基团的碳纳米管(MWNT-Br) 25.0 mg, CuBr 4.2 mg (0.030 mmol)、配体五甲基-二乙基三胺(PMDETA)5.2 mg (0.030 mmol)、溶剂甲醇 0.5 mL, 密封后抽充 Ar 3 次, 然后加入甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯单体(DEAEMA)125 mg, 在 60°C 下反应 48 h 后, 停止反应, 以 THF 稀释后, 抽滤, 反复洗涤 4 次, 以确保未反应单体和催化剂及反应中生成的一些均聚物被彻底除去, 产物真空干燥过夜, 得到聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯接枝的具有 pH 响应性水溶性碳纳米管(CPb).

改变表面带有引发基团的碳纳米管与单体甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯的配比, 按上述步骤重复实验得到表面接枝有不同比例 pH 响应性聚合物的碳纳米管(CPa 及 CPc).

2 结果与讨论

ATRP 是一种活性/可控聚合方法, 在聚合物材料分子设计、裁剪及表面聚合物修饰、改性中具有重要作用^[35]. 一般在表面聚合时, 先将引发活性点连接到相应表面, 再用原位 ATRP 聚合法进行接枝^[16,36~42]. 本文所用的 MWNT-Br 的详细合成及表征见以前的文献^[36].

图 1 为应用 ATRP 反应由 MWNT-Br 引发合成 MWNT-PDEAEMA 的示意图. 引发点共价连接到碳纳米管表面后, 用原位 ATRP 聚合法将聚合物接枝到碳纳米管表面, 接枝聚合物的质量分数通过 TGA 的分析得到, 分别是 42% (CPa), 60% (CPb), 67% (CPc). 由上述数据分析可知, 随着单体加入量的增加表面聚合物的量相应增加, 这表明表面接枝聚合物的量可以在一定程度上通过调整单体与引发剂的比例来控制.

2.1 红外及核磁共振表征

应用红外光谱及核磁共振对聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯包裹碳纳米管(MWNT-PDEAEMA)的结构进行了表征. 图 2 给出了引发剂(MWNT-Br)及聚合物包裹碳纳米管(MWNT-PDEAEMA)的 FI-IR 图谱, 从图中可以清晰地观察到产物(MWNT-PDEAEMA)在 1730 cm^{-1} C=O 及 2900 cm^{-1} 附近 C-H 的伸缩振动峰, 与 MWNT 及 MWNT-Br 的红外图谱相比, MWNT-PDEAEMA 的信号峰非常明显.

在产物的核磁共振图谱中同样可以清晰地观察到 MWNT-PDEAEMA 的信号峰, 分别为 $\delta 4.05$ ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 2.75 ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{N}-$), 2.6 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}-$), 1.9 ($-\text{CH}_2\text{C}-$), 1.05 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}-$)及 0.85 ($\text{CH}_3\text{C}-$).

2.2 透射电子显微镜及扫描电子显微镜表征

如果聚合物均匀地包裹在碳纳米管的表面, 将会形成一种核-壳的结构: 碳纳米管为核, 聚合物为壳. 由于碳纳米管与表面相对来说比较松散的聚合物层密度不同, 可以通过高分辨率透射电子显微镜

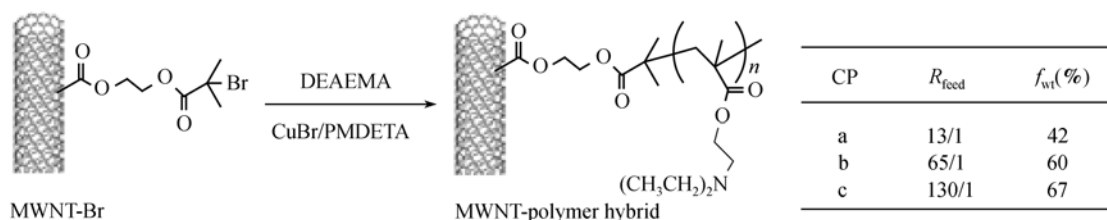


图 1 聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯修饰的碳纳米管(MWNT-PDEAEMA)的合成过程示意图

R_{feed} 为单体与引发剂的摩尔比, $f_{\text{wt}}(\%)$ 为接枝聚合物的量

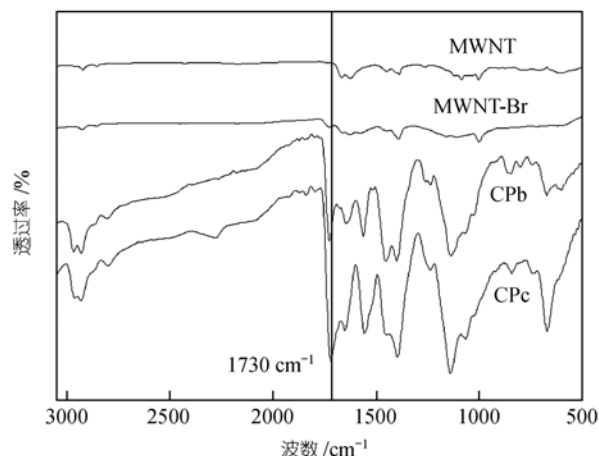


图2 MWNTs, MWNT-Br, CPb 及 CPc 的红外光谱图

观察到这种核-壳结构^[16,36~37]。图3为未经修饰的碳纳米管(MWNT)及修饰后的碳纳米管(MWNT-PDEAEMA)的透射电子显微镜及扫描电子显微镜图片,在MWNT的透射电子显微镜图片中(图3(a)),可以观察到碳纳米管的形貌,其外表面比较平滑。而在聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯包裹碳纳米管的透射电子显微镜图片中,在放大倍率较低时(图3(b))可以观察到厚度比较均匀的聚合物包裹在碳纳米管外表面。在

高的放大倍率下可以观察到中间颜色较浅的部分即为碳纳米管的中空部分,而外部颜色较深且结构比较紧密的部分为碳纳米管的管壁,外面灰色的部分即为接枝上的聚合物,表面聚合物的厚度约为4~5 nm(图3(c)),与碳纳米管原管的区别非常明显。

产物的形貌可以通过扫描电子显微镜进一步表征。图3(d)为碳纳米管原管的SEM图片,未经修饰的碳纳米管表面没有任何覆盖物,且表面比较平滑。而实验中得到的纳米复合物仍然呈管状,但管径比碳纳米管的原管增加,显然其表面包裹了一层聚合物,且由于聚合物链间的相互作用,使得碳纳米管有一定程度的缠结(图3(e))。

2.3 pH 响应性

据报道聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯(PDEAEMA)在水溶液中具有pH响应性^[20~28]。换句话说, PDEAEMA的水溶性随着pH的改变有较大幅度的改变。而当PDEAEMA被接枝到碳纳米管表面后得到的纳米复合物是否仍然具有pH响应性是一个值得讨论的问题。

通过紫外可见光谱分析了 MWNT-PDEAEMA 的

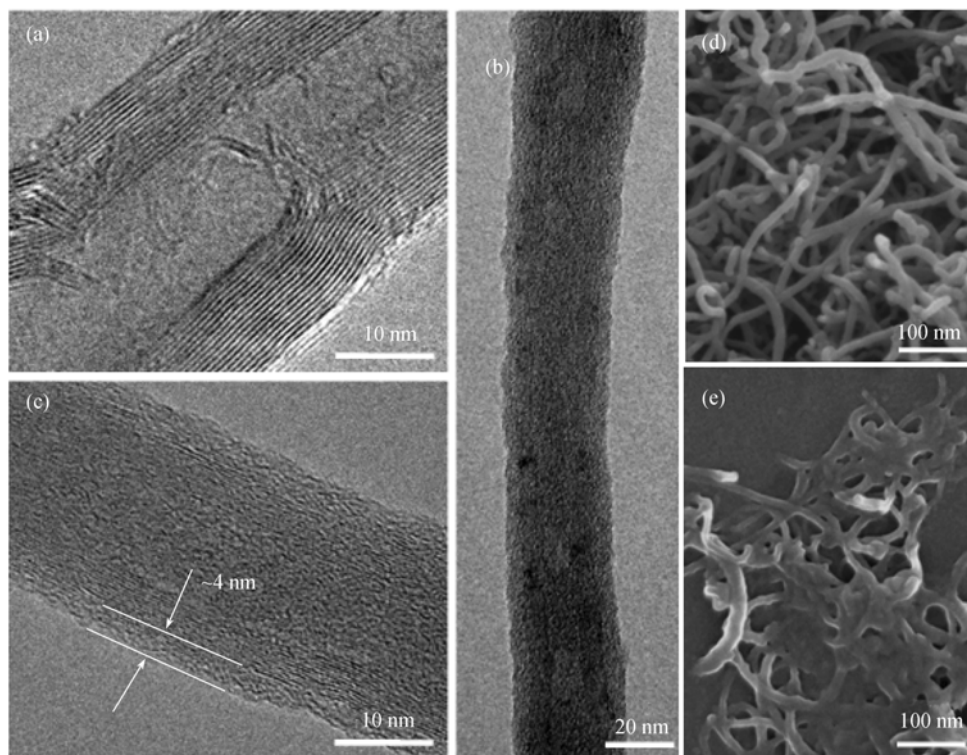


图3 MWNTs (a)和 CPc (b, c)的透射电子显微镜图片及 MWNTs (d)和 CPc (e)的扫描电子显微镜图片

pH 响应性. 图 4 为 CPb 的水溶液吸光度随着水溶液 pH 值的改变发生变化的示意图. 溶液的吸光度在 pH 值低于 7 的时候基本上为一个常数, 在 pH 值约为 7.0 时突然增加到一个极大值, 然后又大幅下降直到 pH 值约为 9.6, 而后随着 pH 值继续增加吸光度又维持不变. 这种现象可以作如下解释: 在 pH 值较低的时候, PDEAEMA 的氨基基团被质子化, 使得纳米复合物可以较好地分散在水溶液中, 在这种情况下, 溶液相对来说比较透明. 当 pH 值接近 7 时, 聚合物中的氨基开始去质子化, 聚合物的溶解性显著下降, 纳米复合物开始聚集, 溶液变得不透明, 因此, 吸光度显著提高. 之后随着 pH 值进一步升高, 聚合物中的氨基一直处于去质子化的状态, 复合物从溶液中沉淀出来, 溶液再度变得比较澄清, 吸光度下降. 当纳米复合物达到溶解-沉淀平衡的时候, 吸光度将保持在一个恒定的值上.

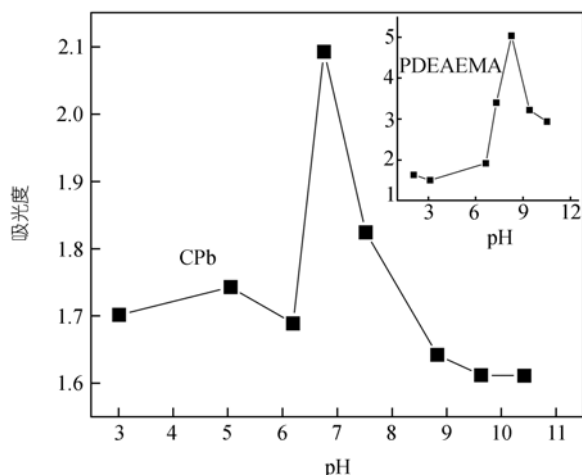


图 4 CPb 及 PDEAEMA (插图)在水溶液中的吸光度随 pH 值变化的示意图

溶液浓度为 1.5 mg/mL, 扫描波长 250 nm. 其中 PDEAEMA 的数均分子量为 23900, 分子量分布为 1.52

作为对比, 图 4 中插入了聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯均聚物(PDEAEMA)溶液的吸光度随着 pH 值改变发生变化的示意图. 当 pH 值从 3 升至 11 的过程中, PDEAEMA 溶液的吸光度与 MWNT-PDEAEMA 呈现相似的变化, 只是其吸光度是在 pH 值约 8 时达到最大值(MWNT-PDEAEMA 是在 pH 值约 7 时). 这种区别说明 PDEAEMA 被接枝到碳纳米管的表面后, 由于碳纳米管表面聚合物的密度较高, 更容易发生聚集, 对 pH 值更加敏感. 类似的现象在聚异

丙基丙烯酸酰胺接枝的碳纳米管(MWNT-PNI-PAAm)体系中也有报道, MWNT-PNIPAAm 温度响应性比相应的均聚物更加明显^[43,44].

产物的 pH 响应性可以应用原子力显微镜进一步考查, 在 pH 值为 3 的时候, 纳米复合物分散的比较好, 而 pH 值为 10 的时候, 产物开始聚集形成一种网状的结构. 这种结果进一步表明了聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯接枝到碳纳米管表面后仍然保持了 pH 响应性. 因此, 可以通过将聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯接枝到碳纳米管的表面以制备具有 pH 响应性的碳纳米管.

3 结论

(1) 应用 MWNT-Br 作为引发剂, 通过 ATRP 反应将聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯共价连接到碳纳米管的表面, 聚合物的质量分数在 42%~67% 之间.

(2) 聚合物接枝到碳纳米管表面后, 产物呈现一种核-壳结构: 碳纳米管为核, 聚合物为壳. 这种核-壳结构可以通过高分辨率透射电子显微镜观察到, 聚合物的厚度约为 4~5 nm.

(3) 聚甲基丙烯酸-2-(N, N-二乙氨基)乙酯接枝的碳纳米管具有 pH 响应性, 且由于碳纳米管表面聚合物的密度更高, 更容易发生聚集. 所得的具有 pH 响应性纳米复合物在制备智能纳米器件方面的研究正在进行中.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 50473010, 20304007)、上海市启明星计划基金(批准号: 03QB14028)及霍英东教育基金(批准号: 910130)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Iijima S. Helical microtubes of graphitic carbon. *Nature*, 1991, 354(6348): 56~58[DOI]
- 2 Dai L, Mau A W H. Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C₆₀: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials. *Adv Mater*, 2001, 13(12-13): 899~913[DOI]
- 3 Niyogi S, Hamon M A, Hu H, et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1105~1113[DOI]
- 4 Banerjee S, Kahn M G C, Wong S S. Rational chemical strategies for carbon nanotube functionalization. *Chem Eur J*, 2003, 9(9): 1898~1908 [DOI]
- 5 Sun Y P, Fu K, Lin Y, et al. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Acc Chem Res*, 2002, 35(12): 1096~1104[DOI]
- 6 Riggs J E, Guo Z, Carroll D L, et al. Strong luminescence of solubilized carbon nanotubes. *J Am Chem Soc*, 2000, 122(24): 5879~5880[DOI]

- 7 Sun Y P, Liu B, Moton D K. Preparation and characterization of a highly water-soluble pendant fullerene polymer. *Chem Commun*, 1996, (24): 2699~2700
- 8 Sano M, Kamino A, Shinkai S. Construction of carbon nanotube "stars" with dendrimers. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40(24): 4661~4663[DOI]
- 9 Watts P C P, Hsu W K, Chen G Z, et al. A low resistance boron-doped carbon nanotube-polystyrene composite. *J Mater Chem*, 2001, 11(10): 2482~2488[DOI]
- 10 Zhu Y Q, Hsu W K, Kroto H W, et al. Carbon nanotube template promoted growth of NbS₂ nanotubes/nanorods. *Chem Commun*, 2001, (21): 2184~2185
- 11 Tang B Z, Xu H. Preparation, alignment, and optical properties of soluble poly(phenylacetylene)-wrapped carbon nanotubes. *Macromolecules*, 1999, 32(8): 2569~2576[DOI]
- 12 Shim M, Javey A, Kam N W S, et al. Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors. *J Am Chem Soc*, 2001, 123(46): 11512~11513[DOI]
- 13 Gao M, Huang S, Dai L, et al. Aligned coaxial nanowires of carbon nanotubes sheathed with conducting polymers. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(20): 3664~3667[DOI]
- 14 Zhao W, Song C, Pehrsson P E. Water-soluble and optically pH-sensitive single-walled carbon nanotubes from surface modification. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(42): 12418~12419[DOI]
- 15 Lin Y, Taylor S, Li H, et al. Advances toward bioapplications of carbon nanotubes. *J Mater Chem*, 2004, 14(4): 527~541[DOI]
- 16 Kong H, Gao C, Yan D Y. Controlled functionalization of multi-walled carbon nanotubes by *in situ* atom transfer radical polymerization. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(2): 412~413[DOI]
- 17 Shaffer M S P, Kozioł K. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes. *Chem Commun*, 2002, (18): 2074~2075
- 18 Viswanathan G, Chakrapan N, Yang H, et al. Single-step *in situ* synthesis of polymer-grafted single-wall nanotube composites. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(31): 9258~9259[DOI]
- 19 Wu W, Zhang S, Li Y, et al. PVK-modified single-walled carbon nanotubes with effective photoinduced electron transfer. *Macromolecules*, 2003, 36(17): 6286~6288[DOI]
- 20 Gan L H, Ravi P, Mao B, et al. Controlled/living polymerization of 2-(diethylamino)ethyl methacrylate and its block copolymer with tert-butyl methacrylate by atom transfer radical polymerization. *J Polym Sci Part A Polym Chem*, 2003, 41(17): 2688~2695[DOI]
- 21 Ma Y, Tang Y, Billingham N C, et al. Well-defined biocompatible block copolymers via atom transfer radical polymerization of 2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine in protic media. *Macromolecules*, 2003, 36(10): 3475~3484[DOI]
- 22 Amalvy J I, Wanless E J, Li Y, et al. Synthesis and characterization of novel pH-responsive microgels based on tertiary amine methacrylates. *Langmuir*, 2004, 20(21): 8992~8999[DOI]
- 23 Hayashi H, Iijima M, Kataoka K, et al. pH-sensitive nanogel possessing reactive PEG tethered chains on the surface. *Macromolecules*, 2004, 37(14): 5389~5396[DOI]
- 24 Cai Y L, Armes S P. A zwitterionic ABC triblock copolymer that forms a "trinity" of micellar aggregates in aqueous solution. *Macromolecules*, 2004, 37(19): 7116~7122[DOI]
- 25 Weaver J V M, Armes S P, Liu S Y. A "holy trinity" of micellar aggregates in aqueous solution at ambient temperature: unprecedented self-assembly behavior from a binary mixture of a neutral-cationic diblock copolymer and an anionic polyelectrolyte. *Macromolecules*, 2004, 36(26): 9994~9998[DOI]
- 26 Narain R, Armes S P. Synthesis and aqueous solution properties of novel sugar methacrylate-based homopolymers and block copolymers. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1746~1758[DOI]
- 27 Webber G, Wanless E J, Bütün V, et al. Self-organized monolayer films of stimulus-responsive micelles. *Nano Lett*, 2002, 2(11): 1307~1313[DOI]
- 28 Bütün V. Selective betainization of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate residues in tertiary amine methacrylate diblock copolymers and their aqueous solution properties. *Polymer*, 2003, 44: 7321~7334[DOI]
- 29 Liu S, Weaver J V M, Tang Y, et al. Synthesis of shell cross-linked micelles with pH-responsive cores using ABC triblock copolymers. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6121~6131[DOI]
- 30 Tang Y Q, Liu S Y, Armes S P, et al. Solubilization and controlled release of a hydrophobic drug using novel micelle-forming ABC triblock copolymers. *Biomacromolecules*, 2003, 4(6): 1636~1645[DOI]
- 31 Liu S, Weaver J V M, Save M, et al. Synthesis of pH-responsive shell cross-linked micelles and their use as nanoreactors for the preparation of gold nanoparticles. *Langmuir*, 2002, 18(22): 8350~8357[DOI]
- 32 Wang J S, Matyjaszewski K. Controlled/"living" radical polymerization atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes. *J Am Chem Soc*, 1995, 117(20): 5614~5615[DOI]
- 33 Coessens V, Pintauer T, Matyjaszewski K. Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(3): 337~377[DOI]
- 34 Qiu J, Charleux B, Matyjaszewski K. Controlled/living radical polymerization in aqueous media: homogeneous and heterogeneous systems. *Prog Polym Sci*, 2001, 26(10): 2083~2134[DOI]
- 35 Matyjaszewski K, Xia J. Atom transfer radical polymerization. *Chem Rev*, 2001, 101(9): 2921~2990[DOI]
- 36 Kong H, Gao C, Yan D Y. Functionalization of multiwalled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization and defunctionalization of the products. *Macromolecules*, 2004, 37(11): 4022~4030[DOI]
- 37 Kong H, Gao C, Yan D Y. Constructing amphiphilic polymer brushes on the convex surfaces of multi-walled carbon nanotubes by *in situ* atom transfer radical polymerization. *J Mater Chem*, 2004, 14(9): 1401~1405[DOI]
- 38 Yu W H, Kang E T, Neoh K G, et al. Controlled grafting of well-defined polymers on hydrogen-terminated silicon substrates by surface-initiated atom transfer radical polymerization. *J Phys Chem B*, 2003, 107(37): 10198~10205[DOI]
- 39 Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Functionalization of single-walled carbon nanotubes with polystyrene via grafting to and grafting from methods. *Macromolecules*, 2004, 37(3): 752~757
- 40 Qin S, Qin D, Ford W T, et al. Polymer brushes on single-walled carbon nanotubes by atom transfer radical polymerization of *n*-butyl methacrylate. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(1): 170~176
- 41 Yao Z, Braidy N, Botton G A, et al. Polymerization from the surface of single-walled carbon nanotubes—preparation and characterization of nanocomposites. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(51): 16015~16024[DOI]
- 42 Baskaran D, Mays J W, Bratcher M S. Polymer-grafted multi-walled carbon nanotubes through surface-initiated polymerization. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(16): 2138~2142[DOI]
- 43 Kong H, Li W, Gao C, et al. Poly(*N*-isopropylacrylamide)-coated carbon nanotubes: temperature-sensitive molecular nanohybrids in water. *Macromolecules*, 2004, 37(18): 6683~6686[DOI]
- 44 Sun T, Liu H, Song W, et al. Responsive aligned carbon nanotubes. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(35): 4663~4666[DOI]

(2005-03-05 收稿, 2005-04-18 收修改稿)