



(51) МПК  
*C01B 32/174* (2017.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2016149198, 14.12.2016

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 14.12.2016

Дата регистрации:  
 06.12.2017

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 14.12.2016

(45) Опубликовано: 06.12.2017 Бюл. № 34

Адрес для переписки:

143026, Москва, территория инновационного  
 центра "Сколково", 4, оф. 402.1, ООО "ЦИС  
 "Сколково"

(72) Автор(ы):

Крестинин Анатолий Васильевич (RU),  
 Марченко Александр Петрович (RU),  
 Радугин Александр Владимирович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Общество с ограниченной ответственностью  
 "Углерод Чг" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете  
 о поиске: US 2001/0031900 A1, 18.10.2001. RU  
 2531172 C2, 20.10.2014. US 2002/0046872 A1,  
 25.04.2002. WO 2005/028174 A2, 31.03.2005.  
 WO 2011/163129 A2, 29.12.2011.  
 В.Н.ХАБАШЕСКУ. Ковалентная  
 функционализация углеродных  
 нанотрубок: синтез, свойства и применение  
 фторированных производных, Успехи  
 химии, 2011, т. 80, no. 8, с. 739-760. ПОЗИН  
 М.Е. (см. прод.)

(54) Способ получения модифицированных углеродных нанотрубок

(57) Реферат:

Изобретение относится к нанотехнологии и может быть использовано при изготовлении композиционных материалов на основе эпоксидных смол, клеевых составов, получении суперконденсаторов. Раствор, содержащий водорастворимую эпоксидную смолу ДЭГ-1, ТЭГ-1 или ЭГ-10 и воду, с добавкой фторированных углеродных нанотрубок, концентрация которых составляет 1-2 мг/г, подвергают ультразвуковой обработке. Обработанный раствор фильтруют. После

промывки водой отфильтрованных модифицированных углеродных нанотрубок до исчезновения окраски в фильтрате водный раствор подвергают ультразвуковой обработке и фильтруют. После промывки ацетоном модифицированные углеродные нанотрубки сушат. Снижаются энергозатраты, сокращается время получения модифицированных углеродных нанотрубок при их высоком выходе. 2 з.п. ф-лы, 1 табл.

(56) (продолжение):

Терминологический справочник по неорганической химии, Санкт-Петербург, Химия, 1996, с. 72.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 637 687**<sup>(13)</sup> **C1**

(51) Int. Cl.  
*C01B 32/174* (2017.01)  
*B82B 3/00* (2006.01)  
*B82Y 30/00* (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2016149198, 14.12.2016**

(24) Effective date for property rights:  
**14.12.2016**

Registration date:  
**06.12.2017**

Priority:  
(22) Date of filing: **14.12.2016**

(45) Date of publication: **06.12.2017** Bull. № 34

Mail address:  
**143026, Moskva, territoriya innovatsionnogo tsentra  
"Skolkovo", 4, of. 402.1, OOO "TSIS "Skolkovo"**

(72) Inventor(s):  
**Krestinin Anatolij Vasilevich (RU),  
Marchenko Aleksandr Petrovich (RU),  
Radugin Aleksandr Vladimirovich (RU)**

(73) Proprietor(s):  
**Obshchestvo s ogranichennoj otvetstvennostyu  
"Uglerod Chg" (RU)**

(54) **METHOD FOR PRODUCING MODIFIED CARBON NANOTUBES**

(57) Abstract:

FIELD: nanotechnology.

SUBSTANCE: solution containing water-soluble epoxy resin DEG-1, TEG-1 or EG-10 and water, with addition of fluorinated carbon nanotubes, whose concentration is 1-2 mcg/g, is subjected to ultrasonic treatment. The treated solution is filtered. After washing the filtered modified carbon nanotubes with water until

the filtrate discolouration, the water solution is ultrasonically processed and filtered. After washing with acetone, the modified carbon nanotubes are dried.

EFFECT: reduced energy costs, reduced time of obtaining modified carbon nanotubes with their high yield.

3 cl, 1 tbl

**RU 2 637 687 C1**

**RU 2 637 687 C1**

Изобретение относится к способу получения модифицированных углеродных нанотрубок (УНТ), содержащих водорастворимые эпоксидные смолы алифатического ряда ДЭГ-1, ТЭГ-1 и эпоксидно-гидантоиновую смолу ЭГ-10, предназначенных для усиления механических свойств композиционных материалов на основе эпоксидных смол, модификации различных клеевых составов, для получения суперконденсаторов и др.

#### УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Известен способ получения дисперсий УНТ, включающий функционализацию углеродных нанотрубок карбоксильными и/или гидроксильными группами и последующую обработку функционализированных нанотрубок в органическом растворителе ультразвуком. При этом обработку в органическом растворителе ультразвуком ведут в присутствии продуктов реакции тетрабутилтитаната со стеариновой или олеиновой кислотой (RU 2531172 C2, опубл. 20.10.2014).

Недостатками известного способа получения дисперсий углеродных нанотрубок являются высокие энергозатраты и длительность получения дисперсии.

Кроме того, известен способ замещения фтора на фторированных углеродных нанотрубках (F-УНТ) путем химических реакций с различными реагентами, такими как амины, амиды, аминокислоты, аминспирты и др. (В.Н. Хабашеску, Ковалентная функционализация углеродных нанотрубок: синтез, свойства и применение фторированных производных, Обзор. Успехи химии 80 (8), 2011, с. 739-760, прототип).

Недостатками способа замещения фтора на фторированных углеродных нанотрубках являются высокие энергозатраты и длительность получения композитного материала, сшивки трубок полимерными цепями, например, при использовании мочевины.

#### РАСКРЫТИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задачей заявленного изобретения является разработка способа получения модифицированных УНТ при ковалентной функционализации F-УНТ водорастворимыми эпоксидными смолами.

Техническим результатом изобретения является снижение энергозатрат и времени получения модифицированных УНТ при высоком выходе конечного продукта.

Указанный технический результат достигается за счет того, что способ получения модифицированных УНТ включает следующие этапы:

- а) обработка в ультразвуковом концентраторе раствора, содержащего водорастворимую эпоксидную смолу и воду, с добавкой в раствор F-УНТ;
- б) фильтрование обработанного раствора, содержащего модифицированные УНТ, с промывкой водой до исчезновения окраски в фильтрате;
- в) разбавление водой отфильтрованных модифицированных УНТ с последующей обработкой водного раствора в ультразвуковой ванне;
- г) фильтрование водного раствора модифицированных углеродных нанотрубок с промывкой ацетоном и сушка модифицированных углеродных нанотрубок.

Применяют однослойные или многослойный фторированные F-УНТ. Концентрация F-УНТ в растворе составляет 1-2 мг/г.

В качестве водорастворимых эпоксидных смол применены эпоксидные смолы ДЭГ-1, ТЭГ-1, эпоксидно-гидантоиновая смола ЭГ-10.

#### ОСУЩЕСТВЛЕНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ получения модифицированных УНТ включает следующие этапы. Приготавливают при комнатной температуре раствор, содержащий 5-95 мас. % водорастворимой эпоксидной смолы и воды - остальное. В раствор добавляют F-УНТ, при этом концентрация F-УНТ в растворе составляет 1-2 мг/г. В качестве

водорастворимой эпоксидной смолы применены алифатические эпоксидные смолы ДЭГ-1 (продукт конденсации эпихлоргидрина с диэтиленгликолем), ТЭГ-1 (продукт конденсации эпихлоргидрина с триэтиленгликолем) и эпоксидно-гидантоиновая смола ЭГ-10 (продукт взаимодействия эпихлоргидрина и 5,5-диметилгидантоина), а в качестве  
5 F-УНТ применяют однослойные или многослойный F-УНТ.

Затем приготовленный раствор помещают в ультразвуковой концентратор, в котором раствор подвергается звуковой обработке при частоте 5-15 КГц в течение 15-25 мин, в результате которой происходит замещение F на фрагменты эпоксидной смолы с получением раствора модифицированных УНТ эпоксидной смолой.

10 После чего осуществляют фильтрацию обработанного раствора, содержащего модифицированные УНТ, на фильтре в 1 мкм с промывкой водой до исчезновения окраски в фильтрате (например, при наличии в фильтрате ДЭГ-1 цвет желтый).

Затем осуществляют разбавление водой (50-100-кратный избыток) отфильтрованных модифицированных УНТ с последующей обработкой водного раствора в  
15 ультразвуковой ванне при частоте 30-50 Гц в течение 10-15 мин для удаления адсорбированных на F-УНТ эпоксидных смол.

После чего осуществляют фильтрацию обработанного водного раствора модифицированных углеродных нанотрубок с промывкой ацетоном с целью полного удаления водорастворимых эпоксидных смол и воды с последующей сушкой  
20 модифицированных углеродных нанотрубок при температуре 120-130°C в течение часа.

В таблице 1 представлены результаты экспериментов заявленного способа. Промывку безводным ацетоном осуществляют до тех пор, пока в ацетоне не обнаруживается вода.

Кроме того, эксперименты показали, что при изготовлении композиционного материала на основе двух смол ЭД-20 (70 мас. % от общего содержания двух смол) и  
25 ДЭГ-1 (30 мас. % от общего содержания двух смол) - модифицированные УНТ, среднее значение разрушающей нагрузки при изгибе составляет 1802-1990 Н, среднее значение напряжения при изгибе составляет 472-487 МПа. В случае отсутствия модифицированных УНТ среднее значение разрушающей нагрузки при изгибе составляет 1194 Н, среднее значение напряжения при изгибе составляет 332 МПа.

30 Таким образом, предлагаемое изобретение позволяет снизить энергозатраты и время получения композитного материала с высоким выходом композитного материала за счет выполнения способа при комнатной температуре, по сравнению с прототипом, в котором обработку ультразвуком осуществляют при температуре 90°C, например, при использовании мочевины.

35 Изобретение было раскрыто выше со ссылкой на конкретный вариант его осуществления. Для специалистов могут быть очевидны и иные варианты осуществления изобретения, не меняющие его сущности, как она раскрыта в настоящем описании. Соответственно изобретение следует считать ограниченным по объему только  
40 нижеследующей формулой изобретения.

Таблица 1

№	Состав раствора, мас. %				Концентрация F-УНТ, мг/г	Привес на нанотрубках с учетом полного их дефторирования, %
	ДЭГ-1	ТЭГ-1	ЭГ-10	вода		
1	5	–	–	95	1	102
2	50	–	–	50	1,5	107
3	95	–	–	5	2	115
4	–	5	–	95	1	100
5	–	50	–	50	1,5	103
6	–	95	–	5	2	103
7	–	–	5	95	1	101
8	–	–	50	50	1,5	100
9	–	–	95	5	2	106

## (57) Формула изобретения

1. Способ получения модифицированных углеродных нанотрубок, включающий следующие этапы:

а) ультразвуковая обработка раствора, содержащего водорастворимую эпоксидную смолу ДЭГ-1, ТЭГ-1 или ЭГ-10 и воду, с добавкой в раствор фторированных углеродных нанотрубок;

б) фильтрование обработанного раствора, содержащего модифицированные углеродные нанотрубки, с промывкой водой до исчезновения окраски в фильтрате;

с) разбавление водой отфильтрованных модифицированных углеродных нанотрубок с последующей ультразвуковой обработкой водного раствора;

д) фильтрование водного раствора модифицированных углеродных нанотрубок с промывкой ацетоном и сушка модифицированных углеродных нанотрубок.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что применяют однослойные или многослойные фторированные углеродные нанотрубки.

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что концентрация фторированных углеродных нанотрубок в растворе составляет 1-2 мг/г.