

УДК 544.7 + 544.2

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2022.70.016>

Едуард ЛИСЕНКОВ, Микола ГИЛКО, Вікторія БІЛА

ВПЛИВ НЕКОВАЛЕНТНОЇ МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ЗА ДОПОМОГОЮ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ НА ЇХ РОЗПОДІЛ У ПОЛІМЕРНІЙ МАТРИЦІ

*Чорноморський національний університет імені Петра Могили,
вул. 68 Десантників, 10, 54003 Миколаїв, Україна
e-mail: ealysenkov@ukr.net*

Вивчено вплив нековалентної модифікації вуглецевих нанотрубок (ВНТ) на ступінь їх розподілу у полімерній матриці поліетиленгліколю. Досліджували особливості розподілу ВНТ двох типів: немодифікованих і нековалентно модифікованих нанотрубок. З'ясовано, що немодифіковані ВНТ містили на поверхні гідроксильні, карбоксильні та лактонні групи. Наявність цих груп на поверхні ВНТ дала змогу провести їх нековалентну модифікацію. Із аналізу мікроскопічних зображень виявлено, що модифіковані ВНТ більш рівномірно розподіляються у полімерній матриці, ніж немодифіковані нанотрубки, що можна пояснити різним характером взаємодії між полімерною матрицею та ВНТ. Визначено, що для систем, які містять модифіковані ВНТ, спостерігається вище значення фрактальної розмірності, що свідчить про утворення більш розпушених агрегатів із ВНТ, моді як не модифіковані ВНТ виявляють тенденцію до утворення більш щільних агрегатів.

Ключові слова: вуглецеві нанотрубки, нековалентна модифікація, нанокompозити, мікроструктура, міжфазова взаємодія.

Вступ

Полімерні нанокompозити, які містять вуглецеві нанотрубки (ВНТ), привертають значну увагу науковців протягом останніх двох десятиліть. Такий підвищений інтерес зумовлений специфічною будовою ВНТ, які складаються з циліндрових графенових шарів, їхніми унікальними тепловими, магнітними, електричними та механічними властивостями, зокрема екстремально високою механічною міцністю і високою хімічною стабільністю [1]. Однак кінцеві властивості полімерного нанокompозитного матеріалу, наповненого нанотрубками, залежить від багатьох чинників: форма, аспектно відношення, хімічний стан поверхні ВНТ, а також методів змішування полімеру і наповнювача [2].

При механічному змішуванні вихідних ВНТ у рідкій полімерній матриці, яка здебільшого має підвищену в'язкість, дуже важко розділити агрегати з ВНТ. Агрегація ВНТ зумовлює скорочення міжфазової області у нанокompозитах, що призводить до погіршення їхніх функціональних характеристик. Водночас основною вимогою для реалізації бажаного поліпшення функціональних характеристик нанокompозитів є досягнення гомогенної дисперсії ВНТ у полімерній матриці. Чисельні розрахунки енергії систем з використанням потенціалу Леннарда-Джонса виявили, що вуглецеві нанотрубки з немодифікованою поверхнею мають сильнішу

енергію зв'язку порівняно з функціоналізованими ВНТ. Також було розраховано, що рівноважна відстань між найближчими поверхнями двох нанотрубок становить 0,32 нм і це значення не залежить ні від радіуса трубки, ні від кількості стінок вуглецевих нанотрубок [3].

Для поліпшення розподілу ВНТ у полімерній матриці ефективно застосовують функціоналізацію поверхні нанотрубок. Така модифікація ВНТ дає змогу створити додаткові стеричні перешкоди, які унеможливають наближення нанотрубок на дуже маленькі відстані (агрегацію). Одним із ефективних методів модифікації є функціоналізація за допомогою полімерів, до якої можна зачислити хімічну («ковалентну») та фізичну («нековалентну»), що базуються на утворенні ковалентних зв'язків або більш слабких взаємодій (наприклад, електростатичні сили або сили Ван-дер-Ваальса), відповідно [4]. Ковалентну функціоналізацію можна виконати шляхом локалізації реакційноздатних груп на поверхні полімеру та ВНТ і надання можливості їм реагувати (прищеплення) або шляхом розміщення хімічних груп (ініціаторів) на поверхні нанотрубки з наступною полімеризацією мономеру *in situ* на поверхні нанотрубки. Розроблено підходи до хімічної модифікації ВНТ за допомогою біомолекул. Функціональні групи на ВНТ можуть реагувати з комплементарними функціональними групами, що наявні в структурі біомолекули, утворюючи ковалентний зв'язок, який сприяє прикріпленню (імобілізації) біомолекули на поверхні ВНТ [5]. ВНТ із прищепленими полімерними макромолекулами демонструють високу термічну стабільність, здатність до електромагнітного екранування, високу міцність на розрив і модуль Юнга, тоді як електричну провідність менше порівняно з немодифікованими трубками [6]. Проте такий тип модифікації може призвести до руйнування нанотрубок і передбачає багатостадійність процесу виготовлення нанокompозитного матеріалу.

Чисельні розрахунки засвідчують, що нековалентна функціоналізація зменшує енергію взаємодії між трубками трубки і сприяє дисперсії ВНТ у полімерній матриці [3].

Нековалентна функціоналізація вуглецевих нанотрубок за допомогою полімерів привертає значну увагу, бо для нанотрубки характерна наявність sp^2 -гібридації атомів вуглецю. Завдяки наявності π - π , іонних, CH - π або OH - π взаємодій такий тип модифікації ВНТ приводить до утворення стабільних дисперсій нанотрубок і полімерному середовищі в широкому діапазоні розчинників. Незважаючи на невелику силу, ці взаємодії між довгими вуглецевими нанотрубками та макромолекулами можуть бути дуже ефективними через їхню велику кількість. Тобто, велика кількість полімерних макромолекул може по-різному взаємодіяти з вуглецевими нанотрубками, відкриваючи новий шлях для застосування матеріалів типу полімер-нанотрубка [7].

Мета нашої праці – розробка методу нековалентної модифікації ВНТ і дослідження розподілу модифікованих нанотрубок у матриці поліетиленгліколю.

Експериментальна частина

Для дослідження використовували різні серії немодифікованих та нековалентно модифікованих вуглецевих нанотрубок. Для стабілізації ВНТ використовували поліетиленгліколь.

Поліетиленгліколь (ПЕГ-1000), $HO[-CH_2-CH_2-O-]_nH$ ($n \approx 22$) молекулярної маси $M_w = 1000$, виробництва компанії Aldrich. За $T = 298$ К ПЕГ-1000 є твердою речовиною з густиною $\rho = 1093$ кг/м³. Температура плавлення $T_{пл} \approx 308$ –312 К.

Перед використанням ПЕГ-1000 зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом чотирьох годин за 353–373 К при залишковому тиску 300 Па.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD), використовуючи $FeAlMo$ каталізатор. Вміст мінеральних домішок становив не більше 0,1%. ВНТ містили функціональні групи на поверхні, вміст яких визначали титруванням. Питома поверхня – 190 м²/г, зовнішній діаметр – 20 нм, довжина (5÷10) мкм, аспектне відношення $L/d \approx 250 \pm 170$ (рис. 1) [8]. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить $\rho = 2045$ кг/м³.

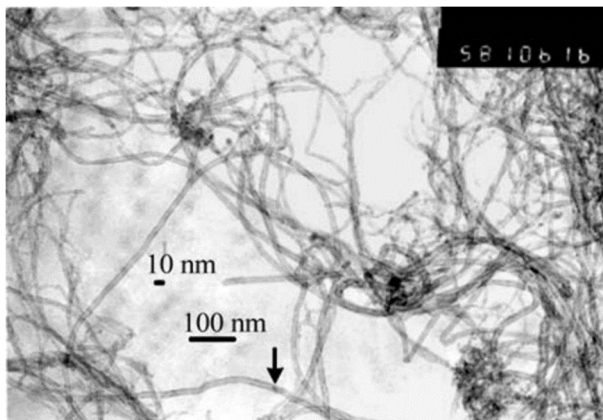


Рис. 1. Мікрофотографія, яку отримали за допомогою ПЕМ для досліджуваних ВНТ.

Fig. 1. Microphotograph obtained by TEM for the studied CNTs.

Нековалентну модифікацію ВНТ проводили за схемою, яка зображена на рис. 2. ПЕГ-1000 розчиняли у воді у співвідношенні 1:5. Після розчинення додавали ВНТ, де співвідношення ПЕГ-ВНТ становило 1:3. Після цього суміш змішували за ультразвукового диспергатора УДЗН А-650. Диспергація тривала неперервно протягом 10 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 100 Вт. На завершальному етапі проводили випарювання води.

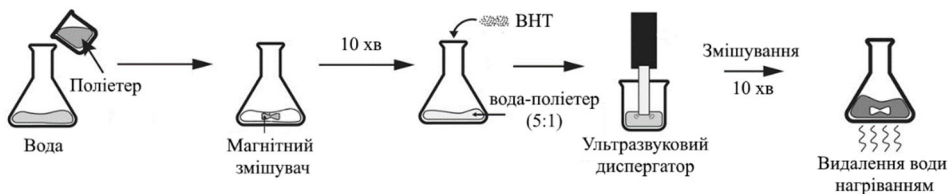


Рис. 2. Схема модифікації ВНТ.

Fig. 2. Scheme of modification of CNTs.

Для визначення впливу модифікації на розподіл нанотрубок у полімерній матриці приготували полімерні нанокомпозити на основі ПЕГ-1000. Один із зразків містив не модифіковані ВНТ, а інший – ВНТ, які були нековалентно модифіковані. Вміст ВНТ становив 0,75 мас.%, у якому, згідно з літературними даними для такого типу систем, утворюється перколяційний кластер із нанотрубок [9].

Дослідження мікроструктури отриманих матеріалів проводили за допомогою цифровою оптичного мікроскопа SIGETA MB-303 (Україна), який обладнано цифровою відеокамерою SIGETA DCM-800 (Україна). Для проведення досліджень матеріали у розплавленому стані поміщали між двох плоскопаралельних скляних пластинок, відстань між якими становила 80 мкм. Для отримання інформації про фрактальність структури кластерів із ВНТ, отримані мікрознімки обробляли використовуючи програму ImageJ v1.41. Кластерний аналіз проводили з використанням алгоритму Хошена-Копельмана [10]. В аналізі мікрофотографій виникала абсолютна похибка, яка варіювалася від 0,3 до 0,5.

ІЧ спектри були отримані на FTIR-спектрометрі Tensor-27 з Фур'є перетворенням фірми Bruker у частотному діапазоні $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ з роздільною здатністю 4 см^{-1} .

Результати та обговорення

Для виявлення особливостей модифікованих і немодифікованих ВНТ проводили дослідження методом ІЧ-спектроскопії. В ІЧ спектрі ПЕГ-1000 наявні сигнали олігоетерних фрагментів, а саме $\nu\text{ C-H}$ зв'язків CH_2 (2872 см^{-1}), $\delta\text{ C-H}$ зв'язків CH_2 (1454 см^{-1}), $\nu\text{ C-O-C}$ ($774\text{--}1072\text{ см}^{-1}$), що перекриваються з $\nu\text{ as C-O-C}$ ($1000\text{--}1325\text{ см}^{-1}$).

У ІЧ спектрі немодифікованих ВНТ наявні $\nu\text{ ar C-O(H)}$ (1086 см^{-1}), $\delta\text{ ar C-H}$ оор ($814, 831\text{ см}^{-1}$), $\nu\text{ sy C-O}$ лактонної групи (1165 см^{-1}), $\nu\text{ as C-O}$ лактонної групи (1369 см^{-1}), $\nu\text{ та } \delta\text{ C(O)-OH}$ ($1180\text{--}1415\text{ см}^{-1}$), $\nu\text{ ar C=C}$ ($1460\text{--}1607\text{ см}^{-1}$), $\nu\text{ C(O)-O}^-$ та $\delta\text{ ar O-H}$ (1635 см^{-1}), $\nu\text{ C=O}$ (1736 см^{-1}), $\nu\text{ ar C-H}$ (3065 см^{-1}), $\nu\text{ C(O)O-H}$ та $\nu\text{ ar O-H}$ ($3130\text{--}3665\text{ см}^{-1}$). Визначений вміст функціональних груп у складі немодифікованих ВНТ методом кислотно-основного титрування з використанням NaHCO_3 , Na_2CO_3 та NaOH як нейтралізуючих агентів згідно з [11, 12] та урахуванням геометричних розмірів ВНТ становить: гідроксильні $58,2\text{ мкмоль/г}$ ($0,42$ групи на 1 нм^2), лактонні $32,7\text{ мкмоль/г}$ ($0,23$ групи на 1 нм^2) та карбоксильні $27,2\text{ мкмоль/г}$ ($0,20$ групи на 1 нм^2).

Після нековалентної модифікації ВНТ за допомогою ПЕГ профіль їхніх ІЧ-спектрів практично не змінюється (рис. 3) порівняно з профілем чистого ПЕГ, що зумовлено, з одного боку, невеликим вмістом самого наповнювача, а з іншого – невеликим вмістом функціональних груп у його складі. Додаткових смуг на ІЧ спектрі модифікованих ВНТ не з'являється, що свідчить про відсутність хімічної взаємодії між ПЕГ та ВНТ.

При модифікації ВНТ за допомогою ПЕГ-1000 взаємодія між макромолекулою та графеновою структурою ВНТ дуже слабка з огляду на гідрофільність (полярність) полімеру та гідрофобність (неполярність) графену [13–15]. Однак вищезазначені полярні групи в складі ВНТ (гідроксильні, лактонні, карбоксильні) можуть вступати в диполь-дипольні взаємодії з олігоетером, а також здатні до формування сильних водневих зв'язків з основним ланцюгом та з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції полімеру на поверхні ВНТ (рис. 4).

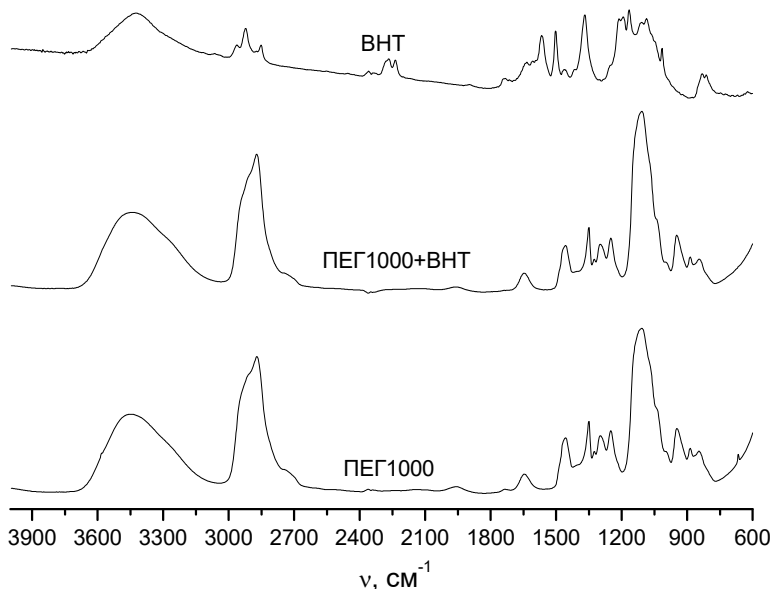


Рис. 3. ІЧ-спектри ПЕГ-400, ПЕГ-модифікованих і немодифікованих ВНТ.

Fig. 3. IR spectra of PEG-400, PEG-modified and unmodified CNTs.

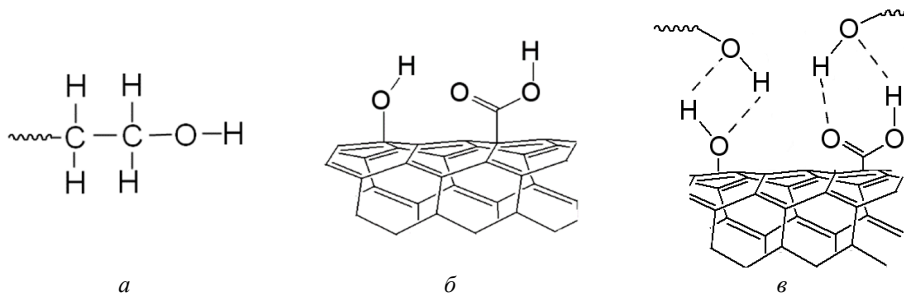


Рис. 4. Схематичне зображення структурної формули ПЕГ (а), поверхні ВНТ (б) та утворення водневих зв'язків на поверхні модифікованих ВНТ (в).

Fig. 4. Schematic representation of the structural formula of PEG (a), the surface of CNTs (b) and the formation of hydrogen bonds on the surface of modified CNTs (c).

Особливості структурної організації стабілізованих ВНТ

На рис. 5 показано мікроскопічні зображення немодифікованих ВНТ та ПЕГ-модифікованих ВНТ. Із фотографій видно, що немодифіковані ВНТ утворюють великі та щільні агрегати, а стабілізовані ВНТ мають більш рівномірний розподіл.

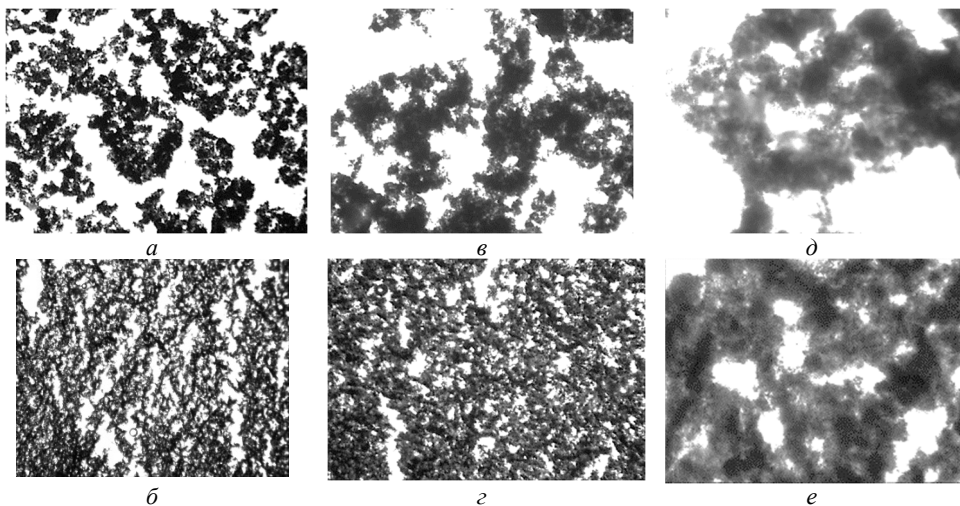


Рис. 5. Мікрофотографії систем, які містять немодифіковані ВНТ (*a, в, д*) та ПЕГ-модифіковані-ВНТ (*б, з, е*). Збільшення *a, б* – $\times 40$; *в, з* – $\times 100$, *д, е* – $\times 400$.
Вміст ВНТ різних типів становив 0,75 %.

Fig. 5. Microphotographs of systems that contain unmodified CNTs (*a, c, d*) and PEG-modified-CNTs (*b, d, e*). The magnification is *a, b* – $\times 40$; *c, d* – $\times 100$, *d, e* – $\times 400$.
The content of CNTs of different types is 0.75%.

Фрактальна розмірність ПЕГ-стабілізованих ВНТ

Згідно з літературними даними ВНТ утворюють агрегати, які мають фрактальну структуру [16]. Із мікроскопічних знімків можна оцінити фрактальну розмірність d_f , яка відображає морфологію кластерів із ВНТ у двовимірній проекції. Фрактальна розмірність d_f була розрахована шляхом підрахунку кількості комірок, потрібних для покриття периметру агрегатів N від розміру комірки L [17]:

$$N \propto L^{d_f}. \quad (1)$$

Для оцінки фрактальної розмірності всі зображення переводили у бінарний (чорно-білий) формат. Значення фрактальної розмірності для стабілізованих і нестабілізованих ВНТ наведені у табл.1. Значення d_f лежить у межах від 1 (випадок лінійних агрегатів) та 2 (випадок щільних агрегатів). Для переходу до фрактальної розмірності тривимірних агрегатів можна скористатися такою формулою [17]:

$$d_f^3 = d_f^2 + 1, \quad (2)$$

де d_f^3 – фрактальна розмірність тривимірних агрегатів; d_f^2 – фрактальна розмірність двовимірних агрегатів.

Отже, чим ближче значення фрактальної розмірності до 3, то більш рівномірний розподіл ВНТ у досліджуваних зразках. Із табл. 1 видно, що для немодифікованих ВНТ значення d_f варіюється у межах 2,81–2,84. Теоретично, значення фрактальної розмірності не змінюється зі зміною масштабу. Однак, як видно із таблиці, значення фрактальної розмірності змінюються у межах похибки, яка виникла у процесі

аналізу мікрофотографій. Усереднене значення d_f для систем із немодифікованими ВНТ становить 2,82, що свідчить про помірний ступінь агрегації. Для стабілізованих систем значення d_f значно більше, і у випадку модифікації за допомогою ПЕГ-1000 досягає середнього значення 2,89, що є ближчим до 3 (заповнення всього простору об'єкта).

Таблиця 1

Значення фрактальної розмірності для систем, які містять різні типи ВНТ

Table 1

Values of fractal dimension for systems containing different types of CNTs

Збільшення	Немодифіковані ВНТ	Модифіковані ВНТ
×40	2,81 ± 0,3	2,85 ± 0,5
×100	2,84 ± 0,5	2,91 ± 0,3
×400	2,82 ± 0,4	2,92 ± 0,5

Аналіз розподілу ВНТ

На рис. 5 видно, що агрегати з ВНТ формуються у вигляді двох «квазіфаз»: розпушеної з добре розвинутою (сірі ділянки фази наповнювача) та щільною (темні ділянки) поверхнями. За допомогою програми ImageJ v 1.41, внаслідок обробки зображень, можна отримати розподіл інтенсивності відтінків сірого кольору (номера відтінків від 0 до 255) для мікрофотографій досліджуваних систем. Із такого розподілу можна судити про щільність агрегатів ВНТ, які утворюються у системах на основі поліестерів [18].

На рис. 6 зображено результати обробки мікрофотографій для систем, які містять модифіковані та немодифіковані ВНТ. Видно, що криві для систем із різними типами ВНТ мають унімодальний характер, спостерігається інтенсивний максимум. Для систем, які містять немодифіковані ВНТ, максимум відповідає номеру відтінку для майже чорного кольору. Це свідчить про формування щільних агрегатів. Для систем, які наповнені модифікованими ВНТ, спостерігається менш інтенсивний максимум, зсунутий в ділянку сірих кольорів, що засвідчує наявність лише розпушених агрегатів з нанотрубок. У цьому випадку щільних агрегатів практично немає, про що свідчить єдиний максимум на кривій розподілу.

ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень було вивчено вплив нековалентної модифікації на характер взаємодії і розподіл вуглецевих нанотрубок у матриці поліетиленгліколю. Методом ІЧ-спектроскопії визначили, що немодифіковані ВНТ містять гідроксильні, лактонні та карбоксильні функціональні групи. Зроблено припущення, що вищезазначені полярні групи в складі ВНТ можуть вступати у диполь-дипольні взаємодії з поліетиленгліколем, а також здатні до формування сильних водневих зв'язків з основним ланцюгом і з його кінцевими гідроксильними групами, що сприяє адсорбції макромолекули на поверхні ВНТ. Також було отримано ряд полімерних нанокомпозитів, які містили різні типи нанотрубок. Виявлено, що введення модифікатора значно змінює фрактальну розмірність ВНТ. Значення фрактальної розмірності для модифікованих ВНТ наближається до 3, що свідчить про зростання рівномірності розподілу ВНТ. При модифікації ВНТ їхні кластери стають більш розпушеними.

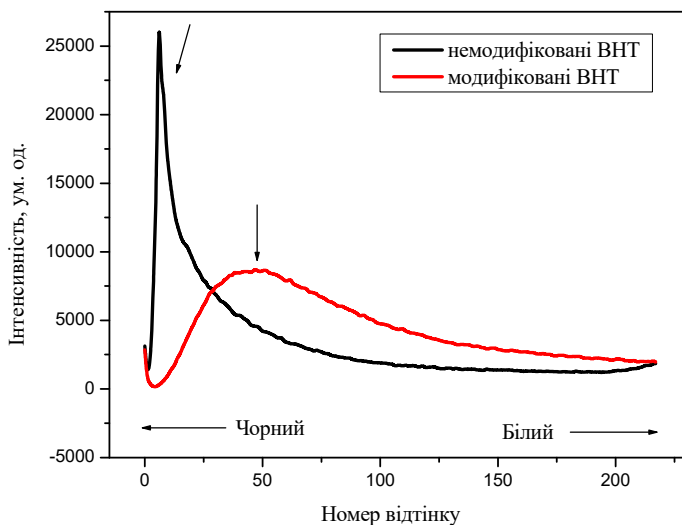


Рис. 6. Розподіл агрегатів модифікованих і немодифікованих ВНТ за щільністю.

Fig. 6. Distribution of aggregates of modified and unmodified CNTs by density.

Модифікація ВНТ за допомогою ПЕГ є перспективним методом збільшення ступеня розподілу нанотрубок у полімерній матриці, що буде значно поліпшувати властивості таких нанокомпозитних матеріалів. Варто зауважити, що цей метод модифікації має свої обмеження. Його можна застосовувати лише для нанотрубок, які мають, хоча б у невеликій кількості, функціональні групи, що надають поверхні трубки негативний заряд. У цьому випадку відбудеться адсорбція макромолекул ПЕГ на поверхні ВНТ.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Shoukat R., Khan M.I.* Carbon nanotubes: a review on properties, synthesis methods and applications in micro and nanotechnology. *Microsyst. Technol.* 2021. Vol. 27. P. 4183–4192. (<https://doi.org/10.1007/s00542-021-05211-6>).
2. *Iqbal A., Saeed A., Ul-Hamid A.* A review featuring the fundamentals and advancements of polymer/CNT nanocomposite application in aerospace industry. *Polym. Bull.* 2021. Vol. 78. P. 539–557. (<https://doi.org/10.1007/s00289-019-03096-0>).
3. *Baowan D., Ruengrot P., Hill J.M., Bacsa W.* The effect of non-covalent functionalization on the interaction energy of carbon nanotubes. *J. Phys. Commun.* 2019. Vol. 3. P. 035018. (<https://doi.org/10.1088/2399-6528/ab0dd4>).
4. *Dubey R., Dutta D., Sarkar A., Chattopadhyay P.* Functionalized carbon nanotubes: synthesis, properties and applications in water purification, drug delivery, and material and biomedical sciences. *Nanoscale Adv.* 2021. Vol. 3. P. 5722–5744. (<https://doi.org/10.1039/D1NA00293G>).

5. Zhou Y., Fang Y., Ramasamy R.P. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes for Electrochemical Biosensor Development. *Sensors*. 2019. Vol. 19. P. 392. (<https://doi.org/10.3390/s19020392>).
6. Díez-Pascual A.M. Chemical Functionalization of Carbon Nanotubes with Polymers: A Brief Overview. *Macromol*. 2021. Vol. 1. P. 64–83. (<https://doi.org/10.3390/macromol1020006>).
7. Bilalis P., Katsigiannopoulos D., Avgeropoulos A., Sakellariou G. Non-covalent functionalization of carbon nanotubes with polymers. *RSC Adv*. 2014. Vol. 4. P. 2911. (<https://doi.org/10.1039/C3RA44906H>).
8. Lysenkov E., Melnyk I., Bulavin L., Klepko V., Lebovka N. Structure of Polyglycols Doped by Nanoparticles with Anisotropic Shape. in L. Bulavin and N. Lebovka (eds.). *Physics of Liquid Matter: Modern Problems*. Springer Proceedings in Physics. – Switzerland: Springer International Publishing. 2015. P. 165–198. (https://doi.org/10.1007/978-3-319-20875-6_7).
9. Klepko V.V., Lysenkov E.A. Features of percolation transition in systems on the basis of oligoglycols and carbon nanotubes. *Ukr. J. Phys*. 2015. Vol. 60(9). P. 944–949. (<https://doi.org/10.15407/ujpe60.09.0944>).
10. Hoshen J., Kopelman R. Percolation and cluster distribution. I. Cluster multiple labeling technique and critical concentration algorithm. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*. 1976. Vol. 14. P. 3438–3445. (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.3438>).
11. Boehm H.P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. *Carbon*. 2002. Vol. 40(2). P. 145–149. ([https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00165-8](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00165-8)).
12. Petrova B., Tsyntsarski B., Budinova T., Petrov N., Velasco L.F., Ania C.O. Activated carbon from coal tar pitch and furfural for the removal of p-nitrophenol and m-aminophenol. *Chem. Eng. J*. 2011. Vol. 172(1). P. 102–108. (<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.075>).
13. Lin Y., Taylor S., Li H., Fernando K.A.S., Qu L., Wang W., Gu L., Zhou B., Sun Y.-P. Advances toward bioapplications of carbon nanotubes. *J. Mater. Chem*. 2004. Vol. 14. P. 527–541. (<https://doi.org/10.1039/B314481J>).
14. Islam M.F., Rojas E., Bergey D.M., Johnson A.T., Yodh A.G. High weight fraction surfactant solubilization of single-wall carbon nanotubes in water. *Nano Lett*. 2003. Vol. 3. P. 269–273. (<https://doi.org/10.1021/nl025924u>).
15. Shim M., Wong N., Kam S., Chen R.J., Li Y., Dai H. Functionalization of carbon nanotubes for biocompatibility and biomolecular recognition. *Nano Lett*. 2002. Vol. 2. P. 285–288. (<https://doi.org/10.1021/nl015692j>).
16. Lysenkov E.A., Klepko V.V., Yakovlev Yu.V. Influence of the Filler’s Size on the Percolation Behavior in the Polyethylene Glycol/Carbon Nanotubes System. *J. Nano- Electron. Phys*. 2015. Vol. 7(1). P. 01031.
17. Feder J. *Fractals*. – Springer: Science & Business Media. 2013. 284 p.
18. Lysenkov E.A., Klepko V.V. Features of the microstructure of systems based on polyethers and carbon nanotubes. *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*. 2016. Vol. 14(2). P. 203–219. (in Ukrainian).

SUMMARY

Eduard LYSENKOV, Mykola HYLKO, Viktoriya BILA

INFLUENCE OF NONCOVALENT MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES BY POLYETHYLENE GLYCOL ON THEIR DISTRIBUTION IN THE POLYMER MATRIX

*Petro Mohyla Black Sea National University,
68 Desantnykiv Str., 10, 54003 Mykolaiv, Ukraine,
e-mail: ealysenkov@ukr.net*

In polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes, it is very difficult to ensure uniform distribution of nanotubes in the polymer matrix, as well as the stability of this dispersion over time. Therefore, in such systems, over time, due to the strong van der Waals forces of attraction between individual nanotubes, aggregation of filler particles takes place. It leads to a transition from the nano to the micro level of their structural organization. This transition significantly affects the complex of functional properties of polymer nanocomposites filled with carbon nanotubes (CNTs). Therefore, the development of new approaches to the stabilization of nanoparticles in order to prevent their aggregation to create nanocomposite materials with improved functional characteristics is an actual task.

The work is devoted to the study of the influence of non-covalent modification of carbon nanotubes on the degree of their distribution in the polymer matrix of polyethylene glycol. The peculiarities of CNT distribution of two types were studied: unmodified and non-covalently modified nanotubes. It was found that unmodified CNTs contained hydroxyl, carboxyl and lactone groups on the surface. The presence of these groups on the surface of CNTs allowed for their noncovalent modification. The analysis of microscopic images revealed that the modified CNTs are more evenly distributed in the polymer matrix than the unmodified nanotubes, which can be explained by the different nature of the interaction between the polymer matrix and the CNT. It is shown that for systems containing modified CNTs, a higher value of fractal dimension is observed, which indicates the formation of more fluffy aggregates with CNTs, while unmodified CNTs tend to form denser aggregates. Modification of CNTs with PEG is a promising method to increase the degree of distribution of nanotubes in the polymer matrix, which will significantly improve the properties of such nanocomposite materials.

Keywords: carbon nanotubes, noncovalent modification, nanocomposites, microstructure, interphase interaction.

Стаття надійшла 28.06.2022.

Після доопрацювання 12.08.2022.

Прийнята до друку 30.09.2022.