

## **Маркетинговые перспективы использования углеродных нанотрубок, функционализированных в газовой фазе**

*Чапаксов Николай Андреевич*

*Тамбовский государственный технический университет  
магистрант*

### **Аннотация**

В статье показана перспективность использования углеродных нанотрубок (УНТ) в промышленности. Обоснованы недостатки УНТ и описаны способы улучшения их физико-механических свойств. Рассмотрены процессы газофазной функционализации в перекиси водорода и атмосфере аммиака. Показана перспективность коммерциализации функционализированных УНТ.

**Ключевые слова:** углеродные нанотрубки, функционализация, окисление, амидирование, модифицирование, маркетинг.

## **Marketing prospects for the use of carbon nanotubes functionalized in the gas phase**

*Chapaksov Nikolaj Andreevich*

*Tambov State Technical University  
undergraduate*

### **Abstract**

The article shows the prospects of using carbon nanotubes (CNTs) in industry. The shortcomings of CNTs are justified and the ways of improving their physico-mechanical properties are described. The processes of gas-phase functionalization in hydrogen peroxide and ammonia atmosphere are considered. The prospects of commercialization of functionalized CNTs are shown.

**Key words:** carbon nanotubes, functionalization, oxidation, amidation, modification, marketing.

Углеродные нанотрубки (УНТ), открытые Ииджимой в 1991 году, и по сей день благодаря своим уникальным электрическим, механическим, термическим, оптическим и др. свойствам являются объектом многочисленных исследований. Они представляют собой нанокристаллические углеродные кластеры, образованные свернутыми в трубку графеновыми слоями с открытыми или закрытыми концами. Диаметр однослойных трубок составляет от 0,4 до 4 нм, а многослойных – до 100 нм. В зависимости от используемого метода синтеза получают нанотрубки длиной до десятков и даже сотен микрометров.

На сегодняшний день в России отсутствует развитый коммерческий рынок наноматериалов, а проекты по применению их в производстве находятся на стадии научных исследований [1-3]. Это связано, в первую очередь, с тем, в России внимание наноразработкам стало уделяться примерно на 10 лет позже, чем в зарубежных странах, в результате чего наблюдается значительное отставание от ведущих стран в отрасли – США, Японии и ЕС. Несмотря на это в России с каждым годом растет производство наноматериалов, среди которых наиболее доступными являются углеродные наноматериалы (УНМ). В частности производственные мощности ООО «НаноТехЦентр» позволяют производить до 1000 кг УНМ в год. Однако, их востребованность в реальном секторе экономики относительно низка, что связано с высокой стоимостью материала и длительностью внедрения инноваций в промышленное производство, а также недостаточно эффективно функционирует система управления инновациями в nanoиндустрии [4, 5].

Использование углеродных нанотрубок в качестве модифицирующих добавок позволяет значительно улучшить такие характеристики полимерных материалов, как прочность, износостойкость, электропроводность, модуль упругости, ударную вязкость и др., что делает их перспективными для применения в качестве наполнителей композитных конструкционных материалов, компонентов микро- и наноустройств, фильтров, элементов батарей, модифицирующих добавок в строительные материалы, антистатических, экранирующих и поглощающих СВЧ- и радиоизлучение покрытий и оболочек и т.д. Однако модификация не всегда экономически оправдана ввиду высокой стоимости и расхода нанотрубок. Это связано с тем, что УНТ ввиду избыточной поверхностной энергии и из-за малого сродства к полимерным матрицам склонны к агломерации.

Для устранения описанных выше недостатков применяется функционализация УНТ, т.е. пришивка к их поверхности различных функциональных групп, что позволяет усилить взаимодействие нанотрубок с дисперсионной средой, в качестве которой могут выступать полимеры и растворители. После функционализации наблюдается более равномерное распределение УНТ в объеме модифицируемого материала, в результате чего для модификации требуется меньшее количество нанотрубок или улучшается эффект от их введения в материал, что позволяет существенно расширить область практического применения.

Иногда для достижения необходимого эффекта от модификации углеродными нанотрубками, наряду с наличием поверхностных функциональных групп, необходимо сохранение объемно-морфологических характеристик исходного материала или включений металлоксидного катализатора. Это имеет место, например, в композиционных материалах, способных к экранированию радио- и электромагнитных волн, в составе которых, кроме углеродных наноматериалов, применяются наночастицы металлов. В данном случае неприемлемо использования жидкофазного способа окисления. Наиболее целесообразно здесь использовать газофазный метод обработки УНТ, поскольку он позволяет сохранить не только полезные

характеристики исходных нанотрубок, но и в перспективе может быть использован для вторичных превращений предварительно окисленных УНТ [6].

Согласно [7] при температуре 100 - 160 °С наблюдается эффективное взаимодействие УНТ с парами перекиси водорода. После 5-часового окисления на ИК-спектрах полученных трубок фиксируются пики, характерные для гидроксильных ( $3450 \text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильных ( $1710 \text{ см}^{-1}$ ) групп. При увеличении времени обработки УНТ в этой системе (до 20 ч) интенсивность указанных пиков усиливается, что косвенно свидетельствует об увеличении степени функционализации.

Ниже представлена таблица 1 с данными полученными при анализе образцов полиуретана СКУ-8А, модифицированного УНТ функционализированными в парах перекиси водорода.

Таблица 1 - Значения величин действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости, тангенса диэлектрических потерь композитов, содержащих 3 масс.% УНТ, при частоте 10 ГГц [7]

№ образца	$\epsilon'$	$\epsilon''$	$\text{tg}\delta$	Коэффициент ослабления, дБ	Поверхностное сопротивление кОм/кв
СК/ исходные УНТ	13,80	18,59	1,34	12,93	1,2
СК/карбоксилированные УНТ (окисление в концентрированной азотной кислоте)	12	7,12	0,57	8,23	21
СК/УНТ, функционализированные в парах $\text{H}_2\text{O}_2$	41,38	44,56	1,07	18,68	0,7

Следует отметить, что уровень ослабления характерный для композитов модифицированных окисленными парами перекиси водорода УНТ с концентрацией 3 масс %, обычно достигается при концентрациях УНТ 9-15 масс. % [8].

Исходя из рассмотренного выше видно, что для применения в составе композитов, обладающих радиопоглощающими, радиоэкранирующими или электропроводящими свойствами, предпочтительно использование УНТ, окисленных в парах перекиси водорода. При реализации данного способа обработки отсутствуют отходы, требующие обезвреживания и утилизации, поэтому данный метод является экологически безопасным.

Еще одним не менее эффективным методом функционализации является газофазное амидирование. Амидные функциональные группы благодаря высокому химическому сродству к эпоксидным матрицам, при введении в композиты способствуют достижению лучших характеристик, чем карбоксилированные УНТ.

Высокотемпературная обработка УНТ в атмосфере аммиака, благодаря своей простоте, позволяет реализовать процесс в промышленных масштабах.

Амидированные УНТ, согласно [9], можно получить при температуре выше 200 °С. На ИК-спектрах амидированных УНТ появляются пики, характерные для С-N (1286 и 1125 см<sup>-1</sup>) связей.

В таблице 2 приведены характеристики исходного полимерного материала (ЭД-22 + УП-610) и композита на его основе, содержащего 0,48 % (масс.) амидированных УНТ «Таунит-М».

Таблица 2 - Технологические, термо- и физико-механические характеристики исходного полимерного материала (ЭД-22 + УП-610) и композита на его основе, содержащего 0.48% (масс.) амидированных УНТ «Таунит-М» [7]

Материал	Технологические свойства		Температура стеклования, °С	Физико-механические свойства при изгибе		
	Вязкость при температуре переработки 60°С, Па·с	Время гелеобразования при 120°С, мин		Предел прочности, МПа	Модуль упругости, МПа	Стрела прогиба, мм
Исходный полимер	0,40	34	149	140±15,4	2109	6,66
Композит	0,58	29	165	161±11,5	3058	9,51

Рассмотренные выше данные показывают, что после высокотемпературной обработки УНТ газообразным аммиаком наблюдается улучшение свойств модифицированных полимеров, что доказывает перспективность применения данного способа функционализации.

Функционализированные УНТ по сравнению с исходными обладают рядом преимуществ, а именно, тот же самый эффект достигается при использовании значительно меньшего количества нанотрубок (до 10 раз), при этом согласно проведенным расчетам стоимость нанотрубок обработанных в парах перекиси водорода по сравнению с исходными со 150 р/г увеличится до 416 р/г.

Опираясь на вышесказанное можно сделать вывод, что функционализированные углеродные нанотрубки являются весьма перспективными для масштабного применения, так как при значительном повышении эффективности происходит значительное снижение расходных норм материала. Кроме того, их производство не требует значительных затрат на освоение технологии, а полученный продукт будет пользоваться спросом на предприятиях авиационной, космической, автомобильной отраслей благодаря своим уникальным свойствам и относительно не высокой стоимостью.

**Библиографический список**

1. Кондаков, А.И. Модификация матрицы строительного композита функционализированными углеродными нанотрубками / А.И. Кондаков, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев, А.И. Попов, С.Ю. Горский // Нанотехнологии в строительстве. 2014. Т. 6, №4. С.31-44.
2. Толчков, Ю.Н. Модифицирование строительных материалов углеродными нанотрубками: актуальные направления разработки промышленных технологий / Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева, А.Г. Ткачев, А.И. Попов // Нанотехнологии в строительстве: научный Интернет-журнал. М.: ЦНТ «НаноСтроительство», 2012. № 6. С. 57-68.
3. Попов, А.И. Перспективы инновационного развития отрасли строительных материалов на основе использования наномодифицирующих добавок / А.И. Попов, Ю.Н. Толчков, З.А. Михалева // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10. Инновационная деятельность. 2013. №1 (8). С.107-111.
4. Романенко, А.В. По вопросу оперативного управления хозяйствующим субъектом реального сектора экономики / А.В. Романенко, А.И. Попов, В.Л. Пархоменко // Математическое моделирование в экономике, управлении, образовании: материалы Междунар. научн.-практ. конференции. Калуга, 2015. С. 127-131.
5. Попов, А.И. Инновационные процессы в nanoиндустрии на основе интеграции науки и образования / А.И. Попов, Т.С. Кузнецова, В.А. Батуров // Формирование организационно-экономических условий эффективного функционирования АПК: сборник научных статей Междунар. научн. конференции. Минск, 2015. С.344-348.
6. Акатенков, Р.В. Влияние структурной организации углеродных нанотрубок на радиоэкранирующие и электропроводящие свойства нанокомпозитов / Р.В. Акатенков, И.В. Аношкин, Т.П. Дьячкова и др. // Авиационные материалы и технологии. 2011. №1 (18). С. 35-42.
7. Дьячкова, Т.П. Физико-химические основы функционализации и модифицирования углеродных наноматериалов: дис. на соиск. учен. степ. доктора хим. наук (02.00.04) / Дьячкова Татьяна Петровна; Тамбов, 2016. 381 с. <https://miet.ru/dis/80871>
8. Carbon nanotube RF absorbing materials / Q. Huang, T.V. Holland, A.K. Mukherjee et al. // Proceedings of SRF 2009, Berlin, Germany THPP0036.
9. Дьячкова, Т.П. Газофазное амидирование углеродных нанотрубок / Т.П. Дьячкова, В.Н. Дружинина // Современные проблемы науки и образования. 2014. №6. <http://www.science-education.ru/120-15853>.
10. Горский, С.Ю. Исследование газофазного окисления окисления углеродных нанотрубок / С.Ю. Горский, Т.П. Дьячкова, А.Г. Ткачев, А.В. Шуклинов // НАУЧНОЕ ОБОЗРЕНИЕ. 2012. №6. С. 173-176.