

МОДИФІКУВАННЯ БАГАТОШАРОВИХ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК АКРИЛАТАМИ

Г.С. Гунько, Ю.М. Больбух, Г.П. Приходько, В.А. Тьортіх

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, 03164 Київ-164*

Багатошарові вуглецеві нанотрубки, синтезовані шляхом пірогенного розкладу пропілену на залізовмісному каталізаторі, модифікували окисненням пероксидом водню та подальшим прищепленням 2-гідроксіетилметакрилату або акрилової кислоти. Зразки нанотрубок проаналізовано із застосуванням РФЕС та ІЧ-спектроскопії. Показано, що з використанням різних ініціаторів на поверхні вуглецевих нанотрубок можна зформуванати ковалентно закріпленний модифікуючий шар, що містить гідроксильні чи метакрилатні групи.

Вступ

Більшість методів одержання вуглецевих нанотрубок призводить до синтезу трубок із закритими кінцями. У той же час для заповнення вуглецевих нанотрубок і використання їх як сорбентів, нанокапілярів, нанореакторів або наповнювачів необхідні відкриті трубки. Розкриття чи розрізування нанотрубок можуть проводитися різними методами, що включають хімічні, електрохімічні або механічні впливи. Не менш важливим є ступінь чистоти нанотрубок, а саме наявність домішок аморфного вуглецю та каталізатора. Зазвичай очистку та розкриття нанотрубок проводять з використанням мінеральних кислот [1]. Результатом такої обробки є функціоналізація нанотрубок кисневмісними групами, що утворюються на торцях та поверхні. Наявність кисневмісних груп дозволяє проводити подальше модифікування нанотрубок різними сполуками, зокрема органічними. Модифікування нанотрубок дозволяє керувати їхньою здатністю диспергуватися в рідких середовищах, що є особливо важливим при синтезі полімерних композитів.

Слід зазначити, що при використанні нанотрубок у виробництві полімерних композитних матеріалів необхідним є досягнення рівномірного розподілу наповнювача в полімерній матриці. Схильність нанотрубок до агрегування перешкоджає досягненню високих ступенів диспергування. Саме модифікування нанотрубок дає можливість синтезувати композити з рівномірним розподілом наповнювача. В сприятливих випадках прищеплений до нанотрубок функціональний шар може забезпечувати хімічну взаємодію наповнювача і полімеру.

В даній роботі досліджено особливості хімічного модифікування окиснених вуглецевих нанотрубок акриловою кислотою та 2-гідроксіетилметакрилатом (НЕМА), що має біфільні властивості (наявність гідроксильної та метакрилатної груп). При хімічній модифікації за допомогою НЕМА увагу було приділено пошуку шляхів керування функціональністю прищепленого до нанотрубок шару за рахунок закріплення реагенту як через гідроксильну, так і через метакрилатну групу.

Експериментальна частина

Дослідження проводили з багатошаровими вуглецевими нанотрубками (БШВНТ), синтезованими шляхом пірогенного розкладу пропілену на залізовмісному каталізаторі [2]. Попередньо очищені від каталізатора БШВНТ вносили до 50% розчину пероксиду водню та нагрівали при перемішуванні протягом 40-47 год. при 80-90°C.

Окиснені нанотрубки висушували при 120°C та аналізували методами рентгеновської фотоелектронної (РФЕС) та ІЧ-спектроскопії.

Модифікування окиснених нанотрубок 2-гідроксіетилметакрилатом проводили за двома методиками. За першою методикою окиснені нанотрубки (0,1 г) диспергували у толуолі (20 мл). До одержаної дисперсії додавали НЕМА (2 мл) та декілька крапель H_2SO_4 . Модифікування проводили протягом 8 год. при 80°C. За таких умов проведення модифікування прищеплення НЕМА може здійснюватися через гідроксильну чи ефірну групи, а одержаний функціональний шар буде здатним до участі у реакції полімеризації по метакрилатним групам. По завершенню процесу, нанотрубки вилучали з реакційного середовища та промивали ацетоном і етанолом до повного вилучення надлишку модифікатора.

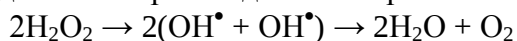
За другою методикою НЕМА прищеплювали до нанотрубок через попередньо закріплені на поверхні акрилові групи. У такий спосіб утворюється модифікуючий шар, що містить ефірні та гідроксильні групи. Для цього проводили поетапне модифікування. Спершу до окиснених нанотрубок за реакцією поліконденсації прищеплювали акрилову кислоту. Реакцію проводили в толуолі у присутності ініціатора при 80°C протягом 5 год. Одержані нанотрубки вилучали з реакційного середовища та промивали. Відмиті нанотрубки диспергували в толуолі, додавали НЕМА (2 мл) та ініціатор радикальної полімеризації - азоізобутиронітрил AIBN (0,002 г). Дисперсію гріли при 80°C протягом 5 год., після чого нанотрубки промивали етанолом та висушували. Одержані зразки також були проаналізовані методами ІЧ- та РФЕ-спектроскопії.

Результати та їхнє обговорення

Вибір способу очищення та розкриття нанотрубок залежить від структури вихідних трубок та характеру і властивостей домішок. Серед найбільш вживаних методик є обробка азотною кислотою [3], що є досить сильним окиснювачем з повільною дією. Вуглецеві нанотрубки обробляють киплячим розчином 60-70% кислоти в реакторі із зворотним холодильником протягом декількох годин або діб. Озвучування або мікрохвильовий вплив скорочує тривалість кип'ятіння. Соляна кислота значно краще розчиняє частки металів, виділяючи при цьому H_2 , інтенсивно взаємодіє також з деякими оксидами й гідроксидами, які можуть використовуватись як носії каталізаторів [4]. Концентрована соляна кислота розкриває вуглецеві нанотрубки та застосовувати цей метод слід після попереднього окиснювання нанотрубок на повітрі [5, 6]. Використання концентрованої сірчаної кислоти дозволяє одержувати вуглецеві нанотрубки, що не містять гідроксильних груп. До недоліків використання H_2SO_4 відноситься її висока в'язкість і труднощі відмивання. Для відмивання від кислоти використовують метанол. Як правило, сірчана кислота застосовується в суміші з азотною [7, 8]. Суміші азотної й сірчаної кислот у багатьох випадках діють краще індивідуальних кислот. Найчастіше застосовують суміш H_2SO_4 (98%) із HNO_3 (65%) в об'ємному співвідношенні 3:1 при температурах 35-50°C. Процес, як і при взаємодії з однієї HNO_3 , супроводжується селективним окисненням тонких нанотрубок. Для одержання синтезованих каталітичним піролізом багат шарових вуглецевих нанотрубок чистотою 99,9% вихідний матеріал відпалювали 5 год. при 2000°C в середовищі аргону, потім кип'ятили 0,5 год. у суміші H_2SO_4 і HNO_3 із співвідношенням 3:1. Процес супроводжується виділенням на поверхні вуглецевих нанотрубок аморфного вуглецю. Окиснення вуглецевих нанотрубок сумішшю кислот призводить до зменшення питомої поверхні. При кислотній обробці на поверхні вуглецевих нанотрубок утворюється гідрофільне покриття з поліароматичних вуглеводнів, які видаляються селективним окисненням на повітрі. У результаті тривалої взаємодії з кислотно-окиснюючими сумішами вуглецеві

нанотрубки покриваються дрібними залишками вуглецевих наночастинок або зовнішніх шарів трубок. Ці залишки зазвичай видаляють розчинами лугів.

Альтернативою використанню мінеральних кислот для окиснення нанотрубок є обробка зразків пероксидом водню. Пероксид водню може поводитися як відновник або окисник із перевагою окиснювальних властивостей [9]. На відміну від інших розчинів окиснювачів, пероксид водню не вносить сторонніх домішок в вуглецеві нанотрубки. У водних розчинах пероксид повільно розкладається за рівнянням:



Реакція є ланцюговою і каталізується металами. Взагалі ж пероксид видаляє домішки аморфного вуглецю краще ніж HNO_3 , а повне очищення здійснюється за 40-47 год. при 90°C [8]. В результаті дії пероксиду водню на портах нанотрубок утворюються кисневмісні групи, що здатні взаємодіяти з мономерами чи полімерами при синтезі композитних матеріалів. Наявність таких груп також дозволяє проводити модифікування портів нанотрубок з наданням матеріалу бажаної функціональності.

Вміст та типи функціональних груп у зразках нанотрубок визначали методом РФЕС згідно з [10] аналізом типового профілю $\text{C}1\text{s}$ ліній спектру (області величин енергії зв'язку від 280 до 292 eV) із застосуванням гаусовської функції розподілу. Гаусіана дає п'ять піків з енергіями зв'язку, що відповідають C-C групам вуглецю (284,6-285,0 eV), C-O у фенольних, спиртовій чи ефірній групах (286,1-286,4 eV), C=O в карбонільних або хінонних групах (287,3-287,6 eV), карбоксильних або складноефірних групах (288,4-288,9 eV) і вуглецю у карбонатних групах чи адсорбованому CO_2 (290,4-290,8 eV). Розклад спектру $\text{O}1\text{s}$ дає три компоненти: зв'язок C=O у кетонних, лактонних чи карбонільних групах (531,2-533,6 eV); зв'язок C-O у фенольних, гідроксильних, ефірних, складноефірних групах (532,2-533,4 eV); пік із зазвичай низькою інтенсивністю, що відноситься до сорбованого кисню або води (534,6-535,4 eV) [11]. Слід зазначити, що розташування максимумів може залежати від методики проведення РФЕС-аналізу, обраної моделі математичної обробки спектрів та ступеня чистоти зразків.

При аналізі зразків одержаних нанотрубок енергія зв'язку вуглецевої ґратки приймалася рівною 284,6 eV. РФЕ-спектр вихідних нанотрубок (рис. 1, а) в області 280-292 eV розкладається на чотири піки з екстремумами енергії зв'язку при 284,3, 285,3, 285,9 та 289,27 eV. Спектр $\text{O}1\text{s}$ (рис. 1, а) розкладається на дві компоненти з максимумами при 532,1 та 533,5 eV. Наявність піків з енергіями зв'язку 284,3 і 285,3 eV може свідчити про присутність в матеріалі різних типів графітових структур з кристалічною ґраткою та аморфізованих. Так, пік при 284,3 eV відповідає sp^2 -гібридизації (зв'язок C=C), а пік при 285,3 eV співвідноситься до зв'язку C-C у sp^3 -гібридизованому стані, що розглядається як дефекти в структурі нанотрубок [12, 13]. Аморфізація структури багатошарових нанотрубок відбувається при руйнуванні зовнішніх шарів в процесі очищення. Не виключено також наявність аморфного вуглецю, що залишився після очищення. Піки з енергією зв'язку $\text{O}1\text{s}$ при 532,1 та 533,5 eV разом з піками $\text{C}1\text{s}$ при 285,9 та 289,27 eV вказують на наявність, здебільшого, груп C-OH та C-O-C. Можливим є також незначний вміст груп типу O=C-O (лактонні, ефірні) та адсорбованого CO_2 . Загальний вміст кисню в вихідних нанотрубках складав 2%.

Результати РФЕС аналізу підтверджуються даними ІЧ-спектроскопії (рис. 2). В спектрі вихідних нанотрубок присутні смуги 2858 та 2927 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язку C-H в $-\text{CH}_2$ групах. Смука при 3255 см^{-1} відноситься до коливань гідроксильних груп. Наявність полоси при 1465 см^{-1} підтверджує наявність O=C=O груп. Плече при 1270 та широка смуга при 1122 см^{-1} відносяться до коливань в C-O-C групах. Смуки при 1630 та 1619 см^{-1} належать коливанням в C=C зв'язках.

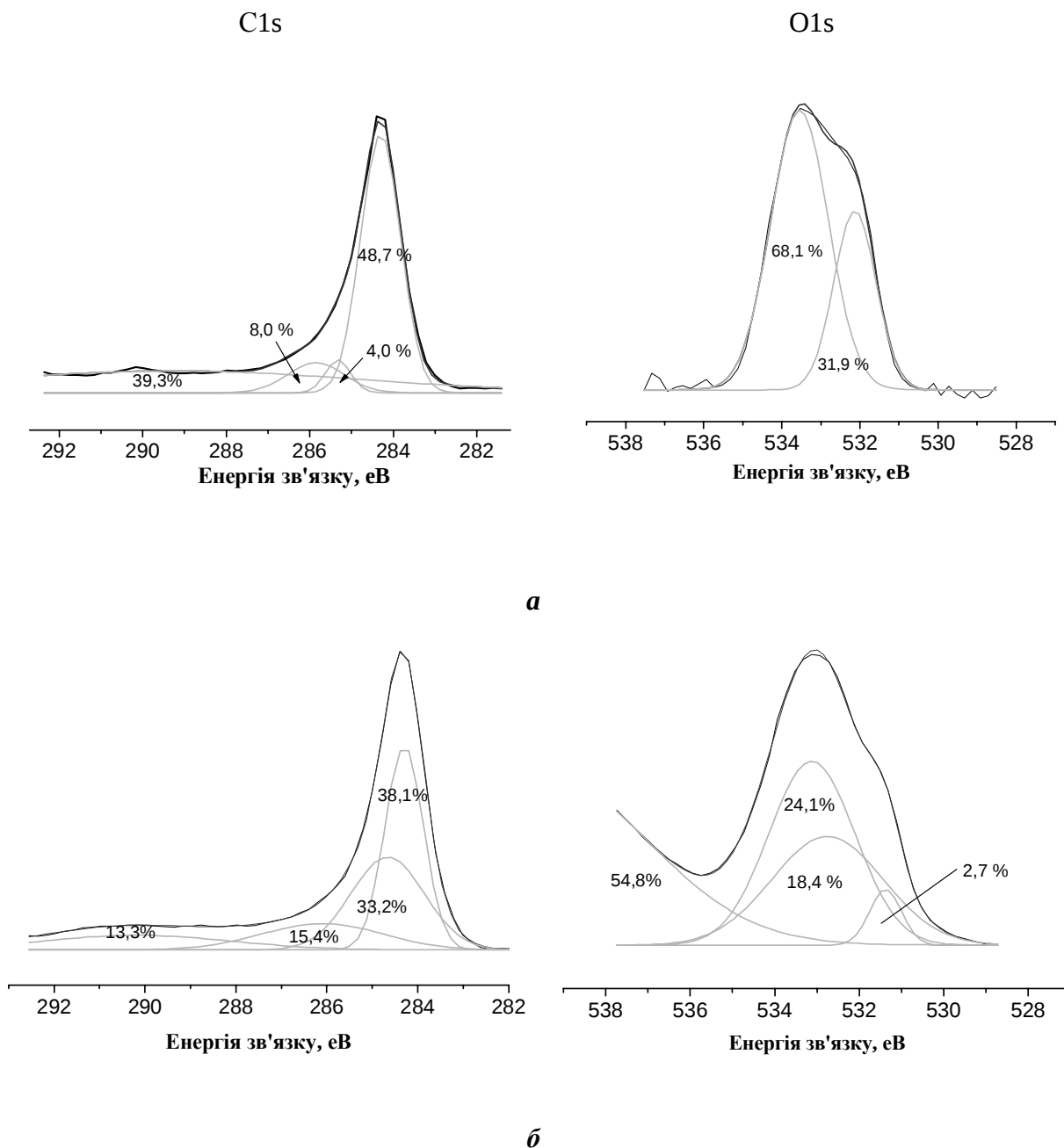


Рис. 1. РФЕ-спектри C1s та O1s багат шарових вуглецевих нанотрубок: вихідних (а) та окиснених H₂O₂ (б).

Окиснення нанотрубок пероксидом водню може відбуватися двома шляхами: через взаємодію пероксидного радикалу з існуючими дефектами та одночасною атакою на C=C зв'язок за механізмом електрофільного приєднання [14]. Слід враховувати також наявність в зразках нанотрубок кисневмісних груп, що утворилися в процесі очищення. Присутність цих груп може впливати на механізм взаємодії нанотрубок з пероксидним радикалом. Згідно з літературними даними, окиснення нанотрубок пероксидом водню веде до утворення, здебільшого, гідроксильних (фенольних) та карбоксильних груп через слабку окиснювальну здатність H₂O₂ [15]. При цьому, в залежності від умов окиснення, відбувається заміна гідроксильних та карбонільних груп на карбоксильні і, навпаки, коли карбоксильні групи окиснюються до CO₂ та H₂O із руйнуванням портів (чи зовнішніх шарів) нанотрубок [14].

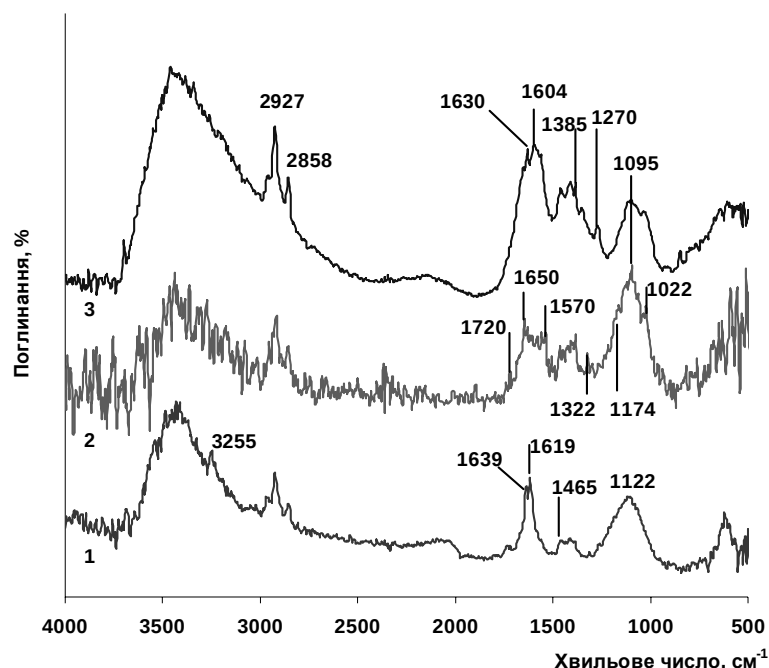


Рис. 2. ІЧ-спектри багат шарових вуглецевих нанотрубок: вихідних (1), окиснених пероксидом водню (2) та модифікованих НЕМА (3).

За результатами аналізу РФЕ-спектрів C1s та O1s (рис. 1, б), після контакту нанотрубок з H_2O_2 змінюється склад та концентраційний розподіл кисневмісних груп. Слід також зазначити значне збільшення в спектрі C1s внеску піку при 285 еВ, що свідчить про збільшення кількості зв'язків C-C. Також збільшується вміст фенольних (гідроксильних) груп та змінюється співвідношення кількості C-O-C та C-OH груп. В спектрі O1s з'являється пік при 531 еВ, що відноситься до карбонільних чи хітонних груп. Широкий пік при 539 еВ вказує на наявність адсорбованої води [11, 16], тобто, одержані нанотрубки більш гідрофільні, ніж вихідні. Незначне збільшення вмісту кисню при значному збільшенні відносної концентрації зв'язків C-C свідчить про те, що в процесі окиснення нанотрубок пероксидом водню здебільшого окиснюються порти. Характерним також є перевага відносної концентрації груп C-OH та C-O-C над групами C=O при наявності карбоксильних та/чи ефірних, що узгоджується з літературними даними [6, 14].

ІЧ-спектр окиснених нанотрубок наведено на рис. 2. У порівнянні зі спектром вихідних нанотрубок, в спектрі БШНТ після окиснення дещо збільшується інтенсивність смуг поглинання при 2969, 2927 та 2858 cm^{-1} , що відносяться до коливань C-H зв'язку [14]. Також з'являються смуги при 1720 і 1650 cm^{-1} , що відносяться до коливань в зв'язку C=O ефірних (карбоксильних) та хітонних групах, відповідно. Про наявність в зразках карбоксильних груп вказує вузька смуга коливань C-O зв'язку при 1322 cm^{-1} [17]. Смуга при 1570 cm^{-1} може бути віднесена до C=C асиметричних коливань в графенових структурах, активованих прищепленням -OH груп [13, 18]. Смуги коливань при 1174 та 1095 cm^{-1} відносяться до C-O та C-O-C зв'язків в гідроксильних та лактонних групах, а смуга при 1022 cm^{-1} відноситься до деформаційних коливань C-H зв'язку в фенольних групах [19].

У присутності в реакційному середовищі H_2SO_4 прищеплення НЕМА до нанотрубок може відбуватися через взаємодію ефірних та гідроксильних груп обох реагентів за декількома реакціями, а саме: переестерефікація, поліконденсація та/або нуклеофільне приєднання НЕМА з атакою спиртової групи на групу C=O нанотрубок.

Не виключено також утворення побічних продуктів, зокрема, етиленгліколю, що може реагувати як з НЕМА, так і з нанотрубками, а також утворювати димери. За всіх умов, зв'язок НЕМА з нанотрубками має здійснюватися через ефірну групу. Проте прищеплений шар буде містити як карбонільні, так і гідроксильні групи. Результати РФЕС-аналізу (рис. 3) модифікованих нанотрубок свідчать про зменшення відносної концентрації C=C зв'язків (284,3 eV) по відношенню до вмісту C-C зв'язків (285,1 eV). Зростання внеску складової з максимумом при 289,9 eV вказує на значний вміст у зразку зв'язків типу O-C=O, при цьому вміст C-O (533,4 eV) та C=O груп (531,6 eV) є майже однаковим.

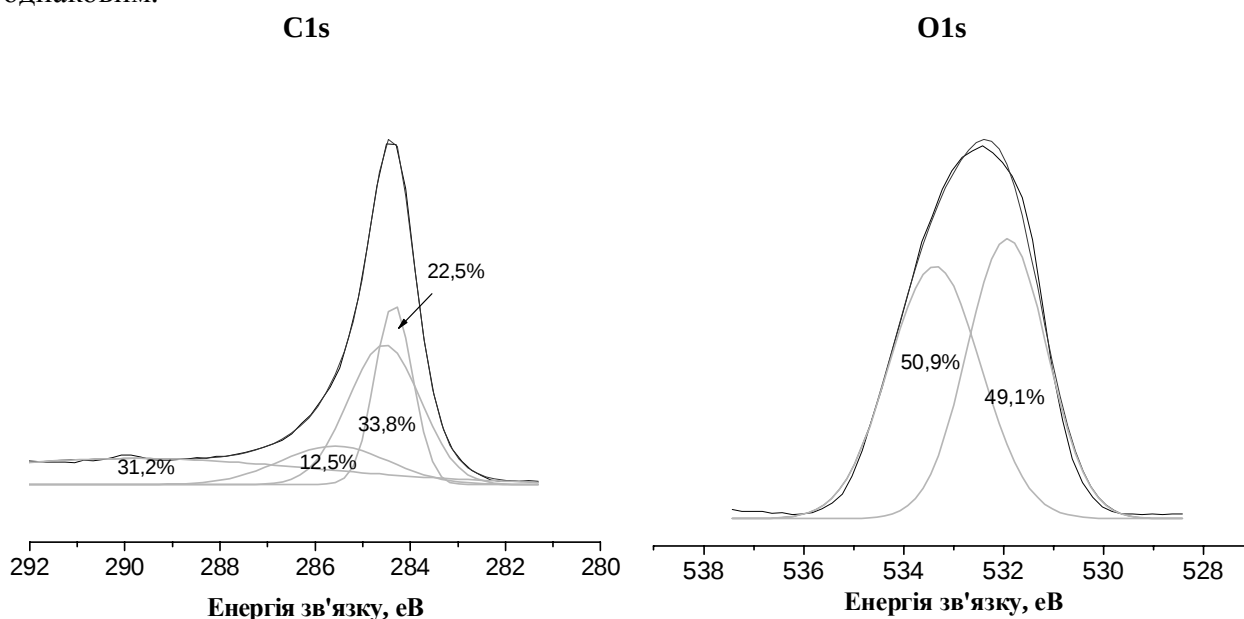


Рис. 3. РФЕ-спектри C1s та O1s багат шарових вуглецевих нанотрубок, модифікованих НЕМА.

Наявність смуг 1630 cm^{-1} (C=C) та 1604 cm^{-1} (COO) вказує на прищеплення НЕМА через перебіг переетерефікації із закріпленням на нанотрубках групи $\text{-O-C(O)-C(CH}_3\text{)=CH}_2$ (рис. 4). Присутність смуги 1385 cm^{-1} , що відноситься до деформаційних коливань в -CH_3 , підтверджує наявність у модифікуючому шарі метакрилатної групи. Вузька середньої інтенсивності смуга при 1465 cm^{-1} відноситься до O-C=O зв'язку. Наявність смуг при 1095 та 1022 cm^{-1} свідчить про присутність зв'язків C-O-C та гідроксильних груп. На присутність -OH груп також вказує смуга при 1369 cm^{-1} , що є характерною для зв'язку C-H у групі $\text{-CH}_2\text{-OH}$. Смуги при 1570 та 1480 cm^{-1} , що відносяться до коливань C-H зв'язків в бензольних сполуках, свідчать про хімічне закріплення НЕМА на нанотрубках [20].

При модифікуванні нанотрубок акриловою кислотою в спектрі зразків присутня смуга 1554 cm^{-1} , що належить коливанням C=C зв'язку графенових структур при наявності замісника, смуги 1280 і 1122 cm^{-1} , що належать C-O-C групам, та смуги 1740 та 1620 cm^{-1} , що відносяться до C=O та C=C зв'язків в ефірних та вінільних групах прищепленої кислоти. Після другої стадії модифікування за участю НЕМА у присутності ініціатора радикальної полімеризації в спектрі наявні смуги 1750 cm^{-1} (C=O) та 1380 cm^{-1} .

Поява в спектрі смуги близько 894 cm^{-1} та збільшення інтенсивності смуги коливань $\text{-CH}_2\text{-}$ груп свідчать про прищеплення НЕМА до вінільної групи акрилату. За тих самих умов проведення функціоналізації нанотрубок, але з використанням на обох стадіях модифікування мономеру НЕМА, формується модифікуючий шар з полімеру

НЕМА. Про наявність полімеру після проведення реакції модифікації в присутності ініціатора радикальних процесів свідчить поява групи смуг в інтервалі 1060-786 cm^{-1} .

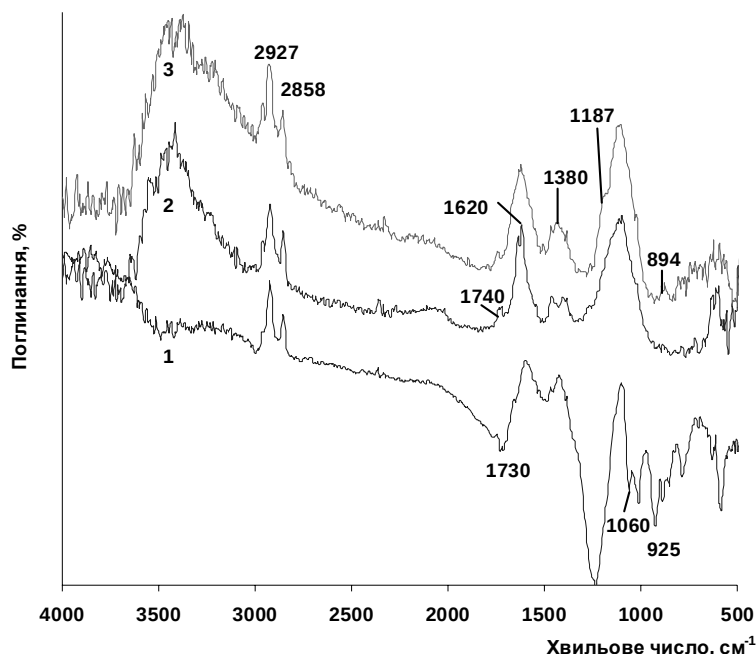


Рис. 4. ІЧ-спектри багатостієвних вуглецевих нанотрубок, модифікованих поліНЕМА (1), акриловою кислотою (2) та акриловою кислотою з прищепленим НЕМА (3).

Висновки

Окиснення нанотрубок пероксидом водню веде до формування функціонального шару, що складається здебільшого з карбонільних та гідроксильних груп. Модифікування окиснених багатостієвних вуглецевих нанотрубок мономером НЕМА та акриловою кислотою дозволяє одержувати шар, що містить метакрилатні (гідрофобні) або гідроксильні та ефірні (гідрофільні) групи. При поетапному модифікуванні акриловою кислотою та мономером НЕМА до нанотрубок прищеплюється димер, тоді як застосування НЕМА на обох стадіях модифікування веде до прищеплення полімеру НЕМА. Запропонована методика дозволяє керувати функціональністю прищепленого до нанотрубок шару, що може бути використано у синтезі композитів на основі полімерів з різною ліофільністю.

Література

1. Purification of single walled carbon nanotubes: The problem with oxidation debris / S. Fogden, R. Verdejo, B. Cottam, M. Shaffer // *Chem. Phys. Lett.* - 2008.- V. 460.- P.162-167.
2. Sementsov Yu.I, Melezhik A.V., Prikhod'ko G.P *et al.* Synthesis, structure, physico-chemical properties of nanocarbons materials. In: *Physics and Chemistry of Nanomaterials and Supramolecular Structures.*, A.P. Shak, P.P. Gorbik (eds.), Kyiv, Naukova Dumka, 2007, V 2, P.116-158.
3. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid / I.D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // *Carbon*.- 2005.-V. 43.- P.3124–3131.
4. Methods of purification and characterization of carbon nanotubes / V. Djordjević, J. Djusebek, J. Cveticanin, S. Velićković, M. Veljković, M. Bokorov, B. Babić Stojić, O. Nešković // *J. Opt. Adv. Mater.*- 2006.-V. 8. - N 4.-P.1631–1634.

5. Electrochemical and vibrational properties of single-walled carbon nanotubes in hydrochloric acid solutions / S. Lefrant, M. Baibarac, I. Baltog, T. Velula, J.Y. Mevellec, O. Chauvet // *Diamond Relat. Mater.* - 2005.- V. 14. - N 3-7.- P.873-880.
6. Pore structure and oxidation stability of double-walled carbon nanotube-derived bucky paper / H. Muramatsu, T. Hayashi, Y.A. Kim, D. Shimamoto, Y.J. Kim, K. Tantrakarn, M. Endo, M. Terrones and M.S. Dresselhaus // *Chem. Phys. Lett.* - 2005.-V. 414. - N 14.- P.444-448.
7. MWNT reinforced melamine-formaldehyde containing alpha-cellulose / L. Licea-Jiménez, P.Y. Henrio, A. Lund, T.M. Laurie, S.A. Pérez-García, L. Nyborg, H. Hassander, H. Bertilsson, and R.W. Rychwalski // *Comp. Sci. Techn.* - 2007.-V. 67.- P.844–854.
8. Effects of oxidative conditions on properties of multi-walled carbon nanotubes in polymer nanocomposites / Ch.E. Hong, J.H. Lee, P. Kalappa, S.G. Advani // *Comp. Sci. Techn.* - 2007. - V. 67. - P.1027–1034.
9. Miyata Y., Maniwa Y., and Kataura H. / Selective oxidation of semiconducting single-wall carbon nanotubes by hydrogen peroxide // *J. Phys. Chem. B.* - 2006. - V. 110. - N 1.- P.25-29.
10. Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers / Z.R. Yue, W. Jiang, L. Wang, S.D. Gardner, C.U. Pittman Jr. // *Carbon.* - 1999. - V. 37. - P.1785-1796.
11. Combined application of XANES and XPS to study oxygen species adsorbed on Ag foil / V.I. Bukhtiyarov, M. Havecker, V.V. Kaichev, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlogl // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A.* - 2001. - V. 470.-P.302–305.
12. Effects of copper, lead, and cadmium on the sorption and desorption of atrazine onto and from carbon nanotubes / G.C. Chen, X. Q. Shan, Yu-S. Wang, Z.G. Pei, X.E. Shen, B. Wen, and G. Owens // *Environm. Sci. Techn.* - 2008. - V. 42. - N 22. - P.8297-8302.
13. The preparation of stable metal nanoparticles on carbon nanotubes whose surfaces were modified during production / H. Jiang, L. Zhu, K.S. Moon, C.P. Wong // *Carbon.* - 2007. - V.45. - P.655–661.
14. Effect of hydroxyl radical on the structure of multi-walled carbon nanotubes/ W. Li, Y. Bai, Y. Zhang, M. Sun, R. Cheng, X. Xua, Y. Chena, Y. Mo // *Synth. Metals.* - 2005.- V. 155. - P.509–515.
15. Xi L./ Carbon nanotubes as catalysts in the catalytic oxidation of C4 hydrocarbons // *Dissertation M. Sci. Phys. Chem.* - Berlin. - 2008.- P.164.
16. Kwon J.Y., Kim H.D. / Preparation and properties of acid-treated multiwalled carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposites // *J. Appl. Polym. Sci.* - 2005. - V. 96. - P.595-604.
17. Preparation of poly-2-hydroxyethyl methacrylate functionalized carbon nanotubes as novel biomaterial nanocomposites / N.A. Kumar, H.S. Ganapathy, J.S. Kim, Y.S. Jeong, Y.T. Jeong // *Europ. Polym. J.* - 2008. - V. 44. - P.579–586.
18. Sham M.L., Kim J.K. / Surface functionalities of multi-wall carbon nanotubes after UV/ozone and TETA treatments // *Carbon.* - 2006. - V. 44. – N 4. - P.768-777.
19. Vibrational and photoluminescence properties of the polystyrene functionalized single-walled carbon nanotubes / M. Baibarac, I. Baltog, S. Lefrant, J.Y. Mevellec, C. Bucur // *Diamond Relat. Mater.* - 2008. - V. 17. - P.1380–1388.
20. Song H.J., Zhang Z.Z, Men X.H / Surface-modified carbon nanotubes and the effect of their addition on the tribological behavior of a polyurethane coating // *Europ. Polym. J.* - 2007. - V. 43. - P.4092–4102.

MODIFICATION OF MALTI-WALLED CARBON NANOTUBES WITH ACRULATES

G.S. Gun'ko, Yu.M. Bolbukh, G.P. Prikhod'ko, V.A. Tertykh

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., 03164 Kyiv-164*

Multi-walled carbon nanotubes, synthesized by pyrolysis of propylene on the ferruginous catalyst, were modified by oxidization with hydrogen peroxide and subsequent attaching of 2-hydroxyethylmethacrylate or acrylic acid. Samples of nanotubes were analyzed by XPS and IR-spectroscopy. It was shown that with the use of different initiators it is possible to form on surface of carbon nanotubers a covalently attached modified layer that contains the hydroxyl- or methacrylic groups.