การปรับปรุงสมบัติการละลายของท่อนาโนคาร์บอน
THE IMPROVEMENT OF SOLUBILITY PROPERTIES OF CARBON NANOTUBES

*ธนวัชร์ สมตัว**

Thanawat Somtua*

ศูนย์เคมีคำนวณด้านนาโนเทคโนโลยี สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
Computational Chemistry Center for Nanotechnology, Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology,
Rajabhat Maha Sarakham University.

***Corresponding author, E-mail:** somtua.t@gmail.com*

บทคัดย่อ

ท่อนาโนคาร์บอนเป็นวัสดุที่กำลังได้รับความสนใจเนื่องจากคุณสมบัติเฉพาะตัวที่ดีเยี่ยม ได้แก่คุณสมบัติเชิงกล ความร้อน เคมี และทางไฟฟ้า แต่เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนไม่ละลายทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ รวมถึงมีการกระจายตัวน้อย จึงทำให้การนำไปใช้ประโยชน์อยู่ในวงแคบ การปรับปรุงฟังก์ชันของท่อนาโนคาร์บอนเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพซึ่งได้ถูกนำมาใช้อย่างกว้างขวางในการปรับปรุงคุณสมบัติการละลายและการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอน ตัวเติมฟังก์ชันสำหรับการปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ กรดแก่ พอลิเมอร์ โลหะ สารชีวโมเลกุล และสารประกอบที่มีหมู่อัลคิลและอะโรมาติก ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมด้วยตัวเติมฟังก์ชันเหล่านี้พบว่าละลายในตัวทำละลายต่างๆ ได้ดีกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติ

คำสำคัญ: ท่อนาโนคาร์บอน การปรับปรุงฟังก์ชัน คุณสมบัติการละลาย

Abstract

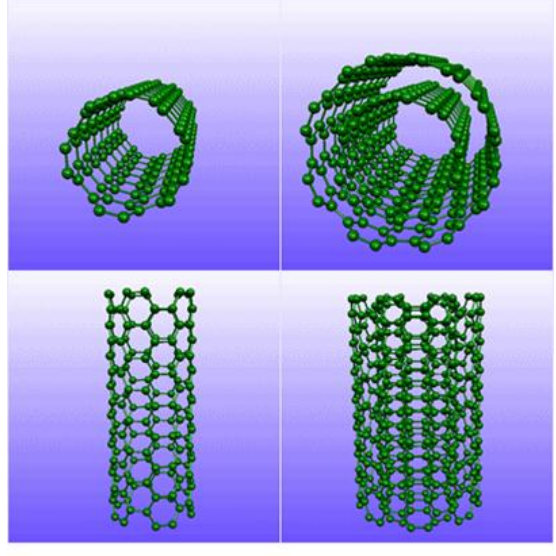
Carbon nanotubes are interested materials due to their excellent unique properties such as mechanical, thermal, chemical, and electronic properties. However, the carbon nanotubes are insoluble in both water and organic solvents and less dispersion. Thus the use of carbon nanotube is in narrow range. The functionalization of carbon nanotubes is an efficiency method, which has been used extensively to improve its solubility and dispersion properties. The functionalizing agents for functionalization on carbon nanotubes are strong acid, polymer, metal, biomolecule, and compound containing alkyl and aromatic. The carbon nanotubes, which functionalized by these functionalizing agents were more soluble in solvents than pristine carbon nanotubes.

Keywords: Carbon Nanotubes, Functionalization, Solubility Property

บทนำ

นับตั้งแต่ได้มีการค้นพบท่อนาโนคาร์บอนครั้งแรกในปี ค.ศ. 1991 [1] โดยนักวิทยาศาสตร์ชาวญี่ปุ่นชื่อซูมิโอะ อิจิมา (Sumio Iijima) ท่อนาโนคาร์บอนก็ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นวัสดุที่มีคุณสมบัติพิเศษเฉพาะตัวในด้านต่างๆ เช่น สมบัติเชิงกล สมบัติทางความร้อน สมบัติทางเคมี และสมบัติทางอิเล็กทรอนิกส์ สามารถเป็นตัวนำไฟฟ้า (Conductor) หรือเป็นสารกึ่งตัวนำ (Semiconductor) เป็นที่ทราบดีว่าท่อนาโนคาร์บอนเป็นโมเลกุลที่ประกอบด้วยอะตอมของคาร์บอนต่อกันเป็นโครงสร้างที่มีลักษณะคล้ายแผ่นแกรไฟต์ (Graphite) ที่ม้วนเป็นท่อ ท่อนาโนคาร์บอนแบ่งออกเป็นสองชนิดหลักๆ คือ ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว (Single–Walled Carbon Nanotubes; SWCNTs) [2] และท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น (Multi–Walled Carbon Nanotubes; MWCNTs) [3] ดังแสดงในภาพที่ 1 ด้วยคุณสมบัติดังที่กล่าวมาได้มีการนำท่อนาโนคาร์บอนมาประยุกต์ใช้ในด้านนาโนเทคโนโลยี (Nanotechnology) นาโนอิเล็กทรอนิกส์ (Nanoelectronics) และวัสดุคอมโพสิต (Composite Materials)

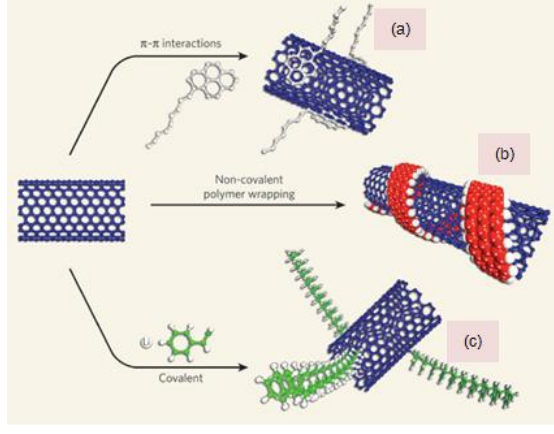
แม้ว่าท่อนาโนคาร์บอนจะมีคุณสมบัติเฉพาะตัวที่ดี แต่เนื่องจากท่อนาโนคาร์บอนแบบปกติที่สังเคราะห์ได้นั้น พบว่าไม่ละลายในน้ำตัวทำละลายอินทรีย์ รวมทั้งไม่กระจายตัวในตัวทำละลายใดๆ เพราะมีลักษณะโครงสร้างที่ยาว ขนาดโครงสร้างใหญ่ และมีการจับตัวกันเป็นกลุ่ม ทำให้การนำท่อนาโนคาร์บอนมาใช้ประโยชน์ทำได้ยาก ดังนั้นจึงมีนักวิจัยจำนวนมากได้ทำการศึกษาหาวิธีที่จะเพิ่มความสามารถในการละลายให้ท่อนาโนคาร์บอน หนึ่งในวิธีการเหล่านั้นได้แก่การปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอน (Functionalization of Carbon Nanotubes) ซึ่งเป็นวิธีการที่มีประสิทธิภาพและได้มีการนำมาใช้อย่างกว้างขวาง โดยได้มีการเผยแพร่ในรูปบทความวิจัย รวมถึงเป็นบทหนึ่งในหนังสือท่อนาโนคาร์บอนอีกด้วย เนื่องจากเคยมีการใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) กับท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถเพิ่มความสามารถในการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนได้ แต่ไม่สามารถเพิ่มความสามารถในการละลายของท่อนาโนคาร์บอนได้ และในปัจจุบันมีการใช้วิธีโซโนเคมิคัล (Sonochemical Method) ในการทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแขวนลอยในน้ำ



ภาพที่ 1 แบบจำลองโครงสร้าง (a) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวและ (b) ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น

ในปัจจุบันตัวเติมฟังก์ชันที่นิยมนำมาเติมบนท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ แอริล (Aryl) แอริลไดเอโซเนียม (Aryl Diazonium) อัลคิล (Alkyl) อัลคีนิล (Alkenyl) อัลไคนิล (Alkynyl) เอซิล (Acyl) เอมีน (Amine) อะโรมาติก (Aromatic) สารชีวโมเลกุล (Biomolecule) คาร์บอน (Carbon) ฮาโลเจน (Halogen) โลหะ (Metal) และอนุมูลของโลหะ (Metal-Based Radical) ออกซี (Oxy) พอลิเมอร์ (Polymer) กรดแก่ (Strong Acid) นอกจากนี้แล้ว ท่อนาโนคาร์บอนยังถูกเติมตัวเติมฟังก์ชันโดยปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation Reaction) เช่นปฏิกิริยากับโครเมต (Chromate) ออกซิเจน (Oxygen) โอโซน (Ozone) กรดเปอร์ออกซี (Peroxy Acid) โพแทสเซียมเปอร์แมงกาเนต (Potassium Permanganate) ซุปเปอร์ออกไซด์ (Superoxide) หรือปฏิกิริยารีดักชัน (Reduction Reaction) เช่น ปฏิกิริยากับคาร์บีน (Carbene) ไดอีน (Ddiene) ไทออล (Thiol) เป็นต้น

ปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ ความว่องไวปฏิกิริยาของท่อนาโนคาร์บอน ความว่องไวปฏิกิริยาของตัวเติมฟังก์ชัน และความเกะกะ เป็นต้น การปรับปรุงฟังก์ชันสามารถเติมได้ตั้งแต่อย่างน้อย 1 ตัวเติมฟังก์ชันต่อ 1000 คาร์บอนของท่อนาโนคาร์บอนถึงอย่างมากที่สุด 1 ตัวเติมฟังก์ชันต่อ 2 คาร์บอนของท่อนาโนคาร์บอน โดยการปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอนแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การปรับปรุงฟังก์ชันแบบโคเวเลนต์ (Covalent Functionalization) และการปรับปรุงฟังก์ชันแบบนอน-โคเวเลนต์ (Non-Covalent Functionalization) ซึ่งการปรับปรุงฟังก์ชันแบบแรกคือแบบโคเวเลนต์ จะมีการสร้างพันธะโคเวเลนต์ระหว่างตัวเติมฟังก์ชันที่เติมเข้าไปกับคาร์บอนอะตอมของท่อนาโน นอกจากนี้การปรับปรุงฟังก์ชันแบบโคเวเลนต์ ยังสามารถแบ่งออกเป็นโคเวเลนต์โดยตรง (Direct Covalent) คือมีการสร้างพันธะกับท่อนาโนคาร์บอนโดยตรง และโคเวเลนต์โดยอ้อม (Indirect Covalent) เช่น การสร้างพันธะผ่านหมู่คาร์บอกซิล (Carboxyl Group; -COOH) บนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน แบบที่สอง การปรับปรุงฟังก์ชันแบบนอน-โคเวเลนต์ส่วนใหญ่เป็นกลุ่มของซุปราโมเลกุล (Supramolecular) โดยจะมีการยึดจับกับท่อนาโนคาร์บอนด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van Der Waals Force) พันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bonds) แรงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Force) และอันตรกิริยาแบบ π-π (π-π interaction)



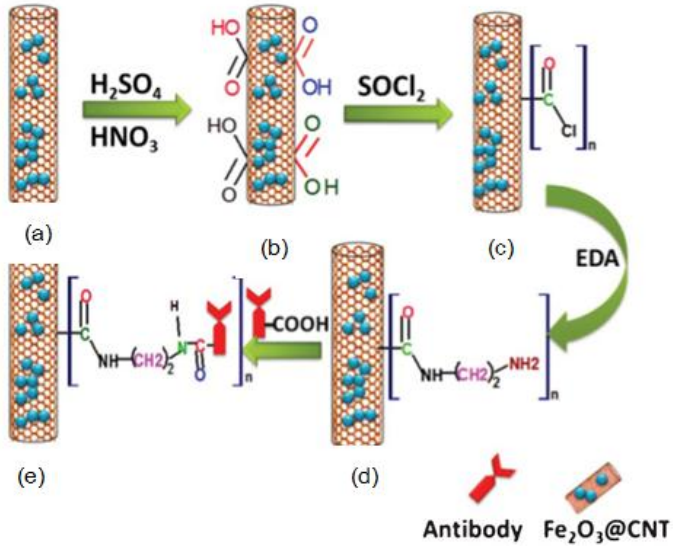
ภาพที่ 2 แสดงภาพจำลองการยึดจับระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับตัวเติมฟังก์ชัน (a) การยึดจับแบบนอน-โคเวเลนต์ด้วยอันตรกิริยาแบบ π-π ของอะโรมาติกโมเลกุล (b) การยึดจับแบบนอน-โคเวเลนต์ด้วยอันตรกิริยาแบบ π-π แรงแวนเดอร์วาลส์ และอันตรกิริยาการถ่ายโอนประจุของพอลิเมอร์ (c) การยึดจับแบบโคเวเลนต์ของพอลิสไตรีน

ที่มา: Ajayan, P. M., Tour, J. M. (2007). Materials Science: Nanotube composites. *Nature*. 447: 1066-1068.

การปรับปรุงฟังก์ชันเพื่อปรับปรุงการละลายของท่อนาโนคาร์บอน

1. การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้กรดแก่

โดยทั่วไปตัวกลางกรดที่เหมาะสม จะสามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนที่จับตัวกัน กระจายตัวในตัวกลาง ซึ่งการปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้กรดแก่จะมี 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกท่อนาโนคาร์บอนที่จับตัวเป็นกลุ่มจะกระจายตัวในตัวกลางที่เป็นกรด ทำให้ผนังด้านข้างของท่อสามารถเติมตัวเติมฟังก์ชันได้ และกรดแก่จะออกซิไดซ์พื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอน ทำให้มีหมู่คาร์บอกซิลเกาะบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนโดยทั่วไปจะใช้กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid; H_2SO_4) หรือกรดไนตริก (Nitric Acid; HNO_3) หรือทั้งสองชนิด ขั้นที่สองเป็นการทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลที่เกาะบนผนังของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งสามารถเกิดได้ 2 แบบ แบบแรกเป็นการทำปฏิกริยาโดยตรงกับหมู่คาร์บอกซิล เช่น การทำปฏิกิริยาของอัลคิลเอมีนสายโซ่ยาว (Long-Chain Alkylamines) [4] ซึ่งอัลคิลเอมีนจะทำปฏิกิริยาโดยตรงกับหมู่คาร์บอกซิล แบบที่สอง เกิดผ่านไทโอนิลคลอไรด์ (Thionyl Chloride; $SOCl_2$) ซึ่งไทโอนิลคลอไรด์จะทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลก่อนจากนั้นจึงทำปฏิกริยาต่อกับเอมีน (Amine) [5-6] ซึ่งในกรณีหลังนี้ท่อนาโนคาร์บอนสามารถละลายได้ประมาณ 0.5 mg/mL ในตัวทำละลาย เช่น เตตระคลอโรฟูแรน (Tetrahydrofuran) หรือไดคลอโรเบนซีน (Dichlorobenzene) ตัวอย่าง ปฏิกิริยาที่เกิดผ่านไทโอนิลคลอไรด์แสดงในภาพที่ 3

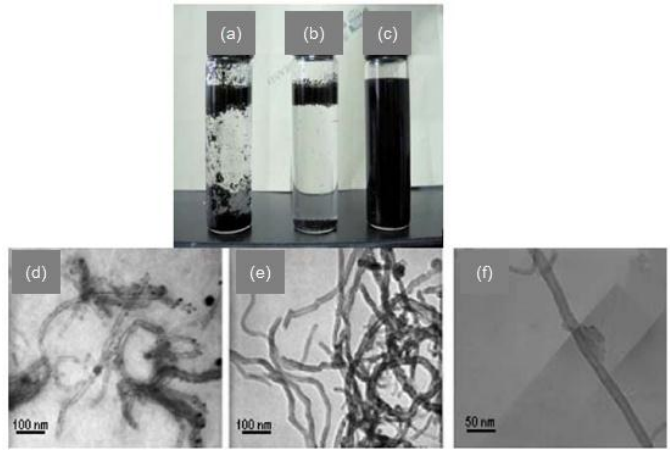


ภาพที่ 3 แสดงกลไกการเติมแอนติบอดี (Antibody) บน Fe_2O_3@CNTs (a) สังเคราะห์ Fe_2O_3@CNT (b) เติมหมู่ –COOH บน Fe_2O_3@CNT (c) $SOCl_2$ ถูกเติมบน Fe_2O_3@CNT (d) $–NH_2$ ถูกเติมบน Fe_2O_3@CNT (e) เติมแอนติบอดี (Antibody) [7]

ที่มา: Kumar, V., Nath, G., Kotnala, R. K., Saxena, P. S., Srivastava, A. (2013). Biofunctional magnetic nanotube probe for recognition and separation of specific bacteria from a mixed culture. *RSC Adv.* 3: 14634-14641.

2. การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้พอลิเมอร์

เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการอื่นๆ การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้พอลิเมอร์เป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและเป็นวิธีที่สำคัญเช่นเดียวกับการเติมสารชีวโมเลกุล (Biomolecule) ซึ่งจะได้กล่าวถึงในหัวข้อต่อไป ในช่วง 10 ปีที่ผ่านมาได้มีการศึกษาวิจัยเกี่ยวกับท่อนาโนคาร์บอนที่ผสมกับพอลิเมอร์ เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติเชิงกลและความเสถียรของท่อนาโนคาร์บอน ซึ่งพบว่าในบทความวิชาการและสิทธิบัตรที่มีการตีพิมพ์ได้มีการเติมพอลิเมอร์ต่างๆ บนท่อนาโนคาร์บอน เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene) พอลิไวนิลไพร์โรลิโดน (Poly(vinylpyrrolidone)) พอลิบิวตะไดอีน (Polybutadiene) พอลิเอ็น-ไวนิลคาร์บาโซล (Poly(*N*-vinylcarbazole)) พอลิอะนิลีน (Polyaniline) พอลิอะนิลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol) พอลิอะคริลิกแอซิด (Polyacrylic Acid) พอลิยูรีเทน (Polyurethane) และอื่นๆ ซึ่งคอมโพสิตที่ได้ จะละลายน้ำหรือตัวทำละลายอินทรีย์ทั่วไป โดยความสามารถในการละลายจะขึ้นอยู่กับชนิดของพอลิเมอร์ที่ใช้ เช่น พอลิฟีนีลีนเอทินิลีน (Poly(phenylene ethynylene)) สามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวละลายน้ำได้ 1.8 mg/mL [8-9] พอลิ-เอ็ม-อะมิโนเบนซีนซัลโฟนิกแอซิด (Poly(*m*-aminobenzene sulphonic acid)) หรือพอลิเอทีลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol) สามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวละลายน้ำได้ 5 mg/mL [10-11] พอลิเอทีลีน-โค-ไวนิลแอลกอฮอล์ (Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)) จะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวละลายได้ดีในตัวทำละลายที่มีความเป็นขั้วสูง อาทิเช่น ไดเมทิลซัลฟอกไซด์ (Dimethyl Sulfoxide) และสารละลายผสมระหว่างน้ำกับเอทานอลที่ร้อน [12] และมีการเติมพอลิเอ็น-ไอโซโพรพิลอะคริลาไมด์ (Poly(*N*-isopropylacrylamide); PNIPAM) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นผ่านปฏิกิริยาคลิก (Click Reaction) ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายน้ำได้ดีและมีความเสถียรสูง [13] ดังแสดงในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 แสดงภาพของ (a) MWCNTs แบบดั้งเดิม (b) MWCNTs ที่เติมอัลไคน์ (MWCNTs-Alkyne) (c) MWCNTs ที่เติม PNIPAM (MWCNTs-PNIPAM) ในน้ำ และภาพ (d) (e) และ (f) คือภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่านของ (a) (b) และ (c) ตามลำดับ

ที่มา: Su, X., Shuai, Y., Guo, Z., Feng, Y. (2013). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with thermo-responsive azide-terminated poly(*N*-isopropylacrylamide) via click reactions. *Molecules*. 18: 4599-4612.

นอกจากนี้ ได้มีการนำบล็อกโคพอลิเมอร์ (Block Copolymer) มาเพิ่มความสามารถในการละลายของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น โดยบล็อกโคพอลิเมอร์ที่ใช้คือ พอลิเอทิลีนออกไซด์-บี-พอลิทรี-เอ็น-เอ็น-ไดเมทิลอะมิโนเอทิล เมตะไครเลท (Poly(ethylene oxide)-*b*-poly [3-(*N*,*N*-dimethylaminoethyl) methacrylate]; (PEO-*b*-PDMA)) [14] โดยการนำท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นที่มีการดัดแปรพื้นผิวให้อยู่ในรูปของกรด (MWCNTs-COOH) ทำปฏิกิริยากับบล็อกโคพอลิเมอร์ เกิดผ่านอันตรกิริยามัลติเปิลสวิตเตอร์ไอออนิค (Multiple Zwitterionic Interactions) โดยกลุ่มของ PDMA ซึ่งประกอบด้วยหมู่อะมิโนจะเกิดอันตรกิริยากับหมู่คาร์บอกซิลที่เกาะบนผนังของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นทำให้เกิดการยึดจับกันระหว่างท่อนาโนคาร์บอนกับโคพอลิเมอร์ ส่วนกลุ่มของ PEO จะช่วยเพิ่มความสามารถในการละลาย ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถกระจายตัวและละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์บางตัวได้ด้วย

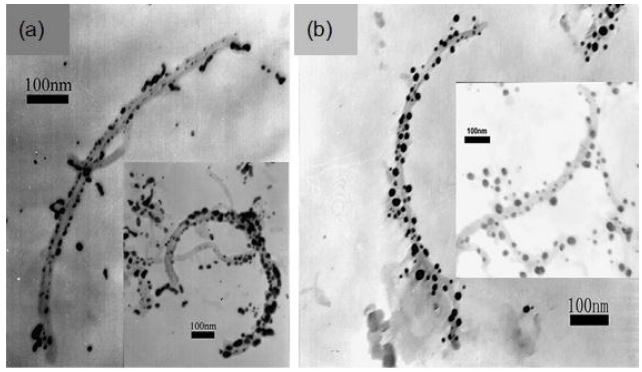
3. การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้โลหะ

โดยทั่วไปโลหะที่ใช้จะอยู่ในรูปอนุภาคนาโน เช่น ทอง (Au) เหล็ก (Fe) โคบอลท์ (Co) เป็นต้น หรืออยู่ในสารละลาย เช่น โลหะอัลคาไลในแอมโมเนียเหลว มีการใช้ท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอนุภาคนาโนทองเป็นตัวตรวจจับเอทานอล โดยท่อนาโนคาร์บอนที่สังเคราะห์มีความยาวเฉลี่ยและเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ที่ 4.52 mm และเส้นผ่านศูนย์กลาง 45 nm ตามลำดับ โดยอนุภาคนาโนทองมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 5 nm เมื่อทำการทดสอบความว่องไวในการตรวจจับเอทานอลความเข้มข้น 800 ppm ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าท่อนาโนคาร์บอนที่มีการเติมอนุภาคนาโนทองมีความว่องไวในการตรวจจับเพิ่มขึ้นกว่าท่อนาโนคาร์บอนแบบดั้งเดิมจาก 1.67% เป็น 3.28% [15]

จากหัวข้อการปรับปรุงฟังก์ชันที่ใช้พอลิเมอร์สามารถใช้ MWCNTs/PEO-*b*-PDMA เป็นแม่แบบในการเติมอนุภาคนาโนทองและอนุภาคนาโนแพลทินัม (Pt) โดยหมู่อะมิโนที่อยู่ใน PDMA จะเป็นตัวจับกับอนุภาคนาโนทองและอนุภาคนาโนแพลทินัม ดังแสดงในภาพที่ 5 โดยคอมโพสิตที่ได้สามารถนำไปใช้งานในเซลล์เชื้อเพลิง (Fuel Cell) และการเร่งปฏิกิริยา (Catalysis)

สำหรับการเติมเหล็กบนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น Fe-MWCNTs เป็นการปรับปรุงพื้นผิวที่ผ่านกระบวนการที่รวดเร็วขั้นตอนเดียว โดยมีการใช้อัลตราโซนิเคชัน (Ultrasonication-Assisted) และไมโครเวฟ (Microwave) เหนี่ยวนำให้เกิดปฏิกิริยาแรดิกัลพอลิเมอไรเซชัน (Radical Polymerization Reaction) ซึ่งเป็นกระบวนการที่เป็นที่ยอมรับและใช้ได้ทั่วไปกับทั้งพอลิเมอร์ประเภทไฮโดรโฟบิค (Hydrophobic Polymer) เช่น พอลิสไตรีน (Polystyrene) พอลิเมทิลเมตะไครเลท (Polymethyl Methacrylate)) เป็นต้น และพอลิเมอร์ประเภทไฮโดรฟิลิค (Hydrophilic Polymer) เช่น พอลิอะคริลาไมด์ (Polyacrylamide) พอลิอะคริลิกแอซิดและพอลิอัลลิลแอลกอฮอล์ (Polyallyl Alcohol)) เป็นต้น โดยวิธีการนี้สามารถทำให้เกิดกิ่งก้านบนพื้นผิวของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้นภายในประมาณ 10 นาที ซึ่งทำให้ความสามารถในการละลายของท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับปรุงฟังก์ชันอยู่ในช่วง 1,200–2,800 mg/L ในสารละลาย นอกจากนี้ยังมีการเติมเหล็กออกไซด์ หรืออนุภาคนาโนแม่เหล็ก (Magnetic Nanoparticle) เช่นอนุภาคนาโนแม่เหล็กโคบอลท์และอนุภาคนาโนแม่เหล็กโคบอลท์/แพลทินัม บนท่อนาโนคาร์บอน โดยมีการยึดจับกันผ่านตัวเชื่อมโยงระหว่างโมเลกุล (Interlinker Molecule) เช่นอนุพันธ์คาร์บอกซิลิกของไพรีน ซึ่งสามารถยึดจับกับโลหะ หรืออนุภาคนาโน

โลหะออกไซด์ (Metal Oxide Nanoparticle) ได้คอมโพสิตที่เกิดขึ้นสามารถละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ เช่น คลอโรฟอร์ม (Chloroform) โทลูอีน (Toluene) และเฮกเซน (Hexane) ในช่วง 0.3–0.6 mg/mL [16]



ภาพที่ 5 แสดงภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่านของ (a) อนุภาคนาโนทองและ (b) นาโนแพลทินัม บน MWCNTs/PEO-b-PDMA เทมเพลต

ที่มา: Wang, Z., Liu, Q., Zhu, H., Liu, H., Chen, Y., Yang, M. (2007). Dispersing multi–walled carbon nanotubes with water–soluble block copolymers and their use as supports for metal nanoparticles. *Carbon*. 45(2): 285–292.

นอกจากนี้การปรับปรุงฟังก์ชัน ยังทำได้โดยวิธีอัลคิเลชัน (Alkylation) ของท่อนาโนซอลท์ (Nanotube Salt) โดยอาจใช้ลิเทียม (Li) โซเดียม (Na) หรือโพแทสเซียม (K) ในแอมโมเนียเหลว หรือเรียกอีกอย่างว่าปฏิกิริยาบิลลัพส์ (Billups Reaction) [17] ซึ่งสามารถสร้างอนุพันธ์ท่อนาโนคาร์บอนที่แตกต่างกันได้ โดยปฏิกิริยานี้โลหะแอลคาไลจะเข้าไปจับกับท่อนาโนคาร์บอนเกิดเป็นท่อนาโนซอลท์ ต่อจากนั้นท่อนาโนซอลท์จะทำปฏิกิริยาต่อกับอัลคิลเฮไลด์ (Alkyl Halide) หรือแอริลเฮไลด์ (Aryl Halide) ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีหมู่อัลคิลหรือแอริลเกาะกับท่อนาโนคาร์บอน ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะสามารถละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์

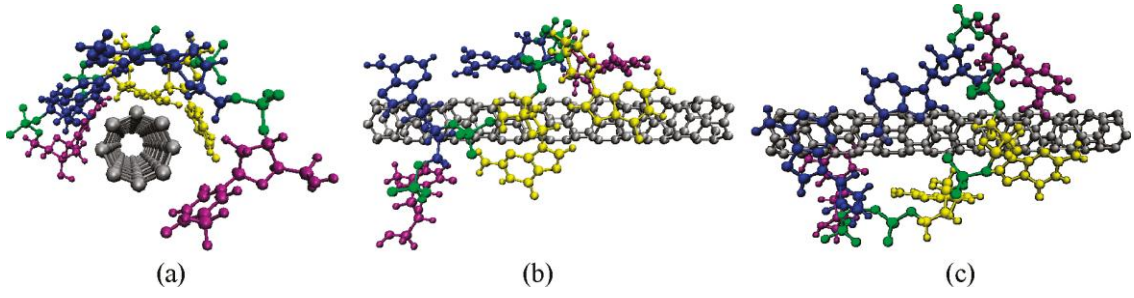
4. การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้สารชีวโมเลกุล

ท่อนาโนคาร์บอนที่สามารถละลายได้ในตัวทำละลายต่างๆ นั้น มีความสำคัญอย่างมากต่อการนำไปประยุกต์ใช้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการละลายน้ำ การเติมสารชีวโมเลกุลเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายน้ำได้ ซึ่งสามารถนำท่อนาโนคาร์บอนนี้ไปใช้ประโยชน์ทางด้านเคมีทางยา (Medicinal Chemistry) มีงานวิจัยที่ชี้ให้เห็นว่าสารชีวโมเลกุลที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถในการละลายน้ำได้ดีที่สุดตัวหนึ่งคือ กรดอะมิโน (Amino Acids) [18] โดยได้ศึกษาความสามารถในการละลายของท่อนาโนฟลูออโรคาร์บอน โดยการเติมหมู่กรดอะมิโน ($NH_2(CH_2)_nCO_2H$) ลงไปแทนที่หมู่ฟลูออโร พบว่าความสามารถในการละลายในน้ำของท่อนาโนฟลูออโรคาร์บอนเพิ่มขึ้น โดยความสามารถในการละลายยังขึ้นอยู่กับความยาวของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดอะมิโน [19] และยังพบอีกว่ากรดอะมิโนแต่ละชนิดสามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายได้ดีในสภาวะที่ต่างกัน เช่น อนุพันธ์ของกรด 6-อะมิโน

เฮกซะโนอิค (6-aminohexanoic Acid) ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายน้ำได้ในช่วงพีเอช 4–11 ได้ 0.5 mg/mL และนอกจากนี้ยังพบว่าในศึกษาการเติมไลซีน (Lysine) บนท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังหลายชั้น ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนสามารถกระจายตัวในน้ำได้ดีขึ้นในช่วงพีเอช 5–14 ซึ่งเป็นช่วงพีเอชที่กว้างขึ้น [20]

ได้มีการนำโปรตีนหลายตัวเช่น โบไวน์ซีรัมอัลบูมิน (Bovine Serum Albumin) ไซโตโครม ซี (Cytochrome *c*) และเอ็นไซม์ฮอร์เซอราดิชเปอร์ออกซิเดส (Horseradish Peroxidase) มาเติมบนท่อนาโนคาร์บอนเพื่อช่วยในการละลายน้ำของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวโดยใช้เทคนิคโซนิเคชัน (Sonication Technique) [21] และในบรรดาโปรตีนหลายชนิดที่นำมาศึกษาพบว่าเอ็นไซม์ไลโซไซม์ที่พบในไข่ขาว (Lysozyme) ช่วยให้การกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอนดีขึ้น ในขณะที่ปาเปน (Papain) และเปปซิน (Pepsin) ไม่มีผลต่อการกระจายตัวของท่อนาโนคาร์บอน [22] นอกจากนี้ ได้มีการนำเอาเอนไซม์จำนวนมากซึ่งเอนไซม์เป็นโปรตีนชนิดหนึ่ง มาเติมบนผนังท่อนาโนคาร์บอนเพื่อช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายท่อนาโนคาร์บอน โดยในบรรดาเอนไซม์ต่างๆ กลูโคสออกซิเดส (Glucose Oxidase) กับท่อนาโนคาร์บอนสามารถเกิดเป็นคอมโพสิตที่ละลายน้ำได้ดี [23]

สารชีวโมเลกุลอื่นที่นำมาใช้เป็นตัวเติมฟังก์ชัน ได้แก่ สารชีวโมเลกุลกลุ่มน้ำตาล สามารถนำมาใช้เป็นตัวช่วยให้ท่อนาโนคาร์บอนเกิดการกระจายตัวได้ดีขึ้น ในขณะที่สารชีวโมเลกุลที่สำคัญอีกกลุ่มคือดีเอ็นเอ (DNA) [24] เมื่อนำมาเติมบนท่อนาโนคาร์บอนแล้วสามารถนำท่อนาโนคาร์บอนนี้ไปใช้ประโยชน์ได้ในหลายๆ ด้าน ได้แก่ การเพิ่มความสามารถในการละลายน้ำการตรวจจับกรดนิวคลีอิก (Nucleic Acid Sensing) ยีนบำบัด (Gene Therapy) และใช้เป็นสารกึ่งตัวนำ (Semi-Conducting Substrates) นอกจากนี้ยังมีรายงานการนำ DNA–CNTs มาใช้เป็นตัวตรวจจับไนโตรเจนไดออกไซด์ (NO_2) อีกด้วย



ภาพที่ 6 แสดงภาพจำลองระหว่าง DNA และ SWCNTs ที่ยึดจับกันด้วยอันตรกิริยาแบบ π–π (a) ภาพด้านหน้า DNA–SWCNTs และ (b) และ (c) ภาพด้านข้าง DNA–SWCNTs (โมเลกุล DNA ประกอบด้วยหน่วยย่อย ไทมีน (Thymine) อะดีนีน (Adenine) กัวนีน (Guanine) และ หมู่ฟอสเฟต (Phosphate Group) แต่ละหน่วยแทนด้วย สีม่วง สีน้ำเงิน สีเหลือง และสีเขียว ตามลำดับ)

ที่มา: Bobadilla, A. D., Seminario, J. M. (2011). DNA–CNT interactions and gating mechanism using MD and DFT. *J. Phys. Chem. C.* 115(8): 3466–3474.

5. การปรับปรุงฟังก์ชันโดยใช้สารประกอบที่มีหมู่อัลคิล และสารประกอบอะโรมาติก

ได้มีรายงานการใช้เทคนิคการบดแบบสั่นด้วยความเร็วสูง (High-Speed Vibration Mill) มาใช้ในการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนที่มีการปรับปรุงฟังก์ชันโดยการเติมหมู่อัลคิลและแอริล ซึ่งผลจากศึกษาพบว่า การเติมหมู่อัลคิลที่มีสายโซ่ยาว ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวสามารถละลายได้ในตัวทำละลายอินทรีย์หลายชนิด ยังมีรายงานอีกว่า ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวที่มีการเติมหมู่แอริลไพริดิล (Pyridyl) ซึ่งเตรียมได้จากปฏิกิริยา 1,3-ไดโพลาร์ไซโคลแอดดิชัน (1,3-Dipolar Cycloaddition Reaction) ของไนไตรล์ออกไซด์ (Nitrile Oxide) บนผนังของท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียว ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนมีความสามารถในการละลายสูงขึ้น

สำหรับการเตรียมท่อนาโนคาร์บอนที่มีตัวเติมฟังก์ชันเป็นหมู่อะโรมาติก เช่น หมู่ฟีนอล (Phenol Group) นั้น พบว่าสามารถเตรียมได้โดยใช้ปฏิกิริยา 1,3-ไดโพลาร์ไซโคลแอดดิชัน นอกจากนี้ยังมีการใช้โพลีไซคลิกอะโรมาติกอื่นๆ เช่น อนุพันธ์ไพรีน (Pyrene Derivative) และอนุพันธ์แนฟทาลีน (Naphthalene Derivative) ซึ่งสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้ ยึดจับกับผนังท่อนาโนคาร์บอนได้ โดยอาศัยอันตรกิริยาแบบนอน-โคเวเลนต์ ที่เรียกว่าอันตรกิริยาแบบ π-π ดังแสดงในภาพที่ 2a. ซึ่งการปรับปรุงฟังก์ชันเหล่านี้ สามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนแบบผนังชั้นเดียวละลายในตัวทำละลายได้ดีขึ้น [25-27]

ดังที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าการปรับปรุงฟังก์ชันบนผนังท่อนาโนคาร์บอนจะทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายในตัวทำละลายได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งความสามารถในการละลายขึ้นอยู่กับตัวเติมฟังก์ชันที่ใช้เติม และนอกเหนือจากการปรับปรุงฟังก์ชันที่กล่าวมา ยังมีการใช้ตัวเติมฟังก์ชันอื่นอีก ซึ่งในปัจจุบันการศึกษาเกี่ยวกับการปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอนได้รับความสนใจจากนักวิจัยจำนวนมาก ดังจะเห็นได้จากงานวิจัยที่มีการเผยแพร่ในวารสารต่างๆ อย่างต่อเนื่อง

สรุป

การปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอนถือเป็นการปรับปรุงคุณสมบัติด้านการละลายของท่อนาโนคาร์บอนทั้งแบบผนังชั้นเดียวและแบบผนังหลายชั้นในตัวทำละลายน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ที่มีประสิทธิภาพ การปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอนอาศัยอันตรกิริยาทั้งแบบโคเวเลนต์ และแบบนอน-โคเวเลนต์ เมื่อท่อนาโนคาร์บอนละลายในตัวทำละลายได้ดี จะสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานได้หลากหลาย ด้วยเหตุนี้การเพิ่มความสามารถในการละลายของท่อนาโนคาร์บอนจึงได้รับความสนใจจากนักวิจัยกลุ่มต่างๆ ตัวเติมฟังก์ชันที่ใช้ในการปรับปรุงฟังก์ชันบนท่อนาโนคาร์บอน ได้แก่ กรดแก่ พอลิเมอร์ โลหะ สารชีวโมกุล และสารประกอบที่มีหมู่อัลคิลและอะโรมาติก ตัวเติมฟังก์ชันที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายได้ได้ดีคือพอลิเมอร์และพอลิเมอร์ที่ทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายได้ดีที่สุดคือพอลิ-เอ็ม-อะมิโนเบนซีนซัลโฟนิกแอซิด และพอลิเอทีลีนไกลคอล สามารถทำให้ท่อนาโนคาร์บอนละลายน้ำได้สูงถึง 5 mg/mL ในช่วงหลายปีที่ผ่านมา ตัวเติมฟังก์ชันที่นำมาใช้ในการปรับปรุงฟังก์ชันของท่อนาโนคาร์บอนมากที่สุดคือพอลิเมอร์และสารชีวโมเลกุล เนื่องจากคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้สามารถนำไปใช้งานทางด้านเทคโนโลยีและอุตสาหกรรมยา

เอกสารอ้างอิง

[1] Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*. 354: 56–58.

[2] Iijima, S., Ichihashi, T. (1993). Single–shell carbon nanotubes of 1–nm diameter. *Nature*. 363: 603–605.

[3] Ajayan, P. M., Tour, J. M. (2007). Materials Science: Nanotube composites. *Nature*. 447: 1066–1068.

[4] Niyogi, S., Hamon, M. A., Hu, H., Zhao, B., Bhowmik, R., Sen, R., Itkis, M. E., Haddon, R. C. (2002). Chemistry of single–walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res*. 35(12): 1105–1113.

[5] Hamon, M. A., Chen, J., Hu, H., Chen, Y., Itkis, M. E., Rao, M. A., Eklund, P. C., Haddon, R. C. (1999). Dissolution of single–walled carbon nanotubes. *Adv. Matter.* 11(10): 834–840.

[6] Chen, J., Rao, A. M., Lyuksyutov, S., Itkis, M. E., Hamon, M. A., Hu, H., Cohn, R. W., Eklund, P.C., Colbert, D. T., Smalley, R. E., Haddon, R. C. (2001). Dissolution of full–length single–walled carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. B*. 105(13): 2525–2528.

[7] Kumar, V., Nath, G., Kotnala, R. K., Saxena, P. S., Srivastava, A. (2013). Biofunctional magnetic nanotube probe for recognition and separation of specific bacteria from a mixed culture. *RSC Adv.* 3: 14634–14641.

[8] Mao, J., Liu, Q., Lv, X., Liu, Z., Huang, Y., Ma, Y., Chen, Y., Yin, S. (2007). A water–soluble hybrid material of single–walled carbon nanotubes with an amphiphilic poly(phenylene–ethynylene): preparation, characterization, and photovoltaic properties. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 7(8): 2709–2718.

[9] Chen, J., Liu, H. (2007). Polymer and method for using the polymer for solubilizing nanotubes. U.S. Patent 7244407B2.

[10] Ni, Y., Hu, H., Malarkey, E. B., Zhao, B., Montana, V., Haddon, R. C., Parpura, V. (2005). Chemically functionalized water soluble single–walled carbon nanotubes modulate neurite outgrowth. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5(10): 1707–1712.

[11] Zhao, B., Hu, H., Yu, A., Perea, D., Haddon, R. C. (2005). Synthesis and characterization of water soluble single–walled carbon nanotube graft copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* 127(22): 8197–8203.

[12] Fernando, K. A. S., Lin, Y., Zhou, B., Grah, M., Joseph, R., Allard,L. F., Sun, Y.-P. (2005). Poly(ethylene-co-vinyl alcohol) functionalized singlewalled carbon nanotubes and related nanocomposites. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 5(7): 1050–1054.

[13] Su, X., Shuai, Y., Guo, Z., Feng, Y. (2013). Functionalization of multi-walled carbon nanotubes with thermo-responsive azide-terminated poly(*N*-isopropylacrylamide) via click reactions. *Molecules*. 18(4): 4599–4612.

[14] Wang, Z., Liu, Q., Zhu, H., Liu, H., Chen, Y., Yang, M. (2007). Dispersing multi-walled carbon nanotubes with water-soluble block copolymers and their use as supports for metal nanoparticles. *Carbon.* 45(2): 285-292.

[15] Young, S., Lin, Z., Hsiao, C., Huang, C. (2012). Ethanol gas sensors composed of carbon nanotubes with adsorbed gold nanoparticles. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7: 11634-11640.

[16] Georgakilas, V., Tzitzios, V., Gournis, D., Petridis, D. (2005). Attachment of magnetic nanoparticles on carbon nanotubes and their soluble derivatives. *Chem. Mater.* 17(7): 1613-1617.

[17] Liang, F., Alemany, L., Beach, J. M., Billups, E. W. (2005). Structure analyses of dodecylated single-walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 127(40): 13941-13948.

[18] Georgakilas, V., Tagmatarchis, N., Pantarotto, D., Bianco, A., Briand, J.-P., Prato, M. (2002). Amino acid functionalisation of water soluble carbon nanotubes. *Chem. Commun.* 24: 3050-3051.

[19] Zeng, L., Zhang, L., Barron, A. R. (2005). Tailoring aqueous solubility of functionalized single-wall carbon nanotubes over a wide pH range through substituent chain length. *Nano Lett.* 5(10): 2001-2004.

[20] Hu, N., Dang, G., Zhou, H., Jing, J., Chen, C. (2007). Efficient direct water dispersion of multi-walled carbon nanotubes by functionalization with lysine. *Matter. Lett.* 61(30): 5285-5287.

[21] Kum, M. C., Joshi, K. A., Chen, W., Myung, N. V., Mulchandani, A. (2007). Biomolecules-carbon nanotubes doped conducting polymer nanocomposites and their sensor application. *Talanta.* 74(3): 370-375.

[22] Ke, G., Guan, W., Tang, C., Guan, W., Zeng, D., Deng, F. (2007). Covalent functionalization of multiwalled carbon nanotubes with a low molecular weight chitosan. *Biomacromolecules.* 8(2): 322-326.

[23] Li, J., Wang, Y.-B., Qiu, J.-D., Sun, D.-C., Xia, X.-H. (2005). Biocomposites of covalently linked glucose oxidase on carbon nanotubes for glucose biosensor. *Anal. Bioanal. Chem.* 383(6): 918-922.

[24] Bobadilla, A. D., Seminario, J. M. (2011). DNA-CNT interactions and gating mechanism using MD and DFT. *J. Phys. Chem. C.* 115(8): 3466-3474.

[25] Nakashima, N., Tonomari, T., Murakami, H. (2002). Water-soluble single-walled carbon nanotubes via noncovalent sidewall-functionalization with a pyrene-carrying ammonium ion. *Chem. Lett.* 31(6): 638-639.

[26] Tomonari, Y., Murakami, H., Nakashima, N. (2006). Solubilization of single-walled carbon nanotubes using polycyclic aromatic ammonium amphiphiles in water-strategy for the design of solubilizers with high perfomance. *Chem. Eur. J.* 12(15): 4027-4034.

[27] Paloniemi, H., Aäritalo, T., Laiho, T., Liuke, H., Kocharova, N., Haapakka, K., Terzi, F., Lukkari, J. (2005). Water-soluble full-length single-wall carbon nanotube polyelectrolytes: preparation and characterization. *J. Phys. Chem. B.* 109(18): 8634-8642.