

УДК 661.61

*Ю. А. Хан**

**РАЗРАБОТКА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДИФИКАТОРОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают огромным потенциалом в материаловедении благодаря своим уникальным прочностным и другим механическим и электрическим свойствам. При введении их в объем модифицируемого материала свойства последнего могут изменяться в разы, а также проявляться новые свойства, ранее не характерные для этого материала. Необходимыми условиями для достижения подобных результатов являются точная дозировка УНТ в необходимой концентрации и равномерное распределение в объеме материала. Однако нанотрубки, обладая высокой удельной поверхностью, являются чрезвычайно склонными к агломерации, что значительно усложняет соблюдение режимных параметров модифицирования.

С целью улучшения взаимодействия УНТ с полимерными матрицами и регуляции свойств нанотрубок, а также для придания необходимых характеристик композитам используются процессы функционализации УНТ – привития на поверхности графеновых слоев нанотрубок различных функциональных групп. За счет разнообразия доступных для присоединения функциональных групп достигается создание широкого спектра модификаторов, отличающихся по свойствам.

Целью данного исследования явилась разработка методов функционализации и выбор оптимальных параметров температуры, давления, длительности обработки и реагентов для достижения необходимых эффектов.

Полифункциональные модификаторы являются продуктами химической обработки многослойных углеродных нанотрубок «Таунит-М» (ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) со следующими характеристиками: внешний диаметр – 8...15 нм, внутренний диаметр – 4...8 нм, длина – от 2 мкм, удельная поверхность – 300...320 м²/г.

В зависимости от условий CVD-синтеза углеродные нанотрубки из разных производственных партий могут отличаться по длине, структуре поверхностных слоев и другим геометрическим характеристикам. Данные флуктуации в структуре слоев влияют и на конечные физико-механические и электрические свойства нанотрубок и композитов на их основе.

В данном исследовании степень дефектности УНТ оценивалась при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) на КР-спектрометре Thermo Scientific DXR Raman Microscope при длине вол-

* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2016 г. в рамках Одиннадцатой межвузовской научной студенческой конференции Ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» и выполнена под руководством канд. хим. наук, доц. ФГБОУ ВО «ГГТУ» Т. П. Дьячковой.

ны облучающего лазера, равной 532 нм. Ключевыми при оценке дефектности являются пики D ($\sim 1350 \text{ см}^{-1}$, характеризует наличие углерода в состоянии sp^3 -гибридизации, ответственного за дефекты на поверхности УНТ) и G ($\sim 1550 \text{ см}^{-1}$, отражает бездефектную поверхность, представленную углеродом в состоянии sp^2 -гибридизации) (рис. 1). На основе анализа относительных интенсивностей данных пиков рассчитывается показатель дефектности D/G [1 – 3].

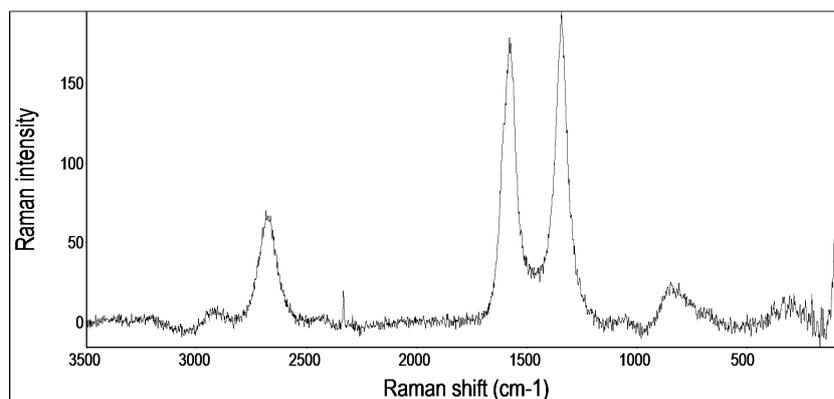
В рамках исследования были рассмотрены следующие типы функционализации:

1. Жидкофазная функционализация (ЖФ) в 65%-ном растворе азотной кислоты при $120 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч, 2,5 ч, 3,5 ч, 6,5 ч;
2. Газофазная функционализация (ГФ) в парах азотной кислоты при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч, 4,5 ч, 6 ч;
3. Газофазная функционализация в парах перекиси водорода при $140 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч, 10 ч, 20 ч, 30 ч.

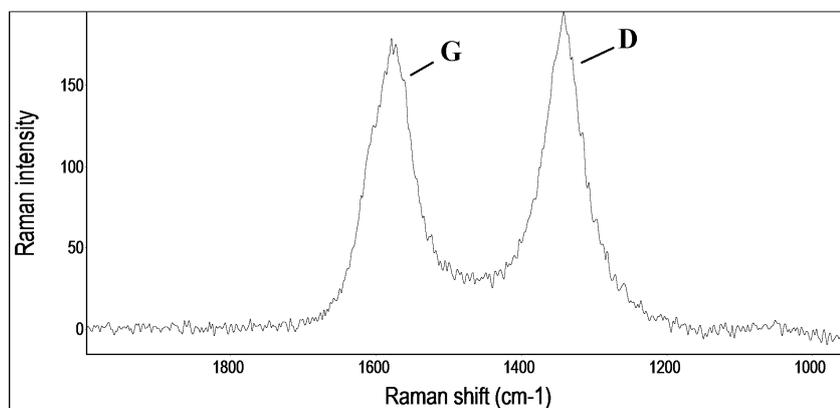
Все три типа функционализации связаны с образованием COOH-групп. Функционализированные подобными группами УНТ называют карбоксилированными.

В таблице 1 представлены показатели дефектности образцов УНТ при различных режимах функционализации.

При жидкофазной функционализации в концентрированной азотной кислоте показатель дефектности УНТ имеет минимальное значение при продолжительности процесса, равной 0,5 ч. Это связано с очисткой УНТ от аморфной фазы углерода. Далее наблюдается скачкообразный рост параметра D/G при 0,5...2,5-часовой обработке, после чего деструктивные процессы замедляются.



a)



б)

Рис. 1. Пример КР-спектра УНТ в общем виде (1) и увеличенном (2) с целью отображения ключевых пиков

Данный характер изменения показателя D/G свидетельствует об агрессивности азотной кислоты по отношению к поверхностным слоям нанотрубок с образованием новых активных центров функционализации (дефектов). Скачок значения D/G во временном интервале 0,5...2,5 ч, возможно, свидетельствует о наиболее активном продуцировании функциональных групп, связанном с деструктивными процессами.

УНТ, подвергшиеся газофазной функционализации в парах азотной кислоты, характеризуются стабильностью показателей дефектности при обработке продолжительностью до 3 ч. Возможно, это связано с одновременным протеканием примерно с равными скоростями процессов удаления аморфной фазы и формирования функциональных групп. При 3...4,5-часовой выдержке УНТ в парах азотной кислоты наблюдается скачкообразный рост дефектности, обусловленный превалированием процессов формирования функциональных групп.

При газофазной функционализации в парах перекиси водорода наблюдается снижение показателей дефектности УНТ при обработке продолжительностью до 20 ч. Это связано с более щадящим воздействием перекиси водорода. Однако и количество формирующихся функциональных групп невелико и может оказаться недостаточным для придания необходимых свойств углеродным нанотрубкам.

1. Показатели дефектности D/G при разных режимах функционализации

Тип функционализации	Длительность, ч	D/G
Исходные УНТ «Таунит-М»	–	1,043
ЖФ HNO ₃	0,5	0,939
	2,5	1,298

	3,5	1,300
	6,5	1,395
ГФ HNO ₃	3	1,071
	4,5	1,224
	6	1,269
ГФ H ₂ O ₂	2	1,011
	10	0,845
	20	0,805
	30	0,842

При варьировании режимных параметров функционализации возможно получение наноматериалов с необходимыми свойствами. Контролируя степень дефектности УНТ в процессе функционализации, можно добиться оптимального соотношения дефектность/степень функционализации для последующего масштабирования данных методов до промышленного производства с целью получения УНТ наилучшего качества.

Список литературы

1. *Исследование* влияния степени функционализации на некоторые свойства многослойных углеродных нанотрубок / Е. А. Захарычев, С. А. Рябов, Ю. Д. Семчиков и др. // Вестник Нижегородского университета им. Н. И. Лобачевского. – 2013. – № 1(1). – С. 100 – 104.
2. *Synthesis, characterization, and electrochemical testing of carbon nanotubes derivatized with azobenzene and anthraquinone* / K. Sadowska, K. P. Roberts, R. Wiser et al. // Carbon. – 2009. – V. 47. – P. 1501 – 1510.
3. *Окисление* многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты / Т. П. Дьячкова, Ю. А. Хан, Н. В. Орлова и др. // Вестник ТГТУ. – 2016. – Т. 22 (№ 2). – С. 323 – 333.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»
ФГБОУ ВО «ТГТУ»*