

## 化学修饰方法对聚乙二醇功能化碳纳米管的影响

孙昱飞 吴 飞 邓小勇 熊冬梅 赵 兵 吴明红 焦 正\*  
(上海大学环境与化学工程学院纳米化学与生物学研究所,上海 200444)

**摘要:** 通过酰氯化法与碳二亚胺缩合法(EDC/NHS)制备氨基化聚乙二醇(PEG1500N)修饰的多壁碳纳米管(MWNTs)并采用 FTIR、Raman、TEM、原子力显微镜(AFM)、TGA-DTA-DSC、UV-Vis 进行表征与分析。实验结果发现:两种方法 PEG1500N 都能很好地修饰 MWNTs,但 EDC/NHS 缩合法采用更短的反应时间(反应 1 d),达到了更好的接枝效果。EDC/NHS 缩合法提高了碳管上羧基的利用率,接枝率大大提高。TGA-DTA 分析表明缩合法接枝率为 30%,而酰氯化法(反应 4 d)为 15%。UV-Vis 分析表明 EDC/NHS 缩合法得到的产物溶解性也更好,溶解度由  $1.19 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ (酰氯化法得到的产物的溶解度)提高到  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  以上。

**关键词:** 聚乙二醇 1500; 多壁碳纳米管; 碳二亚胺缩合法; 接枝率

中图分类号: O613.71 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2008)01-0098-07

## Effect of Chemical Modification on Functionalization of Carbon Nanotubes by Poly(ethylene glycol)

SUN Yu-Fei WU Fei DENG Xiao-Yong XIONG Dong-Mei  
ZHAO Bing WU Ming-Hong JIAO Zheng\*

(Institute of Nanochemistry and Nanobiology, School of Environmental and Chemical Engineering,  
Shanghai University, Shanghai 200444)

**Abstract:** Poly(ethylene glycol)-grafted multi-walled carbon nanotubes were prepared by acylchloride-amidation reaction and EDC/NHS (*N*-ethyl-*N*-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide hydrochloride/*N*-hydroxysuccinimide) activated amidation reaction. The obtained grafted MWNTs were characterized by FTIR, Raman, TEM, atomic force microscopy (AFM), TGA-DTA-DSC, and UV-Vis spectroscopy. Experimental results indicate that MWNTs could be functionalized well by both the acylchloride-amidation and EDC/NHS activated amidation reactions, but the EDC/NHS activated amidation reaction is more efficient. The EDC/NHS method improves greatly the grafted rate and the efficiency in using of the carboxylic acid moieties at the defect sites of MWNTs. On the basis of thermogravimetric analysis, the grafted rate is estimated to be 30% for EDC/NHS activated amidation reaction, but only 15% for acylchloride-amidation reaction. UV-Vis studies of these polymer-grafted MWNTs indicate a water solubility of about  $1.19 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  for acylchloride-amidation reaction and  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  for EDC/NHS activated amidation reaction.

**Key words:** PEG1500N; MWNTs; EDC/NHS; grafted rate; solubility

## 0 引 言

碳纳米管(CNTs)是日本学者 Iijima 于 1991 年在高分辨透射电镜(HRTEM)下发现的<sup>[1]</sup>,作为一种新

型的碳纳米材料,由于具有独特的结构特性和力学<sup>[2-4]</sup>、电学特性<sup>[5]</sup>,使其在场发射<sup>[6]</sup>、纳米电子器件<sup>[7]</sup>、原子力显微镜探针<sup>[8]</sup>以及生物的药物载带<sup>[9,10]</sup>等方面有广泛应用前景。但是 CNTs 几乎不溶于任何溶剂,

收稿日期:2007-08-21。收修改稿日期:2007-10-18。

国家 973 项目(2006CB705604d),上海市启明星计划(05QMX1423)和上海市优秀青年教师科研基金资助。

\*通讯联系人。E-mail:zjiao@shu.edu.cn; Tel/Fax:021-66135275

第一作者:孙昱飞,男,25岁,硕士研究生;研究方向:碳纳米管的修饰及其生物毒性。

且在溶液中易聚集成束<sup>[10,11]</sup>,严重影响了其在各方面的应用。为此,CNTs 表面改性增加它的溶解性也逐渐成为一个新的研究课题,目前对其改性的研究主要有两种:共价修饰与非共价修饰。共价的修饰就是通过化学键的方法将官能团修饰到 CNTs 的侧壁与端口位置;非共价的修饰主要是将目标分子通过包覆在管壁上或者是通过电子间的  $\pi$ - $\pi$  共轭的形式形成稳定的结构<sup>[12-14]</sup>。

CNTs 各方面独特的性能及其各种修饰方法的研究进展使其在生物方面应用成为可能,例如药物载带<sup>[11]</sup>。而 CNTs 进行这种应用的前提,必须修饰一种生物相容性好的分子,使之对机体具有较小的副作用。聚乙二醇(polyetheneglycol, PEG)是一类广泛应用于生物材料和蛋白药物修饰的高聚物,研究表明 PEG 对材料表面的修饰可以明显提高材料的溶解性和生物相容性<sup>[15]</sup>。本工作采用两种不同的修饰方法对 PEG 修饰多壁碳纳米管(MWNTs)的效果进行比较,并利用投射电镜(TEM),原子力显微镜(AFM),傅立叶红外光谱 (FTIR),拉曼光谱 (Raman),热重(TGA),紫外可见(UV-Vis)等一系列表征手段对修饰结果表征,得出通过碳二亚胺缩合法(EDC/NHS 缩合法)的效率更高,得到的 PEG1500N 修饰的碳纳米管溶解性更好,更适合于生物学应用。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

多壁碳纳米管(MWNTs),直径 20~30 nm,长度 5~50  $\mu\text{m}$ ,深圳市纳米港公司;浓硫酸、浓硝酸、氯化亚砷 ( $\text{SOCl}_2$ )、四氢呋喃 (THF)、*N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF)、无水乙醇,均为分析纯,中国国药集团;1-乙基-3-(3-三甲氨基丙基)碳二亚胺盐酸盐(EDC·HCl)、*N*-羟基琥珀酰亚胺(NHS),均为分析纯,吉尔生化(上海)有限公司;氨基化的聚乙二醇(PEG1500N),分子量为 1500,两端为氨基, Sigma-Aldrich 公司。

AFM 与 TEM 表征分别采用日本岛津公司的 SPM-9600 与日本电子公司的 JEM-200CX;红外光谱的分析采用美国尼高力公司的 IR200 型傅立叶变换红外光谱仪;紫外吸收光谱分析采用日本日立公司的 U-3010 型紫外分光光度计;TGA 在 HCT-1/2 型差热天平上进行,在高纯氮气保护下,流量为 20  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。测试温度从室温开始,恒定 7 min,以 10  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速率升温至 800  $^\circ\text{C}$ 。用 DSC-200PC 型差示扫描量热仪来测试产物的相转变温度。在高纯

度氮气保护下,以 15  $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  的速度升温,从 0  $^\circ\text{C}$  扫描到 310  $^\circ\text{C}$ 。拉曼光谱分析采用 Invia Raman Microscope,激光波长为 512 nm。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 MWNTs 酸处理

取 500 mg MWNTs 原料加入到 300 mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  与浓  $\text{HNO}_3$  的混酸(3:1, V/V)中,在 40  $^\circ\text{C}$  条件下超声处理 4 h,用蒸馏水小心稀释后,通过 0.22  $\mu\text{m}$  纤维素膜微孔真空过滤,大量二次水冲洗,直到滤液由酸性变成中性。滤膜上得到的黑色产物置于真空干燥箱中干燥。

#### 1.2.2 酰氯化接枝 PEG1500N

取干燥的 100 mg 酸处理的 MWNTs 放入 50 mL 的圆底烧瓶中,加入 2 mL 无水 DMF 和 10 mL  $\text{SOCl}_2$ ,60  $^\circ\text{C}$  条件下剧烈搅拌,反应 48 h,得到的产物 12 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心 2 min,弃棕红色上清液,沉淀用无水 THF 洗涤 3 次,洗涤后置于真空干燥箱中 60  $^\circ\text{C}$  干燥 12 h 得到酰氯化的碳纳米管。

在 50 mg 酰氯化的碳纳米管中加入 10 mL 无水 DMF,超声分散均匀,加入 500 mg PEG1500N,体系氮气保护,在 130  $^\circ\text{C}$  条件下剧烈搅拌反应 4 d。得到的反应液经 15 000  $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$  高速离心分离,弃去上清液,沉淀用去离子水分散,通过 0.22  $\mu\text{m}$  的纤维素微孔滤膜真空过滤并大量水冲洗后,膜上固体再次用去离子水分散,用截留分子量为 8 000 到 12 000 的透析袋进行透析 3 d,最后微孔过滤,固体置于真空干燥箱中 60  $^\circ\text{C}$  干燥 24 h,得到 PEG1500N 修饰的碳纳米管(PEG-MWNTs)。

#### 1.2.3 EDC/NHS 缩合法接枝 PEG1500N

取干燥的 100 mg 酸处理的 MWNTs,加入 15 mL 的 pH=7.0 磷酸盐缓冲液,超声分散后,在搅拌条件下加入 200 mg EDC·HCl 和 250 mg NHS,超声 30 min,再加入 500 mg PEG1500N,室温剧烈搅拌 24 h。反应后的溶液经过上面同样步骤处理得到干燥的 PEG1500N 修饰的碳纳米管(PEG-MWNTs)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PEG-MWNTs 的合成

混酸超声可以氧化 MWNTs 使其端口或缺陷处产生羧基,羧基可以通过与其他各种官能团化学反应而得到不同修饰的 MWNTs<sup>[12,13]</sup>。虽然 MWNTs 经超声处理后水溶性有一定的提高,但是放置一定时间后会在溶液中沉淀下来。通过酰氯化和其他物质

反应是一种很常用的修饰 MWNTs 方法, 但是要注意酰氯很容易与水发生剧烈反应生成单质硫, 不容易除去。PEG1500N 为经过处理的聚合物分子, 两端各带有一个氨基, 可以与酰氯反应形成酰胺键的稳定化合物<sup>[16-18]</sup>。酸处理的 MWNTs 超声均匀分散于 DMF 中可以提高其反应速率。利用酰氯化法接枝 PEG1500N 的原理图如图 1 所示。

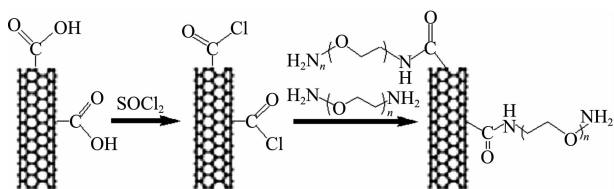


图 1 酰氯化接枝 PEG1500N 的反应机理示意图

Fig.1 Scheme for the fabrication procedure of PEG1500N-grafted MWNTs through acylchloride-amidation

碳二亚胺与羧基相遇迅速发生反应形成酰基异脲, 其是一个活泼脂, 很容易被一级胺或二级胺取代形成酰胺。同时酰基异脲自身也很容易重排成酰基脲, 为避免这个反应发生, 加入 N-羟基类化合物(如 NHS), 形成另一个活泼酯, 再与氨基反应也形成稳定的酰胺键<sup>[20,21]</sup>。通过 EDC/NHS 缩合法接枝 PEG1500N 的原理如图 2 所示。

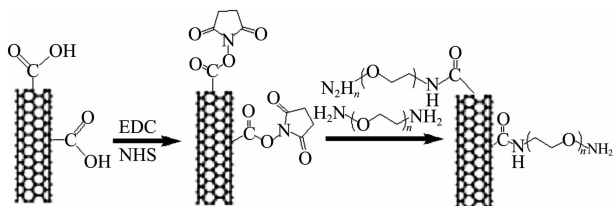


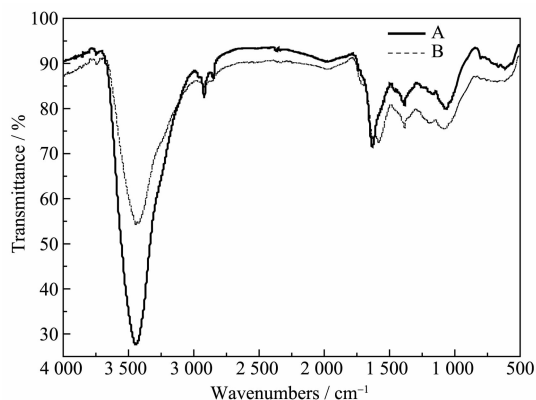
图 2 EDC/NHS 缩合法接枝 PEG1500N 的反应机理示意图

Fig.2 Scheme for the fabrication procedure of PEG-grafted MWNTs through EDC/NHS

## 2.2 红外表征与拉曼分析

图 3A 为酰氯化法接枝反应 4 d 后的红外图谱。从图谱上可以看到  $1079\text{ cm}^{-1}$  处 PEG1500N 的醚键 C-O 的伸缩振动峰非常明显;  $1631\text{ cm}^{-1}$  处也有较强的吸收峰, 为酰胺键的特征峰;  $803\text{ cm}^{-1}$  与  $946\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为酰氯的伸缩振动峰; 酸化处理的 MWNTs 和 PEG-MWNTs 在  $1578\text{ cm}^{-1}$  都有较强的吸收峰, 对应于 MWNTs 上的 C=C 伸缩振动峰; 而  $1710\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰对应于 PEG-MWNTs 羧基中的 C=O 特征峰。这些位置的出峰说明了经过 4 d 的反应时间, PEG1500N 被接枝到了 MWNTs 上。

图 3B 是酸化 MWNTs 通过 EDC/NHS 缩合法接枝 PEG1500N 的红外光谱, 可以看出反应 1 d 后, 产物在  $1630\text{ cm}^{-1}$  处已经有较强的吸收峰出现, 为酰胺键的特征峰,  $1081\text{ cm}^{-1}$  处的 PEG1500N 醚键 C-O 的伸缩振动峰也非常明显。这些位置的出峰说明在 EDC/NHS 缩合法的条件下反应 1 d 后, PEG1500N 经过化学键方式被修饰到了碳纳米管上。

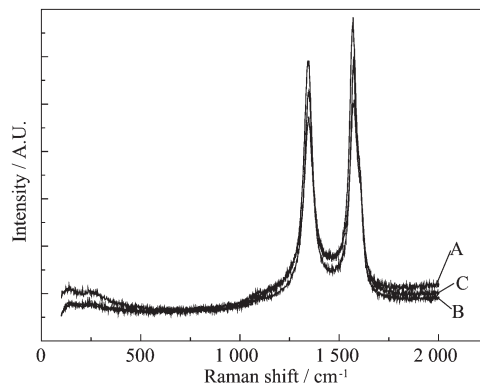


A: acylchloride -amidation reaction for 4 d; B: EDC/NHS ctivated amidation reaction for 1 d

图 3 接枝 PEG1500N 后 PEG-MWNTs 的红外图谱

Fig.3 FTIR spectra of PEG-MWNTs

图 4 为酸化 MWNTs 与 PEG-MWNTs 拉曼光谱, 从图谱中可以看出有 2 个显著的峰  $1570\text{ cm}^{-1}$  和  $1340\text{ cm}^{-1}$ , 前者是 G 峰, 对应于 C 原子的  $sp^2$  杂化以及碳纳米管上的石墨结构; 后者为 D 峰, 对应于 C 原子的  $sp^3$  杂化以及碳纳米管管壁的无序结构或者缺陷。同时 G 峰与 D 峰强度的比值也反映了碳纳米管管状结构的损坏程度<sup>[22-24]</sup>。从图中可以得出酸化 MWNTs  $I_G/I_D=1.15$ , 说明碳纳米管管壁上 C 的  $sp^3$  杂化结构增加, 缺陷较多, 反应位点多, 有利



A: oxidated MWNTs; B: EDC/NHS activated amidation reaction for 1 d; C: acylchloride -amidation reaction for 4 d

图 4 接枝 PEG1500N 后 PEG-MWNTs 的拉曼光谱图

Fig.4 Raman spectra of PEG-MWNTs

于进行共价化学修饰。通过酰氯法和 EDC/NHS 缩合法得到的 PEG-MWNTs 的  $I_G/I_D$  值与酸化 MWNTs 相差不大,说明化学修饰对管子的损伤比较小,没有增加更多的缺陷。

### 2.3 TEM 与 AFM 表征

图5 和图 6 分别是经过酰氯法或 EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 的 AFM 和 TEM 图像,从图中可以清楚地看到 PEG1500N 覆盖在 MWNTs 上,根据 AFM 测量,PEG-MWNTs 的直径大于 MWNTs,原始 MWNTs 直径在 20~30 nm,而 PEG-MWNTs 为直径在 20~60 nm 的不规则管状。通过酰氯法修饰时,PEG1500N 并非均匀一致的 MWNTs 外面包裹一层,更多的 PEG1500N 集结在 MWNTs 的拐弯处及端头。与酰氯法相比,EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-

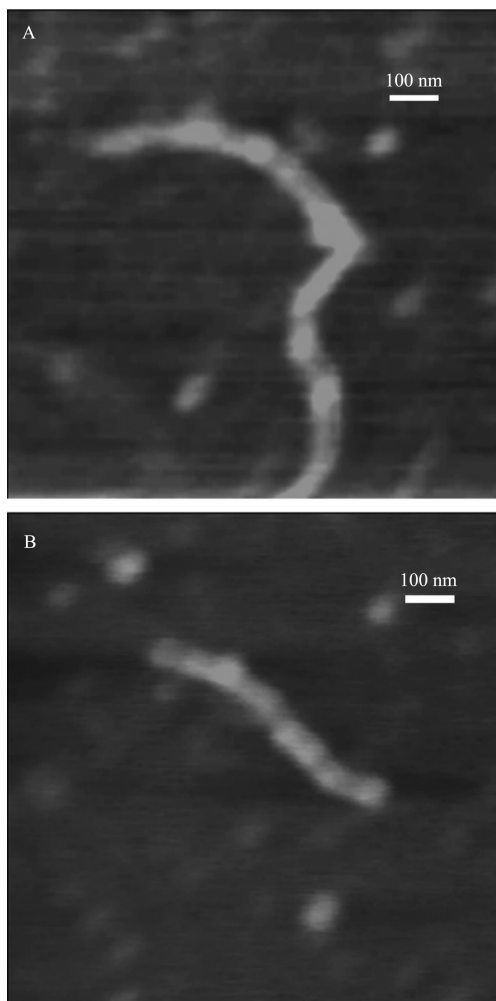


图 5 通过酰氯法(A)或 EDC/NHS 缩合法(B)合成的 PEG-MWNTs 的 AFM 照片

Fig.5 AFM images of PEG-MWNTs through acylchloride-amidation reaction (A) or EDC/NHS activated amidation reaction (B)

MWNTs 较为均匀地覆盖在 MWNTs 上。

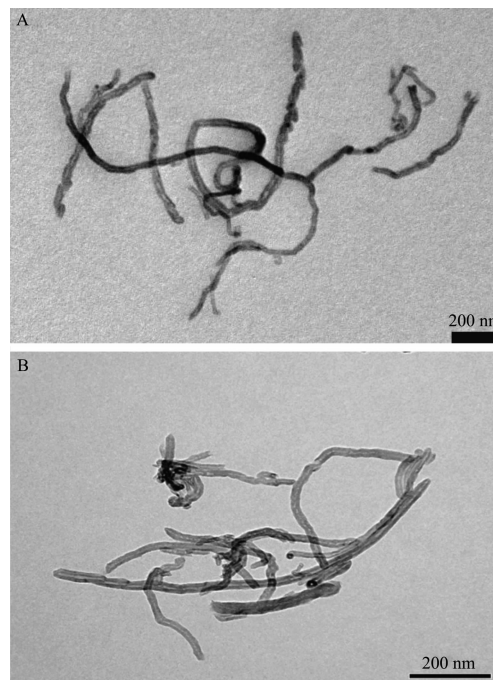


图 6 通过酰氯法(A)或 EDC/NHS 缩合法(B)合成的 PEG-MWNTs 的 TEM 照片

Fig.6 TEM images of PEG-MWNTs through acylchloride-amidation reaction (A) or EDC/NHS activated amidation reaction (B)

### 2.4 TGA-DTA-DSC 分析

为更正确的判断两种方法接枝率的不同,将两种方法得到的产物进行 TGA-DTA 分析。图 7 显示了原始 MWNTs,酰氯法或 EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs,以及 PEG1500N 的热重图的比较。

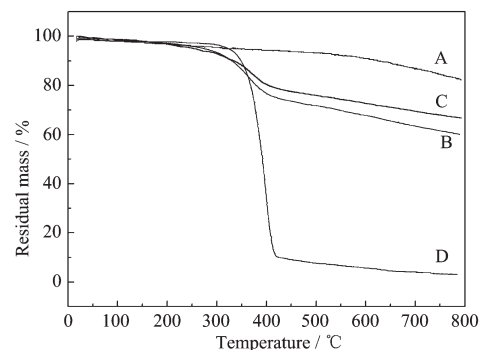


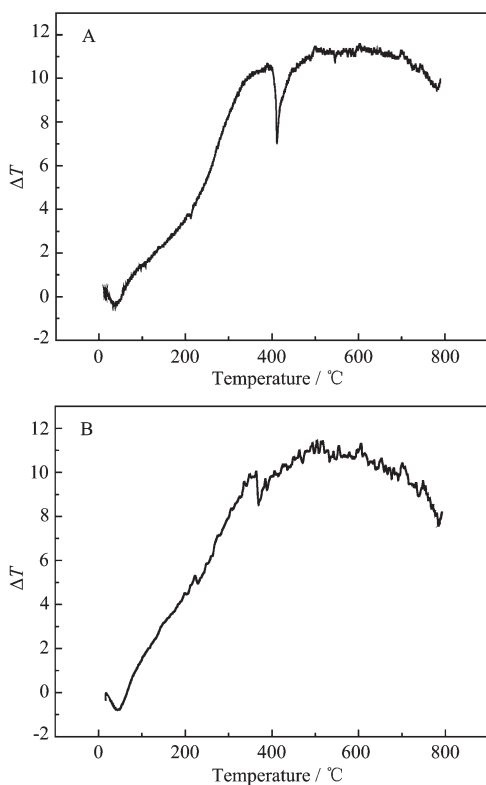
图 7 原始 MWNTs(A),EDC/NHS 缩合法合成 PEG-MWNTs(B),酰氯法合成 PEG-MWNTs(C),PEG1500N(D)的 TGA 曲线

Fig.7 TGA curves of pristine MWNTs(A), PEG-MWNTs through EDC/NHS activated amidation reaction (B), PEG-MWNTs through acylchloride-amidation reaction (C) and PEG1500N(D)

原始 MWNTs 热性能比较稳定(图 7A), 在 100 °C 到 550 °C 范围内显示较少的质量损失, 在 550 °C 到 800 °C 高温范围内才能观察到可见的缓慢降低。

对于纯 PEG1500N 聚合物(图 7D), 由于聚乙二醇有着良好的热性能, 所以在 100 °C 到 300 °C 范围内, PEG1500N 的质量没有发生明显变化, 曲线上出现 1 个平台。继续上升到 350 °C 左右, PEG1500N 开始分解, 表现在曲线迅速下降。

对于 EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 复合物(图 7B), 从 100 °C 到 300 °C 范围内的热稳定性很好, 热重曲线上表现为 1 个平台, 从 300 °C 到 420 °C 出现了一个明显的失重台阶, 复合物的质量迅速下降, 质量损失将近 25%, 相应的在 DTA 曲线上 405 °C 附近出现了 1 个尖锐的分解峰(图 8A), 高于 400 °C 部分的热重曲线的形状非常类似于原始碳纳米管在该温度段的曲线走向, 几乎呈平行状态, 而并非如相应 PEG1500N 聚合物般迅速降低至质量为零。这意味着在 400 °C 左右就已经基本完成了聚合物的分解。从图 6 中可以估算出 EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs, PEG1500N 在 MWNTs 上的接



A: EDC/NHS activated amidation reaction;  
B: acylchloride -amidation reaction

图 8 不同方法合成的 PEG-MWNTs 的 DTA 曲线  
Fig.8 DTA curves of PEG-MWNTs

枝率约为 33%。

对于酰氯化法合成的 PEG-MWNTs 复合物(图 7C), 在 300 °C 之前出现的失重, 可能对应的是碳管上部分未能反应掉的羧基, 同样, 该法合成的 PEG-MWNTs 在 300 °C 到 400 °C 也出现了 1 个失重台阶, 对应于 DTA 曲线上在 395 °C 附近出现了 1 个分解峰(图 8B), 但其峰形没有 NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 尖锐, 该法合成的 PEG-MWNTs 在此温度阶段内质量损失较少, 大概在 15% 左右, 说明此法 PEG1500N 在 MWNTs 上的接枝率约为 15%。

为了确定聚乙二醇是嫁接在 MWNTs 上, 还是被吸附在 MWNTs 上的, 进行了 DSC 分析。图 9 为 PEG1500N 和 PEG-MWNTs 升温过程的 DSC 分析曲线, 结果表明, PEG1500N 在 50 °C 到 60 °C 过程中发生了相转变, 由固态变成液态, 其相变焓为  $213 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。与纯 PEG1500N 不同的是, PEG-MWNTs 在 50 °C 到 60 °C 中没有看到吸热现象, 但在 214 °C 到 222 °C 也发生了相转变, 相变焓在  $7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 如果修饰产物是 PEG1500N 吸附在 MWNTs 上的, 其相变焓应为纯 PEG1500N 的相变焓与其百分含量的乘积, 根据 TGA 得到的接枝率可以算得:  $213 \times 25\% = 53.25 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。然而产物的相变焓为  $7 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , 两者差别很大, 说明, PEG1500N 的结晶性能受到很大的影响, PEG1500N 的链端是通过化学反应接枝固定在碳纳米管上, 因此, PEG1500N 链端附近的链节的位置就被限定下来, 无法自由地排列进入晶区, 使实际能够参与结晶的链节数目减少, 导致相变焓下降。相转变温度也发生了显著的变化, 从原来的 50 °C 到 60 °C 上升到 214 °C 到 222 °C, 相转变温度上升了 160 °C 左右, 这也说明了 PEG1500N 与 MWNTs 之间产生了强的化学键的连接, 聚合物分子链的活动受到约束, 使得 PEG1500N 的相转变温度升高。

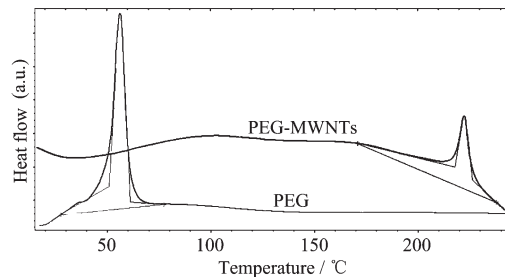


图 9 纯 PEG1500N 和 EDC/NHS 缩合法的 PEG-MWNTs 的 DSC 曲线

Fig.9 DSC curve of PEG1500N and PEG-MWNTs by EDC/NHS activated amidation reaction

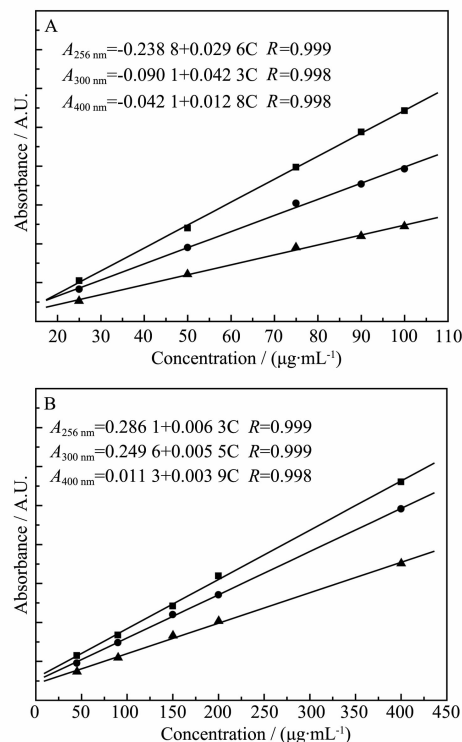
## 2.5 紫外吸收光谱分析

图 10A 分别为浓度为  $25 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $75 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $90 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $100 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  酰氯化法合成的 PEG-MWNTs 在波长为 256 nm, 300 nm, 400 nm 处溶液吸收强度-浓度曲线。试样溶液经 30 min 超声分散并静置 60 min 处理得到, 测量温度为 20 °C。由该曲线轨迹描述可以看出, 在溶液浓度 25~100  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  范围内吸收强度几乎随溶液浓度的增加而线性增加, 这反映了 PEG1500N 修饰碳纳米管浓度与光谱吸收强度的线性对应关系, 表明在此浓度范围内 PEG-MWNTs 完全溶解并且独立分散。由标准曲线法测得该方法制得的 PEG-MWNTs 溶解度为  $1.19 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

图 10B 分别为浓度为  $45 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $90 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $150 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $200 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ,  $400 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  EDC/NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 在波长为 256 nm, 300 nm, 400 nm 处溶液吸收强度-浓度曲线。样品经 30 min 超声分散并静置 60 min 处理得到, 测量温度为 20 °C。由图中可以看出, 与酰氯化法合成的 PEG-MWNTs 一样, NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 水溶液在溶液浓度范围 45~450  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  内吸收强度也随着溶液浓度的增加而线性增加, 表明 NHS 缩合法合成的 PEG-MWNTs 同样具备良好的溶解性并且独立分散。由标准曲线法测得该方法制得的 PEG-MWNTs 溶解度可达到  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  以上。

酰氯化法和 NHS 缩合法都可以得到溶解性良

好的 PEG-MWNTs, 但通过 TGA、FTIR 比较, NHS 缩合法与酰氯化法相比, 所需反应时间短, 接枝率高, 溶解性也更好, 如表 1 所示。



A: acylchloride-amidation reaction; B: EDC/NHS activated amidation reaction

图10 PEG-MWNTs 的浓度标准曲线

Fig.10 Standard calibration curves of UV-Vis absorbance versus concentration of PEG-MWNTs

表 1 不同方法接枝 PEG1500N 的接枝结果比较

Table 1 Results of MWNTs Functionalization with PEG1500N by Different Methods

Different Methods	Reaction time / d	Grafted rate / %	Solubility / ( $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )
Acylchloride-amidation reaction	4	15	1.19
EDC/NHS activated amidation reaction	1	33	2.13

## 3 结 论

我们成功采用两种不同的方法, 即酰氯化法和 EDC/NHS 缩合法, 制备了水溶性的 PEG-MWNTs, 用 FTIR, Raman, TEM, AFM, DSC 等手段表征产物, 发现 PEG1500N 是通过化学键以包裹的形式附着在碳纳米管上。用热重分析比较了不同方法的接枝效果, 发现与酰氯化法相比, NHS 缩合法提高了碳管上羧基的利用率, 接枝率大大提高, 并且反应效率也显著提高, 溶解度由  $1.19 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  提高到  $2 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  以上。

## 参考文献:

- [1] Iijima S. *Nature*, **1991**,**354**:56~58
- [2] Odom T W, Odom T W, Kin Philip, et al. *Nature*, **1998**,**391**: 62~64
- [3] Xu D S, Guo G L, Gui L L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **1999**, **75**:481~483
- [4] Propov V N, *Mater. Sci. Eng. R.*, **2004**,**43**:61~102
- [5] de Pablo P J, Martinez M T, Colchero J, et al. *Mat. Sci. Eng. C.*, **2001**,**15**:149~151
- [6] DeHeer W A, Chatelain A, Ugarte D. *Science*, **1995**,**270**: 1179~1180

- [7] Dresselhaus M S, Dresselhaus G, Vouris P H. *Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications*. New York: Springer Publishing, **2001**
- [8] Dai H, Hafner J H, Rinzler A G, et al. *Nature*, **1996**,**384**: 147~150
- [9] Lin Y, Taylor S, Li H P, et al. *J. Mater. Chem.*, **2004**,**14**:527~541
- [10] Dai H J. *Surf. Sci.*, **2002**,**500**:218~241
- [11] Pantarotto D, Partidos C D, Graff R, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**,**125**:6160~6164
- [12] Burghard M, Balasbramanian K. *Small*, **2005**,**1**:180~192
- [13] Tasis D, Tagmatarchis N, Bianco A, et al. *Chem. Rev.*, **2006**,**106**:1105~1136
- [14] Kuzmany H, Kukovecz A, Holzweber M, et al. *Synth. Met.*, **2004**,**141**:113~122
- [15] Vermette P, Meagher L. *Colloids Surf. B*, **2003**,**28**:153
- [16] Huang W J, Fernando S, Allard L F, et al. *Nano. Lett.*, **2003**, **3**:565~568
- [17] Zhao B, Hv H, Yu A P, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**,**127**: 8197~8203
- [18] Jung D H, Ko Y K, Jung H T, et al. *Mat. Sci. Eng. C.*, **2004**, **24**:117~121
- [19] Menna E, Scorrano G, Maggini M, et al. *Arkivoc(Xii)*, **2003**: 64~73
- [20] Chen R J, Zhang Y, Wang D, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**,**123**:3838~3839
- [21] Chen J, Hamon M A, Hu H, et al. *Science*, **1998**,**282**:95
- [22] Hong C Y, You Y Z, Pan C Y. *Polymer*, **2006**,**47**:4300~4309
- [23] Hayden H, Cunko Y K, Perova T S. *Chemical Physics Letters*, **2007**,**435**:84~89
- [24] Antunes E F, Lobo A O, Corat E J, et al. *Carbon*, **2007**,**45**: 913~921