

УДК 621.763:546.26

Ю.М. Більбух, Г.С. Гунько, Г.П. Приходько, В.А. Тьортих

ХІТОЗАНОВІ ПЛІВКИ З ВУГЛЕЦЕВИМИ НАНОТРУБКАМИ, ДЕКОРОВАНИМИ ЧАСТИНКАМИ МАГНЕТИТУ

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: yu_bolbukh@yahoo.com*

Досліджено структуру композитів на основі хітозану та багатошарових вуглецевих нанотрубок, які було декоровано магнетитом. Синтез композитів здійснювалось під дією постійного магнітного поля і за його відсутності. Для композитів, наповнених декорованими нанотрубками, виявлено зміну морфології плівок під впливом постійного магнітного поля. Показано, що наповнення полімера магнетитвмісними окисненими нанотрубками забезпечує формування однорідної гладкої плівки.

Ключові слова: хітозан, магнетит, вуглецеві нанотрубки, композит на основі хітозану та вуглецевих нанотрубок

ВСТУП

Графітові структури у формі нанотрубок можуть набувати незвичайних магнітних властивостей. Добре відоме аномально високе значення діаманітної сприйнятливості графіту, коли зовнішнє магнітне поле спрямоване перпендикулярно до графітових площин. Чутливість нанотрубок до дії зовнішніх чинників (електромагнітного чи магнітного полів, коливань різної частоти) та здатність проводити електричний струм використовуються при створенні різноманітних акумулюючих та провідних матеріалів, зокрема на основі біосумісних полімерів [1, 2]. У таких системах важливим є орієнтування нанотрубок: взаємне та по відношенню до макромолекул полімерної матриці. Здебільшого, при формуванні композитних матеріалів бажаний результат досягається у разі самоорганізації нанотрубок, умови якої встановлюються експериментально. Структуру матеріалу необхідної архітектури можна також сформувати механічним впливом на одержаний композит, що вимагає додаткових енергетичних витрат. Іншим методом формування бажаної структури у системі полімер/нанотрубки є орієнтування наповнювача дією магнітного поля. Раніше цей підхід було реалізовано при синтезі композитів на основі полістиролу [3], а також при формуванні матеріалів на основі епоксидного полімера [4] та поліетилентерефталату [5].

Хімічна активність нанотрубок здебільшого зумовлюється наявністю дефектів структури на стінках та портах, в тому числі кисеньвмісних груп, що утворюються в процесі синтезу, та очищення від залишків каталізаторів. Більшість методів одержання вуглецевих нанотрубок призводить до синтезу трубок із закритими кінчиками. Розкриття чи розрізування нанотрубок може здійснюватись різними методами, що включають електрохімічні, механічні чи хімічні впливи. Результатом такої обробки є функціоналізація нанотрубок кисеньвмісними групами, що утворюються на торцях та поверхні. Умови обробки та склад окисників обумовлюють тип кисеньвмісних груп та їхню дислокацію. Наявність кисеньвмісних груп впливає на здатність нанотрубок диспергуватися в рідких середовищах та дозволяє проводити подальше модифікування поверхні різними сполуками.

Слід зазначити, що при використанні нанотрубок у виробництві полімерних композитних матеріалів важливою є рівномірність розподілу наповнювача в полімерній матриці. Схильність нанотрубок до агрегування перешкоджає досягненню високих ступенів диспергування. Саме модифікування нанотрубок дає можливість синтезувати композити з більш рівномірним розподілом наповнювача, а у сприятливих випадках забезпечує хімічну взаємодію наповнювача і полімера.

Метою даної роботи є дослідження структури композитів на основі хітозану, наповнених багат шаровими вуглецевими нанотрубками, в тому числі декорованими магнетитом, що були одержані під впливом постійного магнітного поля та в його відсутності.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

У роботі використовували багат шарові вуглецеві нанотрубки (БШВНТ), синтезовані шляхом пірогенного розкладу пропілену на залізовмісному каталізаторі [6]. Питома поверхня нанотрубок складала 180 м²/г. Очищення трубок від мінеральних домішок здійснювалось обробкою сумішшю біфториду амонію та хлороводневої кислоти.

Функціоналізацію нанотрубок із розкриттям портів проводили окисненням у 50 % розчині пероксиду водню при перемішуванні протягом 47 год при 80–90 °С [7]. Композити на основі хітозану синтезували шляхом диспергування модифікованих нанотрубок у 3 % розчині хітозану в 2 % оцтовій кислоті з подальшим формуванням плівок на склі. Для забезпечення рівномірності покриття скляної підкладки форму з необхідним об'ємом розчину хітозану струшували протягом 10 хв. Плівки формували без та під дією магнітного поля 0.039 Тл, що створював постійний магніт.

З метою посилення дії магнітного поля нанотрубки були декоровані магнетитом. Декорування проводили у водній суспензії окиснених чи модифікованих після окиснення амінопропілтриетоксисиланом нанотрубок співсадженням солей FeCl₃·6H₂O та (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O (масове співвідношення 1:1.2) під дією NH₄OH при інтенсивному перемішуванні та 70 °С. Одержаний матеріал декантували, промивали та сушили у м'яких умовах. Структуру хітозанових плівок вивчали методами ІЧ-спектроскопії, диференціальної скануючої калориметрії (ДСК) та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Ступінь наповнення усіх синтезованих композитів складав 0.1 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

В ІЧ-спектрах одержаних хітозанових плівок, наповнених модифікованими нанотрубками (рис. 1), через значну абсорбцію матеріалом вологи наявні лише смуги в

інтервалі 1800–900 см⁻¹ та широка смуга з максимумом поглинання близько 3400 см⁻¹, що належать валентним коливанням аміно- та гідроксильних груп хітозану і адсорбованої води. Характерною для всіх одержаних спектрів є смуга при 1635 см⁻¹, яка відповідає коливанням груп ОСN (Амід I). Широка смуга близько 1076 см⁻¹ віднесена до коливань в групах С–О–С [8]. У спектрі плівки, наповненої окисненими нанотрубками з іммобілізованим в граничних шарах магнетитом, яку було одержано під дією магнітного поля, з'являється широка смуга при 1500 см⁻¹. Поява цієї смуги, що віднесена нами до коливань зв'язку N–H в аміногрупі, може свідчити про послаблення міжмолекулярної взаємодії у полімерній матриці. У спектрах плівок, наповнених амінованими нанотрубками з іммобілізованим магнетитом, ця смуга відсутня. Проте, за умови формування плівки на магніті, у спектрі зразка посилюється інтенсивність коливань в групах С–О–С (1076 см⁻¹), з'являються смуга при 1411 см⁻¹, що є характерною для карбоксильної групи і належить коливанням зв'язку С–ОН [9], та смуга близько 1560 см⁻¹, що, разом із половою при 3282 см⁻¹, відноситься до коливань аміногруп.

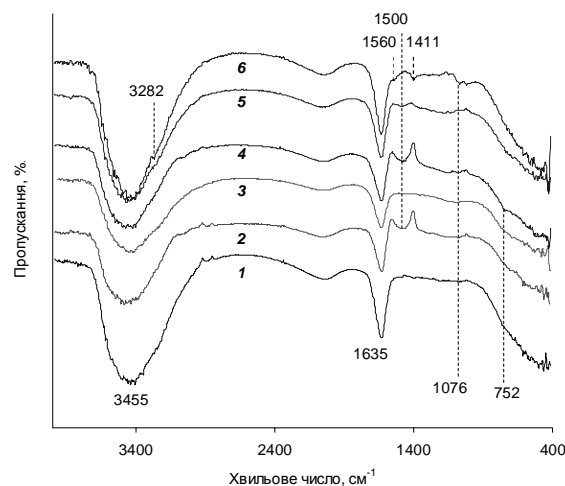


Рис. 1. ІЧ-спектри композитних плівок на основі хітозану, наповненого частинками магнетиту (1 і 2), окисненими (3 і 4) чи амінованими (5 і 6) магнетитвмісними нанотрубками, що були сформовані без (1, 3, 5) та під дією магнітного поля (2, 4, 6)

Згідно з результатами диференційної скануючої калориметрії, за умови зміни взаємного орієнтування макромолекул під дією магнітного поля в присутності магнетиту, на

кривій відображаються два ендотермічні процеси: при 103 та 200 °С (рис. 2 а). Вони пов'язані з видаленням з матеріалу легколетких сполук, якими є вода та продукти термодеструкції полімера по термінальних групах. Поява стадії деструкції матеріалу при 200 °С свідчить про слабку міжмолекулярну

взаємодію, що обумовлює більшу рухливість полімерних сегментів, а отже, меншу термостабільність. Схожий, проте малоінтенсивний ефект відзначається на ДСК-кривій для плівок з амінованими магнетитмісними нанотрубками (рис. 2 в), проте сформованими без використання магніту.

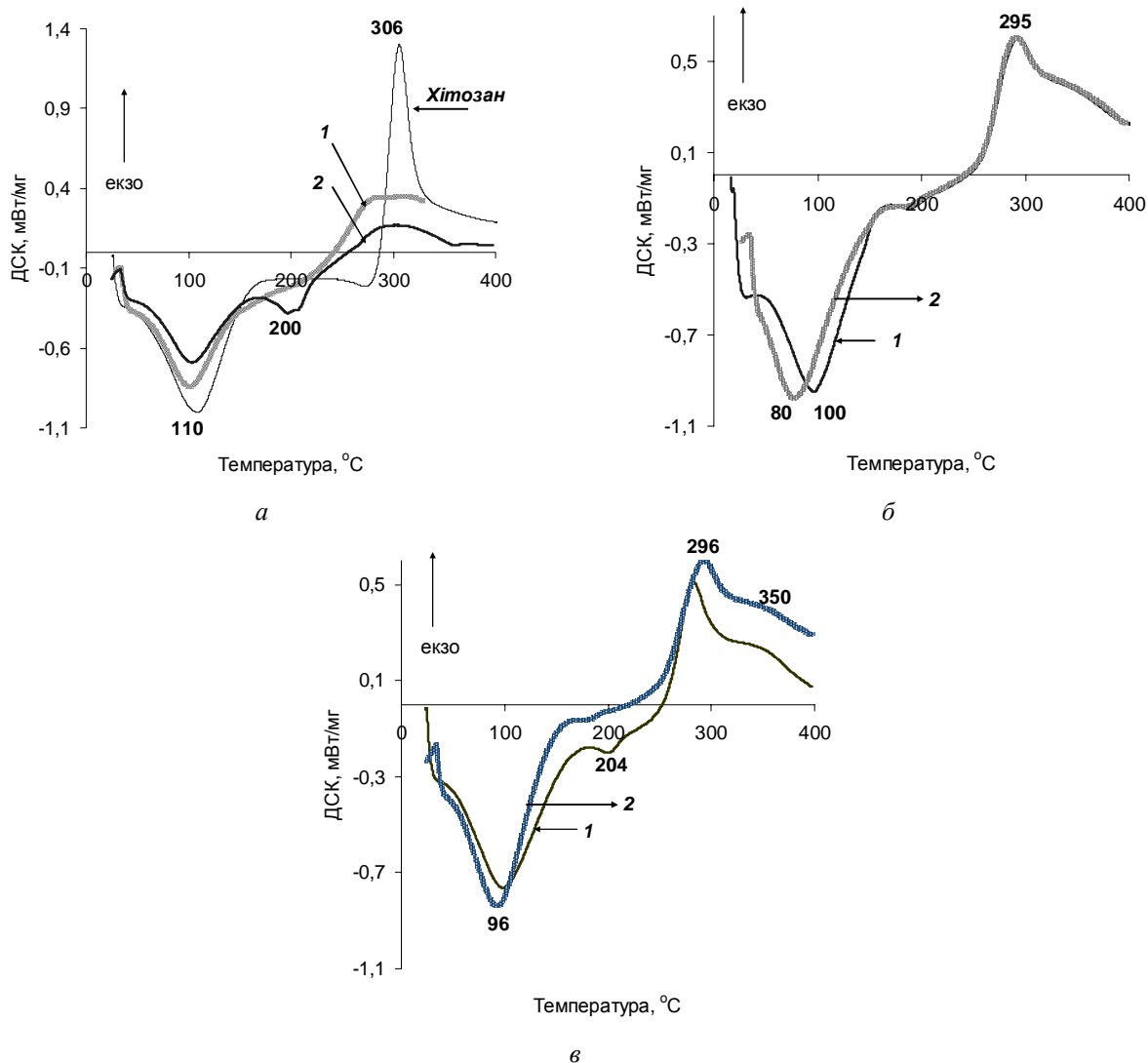


Рис. 2. ДСК-криві композитних плівок хітозану з частинками магнетиту (а), та з окисненими (б) чи амінованими (в) магнетитмісними нанотрубками, що були сформовані без (1) та під дією магнітного поля (2)

Зважаючи на відсутність такого ефекту на ДСК-кривих для композитів з окисненими магнетитмісними нанотрубками (рис. 2 б) та приймаючи до уваги дані ІЧ-спектроскопії (рис. 1), можна припустити, що основним чинником при формуванні та упорядкуванні структури плівок є морфологія наповнювача.

Як видно з рис. 3, при наповненні хітозану магнетитом поверхня плівки вкрита невеликими виступами, що, ймовірно, є введеними частинками під шаром полімера. Під дією магнітного поля формується більш однорідна плівка, поверхня якої складається з лусочок, що напливають одна на одну. У протипагу, наповнення полімера магнетит-

вмісними окисненими нанотрубками забезпечує формування однорідної гладкої плівки, а плівка, сформована під дією

магнітного поля, вкрита виступами, що, безсумнівно, є результатом зміни орієнтування наповнювача.

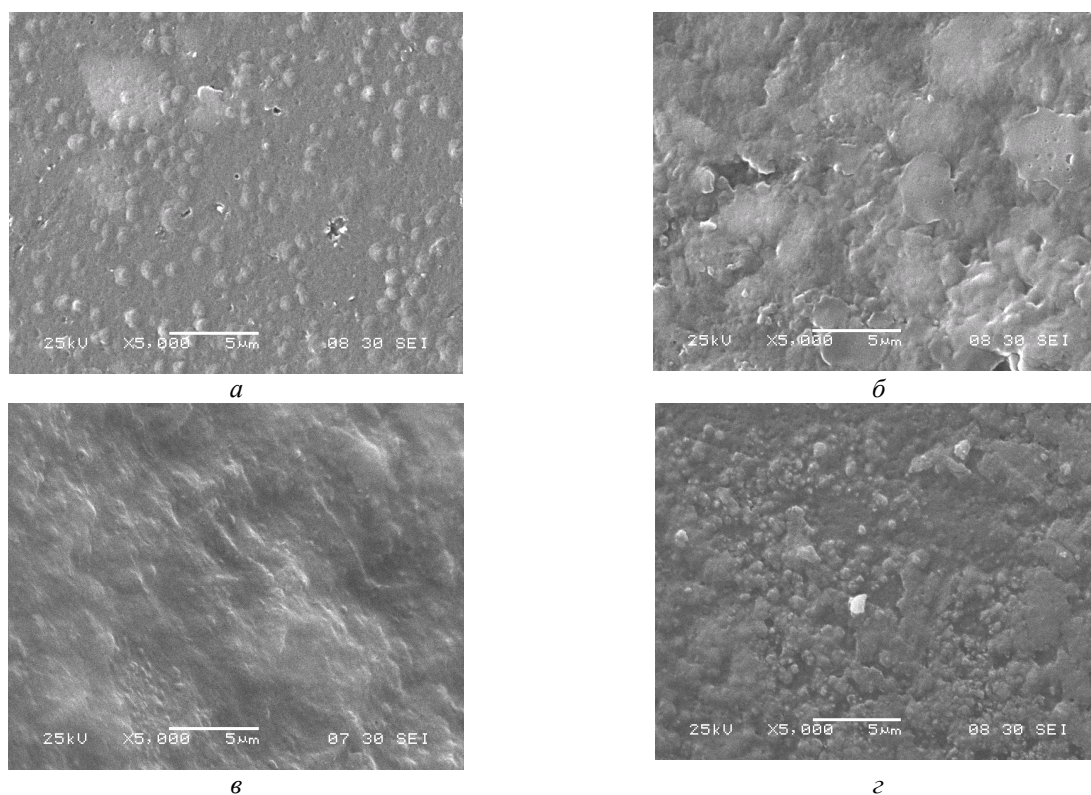


Рис. 3. СЕМ фотографії наповнених частинками магнетиту (а, б) чи магнетитвмісними окисненими нанотрубками (в, г) хітозанових плівок, що формували без (а, в) та під дією магнітного поля (б, г)

Отже, для композитів на основі хітозану та декорованих магнетитом нанотроек встановлено зміну морфології плівок під впливом магнітного поля. Тобто, при зміні просторового розміщення частинок наповнювача змінюється

взаємне орієнтування макромолекул полімерної матриці, що може бути використано при формуванні композитних плівок із необхідною структурою та провідністю.

Хітозановые пленки с углеродными нанотрубками, декорированными частицами магнетита

Ю.М. Бoльбух, Г.С. Гулько, Г.П. Приходько, В.А. Тертых

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, yu_bolbukh@yahoo.com*

Исследована структура композитов на основе хитозана и многослойных углеродных нанотроек, декорированных магнетитом. Синтез композитов осуществлялся под действием постоянного магнитного поля и в его отсутствие. Для композитов на основе хитозана и углеродных нанотроек, декорированных магнетитом, обнаружено изменение морфологии пленок под воздействием постоянного магнитного поля. Показано, что наполнение полимера

магнетитсодержащими окисленными нанотрубками обеспечивает формирование однородной гладкой пленки.

Ключевые слова: хитозан, магнетит, углеродные нанотрубки, композит на основе хитозана и углеродных нанотрубок

Chitosan films with carbon nanotubes decorated by magnetite particles

Y.M. Bolbukh, G.S. Gunko, G.P. Prikhod'ko, V.A. Tertykh

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, yu_bolbukh@yahoo.com

The structure of composites based on chitosan filled with multi-walled carbon nanotubes, including those decorated with magnetite, has been studied. The composites were prepared without and under influence of the magnetostatic field. The change in morphology of the films under magnetostatic field was detected. Polymer filling with oxidized magnetite-contained nanotubers are shown to promote formation of the uniform smooth film.

Keywords: chitosan, magnetite, carbon nanotubes, composites chitosan-nanotubes

ЛІТЕРАТУРА

1. Xiao L., Chen Z., Feng C. et al. Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers // *Nano Letters*. – 2008. – V. 8, N 12. – P. 4539–4545.
2. Chen W., Tao X., Xue P., Cheng X. Enhanced mechanical properties and morphological characterizations of poly(vinyl alcohol)–carbon nanotubes composite films // *Appl. Surf. Sci.* – 2005. – V. 252. – P. 1404–1409.
3. Bolbukh Yu.M., Gunko G.S., Prikhod'ko G.P., Tertykh V.A. Multiwalled carbon nanotubes/polystyrene composites // *Journal of Nanostructured Polymers and Nanocomposites*. – 2009. – V. 5, N 1. – P. 14–22.
4. Abdalla M., Dean D., Theodore M. et al. Magnetically processed carbon nanotube/epoxy nanocomposites: Morphology, thermal, and mechanical properties // *Polymer*. – 2010. – V. 51. – P. 1614–1620.
5. Steinert B.W., Dean D.R. Magnetic field alignment and electrical properties of solution cast PET–carbon nanotube composite films // *Polymer*. – 2009. – V. 50. – P. 898–904.
6. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. Синтез, структура, физико-химические свойства наноуглеродных материалов // *Физико-химия наноматериалов и супрамолекулярных структур*. Т. 2 / Под ред. А.П. Шпака, П.П. Горбика. – Киев: Наук. Думка, 2007. – С. 116–158.
7. Гунько Г.С., Больбух Ю.М., Приходько Г.П., Тьортих В.А. Модифікування багат шарових вуглецевих нанотрубок акрилатами // *Зб. Хімія, фізика і технологія поверхні*. – 2009. – Вип. 15. – С. 343–350.
8. Wanjun T., Cunxin W., Donghua C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan // *Polym. Degrad. Stab.* – 2005. – V. 87. – P. 389–394.
9. Fuentes S., Retuert P.J., Ubilla A. et al. Relationship between composition and structure in chitosan-based hybrid films // *Biomacromolecules*. – 2000. – V. 1 – P. 239–243.

Надійшла 02.07.2013, прийнята 15.01.2014