

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ГЕКСАМЕТИЛЕНТЕТРАМИНА И СВОЙСТВ ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРОДУКТОВ

А. В. Мележик, О. В. Алехина, А. В. Герасимова, А. Г. Ткачев

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия;
nanocarbon@rambler.ru*

Ключевые слова: графен; карбин; кумулены; углеродные нанотрубки.

Аннотация: Показано как протекает процесс в безводной серной кислоте поликонденсации гексаметилентетрамина. Предложен механизм протекающих превращений и структура образующихся продуктов. Для образующегося продукта предложено техническое название «аминокумулен». Найдены условия получения растворимого и нерастворимого продуктов поликонденсации гексаметилентетрамина. Исследованы спектральные свойства полученных продуктов. Показано, что растворимый аминокумулен является эффективным диспергатором и стабилизатором дисперсий углеродных нанотрубок и графеновых материалов.

Известны полимерные вещества с кумулированными двойными и чередующимися тройными и одинарными углерод-углеродными связями. Такое строение предполагается для карбина - новой аллотропной модификации углерода [1, 2]. Обзор методов синтеза подобных соединений сделан в работе [3]. До настоящего времени вопрос о существовании карбинов с длинными углерод-углеродными цепями указанного строения является дискуссионным. Однако соединения с короткими фрагментами таких цепей синтезированы и их строение доказано. Такие соединения содержат концевые группы, например, водородные, галогеновые, кислородные, в зависимости от метода синтеза [3]. Методы синтеза карбина и подобных соединений зачастую являются весьма сложными и малопригодны для масштабирования, что сдерживает их практическое применение.

Цель настоящей работы – разработка нового метода синтеза полимерных соединений, предположительно карбиноподобной структуры, где применяются недорогие доступные реагенты и который пригоден для масштабирования.

Методы эксперимента. В работе применялись следующие исходные реагенты: гексаметилентетрамин (ГМТА) марки ч.д.а.; серная кислота концентрированная марки х.ч.; олеум 65 % марки х.ч.; аммиак водный 25 % марки х.ч.; углеродные нанотрубки (УНТ) «Таунит-М» (ООО НаноТехЦентр, г. Тамбов); графит природный марки ГСМ-2. Серную кислоту, содержащую 5 % свободной трехоксида серы (5%-й олеум), готовили закреплением концентрированной серной кислоты с расчетным количеством 65 % олеума.

Для получения водных дисперсий углеродных наноматериалов применяли лабораторную ультразвуковую установку ИЛ-10. Оптическую плотность растворов и дисперсий определяли с помощью фотоэлектрического колориметра КФК-3. Спектры комбинационного рассеяния (СКР) регистрировали с помощью спек-

тросметра комбинационного рассеяния DXR Raman Microscope Thermo Scientific, длина волны возбуждающего лазера 532 нм. Снимки образцов в сканирующем электронном микроскопе и определение элементного состава методом энергодисперсионного анализа сделаны с использованием двухлучевого сканирующего электронно-микроскопического комплекса Neon 40 (CarlZeiss).

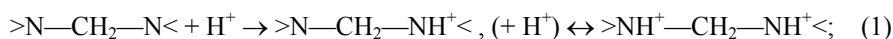
Синтез растворимого аминокумулена (под вытяжной вентиляцией). В двухлитровый стакан из термостойкого стекла вливают 60 мл 5%-го олеума. При интенсивном перемешивании небольшими порциями добавляли ГМТА, охлаждая стакан в водяной бане, так чтобы температура реакционной смеси поддерживалась около 50 °С. После прибавления и растворения всего ГМТА стакан помещают над плиткой и медленно нагревают. Когда температура реакционной смеси достигает 85 °С, начинается экзотермическая реакция, которая быстро распространяется на весь объем реакционной смеси. Температура самопроизвольно поднимается до 250 °С. Реакционная смесь вспенивается до кажущегося объема 1,5 л за счет выделения газообразного диоксида серы, который образуется в небольшом количестве за счет восстановления серной кислоты органическими веществами.

Образуется вязкая, при комнатной температуре почти твердая, черная смола. После остывания до комнатной температуры к реакционной смеси добавляют 400 мл воды и перемешивают до растворения. Темнокоричневый раствор отфильтровывают через микроволокнистый полипропиленовый фильтр ПП-190 (ООО Технофильтр, г. Владимир) и прибавляют 200 мл (избыток) 25%-го водного аммиака. Выпадает осадок, который на следующий день отфильтровывают и промывают 0,5%-м раствором аммиака до почти бесцветного фильтрата. Промытый продукт собирают с фильтра и высушивают в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы. Получен технический продукт, условно названный аминокумулен (АК), в виде блестящих черных хрупких кусочков; выход 8,2 г. Продукт не растворяется в воде при нейтральном или щелочном рН, но хорошо растворим в 1 М уксусной кислоты и ледяной уксусной кислоте. В обычных органических растворителях не растворяется.

Результаты и обсуждение. Синтез и спектральные свойства. Проведенные эксперименты показали, что в среде безводной серной кислоты ГМТА способен к поликонденсации с образованием углеродподобных веществ. Если ГМТА добавлять небольшими порциями при интенсивном перемешивании и охлаждении к 5%-у олеуму и поддерживать температуру не выше 50...60 °С, образуется бесцветный раствор гидросульфата ГМТА, который кристаллизуется при охлаждении до комнатной температуры. Однако, если реакционную смесь нагреть выше 85 °С, инициируется экзотермическая реакция. Образуется черная, коричневая в тонком слое, смола, почти твердая при комнатной температуре. Данный продукт хорошо растворяется в воде, хотя в зависимости от температурного режима может содержать большее или меньшее количество нерастворимой фракции. Если после экзотермической «вспышки» реакционную смесь выдержать 1...2 ч при 180...200 °С, поликонденсация протекает дальше и получается нерастворимый черный углеродподобный продукт, который в данной работе не исследуем.

Предположим, что при протонировании атомов азота ГМТА в сильноокислой безводной среде связь С—N может разрываться, тогда протонированный азот – электрофильная уходящая группа. При протонировании двух соседних атомов азота с одним углеродом, что возможно в сильноокислой среде, подвижность метиленовых водородов увеличивается, и они могут отщепляться. Далее процесс может развиваться по следующему механизму.

1. Протонирование ГМТА серной кислотой:

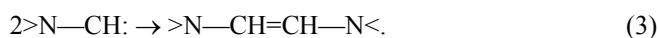


где $>N-CH_2-N<$ – фрагмент циклической структуры ГМТА.

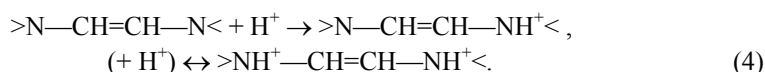
2. Отщепление аммониевой группы с образованием карбена:



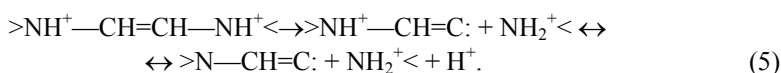
3. Димеризация карбена:



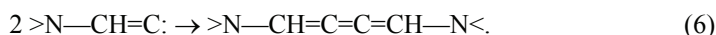
4. Протонирование димера серной кислотой:



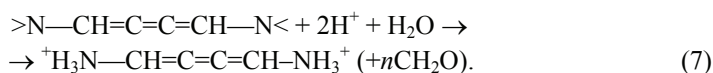
5. Отщепление аммониевой группы от протонированного димера с образованием карбена:



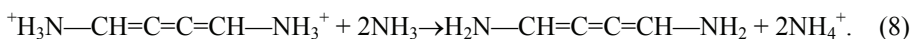
6. Димеризация карбена:



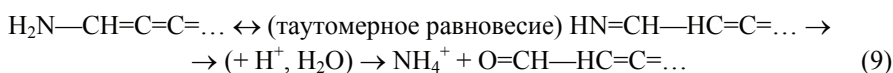
Далее процессы протонирования атомов азота, отщепления аммониевого иона и димеризации образующегося карбена могут повторяться, что приводит к росту кумуленовой цепочки. Учитывая известные свойства карбеновых соединений, не исключено присоединение карбена по двойным углерод-углеродным связям с образованием пропанового цикла, что может привести к образованию олигомеров разветвленной структуры. При разбавлении реакционной смеси водой происходит кислотный гидролиз не вступивших в реакцию фрагментов $>N-CH_2-N<$, что приводит к образованию протонированных концевых аминогрупп:



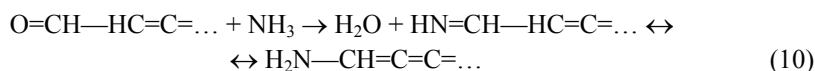
Благодаря протонированию аминогрупп образующиеся олигомерные продукты растворяются в воде при кислотном pH. Добавление аммиака приводит к депротонированию аминогрупп, и образующийся аминокумулен теряет растворимость в воде:



7. При разбавлении кислой реакционной смеси водой может протекать побочная реакция:



В результате данной реакции в кислой среде может происходить замена азота на кислород с образованием альдегидной группы. Однако в среде водного аммиака реакция (9) обращается:



Для выделения АК из реакционной смеси она вначале растворяется в воде и содержит серную кислоту, а затем для осаждения АК подщелачивается аммиаком, получаемый продукт может содержать кислородные группы, число которых зависит от условий синтеза.

В результате рассмотренной совокупности реакций в итоге фактически происходит поликонденсация ГМТА в среде безводной серной кислоты. Ранее такой процесс не был известен. Аминокумулен представляет собой смесь олигомеров разного строения. Высушенный АК – мелкие хрупкие блестящие кусочки черного цвета. Исследование скола твердого АК в сканирующем электронном микроскопе при различных увеличениях показало, что материал не имеет какой-либо упорядоченной структуры.

В электронном спектре поглощения раствора АК в 1 М уксусной кислоты наблюдается широкая полоса, максимум которой достигается при эффективном коэффициенте светопоглощения $K = 10,4$ л/(г·см) и длине волны 465 нм, с увеличением длины волны величина K уменьшается (при 500 нм $K = 9,53$; 600 нм $K = 5,55$; 700 нм $K = 3,08$; 800 нм $K = 1,62$). Наблюдаемый спектр подобен электронным спектрам поглощения карбиноподобных веществ [4, 5]. Однако точного соответствия спектров нельзя ожидать, потому что все вещества разные, их объединяет только наличие (предположительно) карбиноподобного фрагмента углеродной цепи.

На рисунке 1 показан спектр комбинационного рассеяния аминокумулена. В СКР видны два интенсивных накладывающихся пика при 1350 и 1548 см^{-1} , характерные для малоупорядоченных форм углерода, и широкая полоса с максимумом при 2800 см^{-1} , которую в данном случае можно отнести к колебаниям связей N—H. Сопоставить данные с литературными для различных форм карбина, поликумуленов и полиинов не представляется возможным вследствие очень большого разброса литературных данных даже для однотипных соединений и сильного влияния заместителей на положение и особенно интенсивность полос в СКР.

На рисунке 2 показан инфракрасный (ИК) спектр АК в КВг. Согласно работе [1], для кумулированных двойных углерод-углеродных связей характерны полосы поглощения в области 1600...1700 см^{-1} . В инфракрасном спектре АК (рис. 2) присутствует полоса с максимумом при 1613 см^{-1} , что соответствует указанному диапазону для поликумуленов. В данном случае она расширена, поскольку вещество является олигомером и крайние связи C=C находятся в другом окружении, чем связи C=C в середине молекулы. Возможно, данная полоса накладывается

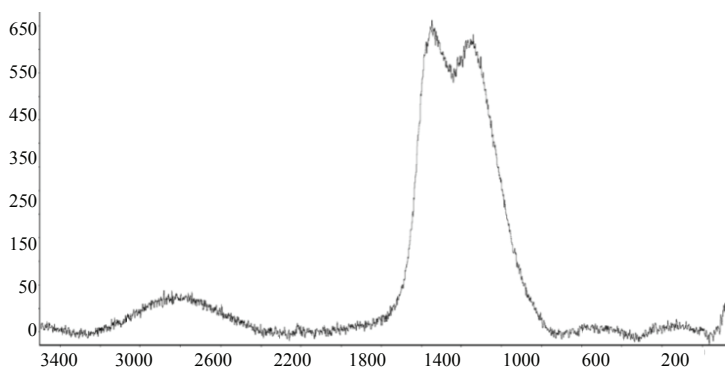


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния аминокумулена

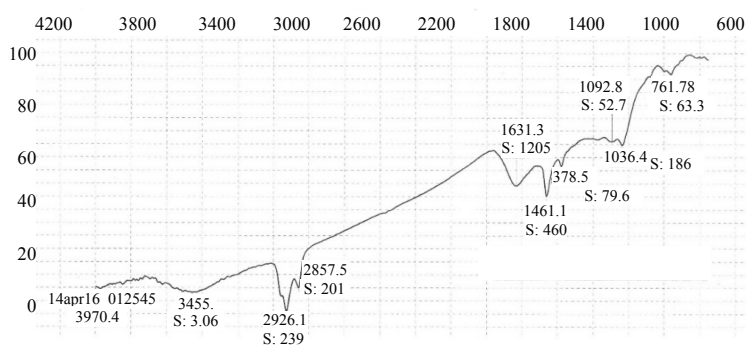


Рис. 2. Инфракрасный спектр аминокумулена в КВг

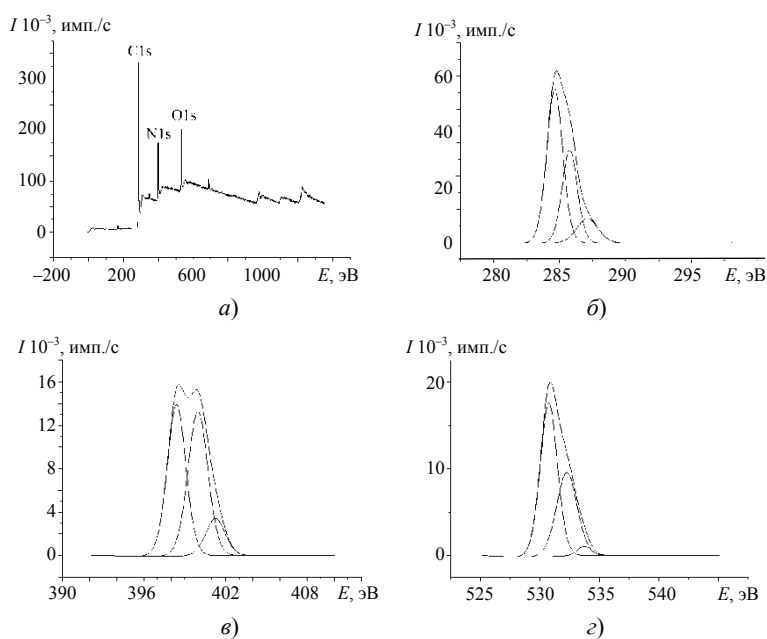


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры аминокумулена:

- a* – обзорный спектр;
- б* – C1s: 284,63 эВ (39,21 %); 285,76 эВ (22,6 %); 287,11 эВ (8,31 %);
- в* – N1s: 398,39 эВ (7,91 %); 399,97 эВ (8,06 %); 401,26 эВ (2,03 %);
- г* – O1s: 530,75 эВ (6,99 %); 532,26 эВ (4,55 %); 533,74 эВ (0,34 %)

на полосу колебаний карбонильной группы, если таковая присутствует за счет гидролиза по реакции (10). Колебания в области 2200 см^{-1} , характерные для тройных связей $\text{C}\equiv\text{C}$, отсутствуют. Широкую полосу с максимумом при $3455,8\text{ см}^{-1}$ можно отнести к колебаниям связей $\text{N}-\text{H}$. Полосы при $2926,1$ и $2857,5\text{ см}^{-1}$ отнесем к валентным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$, а $1461,1\text{ см}^{-1}$ – к деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$.

На рисунке 3 показаны рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) АК для атомов углерода, азота и кислорода. Предполагаемое отнесение наблюдаемых полос приведено в табл. 1. В целом, наблюдаемые спектры не противоречат предполагаемой структуре продуктов поликонденсации ГМТА.

**Предполагаемое отнесение полос
в рентгеновских фотоэлектронных спектрах аминокумулена**

| Элемент | Атомный % | Энергия связывания, эВ | Отнесение |
|---------|-----------|------------------------|----------------------------------|
| C1s | 39,21 | 284,63 | (=C=C=) sp |
| | 22,6 | 285,76 | H ₂ N-C= |
| | 8,31 | 287,11 | —CH=O |
| O1s | 6,99 | 530,75 | —CH=O |
| | 4,55 | 532,26 | —CH=O |
| | 0,34 | 533,74 | C—OH |
| N1s | 7,91 | 398,39 | =CH—NH ₂ |
| | 8,06 | 399,97 | —CH=NH |
| | 2,03 | 401,26 | =CH—NH ₃ ⁺ |

Возможные применения аминокумулена. Можно предположить, что благодаря наличию поликумуленовых фрагментов, молекулы АК будут иметь повышенное сродство к поверхности углеродных материалов и таким образом смогут выступать в качестве диспергаторов и стабилизаторов дисперсий УНТ и графена, что важно для получения наночернил на основе данных материалов.

На рисунке 4 показаны результаты экспериментов по ультразвуковому диспергированию УНТ «Таунит-М» в водном уксуснокислом растворе АК. Пунктирной линией обозначена условная концентрация УНТ в расчете на растворение всех добавленных УНТ. Концентрацию растворенных УНТ определяли фотометрически по оптической плотности проб растворов при 500 нм, с использованием заранее найденного для данной партии нанотрубок коэффициента светопоглощения. При вычислениях учитывали поправку на светопоглощение АК. Следует отметить, что аналогичный метод фотометрического определения концентрации УНТ в растворах различных поверхностно-активных веществ (ПАВ) представлен в работе [6].

Очевидно, что лучшие результаты достигаются с окисленными УНТ по сравнению с нативными УНТ «Таунит-М», синтез которых подробно описан в статье [7]. Аналогичные результаты получены ранее при диспергировании УНТ «Таунит-М» с применением водорастворимой фенолформальдегидной смолы (ФФС) в качестве диспергатора [8, 9]. По мере увеличения числа добавленных УНТ их концентрация в растворе проходит через максимум. Диспергатор (АК) адсорбируется на поверхности УНТ, и если соотношение УНТ к АК становится слишком большим, поверхностная концентрация молекул АК, адсорбированных на УНТ, становится слишком малой для перевода частиц УНТ в раствор. Увеличение начальной концентрации АК в растворе приводит к росту максимальной достигаемой концентрации УНТ в растворе (см. рис. 4, б, в).

Следует отметить, что при использовании традиционных ПАВ (например Тритон X-100, додецилбензолсульфонат натрия, диспергатор НФ, поливинилпирролидон, ОП-7) максимально достижимая концентрация УНТ при ультразвуковом диспергировании в водном растворе на 2 порядка меньше. В отношении максимально достигаемой концентрации УНТ АК близок к ФФС [8, 9]. Однако, различие, *во-первых*, в том, что ФФС растворяется и работает в качестве диспергатора в слабощелочной среде, АК – слабокислой.

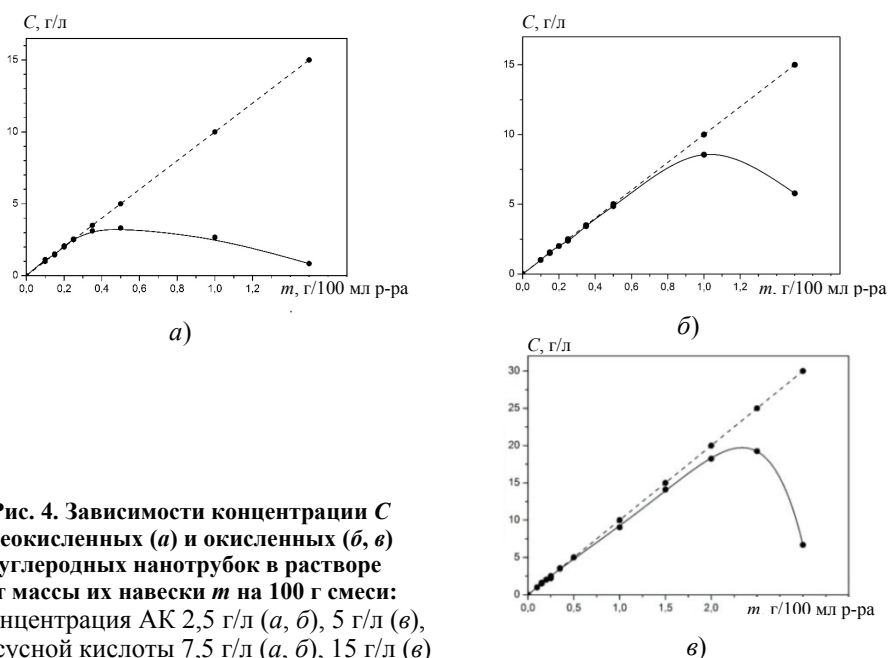


Рис. 4. Зависимости концентрации C неокисленных (а) и окисленных (б, в) углеродных нанотрубок в растворе от массы их навески m на 100 г смеси: концентрация АК 2,5 г/л (а, б), 5 г/л (в), уксусной кислоты 7,5 г/л (а, б), 15 г/л (в)

Во-вторых, важным отличием является то, что при высушивании дисперсий УНТ, стабилизированных ФФС, не удается получить однородные пленки на поверхности (например, стекла). При высушивании происходит агрегация УНТ. При использовании АК в качестве стабилизатора эффект агрегации УНТ при высушивании практически не проявляется, что дает возможность получать тонкие однородные пленки на различных поверхностях. В проведенных экспериментах использовались окисленные в парах перекиси водорода многослойные УНТ [10], диспергирование которых не показало заметного результата, концентрация раствора функционализированных таким способом многослойных УНТ после диспергирования практически совпадала с концентрацией нативных УНТ «Таунит-М».

Еще одним вариантом применения АК в качестве диспергатора и стабилизатора дисперсий углеродных наноматериалов является эксфолиация графита. Известно, что графит и различные графитовые материалы (терморасширенный и интеркалированный графиты) под действием ультразвука в водных растворах ПАВ расщепляются с образованием графеновых нанопластинок [11]. Однако при использовании традиционных ПАВ лишь малая доля исходного графита расщепляется на тонкие нанопластины, причем их концентрация в растворе весьма невелика. В результате процесс ультразвуковой эксфолиации графита получается весьма затратным и малопродуктивным. Сопоставлены эффективность одного из традиционных ПАВ ОП-7 (российский аналог Тритона X-100) и АК в процессе ультразвуковой эксфолиации природного графита ГСМ-2. Степень эксфолиации оценена по оптической плотности проб дисперсий, которая, как показано в работе [12], может являться индикатором толщины графеновых нанопластинок для сравнительного анализа при прочих равных условиях.

Как видно из рис. 5, с применением АК в качестве диспергатора увеличение продолжительности ультразвуковой обработки приводит к увеличению эффективного коэффициента светопоглощения, образуются стабильные дисперсии графеновых нанопластинок. В тех же условиях с ОП-7 агрегация графеновых частиц после отключения ультразвука происходит настолько быстро, что не удается отобрать пробу для измерения, в связи с чем точки на графике не воспроизводятся.

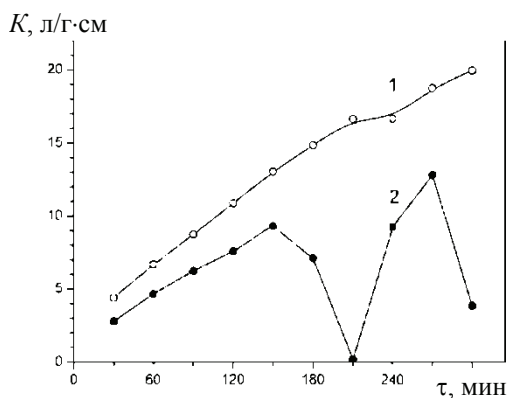


Рис. 5. Зависимость эффективного коэффициента светопоглощения K от времени ультразвуковой обработки τ для систем, содержащих графит ГСМ-2 (10 г/л):
 1 – аминокумулен 10 г/л; уксусная кислота 30 г/л; 2 – ОП-7 10 г/л

Таким образом, АК может найти применение в технологии углеродных наноматериалов для получения наночернил, тонкопленочных покрытий, нанокпозиционных материалов, в производстве графена. Открыт неизвестный ранее процесс поликонденсации ГМТА в безводной серной кислоте, предложен механизм протекающих превращений и структура образующихся продуктов. Для образующегося продукта предложено техническое название «аминокумулен». Показано, что АК является эффективным диспергатором и стабилизатором дисперсий УНТ и графеновых материалов.

Авторы выражают благодарность за снятие спектров РФЭС профессору, доктору Иесусу Иниеста Валькарселу (Prof. Dr. Jesús Iniesta Valcárcel), университету г. Аликанте, Испания.

Список литературы

1. Сладков, А. М. Карбин – третья аллотропная форма углерода / А. М. Сладков. – М. : Наука, 2003. – 151 с.
2. Климовский И. И. К вопросу общности процессов, связанных с фазовым переходом графит-карбин и протекающих в различных углеграфитовых материалах при их нагревании до температур плавления карбина / И. И. Климовский // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 10 (54). – С. 32 – 36.
3. Kudryavtsev, Yu. P. Carbynes: Advances in the Field of Linear Carbon Chain Compounds (Review) / Yu. P. Kudryavtsev, R. N. Heimann, S. E. Evsyukov. // Journal of Materials Science. – 1996. – Vol. 31. – P. 5557 – 5571.
4. Cataldo, F. A. Study on the Structure and Electrical Properties of the Fourth Carbon Allotrope: Carbyne / F. A. Cataldo // Polymer International. – 1997. – Vol. 44. – P. 191 – 200.
5. Reductive Preparation of Carbyne with High Yield. An in Situ Raman Scattering Study / J. Kastner [et al.] // Macromolecules. – 1995. – Vol. 28. – P. 344 – 353.
6. Comparative Study of Carbon Nanotube Dispersion Using Surfactants / R. Rastogi [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2008. – Vol. 328. – P. 421 – 428.
7. Совершенствование процессов и аппаратурного оформления синтеза углеродных наноматериалов «ТАУНИТ» / А. А. Аладинский [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2014. – Т. 20, № 3. – С. 572 – 578.
8. Герасимова, А. В. Фенолформальдегидная смола как диспергатор для углеродных нанотрубок / А. В. Герасимова, М. О. Маянский // Сб. науч. ст. магистрантов Тамб. гос. техн. ун-та. – 2015. – № 39. – С. 80 – 82.

9. A New Way of Developing Nanocomposites Based on Carbon Nanotubes and Graphene Nanoplatelets / E. A. Burakova [et al.] // *Nanopages*. – 2016. – P. 1 – 11. doi: 10.1556/566.2016.0001

10. Окисление многослойных углеродных нанотрубок в парах перекиси водорода: закономерности и эффекты / Т. П. Дьячкова [и др.] // *Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та*. – 2016. – Т. 22, № 2. – С. 323 – 333.

11. Графен: химические подходы к синтезу и модифицированию / Е. Д. Грайфер [и др.] // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, № 8. – С. 784 – 804.

12. Melezhyk, A. V. Optical Properties and Aggregation of Graphene Nanoplatelets / A. V. Melezhyk, V. A. Kotov, A. G. Tkachev // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2016. – Vol. 16, No. 1. – P. 1067 – 1075.

Investigation of Polycondensation of Hexamethylene-Meter and Minerals of Obtaining Products

A. V. Melezhyk, O. V. Alekhina, A. V. Gerasimova, A. G. Tkachev

Department of Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing, TSTU, Tambov, Russia; nanocarbon@rambler.ru

Keywords: carbene; carbene; aminocumulene; carbonnanotubes; graphene.

Abstract: It is shown that hexamethylenetetramine (HMTA) undergoes the process of polycondensation in anhydrous sulfuric acid. The mechanism of transformations is proposed, which includes intermediate carbene species. Presumably, the products of polycondensation contain carbyne-like ($=C=C$)_x fragments. The conditions for obtaining soluble and insoluble products of HMTA polycondensation are found. The spectral properties of the obtained products are investigated. It is shown that soluble product is an effective dispersant and stabilizer of dispersions of carbon nanotubes and graphene materials. Insoluble product is promising for creation of hybrid carbon nanomaterials.

References

1. Sladkov A. M. *Carbyne – the third allotropic form of carbon* [Carbene – the third allotropic form of carbon], Moscow: Science, 2003, 151 p. (In Russ.)

2. Klimovsky I. I. [On the question of the generality of the processes associated with the phase transition of graphite-carbyne and proceeding in various carbon-graphite materials when they are heated to the melting points of the carbin], *Alternativnaya energetika i ekologiya* [Alternative Energy and Ecology], 2007, no. 10 (54), pp. 32 – 36. (In Russ.)

3. Kudryavtsev Yu. P., Heimann R. N., Evsyukov S. E. Advances in the Field of Linear Carbon Chain Compounds (Review), *Journal of Materials Science*, 1996, vol. 31, pp. 5557 – 5571.

4. Cataldo F. A. Study on the Structure and Electrical Properties of the Fourth Carbon Allotrope: Carbyne, *Polymer International*, 1997, vol. 44, pp. 191 – 200.

5. Kastner J., Kuzmany H., Kavan L., Dousek F. P., Kurti J. Reductive Preparation of Carbyne with High Yield. An in Situ Raman Scattering Study, *Macromolecules*, 1995, vol. 28, p. 344 – 353.

6. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S. K., Sharma A. L., Kaur I., Bharadwaj L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants, *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 328, pp. 421 – 428.

7. Aladinsky A. A., Rukhov A. V., Tugolukov E. N., D'yachkova T. P. Improvement of the processes and hardware design of the synthesis of carbon nanomaterials «TAUNIT», *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2014, vol. 20, no. 3, pp. 572 – 578. (In Russ., abstract in End.)

8. Gerasimova A. V., Mayansky M. O. *Fenol'formal'degidnaya smola kak dispergator dlya uglerodnykh nanotrubok* [Phenol-formaldehyde resin as a dispersant for carbon nanotubes], *Collection of articles of student's scientific works of the Tambov State Technical University*, 2015, no. 39, pp. 80 – 82. (In Russ.)

9. Burakova E. A., Gerasimova A. V., Melezhyk A. V., Tkachev A. G. A New Way of Developing Nanocomposites Based on Carbon Nano-tubes and Graphene Nanoplatelets, *Nanopages*, 2016, pp. 1 – 11, doi: 10.1556/566.2016.0001

10. D'yachkova T. P., Khan Yu. A., Orlova N. V., Kondrashov S. V. [Oxidation of multilayer carbon nanotubes in hydrogen peroxide vapor: regularities and effects], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2016, vol. 22, no. 2, pp. 323 – 333. (In Russ., abstract in End.)

11. Graifer E. D., Makotchenko V. G., Nazarov A. S., Kim S. D., Fedorov V. E. [Graphene: chemical approaches to synthesis and modification], *Uspekhi Khimii* [Success of chemistry], 2011, vol. 80, no. 8, pp. 784-804. (In Russ.)

12. Melezhyk A. V., Kotov V. A., Tkachev A. G. Optical Properties and Aggregation of Graphene Nanoplatelets, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, vol. 16, no. 1, pp. 1067 – 1075.

Untersuchung der Polykondensation von Hexamethylentetramin und Eigenschaften der bildenden Produkte

Zusammenfassung: Es ist gezeigt, dass der Prozess der Polykondensation von Hexamethylentetramin (HMTA) in wasserfreier Schwefelsäure abläuft. Es sind der Mechanismus der laufenden Transformationen und die Struktur der gebildeten Produkte vorgeschlagen worden. Für das daraus resultierende Produkt wird der technische Name "Aminocumulen" (AC) vorgeschlagen. Es wurden die Bedingungen für die Gewinnung löslicher und unlöslicher Polykondensationsprodukte von GMTA gefunden. Die spektralen Eigenschaften der erhaltenen Produkte sind untersucht worden. Es ist gezeigt, dass das lösliche AC ein wirksames Dispergiermittel und Stabilisator von Dispersionen der Kohlenstoffnanoröhrchen (KNR) und Graphenstoffen ist.

Etude de la polycondensation d'hexaméthylènetétramine et des propriétés des produits formés

Résumé: Est montré que dans l'anhydride de l'acide sulfurique se déroule le processus de la polycondensation d'hexaméthylènetétramine (HMTA). Est proposé le mécanisme des transformations décollantes et la structure des produits formés. Pour le produit formé est proposé le nom technique de «aminocumulin» (AC). Sont trouvées les conditions de l'obtention des produits plus solubles et non solubles de la polycondensation de HMTA. Sont étudiées les propriétés spectrales des produits. Est montré que le AC est un efficace dispersant et le stabilisateur de dispersions de nanotubes de carbone et des matériaux de graphène.

Авторы: *Мележик Александр Васильевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Алехина Ольга Владимировна* – младший научный сотрудник кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Герасимова Алёна Владимировна* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Ткачев Алексей Григорьевич* – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.

Рецензент: *Рухов Артем Викторович* – доктор технических наук, заведующий кафедрой «Химия и химические технологии», заместитель генерального директора по науке ООО «НаноТехЦентр», ФГБОУ ВО «ТГТУ», г. Тамбов, Россия.