

РЕЗЮМЕ. Исследовано влияние взаимодействия на характер люминесценции системы $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$. Исходные сложные соединения обнаруживают слабую люминесценцию в диапазоне 425—440 нм, связанную с наличием экситонных уровней. Вместе с тем для образцов этой системы, допированной Eu^{2+} и Eu^{3+} , характерна в том же голубом диапазоне спектра высокоинтенсивная люминесценция, обусловленная $5d \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{2+} . Слабая люминесценция в красном диапазоне спектра (570—620 нм) связана с $4f \rightarrow 4f$ -электронными переходами в Eu^{3+} . Обсуждено с позиций кислотности — основности влияние состава системы на стабилизацию валентных состояний Eu^{2+} и Eu^{3+} .

SUMMARY. Influence of interaction on luminescence character of system $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ is studied. Initial complex compounds reveal a weak luminescence in a range of 425—440 nm, connected with presence of exciton levels. At the same time the samples of system, doped with Eu^{2+} and Eu^{3+} in the same blue range of a spectrum are characterised by a high-intensity luminescence owing to $5d \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{2+} . A weak luminescence in a red range of a spectrum (570—620 nm) is caused by the occurrence of $4f \rightarrow 4f$ -electronic transitions in Eu^{3+} . Influence of structure of system from posi-

tions of acidity — basicity on stabilization of valence states Eu^{2+} and Eu^{3+} is discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Окатов М.А., Антонов Э.А. и др.* Справочник технолога-оптика / Под ред. М.А.Окатова. -2-е изд., перераб.и доп. -СПб.: Политехника, 2004.
2. *Pat. 4,112,328 U.S. Int.Cl. C09K 11/46.* -Publ. 05.09.1978.
3. *Banks E., Nakajima S., Shone M.* // J. Electrochem. Soc. -1980. -**127**, № 10. -P. 2234—2239.
4. *Lizzo S., Velders A.H., Meijerink A. et al.* // J. Lumines. -1996. -**65**. -P. 303—311.
5. *Kerbe W., Weil M., Kubel F., Hagemann H.* // Mater. Res. Bull. -2004. -**39**. -P. 343—355.
6. *Ying-Liang Liu, Chun-Shan Shi* // Ibid. -2000. -**35**. -P. 689—694.
7. *Кориунов Б.Г., Сафонов В.В.* Галогениды. Диаграмма плавкости. Справочник. -М.: Металлургия, 1991.
8. *Shimamura K., Encarnacion G. Villora, Muramatsu K., Ichinose N.* // J. Crystal Growth. -2005. -**275**. -P. 128—134.
9. *Gingl F.* // Z. anorg. allg. Chem. -1997. -**623**. -P. 705—709.
10. *Зинченко В.Ф., Еремин О.Г., Ефреюшина Н.П. и др.* // Журн. неорган. химии. -2005. -**50**, № 5. -С. 748—753.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В.Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 27.10.2011

УДК 541.16:539.213

Г.С.Гуныко, Д.П.Савицкий, Ю.Н.Большух, Г.П.Приходько

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА И МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК *

Изнучены реологические свойства и процессы структурообразования в дисперсных системах на основе толуольного раствора полистирола и многослойных углеродных нанотрубок — исходных и модифицированных HCl , NH_4OH , $(\text{OC}_2\text{H}_5)_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$. Установлено влияние природы граничных слоев нанотрубок на их распределение в дисперсионной среде. Выявлена аномалия вязкости в дисперсиях полистирола, наполненного нанотрубками, модифицированными винилтриэтоксисиланом.

ВВЕДЕНИЕ. Широкое применение углеродных нанотрубок (УНТ) в качестве наполнителей полимеров направлено на получение ма-

териалов с полезными механическими, тепловыми, электрическими и другими свойствами [1—3]. Однако синтез композиционных материалов, на-

* Работа выполнена при частичном финансировании от FP7 Marie Curie Actions People Project “Hybrid nanocomposites and their applications – Compositum”, Grant Agreement Number PIRSES-GA-2008-230790.

полненных УНТ, усложняется склонностью к агрегированию и неоднородностью пространственного распределения УНТ в структурном каркасе полимера. Такое поведение напрямую связано с процессами структурообразования и контактными взаимодействиями, которые возникают в результате распределения УНТ в полимерной матрице. Естественно, что природа взаимодействий зависит от физико-химических свойств как наполнителя, так и дисперсионной среды. Кроме того, значительную роль в процессах образования структуры композита играют геометрическая форма и размеры УНТ.

Цель работы — изучение процессов структурообразования в системе толуольный раствор полистирола—УНТ методом ротационной вискозиметрии, который позволяет в широких интервалах регулировать скорость деформации. Выбор полистирола в качестве полимерной матрицы обусловлен значительным объемом накопленной информации о структуре и свойствах материалов на его основе. Помимо этого, существенным недостатком жесткого стеклообразного полимера является хрупкость полистирола, что несколько ограничивает области его применения. Одним из возможных способов преодоления этого недостатка считается введение наполнителей в полимер [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Структурообразующие свойства нанотрубок изучали в толуольных растворах изотактического полистирола (ПС, Fluka) с молекулярной массой 115 тыс. Используемые в исследовании многослойные углеродные нанотрубки (УНТ_{исход}) были получены методом пиролиза пропилена на железосодержащем катализаторе и очищены смесью HCl и HF [5]. Окисление нанотрубок проводили в 50 %-м растворе перекиси водорода при 80 °С в течение 47 ч. Полученную массу окисленных нанотрубок (УНТ_{окисл}) фильтровали под вакуумом и высушивали при температуре 150 °С [6]. Для функционализации поверхности УНТ исходные и окисленные образцы обрабатывали кислотой (HCl), основанием (NH₄OH), а также винилтриэтоксисиланом ((C₂H₅O)₃SiCH=CH₂).

Морфологию УНТ изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (JEOL JSM-5500LV, Япония) и низкотемпературной адсорбции азота (77 К) на анализаторе удельной по-

верхности (Quatachrome Nova, США). Удельную поверхность (S), удельный объем пор ($V_{\text{пор}}$) и эффективный диаметр пор ($d_{\text{пор}}$) (табл. 1) рассчитывали методами БЭТ (Брунауэра–Эммета–Теллера) и БДХ (Баррета–Джойнера–Халенды).

Т а б л и ц а 1

Структурные характеристики углеродных нанотрубок по результатам низкотемпературной адсорбции азота

Образец	S , м ² /г		$V_{\text{пор}}$, см ³ /г		$d_{\text{пор}}$, Å	
	БЭТ	БДХ	БЭТ	БДХ	БЭТ	БДХ
УНТ _{исход}	180	148	0.55	0.51	122	94
УНТ _{окисл}	228	242	2.13	2.03	374	294

Поверхностные функциональные группы УНТ определяли методом инфракрасной спектроскопии на спектрометре (Nicolet NEXUS FTIR, США) в области частот 400—4000 см⁻¹. Основные реологические параметры композиционных дисперсных систем — эффективную вязкость η (Па·с) и напряжение сдвига τ (Па) определяли на приборе Rheotest-2, с помощью измерительной системы S/S₂ (коаксиальные гладкие цилиндры) в диапазоне скоростей сдвига ($D_{\dot{\gamma}}=1.0—437.4$ с⁻¹). Содержание углеродных нанотрубок в дисперсии составляло 0.1 % от массы полимера, концентрация раствора полимера — 0.3 г/мл. Для равномерного распределения наполнителя в толуольном растворе полистирола применяли ультразвуковую обработку на диспергаторе (UD-11, Techpan, Польша), время обработки — 30 мин при частоте 22 кГц.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Исходный образец УНТ представляет переплетенные между собой разветвленные нанотрубки (рис. 1). После окисления длина нанотрубок значительно уменьшается. В образце наблюдаются отдельные, неагломерированные нанотрубки. При дроблении также отмечается увеличение удельной поверхности УНТ_{окисл} и диаметра пор (табл. 1).

В спектре УНТ_{исход} (рис. 2, спектр 1) присутствуют полосы 2858 и 2927 см⁻¹, которые отвечают симметричным и асимметричным валентным колебаниям связи С–Н в СН₂-группах. Полоса при 3255 см⁻¹ относится к колебаниям гидроксильных групп. Полоса поглощения при 1465

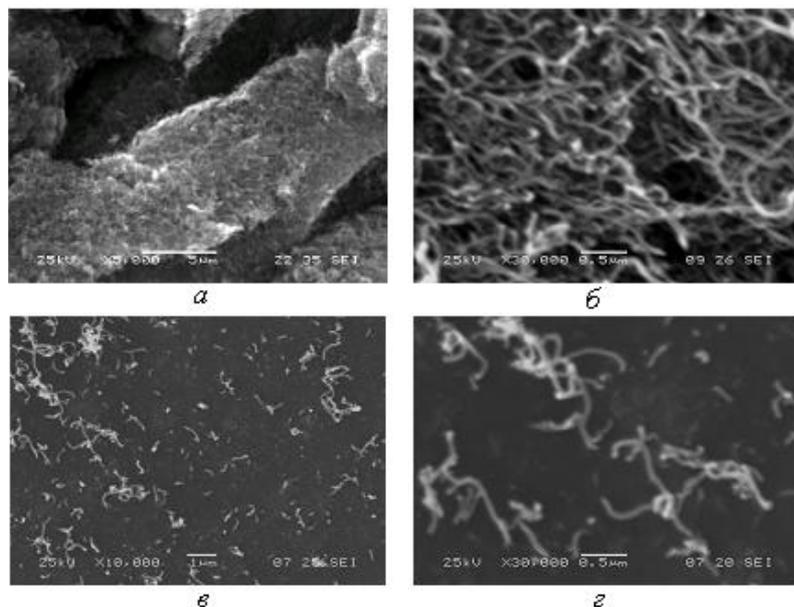


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии исходных (а,б) и окисленных (г,з) углеродных нанотрубок. Увеличение: а — $\times 500$; б — $\times 30000$; г — $\times 10000$; з — $\times 30000$.

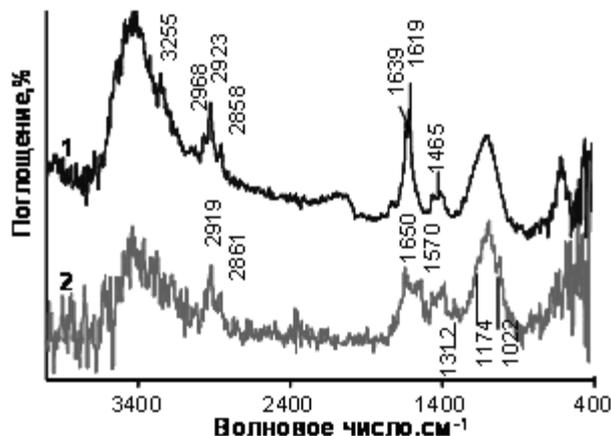


Рис. 2. ИК-спектры исходных (1) и окисленных (2) углеродных нанотрубок.

cm^{-1} подтверждает наличие $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ -групп. Плечо при 1270 cm^{-1} и широкая полоса поглощения при 1122 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{O}$ в группах $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. Полосы поглощения при 1630 и 1619 cm^{-1} принадлежат валентным колебаниям в $\text{C}=\text{C}$ -связях. Окисление нанотрубок пероксидом водорода может происходить двумя путями: через взаимодействие пероксидного радикала с существующими дефектами и одновременным влиянием на $\text{C}=\text{C}$ -связь по меха-

низму электрофильного присоединения [7]. Нужно учитывать также наличие в образцах нанотрубок кислородсодержащих групп, которые образовались в процессе очищения. Присутствие этих групп может влиять на механизм взаимодействия нанотрубок с пероксидным радикалом. Согласно литературным данным, окисление нанотрубок пероксидом водорода ведет к образованию, большей частью, гидроксильных (фенольных) и карбоксильных групп из-за слабой окислительной способности H_2O_2 [7]. При этом в зависимости от условий окисления происходит замена гидроксильных и карбонильных групп на карбоксильные и, наоборот, когда карбоксильные группы окисляются к CO_2 и H_2O с разрушением портов (или внешних слоев) нанотрубок [9]. ИК-спектр УНТ_{окисл} приведен на рис. 2 (спектр

2). По сравнению со спектром УНТ_{исход} в спектре УНТ после окисления увеличивается интенсивность полос поглощения при 2969 , 2927 и 2858 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи в CH_2 -группах. Появляются также полосы поглощения при 1720 и 1650 cm^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям в связи $\text{C}=\text{O}$ эфирных (карбоксильных) и хинонных группах соответственно. О наличии в образцах карбоксильных групп указывает узкая полоса поглощения колебаний $\text{C}-\text{O}$ -связи при 1322 cm^{-1} [10]. Полоса при 1570 cm^{-1} может быть отнесена к $\text{C}=\text{C}$ асимметрическим валентным колебаниям в графеновых структурах, активированных прививкой OH -групп [11, 12]. Полосы колебаний при 1174 и 1095 cm^{-1} относятся к $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ -связям в гидроксильных и лактонных группах, а полоса при 1022 cm^{-1} соответствует деформационным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ -связи в фенольных группах [13]. Это свидетельствует о том, что после окисления граничные слои нанотрубок содержат преимущественно фенольные и лактонные группы.

В результате изучения процессов структурообразования композиционных дисперсных систем на основе исходных и окисленных УНТ установлен ряд особенностей в их реологическом поведении. Все композиты, наполненные

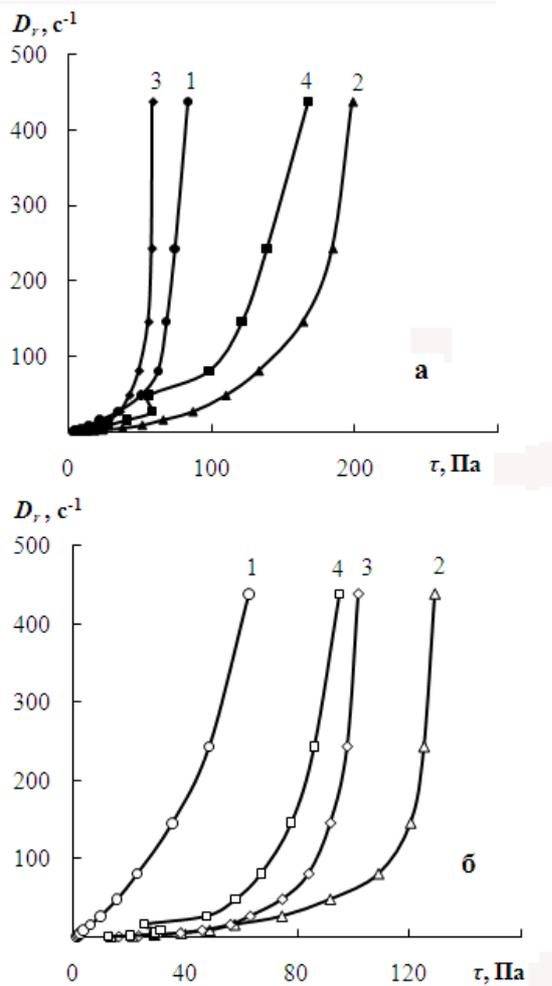


Рис. 3. Реологические кривые течения толуольных растворов полистирола, наполненного исходными (а) и окисленными (б) углеродными нанотрубками: 1 — УНТ_{исход} (а) и УНТ_{окисл} (б); 2 — УНТНСI; 3 — УНТNH₄OH; 4 — УНТ(C₂H₅O)₃SiCH=CH₂.

как исходными, так и окисленными УНТ, за исключением модифицированных винилтриэтоксисиланом, характеризуются вязкопластичной моделью течения (рис. 3). Зависимость напряжения от скорости сдвига отклоняется от ньютоновской, а кривые течения имеют вид плавных вогнутых линий. Форма кривых течения композитов на основе УНТ_{исход} указывает на то, что наименьшей прочностью структуры обладает система ПС—УНТ_{исход} NH₄OH (рис. 3, а, кривая 3). Угол наклона полученной для этой дисперсии кривой к оси сдвигового напряжения является наибольшим. У композитов, наполнен-

ных УНТ_{окисл}, наименьшая прочность наблюдается в системе ПС—УНТ_{окисл} (рис. 3, б, кривая 1). Наиболее прочная структура образуется в дисперсиях с УНТ_{исход} NSI (рис. 3, а, кривая 2) и УН_{окисл} NSI (рис. 3, б, кривая 1). Угол наклона этих кривых к оси сдвигового напряжения — наименьший.

Согласно полученным данным (табл. 2) установлено, что композиционные дисперсные системы, наполненные УНТ_{окисл}, за исключением УНТ_{окисл} NH₄OH и УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, обладают меньшими значениями динамического предела текучести (τ_{k2}), а также условной границы практически неразрушенной структуры (τ_r'), чем дисперсии на основе УНТ_{исход}.

Композиты, наполненные УНТ_{окисл} NSI отличаются от УНТ_{исход} NSI высокими значениями статического предела текучести (τ_{k1}) и максимальной вязкости (η_{max}), но при этом обладают низкими значениями (τ_{k2} , эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) (ламинарный режим течения) и минимальной вязкости (η_{min}) при максимальной скорости сдвига.

Исходя из реологических характеристик исследованных образцов, можно сделать вывод, что введение углеродных нанотрубок в полистирол без дополнительной обработки (функционализации) приводит к образованию прочных дисперсных систем с повышенной вязкостью. Агрегация может быть связана не только с анизодиаметричной формой нанонаполнителя, но и с отсутствием активных центров на его поверхности, которые сопутствуют увеличению площади контакта ПС—УНТ, а следовательно, хорошему распределению УНТ в полимерной матрице. В подтверждение сказанному следует отметить, что дисперсии, полученные на основе УНТ_{окисл}, имеют более низкие значения вязкости как в области неразрушенной ($\eta_{min}=0.14$ Па·с), так и разрушенной структуры ($\eta_{max}=1.19$ Па·с), в отличие от УНТ_{исход} ($\eta_{min}=0.19$, $\eta_{max}=2.38$ Па·с), что согласуется с исследованиями многих авторов [14—19].

Полистирольные дисперсии с УНТ_{исход} (рис. 3, а, кривая 4) и УНТ_{окисл} (рис. 3, б, кривая 4), модифицированными (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, проявляют эффект аномалии вязкости в области низких скоростей сдвига. Для систем ПС—УНТ_{исход} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ этот участок наблюдается в диапазоне $D_r=27—48.6$ с⁻¹, при этом вязкость

Т а б л и ц а 2

Реологические характеристики дисперсий исходных и модифицированных углеродных нанотрубок в толуольном растворе полистирола

Образец	Вязкость, Па·с			Напряжение сдвига, Па		
	$\eta_{эф}, D_r=9 \text{ с}^{-1}$	$\eta_{min}, D_r=437.4 \text{ с}^{-1}$	$\eta_{max}, D_r=1 \text{ с}^{-1}$	τ_{k1}	τ_{k2}	τ_r
УНТ _{исход}	1.53	0.19	2.38	2.38	62	42
УНТ _{исход} HCl	5.64	0.45	11.94	11.94	168	63
УНТ _{исход} NH ₄ OH	2.59	0.13	8.36	8.36	58	24
УНТ _{исход} (C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂	2.98	0.38	4.78	—	—	—
УНТ _{окисл}	0.39	0.14	1.19	1.19	33	16
УНТ _{окисл} HCl	5.44	0.29	13.73	13.73	120	60
УНТ _{окисл} NH ₄ OH	5.11	0.23	16.12	16.12	93	50
УНТ _{окисл} (C ₂ H ₅ O) ₃ SiCH=CH ₂	3.45	0.22	12.54	—	—	—

падает с 2.16 до 1.15 Па·с; для дисперсии ПС—УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ в диапазоне $D_r=9-16.2 \text{ с}^{-1}$ вязкость составляет 3.47 и 1.57 Па·с. По мере увеличения скорости сдвига в обоих случаях устанавливается режим вязкопластичного течения. Но необходимо отметить, что этот режим течения будет отображать поведение системы уже не во всем объеме, а в зоне возникновения разрыва сплошности. Появление разрыва сплошности или эффекта аномалии вязкости в системах ПС—УНТ (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ означает, что разрушение структуры носит не объемный изотропный, а локальный характер. То есть сдвиговое деформирование не распространяется на весь объем композита и степень разрушения структуры не может превысить тот уровень, который достигается к моменту появления разрыва сплошности [20]. Иными словами, в области указанных выше скоростей сдвига для систем ПС—УНТ_{исход} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ и ПС—УНТ_{окисл} (C₂H₅O)₃SiCH=CH₂ невозможно реализовать такое разрушение структуры в деформируемом объеме, при котором произошел бы полный разрыв связей наполнитель—полимер. Разрыв сплошности происходит в дисперсных системах при условии превышения скорости роста напряжений над скоростью их релаксации [21] и реализуется в основном по дефектам коагуляционной структуры, что отображено на кривой 4 (рис. 3, а, б). Похожее явление наблюдалось для смесей полиизобутилен—сажа

[22]. Кроме того, характерным признаком разрыва сплошности полимерной массы полистирола, наполненного УНТ(C₂H₅O)₃SiCH=CH₂, является частичная потеря способности к тиксотропному восстановлению структуры в потоке. Большую роль в процессах возникновения аномалии вязкости наполненных полимеров играют также адсорбционные и химические взаимодействия между составляющими гетерогенной системы.

В итоге можно сделать вывод, что наполнение полистирола окисленными нанотрубками, в отличие от исходных, приводит к получению более текучей (или менее вязкой) дисперсии. При обработке нанотрубок HCl наблюдается формирование коагуляционной структуры с высокой степенью однородности, то есть при обработке кислотой нанотрубки лучше диспергируются. Обработка исходных нанотрубок NH₄OH способствует формированию коагуляционной структуры, состоящей из системы лабильных связей, что обеспечивает текучесть материала.

Для образцов нанотрубок, модифицированных винилтриэтоксисиланом, при деформировании дисперсной системы отмечается разрыв сплошности, что обусловлено превышением скорости роста напряжений над скоростью их релаксации и может указывать на формирование в системе структурированного геля, свидетельствующего о высоком сродстве наполнителя с дисперсионной средой.

РЕЗЮМЕ. Вивчено реологічні властивості і процеси структуроутворення в дисперсних системах на основі толуольного розчину полістиролу і багатощарових вуглецевих нанотрубок — вихідних і модифікованих HCl, NH₄OH, (OC₂H₅)₃SiCH=CH₂. Встановлено вплив природи граничних шарів нанотрубок на їх розподіл у дисперсійному середовищі. Виявлено аномалію в'язкості у дисперсних полістирольних системах, наповнених модифікованими вінілтриетоксисиланом нанотрубками.

SUMMARY. The rheological properties and structuration of disperse systems based on polystyrene solution in toluene and multiwalled carbon nanotubes, pristine or modified with HCl, NH₄OH or (OC₂H₅)₃SiCH=CH₂, were studied. The influences of the nanotubes boundary layers nature on their distribution in the dispersion medium were established. An anomaly in the viscosity of the polystyrene disperse systems filled with nanotubes modified with vinyltriethoxysilane had revealed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов Г.В., Буря А.И., Лунатов Ю.С. // Доп. НАН України. -2008. -№ 1. -С. 132—136.
2. Козлов Г.В., Маламатов А.Х., Буря А.И., Лунатов Ю.С. // Там же. -2006. -№ 7. -С. 148—152.
3. Micah J.G., Nathael B., Matteo P., Wade W.A. // Polymer. -2009. -**50**, № 21. -P. 4979—4997.
4. Егорова Е.И. Синтез и свойства полимеров и сополимеров стирола. -Л.: ОНПО "Пластоплимер", 1985. -С. 196.
5. Семенов Ю.И., Мележик А.В., Приходько Г.П. и др. // Физикохимия наноматериалов и супрамолекулярных структур. -Киев: Наук. думка, 2007. -2. -С. 116—158.
6. Gunko G.S., Bolbukh Yu.M., Prikhod'ko G.P., Tertykh V.A. // Chem. Phys. Technol. Surf. -2009. -**15**. -P. 343—350.
7. Djordjevic V., Djustebek J., Cveticanin J. et al. // J. Opt. Adv. Mater. -2006. -**8**, № 4. -P. 1631—1634.
8. Lefrant S., Baibarac M., Baltog I. et al. // Diamond Relat. Mater. -2005. -**14**, № 3—7. -P. 873—880.
9. Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A. et al. // Chem. Phys. Lett. -2005. -**414**, № 14. -P. 444—448.
10. Licea-Jimenez L., Henrio P.Y., Lund A. et al. // Comp. Sci. Techn. -2007. -**67**. -P. 844—854.
11. Hong Ch.E., Lee J.H., Kalappa P., Advani S.G. // Comp. Sci. Techn. -2007. -**67**. -P. 1027—1034.
12. Miyata Y., Maniwa Y., Kataura H. // J. Phys. Chem. B. -2006. -**110**, № 1. -P. 25—29.
13. Yue Z.R., Jiang W., Wang L. et al. // Carbon. -1999. -**37**. -P. 1785—1796.
14. Глебова Н.В., Нечитайлов А.А. // Письма в Журн. теорет. физики. -2010. -**36**, № 19. -С. 8—15.
15. Nanda G.S., Sravendra R., Jae W.C. et al. // Progress in Polymer Science. -2010. -**35**, № 7. -P. 837—867.
16. Christopher K., Jianhua X., Yuingru W. // J. Non-Newtonian Fluid Mechanics. -2010. -**165**, № 3—4. -P. 98—109.
17. Dapeng C., Wenchuan W. // Chem. Engineering Science. -2007. -**62**, № 23. -P. 6879—6884.
18. Chin-Chun Teng, Chen-Chi M. Ma, Yen-Wei Huang et al. // Composites: Pt A. -2008. -**39**, № 12. -P. 1869—1875.
19. Круглицкий Н.Н. Основы физико-химической механики: в 3 т. -Киев: Вищ. шк., 1975. -Т. 1.
20. Урьев Н.Б. Высококонцентрированные дисперсные системы. -М.: Химия, 1980. -С. 320.
21. Рейнер М. Деформация и течение. -М., 1963. -С. 381.
22. Бартеков Г.М., Поварова З.Г. // Коллоид. журн. -1966. -**28**, № 2. -С. 171.

Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко
НАН Украины, Киев
Институт коллоидной химии и химии воды
им. А.В.Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 01.11.2011