

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОРГАНОТИТАНАТАМИ

А. В. Мележик, П. А. Хохлов, А. Г. Ткачев

ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Россия, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, 106.
Поступила в редакцию 12.04.12 г.

Аннотация. Показано, что органические титанаты, содержащие остатки жирной или смоляной кислоты, являются эффективными диспергаторами для углеродных нанотрубок в неполярных органических средах. При этом для проявления диспергирующего эффекта органических титанатов исходные нанотрубки должны быть функционализированы карбоксильными группами. Предполагается, что по карбоксильным группам проходит прививка молекул органических титанатов к поверхности нанотрубок.

Ключевые слова. Углеродные нанотрубки, функционализация, органические титанаты, органические растворители.

Abstract. It is shown that organic titanates, containing groups of fatty or resin acids, are efficient dispersants for carbon nanotubes in nonpolar organic media. Carbon nanotubes have to be functionalized with carboxyl groups for manifestation of the dispersive effect of organic titanates. It is assumed that molecules of organic titanates attach to the surface of carbon nanotubes via carboxyl groups.

Keywords. Carbon nanotubes, functionalization, organic titanates, organic solvents.

ВВЕДЕНИЕ

При создании композиционных материалов, содержащих углеродные нанотрубки (УНТ), возникает проблема распределения УНТ в различных средах (органических растворителях, полимерах). Для того, чтобы свести к минимуму агрегирование нанотрубок, необходимо обеспечить их хорошую смачиваемость средой. Это достигается применением поверхностно-активных веществ, химической прививкой тех или иных функциональных групп к поверхности УНТ.

В настоящее время известны различные способы функционализации поверхности УНТ. Для введения УНТ в полярные среды (вода, полярные органические растворители, полярные полимеры) хорошие результаты дает жидкофазное или газофазное окисление нанотрубок различными реагентами (азотная кислота, диоксид азота, персульфат аммония, перманганат калия, гипохлорит натрия, перекись водорода, озон) [1-4]. Обеспе-

чение совместимости УНТ с неполярными органическими растворителями и неполярными полимерами требует более сложных методов функционализации или применения специальных вспомогательных веществ. Так, в работе [5] стабильные дисперсии многослойных УНТ в органических растворителях, в частности, н-гептане были получены путем обработки УНТ ультразвуком в присутствии ди-блоксополимеров полистирола и полиизопрена. Эти полимеры, адсорбируясь на поверхности УНТ, обеспечивали хорошее смачивание н-гептаном. Подобный подход описан в работе [6], где стабильные дисперсии УНТ в различных органических растворителях, в том числе толуоле, получали обработкой УНТ в растворителях ультразвуком в присутствии блок-сополимеров. В работе [7] для получения стабильных дисперсий УНТ в различных органических растворителях, в том числе малополярных (толуол, хлорбензол) УНТ вначале функционализировали карбоксильными группами, затем обрабатывали алифатическими или ароматическими ами-

нами в органических растворителях (толуол, хлорбензол, дихлорбензол, диметилформамид, диметилсульфоксид, гексаметилфосфамид или их смеси) при температуре 50-200 °С, в результате чего получали стабильные дисперсии УНТ в этих растворителях. В этих условиях на поверхности УНТ образуются амидные группы с присоединенными к ним органическими радикалами, которые обеспечивают совмещение УНТ с органическими растворителями. Рассмотренные методы достаточно сложные или требуют применения специальных вспомогательных веществ, которые в настоящее время не производятся промышленностью.

В работе [8] показано, что продукты реакции тетраалкилтитанатов с жирными кислотами являются хорошими диспергаторами для технического углерода (сажи) в керосине. Данные о диспергирующем эффекте различных олигомерных алкилтитанатов, содержащих остатки жирных кислот, для различных видов углеродных материалов (сажа, графит), имеются также в работе [9]. Данных о применении таких веществ для обработки углеродных нанотрубок в литературе нет.

Целью настоящей работы является изучение возможности функционализации углеродных нанотрубок олигомерными алкилтитанатами, содержащими остаток стеариновой кислоты, путем их прививки к карбоксильным группам окисленных углеродных нанотрубок.

МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовали углеродные нанотрубки Таунит-М (ООО НаноТех-Центр). Эти УНТ имеют наружный диаметр 8-15 нм. Функционализацию УНТ карбоксильными группами осуществляли путем окисления персульфатом аммония в водном аммиачном растворе, после чего отфильтровывали окисленные нанотрубки, промывали водой и высушивали при 80 °С. Тетрабутилтитанат (ТБТ) получали по известной методике из тетрахлорида титана и аммиака в н-бутаноле [9]. Для получения бутилтитаната, замещенного остатками стеариновой кислоты, к раствору

ТБТ в толуоле прибавляли стеариновую кислоту из расчета (1 моль/моль титана) и смесь выдерживали сутки при комнатной температуре. Получался стеарин-бутилтитанат (СБТ), который использовали для функционализации окисленных УНТ без дополнительной очистки. В этом растворе содержалось 0,294 мг-атома титана в 1 мл.

Обработку углеродных нанотрубок раствором СБТ проводили в толуоле одновременно с обработкой ультразвуком, при этом обеспечивали изоляцию реакционной смеси от доступа влаги воздуха. Под действием ультразвука происходило нагревание реакционной смеси до 60-80 °С, что способствовало пришивке молекул СБТ к карбоксильным группам на поверхности нанотрубок. Общий объем обрабатываемого раствора во всех экспериментах составлял 50 мл, в нем содержалось 0,250 г нанотрубок.

Для контроля диспергируемости исходных и обработанных УНТ в толуоле применяли фотометрический метод. Навеску концентрированной толуольной дисперсии УНТ разбавляли толуолом (ЧДА) и измеряли оптическую плотность на длине волны 500 нм с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-3. Исходя из оптической плотности растворов нанотрубок и зная их концентрацию в г/л, рассчитывали коэффициенты светопоглощения в л/г.см. Дополнительными экспериментами было установлено, что во всех случаях оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации нанотрубок, то есть, в исследуемых системах соблюдается закон Ламберта-Бэра (рис. 1).

Таким образом, коэффициент светопоглощения не зависит от концентрации (разбавления).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные эксперименты показали, что в отсутствие диспергирующих добавок углеродные нанотрубки плохо диспергируются в толуоле. После обработки ультразвуком получают хлопья нанотрубок в толуоле. В то же время, при добавке органических титанатов образуются прозрачные, стабильные

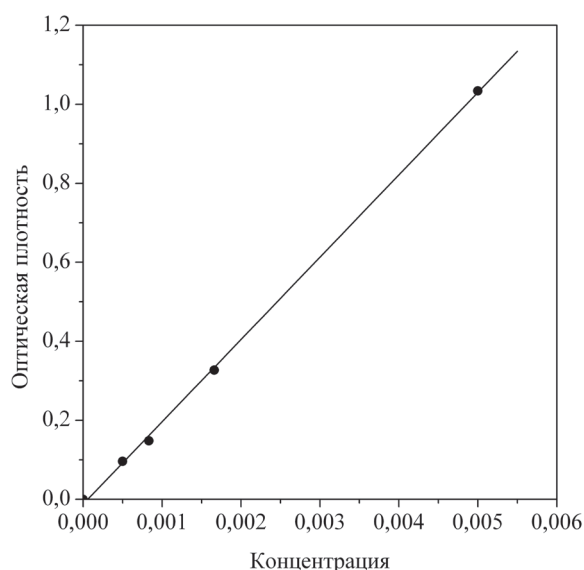


Рис. 1. Зависимость оптической плотности дисперсии УНТ Таунит-М от концентрации УНТ.

растворы нанотрубок.

На рисунке 2 показана зависимость коэффициента светопоглощения углеродных нанотрубок Таунит-М в толуольной дисперсии от объема добавленного раствора стеаринбутилтитаната. Из рисунка видно, что заметное повышение коэффициента светопоглощения начинается с добавки 0,065-0,125 мл раствора СБТ на 0,250 г нанотрубок. Можно приблизительно оценить, соответствует ли это количество требуемому для химической прививки СБТ к поверхности нанотрубок. По данным титриметрического анализа (данные получены Т.П. Дьячковой), для применяемых нанотрубок содержание карбоксильных групп составляет 0,2 мг-экв/г, или 0,05 мг-экв в исследуемой пробе (0,250 г). С другой стороны, в 0,125 мл раствора СБТ содержится 0,0368 ммоль титаната в пересчете на титан. Кроме карбоксильных, окисленные углеродные нанотрубки содержат также гидроксильные группы, присоединенные к углеродному скелету нанотрубок. Их содержание титриметрическим методом не определяется. Сопоставляя эти приблизительные оценки, можно сделать вывод, что количество титаната и количество реакционноспособных групп на поверхности нанотрубок являются величинами

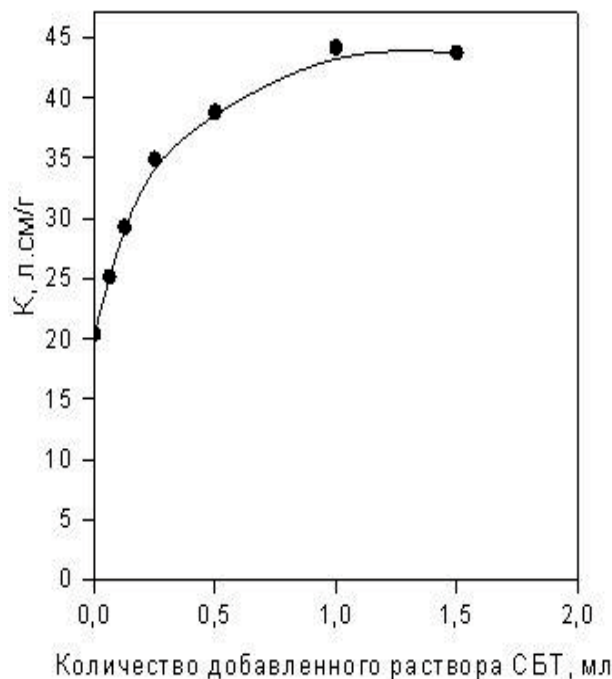


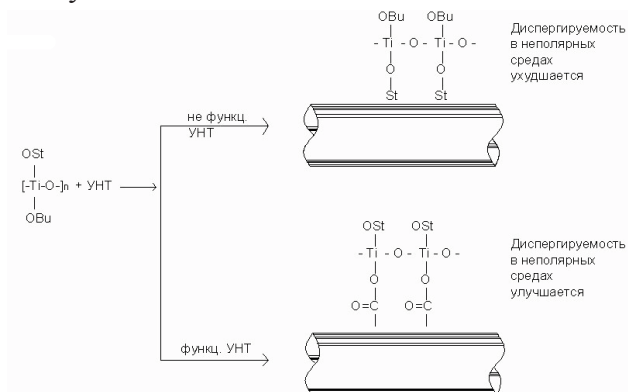
Рис. 2. Зависимость коэффициента светопоглощения углеродных нанотрубок Таунит-М в толуольной дисперсии от количества добавленного раствора стеаринбутилтитаната.

одного порядка.

Таким образом, можно предположить, что при взаимодействии функционализированных углеродных нанотрубок с продуктом реакции тетрабутилтитаната и стеариновой кислоты происходит прививка стеаратобутилтитанатных молекул за счет обменных реакций с карбоксильными и гидроксильными группами на поверхности функционализированных нанотрубок.

Как показали проведенные эксперименты, при применении не функционализированных углеродных нанотрубок Таунит-М их диспергирование в толуоле в присутствии СБТ не только не достигается, но визуально получаются даже более грубые агрегаты нанотрубок. Это подтверждает, что для получения устойчивых дисперсий УНТ в неполярном растворителе необходима химическая прививка стеарато-титанатных групп за счет реакции бутилтитанатных групп с карбоксильными и/или гидроксильными группами на поверхности нанотрубок. Происходящие в данной системе процессы можно отобразить

следующей схемой:



Для сравнения было исследовано также диспергирование УНТ функционализированных УНТ Таунит-М в толуоле в присутствии органического титаната, для синтеза которого применяли смоляные кислоты канифоли вместо стеариновой кислоты, при тех же мольных концентрациях и соотношениях. Условно полученный титанорганический модификатор обозначен как АБТ, поскольку абиетиновая кислота содержится в канифоли в наибольшем количестве. Результаты показаны на рис. 3.

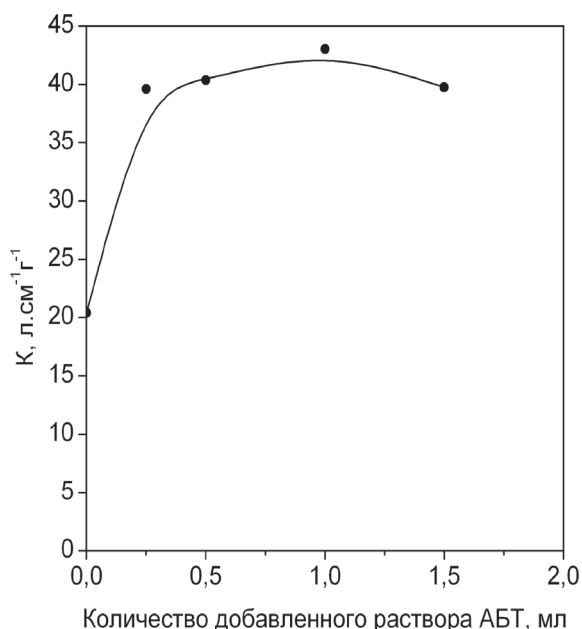


Рис. 3. Зависимость коэффициента светопоглощения углеродных нанотрубок Таунит-М в толуольной дисперсии от количества добавленного раствора абиетин-бутилтитаната.

Видно, что наблюдается зависимость, подобная показанной на рис. 2. Таким образом, продукты реакции бутилтитаната с жирными или смоляными кислотами могут быть использованы для диспергирования углеродных нанотрубок в неполярных органических средах. При этом существенно, чтобы исходные УНТ были функционализированы кислородсодержащими группами, которые реагируют с бутоксиальными группами органического титаната.

ВЫВОДЫ

1. Органические титанаты, содержащие остатки жирной или смоляной кислоты, могут быть применены как диспергаторы для углеродных нанотрубок в неполярных органических средах.
2. Для проявления диспергирующего эффекта органических титанатов исходные углеродные нанотрубки должны быть функционализированы карбоксильными группами, по которым, как можно предположить, протекает пришивка органических титанатов к поверхности углеродных нанотрубок.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Schierz A. / Aqueous suspensions of carbon nanotubes: Surface oxidation, colloidal stability and uranium sorption. / A. Schierz, H. Zanker // Environmental Pollution. — 2009. — Vol. 157. — Issue 4. — P. 1088-1094.
2. Carbon nanotube dispersion and exfoliation in polypropylene and structure and properties of the resulting composites. / G.-W. Lee [et al.] // Polymer. — 2008. — Vol. 49. — Issue 7. — P. 1831-1840.
3. Wang Z. / Dispersing multi-walled carbon nanotubes with water-soluble block copolymers and their use as supports for metal nanoparticles. / Z. Wang [et al.] // Carbon. — 2007. — Vol. 45. — Issue 2. — P. 285-292.
4. Shieh Y.-T. / Effects of polarity and pH on the solubility of acid-treated carbon nanotubes in different media. / Y.-T. Shieh [et al.] // Carbon. — 2007. Vol. 45. — Issue 9. — P. 1880 -1890.
5. Sluzarenko N. / Diblock copolymer

stabilization of multi-wall carbon nanotubes in organic solvents and their use in composites. / N. Sluzarenko [et al.] // Carbon. — 2006. — Vol. 44. — Issue 15. — P. 3207-3212.

6. United States Patent Application 20090118420. Dispersions of carbon nanotubes in copolymer solutions and functional composite materials and coatings therefrom / Zou J., Zhai L., Huo Q. — May 7, 2009.

7. United States Patent 6187823. Solubilizing

single-walled carbon nanotubes by direct reaction with amines and alkylaryl amines / Haddon R.C., Chen J. — February 13, 2001.

8. United States Patent 2621193. Polymeric titanium compounds / Langkammerer C.M. — December 9, 1952.

9. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology (4th Edition). — Vol. 24. — 538 p. — P. 138.

Мележик Александр Васильевич — доцент ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», кандидат химических наук; e-mail: nanocarbon@rambler.ru

Хохлов Павел Анатольевич — магистрант ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; e-mail: cash_89@bk.ru

Ткачев Алексей Григорьевич — зав. кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФБГОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»; доктор технических наук, профессор; e-mail: nanotam@yandex.ru

Melezhyk Alexandr V. – Docent of the Tambov State Technical University, Ph.D. in Chemistry; e-mail: nanocarbon@rambler.ru

Khokhlov Pavel A. – undergraduate of the Tambov State Technical University; e-mail: cash_89@bk.ru

Tkachev Alexey G. – Head of the Department “Techniques and Technology of nanoproducts production” of the Tambov State Technical University, Doctor of Technical Sciences, Professor; e-mail: nanotam@yandex.ru