

УДК 541(64+183)

ПОЛОКСАМЕРЫ И ПОЛОКСАМИНЫ ДЛЯ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

© 2022 г. О. С. Зуева^{а,*}, А. О. Макарова^б, Э. Р. Зверева^{а,с}, Ю. В. Бахтиярова^с,
Я. С. Янушевская^а, А. Н. Туранов^б

^аКазанский государственный энергетический университет
420066 Казань, ул. Красносельская, 51, Россия

^бКазанский институт биохимии и биофизики Федерального исследовательского центра
Казанского научного центра Российской академии наук
420111 Казань, ул. Лобачевского, 2/31, Россия

^сКазанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
420008 Казань, ул. Кремлевская, 18, Россия

*e-mail: ostefzueva@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2022 г.

После доработки 19.07.2022 г.

Принята к публикации 23.08.2022 г.

Изучена способность блок-сополимеров к диспергированию углеродного наноматериала Таунит с помощью неионогенных ПАВ: водорастворимого полоксамера Р407 и масластворимого полоксамина (дипроксамин-157). Методами ЯМР-спектроскопии и тензиометрии установлено существование взаимодействия молекул блок-сополимеров с поверхностью многостенных углеродных нанотрубок наноматериала Таунит, что предотвращает их повторное слипание. Проанализированы возможные механизмы диспергирования. Показана хорошая диспергируемость углеродных наноматериалов и стабильность дисперсий, полученных на основе водных растворов полоксамеров и в масляной среде полоксаминов.

DOI: 10.31857/S2308112022700195

ВВЕДЕНИЕ

Разработка и оптимизация технологий применения наноконпозиционных материалов очень важна для современного промышленного инжиниринга. Введение наночастиц позволяет получать наноконпозиционные материалы с измененными физико-химическими, эксплуатационными и экологическими характеристиками. В присутствии малых добавок в основном трансформируется структура веществ за счет проявления квантово-размерных эффектов. Введение определенного вида наночастиц в требуемых концентрациях позволяет управлять свойствами материалов, что важно для разработки новых технологий создания и использования наноконпозиционных материалов при сохранении окружающей среды.

Наиболее доступными и употребляемыми наночастицами являются углеродные наноматериалы, в первую очередь углеродные нанотрубки (УНТ). Добавление малых количеств углеродных нанотрубок приводит к существенному увеличению прочностных параметров конструкционных и функциональных материалов, что дает возможность создавать усовершенствованные строи-

тельные, полимерные и резинотехнические наноконпозиционные материалы. Внедрение углеродных нанотрубок в структуру вязкоупругих материалов позволяет значительно расширить диапазон изменения их механических и проводящих свойств [1–3] и изменить их структурные параметры [4, 5], что очень важно для биологии и медицины.

Использование наночастиц может помочь улучшению экологической ситуации в транспортной отрасли и в топливной энергетике [6]. Оказалось, что добавление к топливу функциональных наноразмерных структур [7, 8], в том числе углеродных наноматериалов [9–11], способствует улучшению работы двигателей внутреннего сгорания и снижению эмиссии вредных газов. Один из путей решения сформулированной проблемы — применение наночастиц, причем предпочтение должно быть отдано углеродным наночастицам, сгорающим с топливом. Такие частицы могут оптимизировать расход топлива, уменьшать количество загрязняющих веществ и повышать производительность установок.

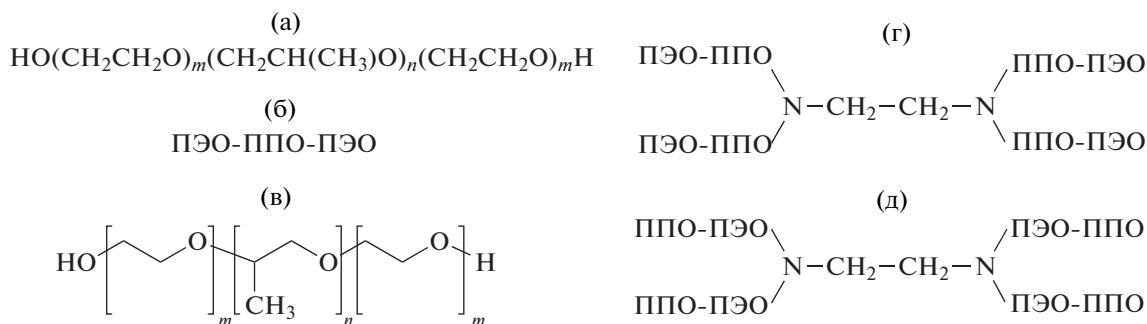


Рис. 1. Химическая формула полоксамеров (а), символическая запись формулы (б), структурная формула полоксамеров (в) и полоксаминов с прямой (г) и обратной (д) последовательностью звеньев. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

Применение наночастиц, особенно УНТ, затруднено тем обстоятельством, что они имеют тенденцию к ассоциации, обусловленную взаимодействиями Ван-дер-Ваальса. В связи с этим для использования УНТ в различных химико-технологических процессах, предполагающих получение нанокomпозиционных материалов, необходимо создание стабильных суспензий с эффективно диспергированными УНТ [12–14]. Следует отметить, что “наиболее эффективный вариант диспергирования” в принципе не может быть создан даже для углеродных нанотрубок, поскольку их дезагрегация зависит не только от вида УНТ (одностенные, многостенные — а значит, от способа их получения), но и от того производственного процесса, составной частью которого является их применение. Например, распространенный способ диспергирования УНТ в водной среде с одним или несколькими ПАВ не очень подходит для их дальнейшего использования в составе нефтепродуктов.

В настоящей работе была исследована способность блок-сополимеров к диспергированию углеродных нанотрубок отечественного углеродного наноматериала “Таунит” с помощью неионогенных ПАВ: водорастворимого полоксамера Р407 и маслорастворимого полоксамина дипроксамина-157 (DPA-157). Преимуществом применения полоксамеров (а также природных ПАВ и биополимеров [15, 16]) с указанной целью, является их биосовместимость. Вопросы диспергирования УНТ с использованием полоксамеров уже рассматривались в литературе [17–21], однако результаты носили отчасти противоречивый характер. Данных по применению полоксаминов с целью диспергирования наноматериалов в масляной среде нами найдено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе объектами исследования служили многостенные углеродные нанотрубки углерод-

ного наноматериала Таунит (NanoTechCenter, <http://www.nanotc.ru>) с диаметром 20–50 нм и длиной до 2 мкм. Для диспергирования УНТ в водной среде использовали полоксамер Р407 (Pluronic F-127, “Sigma-Aldrich”, P2443-250G), который представляет собой хлопьеобразный неионогенный триблок-сополимер с $M = 12.6 \times 10^3$, состоящий из центральной гидрофобной цепи полиоксипропилена (ППО, 65–67 звеньев), с обоих концов соединенный с двумя гидрофильными цепями полиоксиэтилена (ПЭО, по 98–100 звеньев в каждой). Химическая и структурная формулы полоксамеров имеют следующий вид, показанный на рис. 1а–1в.

Для диспергирования УНТ в масляной среде применяли дипроксамин-157 (DPA-157, <https://www.kazanorgsintez.ru/>), относящийся к полоксаминам. Полоксамины состоят из четырех полиоксипропилен/полиоксиэтиленовых цепей, соединенных вместе центральным этилендиаминовым мостом (рис. 1г, 1д). Полоксамины могут быть синтезированы как с прямой последовательностью звеньев (рис. 1г), при которой наружные концы цепей состоят из полиоксиэтилена и являются гидрофильными, так и с обратной последовательностью звеньев, при которой наружные концы цепей состоят из полиоксипропилена и являются гидрофобными (рис. 1д). Дипроксамин DPA-157 — нефтерастворимое неионогенное ПАВ, относящееся к полоксаминам с обратной последовательностью звеньев, представляет собой густую маслянистую жидкость с плотностью 1020–1050 кг/м³, средней молекулярной массой полимерных молекул $(4.5–5.0) \times 10^3$. Общее число гидрофильных звеньев во всех четырех блоках равно 59–61, а число всех гидрофобных звеньев 27–28.

При подготовке образцов полоксамер Р407 растворяли при комнатной температуре до необходимых концентраций в воде MilliQ, содержащей 10% дейтерированной воды (99.9%, “Aldrich”), необходимой для проведения ЯМР-экспериментов. Поскольку вязкость растворов полоксамеров

увеличивается с повышением температуры, для лучшего растворения образец на 5 мин помещали в холодильную камеру с температурой 6°C. Для проведения исследований суспензий УНТ (концентрация 3 мг/мл) углеродные нанотрубки заливали половиной приготовленного раствора. Вторую половину оставляли для сравнения. Затем образцы с УНТ помещали в ультразвуковой диспергатор “Bandelin SONOREX TK52” (Германия, 100 Вт, 35 кГц) на 20 мин при 40°C. Для отделения твердого осадка диспергированные образцы с УНТ центрифугировали 10 мин при 10000g на центрифуге “СМ 50V Elmi” (Латвия). Для исследований отбирали супернатант. Диспергирование УНТ на основе DPA-157 проводили аналогично, но ПАВ ничем не разбавляли.

Протонные спектры ЯМР записывали при температуре $T = 30^\circ\text{C}$ на ЯМР-спектрометре “AVANCE III 600 МГц” (“Bruker”), работающем на резонансной частоте протонов 600.13 МГц для ^1H и оснащенном инверсным датчиком высокого разрешения (TXI, 5 мм). Измерение, обработка и анализ данных выполняли с помощью программы Bruker Topspin 3.6.1. Для получения спектра использовали импульсную последовательность: 90° -импульс — спад свободной индукции — преобразование Фурье. Параметры записи спектра: длительность 90° -импульса $\approx 8\text{ }\mu\text{s}$, число сканов 64, интервал между импульсами 5 с, количество точек на скан 120 К, ширина спектра 12 кГц. Для стабилизации магнитного поля применяли лок по дейтериевому каналу (D_2O).

Коэффициент самодиффузии измеряли методом спинного эха с импульсным градиентом магнитного поля с использованием модифицированной импульсной последовательности Стейскала–Таннера “selgpcse”. В примененной последовательности 180° радиочастотный импульс имеет гауссову форму при длительности 80 мс, т.е. это селективный импульс, частота которого совпадает с частотой сигнала от групп CH_2 . В данном случае линия от протонов воды практически не возбуждается, а коэффициент усиления приемника увеличивается. Время диффузии варьировали в интервале 100–200 мс. Зависимости диффузионного затухания от времени диффузии не обнаружено. Длительность импульса градиента 20 мс, форма — синусоидальная, амплитуду градиента изменяли от 0 до 0.5 Т/м. Калибровку коэффициента самодиффузии выполняли по воде с коэффициентом самодиффузии $D = 2.6 \times 10^{-9}\text{ м}^2/\text{с}$ при 30°C .

Поверхностное натяжение исследовали на тензиометре “Kruss K6” при 22°C . Для минимизации ошибки эксперимента все измерения проводили трижды, после чего рассчитывали их среднее значение.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поведение блок-сополимеров в водной среде

Полоксамеры, представляющие собой неионогенные триблок-сополимеры со структурой (ПЭО–ППО–ПЭО), при растворении в воде проявляют амфифильные свойства. При низкой температуре как полиоксипропиленовые, так и полиоксиэтиленовые цепи являются гидрофильными. В связи с этим в холодном растворе при низких концентрациях триблок-сополимеры растворены, т.е. находятся в виде одиночных макромолекул (унимеров). Форма одиночных молекул соответствует негауссовым клубкам с размерами 1–3 нм [22]. При температуре 20–40°C вода становится селективным растворителем для различных блоков полоксамеров. Блоки ПЭО в ней хорошо набухают и растворяются, а блоки ППО, напротив, стремятся ограничить поверхность контакта с водой, сворачиваясь в компактные спиралевидные структуры и соединяясь друг с другом в ассоциаты, которые состоят из относительно компактного ядра из соединенных блоков ППО с короной из цепей сильно сольватированных блоков ПЭО [23]. При относительно низких температурах (25–30°C) возможно появление асимметричных ассоциатов — мицелл шнурообразной формы размером $25 \times (3\text{--}5)\text{ нм}$ [24, 25], которые при более высоких концентрациях или температурах агрегируются до сферических мицелл. Мицеллы сферической формы, имеющие диаметр около 25 нм для Р407 [26, 27], сосуществуют с унимерами в относительно широком диапазоне температур и концентраций. С повышением температуры и концентрации блок-сополимера мицеллярная суспензия переходит в geleобразное состояние.

Проведенные исследования показали, насколько сильно отличаются структурные свойства раствора блок-сополимеров при изменении температуры и концентрации, и это не единственные факторы, определяющие состояние раствора [28]. На примере изучения коэффициентов самодиффузии протонов групп CH_2 водных растворов Р407 в широком интервале температур (рис. 2) было показано, что при одной и той же концентрации (в данном случае $C = 0.1\text{ мас. \%} = 0.08\text{ ммоль/л}$) при низких температурах молекулы полимера находятся в мономерном состоянии с примерным размером клубков 2 нм (рис. 1). При $T = 30^\circ\text{C}$ и выше молекулы Р407 могут находиться как в виде унимеров (кривая 1), так и в составе мицелл (кривая 2). Числа в квадратных скобках показывают относительную долю молекул, находящихся в виде унимеров и в составе мицелл соответственно. Эти данные, полученные методом ЯМР самодиффузии, хорошо коррелируют с результатами, полученными другими методами [29].

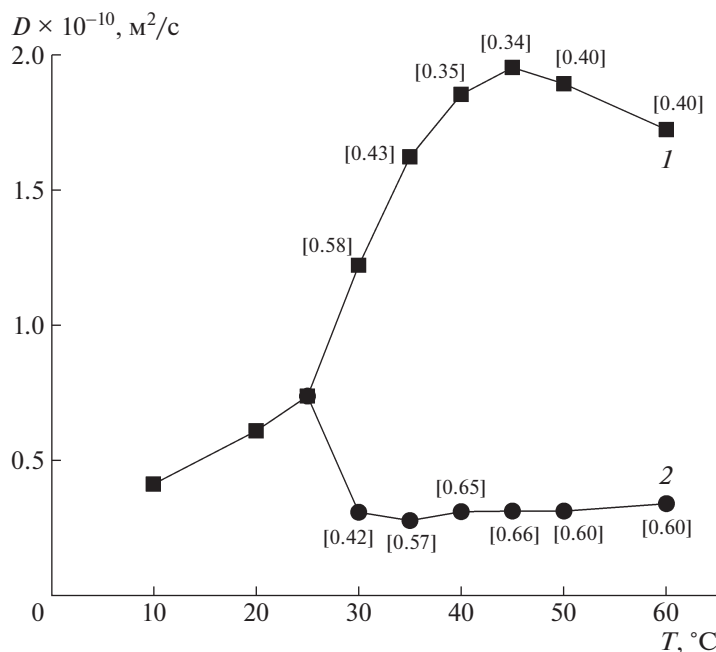


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента самодиффузии D протонов CH_2 -групп Р407 в виде унимеров (1) и мицелл (2). Пояснения в тексте.

С повышением концентрации также происходит быстрый рост химического сдвига, указывающий на то, что окружение протонов становится менее полярным. В области гелеобразования значения химического сдвига увеличиваются до максимума, который соответствует появлению непрерывной структурной сетки и более равномерному перераспределению зарядов по всей молекуле. Ширина линии ЯМР протонов полиоксиэтиленовых групп CH_2 с повышением концентрации также возрастает, что свидетельствует об усилении взаимодействий в системе.

Полоксамеры как диспергаторы наноматериалов для водных сред

Нами уже рассматривались варианты диспергирования УНТ с помощью различных веществ [30–32]. Однако диспергированные с помощью стандартных синтетических ионных ПАВ углеродные нанотрубки не образовывали достаточно стойких эмульсий. В случае использования поллоксамеров гидрофобная часть их молекул, которая может адсорбироваться на гидрофобную поверхность УНТ, помогает изолировать часть поверхности нанотрубок, препятствуя слипанию УНТ. Расчеты, проведенные для Р407 [19] показали, что гидрофобная часть одной молекулы закрывает до 40 нм² площади поверхности одностенной нанотрубки. Наличие гидрофильных цепей, создающих корону вокруг УНТ, также

способствует отталкиванию нанотрубок и предотвращению повторной агломерации.

Сравнительное изучение спектров ЯМР в растворах блок-сополимеров и в суспензиях УНТ в этих растворах позволило получить определенную информацию о поведении молекул блок-сополимеров при диспергировании УНТ. На рис. 3 приведен протонный спектр ЯМР-раствора (спектр 1) высокомолекулярного хлопьевидного Р407 с концентрацией 0.5 мас. % (0.4 ммоль/л) и суспензий УНТ (спектр 2), приготовленных на основе указанного раствора.

Наблюдаемые линии соответствуют сигналам протонов групп CH_3 (вблизи $\delta = 1.16$ м.д.), групп CH (вблизи $\delta = 3.52$ м.д.), групп CH_2 (вблизи $\delta = 3.65$ м.д.) блоков ППО и групп CH_2 (вблизи $\delta = 3.67$ м.д.) блоков ПЭО. Кроме того, имеется ряд линий малой интенсивности от небольшого числа концевых групп OH и групп OCH_3 , а также не эквивалентных групп CH_2 в цепях разной длины. Сравнение спектров для растворов поллоксамера (спектр 1) и его дисперсий с УНТ (спектр 2) указывает на существование небольших различий между этими спектрами, что может быть свидетельством возникновения комплексов между функциональными группами гидрофобных блоков поллоксамеров и поверхностью УНТ. Кроме того, в спектрах наблюдается слабое уширение резонансных линий в присутствии нанотрубок, которое также может быть объяснено взаимодействием поллоксамеров с УНТ. Следует отметить,

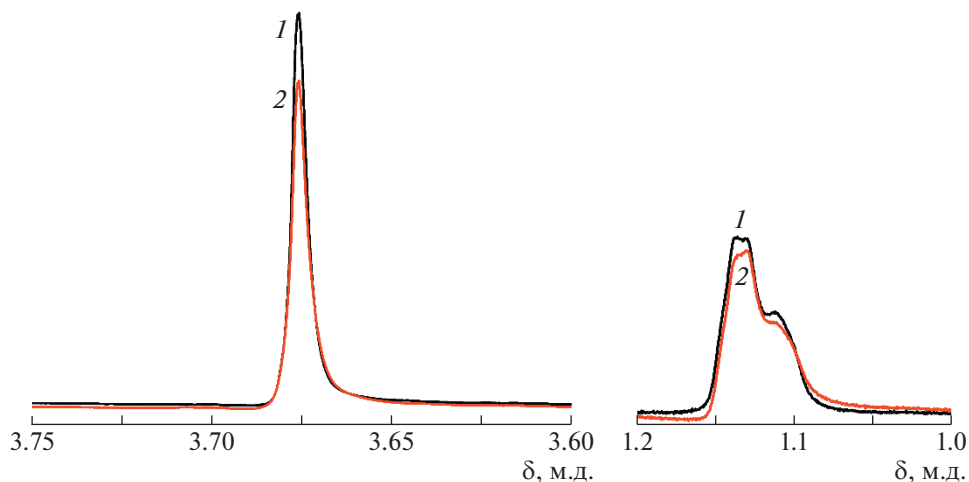


Рис. 3. Участки спектров, ответственных за сигналы ЯМР Р407 (1) и в их присутствии УНТ (2).

что вклад в сигнал ЯМР определяется всеми протонами образца, в то время как относительное число протонов, входящих в состав групп, взаимодействующих с углеродной поверхностью, при используемой концентрации блок-сополимеров, превышающей критическую концентрацию мицеллообразования, может быть небольшим.

Для получения дополнительной информации о величине взаимодействия молекул полуксамера с поверхностью УНТ, нами проведены исследования концентрационных зависимостей поверхностного натяжения (рис. 4) в водных растворах полуксамера Р407 (кривая 1) и в суспензиях с УНТ (кривая 2), приготовленных на основе данных растворов. Так же были изучены кривые свободного затухания сигналов ЯМР в растворе с

концентрацией 0.5 мас. % (0.4 ммоль/л) и в суспензии, приготовленной на основе данного раствора (рис. 5).

Сравнение поверхностного натяжения в растворах (кривая 1) и в суспензиях УНТ (кривая 2) свидетельствует о сильном взаимодействии гидрофобной цепи полуксамера с поверхностью УНТ. В результате этого взаимодействия молекулам ПАВ выгоднее находиться не на поверхности раздела вода–воздух, а в растворе в состоянии, связанном с УНТ, т.е. быть адсорбированными их углеродной поверхностью. Следовательно, при небольших концентрациях ПАВ полиоксипропиленовые цепи Р407 адсорбированы на диспергированных в растворе УНТ, а значения поверх-

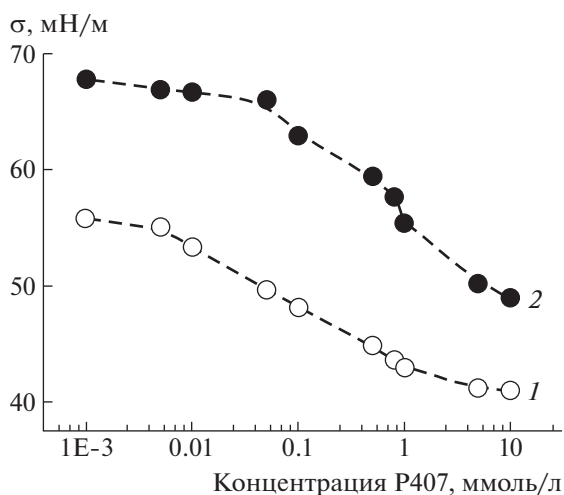


Рис. 4. Концентрационная зависимость поверхностного натяжения водных растворов полуксамера Р407 без УНТ (1) и с УНТ (2) при 23°C.

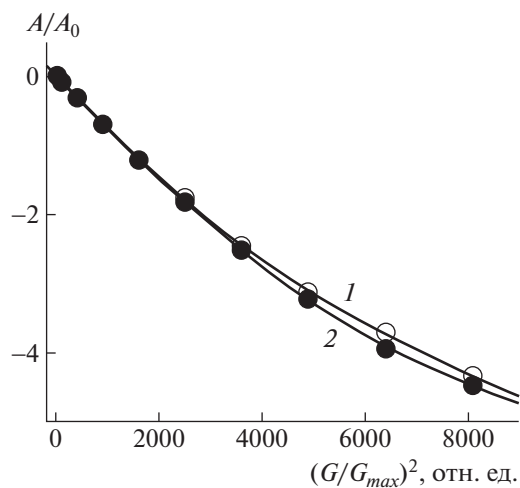


Рис. 5. Кривые диффузионного затухания сигналов ЯМР водных растворов полуксамера Р407 (1) с концентрацией 0.5 мас. % (0.4 ммоль) и их суспензий с УНТ (2).



Рис. 6. Суспензии УНТ, диспергированные в водном растворе P407 через 20 дней и в неразбавленном DPA-157 через 10 дней.

ностного натяжения суспензий практически соответствуют их значениям в чистой воде (начальный участок кривой 2 на рис. 4). Существенная разница в величине поверхностного натяжения при одной и той же концентрации раствора без УНТ и в их присутствии служит показателем величины взаимодействия полиокси-пропиленовых гидрофобных цепей с углеродной поверхностью. Следует также обратить внимание на значительную разницу величины поверхностного натяжения чистой воды и воды с растворенным полоксамером даже присутствующих в очень низкой концентрации, наблюдаемую не только в наших экспериментах [33, 34]. Такое снижение свидетельствует о высокой поверхностной активности полоксамеров и их способности разрушать упорядоченный поверхностный слой воды вблизи каждой молекулы.

Гидрофильные полиоксиэтиленовые цепи с поверхностью УНТ не связаны. Они образуют подвижную корону вокруг УНТ. Для изучения трансляционной диффузии полоксамеров обычно используют сигнал от протонов групп CH_2 полиоксиэтиленовых цепей. Полученное нами диффузионное затухание сигнала ЯМР раствора P407 (рис. 5) имеет нелинейный характер. Данный факт указывает на существование у молекул различных состояний, отличающихся коэффициентами самодиффузии. Число различных состояний определяется концентрацией полоксамера. Одно из состояний при любой концентрации — состояние свободных одиночных молекул. Поскольку изучались мицеллярные концентрации, другим состоянием является состояние молекул, входящих в состав мицелл. При наличии углеродных нанотрубок появляется еще одно состояние — состояние молекул полоксамера, адсорбированных на УНТ. С точки зрения диффу-

зионной подвижности принципиальная разница между молекулами полоксамера, связанными с мицеллой и с нанотрубкой отсутствует. Основным типом движения как в мицелле, так и в адсорбированной молекуле, является движение полиоксиэтиленовых цепей (блоков ПЭО) в объеме раствора [18]. Более того, считается, что углеродную нанотрубку с адсорбированными блоками ППО полоксамеров тоже можно рассматривать как цилиндрическую мицеллу. В связи с этим для описания диффузионных спадов можно ограничиться рассмотрением двух состояний: быстрого свободного и медленного связанного.

Исследование диффузионных процессов позволяет сделать следующие выводы. В отсутствие нанотрубок в растворах полоксамера при 30°C достаточно большая доля молекул находится в свободном состоянии. Коэффициент диффузии свободно движущихся одиночных молекул полоксамера P407 равен $D_{P1} = 6.14 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. У молекул P407, организованных в мицеллы, он имеет заметно меньшую величину $D_{PM} = 2.16 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$. При добавлении УНТ адсорбция молекул полоксамера P407 на углеродную поверхность оказывается более предпочтительной, чем их существование в составе мицелл. Следствием адсорбции части молекул P407 на поверхность УНТ является изменение кажущейся концентрации раствора и, соответственно, числа мицелл. Кроме того, диффузионные коэффициенты, соответствующие быстрым процессам, также уменьшаются за счет постоянного обмена между состояниями. Быстрые одиночные молекулы уходят из раствора на УНТ, а медленные молекулы, наоборот, пополняют раствор. В результате обмена диффузионная подвижность одиночных молекул уменьшается до $D_{P1}^* = 5.77 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, а усредненный по медленным состояниям коэффициент диффузии D_{PM}^* становится равным $1.60 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким образом, различия в спектрах ЯМР, диффузионной подвижности и поверхностного натяжения P407 в растворах и суспензиях УНТ позволяют сделать вывод о существовании взаимодействий молекул полоксамера P407 с УНТ, препятствующих повторной агломерации УНТ. Главным подтверждением данного вывода служит состояние образцов с диспергированными УНТ через 20 суток после их приготовления (рис. 6). Отметим, что и через 40 суток картина осталась прежней, а значит, образцы на основе P407 демонстрируют хорошую диспергируемость и замечательную стабильность.

Полоксамины как диспергаторы наноматериалов для масляных сред

Для диспергирования углеродных нанотрубок Таунит в целях их последующего добавления в

масляные среды нами был использован дипроксамин-157 (DPA-157) – полоксамин с обратной последовательностью звеньев (рис. 1д). Наружные концы его четырех цепей состоят из полиоксипропилена и являются гидрофобными [35–38]. DPA-157 привлек наше внимание тем, что он хорошо смешивается с маслами, нефтью, спиртом, ароматическими углеводородами и активно используется в нефтяной промышленности как неионогенный ПАВ, являющийся деэмульгатором и ингибитором парафиноотложений. С помощью DPA-157 мы уже диспергировали УНТ, добиваясь изменения вязкости композиционного котельного топлива [39–41]. На тот момент решающим обстоятельством для выбора DPA-157 в качестве диспергатора стал факт, что он уже применялся для улучшения свойств нефтепродуктов. Однако механизм диспергирования и стабильность полученных дисперсий не были исследованы.

В настоящей работе нами были изучены спектры ЯМР чистого DPA-157 и почти идентичные им спектры суспензий с УНТ (рис. 7), а также изучены процессы диффузионного затухания сигналов ЯМР.

Диспергирование УНТ с помощью дипроксамина DPA-157 характеризуется значительными отличиями. В DPA-157 наблюдается только один тип движения полимера, который мы отнесли к медленным движениям. Коэффициент диффузии исследованного полоксамина $D_{\text{DPA}} = 0.176 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ в 20 раз меньше, чем у P407. По своим свойствам DPA-157 больше похож на гель. При наличии УНТ сильного взаимодействия DPA-157 – поверхность УНТ не наблюдается, все макромолекулы дипроксамина практически идентичны. Даже если гидрофобные блоки ППО все же адсорбируются на поверхность разьединенных с помощью ультразвука углеродных нанотрубок одной из своих четырех цепей, это взаимодействие не может быть прочным, поскольку легко может быть нарушено из-за тепловых колебаний еще трех имеющихся у молекулы цепей. Тем не менее, УНТ достаточно хорошо диспергируются в DPA-157 (рис. 6). Углеродные нанотрубки, окруженные молекулами DPA-157, удерживаются в растворе за счет другого механизма, скорее всего связанного с перепутыванием цепей молекул DPA-157.

Судя по химическому строению и молекулярной массе, длина молекулы DPA-157 должна быть сопоставима с длиной полоксамера P184 и может быть примерно равной 10–12 нм [35]. Расчеты показывают, что в DPA-157 центры молекул находятся на расстоянии 2 нм, но каждая из ее четырех цепей простирается ориентировочно на 5 нм, проникая в зону действия еще нескольких молекул. Фактически цепи молекул DPA-157, имеющие достаточно сложную “крабовидную” про-

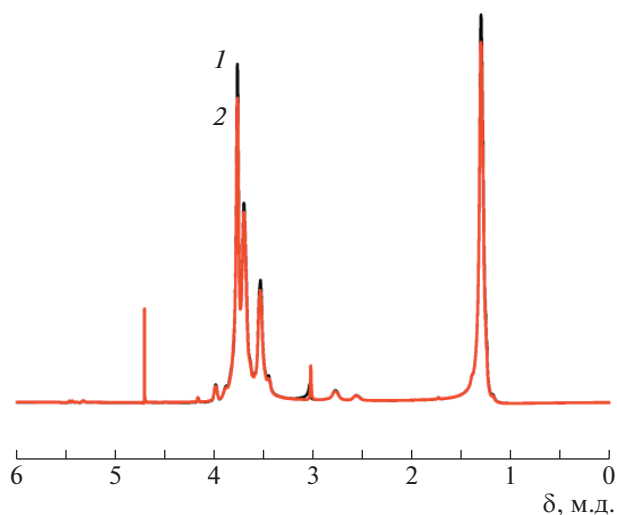


Рис. 7. ЯМР-спектры DPA-157 (1) и DPA-157 с добавлением УНТ (2).

странственную конфигурацию, могут образовывать клешнеобразные структуры, приводящие к сцеплению молекул. В связи с этим седimentация УНТ, которая характерна для всех суспензий, занимает достаточно много времени. Опыт показывает, что тонкий прозрачный слой чистого DPA-157 в суспензии УНТ появился через 1 сутки после диспергирования (рис. 6). Тем не менее, даже через 10 дней суспензия выглядела почти так же, имея черную окраску, свидетельствующую о наличии взвешенных в жидкости УНТ. Таким образом, наши результаты указывают на то, что для создания маслорастворимых дисперсий УНТ можно использовать чистые жидкие полоксамины с обратной последовательностью звеньев, в частности дипроксамин DPA-157, причем оптимальным является их применение в первые несколько суток после приготовления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены возможности диспергирования наноматериалов с помощью блок-сополимеров: водорастворимого полоксамера P407 и маслорастворимого полоксамина (дипроксамин DPA-157). Исследование водных растворов полоксамера методом ЯМР позволило показать наличие взаимодействия молекул с поверхностью многостенных углеродных нанотрубок. При добавлении углеродных нанотрубок адсорбция молекул полоксамеров P407 на их поверхность оказывается более предпочтительной, чем их существование в составе мицелл. Из-за адсорбции части молекул полоксамеров P407 на поверхность УНТ меняется кажущаяся концентрация раствора и соответственно число мицелл. Следствием адсорбции молекул на углеродной

поверхности является хорошая диспергируемость УНТ с помощью полоксамеров P407 в водной среде. Также следует отметить стабильность полученных дисперсий.

Для диспергирования УНТ Таунит в целях последующего добавления к масляной среде применяли дипроксамин-157 (DPA-157). Подобный вариант диспергирования УНТ уже использовали ранее при изучении их воздействия на котельное топливо. Однако механизм диспергирования и стабильность полученных дисперсий не были исследованы. Результаты ЯМР показали, что при наличии УНТ сильного взаимодействия DPA-157—поверхность нанотрубок не наблюдается. Структура полоксаминов DPA-157 такова, что возникающие адсорбционные процессы с участием одного из блоков ППО не могут быть длительными. Они быстро нарушаются из-за тепловых колебаний еще трех имеющихся у молекулы цепей. Тем не менее, УНТ достаточно хорошо диспергируются в дипроксамине DPA-157 за счет другого механизма, связанного с взаимным проникновением и перепутыванием цепей “крабовидных” молекул полоксамина DPA-157. Фактически цепи молекул полоксамина DPA-157, имеющие достаточно сложную пространственную конфигурацию, могут образовывать клешнеобразные структуры, приводящие к сцеплению молекул. В связи с этим седиментация УНТ, которая характерна для всех суспензий, занимает достаточно много времени. Таким образом, наши результаты свидетельствуют о том, что для создания маслорастворимых дисперсий УНТ можно использовать чистые жидкие полоксамины с обратной последовательностью звеньев, применяя их в первые несколько суток после приготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета” (Э.Р. Зверева, Ю.В. Бахтиярова), Казанского государственного энергетического университета (О.С. Зуева, Э.Р. Зверева, Я.С. Янушевская), а также в рамках государственного задания Федерального исследовательского центра Казанского научного центра Российской академии наук (А.О. Макарова, А.Н. Туранов).

При проведении экспериментов было использовано оборудование Коллективного спектроскопического центра физико-химических исследований строения, свойств и состава веществ и материалов Федерального исследовательского центра Казанского научного центра Российской академии наук. Измерения температурной зависимости коэффициента ЯМР-самодиффузии полоксамера P407 были проведены Б.З. Идиятуллин.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Voge C.M., Johns J., Raghavan M., Morris M.D., Stegemann J.P.* // J. Biomed. Mater. Res. A. 2013. V. 101. P. 231.
2. *Shin S.R., Jung S.M., Zalabany M., Kim K., Zorlutuna P., Kim S.B., Nikkhah M., Khabiri M., Azize M., Kong J., Wan K.T., Palacios T., Dokmeci M.R., Bae H., Tang X.S., Khademhosseini A.* // ACS Nano. 2013. V. 7. P. 2369.
3. *Mesgar A.S.-M., Mohammadi Z., Khosrovan S.* // Trans. Phenom. Nano Micro Scales. 2018. V. 6. № 1. P. 72.
4. *Зуева О.С., Губайдуллин А.Т., Макарова А.О., Богданова Л.Р., Захарова Л.Я., Зуев Ю.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 3. С. 581.
5. *Богданова Л.Р., Макарова А.О., Зуева О.С., Захарова Л.Я., Зуев Ю.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2020. № 3. С. 590.
6. *Markov V., Kamaltdinov V., Zherdev A., Furman V., Sa B., Neverov V.* // Energies. 2019. V. 12. P. 4345.
7. *Shaafi T., Sairam K., Gopinath A., Kumaresan G., Velra R.* // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 49. P. 563.
8. *Makarova A., Zvereva E., Mongush Y., Zueva O.* // E3S Web of Conferences. 2020. V. 157. P. 02015.
9. *Heydari-Maleney K., Taghizadeh-Alisaraei A., Ghobadian B., Abbaszadeh-Mayvana A.* // Fuel. 2017. V. 196. P. 110.
10. *El-Seesy A.I., Hassan H.* // Renewable Energy. 2019. V. 132. P. 558.
11. *Са Бовэнь, Марков В.А., Лю Ин, Камалтдинов В.Г., Цяо Вэньпей* // Изв. вузов. Машиностроение. 2021. № 9. С. 48.
12. *Gerasimova A., Dyachkova T., Memetov N., Chapakov N., Melezhih A., Smirnova A., Usol'tseva N.* // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2022. V. 30. № 1. P. 191.
13. *Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Рахматуллина А.П., Галяметдинов Ю.Г.* // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. № 11. С. 1489.
14. *Гатауллин А.Р., Богданова С.А., Галяметдинов Ю.Г.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2021. Т. 64. № 3. С. 46.
15. *Wenseleers W., Vlasov I.I., Goovaerts E., Obratsova E.D., Lobach A.S., Bouwen A.* // Adv. Funct. Materials. 2004. V. 14. P. 1105.
16. *Makarova A.O., Bogdanova L.R., Zueva O.S.* // Solid State Phenomena. 2020. V. 299. P. 299.
17. *Arutyunyan N., Baklashev D., Obratsova E.* // Eur. Phys. J. B. 2010. V. 75. P. 163.
18. *Huang Y.Y., Terentjev E.M.* // Polymers. 2012. V. 4. P. 275.
19. *Frise A.E., Pagès G., Shtein M., Pri Bar I., Regev O., Furó I.* // J. Phys. Chem. B. 2012. V. 116. № 9. P. 2635.
20. *Fernandes R.M.F., Dai J., Regev O., Marques E.F., Furó I.* // Langmuir. 2018. V. 34. P. 13672.
21. *Kato H., Nakamura A., Horie M.* // RSC Adv. 2014. V. 4. № 5. P. 2129.
22. *Wu G., Chu B., Schneider D.K.* // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. № 14. P. 5094.
23. *Mortensen K.* // J. Phys., Condens. Matter. 1996. V. 8. P. 103.

24. *Rassing J., Attwood D.* // Int. J. Pharmacy. 1983. V. 13. P. 47.
25. *Zueva O.S., Zvereva E.R., Makarova A.O., Kurbanov Kh.R., Salnikov V.V., Turanov A.N., Zuev Y.F.* // J. Mol. Liq. 2022. V. 359. P. 119267.
26. *Bodratti A.M., Alexandridis P.* // J. Funct. Biomater. 2018. V. 9. P. 11.
27. *Lin Y., Alexandridis P.* // J. Phys. Chem. B 2002. V. 106. P. 10834.
28. *Irwin J.J., Beezer A.E., Mitchell J.C., Bucktoft C., Chowdhry B.Z., Ehlgand D., Crowther N.J.* // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 2034.
29. *Alexandridis P., Holzwarth J.F., Hatton T.A.* // Macromolecules. 1994. V. 27. P. 2414.
30. *Zueva O.S., Kusova A.M., Makarova A.O., Turanov A., Iskhakova A., Salnikov V.V., Zuev Y.F.* // Colloids Surf. A. 2020. V. 603. P. 125296.
31. *Зуева О.С., Макшакова О.Н., Идиятуллин Б.З., Файзуллин Д.Ф., Беневоленская Н.Н., Боровская А.О., Шарипова Э.А., Осин Ю.Н., Сальников В.В., Зув Ю.Ф.* // Изв. РАН. Сер. хим. 2016. № 5. С. 1208.
32. *Borovskaya A.O., Idiyatullin B.Z., Zueva O.S.* // J. Phys. Conf. Ser. 2016. V. 690. № 012030.
33. *Desai P.R., Jain N.J., Sharma R.K., Bahadur P.* // Colloids Surf. A. 2001. V. 178. P. 57.
34. *Zhang Y., Lam Y.M.* // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 306. P. 398.
35. *Moghimi S.M., Hunter A.C.* // Trends Biotechnol. 2000. V. 18. № 10. P. 412.
36. *Alvarez-Lorenzo C., Rey-Rico A., Sosnik A., Taboada P., Concheiro A.* // Front Biosci (Elite Ed). 2010. V. 2. P. 424.
37. *Almeida M., Magalhães M., Veiga F., Figueiras A.* // J. Polym. Res. 2018. V. 25. P. 31.
38. *Larrañeta E., Isasi J.R.* // Langmuir. 2013. V. 29. P. 1045.
39. *Zvereva E.R., Zueva O.S., Khabibullina R.V., Makarova A.O.* // J. Eng. Appl. Sci. 2016. V. 11. P. 2950.
40. *Zvereva E.R., Khabibullina R.V., Zueva O.S.* // Solid State Phenomena. 2017. V. 265. P. 374.
41. *Зверева Э.Р., Хабибуллина Р.В., Макарова А.О., Ахметвалиева Г.Р., Бурганова Ф.И., Ермолаев Д.В., Зуева О.С.* // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 1. С. 98.