

碳纳米管衍生物的合成、应用及前景概述

陆 鑫 (中国石化上海石油化工股份有限公司化工部, 上海 200540)

摘要: 碳纳米管上的碳结构稳定, 使得材料的应用受到了限制。采用化学法合成碳纳米管衍生物, 能够使材料优异性质得到保留的同时, 促进材料功能化发展。基于此, 文章对碳纳米管衍生物采用的共价合成、修饰合成两种主要合成方法展开了分析, 并对材料在组织工程、电化学等多个领域的应用情况进行了探讨, 为关注材料未来发展前景的人们提供参考。

关键词: 碳纳米管; 衍生物合成; 发展前景

碳纳米管生产原料为石墨烯片, 可以采用单个片材或多个片材构成单壁或多壁结构, 具有低密度、高韧性、高刚性等优良物理性能, 同时具有良好的热学、电学和磁学性能。在石油化工相关领域, 碳纳米管凭借优良材料性能获得了较大应用开发潜力, 可以用于生产吸附剂、催化剂及复合材料导电相和加强相等多种产品。但在实践应用中发现, 碳纳米管存在难分散、表面惰性缺陷, 需要通过改变化学特性或实现化学修饰获得性能更优的衍生物, 使材料应用领域得到拓宽。

1 碳纳米管衍生物的合成研究

在碳纳米管衍生物合成方面, 主要可以采用两种合成方法, 即共价合成和修饰合成。前者需要发挥有机共价键的相互作用, 使材料氧化得到的活性基团与其他官能团完成化学反应; 后一种方法需要利用有机官能团分子对材料表面进行修饰, 依靠非共价键增强材料活性。

1.1 共价合成法

1.1.1 酰胺化反应

采用共价合成法, 通常需要先使碳纳米管发生氧化反应, 得到活性基团后与不同官能团发生反应。酰胺化反应, 主要是利用反应活性较高的氨基对碳纳米管进行改性。原本在碳纳米管表面植入羟基等活性基团, 容易因活性不足造成得到的衍生物性能不佳。而能够与氨基反应的化学物种种类较多, 在树脂类物质中, 引入氨基可以使材料的分散性得到优化。采用该方法, 也能使复合材料中碳纳米管材料性能得到增强。目前针对单壁碳纳米管, 采用羧酸和氨基进行反应可以得到十八胺衍生物, 获得可溶性材料, 保证材料能够在有机溶剂中顺利溶解^[1]。通过两步酸化, 能够将碳纳米管端基转化为羟基。利用氯化亚砷实施氯化处理, 然后与十一胺反应, 能够得到含硫醇基团的改性物质, 体现良好的可溶性。采用该方法对多壁材料进行处理, 将羟基转化为酰氯后利用 1,6-乙二胺进行取代反应, 能够得到含有活性端氨基的衍生物, 具有较强分散性^[2]。此外, 也可以通过羟基化反应对碳纳米管进行改性, 依靠固相吸附剂能够进行溶解萃取操作。

1.1.2 酯化反应

对碳纳米管进行氧化后进行酯化反应, 能够合成得到材料衍生物。而采用不同的物质与材料端基上的羧基或羟基发生反应, 得到的产物性能存在一定差异。如采用聚乙烯醇进行反应, 利用超声反应法使碳纳米管和二甲氨基亚砷溶液溶液、二甲氨基嘧啶等进行反应, 然后在聚乙烯醇中进行反应, 得到的衍生物体现出了较强水溶性。采用混酸

对碳纳米管进行处理, 利用表面羧基进行超支化聚合成, 能够得到高分散性材料。通过酯化反应, 得到的衍生物也能得到热学、理化等性能改善。

1.1.3 聚合反应

将聚酰亚胺当成是基体界面, 通过发生聚合反应, 能够完成性能优异的碳纳米管复合材料制备。使碳纳米管表面活性氨基与苯二胺发生共价连接, 能够使聚酰亚胺基体相容。植入胺官能团, 能够使材料宏观性能得到增强, 得到的复合材料拥有良好热稳定性, 获得较大储能模量。对碳纳米管进行酸化处理, 利用羟基与苯二胺发生共价合成, 并引入水溶性高分子链段改善材料的溶解性, 得到的衍生物不仅具有良好导电性, 同时也能满足溶解要求^[3]。相较于其他聚合物, 聚三苯胺热学性能和电学优异, 可用于对碳纳米管进行改性, 得到的衍生物可作为有机电池材料, 获得较高比容量。

1.2 修饰合成法

1.2.1 接枝法

采用修饰合成法, 能够利用非共价键对材料进行改性, 在保留材料原本结构特点的同时, 借助表面氢键、电子吸附等作用结合得到新的结构, 使材料体现出良好的力学和电学性能。采用接枝方法实现碳纳米管衍生物合成, 能够使材料的水溶性得到增强。修饰材料可以采用带荧光素基端的聚乙二醇, 也可以利用吸附刚果红等物理材料, 借助疏水力等作用对不同成分进行合成。利用聚烯丙胺盐酸盐对单壁碳纳米管进行修饰, 可以通过缠绕材料表面合成得到衍生物, 依靠电荷作用促使非共价键相互作用, 能够获得水溶性良好的材料。

1.2.2 包裹法

与上述两种方法相比, 对碳纳米管衍生物进行修饰合成, 最常用的方法依然为包裹法。如采用聚丙烯酸对材料表面进行包裹, 能够发挥活性剂作用, 取得良好的改性效果。目前已有研究用聚苯胺对碳纳米管进行包裹修饰, 得到的衍生物可以体现良好的分散性, 用作电磁波屏蔽效果显著。而采用聚丙烯酰胺杂化丙烷进行包裹, 能够发挥 $\pi-\pi$ 堆积作用, 产生的衍生物性能与原本的碳纳米管存在较大差异。

在新型聚丙烯腈材料中浸渍碳纳米管, 利用二氧化硅进行包裹修饰, 得到的材料体现了良好的吸附性, 可以实现衡量萃取^[4]。在材料电学性能改善方面, 也可以采用包裹修饰法。如利用聚乙烯亚胺等材料进行界面修饰, 发挥材料良好的可回收性、溶解性等特性, 能够使材料性能得

到改善。相较于通过化学对碳纳米管进行改性,修饰合成法能够使材料性能不仅可以起到优化性能作用,也能使原本结构得到保留,但目前研究仍然处于起步阶段,还需进一步加强化学性修饰技术研究。

2 碳纳米管衍生生物的应用情况

碳纳米管衍生生物不仅继承了碳纳米管的优良性能,同时也获得了更多功能,因此材料应用范围更广。不同于过去碳纳米管主要在复合材料、显微镜等领域得到运用,其衍生生物近年来在组织工程、电化学等领域取得了一定应用成效。

2.1 在组织工程领域的应用

碳纳米管拥有良好的生物相容性,合成得到的衍生生物则在电学、理化等性能方面获得良好的特性,促使材料能够在生物医学领域得到运用。从材料目前应用情况来看,在组织工程领域取得了应用成效。在骨组织工程中,将碳纳米管与软骨颗粒复合,并利用得到的衍生生物对种植体进行浸泡,能够使组织中形成血管通道,展现较强骨诱导能力。采用碳纳米管微球复合材料进行支架材料制备,不仅体现了良好的机械强度,同时能够促进细胞分化,取得良好骨性组合效应。在神经组织工程中,运用乳酸、乙醇酸完成碳纳米管复合支架制备,能够提高细胞存活率,促进神经再生和修复。利用碳纳米管和旋聚乳酸进行纤维支架合成,得到的复合物能够起到促进轴突生长等作用。在心肌组织功能领域,碳纳米管衍生生物能够与心肌细胞膜较好融合,展现良好电生理性。

2.2 在电化学领域的应用

在电化学领域,多孔碳材料一直是制备功能材料的较好载体,拥有比表面积大、化学性能优等诸多优势,但同时材料带有一定绝缘性,导致材料应用受到了显著。而碳纳米管衍生生物的合成能够使材料的电催化性能得到改善,推动了材料的应用。采用合金包覆的碳纳米管衍生生物材料,能够利用合金和碳材料的相互作用展现良好的电催化特性,得到的产物可以在碱性环境中长时间保持活性,相较于单个金属杂化物性能更佳优异。采用该方法制备的电化学催化剂不仅高效、耐用,同时也无需采用贵金属进行材料制备,能够使电催化材料成本得到降低。在碳纳米管表面实现实现氮掺杂得到掺氮碳纳米管,将 2-甲基咪唑当成是配体,利用硝酸锌等金属盐完成丰富碳纳米管衍生生物制备,得到的材料可以通过电化学测试,维持较高的催化电流密度。

2.3 在化工领域的应用

在化工领域,碳材料可以作为吸附剂使用,而碳纳米管衍生生物则体现出了良好吸附性,因此可以在该领域得到应用。如采用氨基胺官能改性得到的碳纳米管材料,就能用于对重金属离子进行吸附,同时也可以实现气体分离。将材料当成是吸附剂使用,需要在水溶液中实现固-液萃取分离。利用材料对含汞废水进行处理,能够体现良好的选择性,并且使金属离子得到大量吸附。经过多次循环使用,材料依然能够达到较高的吸附率,具有一定实用价值。采用酸液对该类材料进行处理,实现原位共聚处理,完成吸附膜制备,能够用于分离二氧化碳等气体。由于聚合物

基体和纳米材料能够在界面上产生相互作用,能够展现良好分离特性,在工业废气处理上能够得到有效应用。在化工生产领域,也可以利用碳纳米管衍生生物进行反应催化,使产物产率得到提高。采用合成的希夫碱固定配合物等位于碳纳米管表面,不仅可以实现循环利用,也能体现良好环境友好性,因此可以作为绿色催化剂在化工生产中使用。

2.4 在其他领域的应用

碳纳米管衍生生物应用范围较广,还可以在材料、通信等多个领域运用。对碳纳米管比表面积大的特性进行继承,得到的复合材料表面能够实现电子迅速传递,掺杂金属物质后能够使材料灵敏度得到提高,较好进行峰电流响应,获得金属导体和半导体性能。经过化学修饰后,结构和性能较优,可以用于大容量电容器制备。此外,采用不同导电介质对碳纳米管进行化学修饰,得到的衍生生物也可以用于传感器制备。对氮气、氩气等不同气体进行吸附,得到的材料将出现导电率变化。利用这种特性完成传感器的制备,可以获得操作便利、适应性强的传感器。

3 碳纳米管衍生生物的发展前景

相较于碳纳米管,经过改性的复合材料显然拥有更多优异性能,因此应用范围开始从催化剂、材料等领域开始向医学、电子、航空等多个领域拓展。如在航空领域,碳纳米管导体材料同时具备导体和非导体材料性能,已经成为了极具应用前景的材料。目前有关领域研究依然薄弱,材料导电、导热等特性仍然无法与铜等金属抗衡。但从近年的研究报道来看,陆续出现了能够体现良好导电性能的碳纳米管衍生生物,在稳定性、尺寸等各方面都得到了改善,为材料未来的大批量应用提供了可能。在材料合成技术、化学修饰技术等各种技术取得快速发展的背景下,未来将有更多性能优异的碳纳米管衍生生物被合成,体现良好生物、化学、和物理性能,应用领域也将得到一再拓宽。

4 结语

在碳纳米管衍生生物合成阶段,采用共价键法产生活性基因或利用有机官能团分子对材料表面进行修饰,都能使材料保留碳纳米管良好物理和化学性质的同时,体现更强应用性能。所以相较于碳纳米管,其衍生生物应用范围更广,在组织工程、电化学、化工等多个领域得到了较好应用。而碳纳米管衍生生物研究仍然处于起步阶段,未来伴随着功能更强的材料出现,该类材料将取得高速发展。

参考文献:

- [1] 李若梅.多节棍型聚合物的设计合成及对单壁碳纳米管的选择性分离[D].上海:上海师范大学,2020.
- [2] 周洋龙,邹滨泽,魏玮,等.聚(苯乙烯-alt-马来酸酐)修饰碳纳米管改性环氧树脂[J].热固性树脂,2020,35(01):32-38.
- [3] 黄秀,刘倩,江桂斌.碳纳米材料分析方法的研究进展[J].分析科学学报,2019,35(06):701-710.
- [4] 汪兵洋,郑治文,赵康,等.非共价键功能化石墨烯/碳纳米管负载型金属配合物催化剂及催化反应中的应用[J].分子催化,2019,33(01):90-101.