

УДК 661.66

ГАЗОФАЗНОЕ АМИДИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Дьячкова Т.П., Дружинина В.Н.

ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов, Россия (392000, Тамбов, ул. Советская, 106), e-mail: nanotam@yandex.ru.

Исследованы кинетические закономерности взаимодействия окисленных углеродных нанотрубок (УНТ) с газообразным аммиаком в температурном интервале от 160 до 300°C. Исходные, окисленные и амидированные углеродные нанотрубки исследованы методами ИК-Фурье спектроскопии, термогравиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. Показано изменение характера поверхностных функциональных групп при обработке карбоксилированных углеродных нанотрубок газообразным аммиаком. Исследовано влияние окисления и газофазного амидирования на морфологию УНТ. Определены условия наиболее полного превращения карбоксильных поверхностных функциональных групп в амидные. Показана необходимость строгого соблюдения температурного режима. Рассчитано значение эффективной энергии активации процесса и сделано предположение о возможной лимитирующей стадии. Предложены возможные варианты осуществления газофазного амидирования углеродных нанотрубок на производстве. Разработанный метод отличается экономичностью и простотой масштабирования.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, окисление, амидирование, функциональные группы.

GAS-PHASE AMIDATION OF CARBON NANOTUBES

Dyachkova T.P., Druzhinina V.N.

Tambov State Technical University, Tambov, Russia (392000, Tambov, Sovetskaya street, 106), e-mail: nanotam@yandex.ru.

The kinetic regularities of interaction of oxidized carbon nanotubes (CNT) with gaseous ammonia in the temperature range from 160 to 300° C were studied. Raw, oxidized and amidated carbon nanotubes were investigated by FTIR spectroscopy, thermogravimetric analysis and transmission electron microscopy. The change of the nature of the surface functional groups by treating of carboxylated carbon nanotubes with gaseous ammonia was shown. The influence of gas-phase oxidation and amidation on the morphology of CNTs was studied. The conditions of most complete conversion of the carboxylic surface functional groups to amide have been defined. The necessity of strict observance of the temperature regime was shown. Value of an effective activation energy of process was counted. The possible limiting stage of process was offered. The possible embodiments of realization of the gas-phase amidation of carbon nanotubes in the workplace were offered. The developed method differs profitability and simplicity of scaling.

Keywords: carbon nanotubes, functionalization, oxidation, amidation, functional groups.

Одним из условий эффективного применения углеродных нанотрубок (УНТ) в составе современных конструкционных материалов является достижение их равномерного распределения в полимерных матрицах. Для этого применяются методы ультразвукового диспергирования, механической и механохимической обработки [8, 10]. Однако в наибольшей мере повышению сродства к полимерным матрицам способствует пришивка к поверхности УНТ различных функциональных групп. В частности, азотсодержащие группы – амидные и аминные – обеспечивают наилучшее взаимодействие углеродных нанотрубок с эпоксидными полимерами, нейлоном, полиамидами. Композиционные материалы, армированные функционализированными УНТ, показывают лучшую износостойкость, более высокую твердость, прочность и гибкость. Так, в [7] показано, что при использовании 1,5

масс.% NH_2 -функционализированных УНТ в составе эпоксидных композитов улучшается прочность на растяжении (на 51%), ударная вязкость (на 93%) и термическая стабильность. Причем эффект более заметен, чем в системе с применением карбоксилированных УНТ.

Производство эпоксикомпозитов является одной из крупнотоннажных отраслей органического синтеза. И есть все основания полагать, что спрос на амидированные формы углеродных нанотрубок, значительно улучшающих свойства таких полимеров, в ближайшее время будет расти.

Способы амидирования УНТ, описанные в литературе, как правило, основаны на вторичных превращениях предварительно окисленных (карбоксилированных) углеродных нанотрубок. Чаще всего карбоксильные группы переводят в хлорангидридные посредством реакции с хлористым тиоилом, а затем осуществляют реакции с различными аминами или диаминами [9].

Прямая реакция между карбоксилированными УНТ и аминами (диаминами) также возможна в присутствии карбодиимидов в качестве катализаторов процесса [11]. В [5] предлагают способ прямого газофазного амидирования в парах алкиламинов при пониженном давлении. В связи с трудностью превращения УНТ в амидированные формы, эффективными могут оказаться различные способы активации процессов. Так, в [4] предложено проводить взаимодействие УНТ с диаминами (1,6-гексаметилендиамином и 1,4-диаминобензолом) в СВЧ-поле.

Все указанные способы затруднительно осуществлять в массовом производстве из-за использования токсичных и/или дорогостоящих реагентов и затратных способов активации. В настоящей работе предложен способ газофазного амидирования, предполагающий обработку карбоксилированных УНТ газообразным аммиаком при повышенных температурах, который будет несложно масштабировать до опытного производства. Однако для реализации этого метода необходимо исследование основных закономерностей протекающих процессов и выявление оптимальных условий, при которых происходит наиболее полное превращение карбоксильных групп в амидные.

Объекты и методы исследования

В работе использованы полученные CVD-методом углеродные нанотрубки производства ООО «Нанотехцентр» (Тамбов) с торговым названием «Таунит-М», состоящие из 2-6 графеновых слоев, преимущественно цилиндрической формы с наружным диаметром 8-15 нм, диаметром внутреннего канала 4-8 нм, длиной около 2 мкм, удельной поверхностью 200-300 $\text{м}^2/\text{г}$.

Окисление углеродных нанотрубок для формирования на их поверхности карбоксильных групп осуществляли кипячением в концентрированной азотной кислоте в колбе с обратным

холодильником в течение 10 часов. Карбоксилированные углеродные нанотрубки отделяли от кислоты центрифугированием, затем промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата и высушивали в инертной атмосфере в вакуумном сушильном шкафу при 60°C.

Процесс газофазного амидирования проводился в цилиндрическом реакторе из кварцевого стекла, снабженном патрубками для подачи реагентов и отвода продуктов реакции, помещенном в вертикальную трубчатую электрическую печь. Перед началом процесса реактор продувался инертным газом (Ar) и осуществлялся прогрев до необходимой температуры, после чего заканчивали продувку аргоном и начинали подачу газообразного аммиака. По окончании процесса реактор снова продували инертным газом и охлаждали. Температура в разных экспериментальных сериях варьировала от 160 до 300°C, время подачи аммиака составляло от 2 до 10 часов.

Исходные, окисленные и амидированные углеродные нанотрубки исследовались методом ИК-Фурье-спектроскопии на приборе «Infracuum FT-801» в волновом диапазоне от 400 до 4000 см⁻¹.

Термогравиметрические исследования всех образцов проводились в динамическом режиме, на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter фирмы Netzsch. Во время измерений камеры термовесов и образца продувались аргоном. Температурная программа включала в себя выдержку при температуре 30°C в течении 10 минут, нагрев от 30 до 900°C со скоростью 10°C/мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15°C/мин.

Количественную оценку степени функционализации УНТ СООН-группами осуществляли титриметрически по методике, описанной в [6]. Степень функционализации использованной в работе партии карбоксилированных УНТ составляла 0,54 ммоль/г.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

ИК-спектры окисленных и амидированных УНТ в значительной мере отличаются друг от друга. Для образцов УНТ после обработки концентрированной азотной кислотой (рис. 1 а) фиксируются пики при 1627,8 см⁻¹, относящиеся к колебаниям С=О-связей в карбоксильной группе, при 2925 см⁻¹ – для С-Н-связей в алкилах, являющихся остатками углеводородного сырья, используемого при синтезе нанотрубок, и при 3445 см⁻¹, характеризующие наличие ОН-групп [1].

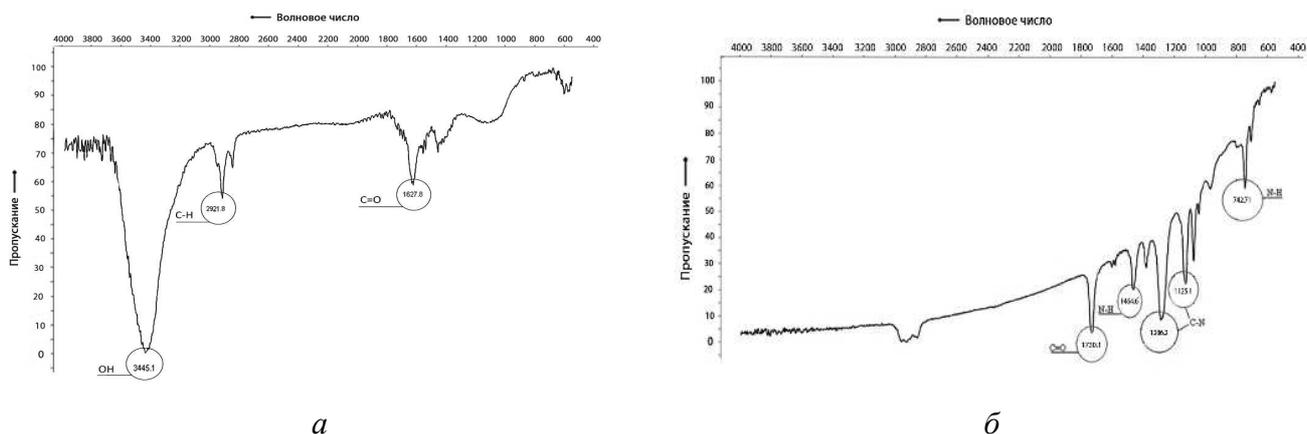


Рис. 1. ИК-спектры углеродных нанотрубок «Таунит-М» после 10-часового кипячения в концентрированной азотной кислоте (а) и последующей 10-часовой обработки газообразным аммиаком при 250°С (б)

После обработки окисленных УНТ газообразным аммиаком при повышенных температурах на ИК-спектрах (рис. 1 б) фиксируются полосы поглощения, характерные для связей С=О (1730 см⁻¹), С-N (1286 и 1125 см⁻¹) и N-H (1464 и 742 см⁻¹) [9].

Таким образом, можно судить об изменении состава поверхностных функциональных групп, а именно, о переходе карбоксильных групп в амидные. При взаимодействии карбоксилированных УНТ с газообразным аммиаком при повышенных температурах возможно взаимодействие по схеме, приведенной на рис. 2. Первоначально СООН-группы образуют с аммиаком промежуточные соединения типа аммонийных солей (или цвиттер-ионов), которые при повышенных температурах отщепляют воду, преобразуясь в амидные группы.

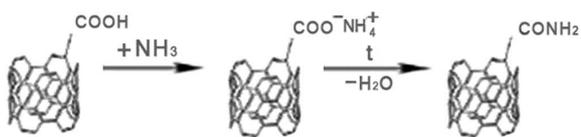


Рис. 2. Схема взаимодействия карбоксилированных углеродных нанотрубок с газообразным аммиаком при повышенных температурах

Об изменении химического состава поверхности углеродных нанотрубок свидетельствуют и данные термогравиметрического анализа исходных, окисленных и обработанных газообразным аммиаком образцов (рис. 3). Несинхронное расположение участков падения массы на ТГ-кривых карбоксилированных и амидированных УНТ указывает на различный характер отщепляющихся функциональных групп. При этом наименее термостабильны УНТ, подвергнутые окислению в HNO₃ (кривая 2 на рис. 3). Амидированные УНТ (кривые 3-5 на рис. 3) менее стабильны, чем исходные (кривая 1 рис. 3), но более стабильны, чем окисленные. Причем температура обработки УНТ в NH₃ оказывает влияние на ход ТГ-кривых образцов. После процессов, проведенных при 160 и

250°C, термогравимграммы образцов располагаются практически параллельно друг другу (кривые 3 и 4 рис. 3). После обработки аммиаком при 300°C начальный участок ТГ-кривой совпадает с таковым для образца, амидированного при 250°C, но затем отмечается более быстрое падение массы образца (кривая 5 рис. 3), сходное с изменением массы карбоксилированных УНТ.

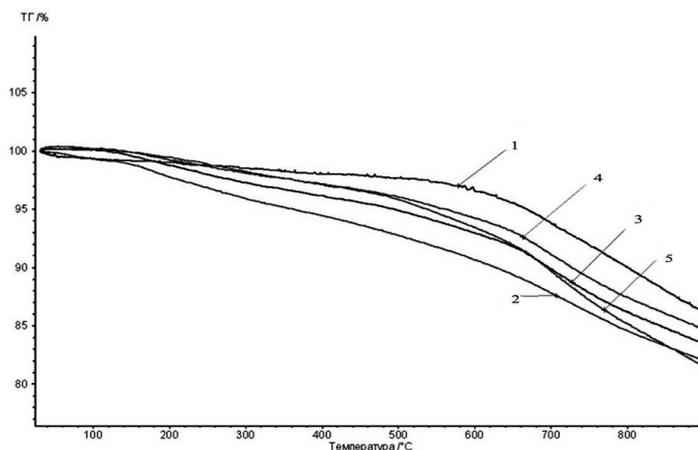
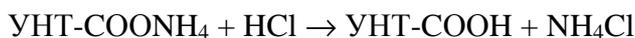


Рис. 3. ТГ-кривые исходных (1), окисленных концентрированной азотной кислотой (2) и обработанных после окисления газообразным аммиаком в течение 10 часов при 160 (3), 250 (4) и 300°C (5) углеродных нанотрубок «Таунит-М»

Количественная оценка каждого типа присутствующих на поверхности УНТ функциональных групп – не вступивших в реакцию карбоксильных (COOH); аммонийных ($\text{COO}^- \text{NH}_4^+$) и амидных (CONH_2) – осуществлялась титриметрически. Применение титриметрии в данном случае возможно благодаря тому, что при промывке обработанных в аммиаке УНТ разбавленной соляной кислотой происходит реакция обратного превращения аммонийных групп в карбоксильные по схеме:



Амидные группы при этом остаются неизменными. В то же время количество COOH-групп определяется достаточно легко по [6]. Таким образом, были оценены количества карбоксильных групп (ммоль/г) на поверхности окисленных и подвергнутых обработке аммиаком УНТ и рассчитаны доли COOH-групп, превратившихся в аммонийные и амидные (в % от общего количества исходных групп).

На рис. 4 показано, что в ходе процесса степень превращения COOH-групп в COONH₄ в температурном интервале от 160 до 250°C постепенно убывает ввиду их дальнейшего превращения в CONH₂. При 250°C снижение этого параметра происходит во времени равномерно (кривая 3 рис. 4), а при 160 и 200°C убывающая линия состоит из двух участков: от 2 до 5 и от 5 до 8 часов (кривые 1 и 2 рис. 4). На втором из них снижение выражено в большей мере. Аналогичная зависимость для процесса амидирования окисленных УНТ при

300°C имеет иной характер: доля превращения в COOH-групп в COONH₄ на временном промежутке от 2 до 5 часов растет, а затем остается практически неизменной (кривая 4 рис. 4).

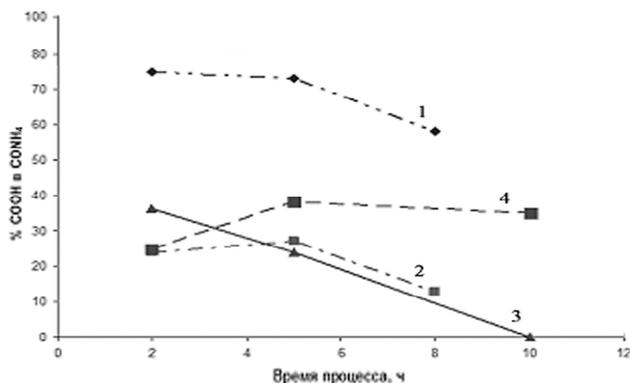


Рис. 4. Доля COOH-групп (%), превратившихся в COONH₄-форму при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°C): 1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300

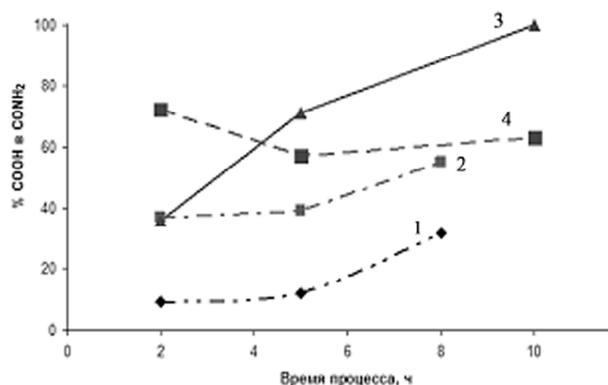


Рис. 5. Доля COOH-групп (%), превратившихся в CONH₂ при обработке карбоксилированных УНТ аммиаком при температуре (°C): 1 – 160; 2 – 200; 3 – 250; 4 – 300

Превращение по второй стадии (собственно амидирование) в температурном интервале 160...250°C в CONH₂ с течением времени процесса становится все более полным (рис. 5). Глубина превращения с ростом температуры увеличивается. 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), доля COOH-групп, превратившихся в COONH₂, в ходе процесса снижается, а доля аммонийных групп увеличивается. Это можно связать с обратимостью процесса и смещением химического равновесия в сторону исходных продуктов при повышении температуры, что часто обусловлено экзотермичностью протекающей реакции. Однако это предположение требует дополнительного теоретического и экспериментального подтверждения.

Также по данным [2], при 350°C начинается декарбоксилирование УНТ, и снижение количества COOH-групп может быть вызвано не амидированием, а отщеплением COOH-групп. Начальная температура такого процесса в силу морфологических особенностей УНТ может быть сдвинута в сторону более низких значений. Т.е. при 300°C, вполне возможно, происходит декарбоксилирование окисленных УНТ вместо амидирования. В связи с этим повышать температуру процесса выше оптимальных значений нецелесообразно. Поддержание температурного режима амидирования и соблюдения равномерности температуры в объеме материала также необходимо во избежание возникновения участков

локального перегрева для сохранения целостности поверхностных слоев углеродных нанотрубок и предотвращения общей деструкции материала.

В связи с наличием опосредованных сведений о скорости превращения COOH-групп в CONH₂-группы была предпринята попытка оценки величины эффективной энергии активации линеаризацией данных при различных температурах, в координатах уравнения Аррениуса. Ее значение составило $\approx 39,6$ кДж/моль. Согласно [3], значения энергии активации меньше 40 кДж/моль характеризуют гетерогенные реакции, протекающие в области диффузионного контроля. Следовательно, повышению скорости и глубины превращения карбоксильных групп в амидные будет способствовать снятие диффузионных ограничений путем интенсификации перемешивания УНТ с аммиаком. Это возможно, например, при организации процесса в аппарате с кипящим (псевдооживленным) слоем углеродных нанотрубок, где в качестве псевдооживляющего газа используется газ-реагент или его смесь с инертным газом.

Выводы

1. Предложен метод газофазного амидирования, предполагающий обработку предварительно окисленных углеродных нанотрубок газообразным аммиаком при повышенных температурах.

2. Методами ИК-спектроскопии и ТГ-анализа показано изменение химического состава поверхностных функциональных групп после обработки окисленных УНТ аммиаком.

3. Исследовано влияние температуры и продолжительности обработки карбоксилированных углеродных нанотрубок газообразным аммиаком на долю превращения COOH-групп в аммонийные и амидные. Определены оптимальные условия, при которых наблюдается наиболее полное превращение карбоксильных групп в амидные, но не происходит деструктивного разрушения поверхности нанотрубок.

4. Полученные кинетические данные позволяют сделать предположение о сложности протекающих превращений, их обратимости и о возможных различиях в знаке и величине теплового эффекта различных стадий процесса. Показана целесообразность строгого соблюдения температурного режима и реализации процесса в аппарате с подвижным слоем углеродных нанотрубок.

Работа выполнена в рамках субсидий на государственную поддержку кооперации российских высших учебных заведений, государственных научных учреждений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства, утвержденных постановлением Правительства РФ от 9.04. 2010 г. № 218 (Договор 02.G25.31.0123 от 14.08.2014).

Список литературы

1. Гордон Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник) / Р. Гордон, А. Форд // – М.: Мир, 1976. – 541 с.
2. Дьячкова Т.П. Модифицирование многослойных углеродных нанотрубок полианилином и исследование свойств полученных материалов / Т.П. Дьячкова, Е.Ю. Филатова, С.Ю. Горский, А.В. Шуклинов, А.Г. Ткачев, С.В. Мищенко // Композиты и наноструктуры. – 2013. – №1. – С. 5-18.
3. Карапетянц М.Х. Введение в общую химию / М.Х. Карапетянц, В.С. Лучинский, В.С. Мاستрюков, Н.Е. Хомутов // – М.: Высшая школа, 1986. – 256 с.
4. Amiri A. One-pot, efficient functionalization of multi-walled carbon nanotubes with diamines by microwave method / A. Amiri, M. Maghrebi, M. Baniadam, S.Z. Heris // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257. – P. 10261–10266.
5. Basiuk E. V. Interaction of oxidized single-walled carbon nanotubes with vaporous aliphatic amines / E.V. Basiuk, V.A. Basiuk, J.-G. Banuelos, J.-M. Saniger-Blesa, V.A. Pokrovskiy, T.Y. Gromovoy, A.V. Mischanchuk, B.G. Mischanchuk // J. Phys. Chem. B. – 2002. – V. 10. – P. 1588-1597.
6. Boehm H.P. Chemical identification of surface groups / H.P. Boehm // Advances in catalysis and related subjects. – 1996. № 16. – P. 179-274.
7. Chen X. Mechanical and thermal properties of epoxy nanocomposites reinforced with amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes / X. Chen, J. Wang, M. Lin, W. Zhong, T. Feng, X. Chen, J. Chen, F. Xue // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Vol. 492. - P. 236–242.
8. Jia Z. Production of short multiwalled carbon nanotubes / Z. Jia, Z. Wang, J. Liang, B. Wei, D. Wu // Carbon. – 1999. – Vol. 37. – P. 903–906.
9. Hung N.T. Functionalization and Solubilization of Thin Multiwalled Carbon Nanotubes / N.T. Hung, I.V. Anoshkin, A.P. Dementjev, D.V. Katorov, E.G. Rakov // Inorganic Materials. – 2008. – V. 44, № 3. - P. 219–223.
10. Smrutisikha B. Dispersion and reinforcing mechanism of carbon nanotubes in epoxy nanocomposites / B. Smrutisikha // Bull. Mater. Sci. – 2010. – Vol. 33, № 1. - P. 27–31.
11. Sun Y.P. Soluble dendron-functionalized carbon nanotubes: preparation, characterization, and properties / Y.P. Sun, W. Huang, Y. Lin, K. Fu, A. Kitaygorodskiy, L.A. Riddle // Chem. Mater. – 2001. – V.13. – P. 2864–2869.

Рецензенты:

Гатапова Н.Ц., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технологические процессы и аппараты» ФГБОУ ВПО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов;

Нагорнов С.А., д.т.н., профессор, зам. директора по научной работе ГНУ ВИИТИН, Тамбов.