

*В. Н. Дружинина\**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
ГАЗОФАЗНОГО АМИДИРОВАНИЯ  
МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Углеродные нанотрубки (УНТ) с момента их открытия Инжимой в 1991 г. стали объектом исследований во всем мире благодаря их уникальной структуре и целому ряду интересных свойств. Одно из перспективных направлений исследований УНТ связано с их применением в составе композиционных материалов. Наполнение полимеров малым количеством УНТ (менее 1% по массе) приводит к упрочнению, повышению термической стабильности, появлению электрической проводимости, радиопоглощающих свойств и т.д.

Без дополнительной модификации вследствие большой удельной поверхности (от 100 до 600 м<sup>2</sup>/г) УНТ склонны к образованию агломератов, т.е. к неравномерному распределению. Графеновая поверхность нанотрубки может взаимодействовать с полимерной матрицей лишь за счет довольно слабых сил Ван-дер-Ваальса, что мешает эффективному достижению полезных свойств полимерных композиционных материалов [2]. Наиболее действенной мерой для решения данной задачи является функционализация УНТ – их химическое превращение, ведущее к образованию активных функциональных групп на поверхности нанотрубки.

Как правило, поверхность углеродных нанотрубок окисляют в различных системах с целью «пришивки» кислородсодержащих функциональных групп (карбокисильных, карбонильных, гидроксильных, лактонных и т.д.). Самым распространенным способом окисления УНТ в настоящее время является обработка их кипячением в концентрированной азотной кислоте, либо в смесях на основе азотной и серной кислот [3, 4]. Наличие COOH-групп на поверхности УНТ после такой обработки способствует более равномерному диспергированию УНТ в полярных матрицах и повышению эффекта от их применения.

---

\* Работа представлена в отборочном туре программы У.М.Н.И.К. 2013 г. в рамках Восьмой научной студенческой конференции «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» ассоциации «Объединенный университет им. В. И. Вернадского» и выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ГГТУ» Т. П. Дьячковой.

Однако гораздо лучшие показатели в качестве модифицирующих добавок имеют УНТ, подвергшиеся после окисления вторичным химическим превращениям. В частности, возможно амидирование карбоксилированных УНТ.

Амидированные углеродные нанотрубки гораздо лучше, чем карбоксилированные, совместимы, в частности, с оксидными матрицами и наилучшим образом сказываются на механофизических свойствах композитов. Однако, как правило, привитие амидных групп к поверхности УНТ осуществляется по схеме, предполагающей обработку УНТ хлористым тиоилом, а затем различными аминами [5]. Этот способ применим в лабораторных условиях. Однако его реализация в более крупных масштабах весьма затруднительна ввиду многоступенчатости и использования высокотоксичных реагентов.

Целью настоящего исследования явилась разработка способа газофазного амидирования УНТ, допускающего реализацию в опытно-промышленном масштабе. В качестве исходных использованы окисленные кипячением в концентрированной азотной кислоте углеродные нанотрубки «Таунит-М» (производства «Нанотехцентр», г. Тамбов). По данным титриметрии, степень их функционализации COOH-группами составляла 0,6 ммоль/г. Карбоксилированные УНТ помещались в камеру лабораторного трубчатого реактора из кварцевого стекла. Реактор находился внутри вертикальной электропечи. Температура процесса в разных опытах составляла 160...300 °С и контролировалась с помощью прикрепленной к стенке реактора термопары. Перед началом процесса через реакционную камеру продувался аргон, при этом происходил прогрев печи. При достижении необходимой температуры начиналась подача аммиака. Время подачи NH<sub>3</sub> составляло 2...10 ч. По окончании процесса температуру в реакционной камере понижали, для удаления остаточного аммиака через нее продували аргон.

Происходящие при этом процессы упрощенно можно отразить следующей схемой:



В результате обработки УНТ в парах аммиака при 250 °С получены амидированные нанотрубки. Качественный состав поверхностных функциональных групп доказан с помощью ИК-спектров, на которых (рис. 1) отсутствует полоса поглощения, соответствующая наличию гидроксильной группы, но появляются пики, характерные для связей C-N (1286 и 1125 см<sup>-1</sup>) и N-H (1464 и 742 см<sup>-1</sup>).

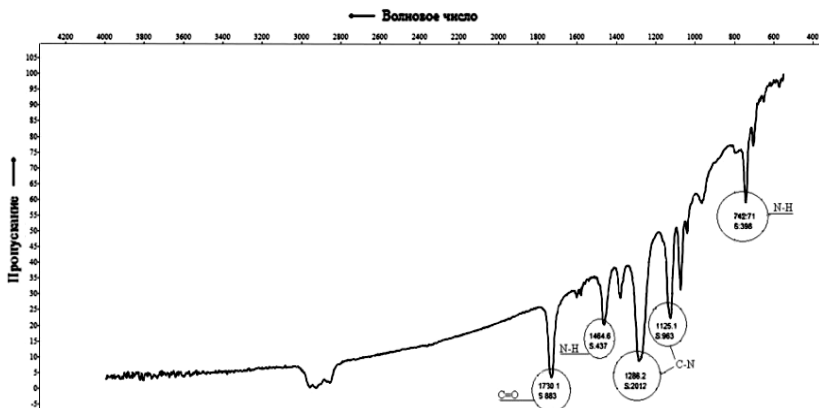


Рис. 1. ИК-спектр амидированного «Таунига-МД»

Как показали предварительные испытания, данный вид функционализированных нанотрубок обладает лучшей совместимостью с эпоксидными матрицами по сравнению с карбоксилированными УНТ. Его применение также более эффективно с позиций улучшения механо-физических и радиозэкранирующих свойств композиционных материалов.

Оценена степень превращения карбоксильных групп в солевые (аммонийные) (рис. 2) и амидные (рис. 3) в ходе процессов при температурах от 160 до 300 °С.

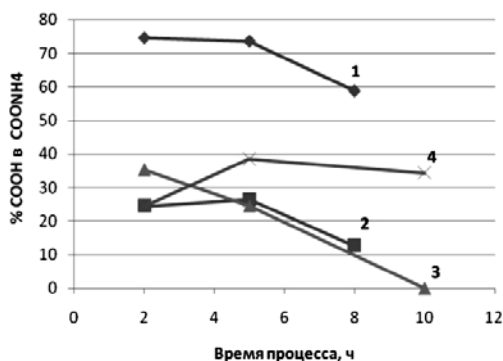
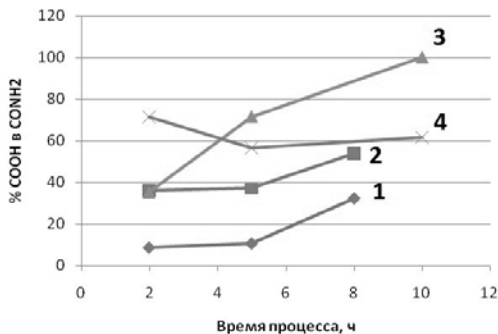


Рис. 2. Доля COOH-групп (%), превратившихся в COONH<sub>4</sub> при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°С):  
1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300



**Рис. 3.** Доля COOH-групп (%), превратившихся в CONH<sub>2</sub> при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°C): 1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300

Показано, что в ходе процесса степень превращения COOH-групп в COONH<sub>4</sub> в ходе процесса постепенно убывает ввиду их дальнейшего превращения в CONH<sub>2</sub>. Однако такая типичная картина наблюдается лишь в температурном интервале от 160 до 250 °C. Наиболее эффективно амидирование протекает при 250 °C. При этой температуре в течение 10 часов до 100% карбоксильных групп превращается в амидные. При более высокой температуре (300 °C), очевидно, наблюдается смещение химического равновесия в сторону исходных продуктов, что может быть обусловлено экзотермичностью протекающих реакций.

Таким образом, в ходе проведенных исследований найден оптимальный режим газофазного амидирования, позволяющий добиться наиболее полного превращения карбоксильных групп в амидные. В этих условиях предполагается проводить данный процесс и в промышленном масштабе. Однако, для окончательных расчетов необходимо проведение дополнительных исследований с целью уточнения механизмов протекающих реакций, определения величин их тепловых эффектов и влияния морфологии и степени предварительной функционализации углеродных наноматериалов на указанные выше закономерности.

### Список литературы

1. *Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid* / I. D. Rosca, F. Watari, M. Uo, T. Akasaka // Carbon. – 2005. – V. 43. – P. 3124 – 3131.

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопроductов»  
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*