

УДК 544.77.051

*Т. В. ПЛИСКО, член-корреспондент А. В. БИЛЬДЮКЕВИЧ***СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ДИСПЕРСИЙ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В N,N-ДИМЕТИЛАЦЕТАМИДЕ***Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск**Поступило 24.02.2014*

**Введение.** Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют собой свернутые слои гексагонально соединенных атомов углерода. Они имеют диаметр от нескольких ангстрем до нескольких нм, а длина может достигать до 1 мм. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) состоят из нескольких вложенных одна в другую коаксиальных УНТ [1]. Одной из наиболее интересных областей применения УНТ является создание полимерных композиционных материалов. Практическое использование УНТ ограничено отсутствием эффективных и воспроизводимых методов равномерного диспергирования УНТ в различных растворителях и полимерных системах. Сложность диспергирования УНТ в большинстве растворителей связана с особенностями строения и близкодией силами взаимодействия между отдельными УНТ [2; 3].

Проведение химической модификации УНТ позволяет существенно повысить предел их диспергирования в различных растворителях, однако это сопряжено с применением агрессивных сред. Возможна так называемая нековалентная модификация УНТ (noncovalent modification), предполагающая использование поверхностно-активных веществ (ПАВ) или других диспергирующих агентов, которые адсорбируются на поверхности УНТ [4].

Цель работы – изучение свойств дисперсий МУНТ с различными полимерными диспергирующими агентами в N,N-диметилацетамиде (ДМАА). Актуальность исследования заключается в том, что дисперсии МУНТ в таком распространенном растворителе для полимеров, как ДМАА, могут использоваться для получения различных композиционных материалов с добавками УНТ, в частности, полупроницаемых мембран [5]. Анализ литературы показал, что данные по получению дисперсий МУНТ в ДМАА при помощи полимерных диспергирующих агентов отсутствуют.

**Материалы и методы исследования.** МУНТ синтезированы в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси методом каталитического осаждения из газовой фазы (пропан-бутановая смесь) в кипящем слое [6]. Катализаторами являлись коллоидные частицы железа и никеля, нанесенные на частицы оксида алюминия размером 40–60 мкм. Диаметр полученных МУНТ составляет 12–20 нм, количество стенок 7–12.

В качестве диспергирующих агентов для МУНТ в ДМАА (BASF) использовали поли(этиленгликоли) (ПЭГ) с молекулярными массами (М) 400 г/моль (ПЭГ-400, BASF), 4000 г/моль (ПЭГ-4000, Merck) и 20000 г/моль (ПЭГ-20000, Sigma-Aldrich), поливинилпирролидоны (ПВП) с М 10000 и 40000 г/моль (ПВП К-15 и ПВП К-30 соответственно, Fluka) и триблоксополимеры поли(этиленгликоль) – поли(пропиленгликоль) (ППГ) – поли(этиленгликоль) с М 14600 г/моль (Synperonic F108, Fluka) и М 12600 г/моль (Pluronic F127, Sigma-Aldrich), этилендиамин тетраakis(этоксилат-блок-пропоксилат)тетрол с М 3600 г/моль (Tetronic 3600) и М 7200 г/моль (Tetronic 7200, Sigma-Aldrich).

Для приготовления дисперсии МУНТ в ДМАА предварительно готовили раствор диспергирующего агента в ДМАА с концентрацией 4,7–56,4 г/л, а затем вводили 2,35 г/л МУНТ и обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне (Ultron, Польша,  $\nu = 21$  кГц) в течение 5–180 мин. Затем дисперсию фильтровали через бумажный фильтр. Составы дисперсий и условия их получения приведены в таблице.

**Концентрация и средний размер частиц в дисперсиях МУНТ.**  
**Концентрация диспергирующего агента – 56,4 г/л. Исходная концентрация МУНТ – 2,35 г/л.**  
**Время диспергирования – 90 мин**

Диспергирующий агент	Концентрация МУНТ, г/л	Средний размер частиц, нм	Степень диспергирования, %
ПВП К-30	0,7563	193	33,4
ПВП К-15	0,3779	163	16,1
Pluronic F127	0,0522	441	2,2
Synperonic F108	0,0814	395	3,5
Tetronic 3600	0,0843	231	3,6
Tetronic 7200	0,0889	270	3,8
ПЭГ-400	0,0566	237	2,4
ПЭГ-4000	0,0541	294	2,3
ПЭГ-20000	0,0495	1178	2,1

Средний размер частиц и распределение частиц по размерам в дисперсиях МУНТ определяли методом динамического светорассеяния (90Plus Particle Size Analyzer, Brookhaven Instr. Corp., США). Абсорбционные спектры дисперсий МУНТ в ДМАА регистрировали на спектрофотометре Metertech UV/VIS SP 8001 (США) в диапазоне длин волн 190–1100 нм.

Поверхностное натяжение растворов в ДМАА измерялось методом отрыва кольца на тензиометре Krüss Processor Tensiometer К100 (Германия) при  $T = 20,0$  °С.

**Результаты и их обсуждение.** Установлено, что все используемые полимеры потенциально пригодны для образования дисперсий МУНТ в ДМАА. Дисперсии имеют окраску от светло-желтой до черной (рис. 1) в зависимости от степени диспергирования МУНТ и устойчивы при хранении более 2 месяцев. Визуально заметных агрегатов МУНТ в дисперсиях не наблюдается. В случае ПЭГ-20000 кинетическая устойчивость дисперсий не превышала 4 сут., что связано с нестабильностью раствора ПЭГ-20000 в ДМАА. Дисперсии с ПВП К-30 и К-15 имеют интенсивную черную окраску, что свидетельствует о более высокой концентрации МУНТ (рис. 1, а, б).

Установлено, что использованные полимеры не проявляют поверхностно-активных свойств в ДМАА, о чем свидетельствует отсутствие изменений поверхностного натяжения их растворов по сравнению с чистым растворителем.

На рис. 2 представлены спектры МУНТ в растворах различных диспергирующих агентов, полученные вычитанием из спектра дисперсии спектра растворителя (ДМАА + полимер). Исходные дисперсии (таблица) разбавляли ДМАА в соотношении 1 : 2, а в случае ПВП К-30 – 1 : 30. Из литературы известно, что при высокой степени диспергирования и изоляции индивидуальных УНТ в *N*-метил-2-пирролидоне и ДМАА наблюдается наличие хорошо разрешенных пиков в области 350–1400 нм [7–9]. В случае исследуемых систем оптическая плотность дисперсий МУНТ во всем диапазоне длин волн повышается по сравнению со спектрами растворов полимеров в ДМАА. Отсутствие пиков на адсорбционном спектре свидетельствует скорее об образовании дисперсии агрегатов МУНТ, а не индивидуальных МУНТ.

Для определения истинной концентрации МУНТ в дисперсии после фильтрования, измерены коэффициенты абсорбции ( $\alpha$ ) МУНТ в растворах полимеров. Для определения  $\alpha$  были приготовлены эквипонцентрированные растворы полимеров в ДМАА (56,4 г/л) с различным содержанием МУНТ (0,0045–0,1600 г/л). Время обработки ультразвуком составляло 180 мин. Приготовленные дисперсии МУНТ известной концентрации разбавляли раствором полимера в ДМАА для построения калибровочного графика. После разбавления растворы повторно обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Коэффициент абсорбции  $\alpha_\lambda$  находили по углу наклона зависимости отношения оптической плотности ( $D_\lambda$ ) к длине оптического пути ( $l$ ) от концентрации МУНТ для четырех длин волн (450, 500, 550 и 700 нм).

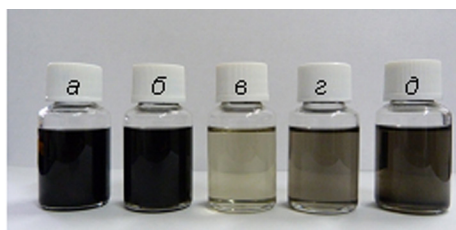


Рис. 1. Дисперсии МУНТ в ДМАА: а – К-30; б – К-15; в – Tetronic 7200; г – Pluronic F127; д – Synperonic F108

Для построения калибровочного графика. После разбавления растворы повторно обрабатывали ультразвуком в течение 30 мин. Коэффициент абсорбции  $\alpha_\lambda$  находили по углу наклона зависимости отношения оптической плотности ( $D_\lambda$ ) к длине оптического пути ( $l$ ) от концентрации МУНТ для четырех длин волн (450, 500, 550 и 700 нм).

Значения  $\alpha_\lambda$  для немодифицированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в ДМАА по литературным данным составляют 2380–3120 л/г·м [9]. Значения  $\alpha_\lambda$  МУНТ в исследуемых дисперсиях значительно ниже и находятся в диапазоне 780–960 л/г·м. Это обусловлено тем, что коэффициент абсорбции и степень диспергирования УНТ существенно зависят от вида образца (МУНТ или ОУНТ), распределения УНТ по размерам, наличия примесей и катализаторов, а также свойств растворителя.

Концентрацию МУНТ в дисперсиях вычисляли для каждой из четырех длин волн (450, 500, 550, 700 нм) и усредняли. Вычисленные концентрации МУНТ, а также степень их диспергирования приведены в таблице.

Как видно из данных таблицы, наибольшая степень диспергирования МУНТ (33,4 и 16,1 %) и наименьший размер частиц (193 и 163 нм) характерны для ПВП К-30 и К-15.

Для остальных диспергирующих агентов концентрация МУНТ на порядок ниже (0,0495–0,0889 г/л) при степени диспергирования 2,1–3,8 %, а размер частиц существенно выше (231–1178 нм).

Существенная разница в степени диспергирования МУНТ связана, вероятно, с различными механизмами диспергирования и стабилизации МУНТ в ДМАА для ПВП и остальных полимеров. Существует два подхода для описания нековалентного взаимодействия полимера с УНТ: модель обертывания полимером (“polymer wrapping” model) [2; 3] и модель свободной адсорбции (“loose adsorption” model) [10; 11]. Для ПВП характерно  $\pi$ – $\pi$ -взаимодействие неподеленных электронных пар атомов азота с сопряженной системой поверхности МУНТ, что приводит к спиральному обертыванию цепью ПВП индивидуальных МУНТ или небольших агрегатов МУНТ и образованию супрамолекулярного комплекса МУНТ с полимером [2; 3]. Причина высокой диспергирующей способности ПВП связана, по-видимому, с высокой плотностью расположения электронодонорных атомов азота вдоль цепи полимера. Таким образом, достигается высокая плотность центров  $\pi$ – $\pi$ -связывания между полимером и поверхностью МУНТ. Поскольку остальные диспергирующие агенты не имеют таких электронодонорных центров, стабилизация происходит по модели свободной адсорбции, предполагающей образование цилиндрических мицелл, ядром которых является индивидуальная УНТ или пучок из нескольких УНТ [10; 11]. Причина низкой диспергирующей способности Pluronic F127, Synperonic F108, Tetronic 3600 и Tetronic 7200 для МУНТ в ДМАА по сравнению с водными системами, вероятно, связана с тем, что при используемых концентрациях в ДМАА мицеллообразования блоксополимеров не происходит. Полярные амидные растворители (формамид, N-метилацетамид, ДМАА, N,N-диметилформамид) являются лучшими растворителями как для звеньев ПЭГ, так и для звеньев ППГ и в целом для блоксополимера, чем вода, что приводит к увеличению на 2–3 порядка критической концентрации мицеллообразования при нормальных условиях по сравнению с водными растворами [12; 13].

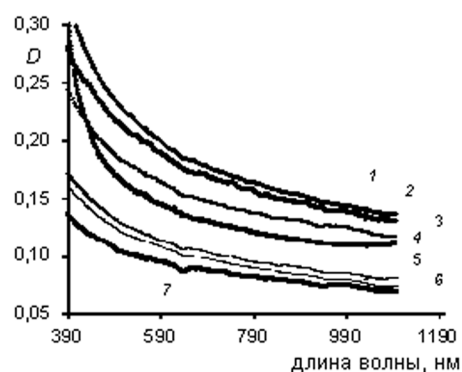


Рис. 2. Абсорбционные спектры дисперсий МУНТ в ДМАА с различными диспергирующими агентами: 1 – Tetronic 7200; 2 – Tetronic 3600; 3 – Synperonic F108; 4 – К-30; 5 – ПЭГ-400; 6 – ПЭГ-4000; 7 – Pluronic F127

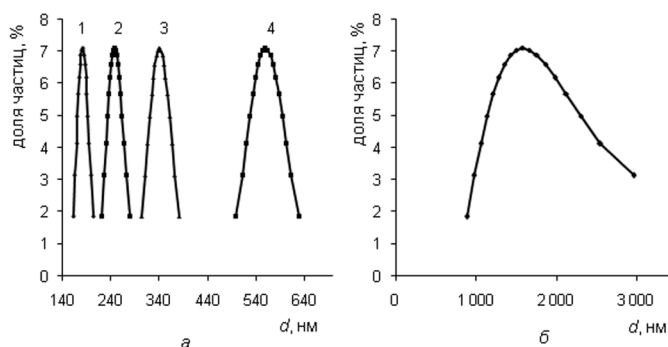


Рис. 3. Диаграммы распределения частиц по размерам в дисперсиях МУНТ: а – различные диспергирующие агенты: 1 – К-15; 2 – ПЭГ-400; 3 – Tetronic 7200; 4 – Pluronic F127; б – ПЭГ-20000

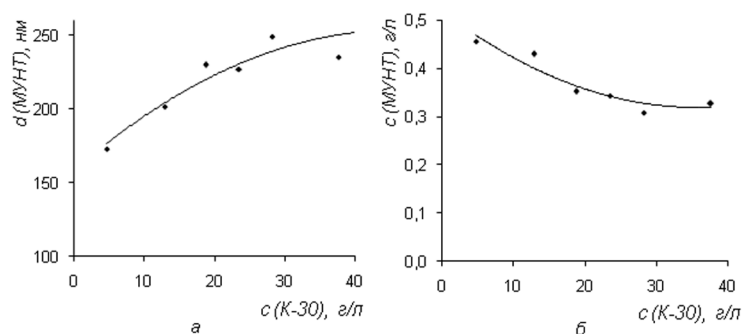


Рис. 4. Зависимость размера частиц (а) и концентрации МУНТ (б) в дисперсии МУНТ в ДМАА от концентрации диспергирующего агента К-30

Анализ распределения размеров частиц в дисперсиях МУНТ показал, что все системы практически монодисперсны (рис. 3, а), за исключением дисперсии с ПЭГ-20000, которая отличается высоким индексом полидисперсности (рис. 3, б).

В результате исследования зависимости размера частиц и концентрации МУНТ в дисперсиях от содержания диспергирующего агента на примере ПВП К-30 установлено, что с увеличением концентрации полимера в диапазоне 4,7–37,6 г/л размер частиц возрастает (рис. 4, а), а концентрация МУНТ уменьшается (рис. 4, б). Предполагается, что это связано с увеличением вязкости дисперсионной среды. Распределение частиц по размерам при всех концентрациях ПВП К-30 характеризуется высокой степенью монодисперсности.

Таким образом, размер частиц и степень диспергирования МУНТ в ДМАА зависят от природы и молекулярной массы полимерного диспергирующего агента, а также качества растворителя по отношению к диспергирующему агенту. Установлено, что диспергирование МУНТ в ДМАА наиболее целесообразно проводить с использованием ПВП К-30. При этом достигается наименьший размер частиц и максимальная степень диспергирования МУНТ по сравнению с другими изученными полимерами.

## Литература

1. Ю-Винг Май, Жонг-Жен Ю. Полимерные нанокompозиты. М., 2011.
2. Hildin J. et al. // J. of Dispersion Science and Technology. 2003. Vol. 24, N 1. P. 1–41.
3. Sang Won Kim et al. // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 3–33.
4. Peng Liu // European Polymer J. 2005. Vol. 41. P. 2693–2703.
5. Mansourpanah Y., Madaeni S. S., Rahimpour A. // Desalination. 2011. Vol. 277. P. 171–177.
6. Бородуля В. А., Рабинович О. С., Свириденко А. И. // Современные перспективные материалы / под ред. В. В. Клубовича. Витебск, 2011. С. 86–116.
7. Hasan T. et al. // Physica E. 2008. Vol. 40. P. 2414–2418.
8. Hasan T. et al. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. P. 12594–12602.
9. Landi B. J. et al. // J. Phys. Chem. B. 2004. Vol. 108. P. 17089–17095.
10. Nativ-Roth E. et al. // Macromolecules. 2007. Vol. 40. P. 3676–3685.
11. Shvartzman-Cohen R. et al. // Langmuir. 2008. Vol. 24. P. 4625–4632.
12. Alexandridis P., Yang L. // Macromolecules. 2000. Vol. 33, N 9. P. 3382–3391.
13. Yang L., Alexandridis P. // Langmuir. 2000. Vol. 16. P. 4819–4829.

T. V. PLISKO, A. V. BILDYUKEVICH

sumire-san@tut.by

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE DISPERSIONS OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES IN N,N-DIMETHYLACETAMIDE

### Summary

The structure and properties of the dispersions of multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide with different polymer dispersive agents: polyvinylpyrrolidone, poly(ethylene glycol), triblock copolymers poly(ethylene glycol)–poly(propylene glycol)–poly(ethylene glycol), ethylenediamine tetrakis(ethoxylate–block–propoxylate) tetrol of different molecular weights were studied. Polyvinylpyrrolidone was found to have the best dispersive capacity. It was shown that the dispersion degree and the particle size of the multi-walled carbon nanotubes in N,N-dimethylacetamide depend on the chemical nature and molecular weight of the dispersive agent and the thermodynamic solvent quality in relation to the dispersive agent.