

刺激响应纳米碳杂化材料

殷鸿尧, 苏 鑫, 冯玉军*

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要:碳纳米管和石墨烯是碳纳米材料的典型代表, 其纳米尺度赋予了其优异的光、电、热以及机械性能。然而, 这些碳纳米材料间存在较强的范德华力, 导致其溶解性差, 后续加工处理困难。为提高碳纳米材料的溶解性, 通常利用聚合物或其它小分子物质对其进行修饰。而利用刺激响应性聚合物或化合物功能化碳纳米材料, 不仅可以提高其溶解性, 还可以赋予其环境刺激响应功能。本文主要综述了近年来利用温度、pH、光以及 CO₂ 响应聚合物或小分子化合物对碳纳米管和石墨烯进行共价键、非共价键修饰并赋予其环境刺激响应特性的方法、功能和相关应用, 展望了修饰得到的纳米碳杂化材料的应用前景及下一步发展方向。

关键词:碳纳米材料; 刺激响应; 表面修饰; 智能性能

引言

碳纳米材料是指由碳元素组成的分散相尺度至少有一维小于 100nm 的材料^[1]。按空间维度的尺寸大小可分为零维、一维和二维三类碳纳米材料(如图 1 所示)^[2,3], 其中零维碳纳米材料是指三个维度均在纳米范围的碳材料, 例如富勒烯、洋葱碳及纳米金刚石等; 一维碳纳米材料是指有两个维度均在纳米范围的碳材料, 其典型代表是碳纳米纤维和碳纳米管; 二维纳米碳材料是指仅有一维处于纳米尺度范围内的碳材料, 例如石墨烯和碳纳米片(带)等。由于纳米效应赋予了这些材料优异的热学、电磁学、机械学及光学性能, 因此碳纳米材料近年来受到了极大的关注^[4,5]。

由于碳纳米材料普遍具有较大的共轭结构, 极易聚集在一起, 溶解性差, 导致其加工和应用都很困难, 因此, 通常需要利用聚合物或小分子化合物对其修饰或功能化, 提高其溶解性或赋予其新的功能^[6,7]。本文着重综述了近年来利用聚合物或小分子化合物对碳纳米管和石墨烯进行修饰并赋予其环境刺激响应特性的方法、功能和应用。

1 聚合物修饰碳纳米材料的方法

团聚的碳纳米材料的化学稳定性高, 其表面呈惰性状态, 与其它介质的相互作用较弱, 导致其难溶于水及有机溶剂。通过化学或物理方法在碳纳米管表面或石墨烯片层上引入其它基团或物质, 对其进行修饰, 利用空间位阻或电荷排斥作用阻止其聚集, 可以达到提高其在溶剂中分散的目的。

常见的修饰方法可分为共价键和非共价键两种。前者是指通过共价键的方式将外界物质“嫁接”到碳纳米材料表面, 利用空间位阻或离子间的电荷排斥作用迫使其分散开^[6~9]。这种方法得到的分散液通常具有较高的浓度和较好的稳定性, 但共价键连接也会破坏碳纳米材料本身结构, 降低其导热、导电等性能。

非共价键修饰是指通过 $\pi\pi$ 相互作用、离子键以及氢键等作用将外界物质吸附到碳纳米材料表面, 进而阻止其聚集^[6,7,10]。这种方法不会破坏碳纳米材料本身的结构, 因此不会对材料性能造成明显的影

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.10.011

收稿: 2017-07-30; 修回: 2017-08-13;

基金项目: 国家自然科学基金(21273223), 四川省杰出青年基金(2010JQ0029);

作者简介: 殷鸿尧(1986—), 男, 四川大学助理研究员, 主要从事智能聚合物材料的研究;

* 通讯联系人: 冯玉军, 四川大学研究员, 主要从事智能软物质材料的研究。E-mail: yjfeng@scu.edu.cn.

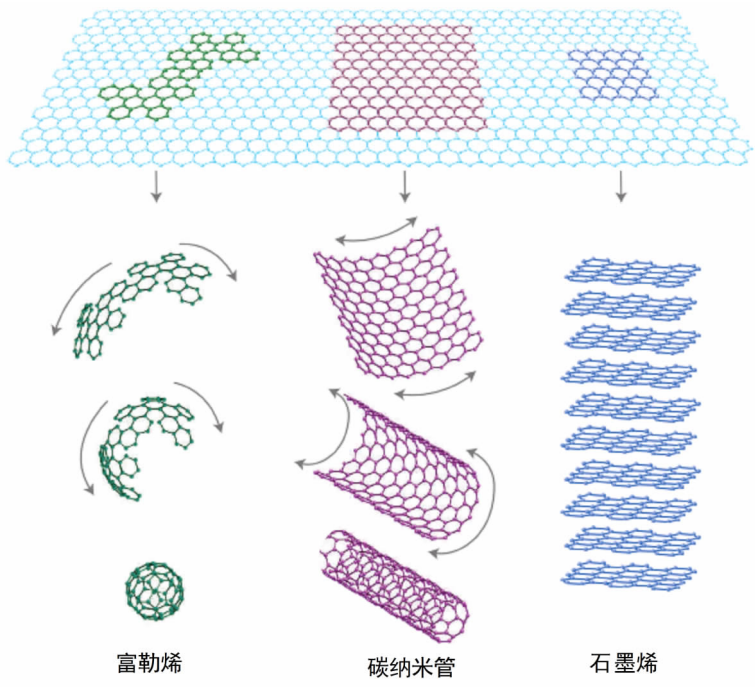


图 1 不同类型的碳纳米材料^[3]

Figure 1 Different kinds of carbon-based nanomaterials^[3]

响,但分散液的稳定性较差,碳纳米材料的浓度也较低^[11,12]。

2 刺激响应性纳米碳杂化材料

刺激响应材料(stimuli-responsive materials)是一类在环境因素刺激下,自身的某些物理或化学性质会发生相应变化的材料^[13,14]。环境刺激因素主要有光、温度、pH、离子及离子强度、电场、磁场、应力和一些化学物质等。当这些刺激因子发生变化时,材料自身结构(形状、形貌等)和性质(如相态、表面能、电荷分布、反应速率、溶解度、透光度或者表面润湿性等)随之会发生变化。由于刺激响应材料的智能性质,近年来获得了极大的关注^[15~17]。

利用刺激响应聚合物分散碳纳米材料,不仅可以提高碳纳米材料在溶剂中的分散性,便于后续加工和处理,而且还可以赋予材料新的功能^[7],例如,可控分散-聚集、相转移等。以下按照不同类型的刺激响应方式分类概述。

2.1 温度响应型纳米碳杂化材料

温度刺激响应碳纳米材料是指碳纳米材料的相关性能具有温敏性,通常是指利用温敏聚合物所修饰的碳纳米材料。*N*-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)是典型的温度响应单体,其聚合物具有低临界溶解温度(LCST)。当温度 $T < LCST$ 时,PNIPAM 表现出良好的亲水性,能够充分溶解在水中;当 $T > LCST$ 时,则转变为疏水性,溶解性变差,甚至发生相分离。因此,PNIPAM 常被用于修饰碳纳米材料赋予其温度响应特性^[18~21]。

Davis 等^[22]通过可逆加成-断裂链转移聚合方法(RAFT)率先制备了末端含有苄基的 PNIPAM 石墨烯分散剂(如图 2A 所示)。由于苄基较大的共轭结构可以与石墨烯片层发生 $\pi\pi$ 相互作用,导致整个聚合物分子一端吸附在石墨烯表面,另一端呈伸展状态溶解在水中并产生空间位阻作用,导致石墨烯稳定地分散在水中。原子力显微镜(AFM)观察表明,未被修饰的石墨烯片层厚度约为 1.4nm,而修饰后其厚度增加到 5nm 左右(如图 2B 所示)。热失重分析(TGA)也证实聚合物被成功地修饰在石墨烯表面(如图

2C 所示)。

PNIPAM 的温度敏感性赋予了石墨烯杂化物可控的分散-聚集行为。如图 2D 所示,当 $T < 24^{\circ}\text{C}$ 时,PNIPAM 很好地溶解在水中,石墨烯也均匀地分散在水中;而升温到 24°C 以上后,PNIPAM 溶解性变差,从溶液中析出,导致石墨烯快速地聚集在一起;再降温到 24°C 以下,聚集的石墨烯又分散在水中,并且该过程可多次重复。

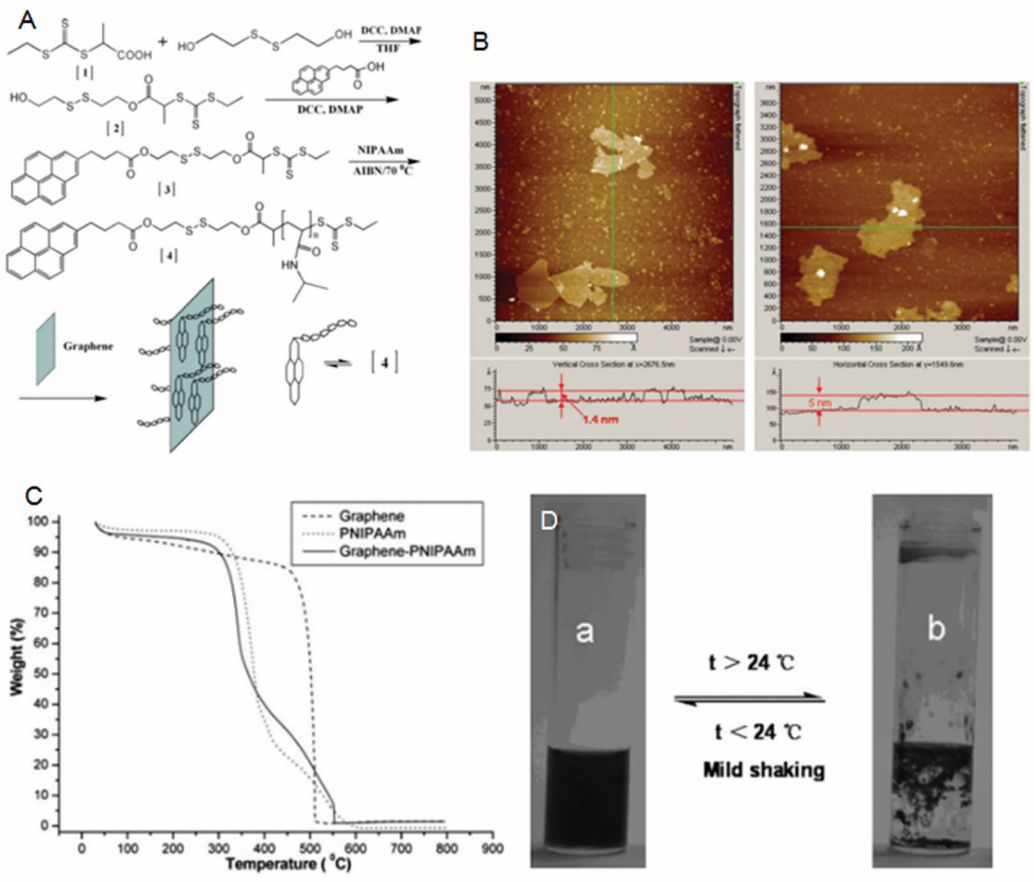


图 2 基于含芘基的 PNIPAM 修饰的温敏型石墨烯杂化物^[22]

(A) 聚合物合成路线及其与石墨烯相互作用示意图; (B) PNIPAM 修饰石墨烯前后的 AFM 照片; (C) 石墨烯、PNIPAM 以及 PNIPAM/石墨烯杂化物的 TGA 曲线; (D) PNIPAM/石墨烯杂化物在水中的温度响应照片。

Figure 2 Thermal-responsive graphene modified with pyrene-terminated PNIPAM^[22]

(A) A schematic depicting the synthesis of pyrene-terminated PNIPAM and the subsequent attachment of the polymer onto graphene; (B) AFM images of graphene before (left) and after (right) modification with pyrene-functional PNIPAM; (C) TGA curves of graphene, PNIPAM, and graphene/PNIPAM hybrids; (D) Thermal turbidity testing of the graphene/PNIPAM hybrids in H_2O .

Lü 等^[23] 利用 NIPAM、8-羟基喹啉衍生物(MQ)和甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)单体,通过 RAFT 方法在氧化石墨烯(GO)的表面制备了温敏型的嵌段聚合物刷 PNIPAM-*b*-P(MQ-*co*-GMA) (如图 3 所示)。该聚合物刷上的 8-羟基喹啉可与 Al^{3+} 按 3:1 比例形成具有绿色荧光功能($\text{Ex} = 524\text{nm}$)的配合物 Alq_3 。他们发现,当 $T < 32^{\circ}\text{C}$ 时,随着温度降低,荧光强度增加。这是由于在低温环境下 PNIPAM 呈伸展状态,温度越低,PNIPAM 越伸展, Alq_3 与 GO 的距离就越远,二者间发生的荧光共振能量转移就越小。当 $T > 32^{\circ}\text{C}$ 后,PNIPAM 由亲水性转变为疏水性,开始逐渐收缩,导致 Alq_3 与 GO 的距离就越近,二者间的荧光共振能量转移就越多,因此荧光强度急剧下降。该体系的荧光强度可通过温度控制实现多次

可逆循环(见图 3D)。此外, Alq_3 的荧光强度对 2,4,6-三硝基苯酚(TNP)也具有响应性,因此这种氧化石墨烯聚合物刷可用于温度变化和 2,4,6-三硝基苯酚的检测。

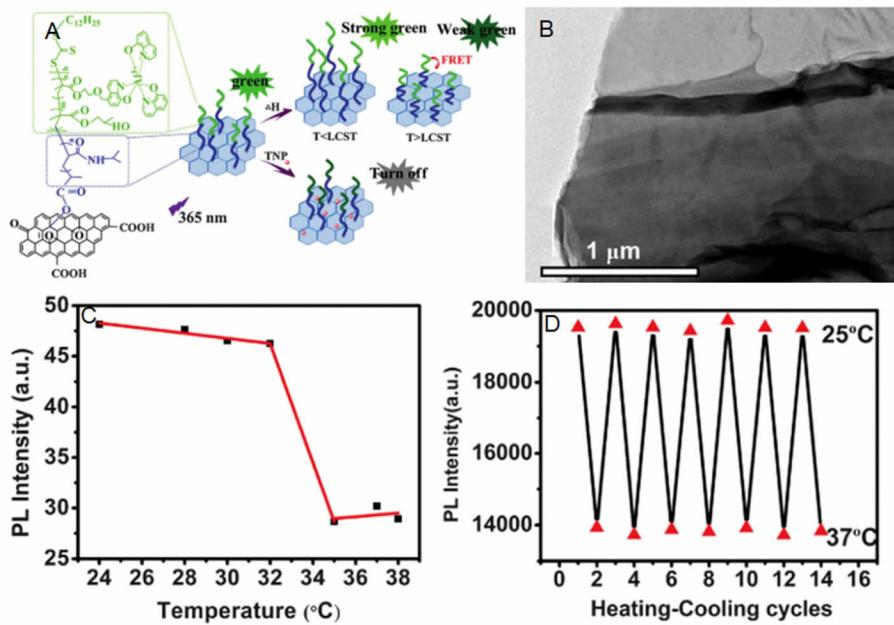


图 3 具有荧光功能的含 8-羟基喹啉铝(Alq_3)的温敏型聚合物/氧化石墨烯杂化物^[23]

(A)氧化石墨烯杂化物荧光对温度和 TNP 响应的示意图;(B)氧化石墨烯杂化物的 TEM 照片;(C)氧化石墨烯杂化物在 524nm 处荧光强度与温度的关系;(D)氧化石墨烯杂化物在 LCST 前后的温度与对应荧光强度的多个循环。

Figure 3 Temperature-sensitive block copolymer brush-GO hybrid with fluorescence^[23]

(A) Schematic illustration of selective fluorescence detection of TNP and the thermal response of the Alq_3 -containing block copolymer brush-GO hybrid; (B) TEM image of the hybrid; (C) Changes in PL intensity at 524 nm as a function of temperature for the hybrid, (D) and the corresponding cycles of heating-cooling at above and below the LCST of the hybrid.

随后,同一小组^[24]又制备了具有热响应功能的氧化还原石墨烯催化剂(如图 4 所示)。他们首先通过一步法制备了氧化铁石墨烯复合物($\text{rGO}@ \text{Fe}_3\text{O}_4$),然后在复合物表面引入一层聚多巴胺,并通过迈克尔加成反应将热响应聚合物 $\text{P}(\text{NIPAM-co-ETMA})$ (见图 4A)嫁接在复合物表面,最后再利用 Au 修饰得到最终的纳米复合物 $\text{Au NPs}@ \text{GFDP}$ (见图 4B)。该纳米复合物对 4-硝基苯酚($p\text{-NP}$)显示出高效的催化性能,并且可以通过温度控制其催化速率。

如图 4C 和 4D 所示,当温度低于 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, $\text{Au NPs}@ \text{GFDP}$ 对 $p\text{-NP}$ 的催化速率随温度增加而增加;而温度高于 30 $^{\circ}\text{C}$ 后,催化速率却随温度增加而急剧降低,并趋于稳定。作者认为,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 前,体系中的 PNIPAM 处于伸展状态,不会影响到 4-硝基苯酚与 Au 纳米颗粒表面的接触。此时,增加温度会加速分子运动,导致催化速率增加。而在 30 $^{\circ}\text{C}$ 以后,PNIPAM 疏水性增加,整个分子处于收缩状态,阻止了 4-硝基苯酚与 Au 纳米颗粒表面的接触,导致催化速率明显降低。温度高于 35 $^{\circ}\text{C}$ 后,PNIPAM 不再继续收缩,因此催化速率趋于稳定。

Mandal 等^[25]通过 RAFT 方法制备了含磷聚合物 $\text{P}[\text{VBTP}][\text{Cl}]$ (PIL,见图 5A),其水溶液同时对卤素离子和温度具有响应性(见图 5B)。卤素离子会与 PIL 中的含磷基团相互作用充当“交联剂”,促使聚合物链形成分子内或分子间的交联,导致溶液发生相分离。但升高温度会破坏这种交联作用,又会使浑浊的溶液变得澄清透明。

研究还发现,PIL 对多壁碳纳米管(MWCNTs)表现出较好的分散能力,并且赋予其双重刺激响应特

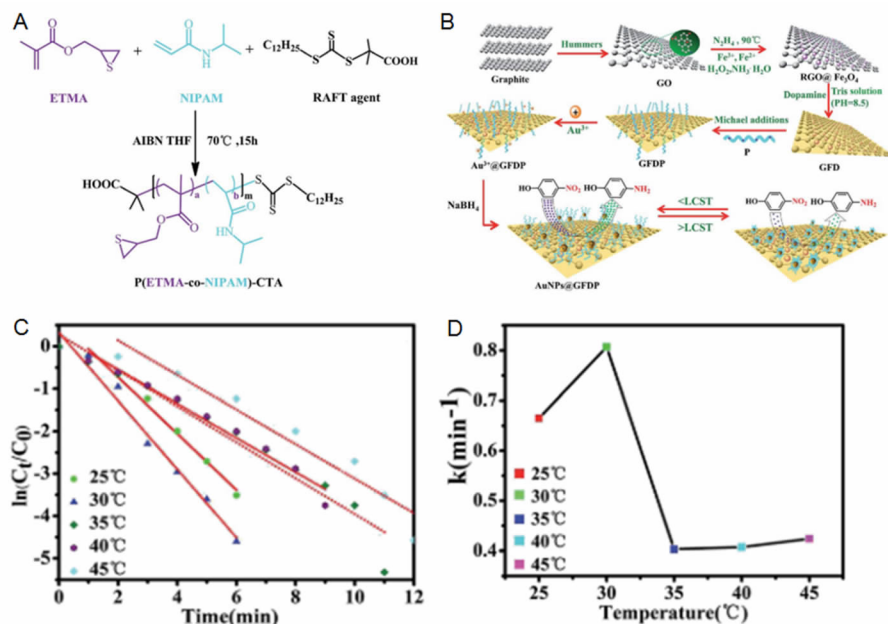


图 4 具有温度控制催化效率的聚合物/氧化还原石墨烯杂化物^[24]

(A)含链转移试剂(CTA)的温敏共聚物 P(NIPAM-co-ETMA)-CTA 的合成路线;(B)氧化还原石墨烯复合物催化剂 Au NPs@GFDP 的制备示意图;(C)Au NPs@GFDP 催化还原 4-硝基苯酚,不同温度下 4-硝基苯酚浓度与还原时间的关系;(D)4-硝基苯酚还原反应中表观反应速率与温度的关系。

Figure 4 Polymer/reduced graphene oxide hybrid with temperature controlled catalytic efficiency^[24]

(A) General scheme for the synthesis of the P(NIPAM-co-ETMA)-CTA copolymer; (B) Schematic illustration of the preparation and catalytic application of the Au NPs@GFDP catalyst; (C) *p*-NP concentration versus time (zero-order kinetics) plots of the *p*-NP reduction at different temperatures, and (D) the dependence of the apparent rate constant (*k*) on temperature.

性。如图 5C 的 TEM 照片所示, PIL 在碳纳米管的表面形成了一层厚约 10.7nm 的聚合物膜,导致碳纳米管可以在水溶液中稳定分散 72h。加入一定量的 NaCl 后,碳纳米管迅速聚集并沉淀在底部,而升温到 40°C 后,由于 PIL 中含磷基团与 Cl⁻ 的相互作用被破坏,又得到稳定分散的溶液,且该过程可重复多次(见图 5D)。

最近,作者课题组^[26]利用含苣基的引发剂,通过原子转移自由基聚合(ATRP)制备了两个分子量相当的四臂星型温敏聚合物 *p*-SPNIPAM 和线型温敏聚合物 *p*-PNIPAM,考察了聚合物拓扑结构对单臂碳纳米管(SWNTs)的分散能力及相应的刺激响应性(如图 6 所示)。研究发现,这两个聚合物都可以通过末端的苣基吸附在碳纳米管表面,明显提高碳纳米管在水中的分散性,且所制备的聚合物/碳纳米管杂化物在 25°C 时两个月内都不发生沉淀。但在聚合物浓度(0.83mM)相同时,碳纳米管在 *p*-SPNIPAM 溶液中的浓度达到 0.52mg·mL⁻¹,而在 *p*-PNIPAM 溶液中的浓度仅为 0.40mg·mL⁻¹,即四臂星型聚合物表现出更好的分散效果。

当分散液被置于温度高于聚合物 LCST 的温度(40°C)时,发现 SWNTs 团聚而沉降到容器的底部(见图 6A)。当再次冷却使温度降低到室温,在轻微的振荡下,聚集的 SWNTs 又能均匀地分散在水中。该循环过程进行三次以上,观察到的现象一致,说明通过温度的调节可以控制 SWNTs 的分散或聚集状态。TEM 观察表明,*p*-SPNIPAM/SWNTs 在 40°C 时,SWNTs 团聚为致密的、大直径的团聚管束(见图 6B),而 *p*-PNIPAM/SWNTs 则团聚为松散的、小直径的管束,并呈网状结构(见图 6C),说明 *p*-SPNIPAM 比 *p*-PNIPAM 更有利于吸附在 SWNTs 表面。

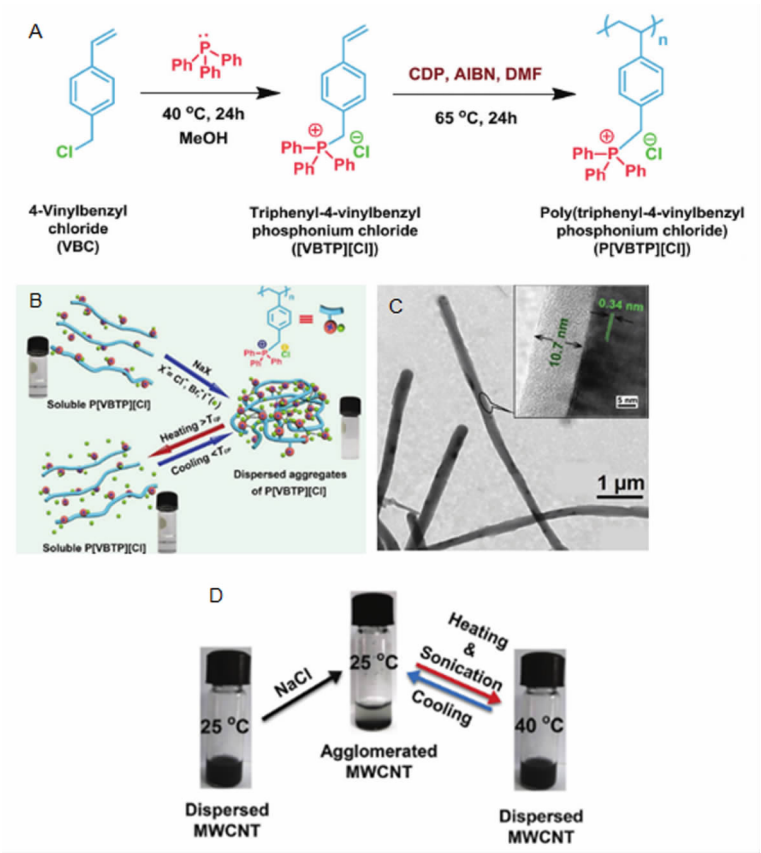


图 5 双重刺激响应 PIL/MWCNTs 杂化物^[25]

(A)[VBTP][Cl]单体及对应聚合物 PIL 的合成;(B)卤素离子及热诱导的 PIL 水溶液相分离示意图;
(C)水溶液中,PIL 缠绕在 MWCNTs 表面的 TEM 照片;(D)PIL/MWCNT 分散液的双重刺激响应的照片

Figure 5 Dual stimuli-responsive polymer PIL/MWCNT hybrids^[25]

(A) Synthesis of the [VBTP][Cl] monomer and corresponding polymer PIL; (B) Schematic representation of halide ion-induced soluble-insoluble and thermo-induced insoluble-soluble UCST-type phase transition of aqueous PIL solution; (C) TEM image of MWCNTs stabilized with PIL in water; (D) Photographs of dual responsiveness of PIL-stabilized MWCNT dispersion in water.

造成两种聚合物不同的分散能力和刺激响应行为的原因是 *p*-SPNIPAM 中的苄基受聚合物链空间位阻的影响较小,容易形成苄基缔合物,更有利于吸附在碳纳米管表面,而且 *p*-SPNIPAM 具有更小的流体力学体积,导致其对碳纳米管具有更高的分散能力(见图 6D)。当温度较高时,聚合物由伸展状变为塌缩状,聚合物之间的相互作用增加,导致 SWNTs 团聚。由于 *p*-SPNIPAM 容易被修饰到 SWNTs 表面上,溶液中的自由聚合物极少,再加上其流体力学体积较小,因此当温度高于其 LCST 时,SWNTs 发生团聚,形成致密的大直径管束。而对于 *p*-PNIPAM,因其与 SWNTs 的作用较弱,溶液中存在自由的聚合物,且其流体力学体积较大,因此当温度高于其 LCST 时,SWNTs 在团聚过程中受到较大的排斥作用,SWNTs 团聚为松散的小直径管束(见图 6E)。

此外,作者课题组^[27]还合成了五嵌段温敏共聚物 PNIPAM-F108-PNIPAM,发现 25℃时该聚合物可以缠绕在 SWNTs 表面,从而将其以单个或小束状的形式分散在水溶液中,并且稳定两个月不发生沉淀。当升温到 50℃时,聚合物由伸展状变为塌缩状,导致 SWNTs 发生明显的聚集,如图 7 所示。

2.2 pH 响应型纳米碳杂化材料

由 pH 响应性物质功能化的碳纳米材料往往会赋予杂化材料相应的 pH 刺激响应性^[-28~30]。Chen

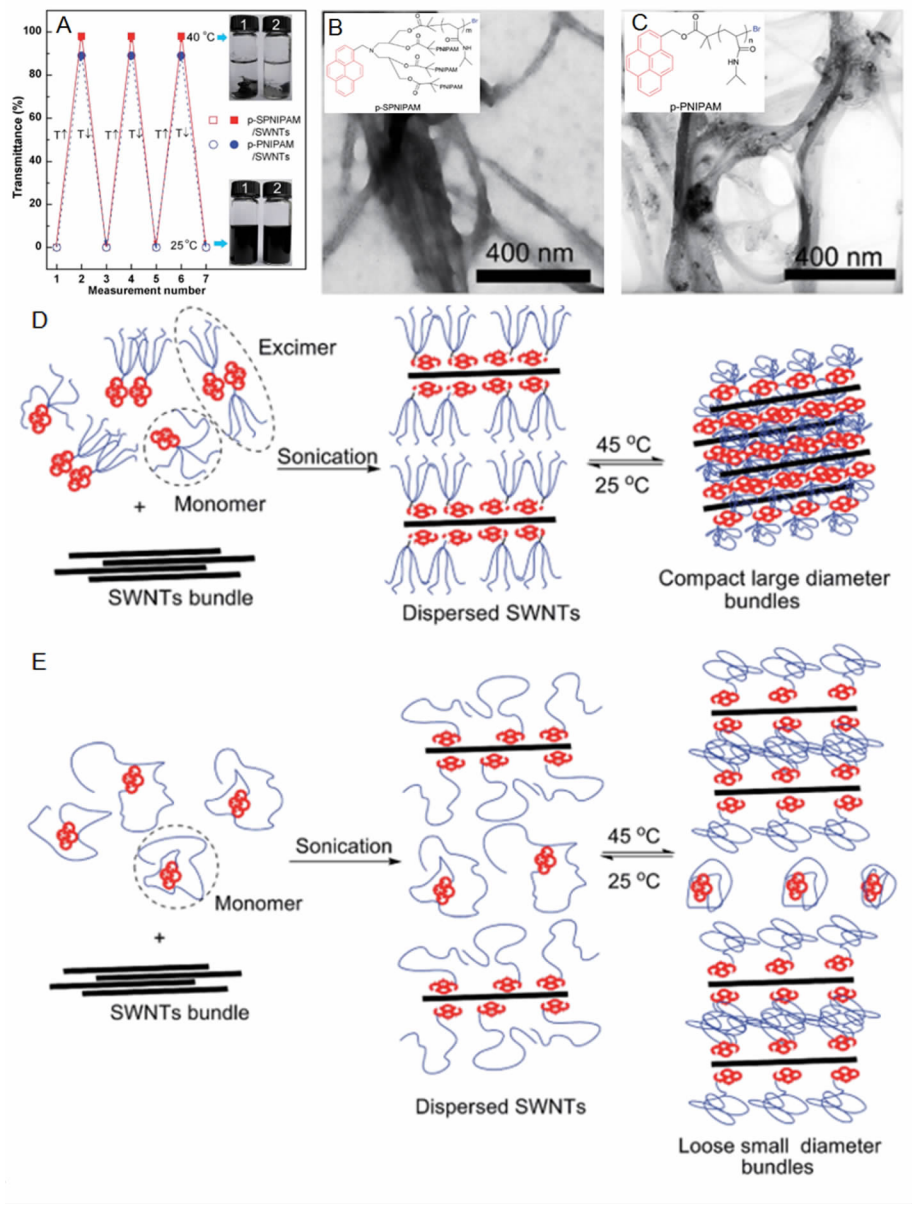


图 6 不同拓扑结构温敏聚合物分散单壁碳纳米管^[26]

(A)SWNTs 分散液在 600nm 处随温度循环升高和降低时透光率的变化图。插入图为 *p*-SPNIPAM/SWNTs 分散液(1)和 *p*-PNIPAM/SWNTs 分散液(2)在 40℃ 和 25℃ 的照片;(B)*p*-SPNIPAM/SWNTs 和(C)*p*-PNIPAM/SWNTs 在 40℃ 的 TEM 图;(D)星型聚合物 *p*-SPNIPAM 和(E)线型聚合物 *p*-PNIPAM 修饰 SWNTs 以及所形成的 SWNTs 杂化物的温度响应性机理示意图。

Figure 6 SWNTs stabilized by temperature-sensitive polymers with different structure^[26]

(A) Reversible change of the transmittance of SWNT dispersions at 600nm on alternate heating and cooling. The inset images of the (1) *p*-SPNIPAM/SWNT and (2) *p*-PNIPAM/SWNT hybrids dispersed in water refer to the corresponding situations. TEM images of (B) *p*-SPNIPAM/SWNT and (C) *p*-PNIPAM/SWNT hybrids in water at 40℃. Schematic illustration of the different dispersibility of SWNTs for (D) star-shaped *p*-SPNIPAM and (E) linear *p*-PNIPAM and their thermo-responsive behaviour in water.

等^[31]利用壳聚糖修饰氧化还原石墨烯(rGO)得到了 pH 响应性的石墨烯杂化物(如图 8 所示)。他们首先将氧化石墨烯加到壳聚糖水溶液中,由于氧化石墨烯有很多羧基,而壳聚糖分子链上含有很多氨基,因

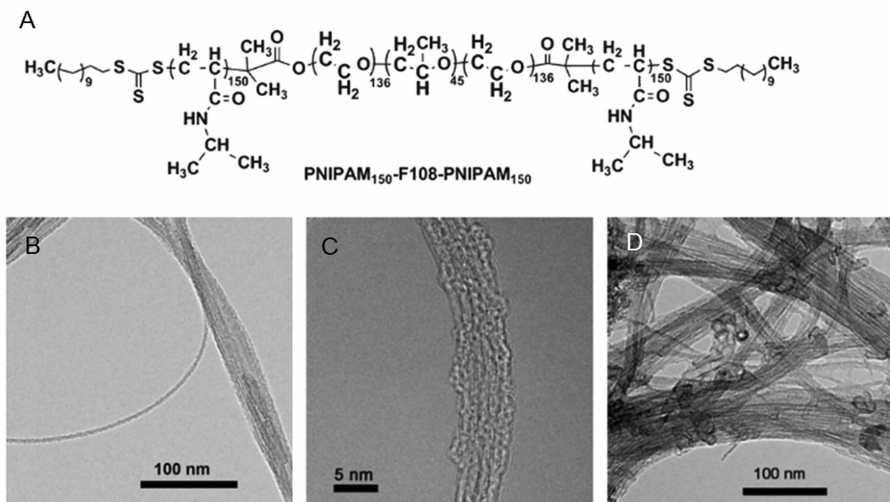


图 7 五嵌段温敏聚合物修饰的 SWNTs 杂化物^[27]

(A)五嵌段温敏聚合物 PNIPAM-F108-PNIPAM 的分子结构;(B)五嵌段聚合物/SWNTs 杂化物水溶液在 25℃ (B,C)和 50℃ (D)下的高分辨 TEM 照片。

Figure 7 SWNTs modified with pentablock thermo-responsive polymer^[27]

(A) The molecular structure of pentablock terpolymer (PNIPAM-F108-PNIPAM);
(B) HR-TEM images of pentablock/SWNTs hybrids in water at 25℃ (B, C) and 50℃.

此,二者一旦接触就会产生强烈的相互作用。加入水合肼对氧化石墨烯进行还原,在还原过程中,氧化石墨烯表面的含氧基团可能会与壳聚糖的氨基发生反应并形成共价键修饰到石墨烯表面。在酸性环境下,壳聚糖的氨基被质子化,分子链间产生排斥作用,因而能够使石墨烯保持稳定的分散状态。使用 0.1M 的 NaOH 溶液调整体系的 pH,发现随着 pH 升高,溶液透光性变得更好,即 rGO 发生了聚集并沉淀。分析表明,加入 NaOH 溶液前,体系的 Zeta 电位为 +33mV,因此聚合物分子间具有较大的排斥力;而加入 NaOH 溶液后,体系的 Zeta 电位变为 -9mV,分子间排斥力降低,导致 rGO 聚集。

Gao 等^[32]以溶菌酶(lysozyme)为分散剂制备了 pH 响应氧化还原石墨烯杂化物。溶菌酶分子链含有大量的烷烃和芳环结构,因此可通过疏水作用和 $\pi\pi$ 作用吸附在石墨烯的表面。相应的石墨烯分散液制备方法如图 9A 所示:首先以石墨为原料,利用 Hummers 方法得到氧化石墨烯,再加入溶菌酶,最后通过水合肼还原,即得到 pH 响应性的氧化还原石墨烯分散液。所制备的分散液中石墨烯的最大浓度达到 $0.22\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,且能够稳定存在六个月。AFM 分析表明,修饰后的石墨烯平均厚度仅为 1nm 左右。体系的 pH 值降低到 2.5~7.5 时,石墨烯会发生聚集并沉淀,而升高到 8.0~12.5 后,超过 80% 的石墨烯又会均匀地分散(见图 9B 和 9C)。

为了提高石墨烯杂化的生物相容性,拓展其在生物相关领域的应用,Das 等^[29]利用胆固醇与氨基酸或二肽合成了系列生物相容的 SWNTs 分散剂。这些分散剂表现出了比常规表面活性剂(例如十二烷基苯磺酸钠)更好的分散效果。更有趣的是,由于其末端含有羧酸基团,因此分散体系具有 pH 响应性。加入 HCl 降低体系 pH 值 4 h 后,SWNTs 几乎完全沉淀。再加入 NaOH 升高 pH 后,聚集的 SWNTs 又可以分散,并且可多次重复(见图 10A)。分析表明,pH 较低时,羧酸阴离子变为羧酸形式,分子间的排斥力较小,因而导致 SWNTs 聚集;而升高 pH 后,又变为羧酸阴离子,分子间排斥力较大,所以能够稳定分散 SWNTs(见图 10B)。

随后,Das 等^[33]又合成了类似的两亲性 SWNTs 分散剂,并将抗癌药阿霉素负载在 SWNTs 杂化材料上(如图 11 所示)。该 SWNTs 分散液能够在 pH 值为 6.0~6.5 的环境下缓慢聚集并释放出阿霉素。肿瘤细胞外部的 pH 值通常也在 6.0~6.5,因此负载有阿霉素的 SWNTs 杂化物表现出对肿瘤细胞

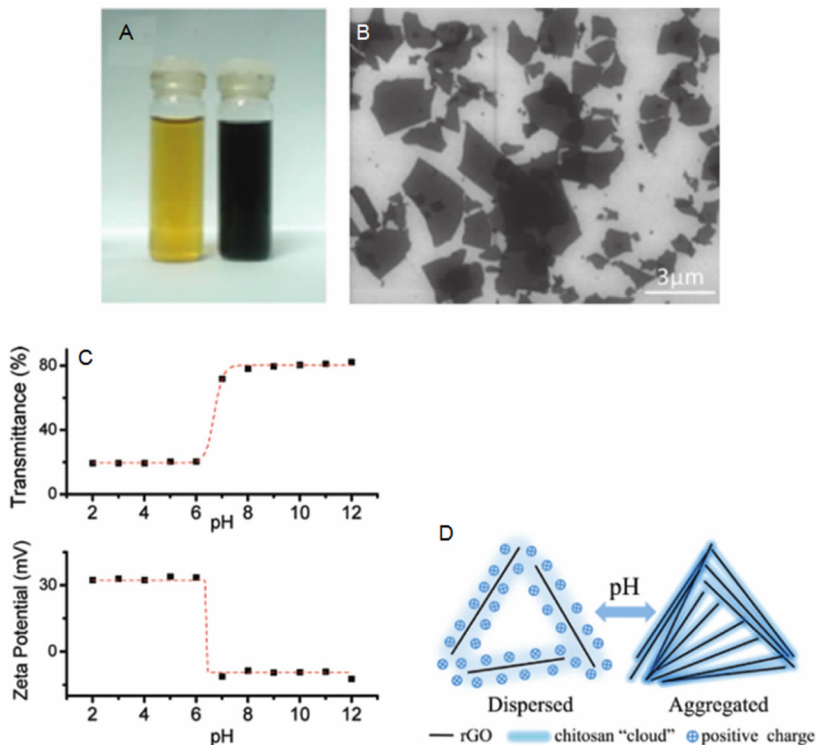


图 8 基于壳聚糖的 pH 响应型氧化还原石墨烯分散液^[31]

- (A) 还原前后壳聚糖/氧化石墨烯分散液的照片；(B) 壳聚糖/石墨烯杂化物的 SEM 照片；
(C) 壳聚糖/rGO 分散液的 pH 响应行为：透光率(上)和 Zeta 电位(下)在不同 pH 值下的变化；
(D) 壳聚糖/rGO 分散液的 pH 刺激响应示意图。

Figure 8 pH-responsive chitosan-mediated rGO dispersions^[31]

- (A) Photographs of the chitosan/GO suspension before (left) and after (right) reduction; (B) SEM image of the rGO obtained by reducing GO in the presence of chitosan; (C) pH-responsiveness of the rGO/chitosan suspension: transmittance (up) and ζ potential (down) of the supernatants of rGO/chitosan suspensions with different pH values; (D) Schematic illustration of the reversible changes of the chitosan/rGO in aqueous media with pH as a stimulus.

(Hela、HepG2) 高效的选择性作用。

2.3 光响应型纳米碳杂化材料

光响应聚合物的分子构型在不同波长的光照下会发生变化,进而造成碳纳米材料不同的分散状态或相关性能^[34~36]。Zhang 等^[34]在 2008 年率先制备了具有光响应特性的 SWNTs 分散液(如图 12 所示)。他们将 SWNTs 加入到含有三苯基甲烷末端基的聚乙二醇(PEG-MG)水溶液中并进行超声处理,聚集的 SWNTs 在超声作用下逐渐分散开,而 PEG-MG 则通过 MG 基团与碳纳米管形成 $\pi\pi$ 相互作用而吸附在 SWNTs 表面,阻止 SWNTs 团聚,最终得到稳定的分散液(见图 12A)。AFM 分析表明,几乎所有的 SWNTs 都相互分离。XPS 分析表明,SWNTs 在 PEG-MG/SWNTs 复合物中的质量比达到 56.9%,说明 PEG-MG 对 SWNTs 具有良好的分散效果。然而,对分散液进行 1h 紫外光照射后,分散液由灰色变为墨绿色,几小时后就在瓶底观察到了 SWNTs 沉淀。AFM 也观察到 SWNTs 聚集在一起。¹H NMR 分析显示,经紫外光照射后,MG 被质子化,不再与 SWNTs 产生 $\pi\pi$ 作用。作者认为,MG 被质子化后,亲水性明显增强,使聚合物分子更好地溶解在水中,导致其不再吸附在 SWNTs 表面,致使其聚集并产生沉淀。

随后,作者课题组^[37]基于环糊精与偶氮苯的光控制主-客体作用构筑了光响应型 SWNTs 杂化物(如图 13 所示)。首先制备了具有光响应性的主-客体(见图 13A):含偶氮苯基的聚乙二醇(AzoPEO)和含苕

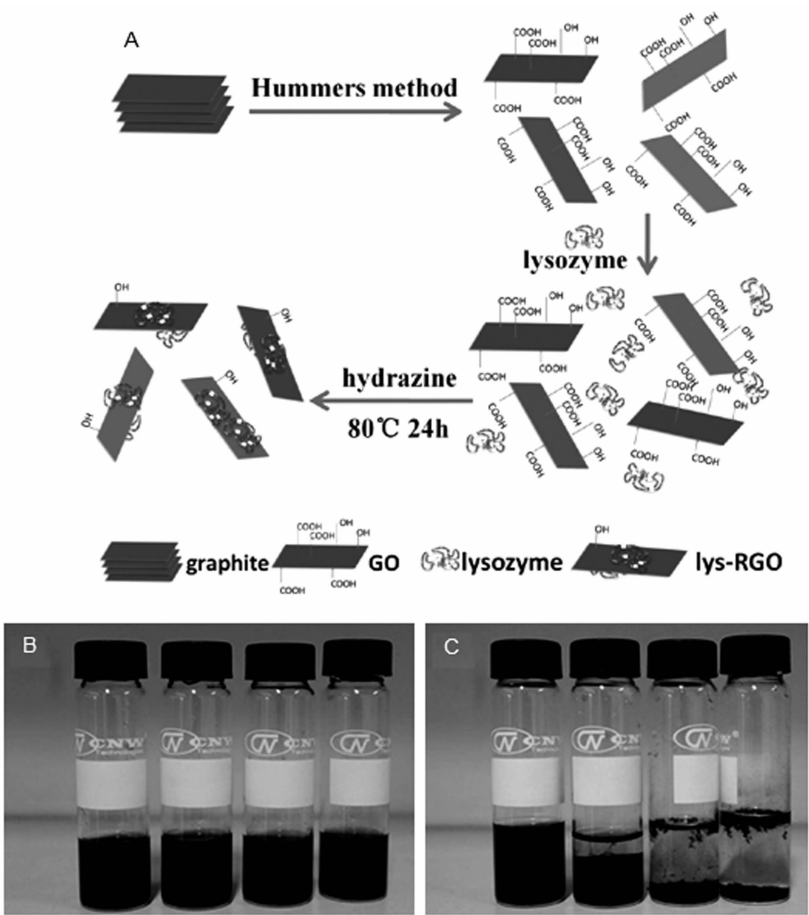


图 9 基于溶菌酶的 pH 刺激响应型氧化还原石墨烯^[32]

(A)通过原位还原方法制备 lys/RGO 分散液;(B)lys/RGO 分散液在 pH 为 12.10 时的照片;
(C)lys/RGO 分散液的 pH 值从左到右分别降低至 12.10、8.15、5.85 以及 4.11 两天的照片。

Figure 9 pH-Sensitive reduced graphene oxide solution using lysozyme^[32]

(A) Synthesis of lys-RGO solution by the in situ reduction method; (B) lys-RGO solutions with initial pH value at 12.10, and (C) 2 days after adjusting the pH value to 12.10, 8.15, 5.85 and 4.11, from left to right, respectively.

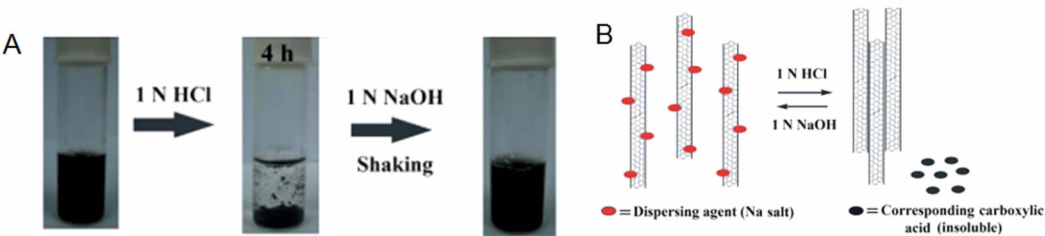


图 10 具有生物相容性的 pH 响应型两亲物/SWNTs 杂化物^[29]

(A)胆固醇肽化合物/SWNTs 分散液的 pH 响应照片;(B)胆固醇肽化合物/SWNTs 分散液的 pH 响应机理示意图。

Figure 10 pH-responsive reversible dispersion of biocompatible SWNTs/amphiphile hybrids^[29]

(A) Dispersion of SWNTs in aqueous solution of cholesterol based peptide carboxylates, precipitation and redispersion effects with HCl and NaOH, respectively; (B) Schematic representation of pH-responsive reversible dispersion/precipitation phenomena.

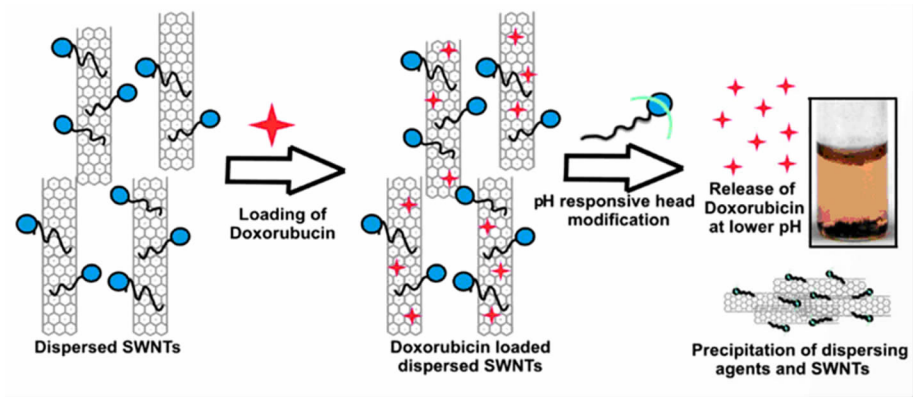


图 11 pH 响应型 SWCNTs 杂化物及其药物释放行为^[33]

Figure 11 Schematic representation of pH-responsive SWCNTs precipitation and drug release^[33]

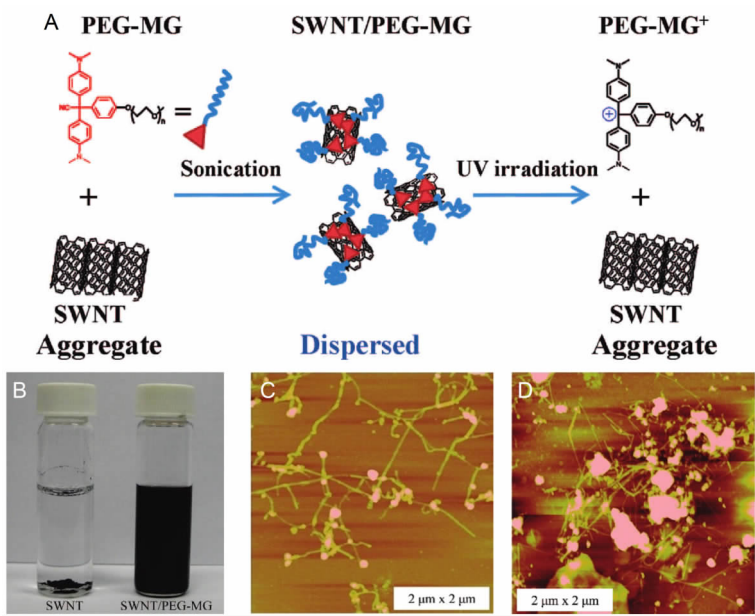


图 12 光控制的 SWNTs 水溶液^[34]

- (A) PEG-MG 修饰 SWNTs 得到稳定分散液及其 UV 照射诱导聚集示意图；(B) SWNTs 沉淀在水中(左)及其 SWNTs/PEG-MG 分散液(右)的照片；(C) SWNTs/PEG-MG 杂化物的 AFM 照片；(D) SWNTs/PEG-MG 杂化物分散液经过 UV 照射 1h 后的 AFM 照片。

Figure 12 Light-controlled SWCNTs dispersions in aqueous solution^[34]

(A) Schematic diagram of the dispersion of SWNTs by PEG-MG and their re-aggregation with UV Irradiation; (B) Photograph of aqueous solution of SWNTs (left) and SWNTs/PEG-MG complex (right); (C) AFM image of SWNTs/PEG-MG complex with a scan area of 2μm×2μm; (D) AFM image of SWNTs/PEG-MG after 1h of UV irradiation and the scan area is 2μm×2μm.

基的 β -环糊精(p -CD)。研究发现,只有当 AzoPEO 和 p -CD 同时修饰 SWNTs 时才会得到稳定的分散液(见图 13B)。然而,当分散液经过 UV 辐照 30min 后,发现 SWNTs 从溶液中沉淀出来而堆积于容器的底部(见图 13C 中的小图)。如果将有沉淀的分散液置于可见光(Vis)之下辐照 24h,然后超声 10min 后,发现 SWNTs 又可以分散在溶液中,形成均匀的分散液(见图 13C 中的小图)。在循环交替地使用 UV 和 Vis 辐照后,AzoPEO/ p -CD/SWNTs 能可逆地发生沉降或分散,循环三次以上依然有效,说明可以通过光照控制 SWNTs 的分散或团聚状态。

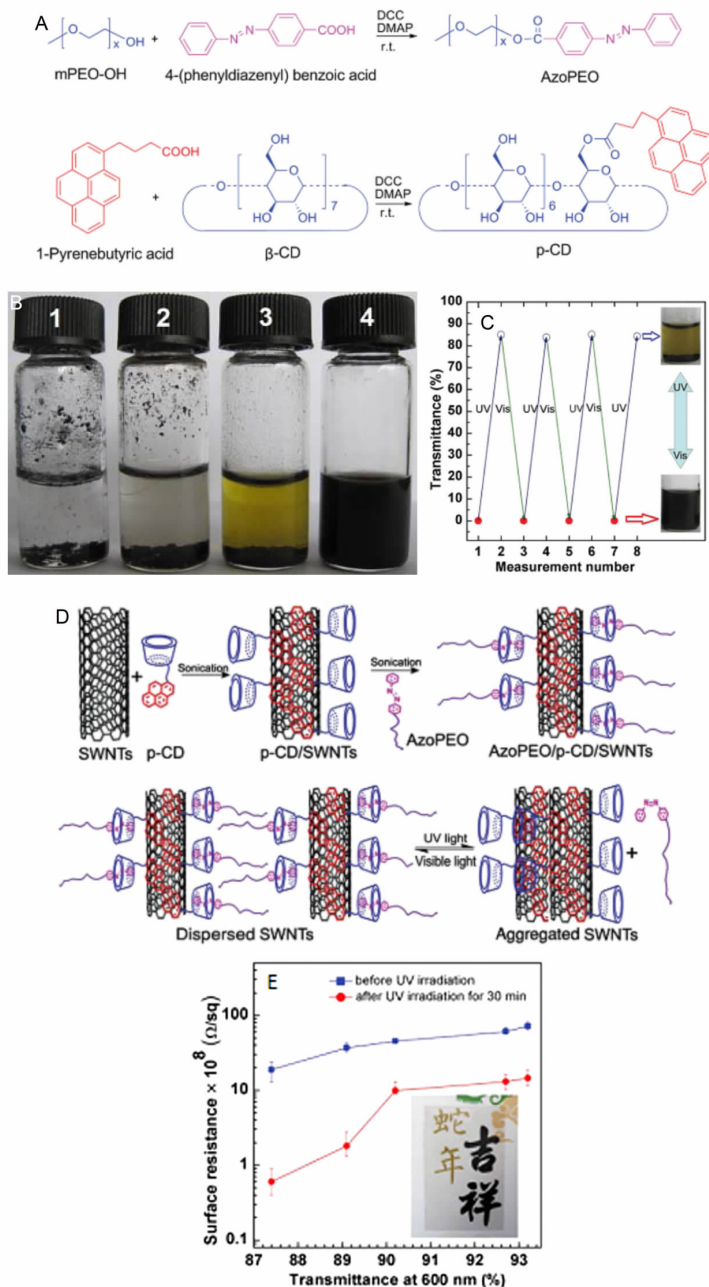


图 13 基于主-客体作用的光响应型聚合物修饰 SWNTs^[37]

(A) AzoPEO 和 *p*-CD 的合成路线; (B) SWNTs 和被修饰的 SWNTs 在水中分散静置两个月之后的照片: (1) 原始 SWNTs 在水中; (2) *p*-CD/SWNTs 分散水中; (3) AzoPEO/SWNTs 分散在水中; (4) AzoPEO/*p*-CD/SWNTs 分散在水中; (C) 分散液在 UV 和 Vis 交替辐照下在 600nm 处的透光率变化。插图为 AzoPEO/*p*-CD/SWNTs 在对应环境中的外观; (D) SWNTs 被 *p*-CD 和 AzoPEO 修饰的示意图(上), 以及修饰后的 SWNTs 对 UV 或 Vis 的响应性(下); (E) SWNTs 基的导电薄膜表面电阻随 600nm 波长光处的透光率变化曲线, 插图为 UV 辐照后薄膜的照片。

Figure 13 Light-switchable SWNTs based on host-guest chemistry^[37]

(A) The synthesis strategies for azobenzene-containing PEO (AzoPEO) and pyrene-labelled β -cyclodextrin (*p*-CD); (B) Appearances of SWNTs and SWNTs hybrids in water after two months of storage: (1) original SWNTs in H₂O; (2) *p*-CD/SWNT hybrids in H₂O; (3) AzoPEO/SWNT hybrids in H₂O; (4) AzoPEO/*p*-CD/SWNT hybrids in H₂O; (C) Reversible change of the transmittance of the dispersion at 600nm upon alternative UV and Vis irradiation. The inset images of the AzoPEO/*p*-CD/SWNTs hybrids dispersed in water refer to corresponding situations; (D) Schematic illustration of (up) SWNTs modified by *p*-CD and AzoPEO, and (down) its responses to the stimulus of UV or Vis; (E) Resistance versus transmittance at 600 nm before and after UV irradiation for SWNTs hybrids based transparent conducting films. The inset image is the film after treating with UV.

上述现象的机理在于:SWNTs 首先和 *p*-CD 中的萘基发生 $\pi\pi$ 作用,使 *p*-CD 修饰到 SWNTs 表面。然后,AzoPEO 中的 Azo 基团和 SWNTs 表面的 CD 基团发生主-客体相互作用,从而在 SWNTs 表面吸附一层聚合物,使 SWNTs 能够分散在水中(见图 13D)。AzoPEO/*p*-CD/SWNTs 的光响应性则归咎于 Azo 基团的光响应性以及它和 SWNTs 表面上的 CD 基团发生可逆的主-客体相互作用。如图 13D 所示,在没有经过 UV 光辐照时,Azo 基团为 *trans*-Azo,其和 CD 的耦合常数(K_s)高达 1700M^{-1} ,和 CD 形成主-客体相互作用,SWNTs 得到分散;过 UV 辐照之后,*trans*-Azo 转变为 *cis*-Azo,由于 *cis*-Azo 和 CD 的耦合常数(K_s)仅有 180M^{-1} ,即主-客体相互作用被破坏,SWNTs 上 AzoPEO 脱落下来,SWNTs 发生团聚而沉淀于容器底部。由于在 Vis 的辐照下,*cis*-Azo 又转变为 *trans*-Azo,又能形成主-客体相互作用,SWNTs 因此能再次被分散。

这种特殊的响应机理可以用来制备低电阻的透明导电膜(TCFs)。如图 13E 所示,通过涂膜机将 AzoPEO/*p*-CD/SWNTs 涂覆在 PET 透明薄膜上制备 TCFs,发现通过 UV 处理就能除去 TCFs 表面的部分分散剂,降低薄膜的电阻,从而提高导电性。

2.4 CO₂ 响应型纳米碳杂化材料

CO₂ 作为一种温和且生物相容的气体刺激因子,近年来被广泛用于构建刺激响应体系^[38~40]。含有胺基(包括伯胺、仲胺、叔胺、脒基、胍基等)的聚合物或小分子物质在湿润的环境中可与 CO₂ 反应,生成相应的铵盐,不仅会增强分子亲水性,还会使分子带上正电荷,改变分子性质;而通过加热或通入惰性气体(例如 N₂ 或 Ar)又可排出 CO₂,使其恢复到原状态^[41]。这种可逆变化也会赋予其修饰的碳纳米杂化材料相应的智能特性。

Zhang 等^[42]在 2010 年率先制备了 CO₂ 响应性的 SWNTs 分散液。他们将脒基引入到萘基上制备了具有 CO₂ 响应性的分散剂(PyA)。在溶有 CO₂ 的水溶液中,PyA 的脒基会被质子化并带上一个正电荷(PyAH⁺),加入适量的 SWNTs 并经超声处理后,PyAH⁺ 的萘基就会吸附在 SWNTs 表面,而分散剂分子间的电荷排斥作用会阻止 SWNTs 聚集,因而得到稳定的分散液。当向体系中通入 Ar 后,PyAH⁺ 去质子化变为 PyA,分子间电荷排斥力消失,导致 SWNTs 聚集。再次通入 CO₂ 后,又会得到稳定的分散液,该过程可多次重复。

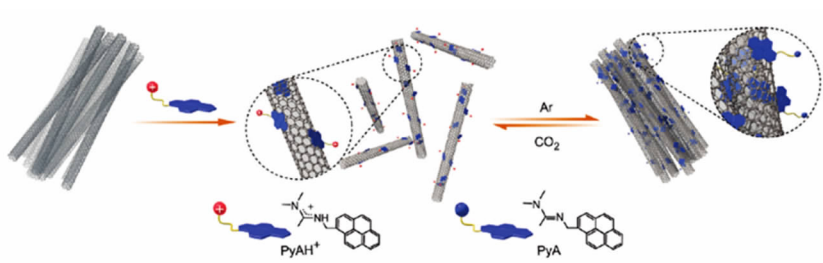


图 14 基于 CO₂ 响应分散剂的具有可控分散-聚集行为的 SWNTs 杂化物^[42]

Figure 14 Reversible dispersion of SWNTs based on a CO₂-responsive dispersant^[42]

作者课题组^[43]将更温和的 CO₂ 响应基团叔胺引入到萘基作为石墨烯分散剂(DPPB),得到具有 CO₂ 响应性的石墨烯分散液,交替通入 CO₂ 和 N₂ 即可控制石墨烯的分散和聚集状态。其机理与上述 CO₂ 响应的 SWNTs 类似,但其去质子化过程更容易,只需在室温下通入 N₂ 即可实现。

作者课题组^[44]还利用 CO₂ 响应聚合物制备了智能型碳纳米管杂化物。首先通过“点击”化学方法在聚合分子链上分别引入萘基和脒基得到具有 CO₂ 响应性的分散剂 p-AP₁₂。在 CH₂Cl₂ 和水混合体系中,p-AP₁₂ 的萘基通过 $\pi\pi$ 作用吸附在 SWNTs 的表面,而其余部分在 CH₂Cl₂ 中具有良好的溶解性,呈伸展状态,产生空间位阻,因此 SWNTs 主要分散在 CH₂Cl₂ 中,而上层水溶液则为透明状。通入 CO₂ 后,脒基被质子化,聚合物分子亲水性增加且分子间产生较强的电荷排斥作用,导致所吸附的 SWNTs 随着聚合物被转移到上层水溶液中,而下层 CH₂Cl₂ 则变为透明状。若在纯水体系中,通入 N₂ 排出 CO₂ 后,p-

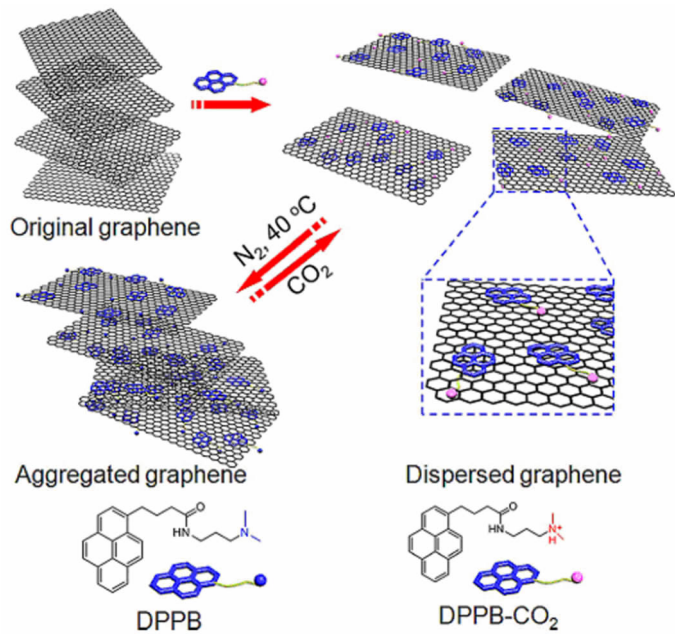


图 15 气体控制石墨烯分散液的示意图

交替向 DPPB/rGO 分散液中通入或排出 CO_2 气体会使 DPPB 质子化或去质子,导致分散液发生可逆的分散/聚集行为^[43]。

Figure 15 Schematic illustration of the gas-controlled dispersion of graphene

Graphene exhibited reversible dispersion/aggregation in water upon the bubbling/removal of CO_2 , owing to the protonation/deprotonation of the CO_2 -sensitive dispersant DPPB^[43].

AP_{12} 疏水强增强,难以产生较大的空间位阻,因此导致 SWNTs 聚集并沉淀;再次通入 CO_2 , SWNTs 又会迅速分散在体系中。

这种具有 CO_2 快速响应特性的石墨烯分散液可用于 CO_2 检测。如图 16 所示,向聚集的 p-AP_{12} /SWNTs 体系中通入固定流量的 CO_2 ,发现溶液在 610nm 处的透光率随着通入 CO_2 的时间而线性地逐渐降低;当超过 130s 之后,溶液的透光率接近于“0”,其后不再变化。

使用分散剂虽然可以大幅度改善碳纳米材料在溶剂中的分散性,方便后续加工和应用,但碳纳米材料表面存在的分散剂也会明显降低其本身的性能,例如导电、导热性,为减少分散剂的负面影响,亟需研究可移除的分散剂。绝大多数分散剂与碳纳米材料的相互作用是不可变的,通常会导致分散剂吸附在碳纳米材料表面后就难以去除。若要实现分散剂的移除就需要通过外界刺激控制分散剂与碳纳米材料的相互作用。

为此,作者课题组^[45]将叔胺引入到三嗪环上制备了首例可移除的石墨烯分散剂(MET)。MET 的叔胺基团和三嗪环结构能够与石墨烯发生相互作用使整个分子吸附在石墨烯表面。同时,由于其具有多个氢键位点,可与水分子形成稳定的氢键作用,迫使分散的石墨烯片层不能聚集,所以可直接用于在水中分散石墨烯(如图 17 所示)。而经 CO_2 质子化后,MET 的三个叔胺变为碳酸氢铵盐,其电子结构发生变化,导致其不再与石墨烯相互作用。此时,只剩下三嗪环与石墨烯的相互作用,但其作用力较弱不足以支持整个分子吸附在石墨烯上,所以导致整个分子从石墨烯表面脱落下来,进而导致石墨烯聚集。而通入 N_2 排出 CO_2 后,碳酸氢铵盐分解,经过超声处理后又得到均匀、稳定的石墨烯分散液。

上述研究表明, CO_2 可控制 MET 在石墨烯表面的吸附与解吸附,将石墨烯分散后再去掉表面的分散剂,有利于保留石墨烯原本的性能,这对石墨烯的实际应用具有重要意义。然而,MET 分散石墨烯的浓度较低,最大分散浓度仅为 $0.27\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,在实际应用中受到限制。为提高石墨烯的分散浓度,我们将 MET 结构引入到 PEO 分子链上,得到了二嵌段共聚物 PEA^[46]。相比于 MET,PEA 分散石墨烯的浓

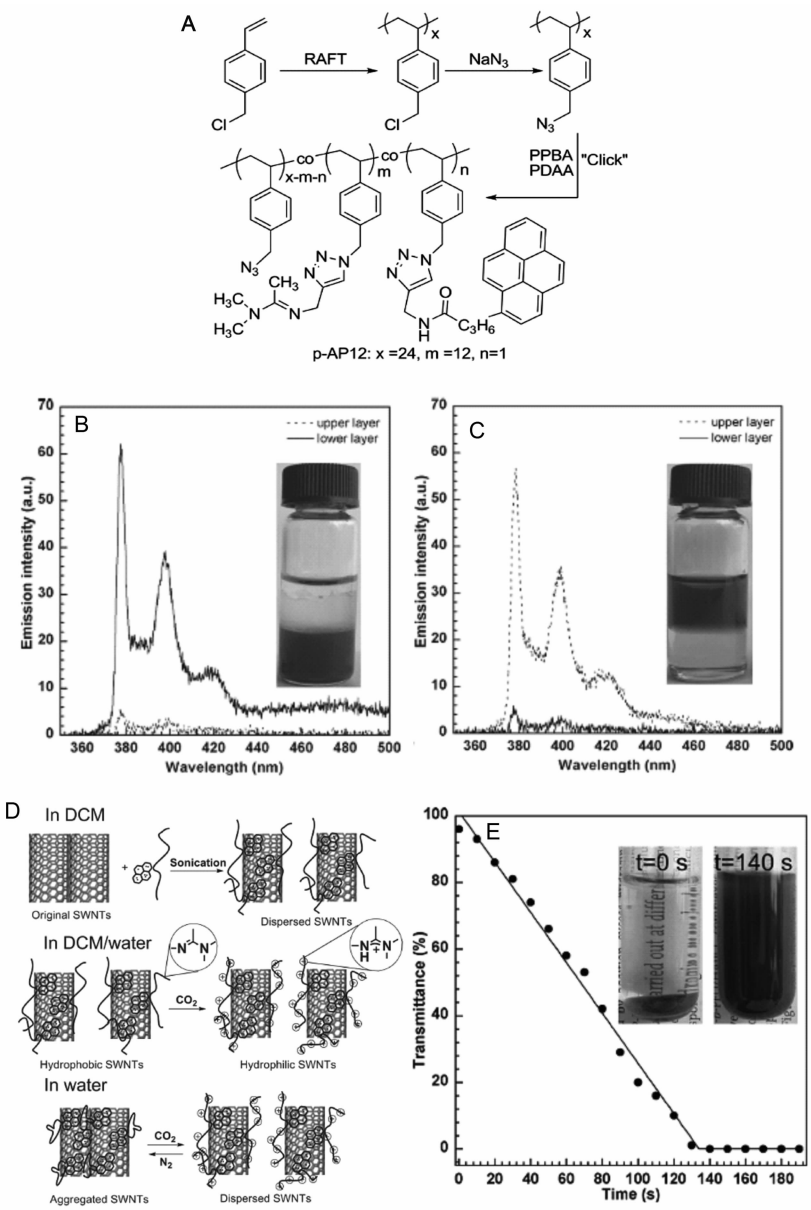


图 16 CO₂ 响应型碳纳米管^[44]

(A)CO₂ 响应聚合物 *p*-AP₁₂的合成路线;利用荧光光谱监测 *p*-AP₁₂/SWNTs 杂化物在 CH₂Cl₂/H₂O 中通入 CO₂ 前(B)后(C)发生疏水到亲水转变过程;(D)*p*-AP₁₂ 修饰 SWNTs 以及修饰后 SWNTs 在不同溶剂中 CO₂ 响应性示意图;(E)*p*-AP₁₂/SWNTs 在水中随着通入 CO₂ 在 610nm 波长处透光率变化图。

Figure 16 CO₂-responsive SWNTs^[44]

(A) The synthesis strategy for the pyrene-labelled CO₂-responsive polymer p-AP₁₂ ; Hydrophobic-hydrophilic transition of *p*-AP₁₂/SWNT hybrids in DCM/water before (B) and after (C) bubbling CO₂ , monitored by the fluorescence emission spectrum; (D) Schematic illustration of the dispersion of SWNTs by *p*-AP₁₂ and their response to the stimulus of CO₂ in different solvents; (E) Variation in the transmittance of the *p*-AP₁₂/SWNT suspension at a wavelength of 610nm as a function of CO₂ bubbling time at 25℃.

度明显增加,达到 0.54mg•mL⁻¹,且依然保持了 MET 的 CO₂ 响应可移除特性(如图 18 所示)。
在溶液中从石墨直接剥离制备高浓度石墨烯一直是石墨烯材料的研究难点。最近,Li 等^[47] 合成了

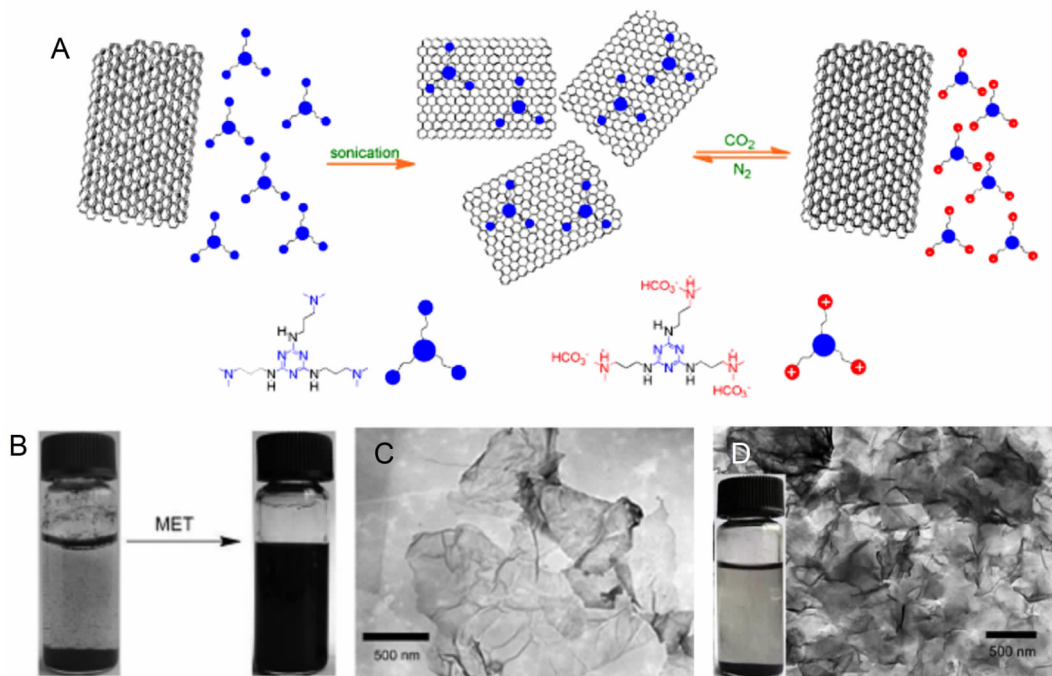


图 17 基于三聚氰胺衍生物 MET 的 CO₂ 响应型石墨烯分散液^[45]

(A) MET 修饰石墨烯及其 CO₂ 响应机理的示意图；(B) 石墨烯在纯水和 MET 水溶液中分散的照片；(C) MET/rGO 在水溶液中的 TEM 照片；(D) MET/rGO 分散液通入 CO₂ 后的 TEM 照片。插图为相应的实物照片。

Figure 17 CO₂-induced reversible dispersion of graphene by a melamine derivative (MET)^[45]

(A) Schematic illustration of graphene dispersion by MET and its response to the stimulus of CO₂; (B) Snapshots of rGO dispersed in distilled water and MET aqueous solution; (C) TEM image of rGO dispersed in MET aqueous solution; (D) TEM image of aggregated graphene sheets after bubbling CO₂, and the inset is a corresponding picture of precipitated graphene.

以超支化聚乙烯为核、以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和 *N*-二乙基胺基甲基丙烯酸乙酯共聚物为“手臂”的石墨烯分散剂 HBPE-P(DMAEMA-*co*-DEAEMA) (如图 19 所示)。利用含有该分散剂和饱和 CO₂ 的水溶液,在超声作用下直接剥离石墨,可将 5% 的石墨转变成石墨烯并被稳定分散。向溶液中交替通入 N₂ 或 CO₂,可控制石墨烯聚集或分散状态。此外,该石墨烯分散液可直接用于制备聚苯乙烯(PS)乳液,并可通过引入 N₂ 控制乳液分散状态。

2.5 其它响应方式纳米碳杂化材料

除上述刺激方式外,还有电场^[48]、磁场^[24]、溶剂^[49]、氧化还原^[50]、红外光^[51]以及离子^[52,53]等其它刺激响应性的碳纳米杂化材料报道。Texter 等^[53]利用三嵌段聚合物(TB)在水中直接剥离并分散石墨烯,石墨烯的质量浓度达到 5%,且可以稳定半年以上(如图 20 所示)。更有趣的是,该石墨烯分散液对阴离子表现出明显的刺激响应性。如图 20B 所示,将二氰胺钠[NaN(CN)₂]加入到 TB 稳定的石墨烯分散液中,由于(CN)₂N⁻与 Br⁻的交换,使 TB 中的咪唑基团从亲水变为疏水性,最终导致石墨烯聚集并沉淀。收集沉淀并经过洗涤、干燥后可得到石墨烯饼。若将其加入到丙酮中,经过适当的超声处理,又可得到均匀的分散液。向分散液中加入过量的四丁基溴化铵,又会使其沉淀在底部,该沉淀却可再次分散在水中。这种在不同溶剂中的可控分散性在实际应用中具有重要的作用。

3 结论与展望

利用刺激响应聚合物或小分子化合物修饰碳纳米材料可明显改善其在水或其它有机溶剂中的分散

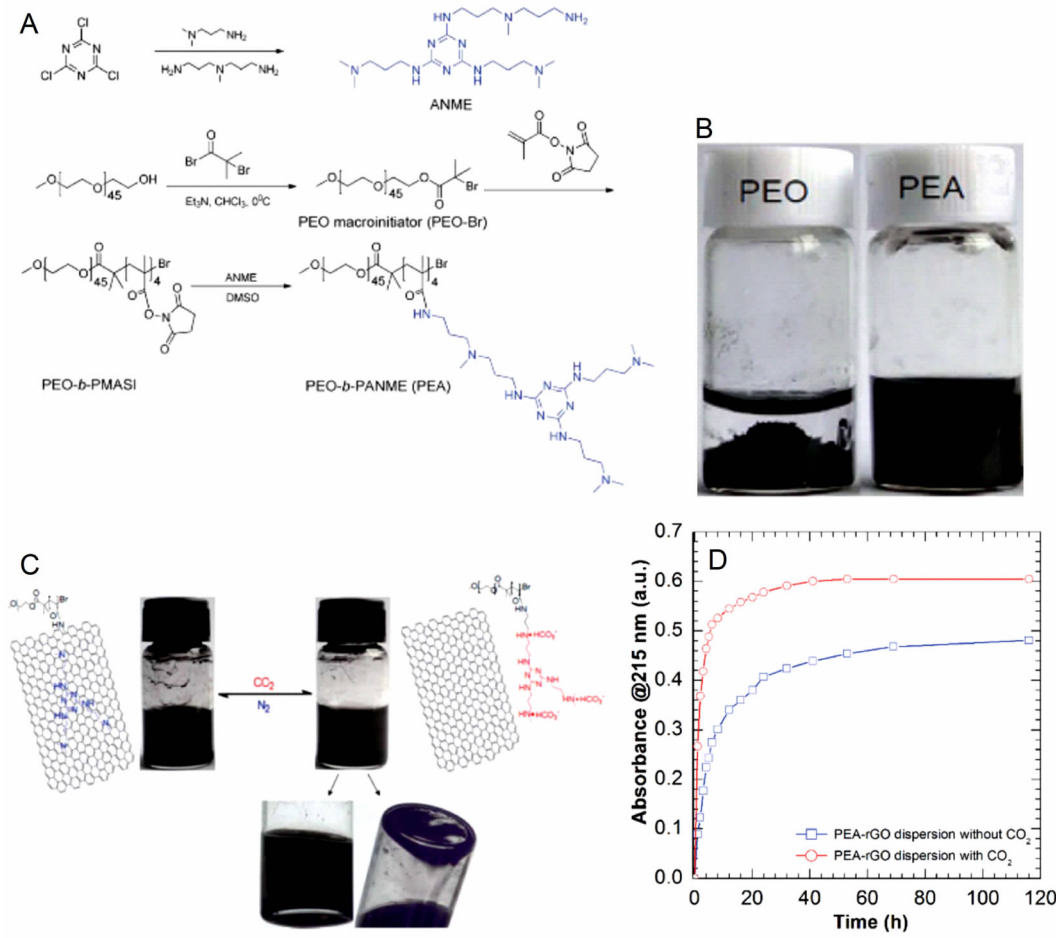


图 18 CO₂ 响应性可移除分散剂修饰石墨烯^[46]

(A) CO₂ 响应聚合物 PEA 的合成路线; (B) 石墨烯在 PEO 水溶液和 PEA 水溶液中分散的照片; (C) PEA/rGO 分散液有无 CO₂ 存在情况下的照片; (D) 有无 CO₂ 存在的 PEA/rGO 分散液在蒸馏水中的透析实验

Figure 18 Smart graphene dispersion stabilized by a CO₂-removable polymer^[46]

(A) The synthesis strategy of CO₂-responsive diblock copolymer PEO-*b*-PANME (PEA); (B) Snapshot of rGO dispersed in PEO and PEA aqueous solution; (C) Snapshots of PEA/rGO dispersion with and without CO₂; (D) Dialysis of PEA/rGO dispersion with and without CO₂ against deionized water.

性,方便其后续应用,同时还可赋予其相应的刺激响应特性,例如控制其聚集-分散状态或其它功能。然而,目前的刺激方式主要集中在温度、pH、光等常规方式,其它类型的响应方式报道较少,针对特定的应用环境应开展相应的刺激响应体系研究。例如,针对碳纳米管分散液的药物释放系统,可根据病变细胞的微环境特点,发展生物信号分子等响应体系。

此外,目前关于刺激响应物质/碳纳米杂化材料应用的报道还较少,尤其是利用其刺激响应特性的应用还很少。相比常规的碳纳米杂化材料,开关性能是刺激响应碳纳米杂化材料的重要优势,相关应用研究将会是该领域未来重点发展方向之一,尤其是利用其开关性能构筑智能材料体系。

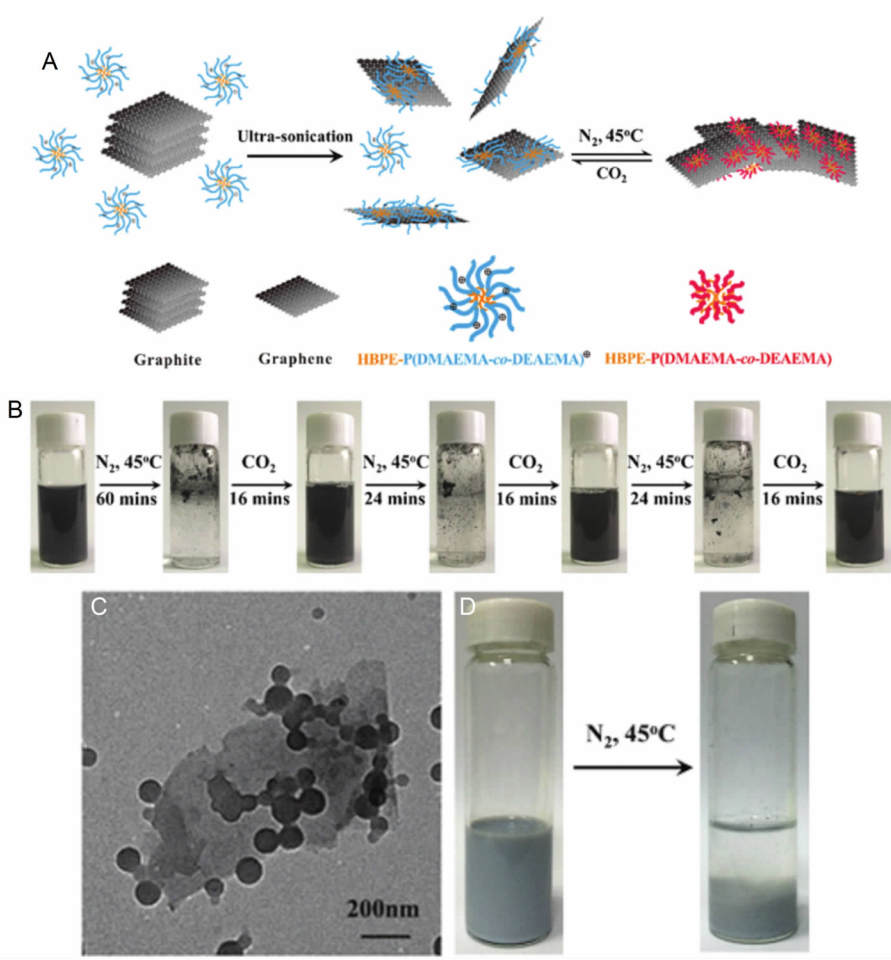
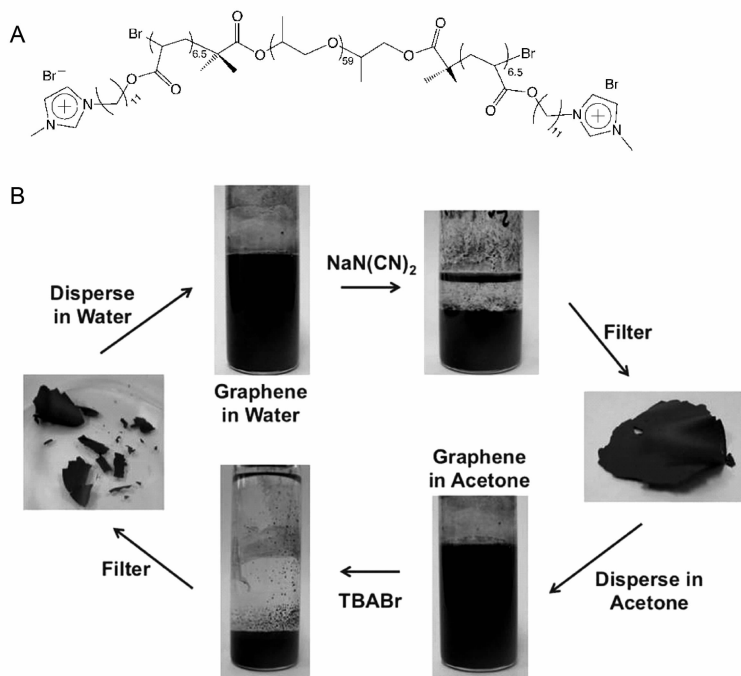


图 19 基于超支化聚乙烯表面活性剂修饰的 CO₂ 开关型石墨烯分散液及其聚乙烯纳米复合乳液^[47]
(A)利用 HBPE-P(DMAEMA-co-DEAEMA)s 在水溶液中直接剥离制备石墨烯分散液及其 CO₂/N₂ 诱导的可逆聚集/分散行为的示意图;(B)石墨烯分散液在 CO₂/N₂ 交替刺激下的照片;(C)石墨烯/PS 纳米复合乳液的 TEM 照片;(D)利用 N₂ 对石墨烯/PS 纳米复合乳液破乳的照片。

Figure 19 CO₂-switchable graphene dispersions and their polystyrene nanocomposite latexes by direct exfoliation of graphite using hyperbranched polyethylene surfactants^[47]
(A) Preparation of graphene dispersions from exfoliation of pristine graphite with HBPE-P(DMAEMA-co-DEAEMA)s and their reversible aggregation and redispersion with CO₂/N₂ treatment; (B) Appearance of graphene dispersion after multiple CO₂/N₂ reversible aggregation and redispersion; (C) TEM image of graphene/PS nanocomposite latex; (D) Demulsification of graphene/PS nanocomposite latex by bubbling N₂.

图 20 阴离子响应型石墨烯分散液^[53]

(A)三嵌段聚合物分散剂的分子结构;(B)利用石墨烯阴离子响应性能,将石墨烯从水中转移到丙酮,再转移到水中的示意图。

Figure 20 Anion-responsive graphene dispersion^[53]

(A) Molecular structure of TB triblock copolymer; (B) Solvent-transfer cycle from water to acetone and back to water.

A stable aqueous dispersion is destabilized by addition of $\text{NaN}(\text{CN})_2$, filtered, redispersed in acetone, destabilized by addition of TBABr , filtered, and then redispersed in water.

参考文献:

- [1] 陈壹华. 炭素技术, 2008, 27, 28~32.
- [2] 王春雷, 马丁, 包信和. 化学进展, 2009, 09, 1705~1721.
- [3] Geim A K, Novoselov K S. Nat Mater, 2007, 6, 183~191.
- [4] Yin P T, Shah S, Chhowalla M, Lee K B. Chem Rev, 2015, 115, 2483~2531.
- [5] Li Z, Liu Z, Sun H, Gao C. Chem Rev, 2015, 115, 7046~7117.
- [6] Georgakilas V, Tiwari J N, Kemp K C, Perman J A, Bourlinos A B, Kim K S, Zboril R. Chem Rev, 2016, 116, 5464~5519.
- [7] Georgakilas V, Otyepka M, Bourlinos A B, Chandra V, Kim N, Kemp K C, Hobza P, Zboril R, Kim K S. Chem Rev, 2012, 112, 6156~6214.
- [8] Salavagione H J, Martinez G, Ellis G. Macromol Rapid Comm, 2011, 32, 1771~1789.
- [9] Jiang H. Small, 2011, 7, 2413~2427.
- [10] Cai D Y, Song M. J Mater Chem, 2010, 20, 7906~7915.
- [11] Choi E Y, Han T H, Hong J H, Kim J E, Lee S H, Kim H W, Kim S O. J Mater Chem, 2010, 20, 1907~1912.
- [12] Ghosh A, Rao K V, George S J, Rao C N R. Chem-Eur J, 2010, 16, 2700~2704.
- [13] Ahn S k, Kasi R M, Kim S C, Sharma N, Zhou Y. Soft Matter, 2008, 4, 1151~1157.
- [14] Motornov M, Roiter Y, Tokarev I, Minko S. Prog Polym Sci, 2010, 35, 174~211.
- [15] Mura S, Nicolas J, Couvreur P. Nat Mater, 2013, 12, 991~1003.
- [16] Roth P J, Lowe A B. Polym Chem, 2017, 8, 10~11.
- [17] Yan X, Wang F, Zheng B, Huang F. Chem Soc Rev, 2012, 41, 6042~6065.
- [18] Deng Y, Zhang J Z, Li Y J, Hu J H, Yang D, Huang X Y. J Polym Sci Pol Chem, 2012, 50, 4451~4458.

- [19] Seo H I, Cheon Y A, Chung B G. *Biomed Eng Lett*, 2016, 6, 10~15.
- [20] Lee D Y, Yoon S, Oh Y J, Park S Y, In I. *Macromol Chem Phys*, 2011, 212, 336~341.
- [21] Manek E, Berke B, Miklosi N, Sajban M, Doman A, Fukuda T, Czakkel O, Laszlo K. *Express Polym Lett*, 2016, 10, 710~720.
- [22] Liu J Q, Yang W R, Tao L, Li D, Boyer C, Davis T P. *J Polym Sci Pol Chem*, 2010, 48, 425~433.
- [23] Song Y J, Lu J H, Liu B X, Lu C L. *J Mater Chem C*, 2016, 4, 7083~7092.
- [24] Wang D M, Duan H C, Lu J H, Lu C L. *J Mater Chem A*, 2017, 5, 5088~5097.
- [25] Biswas Y, Maji T, Dule M, Mandal T K. *Polym Chem*, 2016, 7, 867~877.
- [26] Guo Z R, Yin H Y, Feng Y J, He S. *RSC Adv*, 2016, 6, 37953~37964.
- [27] Wu Y F, Guo Z R, Feng Y J. *Colloid Polym Sci*, 2014, 292, 281~289.
- [28] Anbarasan B, Babu S V, Elango K, Shriya B, Ramaprabhu S. *J Nanosci Nanotechnol*, 2015, 15, 4799~4805.
- [29] Dutta S, Kar T, Brahmachari S, Das P K. *J Mater Chem*, 2012, 22, 6623~6631.
- [30] Garriga R, Jurewicz I, Seyedin S, Bardi N, Totti S, Matta-Domjan B, Velliou E G, Alkhorayef M A, Cebolla V L, Razal J M, Dalton A B, Munoz E. *Nanoscale*, 2017, 9, 7791~7804.
- [31] Fang M, Long L A, Zhao W F, Wang L W, Chen G H. *Langmuir*, 2010, 26, 16771~16774.
- [32] Yang F, Liu Y Q, Gao L A, Sun J. *J Phys Chem C*, 2010, 114, 22085~22091.
- [33] Ghosh M, Brahmachari S, Das P K. *Macromol Biosci*, 2014, 14, 1795~1806.
- [34] Chen S L, Jiang Y G, Wang Z Q, Zhang X, Dai L M, Smet M. *Langmuir*, 2008, 24, 9233~9236.
- [35] Feng W, Luo W, Feng Y Y. *Nanoscale*, 2012, 4, 6118~6134.
- [36] Hu L, Gao S J, Ding X G, Wang D, Jiang J, Jin J, Jiang L. *ACS Nano*, 2015, 9, 4835~4842.
- [37] Guo Z R, Feng Y J, Zhu D W, He S, Liu H B, Shi X R, Sun J, Qu M Z. *Adv Funct Mater*, 2013, 23, 5010~5018.
- [38] Liu H, Lin S, Feng Y, Theato P. *Polym Chem*, 2017, 8, 12~23.
- [39] Liu Y X, Jessop P G, Cunningham M, Eckert C A, Liotta C L. *Science*, 2006, 313, 958~960.
- [40] Jessop P G, Heldebrant D J, Li X W, Eckert C A, Liotta C L. *Nature*, 2005, 436, 1102~1102.
- [41] Jessop P G, Mercer S M, Heldebrant D J. *Energ Environ Sci*, 2012, 5, 7240~7253.
- [42] Ding Y, Chen S L, Xu H P, Wang Z Q, Zhang X, Ngo T H, Smet M. *Langmuir*, 2010, 26, 16667~16671.
- [43] He S, Qu M, Feng Y. *ChemNanoMat*, 2015, 1, 438~444.
- [44] Guo Z R, Feng Y J, He S, Qu M Z, Chen H L, Liu H B, Wu Y, Wang Y. *Adv Mater*, 2013, 25, 584~590.
- [45] Yin H, Liu H, Wang W, Feng Y. *Langmuir*, 2015, 31, 12260~12267.
- [46] Yin H, Feng Y. *RSC Adv*, 2016, 6, 79943~79951.
- [47] Yan S, Zhang Q, Wang W J, Li B G. *Polym Chem*, 2016, 7, 4881~4890.
- [48] Hong J Y, Lee E, Jang J. *J Mater Chem A*, 2013, 1, 117~121.
- [49] Gogoi R K, Saha K, Deka J, Brahma D, Raidongia K. *J Mater Chem A*, 2017, 5, 3523~3533.
- [50] An S Y, Sun S H, Oh J K. *Macromol Rapid Comm*, 2016, 37, 705~710.
- [51] Wang Y M, Mi H Y, Zheng Q F, M, Z Q, Gong S Q. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7, 21602~21609.
- [52] Soll S, Antonietti M, Yuan J Y. *ACS Macro Lett*, 2012, 1, 84~87.
- [53] Ager D, Vasantha V V, Crombez R, Texter J. *ACS Nano*, 2014, 8, 11191~11205.

Stimuli-Responsive Carbon-based Hybrid Nanomaterials

YIN Hong-yao, SU Xin, FENG Yu-jun*

*(Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)*

Abstract: Both carbon nanotubes and graphene are typical carbon-based nanomaterials, whose nanoscale size imparts them excellent optical, electric, thermal and mechanical properties. However, both of them are difficult to be dissolved in common solvents due to the strong van der Waals interaction between individual tubes or sheets, which largely impedes their practical applications. In order to overcome such problems, polymers or small molecules are often used to modify these carbon-based materials to improve their solubility. Interestingly, stimuli-responsive polymers or small molecules can not only enhance their solubility, but also endow them with smart properties. This mini-review summarizes the recent progress in modification of carbon nanotubes and graphene using stimuli-responsive polymers or small molecules, and their smart properties as well as applications. The perspectives and future development of such nano carbon materials are outlooked to close the review.

Key words: Carbon-based nanomaterials; Stimulus-responsiveness; Surface modification; Smart property