

АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СТЕАРАТОМ ТИТАНА

Д. В. Таров, Т. В. Гурова, И. Н. Шубин

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; i.shubin77@yandex.ru*

Ключевые слова: стадия; схема производства; технологический поток; углеродные нанотрубки; ультразвуковой диспергатор; функционализация.

Аннотация: Показана возможность функционализации углеродных нанотрубок (УНТ) стеаратом титана из водного раствора. Для прививки к УНТ титанстеаратных групп предварительно проводили их окисление стеаратом титана из раствора, содержащего дисперсию функционализированных УНТ, стеарат триэаноламина и водорастворимый комплекс титана с триэаноламином. Данная система устойчива в растворе при щелочном рН, при понижении рН стеарат титана коагулирует и присоединяется к поверхности УНТ. Определены шесть основных стадий производства функционализированных УНТ (от подготовки компонентов и получения реакционной смеси к функционализации УНТ стеаратом титана до последующего выделения и сушки целевого продукта), аппаратурно-технологическое оформление и состав оборудования. Интенсификация диспергирования агломератов УНТ основана на введении ультразвуковых колебаний непосредственно в жидкую среду.

Введение

Углеродные наноматериалы (УНМ), в частности углеродные нанотрубки (УНТ) и графен, склонны образовывать агломераты, в которых от нескольких штук до сотен трубок объединены ван-дер-ваальсовыми силами, что затрудняет их введение в различные среды. При создании полимерных композиционных материалов, содержащих УНТ, необходимо разделение агломератов на отдельные нанотрубки. УНТ способны многократно увеличить механические и некоторые другие показатели модифицированных полимерных материалов [1]. Однако на практике удается получить в лучшем случае незначительные увеличения модуля упругости и пределов прочности, вследствие неравномерного распределения УНТ в полимерной матрице.

Для достижения равномерного распределения УНТ в различных средах (растворителях и полимерах) применяют механическое диспергирование в различных мельницах или ультразвуковое, а также обработку исходных УНТ поверхностно активными веществами (ПАВ) или путем их функционализации, то есть химической прививки тех или иных групп. Наиболее простым методом обеспечения диспергирования УНМ, и в частности УНТ, в различных растворителях является применение ПАВ. Данный способ лучше всего применим в полярных средах, чаще всего в воде. Такие ПАВ адсорбируются на поверхности УНТ своими гидрофобными группами, в то время как гидрофильные группы обеспечивают хорошую смачиваемость водой. Благодаря этому удается получать достаточно стабильные водные дисперсии УНТ. Обычно для диспергирования УНТ в воде в присутствии ПАВ применяют ультразвук, что наиболее удобно. Однако такой же результат

можно получить, применяя устройства, подобные гомогенизатору, коллоидной мельнице и т.п. Несмотря на то что существуют эффективные ПАВ, обеспечивающие получение устойчивых дисперсий УНМ в воде и полярных органических растворителях, наличие ПАВ часто негативно сказывается на свойствах композиционных материалов, в которые вводятся УНТ.

Функционализация углеродных наноматериалов

Известны многочисленные способы функционализации УНМ (нанотрубок, графена) для придания им совместимости с различными средами. При этом улучшается диспергируемость и растворимость в различных средах. Благодаря высококоразвитой поверхности УНТ, составляющей зачастую $300 \text{ м}^2/\text{г}$, появляется возможность создания материала с относительно большим числом поверхностных функциональных групп. Различают нековалентную и ковалентную функционализации УНТ. При ковалентной функционализации поверхностные функциональные группы присоединяются к торцевым и боковым поверхностям нанотрубок на основе ковалентных связей, а при не ковалентной – за счет сил Ван-дер-Ваальса, электростатического или π -электронного взаимодействия.

Функциональные группы присоединяются к торцевым поверхностям нанотрубок и приводят к локальным изменениям структуры, а присоединенные к боковым поверхностям – к существенному изменению свойств. Наиболее отработанными являются методы придания поверхности УНТ сродства к полярным средам (воде, органическим растворителям, полимерам), заключающиеся в функционализации УНТ полярными кислородсодержащими группами. Это достигается обработкой УНТ различными окислителями в жидкой или газовой фазах. Несмотря на применение достаточно агрессивных реагентов, принципиально данный метод, точнее группа методов, не является сложным, поскольку использует давно известные в химии, в частности в химии углеродных материалов, реакции окисления-восстановления. Перенести данные подходы на УНМ принципиально несложно, проблемы заключаются в технологических приемах и нахождении оптимальных технологических режимов.

В то же время такой подход к функционализации УНМ не всегда оказывается достаточно эффективным. УНТ, имеющие на поверхности полярные кислородсодержащие группы, диспергируются в полярных средах лучше, чем не функционализированные УНМ, но при этом образуют стабильные дисперсии в полярных средах только при очень малых концентрациях, составляющих обычно десятые и сотые доли процента. При увеличении концентрации наступает коагуляция с образованием агрегатов частиц, что негативно сказывается на свойствах тех композиционных материалов, в которые вводят УНМ.

Известны различные способы получения стабильных водных дисперсий УНТ, в которых в качестве стабилизатора применяются биологические полимеры или химически синтезированные полярные полимеры, диспергирование ультразвуком, и некоторые другие [3].

Технологические основы функционализации углеродных нанотрубок

Рассмотрим метод ковалентной функционализации УНТ органотитанатными соединениями из водной среды. В качестве УНТ использовали трубки типа «Таунит», произведенные в ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) путем газофазного химического осаждения на катализаторах (Ni/Mg) при атмосферном давлении и температуре $580 \dots 650 \text{ }^\circ\text{C}$ [2]. Исходный наноматериал, по данным производителя, имеет следующие характеристики: средний наружный диаметр $15 \dots 40 \text{ нм}$, внутренний диаметр $5 \dots 8 \text{ нм}$, средняя длина 2 мкм , удельная геометрическая поверхность $120 \text{ м}^2/\text{г}$; насыпная плотность $0,4 \dots 0,6 \text{ г/см}$.

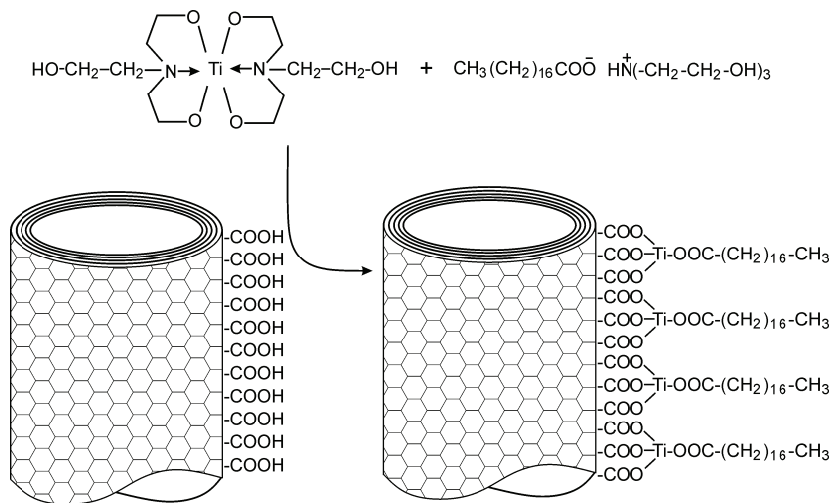


Рис. 1. Схема осаждение стеарата титана на поверхности гидрофильных углеродных нанотрубок

В данном исследовании применяли в качестве исходного соединения титана его комплекс с триэтаноламином, который растворим в воде и достаточно устойчив при слабощелочном pH [5]. При том же pH это соединение титана совмещается с раствором стеарата триэтаноламина, причем осаждения стеарата титана не происходит. Если процесс проходит в присутствии УНТ, стеарат титана осаждается на их поверхности и придает им гидрофобность (рис. 1).

Для удобства осуществления технологического процесса и решения вопросов компоновки линию производства функционализированных УНТ целесообразно разделить на несколько стадий (технологических операций) [4]. Функционализация УНТ стеаратом титана включает следующие основные стадии производства:

- 1) приготовление раствора стеарата триэтаноламина;
- 2) приготовление раствора титаната;
- 3) смешивание растворов стеарата триэтаноламина и титаната с УНТ и ультразвуковая обработка полученной реакционной смеси;
- 4) функционализация УНТ прививкой титан-стеаратных групп путем насыщения реакционной смеси диоксидом углерода;
- 5) выделение целевого продукта фильтрованием реакционной смеси;
- 6) сушка целевого продукта.

Размещение оборудования в принципиальной схеме должно отвечать последовательности переработки исходного сырья в технологических процессах (стеариновая кислота, триэтаноламин, триэтаноламинтитанат) – от предподготовки компонентов и получения реакционной смеси до функционализации УНТ стеаратом титана с последующими выделением и сушкой целевого продукта. Данное размещение определяет типы и число аппаратов, направления технологических потоков, возможную группировку оборудования и его распределение по отделениям в соответствии с основной технологической цепочкой.

Аппаратурно-технологическое оформление функционализации углеродных нанотрубок

Линия по производству углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана, должна включать в себя совокупность оборудования для осуществления технологических стадий производства целевого продукта. В зависимости

от состава среды в рабочем объеме оборудование делится на две группы: содержащее и не содержащее целевой продукт. На выбор конкретного типа оборудования непосредственное влияние оказывает вид технологического процесса, протекающего в нем, реакционная среда и ряд других процессов, таких как типизация и стандартизация элементов конструкций (рис. 2).

В аппаратах первой группы А1, А2 и А3 необходимо обеспечить приготовление, нагрев и гомогенизацию реакционной смеси. Проведя анализ различных

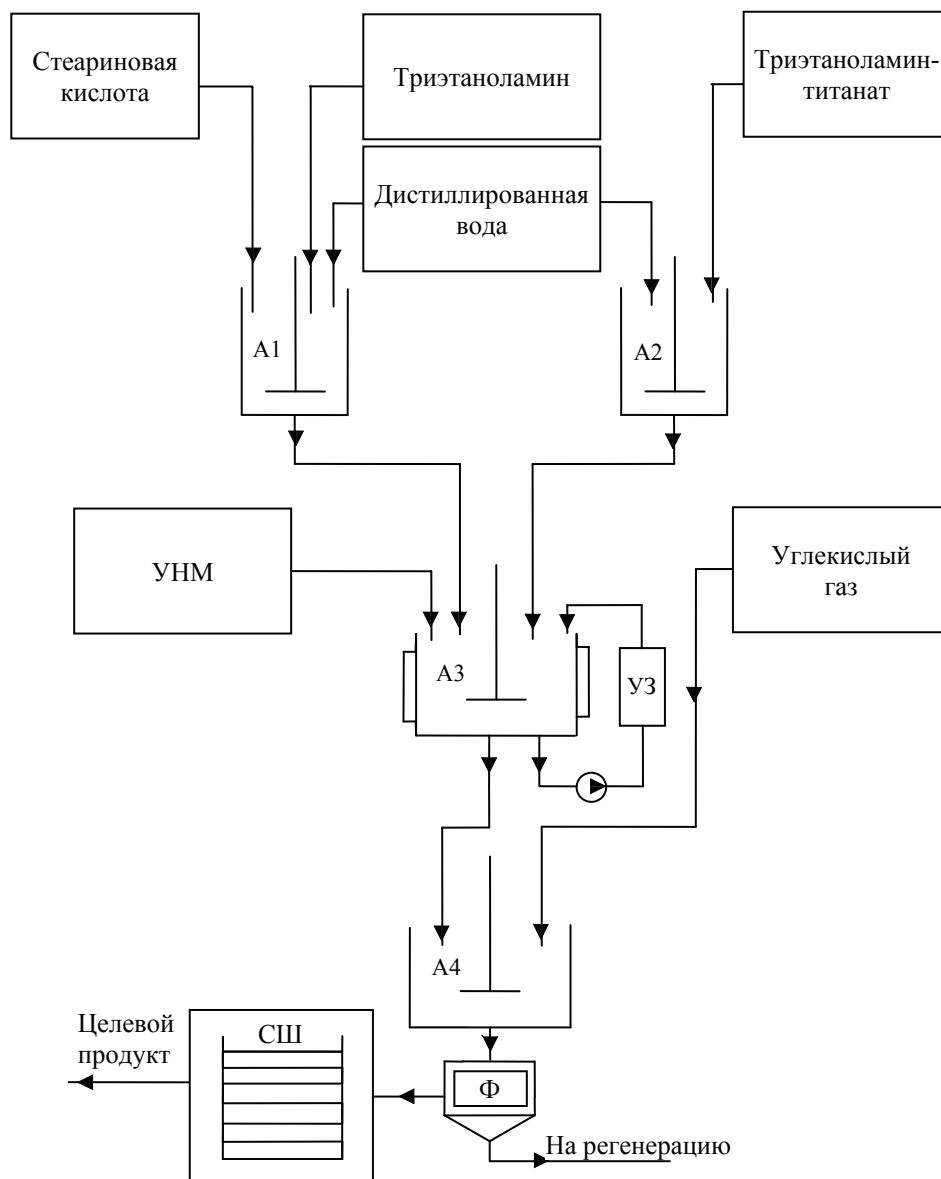


Рис. 2. Принципиальная схема производства углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана:

- А1 – предсмеситель стеарата триэтаноламина; А2 – предсмеситель триэтаноламинтитаната; А3 – аппарат ультразвукового диспергирования;
- А4 – аппарат для насыщения реакционной смеси углекислым газом;
- УЗ – ультразвуковой диспергатор; Ф – аппарат для фильтрования и промывки целевого продукта; СШ – сушильный шкаф целевого продукта

типовых конструкций аппаратов, представляется целесообразным использование на основных стадиях производства вертикальных цилиндрических аппаратов с мешалками и рубашками. Аппарат АЗ, в который вводятся УНТ, дополнительно снабжен ультразвуковым диспергатором УЗ, используемым на третьей стадии производства. Данный диспергатор базируется на типовой конструкции, подобранной по необходимой мощности и доработанный конструктивно для удобства монтажа. Ультразвуковая интенсификация диспергирования основана на введении ультразвуковых колебаний высокой интенсивности (более $3 \dots 10 \text{ Вт/см}^2$) непосредственно в жидкую среду. Обработка проводится в проточной камере с расположенным в ней излучателем ультразвуковых колебаний. Уникальность воздействия обеспечивается возникновением в жидкой среде кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй. Кроме того, на третьей стадии необходимо обеспечить охлаждение реакционной смеси до температуры окружающей среды.

В аппаратах второй группы А4, Ф и СШ обеспечивается прививка титанстеаратных групп на поверхность углеродных нанотрубок А4, промывка и выделение целевого продукта Ф и окончательная сушка функционализированных УНТ стеаратом титана в СШ.

Дистилляторы, а также насосы, трубопроводы, запорная арматура, контрольно-измерительные приборы и автоматика, являются стандартными изделиями. Емкости и бункеры, используемые в линии производства функционализированных УНТ, представляют собой типовые конструкции, работающие под гидростатическим давлением и различающиеся только объемом.

Заключение

Исходя из анализа технологических основ функционализации углеродных нанотрубок стеаратом титана, предложена принципиальная схема производства, охватывающая шесть основных стадий, разделенных на две группы: от подготовки компонентов из исходного сырья и получения реакционной смеси до функционализации УНТ органотитанатами с последующими выделением и сушкой целевого продукта. Проведены подбор типов основного оборудования, последовательность их размещения в соответствии с технологической цепочкой. Результаты данной статьи положены в основу разработки комплексного проекта создания технологической линии по производству полифункциональных многослойных углеродных нанотрубок, функционализированных стеаратом титана. Ожидаемая производительность данной линии составляет не менее 400 кг/год.

Список литературы

1. Блохин, А. Н. Влияние нанодисперсных частиц на прочностные свойства полимерных матриц / А. Н. Блохин, В. П. Таров, М. С. Толстых // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, №3. – С. 737 – 741.
2. Таров, Д. В. Синтез углеродных нанотрубок CVD-методом / Д. В. Таров // IX Всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых : программа и тез. докл., Черноголовка, 23 – 25 нояб. 2011 г. / науч. ред. А. М. Столин. – Черноголовка, 2011. – С. 87 – 88.
3. Дьячкова, Т. П. Методы функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок : монография / Т. П. Дьячкова, А. Г. Ткачев. – М. : Спектр, 2013. – 152 с.
4. Ткачев, А. Г. Промышленные технологии и инновации. Оборудование для nanoиндустрии и технология его изготовления : учеб. пособие / А. Г. Ткачев, И. Н. Шубин, А. И. Попов. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 132 с.
5. Functionalization of Carbon Nanotubes by Organotitanates in Aqueous Solution / A. V. Melezhyk [et al.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2013. – Т. 19, № 3. – С. 672 – 679.

Functionalizing Carbon Nanotubes with Stearate Titanium

D. V. Tarov, T. V. Gurova, I. N. Shubin

Department "Technology and Methods of Nanoproducts Manufacturing", TSTU;
i.shubin77@yandex.ru

Keywords: carbon nanotubes; functionalization; stages; organizational framework; production line; ultrasonic disperser.

Abstract: In the present work, we demonstrated the possibility of functionalizing carbon nanotubes (CNTs) with titanium stearate from an aqueous solution. Before grafting titanium stearate groups to CNTs, the CNTs surface was oxidized using titanium stearate from a solution containing a dispersion of functionalized CNTs, triethanolamine stearate and a titanium-triethanolamine water-soluble complex. The system was found to be stable at alkaline pH, whereas at low pH, the titanium stearate coagulates and can be attached to the CNTs surface. Besides, we determined six main stages in the production of functionalized CNTs – from pretreatment of the components and obtention of a reaction mixture to functionalization of the CNTs with titanium stearate, followed by isolation and drying of the desired product. Moreover, the equipment and technological design and equipment structure were described. The intensification of the CNTs agglomerates dispersion was based on introducing ultrasonic vibrations directly into the liquid medium.

References

1. Blokhin, A.N., Tarov V.P., Tolstykh M.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 3, pp. 737-741.
2. Tarov D.V. *IX Vserossiiskaya s mezhdunarodnym uchastiem shkola-seminar po strukturnoi makrokinetike dlya molodykh uchenykh* (Proceedings of IX All-Russia with international participation workshop on structural macrokinetics for young scientists), Chernogolovka, November 23-25, 2011, p. 87-88.
3. Dyachkova T.P., Tkachev A.G. *Metody funktsionalizatsii i modifitsirovaniya uglerodnykh nanotrubok* (Methods for Functionalizing and Modifying Carbon Nanotubes. The Monograph), Moscow: Spektr, 2013, 152 p.
4. Tkachev A.G., Shubin I.N., Popov A.I. *Promyshlennyye tekhnologii i innovatsii. Oborudovanie dlya nanoindustrii i tekhnologiya ego izgotovleniya* (Industrial Technologies and Innovations. Nanoindustrial Equipment and Its Preparation Technology), Tambov: Publishers of Tambov State Technical University, 2010, 132 p.
5. Melezhyk A.V., Khokhlov P.A., Lyubimov V.S., Tkachev A.G. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2013, vol. 19, no. 3, pp. 672-679.

Apparaturausgestaltung der Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhre von dem Titanstearat

Zusammenfassung: Es ist die Möglichkeit der Funktionalisierung der Kohlenstoffnanoröhre (KNR) von dem Titanstearat aus der Wasserlösung gezeigt. Für die Impfung zu den Kohlenstoffnanoröhren der Titanstearatgruppen wurde die Oberfläche von KNR vorher von dem Titanstearat aus der Lösung, die die Dispersion der funktionalisierten KNR, das Stearat des Triäthanolamins und den wasserauflösbaren Komplex des Titans mit dem Triäthanolamin enthält, oxidiert. Dieses System ist in der

Lösung beim alkalischen pH standfest, und bei der Senkung vom pH koaguliert das Stearat des Titans und schließt sich an die Oberfläche von KNR an. Es sind sechs Hauptstadien der Produktion der funktionalisierten Kohlenstoffnanoröhre bestimmt – von der Vorvorbereitung der Komponenten und des Erhaltens der Reaktionsmischung zur Funktionalisierung von KNR von dem Stearat des Titans mit den nachfolgenden Absonderungen und dem Trocknen des zweckbestimmten Produktes, die apparaturtechnologische Ausgestaltung und den Bestand der Ausrüstung. Die Intensivierung der Dispergierung der Agglomerate von KNR ist auf der Einführung der Ultraschallschwingungen unmittelbar in die flüssige Umgebung gegründet.

Forme d'équipement du fonctionnement des nanotubes carboniques par le stéarat du titane

Résumé: Est montrée la possibilité du fonctionnement des nanotubes carboniques (NTC) par le stéarat du titane à partir de la solution d'eau. Pour cette procédure a été préalablement oxyfiée la surface des NTC. Ce système résiste dans la solution avec pH alcalin. Lors de la diminution de pH le stéarat du titane coagule et se rallie à la surface de NTC. Sont déterminés six stades essentiels de la production des nanotubes carboniques – à partir de la préparation préalable des composants et l'obtention du mélange de réaction pour le fonctionnement des NTC par le stéarat du titane avec la déduction et le séchage ultérieur du produit ciblé, forme d'appareillage et de technologie et composition de l'équipement. L'intensification de la dispersion des agglomérats des NTC est fondée sur l'introduction des oscillations ultra-son dans le milieu liquide.

Авторы: *Таров Дмитрий Владимирович* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Гурова Татьяна Владимировна* – магистрант кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов»; *Шубин Игорь Николаевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы, аппараты и технологическая безопасность», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».
