

*К. Д. Богаева, А. К. Сухоруков\**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЗОНИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

Модифицированные углеродные нанотрубки (УНТ), на поверхности которых имеются функциональные группы, обладают высоким сродством к полимерным матрицам и обладают повышенной диспергируемостью в них. Применение функционализированных УНТ в составе полимерных композиционных материалов является эффективным и экономически выгодным, поскольку позволяет значительно снизить расходные нормы.

В литературе описано множество способов пришивки к поверхности УНТ необходимых функциональных групп. Однако, как правило, при их реализации требуется применение токсичных дорогостоящих реактивов. В условиях же растущего спроса на функционализированные формы необходима разработка способов модифицирования УНТ, допускающих масштабирование до промышленного производства.

В настоящей работе исследован процесс озонирования исходных и предварительно очищенных от примесей металлоксидного катализатора УНТ «Таунит-МД» (производства «Нанотехцентр», г. Тамбов). Проведено две серии опытов. В первой из них осуществлялась обработка УНТ смесью озона с неосушенным воздухом в лабораторной установке, состоящей из компрессора воздуха, озонатора, реакционной колбы с УНТ и блока утилизации непрореагировавшего озона. Во второй серии подаваемый в озонатор воздух предварительно осушивался для увеличения концентрации озона в окисляющей смеси. Затем в озонно-воздушную смесь подавался активирующий реагент (безводная азотная кислота или триоксид серы, образующийся при испарении олеума). Окисление этой смесью протекало в реакционном сосуде, после которого газовая смесь очищалась от паров активирующего реагента и непрореагировавшего озона.

Идентификацию поверхностных функциональных групп осуществляли методом ИК-спектроскопии (рис. 1). На поверхности озонированных различными способами УНТ имеются алкильные группы (пики при 1300...1400, 2850...3000 см<sup>-1</sup>). Они являются остатками углеводородного сырья, применяемого в CVD-синтезе углеродных нанотрубок.

---

\* Работа выполнена под руководством канд. техн. наук, доцента ФГБОУ ВПО «ТГТУ» Т. П. Дьячковой.

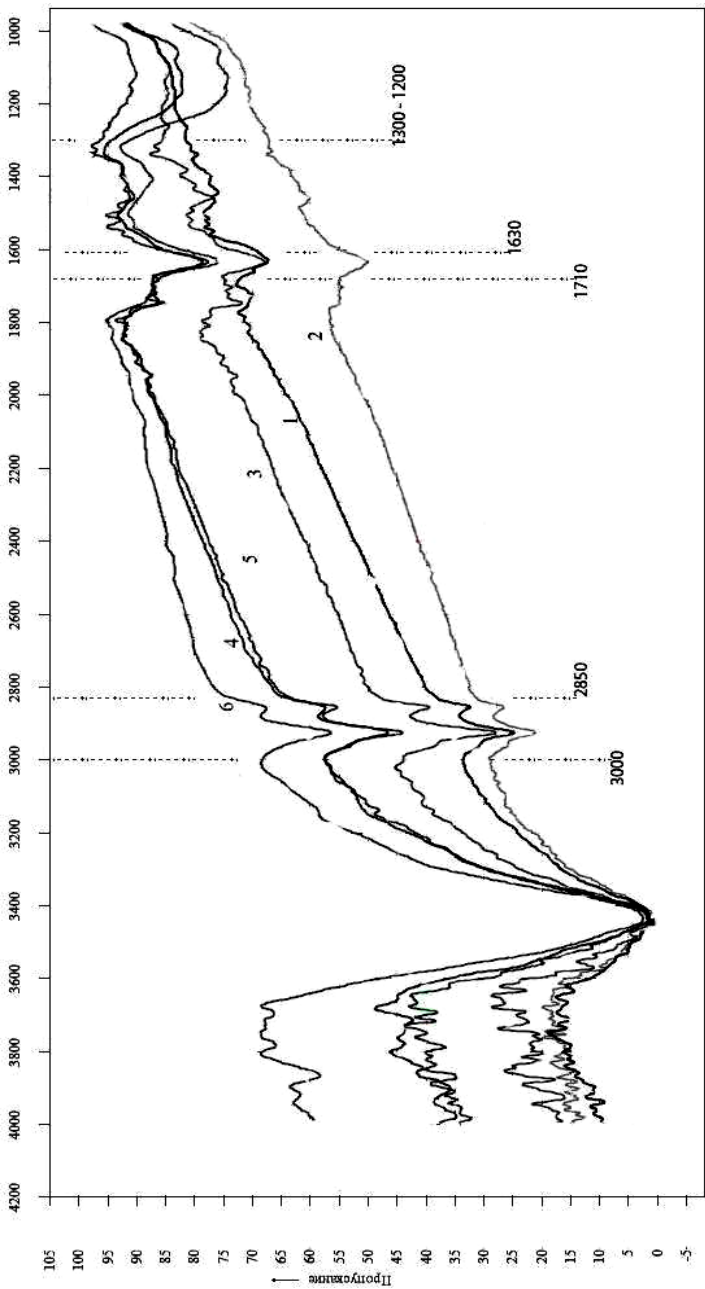
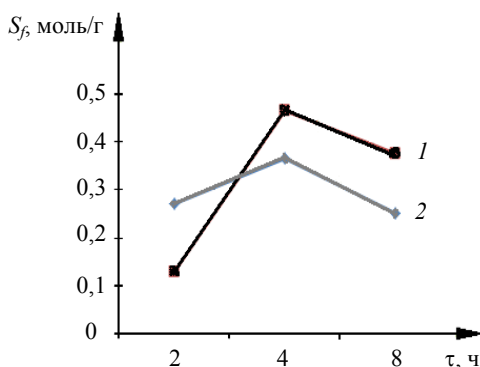


Рис. 1. ИК-спектры УНТ «Тауниг-МД», окисленных озонном в течение 2 (1, 4); 4 (2, 5) и 8 (3, 6) часов. Активатор озонирования – пары азотной кислоты (1, 2, 3), триоксид серы (4, 5, 6)

В результате окисления появляются гидроксильные ( $3440 \dots 3600 \text{ см}^{-1}$ ), карбонильные ( $1620 \dots 1680 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильные ( $1710 \dots 1780 \text{ см}^{-1}$ ) группы. Причем при использовании в качестве активатора процесса паров безводной азотной кислоты пики на ИК-спектрах, соответствующие карбоксильной группе, выражены сильнее. А при использовании в качестве активатора процесса триоксида серы на поверхности УНТ, очевидно, появляются группы состава  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$  ( $1100 \dots 1200 \text{ см}^{-1}$ ), причем их количество по мере увеличения продолжительности обработки становится больше.

При окислении УНТ озоном целесообразно предварительно очищать их от примесей металлоксидных катализаторов, поскольку  $\text{O}_3$  в первую очередь реагирует с металлами и оксидами переменной валентности, переводя их в оксиды с высшей степенью окисления, а только потом начинает окислять поверхность УНТ. Так, при неактивированном озонировании в течение четырех часов степень функционализации  $\text{COOH}$ -группами предварительно очищенных от катализатора углеродных нанотрубок составляла  $0,23 \text{ ммоль/г}$ , а для исходных –  $0,12 \text{ ммоль/г}$ .

Показано, что изменение степени функционализации УНТ «Таунит-МД» карбоксильными группами во времени в ходе окисления озоном при использовании различных активаторов процесса (рис. 2) проходит через максимум, соответствующий четырем часам.



**Рис. 2. Изменение степени функционализации неочищенных УНТ «Таунит-МД» карбоксильными группами ( $S_f$ ) во времени при окислении озоном, активированном: 1 – парами азотной кислоты; 2 – триоксидом серы**

Для объяснения наблюдаемого эффекта необходимо проводить расширенный эксперимент, поскольку при построении данной зависимости использовались неочищенные УНТ. Однако на основании полученной зависимости можно сделать вывод об оптимальном времени процесса.

При малом времени процесса (2 ч) степень функционализации поверхности УНТ  $\text{COOH}$ -группами выше при активировании озона триоксидом серы (рис. 2). Использование паров азотной кислоты в качестве активатора процесса окисления при более длительном времени процесса (4 и 8 ч) способствует появлению на поверхности УНТ большего количества карбоксильных групп, чем при использовании триоксида серы. Это подтверждает вывод, сделанный ранее на основании ИК-спектров.

По данным диаграммы (рис. 3) выводы о целесообразности предварительной очистки УНТ от примесей катализатора справедливы и при активированном озонировании.

На основании проведенных исследований показано, что использование добавок паров азотной кислоты и триоксида серы к смеси озона с воздухом активирует процесс окисления, что выражается в увеличении степени функционализации поверхности УНТ карбоксильными группами и возможности эффективного протекания процесса при комнатной температуре.

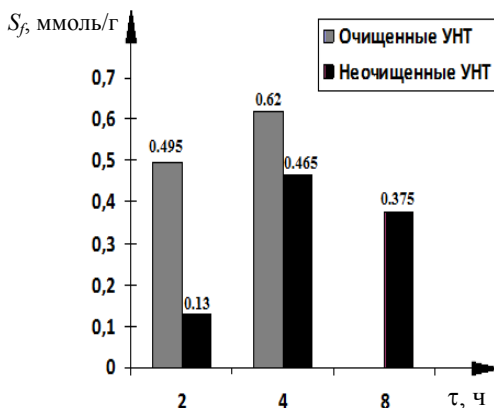


Рис. 3. Степень функционализации карбоксильными группами УНТ «Таунит-МД» ( $S_f$ , ммоль/г) окисленных смесью озона с осушенным воздухом. Активация парами азотной кислоты

Окисленные озоном углеродные нанотрубки обладают лучшей, по сравнению с исходными УНТ, диспергируемостью как в полярных, так и неполярных средах. В частности, показана эффективность их использования в качестве модифицирующей добавки к моторному маслу с целью улучшения его трибологических свойств.

*Работа выполнена на кафедре «Техника и технологии производства нанопродуктов» ФГБОУ ВПО «ТГТУ»*