

УДК 621.039.53

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ НА СВОЙСТВА ПОЛИСУЛЬФОНА

¹Дьячкова Т.П., ¹Редкозубова Е.П., ¹Леус З.Г., ¹Ткачев А.Г., ¹Блинов С.В.,
²Шуклинов А.В., ¹Дружинина В.Н.

¹ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет»,
Тамбов, e-mail: nanotam@yandex.ru;

²ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина»,
Тамбов, e-mail: tambovbest@yahoo.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) окислялись перманганатом калия в кислых средах. Функциональные группы на поверхности УНТ идентифицировались по ИК-спектрам. Проведен термогравиметрический анализ исходных и окисленных углеродных нанотрубок. Степень функционализации карбоксильными группами (в ммоль на 1 г УНТ) определялась по данным титриметрического анализа. Показана возможность получения УНТ с различным содержанием COOH-групп на поверхности посредством изменения расхода перманганата калия в процессе окисления. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния проведена оценка степени дефектности поверхностных графеновых слоев углеродных нанотрубок при различных степенях функционализации карбоксильными группами. Исследованы свойства композитов исходных и окисленных УНТ с полисульфоном. Изучено влияние наличия COOH-групп и степени функционализации на морфологию и электрическую проводимость полимерных композитных пленок. Показана возможность контролируемого варьирования свойств композиционных материалов посредством изменения степени функционализации используемых в качестве модификаторов углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, окисление, карбоксильные группы, полисульфон

INFLUENCE OF MODIFICATION OF FUNCTIONALIZED CARBON NANOTUBES ON PROPERTIES OF POLYSULFONE

¹Dyachkova T.P., ¹Redkozubova E.P., ¹Leus Z.G., ¹Tkachev A.G.,
¹Blinov S.V., ²Shuklinov A.V., ¹Druzhinina V.N.

¹Tambov State Technical University, Tambov, e-mail: nanotam@yandex.ru;

²Derhavin Tambov State University, Tambov, e-mail: tambovbest@yahoo.com

Carbon nanotubes (CNTs) were oxidized with potassium permanganate in acidic medium. The functional groups on the surface of the CNTs were identified by IR spectra. Thermal gravimetric analysis of the original and oxidized carbon nanotubes was performed. The degree of functionalization of the carboxyl groups (in mmol per 1 g of CNTs) was determined by the titration method. It was shown the possibility of producing carbon nanotubes with different content of COOH groups on the surface by changing the amount of potassium permanganate during oxidation. Degree of surface defects in graphene layers of carbon nanotubes with different degrees of functionalization of the carboxyl groups was determined by Raman spectroscopy method. The properties of CNT/polysulfone composites containing raw and oxidized CNTs were studied. The effect of the presence of COOH groups and the degree of functionalization on the morphology and electrical conductivity of composite polymer films was shown. The possibility of controlled variation of properties of composite materials by changing the degree of functionalization of carbon nanotubes used as modifiers was demonstrated.

Keywords: carbon nanotubes, functionalization, oxidation, carboxylic groups, polysulfone

Полисульфон – термопластичный полимер, широко используемый в различных областях техники. Его преимуществами перед другими материалами являются высокая теплостойкость (150–170 °С), химическая стойкость на всем диапазоне pH, устойчивость к окислителям. Введение в полисульфон углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет получать электропроводящие нанокомпозиты с уникальными свойствами. Так, в работе [9] модифицированный УНТ полисульфон хорошо зарекомендовал себя при получении электрохимических сенсоров. Показано, что удельная поверхность и пористость композитов полисульфона с УНТ выше, чем композитов с графитом. Введение УНТ повышает термостабиль-

ность и электропроводность материалов. Однако увеличение концентрации углеродных нанотрубок в полисульфоне с целью повышения электропроводности приводит к снижению прочностных показателей матрицы, возможно, из-за появления дополнительных пор. Как правило, УНТ вводят в полисульфон в виде раствора в диметилформамиде (ДМФ). Для улучшения диспергируемости в ДМФ и других аналогичных растворителях, а также для равномерного распределения в полимерных матрицах УНТ подвергают предварительной функционализации. Так, наличие на поверхности углеродных нанотрубок карбоксильных функциональных групп способствует встраиванию УНТ в полисульфовую матрицу

[11]. Представляет интерес оценка влияния функционализации и ее степени на свойства полисульфоновых композитов, однако этот вопрос освещен в литературе слабо.

В настоящей работе представлены результаты исследований по влиянию модификации углеродными нанотрубками в нативной и окисленной формах на морфологию и электропроводящие свойства полисульфона.

Материалы и методы исследования

В качестве полимерной матрицы при изучении электропроводности использовали полисульфон (Ultrason 6020 «BASF») в виде пленок толщиной 20 и 150 мкм. Композитные пленки получали из УЗ-обработанной дисперсии углеродных нанотрубок в 20%-м растворе полисульфона в диметилацетамиде (DMAA). Толщину пленок определяли на приборе измерения геометрических параметров «Константа К5», а электрическое сопротивление – при помощи тераомметра «Е6-13А». Концентрация УНТ в полимере составляла 2 масс. %.

Изображения композитных пленок получали с помощью металлографического инвертированного микроскопа Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) в отраженном свете, используя метод контрастирования по светлomu полю.

Для модифицирования полисульфона в работе использовали полученные CVD-методом углеродные

нанотрубки «Таунит-М» (производство ООО «НаноТехЦентр», Тамбов) диаметром 8–15 нм, длиной более 2 мкм и их окисленные производные.

«Таунит М» окисляли в лабораторных условиях перманганатом калия в кислой среде при различных соотношениях масс УНТ и KMnO_4 . Функциональные группы на поверхности УНТ идентифицировали методом ИК-спектроскопии. Степень функционализации карбоксильными группами (в ммоль/г) оценивали титрованием по Бозму [3].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов исходных и функционализированных УНТ исследовались на Раман-аморфной поликристаллической подложке из Al_2O_3 с помощью прибора Integra Spectra, НТ МДТ (длина волны возбуждающего лазера 473 нм).

Результаты исследования и их обсуждение

Функционализация углеродных нанотрубок

Обработка углеродных нанотрубок перманганатом калия, согласно литературным данным, приводит к появлению кислородсодержащих функциональных групп на поверхности [4]. Процесс окисления при реализации данного способа протекает достаточно быстро.

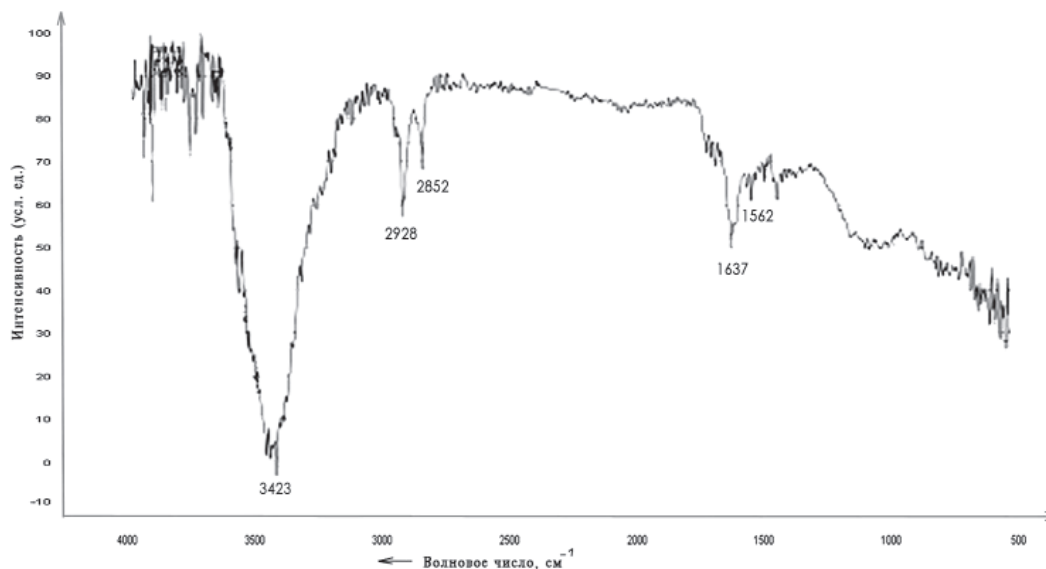


Рис. 1. ИК-спектр УНТ «Таунит-М», окисленных перманганатом калия в кислой среде. $m(\text{KMnO}_4):m(\text{УНТ}) = 1:1$

По данным титриметрии (рис. 2), с увеличением количества окислителя, взятого на единицу массы УНТ, происходит плавный рост степени функционализации «Таунита-М» карбоксильными группами (S_p). Благодаря полученной зависимости можно, варьируя расход окислителя в исследованном интервале, получать карбоксилированные углеродные нанотрубки с заданной степенью функционализации.

Преимуществом данного метода функционализации УНТ перед более часто используемой обработкой кислотами является быстрота его реализации. Реакция окисления УНТ перманганатом калия протекает за 20–30 минут при нагревании реакционной массы до 50–60 °С, в то время как при кипячении в концентрированной азотной кислоте для достижения, например, степени функционализации карбоксильными

группами порядка 0,6 ммоль/г требуется около 10 часов [1]. При небольшом расходе перманганата калия на единицу массы УНТ (до 1–2 г/г) примерно 20–30% его расходуется на полезное окисление поверхности углеродных нанотрубок. При высоком же расходе перманганата (более 2 г на 1 г

УНТ) более 95% KMnO_4 тратится на протекание побочных процессов (окисление УНТ до CO_2 , разложение KMnO_4). Поэтому использование KMnO_4 для окисления УНТ оправдано лишь при получении материалов с невысокой степенью функционализации COOH -группами.

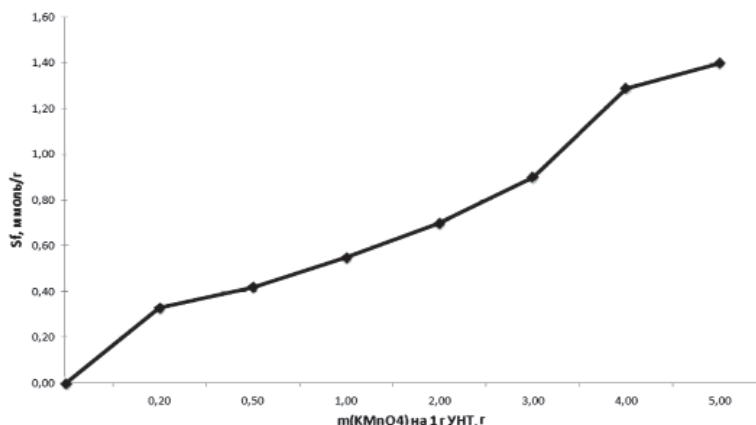


Рис. 2. Влияние расхода KMnO_4 (на 1 г УНТ) на степень функционализации УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами (Sf)

Для структурной характеристики исходных и функционализированных УНТ могут применяться спектры комбинационного рассеяния (КР), в которых наблюдается две характерные моды: G ($1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$), обусловленная колебаниями атомов углерода в плоскости графенового слоя, и D ($1250\text{--}1450\text{ см}^{-1}$), обусловленная наличием нарушения симметрии идеального графитового слоя. Поэтому отношение интенсивностей полос D/G может использоваться для степени упорядоченности структуры поверхности многослойных УНТ. При окислительной обработке УНТ на значение показателя соотношения D/G действуют два противоположных фактора. С одной стороны, происходит удаление остаточной аморфной фазы, что должно способствовать снижению степени дефектности поверхности, определяемой по спектрам КР [8]. С другой

стороны, интенсивное окисление боковых поверхностей углеродных нанотрубок способствует появлению новых дефектов, в качестве которых выступают функциональные группы, и при этом соотношение D/G растет [6]. Согласно полученным данным (рис. 3), окисление перманганатом калия сначала способствует снижению, а затем увеличению показателя D/G. Это свидетельствует о преобладающем влиянии первого фактора при небольшом расходе окислителя на единицу массы (до 1 г/г) УНТ. Количество дефектов, которое возникает за счет появления на поверхности кислородсодержащих групп, компенсируется удалением остаточной аморфной фазы. При высоком расходе перманганата калия и достижении высоких степеней функционализации COOH -группами начинает преобладать второй из названных факторов.

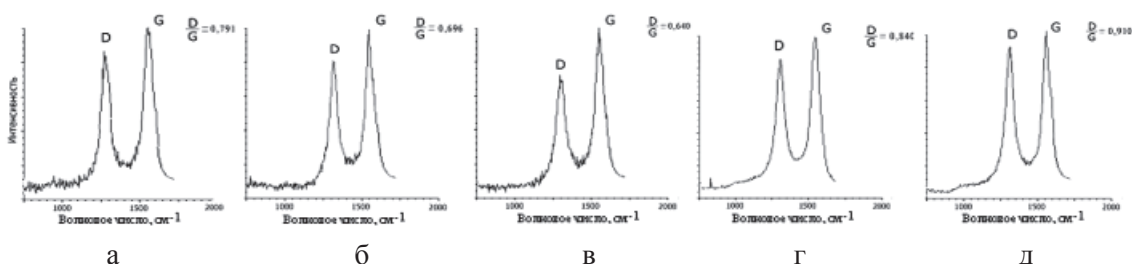


Рис. 3. Спектры КР исходных (а) и окисленных перманганатом калия УНТ «Таунит-М» при соотношениях $m(\text{KMnO}_4) : m(\text{УНТ})$, равных 0,2 (б); 1,0 (в); 3,0 (г) и 4,0 (д)

Кислородсодержащие функциональные группы обуславливают электростатическое и химическое взаимодействие УНТ с полярными полимерными матрицами, благодаря чему может наблюдаться их равномерное распределение в объеме. Однако слишком высокая степень функционализации вызывает появление большого количества дефектов поверхностных графеновых слоев. В связи с этим для модифицирования полимеров необходимо выбирать окисленные углеродные нанотрубки с оптимальной степенью функционализации.

Исследование свойств композитов УНТ с полисульфоном

По данным оптической микроскопии в объеме немодифицированного полисульфона присутствуют немногочисленные поры различных размеров. При введении нефункционализированных УНТ «Таунит-М» пористость полимера значительно увеличивается (рис. 4, а). Причем размеры пор существенно различны в объеме. Визуально наблюдаются крупные агломераты из УНТ. При модифицировании полисульфона предварительно окисленными УНТ с невысокой степенью функционализации СООН-груп-

пами ($S_f = 0,33$ ммоль/г, рис. 4, б) поры в объеме композиционной пленки становятся значительно меньше и однородней по размеру. В виде черных пятен различной формы визуализируются также агломераты УНТ, но их размеры значительно меньше, чем в объеме полимера, модифицированного нефункционализированными углеродными нанотрубками.

Углеродные нанотрубки «Таунит-М» с более высокой степенью функционализации карбоксильными группами ($S_f = 0,9$ ммоль/г) распределяются в матрице более равномерно, чем слабофункционализированные УНТ. Цвет пленок становится более темным. Поры в них практически не визуализируются (рис. 4, в). Агломераты УНТ становятся более однородны по размеру, и они равномерно распределены в объеме полимера. Это объясняется повышением лиофильности нанотрубок с ростом концентрации на их поверхности карбоксильных групп и с усилением их взаимодействия с полярным растворителем, а, возможно, и с растворенным полисульфоном. При формировании пленок из раствора полученная структура передается в объем пленки.

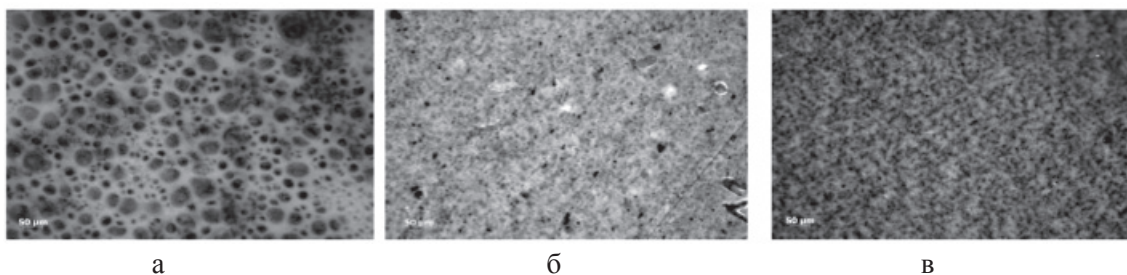


Рис. 4. Микрофотографии полисульфоновых пленок (Ultrason 6020 «Basf»): немодифицированных (а) и модифицированных исходными (б) и окисленными (в и г) углеродными нанотрубками «Таунит-М». ($S_f = 0,33$ (б) и $0,90$ (г) ммоль/г)

На рис. 5 представлены полученные в условиях настоящего исследования данные по поверхностной электропроводности модифицированных исходными и окисленными УНТ полисульфоновых пленок. Сопротивление как тонких, так и пленок большей толщины с окисленными нанотрубками выше, чем сопротивление пленок с исходными нанотрубками. Как показывают кривые 1 и 2 с ростом степени функционализации углеродных нанотрубок электрическое сопротивление композиционных пленок растет. Однако в обоих случаях изменение R в интервале S_f от 0,3 до 0,9 ммоль/г незначительно. Увеличение доли карбоксильных групп более 0,9 ммоль/г приводит к более резкому росту сопротивления, несмотря на

более высокую степень диспергирования и более равномерное распределение нанотрубок.

Действительно, наблюдаемая на рис. 4 перестройка структуры матрицы в сторону большей однородности и более высокой степени диспергирования трубок должна была бы привести к снижению порога перколяции и, как следствие, к снижению сопротивления. Поскольку этого не происходит, можно прийти к выводу, что на электропроводность пленок влияет природа самих УНТ. Однако в ряде работ [2, 7] указывается на рост электропроводности углеродных нанотрубок при их окислительной обработке. Хотя в работе [10] показано, что при увеличении степени дефектности поверхност-

ных слоев, определяемой по спектрам КР через соотношение D/G, проводящие свойства УНТ снижаются. В последнем случае, однако, речь идет о дефектах поверхности, не связанных с наличием кислородсодержащих функциональных групп. Следо-

вательно, снижение электропроводности композиционных полисульфоновых пленок с ростом степени функционализации УНТ СООН-группами происходит, несмотря на предполагаемое увеличение проводящих свойств самих углеродных нанотрубок.

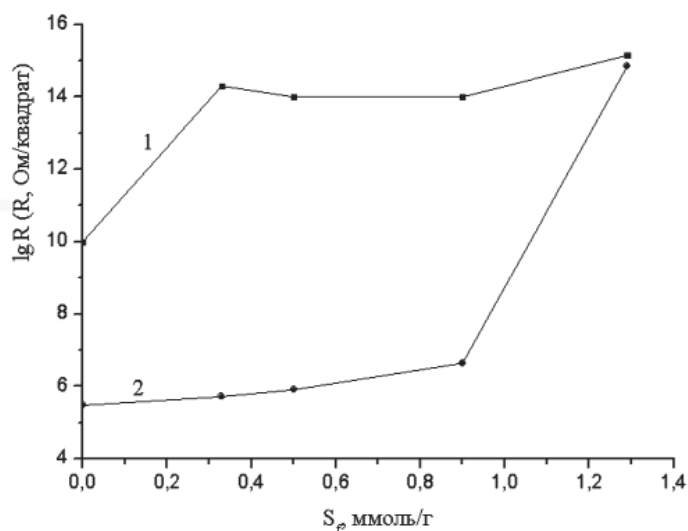


Рис. 5. Зависимость поверхностного сопротивления пленок полисульфона (Ultrason 6020 «BASF») от степени функционализации УНТ «Таунит-М» карбоксильными группами (S_f) (толщина пленок 1 – 20 мкм; 2 – 150 мкм). Массовая доля УНТ в композите – 2%

Следовательно, можно утверждать, что при увеличении степени функционализации УНТ происходит усиление их взаимодействия с полисульфоном, но при этом снижается взаимодействие УНТ друг с другом, поэтому части перколяционного контура оказываются изолированы друг от друга прослойками из непроводящего полимера. Следовательно, для придания композиционным материалам проводящих свойств необходимо выбирать исходные углеродные нанотрубки или окисленные с заданной невысокой степенью функционализации карбоксильными группами.

Выводы

1. Определены условия процессов окисления углеродных нанотрубок «Таунит-М» перманганатом калия в кислой среде, позволяющие получать материалы с заданными значениями степени функционализации СООН-группами и незначительной дефектностью поверхностных графеновых слоев.
2. Исследована морфология полисульфоновых пленок, модифицированных углеродными нанотрубками «Таунит-М» различной степени функционализации СООН-группами. Показано изменение структуры композита при использовании окисленных УНТ. Наличие карбоксильных

групп на поверхности УНТ способствует значительно лучшему диспергированию их в растворе полисульфона в апротонном полярном растворителе (ДМАА) по сравнению с неокисленными трубками. При получении пленок из растворов степень дисперсности и распределения УНТ в пленках сохраняется. Наблюдается равномерное повышение степени дисперсности УНТ и снижение пористости полисульфона при увеличении массовой доли карбоксильных групп на поверхности трубок в исследуемом интервале.

3. Для повышения электропроводящих свойств полисульфона можно использовать неокисленные и окисленные углеродные нанотрубки марки «Таунит-М». При этом параметры электропроводности можно варьировать в широких пределах. Изменяя концентрацию УНТ в полимере, а также степень их функционализации, можно получать материалы со свойствами от антистатиков до проводников.

Список литературы

1. Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев, С.Ю. Горский, А.В. Мележик, И.В. Аносова // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: тезисы докладов VIII Межд. Конф. (Троицк, 25-28 сент. 2012 г.). – М., 2012. – С. 157–164.

2. Agrawal S., Raghuvver M., Li H., Ramanath G. // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 90. – P. 193104–193103.
3. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P. 145–149.
4. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. // *Carbon.* – 2008. – Vol. 46. – P. 833–840.
5. Davis W.M., Erickson C.L., Johnston C.T. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition // *Chemosphere.* – 1999. – Vol. 38. – P. 2913–2928.
6. Irle S., Mews A., Morokuma K. Theoretical Study of Structure and Raman Spectra for Models of Carbon Nanotubes in Their Pristine and Oxidized Forms // *J. Phys. Chem. A.* – 2002. – Vol. 106. – P. 11973–11980.
7. Lau C.H., Cervini R., Clarke S.R., Markovic M.G., Matisons J.G., Hawkins S.C., Huynh C.P., Simon G.P. // *J. Nanopart. Res.* – 2008. – Vol. 10. – P. 77–88.
8. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy.* – 2007. – Vol. 38. – P. 728–736.
9. Sánchez S., Pumera M., Esteve Fábregas, Bartroli J., Esplandiú M.J. Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2009. – Vol. 11. – P. 7721–7728.
10. Singjai P., Changarn S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method // *Materials Science and Engineering: A.* – 2007. – Vol. 443. – P. 42–46.
11. Vatanpoura V., Madaenia S.S., Moradian R., Zinadinia S., Astinchap B. // *Journal of Membrane Science.* – 2011. – Vol. 375. – P. 284–294.
3. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. – *Carbon*, 2002, vol. 40, pp. 145–149.
4. Datsyuk V., Kalyva M., Papagelis K., Parthenios J., Tasis D., Siokou A., Kallitsis I., Galiotis C. – *Carbon*, 2008, vol. 46, pp. 833–840.
5. Davis W.M., Erickson C.L., Johnston C.T. Quantitative Fourier Transform Infrared Spectroscopic Investigation of Humic Substance Functional Group Composition. – *Chemosphere*, 1999, vol. 38, pp. 2913–2928.
6. Irle S., Mews A., Morokuma K. Theoretical Study of Structure and Raman Spectra for Models of Carbon Nanotubes in Their Pristine and Oxidized Forms. – *J. Phys. Chem. A*, 2002, vol. 106, pp. 11973–11980.
7. Lau C.H., Cervini R., Clarke S.R., Markovic M.G., Matisons J.G., Hawkins S.C., Huynh C.P., Simon G.P. – *J. Nanopart. Res.*, 2008, vol. 10, pp. 77–88.
8. Osswald S., Havel M., Gogotsi Y. Monitoring oxidation of multiwalled carbon nanotubes by Raman spectroscopy. – *Journal of Raman Spectroscopy*, 2007, vol. 38, pp. 728–736.
9. Sánchez S., Pumera M., Esteve Fábregas, Bartroli J., Esplandiú M.J. Carbon nanotube/polysulfone soft composites: preparation, characterization and application for electrochemical sensing of biomarkers. – *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, vol. 11, pp. 7721–7728.
10. Singjai P., Changarn S., Thongtem S. Electrical resistivity of bulk multi-walled carbon nanotubes synthesized by an infusion chemical vapor deposition method. – *Materials Science and Engineering: A*. 2007, vol. 443, pp. 42–46.
11. Vatanpoura V., Madaenia S.S., Moradian R., Zinadinia S., Astinchap B. – *Journal of Membrane Science*, 2011, vol. 375, pp. 284–294.

References

1. Dyachkova T.P., Tkachev A.G., Gorskiy S.Yu., Melezhiik A.V., Anosova I.V. Issledovanie zakonomernostey protsessov funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok. - *Uglerod: fundamentalnye problemy nauki, materialovedeniya, tekhnologiya: tezisy dokladov VIII Mezhdunarodnoy konferentsii* – Moscow, 2012, pp. 157–164.
2. Agrawal S., Raghuvver M., Li H., Ramanath G. – *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 90, pp. 193104–193103.

Рецензенты:

Гатапова Н.Ц., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

Нагорнов С.А., д.т.н., профессор, зам. директора по научной работе ГНУ, ВИИТИН, г. Тамбов.

Работа поступила в редакцию 11.07.2013.