

СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ПОМОЩЬЮ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ, МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ И ПОЛИМЕРОВ

Голуб А.А.⁽¹⁾, Кудренко В.А.⁽¹⁾, Мацуй Л.Ю.⁽²⁾, Овсиенко И.В.⁽²⁾, Лень Т.А.⁽²⁾,
Загинайченко С.Ю.⁽³⁾, Прилуцкий Э.В.⁽³⁾, Прилуцкий Ю.И.⁽⁴⁾, Эклунд П.⁽⁵⁾

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка, ⁽¹⁾химический, ⁽²⁾физический
и ⁽⁴⁾биологический факультет, ул. Владимирская, 64, 01033, Киев, Украина

⁽³⁾Институт проблем материаловедения, ул. Кржижановского, 3, 03142, Киев, Украина

⁽⁵⁾Государственный университет Пенсильвании, 16802-6300, США

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) имеют множество применений в нанотехнологиях. Еще большему их использованию препятствует нерастворимость УНТ как в воде, так и других растворителях. Одним из путей солюбилизации УНТ может быть химическая прививка различных функциональных групп к их стенкам или введение в полимерные матрицы. Данная работа посвящена иммобилизации потенциальных лигандов и металлокомплексов на поверхности УНТ и введению их в полимерную матрицу.

Результаты и их обсуждение

Одностенные УНТ фирмы "Carbon Solutions, Inc" были получены с использованием катализатора Ni/Y (диаметр 1.4 нм). Они имеют высокую чистоту - содержание углеродной фазы в материале до 60% (рис.1).

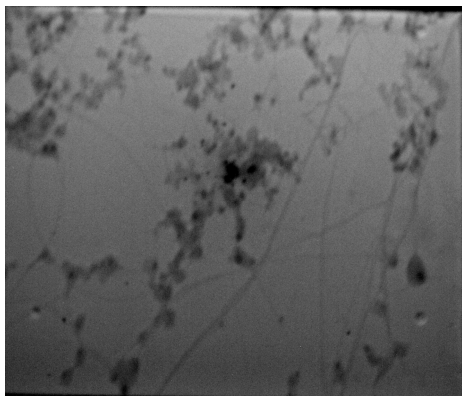


Рис. 1. ТЕМ одностенной УНТ.

Двуслойные и многослойные УНТ были получены методом низкотемпературной конверсии монооксида углерода в известном каталитическом процессе Белла-Будуара. В качестве катализаторов использовали оксиды железа, кобальта и никеля. Преимуществом использованного процесса является предсказуемость образующихся наноуглеродных продук-

тов. Паразитные углеродные формы, сажа и т.п., характерные для высокотемпературных процессов конверсии углеводородов, в предлагаемом процессе невозможны, поскольку давление пара углерода при температуре процесса 500 ± 40 °С пренебрежимо мало и образование сколько-нибудь заметных частиц при их гомогенной конденсации термодинамически невозможно. Исследование структуры УНТ показало (рис.2), что они преимущественно двухстенные и только на железном катализаторе количество стенок значительно большее.



Рис. 2. ТЕМ двухстенной УНТ.

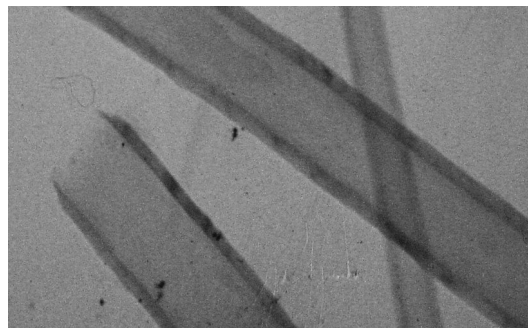


Рис. 3. Одностенные УНТ после обработки H_2O_2 .

Следует отметить и дефектную структуру УНТ, что должно облегчить взаимодействие с

матричным материалом и переводение в солюбилизированную форму.

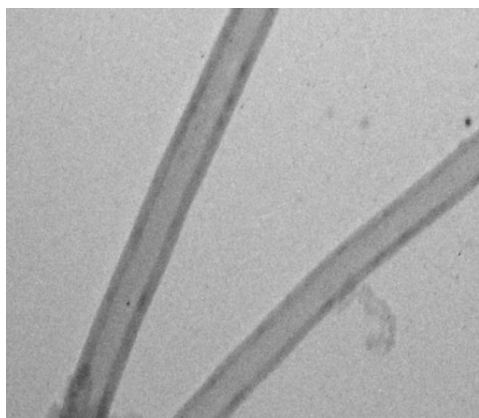


Рис. 4. Одностенные УНТ после обработки HCl.

Для перевода в солюбилизированную форму одностенные УНТ открывали и укорачивали (рис.3) действием 35% перекиси водорода при нагревании. Остатки катализатора выщелачивали концентрированной соляной кислотой. Так были получены открытые УНТ длиной (150–300) нм (рис. 4), которые затем обрабатывали концентрированными растворами моноэтаноламина (МЭА), диэтаноламина (ДЭА) и 1,3-диаминопропана (ДАП). После тщательного промывания избытка реагентов соответствующими растворителями, полученные УНТ обрабатывали концентрированными растворами солей металлов в неводных растворителях. Так были получены УНТ с содержанием металлокомплексов от 0,01 до 0,05 ммоль/г.

Модифицированные УНТ исследовали спектроскопическими методами (ИК, КРС ЭСДО). Полученные данные свидетельствуют, что в металлокомплексах кобальт находится в тетраэдрическом, медь в искаженно-октаэдрическом, а никель в плоско-квадратном окружении.

Измерение удельного сопротивления показало, что ход температурных кривых значительно отличается для модифицированных металлокомплексами УНТ от исходных одностенных УНТ (рис. 5), сильно зависит от лиганда-модификатора и определяется способом координации к металлу. Так, в случае аминоспиртов, координация происходит через атом кислорода спиртовой группы с ее депротонизацией, а в случае диамина координация происходит через аминогруппу без изменения общего заряда металлокомплекса. Следует отметить, что уже после модифицирования УНТ потенциальными

лигандами их свойства существенно изменяются, в частности, возрастает их смачиваемость полярными растворителями и значительно увеличивается способность к образованию псевдоколлоидных растворов в большинстве полярных растворителей и, особенно, с повышением плотности последних. Значительно повышается склонность к образованию растворов в полярных растворителях в случае УНТ, модифицированных металлокомплексами.

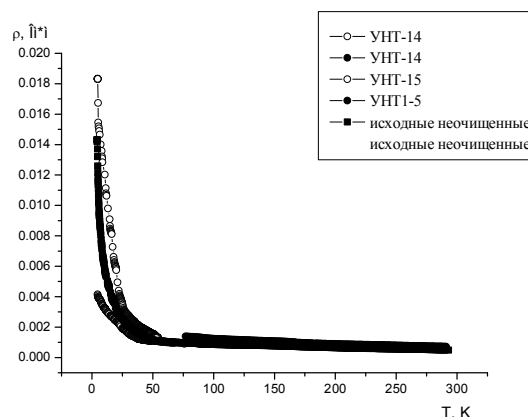


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления от температуры для кобальт-содержащих одностенных УНТ, модифицированных ДАП (УНТ-14) и МЭА (УНТ-15) по сравнению с исходными УНТ.

Многостенные УНТ с целью солюбилизации вводились в матрицу полимеров. Были использованы различные полимерные матрицы как водорастворимые – ПВА, поливинилпирролидон (ПВП), полиэтиленгликоль (ПЭГ), так и не растворимые в воде – полиакрилонитрил, полифенилацетилен. Спектральные исследования показали, что композиты УНТ с полимерами имеют характеристики, отличные от исходных полимеров, а также возрастает их способность растворяться в различных растворителях и даже в воде (ПЭГ, ПВП).

Закключение

Таким образом, химическая модификация одностенных УНТ полярными молекулами – потенциальными лигандами, а также металлокомплексами делает возможным переводение их в жидкую фазу и, в частности, в физиологические жидкости. Для многостенных УНТ аналогичного эффекта можно достигнуть введением их в полимерную матрицу.

Работа поддержана CRDF грантом (UKP1-2616-KV-04).