



Научная статья

УДК 541.64

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-1-34-41

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

А.Л. Пыкин¹, Н.Н. Борисова², С.И. Жеребцов¹

Алексей Леонидович Пыкин аспирант, Наталья Николаевна Борисова младший научный сотрудник, Сергей Игоревич Жеребцов доктор химических наук

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской Академии Наук, 650000 Россия, г. Кемерово, Советский проспект, д. 18, *bnn008@yandex.ru*

²Научно-исследовательский институт комплексных проблем сердечно-сосудистых заболеваний, 650002, Россия, г. Кемерово, бульвар имени академика Л.С. Барбара, д. 6, *pkinaleksey@icloud.com, sizh@yandex.ru*

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поливиниловый спирт, криогели, функционализация, композитные материалы

Аннотация. В статье исследуется влияние функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) на прочностные свойства нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта (ПВС). Функционализация УНТ с помощью различных функциональных групп направлена на улучшение адгезии между нанотрубками и полимерной матрицей, что, в свою очередь, может существенно повысить механические характеристики полученных композитов. В ходе эксперимента были проведены тесты на предел прочности с различными концентрациями немодифицированных, окисленных (УНТ-СООН), модифицированных поливиниловым спиртом (УНТ-ПВС) углеродных нанотрубок. Результаты показали, что введение УНТ и УНТ-СООН в криогелевую матрицу ПВС приводит к значительному увеличению прочностных свойств, однако статистически значимое различие в прочностных свойствах композитов с УНТ и УНТ-СООН наблюдалось только при концентрации 0,1%. В то же время, введение УНТ-ПВС до концентрации 0,5% также повышает прочностные характеристики криогелей, в то время как дальнейшее увеличение концентрации УНТ-ПВС приводит к снижению предела прочности.

Для цитирования:

Пыкин А.Л., Борисова Н.Н., Жеребцов С.И. Влияние функционализации углеродных нанотрубок на прочностные свойства нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта // От химии к технологиям шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 1. С. 34-41. URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/5879/view>

Введение

Криогели поливинилового спирта (ПВС) – это макропористые гетерофазные гели, которые формируются путем проведения процесса криоструктурирования (замораживания-оттаивания) раствора ПВС [1]. Криогели ПВС обладают рядом уникальных свойств, таких как биосовместимость, нетоксичность, пористость, высокое



водосодержание, простая методика получения, что позволяет использовать их в областях, связанных с биомедициной [2].

Однако в настоящее время применение таких материалов ограничено их низкими механическими свойствами, а именно отсутствием требуемой прочности. Свойства получаемых криогелей ПВС легко регулируются и зависят от концентрации исходного раствора ПВС, молекулярной массы полимера, количества циклов криоструктурирования и состава растворителя. Эти зависимости подробно изучены в ряде научных работ Лозинского [1, 3] и в публикациях зарубежных авторов [2, 4-6].

Актуальным направлением в современной прикладной химии является получение полимерных нанокомпозитных материалов, которые получают путем включения в состав полимерных матриц наночастиц, изменяющих эксплуатационные свойства.

Для получения нанокомпозитных криогелей ПВС в качестве наполнителя для криогелевой поливиниловой матрицы использовались одностенные углеродные нанотрубки (УНТ), представляющие собой цилиндрические молекулы, изготовленные из свернутых листов графена [7]. Благодаря своим уникальным физическим и механическим свойствам УНТ являются перспективными компонентами современных нанокомпозитных материалов [8].

Введение УНТ в полимерную матрицу может способствовать улучшению физико-механических свойств нанокомпозитных материалов. Однако высокая поверхностная энергия УНТ и их низкое сродство к полярным полимерным матрицам приводят к агломерации, что может негативно повлиять на конечные свойства композита. Важно отметить, что для получения качественного нанокомпозитного материала необходимо обеспечить равномерное распределение УНТ в объеме полимерной матрицы [8].

Для уменьшения размеров агломератов и усиления взаимодействия УНТ с дисперсионной средой используют две группы методов: механические (например, обработка ультразвуком) и химические (прививка функциональных групп путем проведения химической реакции). Авторы работ [9, 10] показали, что равномерное распределение УНТ в полимерной матрице можно получить при совместном использовании механических методов с химической обработкой УНТ.

На сегодняшний день существует ряд исследований, посвященных получению и свойствам нанокомпозитных материалов на основе ПВС и УНТ [11-14]. Авторами этих работ установлено, что нанокомпозитные материалы, содержащие УНТ, демонстрируют свойства, которые существенно отличаются от свойств чистого ПВС. Эти изменения обусловлены взаимодействием УНТ с полимерной матрицей, что приводит к изменению эксплуатационных свойств образцов, что открывает новые возможности для их применения в различных областях.

Цель работы – оценить влияние функционализации УНТ на прочностные свойства нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта.

Объект исследования – нанокомпозитные криогели, полученные из 15% водных растворов ПВС с молекулярной массой 89000 Да, содержащие УНТ.

Предмет исследования – предел прочности нанокомпозитных криогелей на основе ПВС/УНТ.



Основная часть

Наличие УНТ в объеме полимерной матрицы может существенно изменить механические свойства криогелей ПВС, но в то же время способность УНТ к агрегации может негативно повлиять на характеристики получаемого материала. Химическая функционализация УНТ приводит к образованию на их поверхности функциональных групп, которые могут повысить их сродство к полимерной матрице, тем самым способствуя лучшему распределению и уменьшению риска агломерации [8].

В результате окисления УНТ смесью концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1:3 был получен продукт окисления (УНТ-СООН). Реакция окисления УНТ приводит к образованию на поверхности нанотрубок полярных кислородсодержащих функциональных групп, в основном карбоксильных, наличие которых подтверждается сигналом в области 1732,44 cm^{-1} на ИК-спектре (рис. 1), соответствующем валентным колебаниям связи С=О в карбоксильной группе.

Также увеличение содержание кислорода в продукте окисления было зафиксировано с помощью CHNOS-анализа с 4,43% для УНТ до 18,95% для УНТ-СООН.

Авторам работы [15] удалось провести реакцию этерификации УНТ-СООН с поливиниловым спиртом, в результате которой получили продукт УНТ-ПВС, растворимый в горячей воде. Это предопределяет надежду на достижение максимально равномерной дисперсии в воде для получения нанокомпозитных материалов. Содержание кислорода в синтезированной модификации УНТ-ПВС по данным CHNOS-анализа возросло до 37,04%, и это связано с наличием сшитого с УНТ полимера.

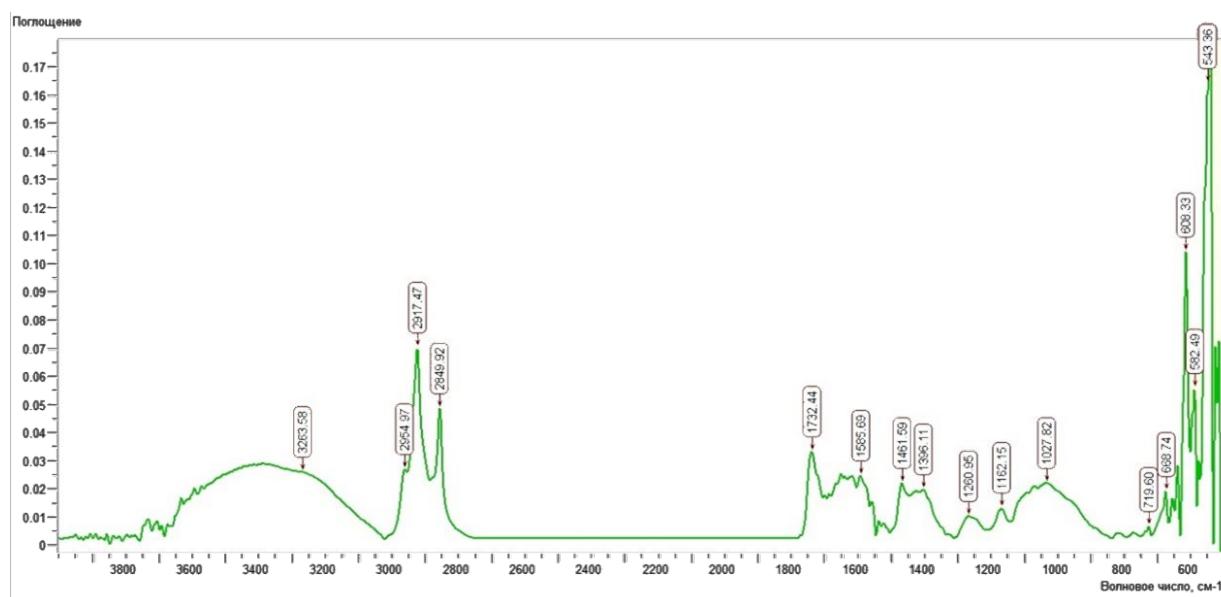


Рис. 1. ИК-спектр УНТ-СООН

В качестве наполнителя для поливиниловой матрицы, полученной из 15% водного раствора полимера, были использованы УНТ, УНТ-СООН в количестве 0,1; 0,5 и 1% и УНТ-ПВС в количестве 0,5; 1 и 2%. На рис. 2 представлена зависимость предела прочности нанокомпозитных криогелей ПВС/УНТ от концентрации УНТ.

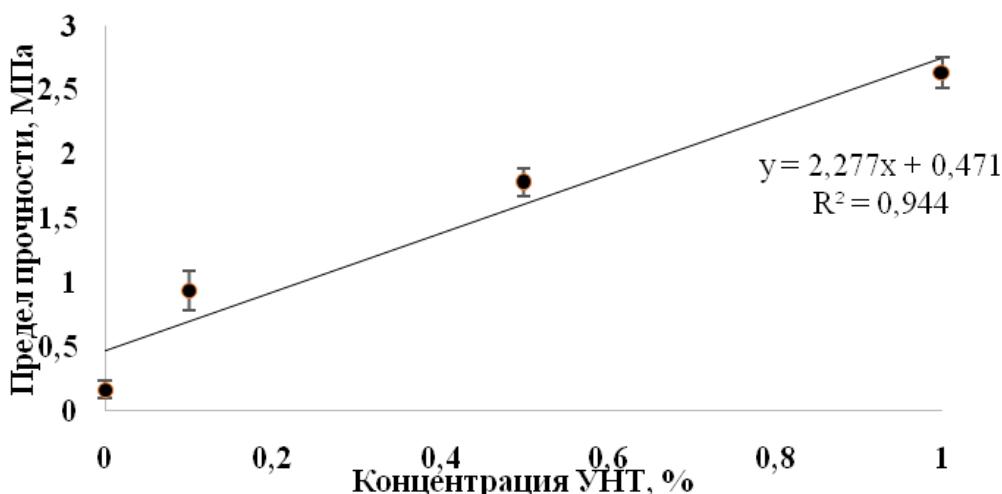


Рис. 2. Зависимость предела прочности водных нанокомпозитных криогелей на основе 15% ПВС/УНТ от концентрации УНТ

Из рис. 2 видно, что увеличение предела прочности при введении УНТ в 15% поливиниловую матрицу в количестве 1% составило примерно в 15 раз с $0,17 \pm 0,07$ МПа до $2,64 \pm 0,12$ МПа.

Наличие полярных функциональных групп на поверхности УНТ приводит к улучшенному распределению наночастиц в полярных средах. Предполагается, что введение УНТ-COOH приведет к еще большему увеличению прочностных свойств криогелей на основе ПВС по сравнению с использованием оригинальных УНТ. Для проверки гипотезы были получены нанокомпозитные криогели из водных 15% растворов ПВС₈₉, содержащие УНТ-COOH. Результаты испытаний на прочность представлены на рис. 3.

Наблюдали, что увеличение концентрации УНТ-COOH повышает прочностные характеристики материалов, однако сравнительный анализ влияния УНТ и УНТ-COOH на предел прочности нанокомпозитов показал, что статистически значимое различие в прочностных характеристиках фиксировалось при концентрации наночастиц 0,1%, однако в области повышенных концентраций нанотрубок (0,5%; 1%) различия в прочности оказались незначительными (рис. 4).

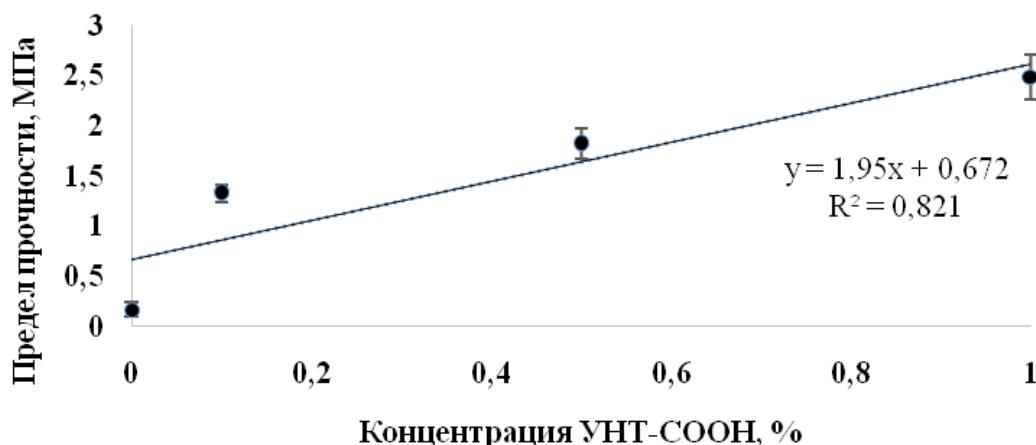


Рис. 3. Зависимость предела прочности водных нанокомпозитных криогелей на основе 15% ПВС/УНТ-COOH от концентрации УНТ-COOH

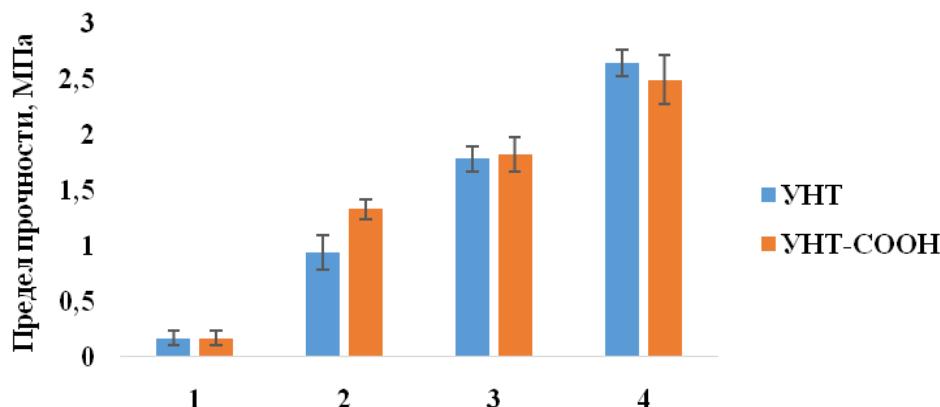


Рис. 4. Сравнение предела прочности водных нанокомпозитных криогелей на основе 15% ПВС₈₉ при различных модификациях УНТ: 1 – 0%; 2 – 0,1%; 3 – 0,5%; 4 – 1%

С модифицированными УНТ-ПВС удалось получить нанокомпозитные криогели из водного 15% раствора ПВС₈₉ с концентрациями наночастиц 0,5%; 1% и 2%. Результаты физико-механических испытаний приведены на рис. 5.

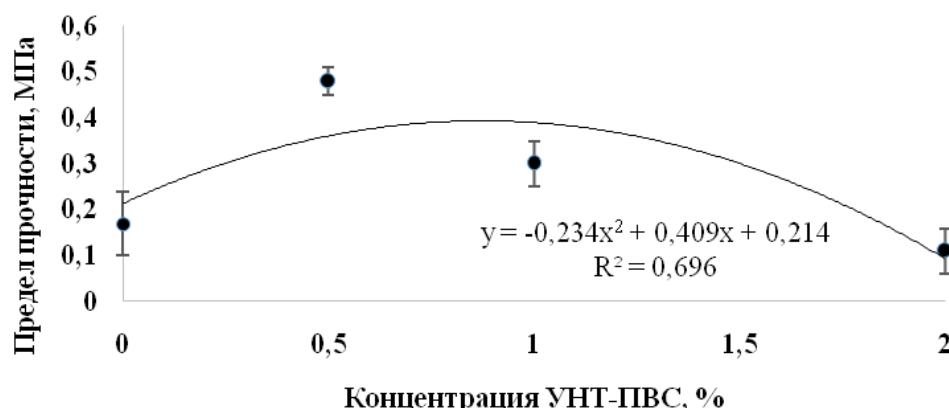


Рис. 5. График зависимости предела прочности водных нанокомпозитных криогелей на основе 15% ПВС₈₉/УНТ-ПВС от концентрации УНТ-ПВС

Согласно графику (рис. 5), предел прочности материалов повысился с ростом концентрации УНТ-ПВС до 0,5% почти в 3 раза, с $0,17 \pm 0,07$ МПа до $0,48 \pm 0,03$ МПа. Однако дальнейшее увеличение содержания УНТ-ПВС до 2% приводит к снижению прочностных характеристик до $0,11 \pm 0,05$ МПа.

Выводы

Химическая функционализация углеродных нанотрубок с использованием смеси концентрированных серной и азотной кислот, а также реакция этерификации окисленных углеродных нанотрубок с поливиниловым спиртом значительно улучшают распределение наночастиц в полярной дисперсионной среде. Введение оригинальных и окисленных углеродных нанотрубок в криогелевую водную 15%-ную поливиниловую матрицу (ПВС₈₉) приводит к повышению предела прочности образцов примерно в 14-15 раз при концентрации наполнителя 1%. Статистически значимое различие в прочностных характеристиках нанокомпозитных криогелей, содержащих оригинальные и окисленные углеродные нанотрубки, наблюдается лишь при низкой концентрации



(0,1%). При высоких концентрациях различия в прочностных свойствах становятся статистически незначимыми. Введение углеродных нанотрубок, модифицированных поливиниловым спиртом, приводит к увеличению прочностных характеристик практически в 3 раза при концентрации 0,5%, однако при дальнейшем увеличении содержания наблюдается значительное снижение предела прочности. Полученные результаты свидетельствуют о возможности достижения максимальных механических свойств с использованием оригинальных и окисленных углеродных нанотрубок, что открывает пути для дальнейших исследований в области настройки свойств нанокомпозитов.

Экспериментальная часть

В работе без дополнительной очистки использовали следующие вещества: поливиниловый спирт с молекулярной массой 89000 Да со степенью гидролиза О-ацильных групп 99% (Sigma-Aldrich, США); одностенные углеродные нанотрубки диаметром $1,6\pm0,4$ нм, длиной > 5 мкм и содержанием углерода $\geq 93\%$ в виде основного компонента (Sigma-Aldrich, США); азотная кислота, 70% водный раствор (Sigma-Aldrich, США); серная кислота, 98% водный раствор (Реахим, Россия); 1,3-дициклогексилкарбодимид (DCC) (Sigma-Aldrich, США); 4-диметиламинопиридин (DMAP) (Sigma-Aldrich, США); гидроксибензотриазол (НОВТ) (Sigma-Aldrich, США); ацетон (Реахим, Россия); диметилсульфоксид (ДМСО) (Sigma-Aldrich, США); дистиллированная вода.

Методика получения нанокомпозитных криогелей на основе поливинилового спирта и углеродных нанотрубок

Навеску УНТ дезинтегрировали в дистиллированной воде в течение 15 минут под действием ультразвукового гомогенизатора Q500 (Qsonica, США) с выходной мощностью 500 Вт, частотой 20 кГц и амплитудой колебаний 20%. К полученной темной дисперсии добавляли навеску сухого ПВС и перемешивали при нагревании до 95 °C до формирования однородной суспензии. После чего полученную смесь распределяли между двумя стеклами с фиксированным зазором 1 мм, выдерживали при температуре -40 °C в течение 24 часов и затем постепенно размораживали в течение 24 часов при комнатной температуре. Образцы подвергали одному циклу криоструктурирования, после чего отмывали дистиллированной водой от остатков несшитого полимера и УНТ в течение суток.

Окисление углеродных нанотрубок

Навеску УНТ массой 0,3 г обрабатывали смесью, состоящей из 10 мл концентрированной азотной и 30 мл концентрированной серной кислот (в соотношении 1:3). Реакцию проводили в течение 6 часов в ультразвуковой ванне «Сапфир» с рабочей частотой 35 кГц. Продукт окисления отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной среды и сушили на воздухе до постоянной массы.

Функционализация углеродных нанотрубок поливиниловым спиртом

Навески 0,4 г DCC; 0,066 г DMAP; 0,13 г НОВТ растворяли в 15 мл ДМСО. К раствору добавляли навеску окисленных УНТ массой 0,166 г, а затем полученную смесь



обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне «Сапфир» в течение 1 часа. Далее в реакционную смесь добавляли раствор, состоящий из 0,166 г ПВС и 10 мл ДМСО и продолжали обрабатывать ультразвуком в течение 24 часов. Полученную темную смесь центрифугировали на скорости 7200 оборотов в минуту. Осаждение модифицированных УНТ проводили путем добавления ацетона в супернатант, очистку образца осуществляли растворением в горячей воде с последующим проведением процесса диализа в течение 3 суток и осаждением в ацетоне. Выпавший осадок промывали ацетоном и сушили на воздухе до постоянной массы.

Исследование механических свойств нанокомпозитных криогелей

Механические свойства полученных материалов оценивали в условиях одноосновного растяжения в соответствии с ISO 37:2017 при температуре 37 °C. Образцы для исследования готовили на вырубном прессе ZCP 020 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) в форме прямоугольных пластин с использованием ножа специальной формы B083, соответствующего стандарту ISO 37:2017 ($n = 7-8$) без учета выбора направления ввиду изотропных свойств материала, толщину измеряли толщинометром – ТР с пределом допустимой погрешности $\pm 0,01$ мм с прижимным усилием не более 1,5 Н. Исследование проводили на универсальной испытательной машине серии Z (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) при использовании датчика с номинальной силой 50 Н, выбранная скорость перемещения траверсы 50 мм/мин. Предел прочности материала оценивали по максимальному напряжению при растяжении (МПа) с учетом площади поперечного сечения образца. Упруго-деформативные свойства образцов оценивали по относительному удлинению, скорректированному с учетом характера разрушения образцов (%), и модулю Юнга, рассчитанному в диапазоне удлинения необходимого для получения конечного изделия (0 до 125% удлинения).

ИК-спектроскопия

ИК-спектры УНТ регистрировали на ИК-спектрометре «Инфракалюм ФТ-08» (Люмекс, Россия) с использованием приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения с призмой из ZnSe. Пробы УНТ растирались с бромистым калием в микроступке. ИК-спектры регистрировали в диапазоне 4000-500 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и временем накопления – 256 сканов.

CHNOS-анализ

Содержание углерода, водорода, серы и кислорода определяли методом высокотемпературного окисления на автоматическом элементном анализаторе ThermoFlash 2000 фирмы ThermoScientific (США).

Статистический анализ данных

Статистический анализ данных проводили с использованием GraphPadPrism 8.0 (GraphPad Software, США). Нормальность распределения оценивали по критерию Колмогорова-Смирнова. Для нормально распределенных переменных ANOVA с апостериорным тестом использовался для определения различий между группами. Для ненормально распределенных переменных тест Крускала-Уоллиса использовался для определения различий между группами. Результаты были представлены либо в виде среднего значения и стандартного отклонения, либо в виде медианы и межквартильного диапазона, где это уместно. Различия считали статистически значимыми при $p < 0,05$.



Список источников

1. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта. *Усп. хим.*, 1998, 67(7), 641-655. DOI: 10.1070/RC1998v067n07ABEH000399.
2. Wan W., Bannerman A.D., Yand L., Mak H. Poly(Vinyl Alcohol) cryogels for biomedical applications. *Adv. Polym. Sci.*, 2014, 263, 283-321. DOI: 10.1007/978-3-319-05846-7_8.
3. Lozinsky V.I., Damshkalin L.G., Kurochkin I.N., Kurochkin I.I. Study of cryostructuring of polymer systems: 28. Physicochemical properties and morphology of poly (vinyl alcohol) cryogels formed by multiple freezing-thawing. *Colloid J.*, 2008, 70(2), 189-198. DOI: 10.1134/s1061933x08020117.
4. Adelnia H., Ensandoost R., Moonshi S.S., Gavgani J.N., Vasafi E.I., Ta H.T. Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: present, past and future. *Eur. Polym. J.*, 2022, 164, 110974. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110974.
5. Hassan C.M., Peppas N.A. Structure and morphology of freeze/thawed PVA hydrogels. *Macromolecules*, 2000, 33(7), 2472-2479. DOI: 10.1021/ma9907587.
6. Yousong P., Jie D., Yan C., Qianqian S. Study on mechanical and optical properties of poly (vinyl alcohol) hydrogel used as soft contact lens. *J. Mater. Process. Technol.*, 2016, 31(5), 266-273. DOI: 10.1179/1753555715y.0000000052.
7. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учебное пособие. Университетская книга. Логос, 2006, 376 с.
8. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных нанокомпозитов с их участием. *Усп. хим.*, 2010, 79(11), 1027-1064. DOI: 10.1070/RC2010v079n11ABEH004114.
9. Горский С.Ю. Разработка процесса функционализации углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты и перекиси водорода, дисс. канд. тех. наук. М., 2014, 182 с.
10. Vera-Agullo J., Glyria-Pereira A., Valera-Rizo H., Gonzalez J.L., Martin-Gullon I. Comparative study of the dispersion and functional properties of multiwall carbon nanotubes and helical-ribbon carbon nanofibers in polyester nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.*, 2009, 69(10), 1521-1532. DOI: 10.1016/j.compscitech.2008.11.032.
11. Shaffer M.S.P., Windle A.H. Fabrication and characterization of carbon nanotubes/poly(vinyl alcohol) composites. *Adv. Mater.*, 1999, 11(11), 937-941. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199908)11:11.
12. Koysuren O. Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/carbon nanotube (PVA/CNT) conductive nanofibers. *J. Polym. Eng.*, 2012, 32(6-7), 407-413. DOI: 10.1515/polyeng-2012-0068.
13. Hordy N., Coulombe S., Meunier J.L. Plasma Functionalization of the synthesis of stable aqueous nanofluids and poly(vinyl alcohol) nanocomposites. *Plasma Processes Polym.*, 2013, 10(2), 110-118.
14. Medina Escobar S.A., Isaza Merino C.A., Meza Meza J.M. Mechanical and thermal behavior of polyvinyl alcohol reinforced with aligned carbon nanotubes. *Materia-Rio de Janeiro*, 2015, 20(3), 794-802. DOI: 10.1590/S1517-707620150003.0085.
15. Veca L.M., Lu F., Meziani M.J., Cao L., Zhang P., Qi G., Qu L., Shrestha M., Sun Y.-P. Polymer functionalization and solubilization of carbon nanosheets. *Chem. Commun.*, 2009, 18, 2565-2567. DOI: 10.1039/b900590k.

Поступила в редакцию 19.11.2024

Одобрена после рецензирования 14.02.2025

Принята к опубликованию 21.02.2025