УДК 620.3

*О. С. Линкер, Е. А. Вольф**

РАЗРАБОТКА СПОСОБА ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НЕПОЛЯРНЫХ МАТРИЦ

Углеродные наноматериалы (УНМ) представляют собой целый класс структур, к которому относят углеродные нанотрубки с различной формой и числом слоев, наноалмазы, фуллерены, графен, мало- и многослойные нанопластинки и др. Все эти разновидности характеризуются большим многообразием свойств, что должно способствовать их широкому применению в технике и технологиях. Однако, как и все наноразмерные частицы, обладающие высокой поверхностной энергией, УНМ склонны к агрегации в различных матрицах и раствори-

* Работа выполнена под руководством доктора химических наук, профессора, профессора кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВО «ТГТУ» Т. П. Дьячковой.

телях, что приводит к снижению положительного эффекта от использования этих материалов в качестве наполнителей композитов, а иногда даже к снижению полезных свойств. В случае углеродных нанотрубок (УНТ) диспергирование в различных средах дополнительно затруднено из-за химической инертности поверхности этих частиц.

Для усиления взаимодействия УНМ с полимерами и растворителями и более равномерного распределения в объеме композитов применяются различные способы функционализации [1], под которой подразумевают формирование на поверхности наночастиц функциональных групп различной природы или ее покрытие модифицирующими слоями поверхностно-активных или других веществ.

Первым этапом ковалентной функционализации УНМ, как правило, является окисление [2], способствующее формированию кислородсодержащих групп (карбоксильных, лактонных, кетонных, фенольных и др.). Как правило, это способствует усилению взаимодействия нанотрубок или других подобных материалов с полярными средами. В частности, окисленные УНТ образуют довольно устойчивые коллоидные растворы в водных и спиртовых средах, а также хорошо распределяются в полярных полимерах, например в эпоксидной смоле.

При этом в неполярных средах, которые, как известно, являются основой смазочных композитов, окисленные УНТ интенсивно агрегируют. То же самое можно сказать и о графеновых нанопластинках (ГНП), полученных посредством химической эксфолиации и уже изначально характеризующихся значительным содержанием кислорода.

Для того, чтобы решить эту проблему, необходимо подвергнуть окисленный наноматериал вторичным превращениям в целях формирования функциональных групп, обеспечивающих взаимодействие с неполярными средами. Чаще всего к УНМ стремятся «пришить» алкильные группы посредством этерификации или амидирования карбоксильных групп. Многочисленные предлагаемые в литературе методы алкилирования УНМ довольно сложны в реализации, являются многостадийными, требуют применения дорогостоящих и(или) токсичных реагентов, а также специфического оборудования. В связи с этим масштабирование таких способов становится практически нереальным. Целью настоящего исследования явилась разработка простого метода получения олеофильных наполнителей композиционных материалов из окисленных УНТ и полученных посредством химической эксфолиации ГНП. Следует отметить, что исходные материалы (ГНП и окисленные УНТ) являются массово производимыми продуктами. Обычно их получают в виде пасты, при высушивании которой перед вторичным превращением происходит практически необратимая агломерация

материала. Предлагаемый нами способ не требует высушивания пасты, при его реализации происходит перевод углеродного материала из гидрофильного в олеофильное состояние, а вода удаляется в результате осуществления процесса при температуре выше 120 °С. Основа данного подхода была изложена в патенте [3], где предлагается способ получения маслорастворимых углеродных точек. В нашем исследовании мы апробировали способ перевода окисленных УНТ и ГНП в форму, способную равномерно распределяться в толуоле, ксилоле, керосине и вазелине.

Объектом исследования являлись углеродные нанотрубки типа «Таунит-М» диаметром 8…15 нм, длиной ≥2 мкм, характеризующиеся цилиндрической формой графеновых слоев. Окисление УНТ проводили посредством кипячения в азотной кислоте квалификации «х.ч.» в течение 5 ч, после чего материал отмывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата (контроль по лакмусовой бумаге). Таким образом, была получена водная паста, содержащая 5 масс. % окисленных УНТ.

Также в качестве объекта исследования использовались малослойные графеновые пластинки толщиной 6…8 нм, полученные окислительным интеркалированием расширенного графита с последующей ультразвуковой обработкой, содержащие 10 масс. % элементарного кислорода. Материал представляет собой водную пасту, в которой содержится 9 масс. % ГНП.

Функционализация окисленных УНТ и ГНП по предлагаемому нами способу включала: 1) взятие навески пасты, содержащей необходимое количество УНМ; 2) совмещение пасты УНМ с неводным агентом (вазелин, керосин, ксилол); 3) введение в полученную смесь октадециламина (в массовом соотношении 1:0,75); 4) нагревание смеси при перемешивании при температуре выше 130 °С в течение 5 ч.

Исходные материалы и экспериментальные образцы функционализированных УНМ исследовались комплексом методов физико-химического анализа.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировались на приборе DXR Raman Microscope Thermo Scientific при длине волны возбуждающего лазера 532 нм. Они имеют вид, характерный для углеродных материалов. На них присутствуют пики D и G. После окисления относительная интенсивность пика D на спектре КР увеличилась из-за того, что сформировавшиеся кислородсодержащие группы по сути представляют собой дефекты графеновых слоев. После модифицирования октадециламином качественных изменений общего вида спектров КР УНТ и ГНП не произошло.

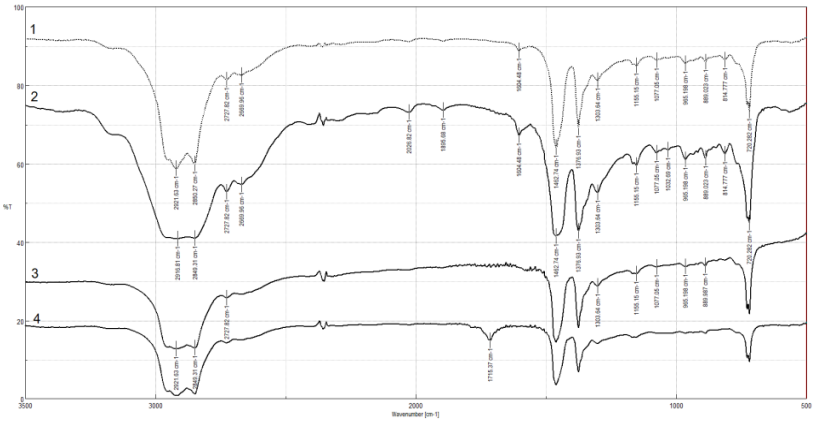

Рис. 1. ИК-спектры чистого вазелина (*1*) и вазелиновых дисперсий, содержащих 1 масс. % окисленных УНТ (*2*), функционализированных октадециламином УНТ (*3*), функционализированных октадециламином ГНП (*4*)

На приборе Jasco FT/IR 6700 были сняты ИК-спектры дисперсий различных образцов в вазелине (рис. 1), которые позволяют судить об эффективности взаимодействия кислородсодержащих групп УНМ с октадециламином. Наиболее интенсивными во всех случаях являются пики, характерные для вазелина, который из всех компонентов дисперсии наиболее оптически активен в ИК-диапазоне. При введении окисленных УНТ наблюдается уширение полосы в области 2800…2900 см$^{-1}$, что обусловлено снижением прозрачности образца. Более интенсивным становится пик при 1604 см$^{-1}$, который обычно объясняют наличием связей C=O в карбоксилированных УНТ. После взаимодействия с октадециламином этот пик на ИК-спектре пропадает, что может являться доказательством эффективной функционализации. Также этот пик отсутствует на ИК-спектре ГНП после взаимодействия с октадециламином.

Благодаря реализации предлагаемого способа функционализации УНТ и ГНП приобретают способность эффективно диспергироваться в неполярных растворителях, что было доказано на примере ксилольных, толуольных, керосиновых и вазелиновых дисперсий, сохраняющих агрегативную устойчивость в течение более 1 месяца.

В настоящее время идут трибологические испытания вазелиновых композиций, содержащих от 0,1 до 1,0 масс. % УНМ в различных формах на машине трения МТУ-01, определяются зависимости коэффициента трения от нагрузки. По предварительным данным, функционализи-

рованные УНМ имеют перспективы применения в качестве присадок в смазочных композитах, обладающих улучшенными антифрикционными свойствами.

Список литературы

1. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев – М. : Издательский дом «Спектр», 2013. – 152 с.

2. Features of oxidative functionalization of multiwalled carbon nanotubes / T. P. Dyachkova, E. N. Tugolukov, E. A. Burakova, et al. // Journal of Advanced Materials and Technologies. – 2021. – V. 6, No. 2. – P. 91 – 100.

3. Пат. № 2711490 C1 Российская Федерация, МПК C01B 32/192, B82Y 40/00. Способ получения графена, растворимого в неполярных растворителях / Ткачев А. Г., Мележик А. В., Осипов А. А. и др. ; № 2019101783 ; заявл. 23.01.2019 ; опубл. 17.01.2020 ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «ТГТУ»).

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