

奈米碳管之分散及 表面官能基化技術

The Dispersion and Functionalization Technology of Carbon Nanotubes

■鄧至均 / 清華大學化工系博士生

■黃彥璋 / 清華大學化工系碩士

■馬振基 / 清華大學化工系特聘教授

摘要

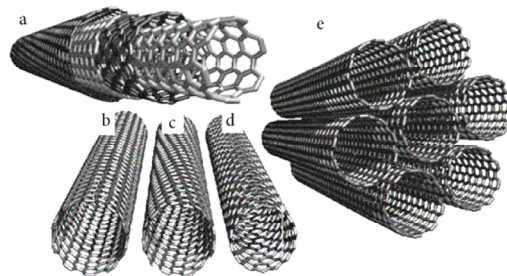
奈米碳管被譽為是21世紀最受矚目的材料之一，主要乃因其具有優異的力學性質、質輕、高導電、導熱係數和高長徑比等特色。因此，使用奈米碳管作為填充材料製備性質改良的奈米碳管複合材料，是相當重要的發展方向和應用領域。依照負載主體的不同，可將奈米碳管複合材料分成奈米碳管/高分子複材、奈米碳管/金屬複材、奈米碳管/陶瓷複材。發展至今，以奈米碳管作為補強材料分散於高分子基材為研究的主流。但由於奈米碳管的表面平滑且具化學惰性，使其與有機高分子間的相容性不佳，此外強大凡德瓦爾力相互吸引，使其碳管與碳管之間容易相互纏繞凝集，造成奈米碳管無法發揮其奈米特性，並呈現於奈米複合材料應用，必須有效解決碳管在分子中分散的問題。本文簡述發展至今許多學者所提出不同之奈米碳管表面改質方法。

Abstract

Carbon nanotube (CNT) is one of the most important materials in the 21st century, due to their unique electrical, thermal and mechanical properties. However, the surface of CNTs is smooth and chemically inert, leading to the poor compatibility between polymer and CNTs. Furthermore, the strong Van der Waals force on the surfaces of CNTs results in the serious agglomeration problem. Consequently, the unique characteristic has not been fully utilized for further applications. In this review article, many various methods for modified CNTs to disperse well in polymer matrix were proposed.

一、前言

一般碳材料為相當習知之材料，人類歷史演進至今，碳材料也隨著時間不斷地發展出新的結構與應用。1985年H. W. Kroto等人⁽¹⁾意外發現C₆₀的存在，對於碳化合物結構上有著重大突破。至1991年S. Iijima⁽²⁾使用電弧放電法時發現碳奈米管(圖一)⁽³⁾，其製備方式類似於生產C₆₀，S. Iijima⁽³⁾並將這樣的發現發表在Nature雜誌，此一新穎管狀且具有奈米層級的結構，引起了世界各國研究機構的注意，各國學者紛紛投入奈米碳管結構材料的研究，不論在結構型態、製備方式、性質探討及應用之研究，從1991年至今不斷地被發表。S. Iijima最初發現的碳管型態為多壁奈米碳管，其結構類似將石墨板捲曲成多壁型態之同心奈米管結構，而在1993年S. Iijima等人⁽³⁾利用添加鐵觸媒成功製備出單壁奈米碳管之型態；1996年Smalley等人⁽⁴⁾亦成功製備出成束的單壁奈米碳管。在奈米碳管製備技術逐漸成熟之下，大家對於其性質的研究也更加注意。2000年J. R. Heath⁽⁵⁾利用奈米碳管製成網格狀結構(grids)，發現這種結構可用來製造微型電路，未來極有潛力可以取代現有的半導體技術。2002年Nanotechnology期刊中也報導⁽⁶⁾科學家們已經發展出一種新的微型場發射元件製造技術，這種微型場發射元件以奈米碳管作為場發射子，具有相當低的驅動電壓，可作為場發射顯示器的元件。從結構上來看，奈米碳管具有相當高的長徑比及比表面積，有極佳的導電、磁性、機械、導熱以及儲存氣體之能力，也因為奈米碳管具有這些優良的特性，預期未來可應用在許多方面，例如奈米微機電、場發



圖一 無缺陷與開口之不同結構奈米碳管：a.多壁奈米碳管(multi-walled carbon nanotubes; MWCNT)、b. 扶椅型單壁碳管 (armchair single-walled carbon nanotubes)、c.螺旋對掌型(helical chiral)單壁奈米碳管、d.鋸齒型(zigzag)單壁碳管、e.單壁碳管束⁽⁷⁾。

射元件、藥物載體、半導體工業以及複合材料之補強材。

隨著奈米碳管合成技術日漸成熟，全球已有數十家公司銷售奈米碳管，但是奈米碳管如同一般的奈米材料，因結構具有 π 電子而形成極大的凡德瓦爾力，容易聚集糾纏難以分散，使得補強複合材料性質的能力無法展現，因此改善奈米碳管的分散性，是奈米碳管使用者首要的課題。

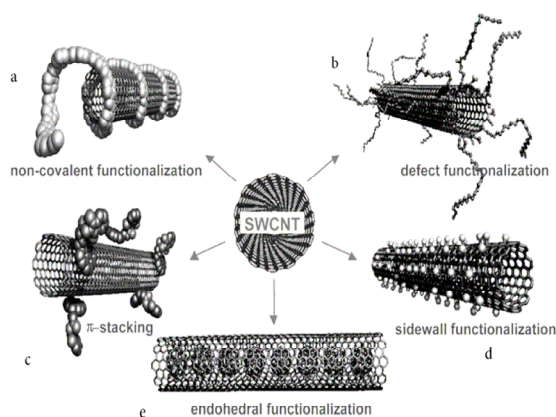
二、奈米碳管分散技術

本文統整近年在學術期刊所發表修飾奈米碳管表面使其分散之方法，簡述如下：

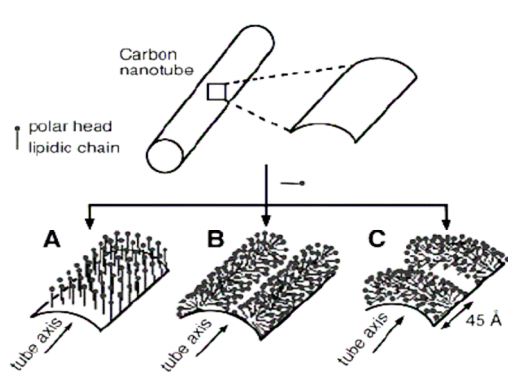
(一)物理方式

利用超音波震盪或高剪切力混合可以有效分散奈米碳管，但其缺點則是移除此外力，奈米碳管仍會回聚。另外，長時間的超音波震盪

或過高的剪切力，都有可能減短奈米碳管的長度，使得原高長徑比之特性降低。2008年Chen-Chi M. Ma等人利用熔融混練將未改質碳管與PE製備成複材，發現當添加10wt%碳管，複材的體積電阻可由 $10^{18}\Omega\cdot\text{cm}$ 下降至 $10^3\Omega\cdot\text{cm}$ ，但其機械性質的補強效果卻相當有限⁽⁸⁾。



圖二 不同改質單壁奈米碳管方式：(a)非共價改質法、(b)缺陷改質法(共價改質法)、(c)非共價改質法以 π 電子團聚力吸附分子、(d)管壁改質法(共價改質法)、(e)內嵌改質法(在單壁奈米碳管壁內放 C_{60})⁽⁷⁾。



圖三 界面活性劑在奈米碳管表面形成的不同排列⁽¹²⁾

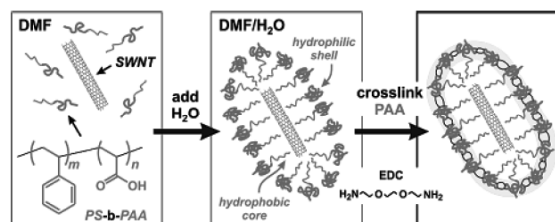
(二)化學方式

化學修飾法成為目前改質奈米碳管的主要方式，其可改變奈米碳管表面特性，增進奈米碳管與有機溶劑或高分子間之親和性，使其機械性質、導電性質等皆可比未改質奈米碳管更佳。化學法改質奈米碳管又可分為兩大類：非共價改質法與共價改質法(圖二)⁽⁷⁾。

1. 非共價改質法

非共價改質法是利用奈米碳管與化合物之間的吸引力，包括凡德瓦爾力和 π 電子團聚力(π -stacking interaction)，是一種非破壞性的改質法，可幫助奈米碳管於高分子基材具有較好的分散性和相容性(圖八)。

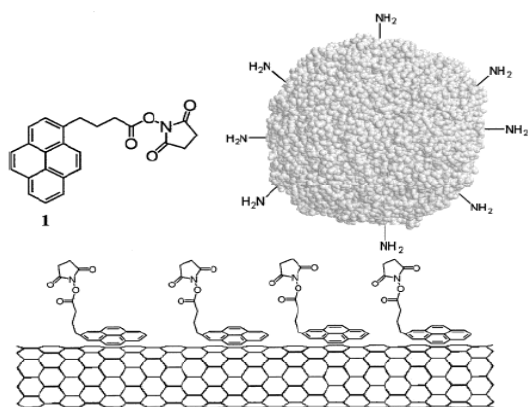
常利用的方法有使用陰離子、陽離子與中性界面活性劑⁽¹²⁾，或是利用高分子包覆(polymer wrapping)奈米碳管，如利用poly(4-vinylpyridine) (PVP)、polyethylemine(PEI)等水溶性高分子⁽¹³⁾降低碳管與溶劑的界面張力，使碳管能分散在溶劑中。C. Richard 等人⁽¹²⁾利用界面活性劑sodium dodecyl sulfate(SDS)改質奈米碳管表面性質，使表面為親水性(圖三)。當濃度在臨界微胞濃度(critical micellar concentration; CMC)之上時，SDS會受到碳管的管徑與對稱性不同，在碳管表面上形成不同



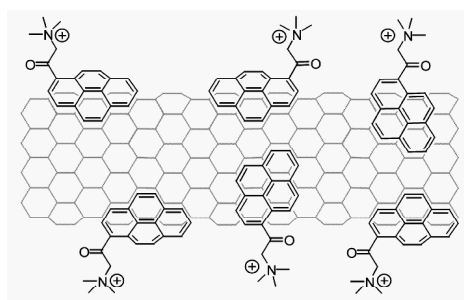
圖四 共聚高分子PAA與PS非共價改質奈米碳管⁽¹³⁾

的排列結構，使親水端向外，讓奈米碳管的表面形成親水性表面(圖二、四)。

另一種方法是合成與碳管結構相似的多環芳香烴類化合物(芘衍生物, pyrene derivatives), 利用 π - π 電子團聚力進行非共價改質奈米碳管, 藉由不同的單體合成出適當的多環芳香烴類化合物之官能基, 可以調控奈米碳管表面帶有特定的官能基, 並且可維持奈米碳管本身的 sp^2 軌域結構及電性質(圖五、六、七)⁽¹⁴⁾。而此非共價鍵結的奈米碳管可應用於



圖五 多環芳香烴類化合物 1-Pyrenebutanoic acid succinimidyl ester 藉由 π -Stacking 吸附於奈米碳管管壁⁽¹⁴⁾

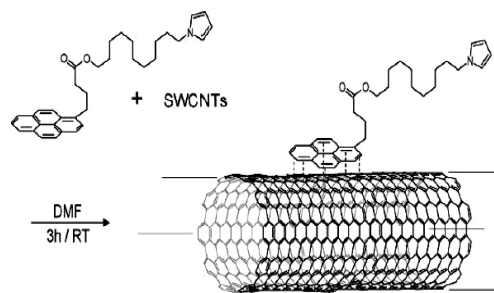


圖六 水溶性單壁奈米碳管, 經非共價改質後管壁帶有銨離子的多環芳香烴類化合物⁽¹⁵⁾

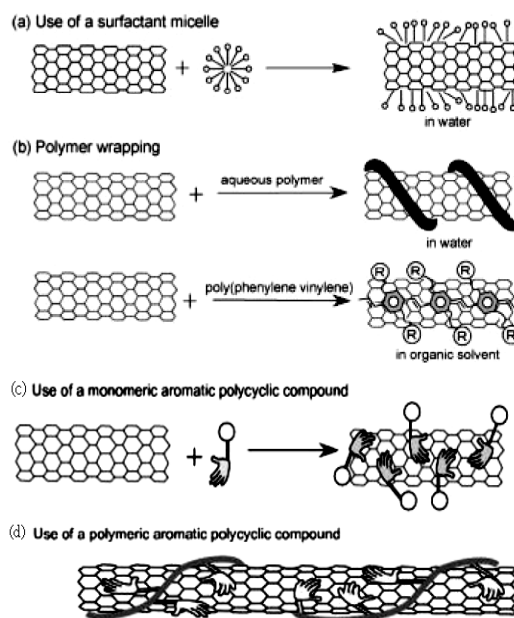
多方面的用途, 如生物方面及碳管表面吸附無機或金屬奈米顆粒方面⁽¹⁵⁾。

2. 共價改質法

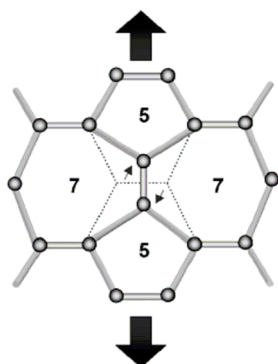
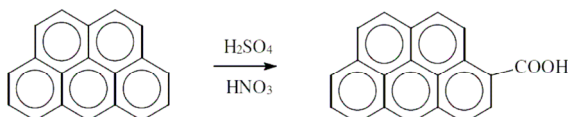
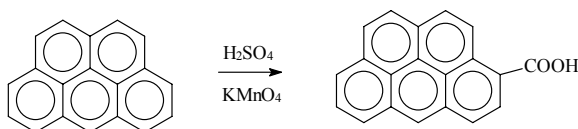
共價改質法是利用奈米碳管管壁上之碳-碳雙鍵進行化學反應, 使管壁上的 sp^2 結構



圖七 π 電子團聚力使吡咯衍生物 (pyrrole derivative) 的多環芳香烴類吸附於單壁奈米碳管管壁⁽¹⁶⁾



圖八 非共價改質奈米碳管利用小分子界面活性劑(a), 高分子(b)以及多苯環芳香烴化合物(c)、(d)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾

圖九 Stone-Wales transformation⁽¹⁹⁾圖十 Acid modification carbon nanotube-1⁽²⁰⁾⁽²¹⁾圖十一 Acid modification carbon nanotube -2⁽²²⁾⁽²³⁾

變為 sp^3 結構，或是利用碳管結構本身的缺陷，例如在高溫中不穩定由五元環與七元環所造成的Stone- Wales defect，如圖九所示。碳原子上鍵結的氫所產生的dangling bonds defect，以及未形成六元環結構所造成的孔洞和末端的不飽和鍵。這些不穩定結構易發生化學反應，相對地使改質空間大為提升。目前常用的改質方法有：

(1) 奈米碳管表面酸化反應

目前大部份改質的方法是以硫酸及硝酸的

混酸(圖十)或硫酸及 $KMnO_4$ 的混合溶液(圖十一)氧化奈米碳管兩端之五及七元環部份，以及中間部份的缺陷。一般而言，奈米碳管的六元環非缺陷部份並不容易氧化，氧化後的奈米碳管表面則帶有 $-COOH$ 及 $-OH$ 基團，而改質過後的奈米碳管可以經由 $-COOH$ 及 $-OH$ 基團的反應而接枝上各種有機鏈段。下述的醯氯化法、異氰酸法、胺化法及其它涉及 $-COOH$ 及 $-OH$ 基團反應之接枝方法，都必須經過氧化法這一步驟，但是太強的氧化反應會使奈米碳管結構受到破壞，如圖十二所示。氧化法具有可以大量改質奈米碳管的優點，且可使碳管易改質上帶有 $-COOH$ 的有機官能基，以方便進行後續接枝的反應，因此許多銷售奈米碳管的廠商，其商品也包含以 $-COOH$ 官能基改質的奈米碳管，例如美國Cheap Tubes Inc.公司就有銷售不同管徑的 $COOH$ Functionalized SWNTs & MWNTs⁽²⁴⁾，韓國CNT公司的商品C-200，以及比利時Nanocyl公司的商品Nanocyl[®]-2101，Nanocyl[®]-3101和Nanocyl[®]-3151皆為帶有 $-COOH$ 官能基的奈米碳管⁽²⁵⁾。

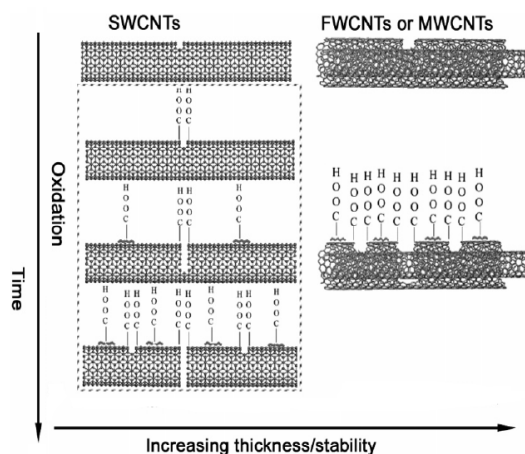
酸化改質法可以進行量化的程序，並且可有效使奈米碳管表面帶有 $-COOH$ 官能基，因此酸化改質法常為許多改質的第一步驟，而其後的改質步驟乃是利用特定官能基與 $-COOH$ 官能基產生反應，而接枝上特定基團，下述兩個酸化改質的衍生方式。

2008年Chen-Chi M. Ma等人⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾以強酸(H_2SO_4/HNO_3)氧化多壁奈米碳管，以3-Isocyanatopropyltriethoxysilane(IPTES)接枝上酸改質多壁奈米碳管，如圖十三所示。矽醇改質多壁奈米碳管分別加入聚醯亞胺酸中，

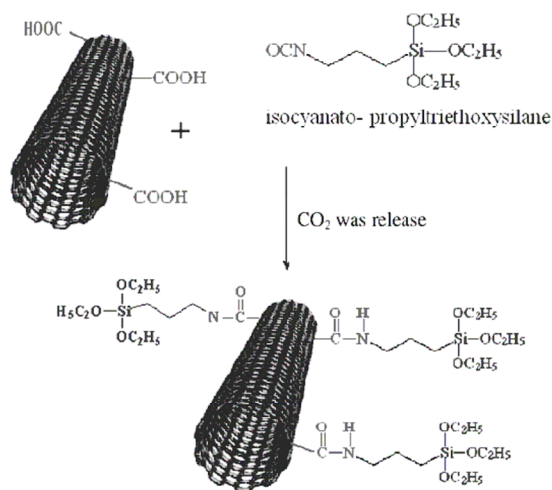
並以300℃反應製成多壁奈米碳管/聚醯亞胺奈米複合材料。利用矽醇改質多壁奈米碳管可以在聚醯亞胺酸分散均勻，而且矽醇改質多壁奈米碳管可與聚醯亞胺分子互相連接，形成互穿網路，因此矽醇改質多壁奈米碳管形成之導電通路，比未改質及酸改質多壁奈米碳管更有效，而且形成之複合材料其機械性質也會提升。

聚醯亞胺/奈米碳管複材之體積電阻從 $1.53 \times 10^{17} \Omega\text{-cm}$ (純聚醯亞胺) 下降至 $4.09 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ (6.98wt% 未改質 MWCNT)， $2.66 \times 10^8 \Omega\text{-cm}$ (6.98wt% 酸改質 MWCNT)， $7.12 \times 10^5 \Omega\text{-cm}$ (6.98wt% IPTES- MWCNT)。聚醯亞胺奈米碳管複材之拉伸強度從 101.71MPa (純聚醯亞胺) 上升至 115.44MPa (2.44wt% 酸改質 MWCNT)，111.56MPa (2.44wt% 未改質 MWCNT)，141.52MPa (IPTES-MWCNT)。

2008年Chen-Chi M. Ma等人⁽³¹⁾將奈米碳管與石墨混合物添加於乙烯脂樹脂中，以塊狀模造成型法(BMC)，製備薄型微小化複合材料導電性雙極板。由於奈米碳管具有優良的機械性，可作為樹脂的補強材料，同時又具有高導電、高導熱特性，但是奈米碳管容易聚集團簇，因此奈米碳管先經過硝酸酸洗改質後，再加入聚醯胺類，其分子量為400、2000的POP (poly(oxyalkylene)amines)，如圖十四所示。由於POP400及POP2000末端NH₂受奈米碳管表面的羧基影響，產生酸鹼對吸引力，當鍵結能量較小時其酸鹼作用力較大，因此CNT/POP2000具有較大酸鹼作用力。改質後的奈米碳管CNT/POP2000對苯乙烯有較好的分散性，而苯乙烯正是乙烯脂樹脂的溶劑與交聯劑。其製備成的高分子複材，在機械性質、熱



圖十二 Acid modification carbon nanotube⁽²⁶⁾



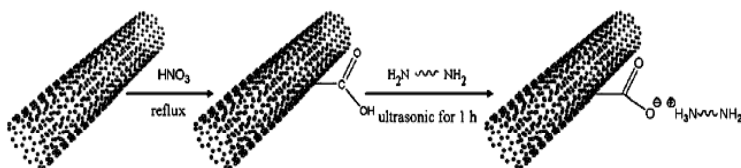
圖十三 3-Isocyanatopropyltriethoxysilane (IPTES)接枝上酸改質多壁奈米碳管⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾

性質、電氣性質、抗腐蝕性質、熱傳導性質、熱膨脹性質、尺寸安定性、燃燒性質、氣體阻隔性質、單電池組裝等方面，皆有效地增進。

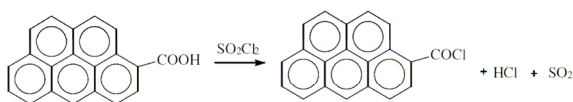
(2) 醯氯化法(如圖十五)

(3) 異氰化法(如圖十六)

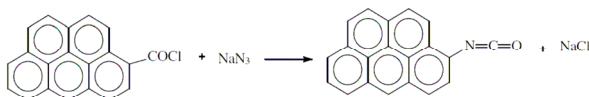
(4) 磺酸化法(如圖十七)



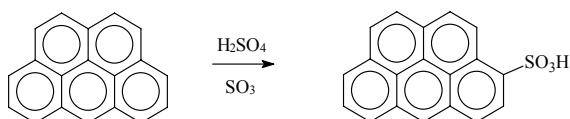
圖十四 酸洗改質後，利用酸鹼作用力接枝上聚醚胺類，其分子量為400、2000的POP (poly(oxyalkylene)amines)⁽³¹⁾



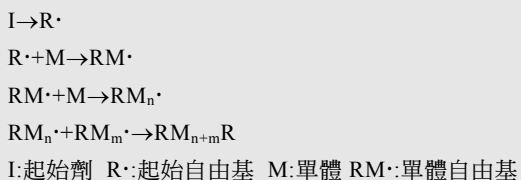
圖十五 Thionyl Chloride-treatment carbon nanotubes⁽²¹⁾⁽²⁷⁾



圖十六 Isocyanation carbon nanotubes⁽²⁸⁾



圖十七 sulphonation carbon nanotube⁽²⁸⁾



圖十八 Free Radical polymerization mechanism

(5) 自由基反應

自由基反應為一常用的單體聚合法，利用起始劑攻擊單體不飽和雙鍵形成單體自由基，再進行活性連鎖反應之聚合反應，如圖十八所示。目前常用的自由基起始劑有 azobisisobutyronitrile(AIBN) 及 Benzoyl peroxide(BPO)等。此種方式可使奈米碳管和高分子界面的結合強度更佳，亦可大量生產。

對於奈米碳管表面改質，可以利用自由基反應形成單體自由基端，去攻擊奈米碳管表面不飽和雙鍵形成鍵結，因此自由基反應常被使用於奈米碳管原位聚合改質。此觀念最早係2003年Y. M. Ying⁽³²⁾等人利用熱裂解烷類過氧化物形成自由基，與奈米碳管表面形成反應，由起始劑benzoyl peroxide產生benzoyl radical，反應機制如圖十九所示，然後再和烷基碘化物的碘反應，形成烷自由基，就可在奈米碳管壁上接枝上長鏈烷基，亦可以使用這些方法將烷基鹵化物、烷基胺基化合物、烷基亞硝酸鹽或是醚類接到奈米碳管壁上。此種方式多被應用在奈米碳管/熱塑性高分子複合材料，使用之熱塑性高分子如：聚苯乙烯(polystyrene; PS)⁽³³⁾、聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate; PMMA)^(34~36)等。

2008年Chen-Chi M. Ma等人⁽³⁷⁾利用馬來酸酐的酸官能基鍵結上帶有NH₂官能基的聚醚胺類POA，再以自由基法將馬來酸酐-POA接枝上奈米碳管，如圖二十所示。將其導入至乙烯脂樹脂、石墨粉末中製備出熱固型奈米複合

材料雙極板，此一改質可以將NH₂官能基鍵結在奈米碳管表面上，使奈米碳管與不同分子量的聚醚胺類分散劑產生鍵結，即MWCNT/MA-POA400和MWCNT/MA-POA2000，而帶有MA-POA官能基之奈米碳管可以有效分散乙烯脂樹脂基材中，提升奈米碳管的分散性。

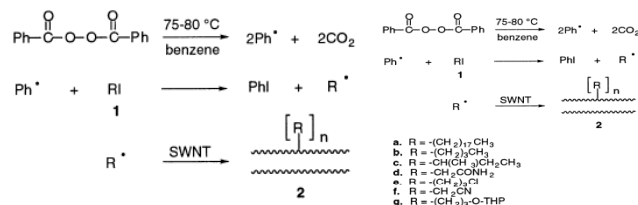
(6)環化加成反應

為利用親核加成反應打開奈米碳管表面雙鍵，並與單體進行接枝反應。2004年M. Alvaro et al等人⁽³⁷⁾利用1,3-dipolar cycloaddition反應將nitrite imine接枝在奈米碳管上，使具有化學光感性的diarylpirazoline官能基接枝在奈米碳管表面上，不但可以增加碳管在有機溶劑中的溶解度，還可以由光散射光譜儀及雷射光照射分解上看到其官能基在奈米碳管上面展現之獨特光學性質，其機制如圖二十一所示。

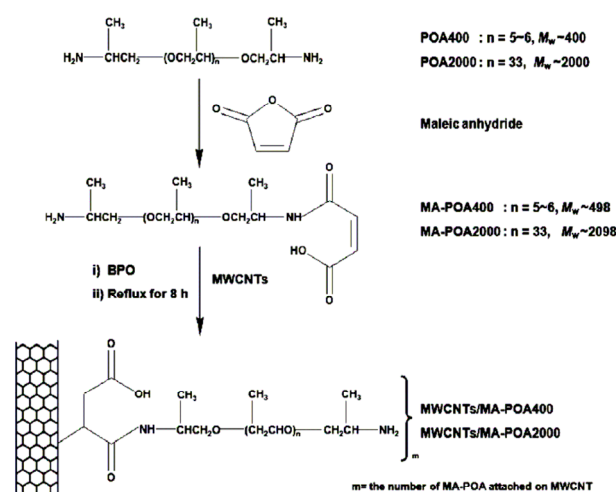
2008年V. Georgakilas等人⁽³⁹⁾亦利用1,3-dipolar cycloaddition反應，使不同phenol groups經過一步反應即接枝在奈米碳管表面，有效提升其在極性溶劑之分散性，且經過官能基化之碳管對溶液型高分子及黏土有相當好的相容性質，所以只需要簡單與高分子基材混合，就可形成光學性質佳之透明複合膜，改質流程如圖二十二、圖二十三所示。

(7)Friedel Craft reaction

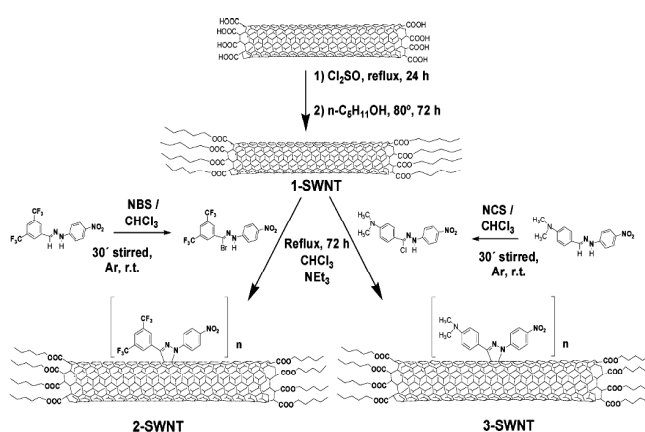
在路易斯酸的作用下，芳香族化合物與烷基或醯基化合物在芳香環上發生烷



圖十九 Mechanism with benzoyl radical by a thermal process⁽³²⁾



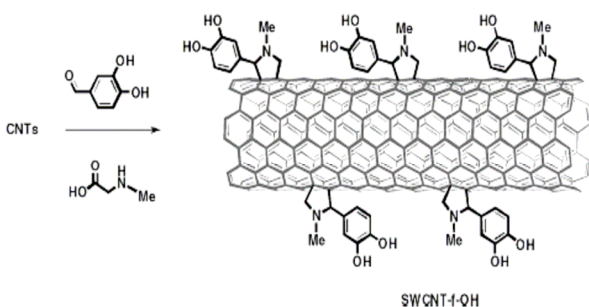
圖二十 自由基法將馬來酸酐-POA接枝上奈米碳管⁽³⁷⁾



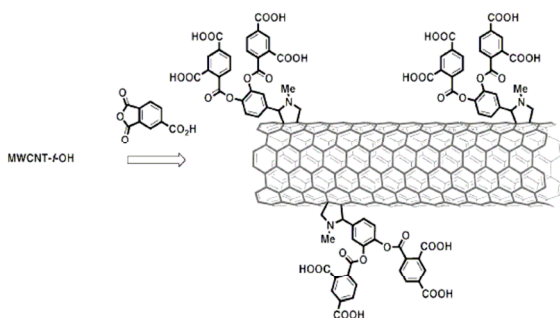
圖二十一 1,3-Dipolar Cycloaddition of SWCNT⁽³⁷⁾

基化或醯基化的一種親電子取代反應，達成C-C的形成，稱作Friedel-Crafts reaction。該方法於1877年由法國化學家C. Friedel和美國化學家J.M. Crafts共同發現。這類反應在有機合成中應用極為廣泛。比較活潑的芳香族化合物都能發生此類反應，且只要共軛系統，皆可用來進行Friedel-Crafts reaction。

其中Friedel-Crafts的反應方程式，如圖二十四所示。而其反應過程又包含下列兩種反應：



圖二十二 Schematic Representation of 1,3 Dipolar Cycloaddition to CNTs Using 3,4-Dihydroxybenzaldehyde⁽³⁹⁾



圖二十三 Esterification of MWCNT-f-OH Using Trimellitic Anhydride⁽³⁹⁾

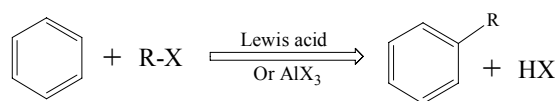
a. Alkylation (烷化作用)：

將苯環上利用親電性取代，加成烷基的反應，如圖二十五所示。反應通常以鹵代烷為烷基化劑，在路易斯酸作用下對芳香環作親電子取代。路易斯酸的催化能力因具體反應而不同，強弱順序為： $\text{AlCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{FeCl}_3 > \text{TiCl}_2 > \text{SnCl}_4 > \text{TiCl}_4 > \text{TeCl}_4 > \text{BiCl}_3 > \text{ZnCl}_2$ ，醇和烯烴也可用作烷基化劑，還可用HF、BF₃、H₂SO₄、H₃PO₄、多聚磷酸等作為催化劑。

Friedel-Crafts Alkylation的反應物中需存在苯環和鹵代烷，使用氯化鋁作為催化劑。在氯化鋁的作用下，產生碳正離子，碳正離子攻擊苯環進而取代上面的氫，最後產物為烷基芳香族化合物和氯化氫，如圖二十六所示。

b. Acylation (醯化作用)：

將苯環上利用acyl halides在路易斯酸的催化下產生acetophenone，如圖二十七、圖二十八所示。反應可用醯鹵、酸酐、酯甚至羧酸作為醯基化劑，常用三氯化鋁、三氟化硼、氟化氫、多聚磷酸等作為催化劑。Friedel-Crafts Acylation的反應物中需存在苯環與醯氯或者羧酸酐，醯基化反應的產物活性較低，不會引起副反應，同時不存在碳正離子重排，所以比烷基化反應更容易控制並得到實際應用。



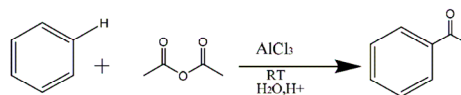
圖二十四 chemical reaction of Friedel-Crafts reaction

2004 年 J.B. Baek⁽⁴⁰⁾ 等人利用 Friedel-Crafts 反應使 4-methoxybenzoic acid 及 4-ethoxybenzoic acid 成功鍵結在奈米碳管表面上，其原理是利用親電子取代反應去取代奈米碳管之五環及七環缺陷上的氫原子，因此可維持奈米碳管之原本特性，其機制如圖二十九所示。

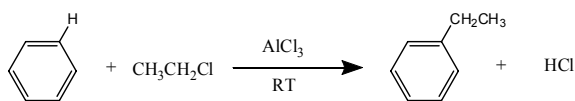
(三)其它方法

其它被提出來對奈米碳管改質的方式還包括利用 UV 光、gamma 射線或是臭氧等高能

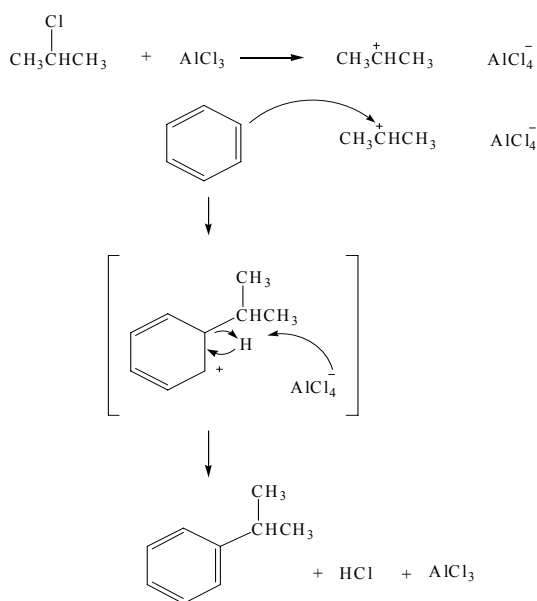
處理的方式⁽⁹⁾⁽¹⁰⁾，這些藉由高能量的表面處理雖可以有效改質奈米碳管，但相對也會對奈米碳管的結構產生相當大的破壞，往往奈米碳管會破碎為小區塊或碎片。另外，能量較低的電漿表面處理法亦曾被提出來⁽¹¹⁾。



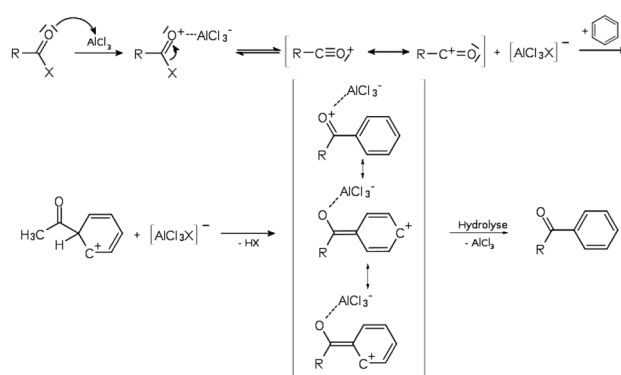
圖二十七 Chemical reaction of Friedel-Crafts Acylation



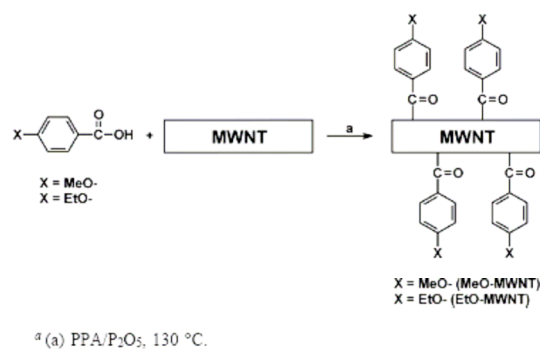
圖二十五 Chemical reaction of Friedel-Crafts Alkylation



圖二十六 Chemical reaction of Friedel-Crafts Alkylation with isopropyl benzene



圖二十八 Mechanism of Friedel-Crafts Acylation



圖二十九 Functionalization of MWNT or VGCNF in polyphosphoric Acid/P₂O₅⁽⁴⁰⁾

三、結論

奈米碳管合成技術已成熟，亦有多數可量產並銷售之公司，將其應用在高分子奈米複合材料中。往往添加純奈米碳管易發現加工困難及無法達到預期之性能。本文回顧近年來於學術界針對奈米碳管分散性所進行碳管表面修飾方式，其方式多樣，使用者可加以延伸製備出適合的系統。具有良好分散性的奈米碳管/高分子複合材料，可運用於需高機械性質的工程材料、高導電性的新型導電膠、輕化的電磁波遮蔽材料、高熱傳係數的新型散熱材料與透明性的多功能薄膜。

參考文獻

1. H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O' Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley. C60 : Buckminsterfullerene Nature. 1985; 318: 162
2. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon. Nature. 1991; 354.
3. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature. 1993; 363: 603.
4. T. Yamabe, Recent development of carbon nanotubes. Synthetic Met. 1995: 1511-1518.
5. M. R. Diehl, S. N. Yaliraki, R. A. Beckman, M. Barahona, J.P. Heath, Self-assembled, deterministic carbon nanotube wiring networks. Angewandte Chemie International Edition. 2002; 41: 353.
6. G. Pirio, Fabrication and electrical characteristics of carbon nanotube field emission microcathodes with an integrated gate electrode. Nanotechnology. 2002; 13.
7. H. Andreas, V. Otto. Functionalization of carbon nanotubes. Top Curr Chem. 2005; 245: 193.
8. C. C. Teng, C. C. M. Ma, Y. W. Huang, S. M. Yuen, C. C. Weng, C. H. Chen, S. F. Su. Effect of MWCNT content on rheological and dynamic mechanical properties of multiwalled carbon nanotubes/polypylene composites. Composites Part A: Appl. 2008; 39: 1869-1875.
9. N. Zhang, J. Xie, M. Guers, V. K. Varadan. Chemical bonding of multiwalled carbon nanotubes to polydimethylsiloxanes and modification of the photoinitiator system for microstereolithography processing. Smart Mater Struct. 2004; 13: N1-N4.
10. M. Liu, Y. Yang, T. Zhu, Z. Liu. Chemical modification of single-walled carbon nanotubes with peroxytrifluoroacetic acid. Carbon. 2005; 43: 1470-1478.
11. Q. Chen, L. Dai, M. Gao, S. Huang, A. Mau. Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification. J. Phys. Chem. B. 2001; 105: 618-622.
12. C. Richard, F. Balavoine, P. Schultz, T. W. Ebbesen, C. Mioskowski, Supramolecular self-assembly of lipid derivatives on carbon nanotubes, Science. 2003; 300: 775.
13. Y. Kang, T. A. Taton. Micelle-encapsulated carbon nanotubes: a route to nanotube composites. J. Am. Chem. Soc. 2003; 125: 5650-5651.
14. R. J. Chen, Y. Zhang, D. Wang, H. Dai, Noncovalent sidewall functionalization of single-walled carbon nanotubes for protein immobilization. J. Am. Chem. Soc. 2001; 123: 3838.
15. N. Nakashima, Y. Tomonari, H. Murakami. Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion. Jap Chem Lett. 2002; 6: 638.
16. C. Serge, H. Michael. Design of carbon nanotubes-polymer frameworks by electropolymerization of swcnt-pyrrole derivatives. Electrochimica acta. 2008; 53: 3948.
17. N. Nakashima, Soluble Carbon Nanotubes: Fundamentals and Applications. International Journal of Nanoscience. 2005; 4: 119-137.
18. 關旭強、陳嘉勳、官振豐、林焜章、鍾明吉, 奈米碳管強化高分子複合材料專利簡介(上)—碳管懸浮液及碳管高分子複材的應用. 化工技術(2007)第15卷第2期
19. E. T. Thostenson, Z. Ren, T. W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites. Composites Science and Technology. 2001; 61: 1899-1912.
20. J. Chen, M. A. Haman, H. Hu, Y. S. Chen, A. M. Cao, P. C. Eklund, R. C. Haddon. Solution Properties of single-walled Carbon Nanotubes. Science. 1998; 282: 2.
21. Z. Shi. Single-wall carbon nanotube colloids in polar solvents. Chemical Communications 2000; 6: 461.
22. M. Ree, K. Kim, S. H. Woo, H. Chang. Structure, chain orientation, and properties in thin films of aromatic polyimides with various chain rigidities. Journal of Applied Physics. 1997; 81: 698.
23. B. C. Auman, T. L. Myers, D. P. Higley. Synthesis and characterization of polyimides based on new fluorinated 3, 3'-diaminobiphenyls. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry. 1997; 35: 2441.
24. Cheap Tubes Inc, <http://www.cheaptubesinc.com/>
25. Nanocyl Headquarters, <http://www.nanocyl.com/>
26. H. Yu, Y. Jin, F. Peng, H. Wang, and J. Yang. "Kinetically Controlled Side-Wall Functionalization of Carbon Nanotubes by Nitric Acid Oxidation. J. Phys. Chem. C. 2008; 112: 6758.
27. J. E. Parton, S. J. T. Owen, Applied Electromagnetic 2nd edition., Macmillan publishers, London, 1986
28. R. S. Whinnery, J. R. Fields and Waves in Communication Electronics, 2nd edition, Cambridge University Press, Cambridge, England, 1986
29. S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. L. Chiang, J. A. Chang, S. W. Huang, S. C. Chen, C. Y. Chuang, C. C. Yang, M. H. Wei, Silane-modified MWCNT/PMMA composites - Preparation, electrical resistivity, thermal conductivity and thermal stability, Composites: Part A, 2007; 38: 2527-2535.
30. S. M. Yuen, C. C. M. Ma, C. L. Chiang, Silane grafted MWCNT/polyimide composites - Preparation, morphological and electrical properties, Composites Science and Technology. 2008; 68: 2842-2848.
31. S. H. Liao, C. H. Hung, C. C. M. Ma, C. Y. Yen, Y. F. Lin, C. C. Weng. Preparation and properties of carbon nanotube-reinforced vinyl ester/nanocomposite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells, Journal of Power Sources. 2008; 176: 175-182.
32. Y. M. Ying, R. K. Saini, F. Liang, A. K. Sadana, W. E. Bulleps. Functionalization of Carbon Nanotubes by Free Radicals. Organic Letters 2003; 5: 1471.
33. Shaffer M S P, Koziol K. Polystyrene grafted multi-walled carbon nanotubes. Chem Commun 2002 : 2074.
34. Park S J, Cho M S, Lim S T, Choi H J, Jhon M S. Synthesis and dispersion characteristics of multi-walled carbon nanotube composites with poly(methyl methacrylate) prepared by in-situ bulk polymerization. Macromol Rapid Comm 2003; 24: 1070.
35. Hwang G H, Shieh Y T, Hwang K C. Efficient load transfer to polymer-grafted multiwalled carbon nanotubes in polymer composites. Adv Funct Mater 2004; 14: 487.
36. Clayton L M, Sikder A K, Kumar A, Cinke M, Meyyappan M, Gerasimov T G, Harmon J P. Transparent poly(methyl methacrylate)/single-walled carbon nanotube (PMMA/SWNT) composite films with increased dielectric constants. Adv Funct Mater 2005; 15: 101.
37. S. H. Liao, C. Y. Yen, C. H. Hung, C. C. Weng, M. C. Tsai, Y. F. Lin, C. C. M. Ma, P. Chin, A. Y. Su. One-step functionalization of carbon nanotubes by free-radical modification for the preparation of nanocomposite bipolar plates in polymer electrolyte membrane fuel cells. J. Mater. Chem. 2008; 18: 3993-4002.
38. M. Alvaro. Sidewall Functionalization of Single-Walled Carbon Nanotubes with Nitrile Imines. Electron Transfer from the Substituent to the Carbon Nanotube. J. Phys. Chem. B 2004; 108: 12691.
39. V. Georgakilas. Multipurpose Organically Modified Carbon Nanotubes: From Functionalization to Nanotube Composites. J. Am. Chem. Soc. 2008; 130: 8733.
40. H. J. Lee, S. J. Oh, J. Y. Choi, J. W. Kim, J. Han, L. S. Tan, J. B. Baek. In Situ Synthesis of Poly(ethylene terephthalate) (PET) in Ethylene Glycol Containing Terephthalic Acid and Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes (MWNTs) as an Approach to MWNT/PET Nanocomposites. Chem. Mater. 2005; 17: 5057.