

Дисперсные системы с многостенными углеродными нанотрубками в полимерном связующем

М.В. Бузаева¹, И.А. Макарова¹, В.А. Сергеев^{1,2}

¹Ульяновский государственный технический университет, Северный Венец 32, Ульяновск, Россия, 432027

²Ульяновский филиал института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Гончарова 48/2, Ульяновск, Россия, 432071

Аннотация. Физико-химическими методами анализа исследована структура и свойства исходных и функционализированных многостенных углеродных нанотрубок. Изучено влияние типа и размеров наночастиц, их процентного содержания, времени ультразвукового диспергирования на устойчивость дисперсных систем углеродных нанотрубок с акриловыми мономерами. Для диспергирования в матрицу материала наиболее перспективными по технологическим свойствам являются углеродные нанотрубки, функционализированные прививкой на поверхности полярных карбоксильных групп и образующие устойчивую дисперсную систему с акриловыми мономерами.

1. Введение

Широкий спектр применения углеродных нанотрубок (УНТ) основан на уникальных механических, электрических и термических свойствах наноструктур, что проявляется при включении нанотрубок в матрицы различных материалов и приводит к появлению новых структурно-реологических и физико-химических свойств композитов. Углеродные нанотрубки используют как добавки к различным полимерным композитам для улучшения их свойств, в производстве дисплеев, конденсаторов и различного рода датчиков, анодов, в роли поглотителей электромагнитных волн [1, 2]. В практике получения композиционных материалов важное значение имеет приготовление устойчивой дисперсной системы, состоящей из твердой дисперсной фазы и жидкой дисперсионной среды. В качестве дисперсной фазы могут применяться твердые микрочастицы, в том числе и углеродные нанотрубки. Существенной проблемой является достижение максимальной степени диспергирования при введении УНТ в матрицу композита без нарушения целостности материала и однородности распределения нанотрубок в объеме матрицы. В настоящее время единой точки зрения на механизм образования дисперсных систем с участием наноразмерных структур не имеется. Все известные подходы основаны на размерности частиц, их способности совмещаться со средой. С этой точки зрения на первый план выступает строение углеродных нанотрубок и их химическая активность [3, 4]. Одной из ключевых проблем, ограничивающих применение УНТ, является их высокая способность к агломерации, что затрудняет введение УНТ в матрицу связующего. Кроме того, поверхность УНТ инертна по отношению к химическим реагентам и ее необходимо модифицировать для придания активности. Решение этих задач требует

комплексного подхода с применением физических и химических способов обработки нанокуглеродного материала.

2. Дисперсные системы с многостенными углеродными нанотрубками

Синтез многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) проводили в токе аргона методом химического осаждения из паровой фазы с использованием металлоорганических и углеродсодержащих соединений (метод МOCVD). В качестве прекурсоров использовали ферроцен и толуол [5]. В ходе синтеза МУНТ осаждаются на цилиндрических подложках в виде массива из жгутов, сформированных из нитей нанотрубок. Средний диаметр нанотрубок 40-60 нм, длина достигает нескольких десятков мкм. При ультразвуковой обработке происходит расщепление жгутов и дробление нитей на более короткие фрагменты.

Поверхность углеродных нанотрубок химически инертна и ее активируют различными способами. Наиболее распространенным способом функционализации поверхности являются отжиг на воздухе и обработка сильными кислотами, в качестве которых нами использована смесь серной и азотной кислот [6]. При этом на поверхности МУНТ образуются кислородсодержащие группы (-ОН, -С=О, -СООН) с концентрацией карбоксильных групп 4,0-5,0 мас. %. Следует отметить, что образование этих групп в количестве 0,6 мас. % происходит уже при отжиге нанотрубок на воздухе. Торцы нанотрубок при обработке кислотами вскрываются, диаметр уменьшается до 40-50 нм. Схематическое изображение МУНТ с привитыми на поверхности полярными группами приведено на рисунке 1.

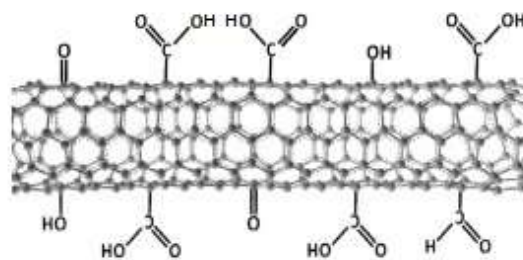


Рисунок 1. Схематическое изображение функционализированных МУНТ-СООН.

При отжиге и обработке кислотами поверхность МУНТ становится микродисперсной, что прослеживается сканирующей электронной микроскопией (рисунки 2, 3).

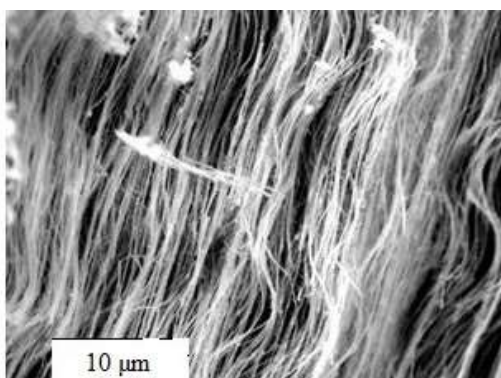


Рисунок 2. СЭМ микрофотография МУНТ после синтеза.

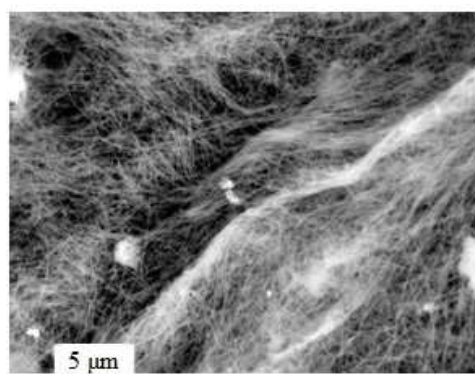


Рисунок 3. СЭМ микрофотография МУНТ-СООН после обработки кислотами.

Наличие привитых на поверхности МУНТ полярных групп подтверждается методом ИК-спектроскопии. В спектрах наблюдается широкая полоса поглощения в области $3000-3800\text{ см}^{-1}$ (колебания ОН групп адсорбированной воды и привитых на поверхности ОН групп). Полосы поглощения 2851 и 2921 см^{-1} относятся к колебаниям С-Н групп, полоса 1559 см^{-1} характерна

для связи C=C углеродного скелета нанотрубок. Полосы 1653, 1700, 1734 см^{-1} соответствуют колебаниям связи C=O.

На образование дисперсных систем с МУНТ влияет размер частиц, а также их дисперсное распределение при различных операциях с нанотрубками. Учитывая полидисперсное распределение структурных образований в МУНТ оценка характеристических размеров проводилась методом рентгеновского малоуглового рассеяния с помощью программы MIXTURE в предположении сферической формы рассеивающих образований. Полученные результаты объёмного распределения представлены на рисунке 4. Площади под каждым распределением приведены к единице. Таким образом, кривые распределения представляют собой вероятность нахождения рассеивающих объектов в образце в заданном интервале радиусов инерции. Линейные размеры связаны с полученным радиусом инерции соотношением: $R_g^2 = 3 \cdot R^2/5$, где R – радиус рассеивающих образований.

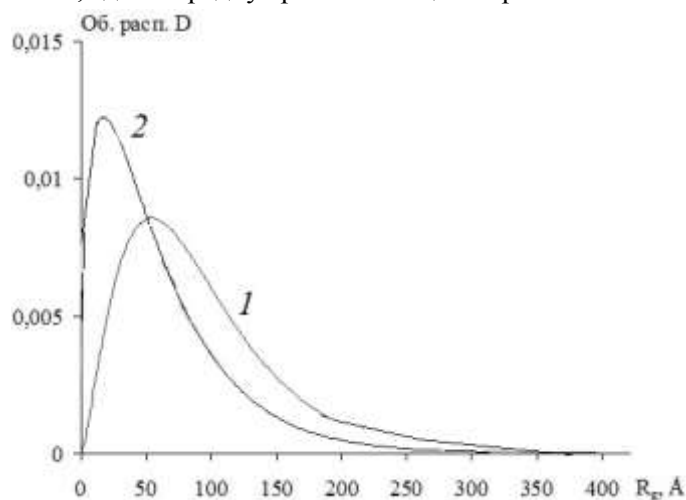


Рисунок 4. Объёмное распределение структурных образований по радиусу инерции R_g : 1 – исходные МУНТ; 2 – МУНТ-COОН.

После функционализации размер частиц уменьшается: максимум радиусов рассеивающих образований от 50 Å смещается в сторону более низких значений – 15-20 Å. Асимметричность кривых распределения свидетельствует о склонности МУНТ к агломерации.

Малоугловое рентгеновское рассеяние от смеси, содержащей частицы цилиндрической формы с длиной много большей поперечного размера, можно описать зависимостью объёмной доли частиц D от радиуса R. Этот параметр имеет смысл радиуса сферы эквивалентной по объёму несферической частицы, рассеивающей излучение [7].

При введении МУНТ в матрицу материала необходимо получить устойчивую дисперсную систему с равномерным распределением наночастиц в объёме. Совместимость углеродных нанотрубок со связующим зависит от типа нанотрубок, их размеров, способности к агломерации. МУНТ-COОН имеют меньшие размеры и полярные группы на поверхности по сравнению с исходными МУНТ. Они наиболее перспективны для диспергирования в мономеры. Однако для них также характерна высокая склонность к агломерации, в связи с чем для получения дисперсионной системы необходима ультразвуковая обработка. Время диспергирования для получения устойчивой системы зависит как от процентного содержания МУНТ в мономере, так и от строения мономера. Полярные группы на поверхности МУНТ могут взаимодействовать с полярными группами мономеров, что приводит к большей совместимости компонентов системы. В таблице 1 приведены результаты по диспергированию МУНТ-COОН в мономерах при ультразвуковой обработке. В качестве мономеров брали наиболее распространенные акриловые мономеры: акриловая кислота (АК); метилметакрилат (ММА); диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ-3).

Таблица 1. Диспергирование МУНТ-СООН в мономерах при ультразвуковой обработке.
τ, мин – время образования устойчивой дисперсии.

Мономер	Содержание МУНТ, %			
	0.005	0.01	0.05	0.1
АК, (τ, мин)	6	7	10	12
ММА, (τ, мин)	8	10	12	14
ТГМ-3, (τ, мин)	6	8	10	10

Для образования устойчивой дисперсной системы большое значение имеет вязкость дисперсионной среды. При введении МУНТ-СООН в ММА полученная дисперсная система стабильна в меньшей степени, чем для других мономеров. При использовании более вязкого раствора полимера в собственном мономере (3 г ПММА в 10 г ММА) дисперсия стабильна, время обработки ультразвуком составило 1 мин.

Таким образом, для диспергирования в жидкие среды при ультразвуковом воздействии наиболее перспективными являются многостенные углеродные нанотрубки с привитыми на поверхности карбоксильными группами. На образование устойчивой дисперсной системы оказывают влияние тип углеродных нанотрубок, содержание трубок в мономере, вязкость дисперсионной среды.

3. Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания и частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований и Правительством Ульяновской области (проект РФФИ №19-42-730011).

4. Литература

- [1] Микитаев, А.К. Полимерные нанокомпозиты. Многообразие структурных форм и приложений / А.К. Микитаев, Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков – М.: Наука, 2009. – 278 с.
- [2] Дьячков, П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок – М.: БИНОМ, 2015. – 448 с.
- [3] Farbod, M. Surface oxidation and effect of electric field on dispersion and colloids stability of multiwalled carbon nanotubes / M. Farbod, S.K. Tadavani, A. Kiasat // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2011. – Vol. 384(1). – P. 685-690.
- [4] Blanch, A.J. Optimizing surfactant concentrations for dispersion of single-walled carbon nanotubes in aqueous solution / A.J. Blanch, C.E. Lenehan, J.S. Quinton // *J. Phys. Chem. B*. – 2010. – Vol. 114. – P. 9805-9811.
- [5] Климов, Е.С. Некоторые аспекты синтеза многостенных углеродных нанотрубок химическим осаждением из паровой фазы и характеристики полученного материала / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова // *Журнал прикладной химии*. – 2014. – Т. 87, № 8. – С. 1128-1132.
- [6] Климов, Е.С. Изменение поверхности и свойств многостенных углеродных нанотрубок при физико-химическом модифицировании / Е.С. Климов, М.В. Бузаева, О.А. Давыдова // *Журнал прикладной химии*. – 2015. – Т. 88, № 8. – С. 1105-1110.
- [7] Асадчиков, В.Е. Структура и свойства «нематически упорядоченных» аэрогелей / В.Е. Асадчиков, Р.Ш. Асхадуллин, В.В. Волков // *Письма в ЖЭТФ*. – 2015. – Т. 101, № 8. – С. 613-619.

Dispersion systems with multi-walled carbon nanotubes in a polymer binder

M.V. Buzaeva¹, I.A. Makarova¹, V.A. Sergeev^{1,2}

¹Ulyanovsk State Technical University, Severniy Venez street 32, Ulyanovsk, Russia, 432027

²Ulyanovsk branch of the Institute of Radio Engineering and Electronics V.A. Kotelnikov RAS, Goncharova street 48/2, Ulyanovsk, Russia, 432071

Abstract. Physicochemical methods of analysis investigated the structure and properties initial and functionalized multi-walled carbon nanotubes. Studied the effect of the type and size of nanocarbon particles, their percentage, time ultrasonic dispersion on the stability of dispersed carbon systems nanotubes with acrylic monomers. For dispersion into a material matrix the most promising in technological properties are carbon nanotubes functionalized by grafting on the surface of polar carboxyl groups and forming a stable dispersed system with acrylic monomers.