

γ 辐照后 MWNTs 的水溶性修饰

郭金学^{1,2} 李文新¹

¹ (中国科学院上海应用物理研究所 上海 201800)

² (中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 为开展碳纳米管的生物效应研究,多壁碳纳米管经 γ 辐照后与葡糖胺进行共价连接,得到水溶性较好多壁碳纳米管。拉曼光谱显示, γ 辐照影响了多壁碳纳米管的表面结构,在其表面产生了一定量的缺陷。元素分析和热重分析表明,经过 γ 辐照后修饰的多壁碳纳米管表面连接了更多的葡糖胺,且其浓度随 γ 辐照剂量的增加而增加,结果导致多壁碳纳米管在水中的溶解度相比未辐照进行修饰的多壁碳纳米管有明显提高。利用 γ 辐照后多壁碳纳米管表面缺陷增多,为碳纳米管的修饰和进一步应用提供了新的思路。

关键词 多壁碳纳米管, γ 辐照, 水溶性, 化学修饰

中图分类号 TB383, O612.4, TL1

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)发现于1991年^[1],1992年电弧放电法制备克量级的碳纳米管获得成功^[2]。CNTs系由单层或多层石墨片围绕中心按一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米管^[3],包括单壁碳纳米管(Single-walled carbon nanotubes, SWNTs)和多壁碳纳米管(Multi-walled carbon nanotubes, MWNTs)。CNTs结构以六边形为主,还包括五边形和七边形的不规则结构,碳原子以 SP^2 杂化为主,网络结构的弯曲和缺陷可形成一定结构的 SP^3 杂化键^[4-10]。CNTs的特殊准一维中空管结构使其具有独特的电学、磁学、场力学性能,有望在分子器件、电子、复合材料、化学催化以及生物医药等领域得到应用^[6-10],但CNTs溶解性较差的缺点,严重影响其应用前景。

CNTs的结构使之具有特殊的化学反应性,这为改善和消除CNTs的缺点提供了可能。CNTs管壁主要由 SP^2 杂化碳原子构成,但在管壁缺陷与端口裸露处是 SP^3 杂化键,有较高的化学活性,可由各种化学对CNTs进行化学修饰,使CNTs功能化。 SP^3 杂化碳原子氧化得到羧基,再作功能化修饰,可得到能溶解于有机溶剂或水的CNTs,这方面的研究已经取得很大进展^[11-15]。然而,功能化修饰的CNTs在水或有机溶剂中的溶解度,尚不能令人满意,解决这一难题的途径,可能还在于增加CNTs的 SP^3 杂化碳原子数量,以提高CNTs功能化

修饰程度。我们曾用癸胺修饰 γ 射线辐照的MWNTs^[16],发现其在丙酮和四氢呋喃中的溶解度有较大程度的提高,且修饰基团浓度与吸收剂量成线性关系。近年来碳纳米材料的生物效应和毒性研究发现,修饰有不同化学基团的富勒烯的细胞毒性明显不同,且水溶性越好的富勒烯衍生物的细胞毒性越小^[17,18]。因此,使用 γ 辐照技术研制不同水溶性的CNTs,可深入了解碳纳米管的生物效应和毒性。

本工作用 γ 射线辐照的MWNTs进行水溶性功能化修饰,用元素分析和热重分析等手段研究功能化修饰基团数量与 γ 射线吸收剂量之间的关系,最后对吸收不同剂量后的MWNTs的溶解度进行比较,以研究 γ 射线辐照对MWNTs功能化修饰的影响,为研究不同水溶解度CNTs的生物效应奠定基础。

1 实验

1.1 实验原料和仪器

碳纳米管(多壁、直径60—100nm、长度0.1—6 μ m,深圳纳米港有限公司),葡糖胺(99%,ALDRICH),金属钠,硝酸、二氯亚砷、四氢呋喃、乙醇皆为分析醇,发烟硫酸(20%)为化学纯,实验室用水为去离子水。

离心机(4000r/m)、Percisa125A电子天平、超声波清洗器(200W),真空干燥箱。钴源源强

国家自然科学基金(10475109)资助

第一作者:郭金学,男,1978年6月出生,2001年毕业于山东师范大学,现为中国科学院上海应用物理研究所博士研究生,纳米材料和生物医用材料专业

收稿日期:初稿 2005-12-22,修回 2006-04-28

$2.3 \times 10^{15} \text{Bq}$ 。

显微拉曼光谱仪 (Raman Sp.), Labram-1b 型, Dilor 公司; 红外光谱仪 (FTIR), IR550 型, Nicolet Magna 公司; 元素分析 VARIOELIII, Elenentar 公司; 热分析仪 (TGA), STA49C 型, Netasch 公司; 扫描电镜 (SEM), 1530VP 型, LEO 公司; 透射电镜 (TEM), JEM-2010, JEOL 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 MWNTs 的纯化 将 1g 碳纳米管放入 50mL 的浓硝酸中, 140°C 回流 4h。冷却后, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层暗褐色的液体。用去离子水反复洗涤离心, 直至溶液 pH 值约为 6, 沉淀烘干, 得到纯化后的碳纳米管。

1.2.2 MWNTs 的 γ 射线辐照 0.5g 纯化后的碳纳米管 5 份, 在钴源中辐照至 50、100、150、200 或 250kGy。

1.2.3 MWNTs 的氧化 未辐照和 5 个辐照碳纳米管各取 0.1g, 加入 15mL 浓硝酸和 45mL 20% 的发烟硫酸, 容器封口, 60°C 下在超声波清洗器中超声 24h。用去离子水洗涤, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层的酸液。用去离子水反复洗涤至中性, 烘干, 得到 6 份氧化的碳纳米管。

1.2.4 MWNTs 的酰氯化 6 份氧化后的碳纳米管各取 0.1g, 加入 30mL 二氯亚砷, 70°C 回流 24h, 4000r/m 离心 5min, 去掉上层液体。然后用四氢呋喃 (THF) 洗涤离心至上层液体为无色透明, 沉淀物烘干, 得到 6 份酰氯化碳纳米管。

1.2.5 MWNTs 修饰葡糖胺 按照文献[15]所报道的方法, 取 6 份酰氯化碳纳米管各 0.1g, 分散到 50mL THF 中, 加入约黄豆粒大小的金属钠, 以去掉溶液中的水, 然后加入 1.5g 葡糖胺在室温 (约 25°C) 下回流搅拌 48h。产物在 60°C 下真空干燥, 然后超声分散在去离子水中, 用 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 得到 6 份葡糖胺修饰的碳纳米管。

1.2.6 溶解度的测定 分别取过量的 6 份葡糖胺修饰的碳纳米管分散于 100mL 水中, 超声处理 2min, 然后用 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤。滤液在室温下放置一周后再用 $0.22\mu\text{m}$ 的微孔滤膜过滤, 滤液在 60°C 真空干燥箱中干燥, 称量干燥后的碳纳米管, 得到其溶解度。

2 结果和讨论

经 250kGy 辐照的 MWNTs 的 TEM 照片 (见图 1) 显示, 碳纳米管依然保持其基本结构, 这表明在本实验的吸收剂量范围内, 碳纳米管的结构未遭破坏。

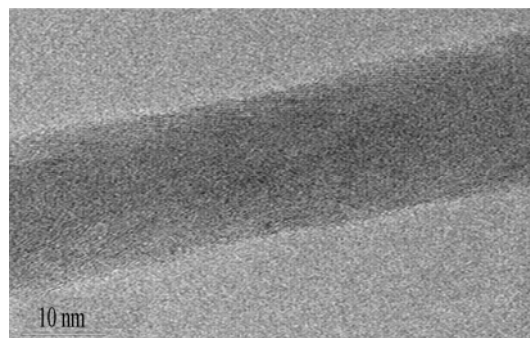
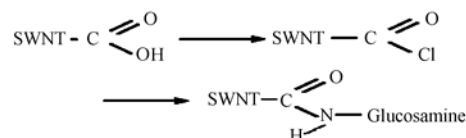


Fig.1 TEM image of MWNTs irradiated to 250kGy by ^{60}Co γ -rays

MWNTs 酰胺化是化学修饰碳纳米管的常用方法^[11-15], 葡糖胺修饰的碳纳米管也可由此反应机理实现, 其基本化学反应是碳纳米管表面的 SP^3 杂化碳原子氧化为羧酸基, 然后酰氯化后再与氨基结合成酰胺键, 从而把葡糖胺共价连接到纳米管上:



葡糖胺修饰后样品的 FTIR 谱中 (图略), 在 1647cm^{-1} 是酰胺 I 带 ($\text{C}=\text{O}$) 的特征吸收带, 1540cm^{-1} 是酰胺 II 带 ($\text{C}-\text{N}$) 的特征吸收峰, 说明碳纳米管的表面已修饰有葡糖胺。

多壁碳纳米管的拉曼光谱有两个特征吸收峰: D 峰和 G 峰, D 峰代表 SP^3 杂化的碳原子数目, G 峰代表 SP^2 杂化的碳原子数目。图 2 为辐照前后样品的拉曼光谱图。从图 2 可见, 辐照前的 D 峰低于 G 峰, 辐照后的 D 峰增至高于 G 峰, 表明 γ 射线辐照使碳纳米管的表面缺陷增多, 也增多了 SP^3 杂化的碳原子数目, 这为提高碳纳米管表面修饰效果提供了可能。

从碳纳米管与葡糖胺的连接反应可知, 碳纳米管上修饰的葡糖胺浓度与元素 N、H 的含量线性相关, 可用修饰后碳纳米管中 N、H 的含量反映碳纳米管表面修饰的葡糖胺的浓度。葡糖胺修饰后的碳纳米管的 N、H 元素含量 (见图 3) 表明: N、H 的含量随吸收剂量的增加而增加, 可见在本实验剂量范围内, 碳纳米管上修饰的葡糖胺浓度随剂量增加而线性增加。

热重分析中, 样品在氩气气氛中加热到 800°C 时, 碳纳米管未受损坏, 但其连接的基团均从其表面脱落, 因此用热重分析可通过功能基团的退修饰分析或表征碳纳米管表面修饰功能基团数量。葡糖

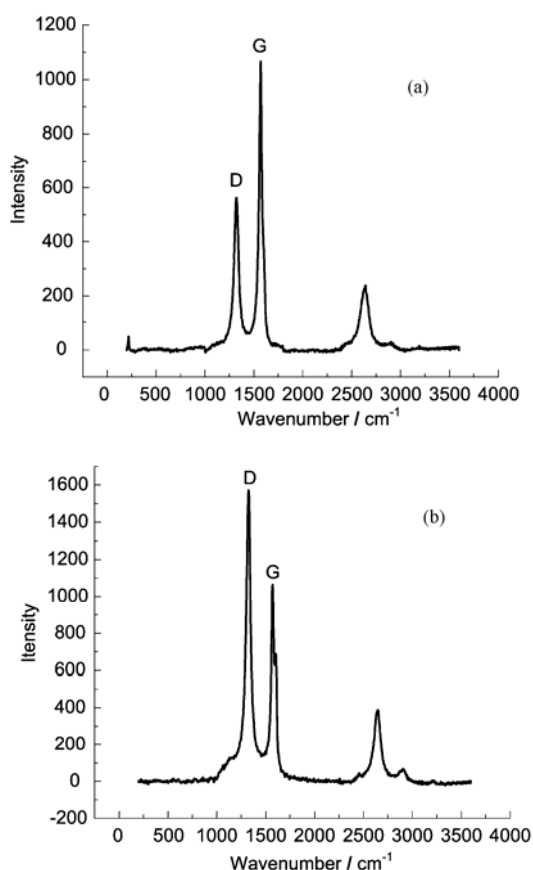


Fig.2 Raman spectra of MWNTs before (a) and after (b) 250kGy irradiation

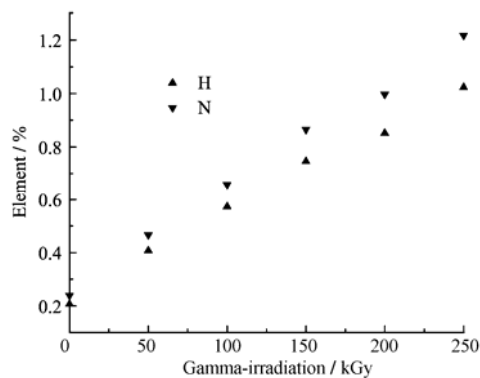


Fig.3 N and H contents in functional MWNTs irradiated to different doses

胺修饰后碳纳米管的热重分析的结果(见图4),也表明连接在碳纳米管上葡糖胺数量随着吸收剂量的增加而线性增加。

碳纳米管连接上水溶性的葡糖胺后,应可改善其水溶性。图5所示,未辐照碳纳米管的水溶解度是0.087mg/mL,辐照并化学修饰后,碳纳米管溶解度显著提高,且随剂量增加而增加,250kGy时溶解度达到0.161mg/mL。由此可见,辐照处理后的化学功能修饰技术可增加碳纳米管上共价连接的功能基

团葡糖胺浓度,提高碳纳米管在水中的溶解度。现有纳米碳簇的毒理实验表明,溶解性对于细胞毒性的影响甚大^[17,18],研制水溶性碳纳米管,特别是溶解度可控的碳纳米管,对于碳纳米管生物效应研究及其生物医药领域应用具有重要意义。

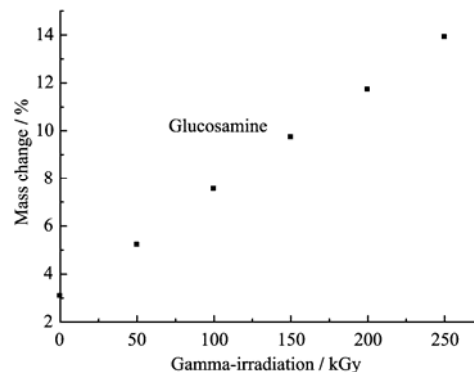


Fig.4 Mass loss of functional MWNTs irradiated to different doses

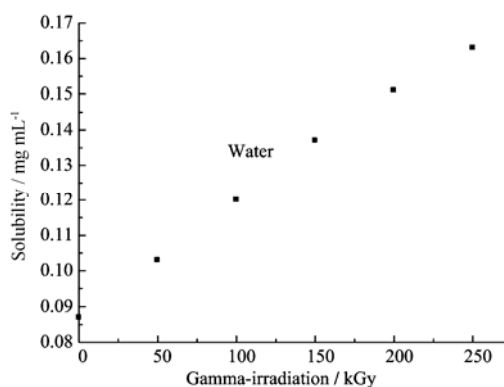


Fig.5 Water solubility of functional MWNTs irradiated to different doses

3 结论

在250kGy的剂量范围内, γ 射线辐照会使MWNTs的表面产生缺陷,碳纳米管表面 SP^3 杂化的碳原子增加。辐照后的MWNTs经过葡糖胺修饰后,共价连接在其表面上的葡糖胺官能团数量随剂量增加而线性增加,其水溶性也随着剂量增加而增加。利用 γ 射线辐照技术提高碳纳米管的水溶性,研制不同水溶性的纳米管,对于研究纳米管的生物效应和毒性具有重要的意义,相关研究工作已在进行中。

参考文献

- 1 Iijima S. Nature, 1991, 354(6348): 56-58
- 2 Ebbesen T W, Ajayan P W. Nature, 1992, 358(6383): 220-222

- 3 Thomas W E. Phys Today, 1996, **49**(6): 26-31
- 4 Saito R, Dresselhaus G, Dresselhaus M S. Physical properties of carbon nanotubes. 北京世界图书出版公司北京公司, 2003. 25-32
- 5 Mintmire J W, White C T. Carbon, 1995, **33** (7): 893-902
- 6 Yamabe T. Synth Met, 1995, **70** (1-3): 1511-1518
- 7 Cook J S J, Green M L. Chem Ind, 1996, **8**(16): 600-603
- 8 Rao C N R, Sen R, Govindaraj A. Curr Opin Solid State Mater Sci, 1996, **1**(2): 279-284
- 9 Thomas W E. Annu Rev Mater Sci, 1994, **24**(8): 235-236
- 10 Philip B. New Sci, 1996, **151**(2037): 28-31
- 11 Hinra H, Ebbesen T W, Tanigaki K. Adv Mater, 1995, **7**(3): 275-276
- 12 Liu J, Pinzler A G, Smalley R E, *et al.* Science, 1998, **280**(5367): 1253-1256
- 13 Chen Y, Haddon R C, Smalley R E, *et al.* J Mater Res. 1998, **13**(9): 2423-2431
- 14 Chen J, Hamon M A, Haddon R C, *et al.* Science, 1998, **282**(5386):95-98
- 15 Pompeo F, Resasco D E. Nano Letters, 2002, **2**(4): 369-373
- 16 GUO Jinxue, LI Yuguo, WU Shengwei, *et al.* Nanotechnology, 2005, **16**(10): 2385-2388
- 17 Sayes C M, Fortner J D, Colvin V L, *et al.* Nano Letters, 2004, **4**(10):1881-1887
- 18 Sayes C M, Gobinb A M, Colvin V L, *et al.* Biomaterials, 2005, **26**(36):7587-7595

Modification of water-soluble MWNTs after γ -irradiation

GUO Jinxue^{1,2} LI Wenxin¹

¹(Shanghai Institute of Applied Physics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800)

²(Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

ABSTRACT Water-soluble multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were obtained by functionalizing MWNTs with glucosamine after γ -ray irradiation. Products after each chemical treatment were characterized by FTIR and RAMAN spectroscopy. Elemental and TGA analyses of the modified MWNTs indicated that the concentration of functional groups bound on MWNTs increased with irradiation dose, due to increased defects of the MWNTs induced by γ -irradiation. Water solubility of MWNTs modified with glucosamine after irradiation enhanced considerably. The results provide a novel access for functionalizations and applications of carbon nanotubes.

KEYWORDS MWNTs, γ -ray irradiation, Water solubility, Chemical modification

CLC TB383, O612.4, TL1