

УДК 544.774

**АГРЕГАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ МОЛЕКУЛ ПАВ НА ПОВЕРХНОСТИ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК¹****Макарова А.О.^а, Идиятуллин Б.З.^б, Файзуллин Д.А.^б, Зуева О.С.^а**^а ФГБОУ ВПО «КГЭУ», г. Казань, ^б КИББ КазНЦ РАН, г. Казань,*e-mail: tat355@mail.ru*

Углеродные нанотрубки в силу особенностей своей структуры считаются одним из универсальных наноматериалов. Известно, что свойства наноматериалов крайне чувствительны к микроокружению, поскольку значительная часть их атомов являются поверхностными. Любое изменение микроокружения, такое, как поверхностный допинг, функционализация поверхности с помощью некоторых органических функциональных групп или ее модификация путем покрытия слоями молекул поверхностно-активных веществ (ПАВ), приводит к изменению электронных и фотофизических свойств наночастиц. Такая чувствительность к внешнему воздействию открывает возможность не только для создания материалов с заданными свойствами, но и для контролируемого изменения этих свойств.

Технология использования углеродных нанотрубок, требует их равномерного распределения по всему объему образца. Для этого, чаще всего перед внедрением в матрицу, их диспергируют в растворах ПАВ с помощью ультразвука [1-3]. В этом и во многих других случаях из-за особенностей применяемых технологий углеродные нанотрубки находятся в контакте с жидкостью (вода, электролиты, ионные жидкости), содержащей поверхностно-активные вещества, меняющие свойства поверхности раздела [4]. Применительно к углеродным нанотрубкам использование ПАВ преследует несколько целей:

а) Получение однородных суспензий и определение видов или смесей ПАВ, позволяющих провести эффективное диспергирование для последующего получения конструкционных и функциональных композиционных материалов,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-08-00731-а

в частности, водотопливных эмульсий и водоугольного топлива с присадками, включающими УНТ [5-7].

б) Разделение углеродных нанотрубок на монодисперсные по диаметру, длине и хиральности фракции. В работе [8] показано, каким образом использование ПАВ может помочь достижению требуемого разделения.

в) Использование уникальных оптических свойств полупроводниковых нанотрубок – способность способности генерировать излучение в ближней инфракрасной области при электрическом или световом возбуждении с определенными параметрами [9] и управления управление оптическими характеристиками нанотрубок за счет изменения диэлектрических свойств локального окружения (модификации поверхности) [10].

г) Создание систем, способных нелинейно ограничивать лазерное излучение при возрастании его интенсивности, что является важным при разработке практических материалов для создания средств защиты глаз и сенсоров [11]. Разработанные для этого суспензии ограничивают лазерный свет в широком спектральном интервале посредством рассеяния входящего излучения на светоиндуцированных неоднородностях среды.

Это перечисление можно еще продолжить. Однако, для дальнейшего совершенствования возможностей использования, так же как и для контролируемого изменения свойств систем, содержащих нанотрубки, необходимо представлять механизмы адсорбции молекул ПАВ на углеродных нанотрубках и самоорганизации в определенные образования, такие, как мицеллы, гемимицеллы, упорядоченные слои (или бислои) и т.д. Выяснению доминирующих механизмов взаимодействия молекул ПАВ с поверхностью нанотрубок для случая трех ПАВ, различающихся только природой противоионов, посвящена данная работа. Выбор используемых ПАВ – додецилсульфатов натрия (ДСН), лития (ДСЛ) и цезия (ДСЦ) – обусловлен наличием информации об их свойствах [12,13] и имеющимся опытом в их экспериментальном изучении [14-16].

Для исследований были взяты многостенные углеродные нанотрубки углеродного наноматериала «Таунит», диспергированные в растворах указанных

ПАВ в дейтерированной воде (Deuteriumoxid 99.9%) при температурах $T = 30^{\circ}\text{C}$ (Na, Li) и $T = 40^{\circ}\text{C}$ (Cs). Для приготовления суспензий брались навески УНТ по ~ 5 мг, заливались растворами ПАВ в нужной концентрации объемом 1 мл. Растворы с нанотрубками подвергались воздействию ультразвуком с частотой 15 кГц в течение 15 мин в водяной бане ультразвукового диспергатора Bandelin SONOREX TK52, затем центрифугировались на центрифуге ELMi в течение 10 мин при 10000 g. Для измерений с растворов отбирался супернатант – верхняя часть до плотного осадка.

В результате измерений, проведенных методом ЯМР на ядрах ^1H на спектрометре AVANCE III фирмы Bruker с частотой резонанса протонов 600.03 МГц, сформирован массив данных по химическим сдвигам отдельных резонансных линий протонов исследуемых ПАВ в диапазоне концентраций ПАВ от 1 мМ до 100 мМ как в отсутствие УНТ, так и при наличии УНТ. В случае додецилсульфата натрия максимальные отклонения химических сдвигов были отмечены для протонов наиболее близкого к головной группе SO_4 звена углеводородной цепи $\alpha\text{-CH}_2$. В случае додецилсульфата лития максимальные отклонения химических сдвигов, обусловленные присутствием углеродных нанотрубок, наоборот, наблюдаются для протонов $\beta\text{-CH}_2$ групп, а не для протонов $\alpha\text{-CH}_2$ групп. У додецилсульфата цезия четко прослеживаются сдвиги резонансных линий протонов, находящихся во всех четырех неэквивалентных положениях.

Анализ концентрационных зависимостей химических сдвигов протонов ПАВ и откликов химических сдвигов на присутствие углеродных нанотрубок (т.е. их разницы в указанных случаях при той же концентрации) позволил изучить процессы адсорбции молекул ПАВ на поверхности нанотрубок и их самоагрегации в мицеллярные образования, появляющиеся в дисперсиях ПАВ, и, возможно, на поверхности углеродных нанотрубок. Предварительные выводы, сделанные по результатам изучения химических сдвигов линий ЯМР протонов, входящих в состав ионов трех рассматриваемых ПАВ, представлены в работе [17], в которой предположено, что доминирующие механизмы взаимодействия

молекул ПАВ с поверхностью нанотрубок зависят от природы противоионов. В частности, поскольку молекулы додецилсульфата натрия в основном взаимодействуют с поверхностью нанотрубок не хвостовыми, а головными группами, высказано предположение о том, что поверхности нанотрубок покрываются слоем слегка сплюснутых мицелл, подобно адсорбции молекул SDS на поверхности сапфира, исследованной в работе [18]. В случае додецилсульфата лития вероятнее представить следующую картину. Сильно гидратированные противоионы лития не могут адсорбироваться на поверхности нанотрубок. Однако, наличие противоионов лития вблизи поверхности заставляет головные группы оторваться от поверхности для взаимодействия с ними. Именно поэтому максимальный отклик химического сдвига наблюдается не для α -CH₂ групп, а для β -CH₂ групп, а значит, наблюдаемая картина больше всего соответствует образованию гемимицелл. В случае додецилсульфата цезия изучение химических сдвигов говорит, о том, что наиболее вероятна случайная бесструктурная адсорбция с облепляющими поверхность молекулами ПАВ с полуупорядоченным расположением головных и хвостовых групп.

Предположено, что модификация поверхности нанотрубки связана с процессами, носящими динамический характер: адсорбцией некоторой части противоионов и восстановлением целостности определенного числа молекул ПАВ. Это подтверждается исследованиями концентрационной зависимости коэффициентов самодиффузии, проведенных для случая всех трех исследованных ПАВ, а также их отклонений, обусловленных присутствием углеродных нанотрубок.

Измерения коэффициента самодиффузии ДСН выполнены с датчиком ТХ1, оснащенный системой управления градиентных импульсов. Для измерения коэффициента самодиффузии использована импульсная последовательность “стимулированное эхо” с биполярными градиентами и с задержкой продольного вихревого потока (BPP-LED). Результаты данных исследований представлены на рис. 1.

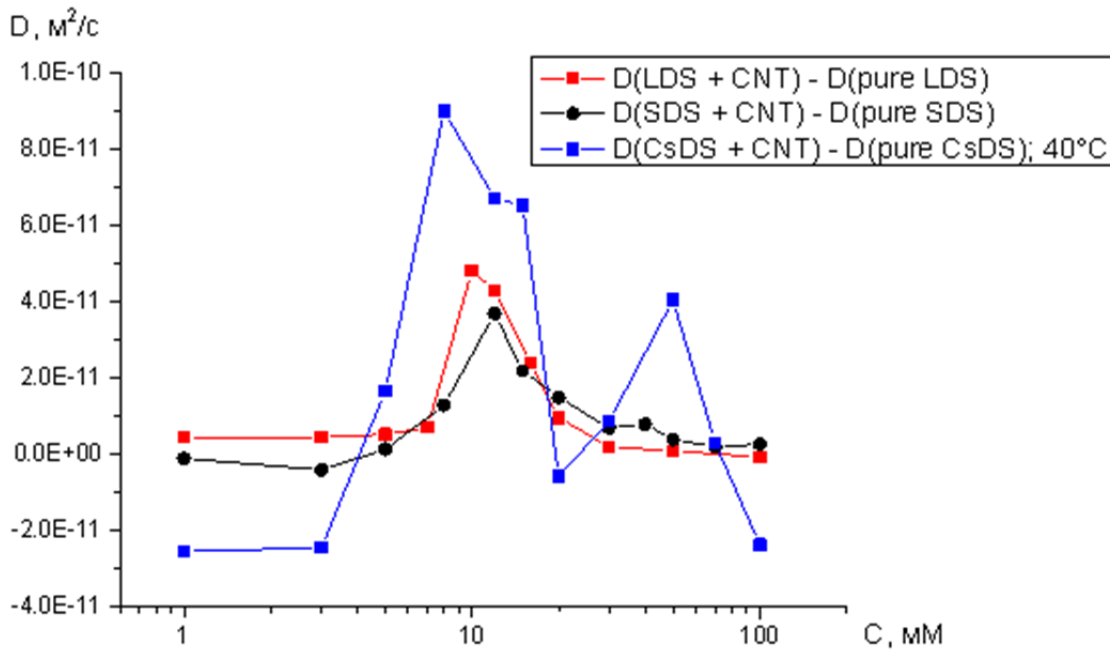


Рис. 1. Концентрационная зависимость разницы коэффициентов самодиффузии ионов ПАВ в присутствии углеродных нанотрубок и без них для додецилсульфатов натрия, лития и цезия

В районе малых концентраций углеродных нанотрубок подвижности ионов ДСН и особенно ионов ДСЦ несколько меньше, чем в их отсутствие. Такое поведение мы связываем с адсорбцией на углеродных нанотрубках не только макроионов ПАВ, но и некоторого количества противоионов натрия или цезия с возможным восстановлением целостности макромолекулы. При этом сильно гидратированные противоионы лития не могут адсорбироваться на поверхности нанотрубок и их подвижность не уменьшается. Наблюдавшееся нами (неопубликованные данные) существенное относительное изменение удельной электрической проводимости ДСН в районе малых концентраций в присутствии нанотрубок может быть объяснено только значительным уменьшением в растворе числа носителей обоих знаков. Следует отметить, что в адсорбции положительных противоионов нет ничего удивительного, поскольку по существующим литературным данным поверхность нанотрубок в водных растворах заряжена отрицательно. Адсорбированный противоион за счет кулоновского взаимодействия притягивает к себе ион ПАВ, восстанавливая на некоторое время (поскольку все процессы носят динамический характер) целостность и образуя электронейтральную молекулу, связанную с нанотрубкой. За счет таких процессов в целом подвижность противоионов в присутствии нанотрубок умень-

шается. В районе концентраций 7-12 мМ, т.е. там, где происходит мицеллообразование, наличие углеродных нанотрубок, наоборот, способствует увеличению относительной подвижности ионов ПАВ, которая по мере увеличения концентраций возвращается к исходным значениям.

Для выяснения доминирующих механизмов взаимодействия молекул ПАВ с поверхностью нанотрубок также была использована ИК-спектроскопия. Инфракрасные спектры водных дисперсий ДСН (приведены на рис. 2-3) и ДСЛ в дейтерированной воде (Deuteriumoxid 99.9%) снимали в кювете из CaF_2 с толщиной слоя 100 мк на приборе IRAffinity1 (Shimadzu). Разрешение 4 см^{-1} , число накоплений 256. Вместо ИК-спектров ДСЦ были исследованы спектры ДСН с добавлением CsCl (в равных молярных концентрациях). Поскольку молекулы CsCl полностью диссоциируют, раствор содержит одинаковое количество противоионов натрия и цезия и, как следствие, в молекулах ПАВ и в мицеллах происходит обмен и замена части натрия на цезий.

В ИК-спектрах растворов исследованных ПАВ в области валентных колебаний головных групп (рис. 2) наблюдается относительное понижение частоты валентных колебаний групп $\text{S}=\text{O}$ для дисперсий, содержащих УНТ. Известно [19], что на положение максимума полосы симметричных валентных колебаний групп $\text{S}=\text{O}$ влияют два фактора: взаимодействие с противоионами и гидратация, причем по результатам квантово-механических расчетов [20] более сильное влияние оказывают противоионы. Поэтому наблюдаемые изменения положения максимума этой полосы вероятнее отнести к влиянию противоионов. В работах [19,21] было отмечено, что усиление взаимодействия головных групп с противоионами приводит к росту частоты валентных колебаний групп $\text{S}=\text{O}$. Поэтому по снижению частоты в присутствии УНТ можно сделать вывод об ослаблении взаимодействия с противоионами при адсорбции ионов ПАВ на поверхности углеродных нанотрубок. Подобные изменения свидетельствуют о мицеллярной адсорбции ПАВ на поверхности УНТ.

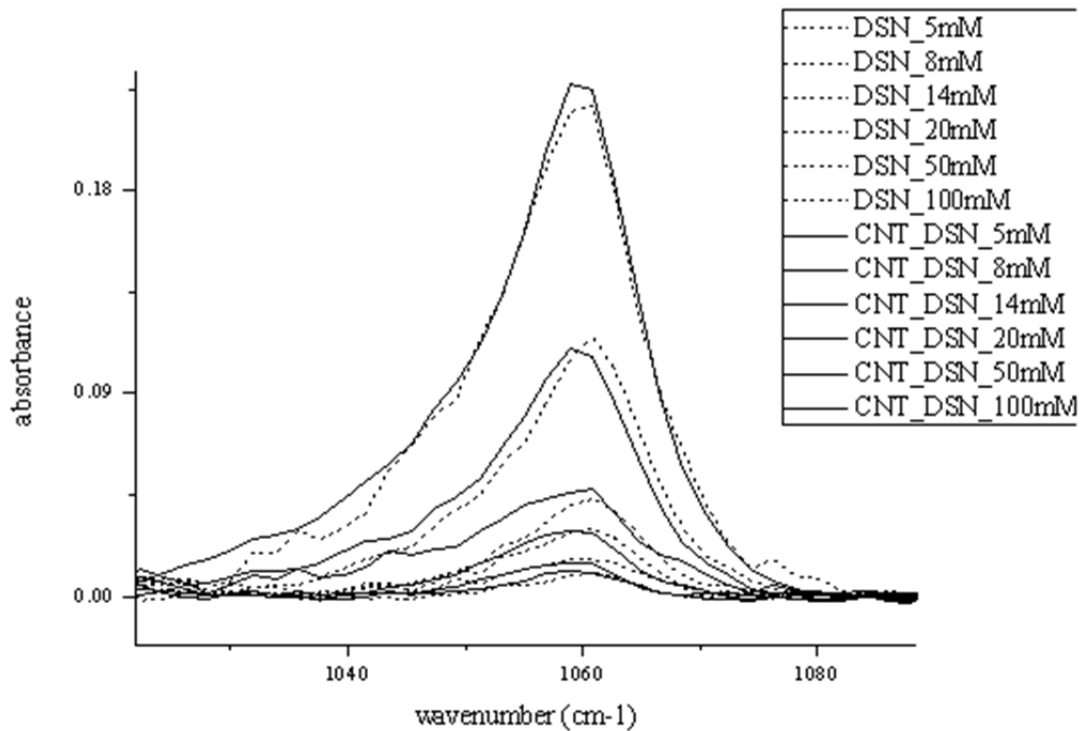


Рис.2. ИК-спектры водных растворов ДСН (штрихи) и суспензий УНТ в растворах ДСН (сплошные линии) в области валентных колебаний групп S=O при различных концентрациях.

ИК-спектры, соответствующие области валентных колебаний в алифатических группах ПАВ, показаны на рис. 3. Здесь видны валентные симметричные (2850 см^{-1}), валентные асимметричные колебания (2920 см^{-1}) групп CH_2 , а также валентные асимметричные колебания (2960 см^{-1}) групп CH_3 . В этой области в присутствии УНТ также наблюдается низкочастотный сдвиг по всем типам колебаний. Относительное понижение частоты указывает на менее гидратированное или более упорядоченное состояние алифатических радикалов ПАВ в суспензиях УНТ, и может свидетельствовать о частичном связывании ионов додецилсульфатов с нанотрубками, начиная с самых низких концентраций ПАВ. Кроме того, полученные экспериментальные данные говорят о том, что в присутствии ионов цезия алифатические группы ПАВ по всей длине цепи оказываются в более гидрофобном окружении, что указывает на более плотное строение мицелл.

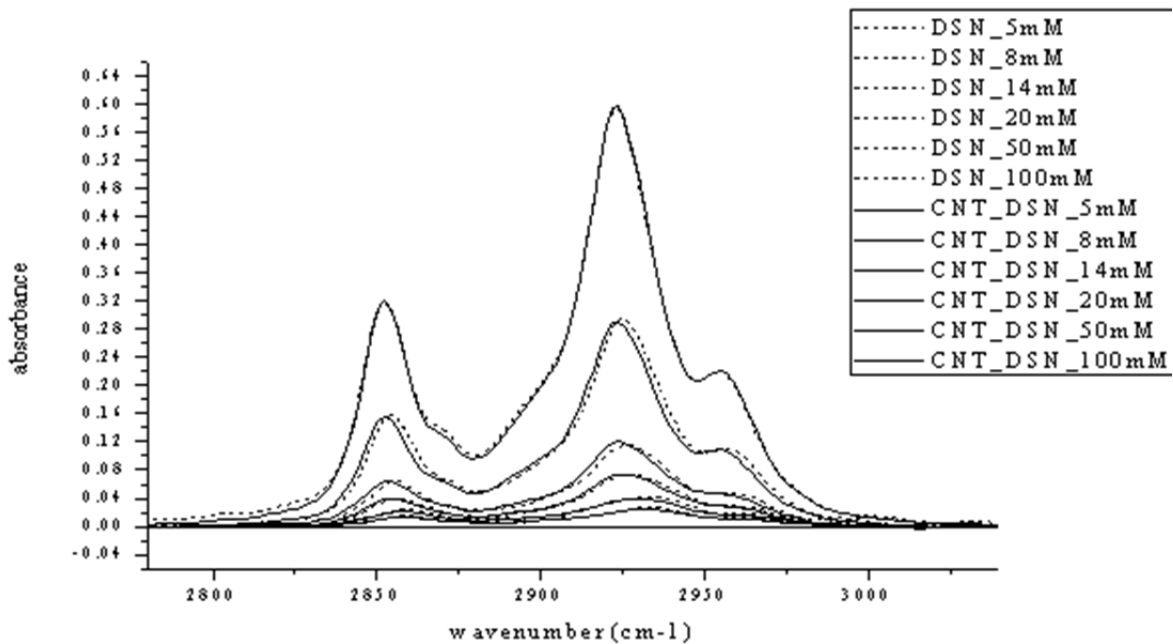


Рис.3. ИК-спектры водных растворов ДСН (штрихи) и суспензий УНТ в растворах ДСН (сплошные линии) в области валентных колебаний групп: 2850 см^{-1} – валентное симметричное групп CH_2 , 2920 см^{-1} – валентное асимметричное групп CH_2 , 2960 см^{-1} – валентное асимметричное групп CH_3 .

Итак, полученные данные говорят о том, что молекулы ПАВ взаимодействуют с поверхностью нанотрубок головными или близкими к ним группами. Это означает, что доминирующий механизм адсорбции будет мицеллярным, т.е. поверхность УНТ в результате самоорганизации молекул ПАВ покрывается слоем измененных за счет взаимодействия с углеродной поверхностью мицелл, причем вид мицеллярных образований зависит от природы противоионов и добавляемого электролита. Такая чувствительность к внешнему воздействию создает возможность целенаправленного формирования слоя атомов локального окружения, позволяющего определенным образом менять электронные и физико-химические характеристики нанотрубок и содержащих их сред.

Литература

1. Vaisman L., Wagner H.D., Marom G. // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006. V. 128–130. P. 37-46.
2. Зуева О.С., Макшакова О.Н., Идиятуллин Б.З. и др. // *Известия Академии наук. Серия химическая.* 2016. № 5. С. 1208-1215.
3. Зуева О.С., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зуев Ю.Ф. // *Фундаментальные исследования.* 2014. № 11–5. С. 1021-1027.

4. Губайдуллин А.Т., Литвинов И.А., Самигуллина А.И. и др. // Известия АН. Серия химическая. 2016. № 1. С. 158-166.
5. Зверева Э.Р. и др. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 5. С. 1–6.
6. Зверева Э.Р. и др. // Известия ВУЗов. Проблемы энергетики. 2016. № 1-2. С. 1–12.
7. Зверева Э.Р., Зуева О.С., Хабибуллина Р.В. Улучшение эксплуатационных характеристик жидких органических котельных топлив добавками / Пром-Инжиниринг: труды международной научно-технической конференции. – Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2016.
8. Hersam M.S. // Nature Nanotechnology. 2008. V. 3. P. 387–394.
9. O’Connell, M.J., et al. // Science 2002, 297, 593–596.
10. Duque J.G., Densmore C.G., Doorn S.K. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 16165–16175.
11. Венедиктова А.В. и др. // Оптика и спектроскопия. 2014. V. 116 (3). P. 448-453.
12. Gnezdilov O.I., et al. // Applied Magnetic Resonance. 2011. V. 40. P. 91–103.
13. Богданова Л.Р., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О. и др. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т. 35. №8. С. 74-80.
14. Зуев Ю.Ф., Гнездилов О.И., Зуева О.С. Усъяров О.Г. // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. С. 43–49.
15. Идиятуллин Б.З. и др. // Коллоидный журнал. 2013. Т. 75. С. 585–590.
16. Зуева О. С., Боровская А. О., Беневоленская Н. Н. и др. // Известия Уфимского научного центра РАН. 2014. № 3. С. 37–39.
17. Borovskaya A.O., Idiatullin B.Z., Zueva O.S. // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 690. 012030.
18. Li N., Thomas R.K., Rennie A.R. // J Colloid Interface Sci. 2012. V.369(1). P. 287.
19. Weers J.G., Rathman J.F., Scheuing D.R. // Colloid Polym. Sci. 1990. V. 268. P. 832-846.
20. Viana R.B., da Silva A.B.F., Pimentel A.S. // Advances in Physical Chemistry. 2012. V. 2012. № 903272.
21. Scheuing D.R., Weers J.G. // Langmuir. 1990. V. 6 (3). P. 665-671.