Аносова Ирина Владимировна. Кинетика, моделирование и аппаратурное оформление процессов модифицирования полианилином углеродных нанотрубок с различным химическим составом поверхности: диссертация ... кандидата Технических наук: 05.16.08 / Аносова Ирина Владимировна;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»], 2017

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ТАМБОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На





Аносова Ирина Владимировна

**КИНЕТИКА, МОДЕЛИРОВАНИЕ И АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ
ПРОЦЕССОВ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИАНИЛИНОМ
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**С РАЗЛИЧНЫМ ХИМИЧЕСКИМ СОСТАВОМ ПОВЕРХНОСТИ**05.16.08 - Нанотехнологии и наноматериалы
05.17.08 - Процессы и аппараты химических технологий

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научные руководители: доктор химических наук, доцент Дьячкова Т.П.; доктор технических наук, доцент Рухов А.В.

Тамбов - 2017 г.

**СОДЕРЖАНИЕ**

**Основные обозначения 5**

[**ВВЕДЕНИЕ 6**](#bookmark1)

[**ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 12**](#bookmark2)

1. [**Химическое строение, свойства и способы получения полианилина 12**](#bookmark3)
2. [**Модифицирование углеродных наноматериалов полианилином 21**](#bookmark4)
3. [**Углеродные наноматериалы как дисперсные носители 21**](#bookmark5)
4. **Способы модифицирования углеродных нанотрубок полианилином 23**
5. **Сведения о влиянии углеродных нанотрубок на закономерности**

окислительной полимеризации анилина 29

1. Свойства и применение композитов на основе углеродных нанотрубок,

[модифицированных полианилином 34](#bookmark10)

[1.3 Выводы по обзору литературы и постановка задач исследования 37](#bookmark11)

[**ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ** 39](#bookmark12)

1. [Используемые реагенты и материалы 39](#bookmark14)
2. [Характеристика углеродных нанотрубок 39](#bookmark15)
3. Методика модифицирования углеродных нанотрубок полианилином и

способы контроля реакционной массы 42

1. Методы анализа композитов на основе углеродных нанотрубок,

модифицированных полианилином 44

1. [Электронная микроскопия 44](#bookmark23)
2. [Измерение удельной поверхности 44](#bookmark24)
3. [Спектроскопия комбинационного рассеяния 44](#bookmark25)
4. Определение удельного электрического сопротивления и удельной

электрической емкости 44

1. [Термогравиметрический анализ 45](#bookmark27)
2. [Методика исследования кинетики процесса 46](#bookmark28)

**ГЛАВА 3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ**

[**ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАНИЛИНОМ** 50](#bookmark6)

1. Протекание окислительной полимеризации анилина в присутствии

[углеродных нанотрубок 50](#bookmark30)

1. Влияние предварительной функционализации углеродных нанотрубок на

закономерности окислительной полимеризации анилина 58

1. [Влияние способа окислительной функционализации 58](#bookmark32)
2. [Влияние степени функционализации карбоксильными группами 63](#bookmark33)
3. Исследование свойств композитов на основе углеродных нанотрубок,

[модифицированных полианилином 68](#bookmark35)

1. [Анализ морфологии методами электронной микроскопии 68](#bookmark36)
2. [Анализ удельной поверхности полученных материалов 72](#bookmark37)
3. Исследование состава модифицирующего слоя по данным

спектроскопии комбинационного рассеяния 74

1. [Исследование электрофизических свойств композитов 78](#bookmark39)
2. [Оценка термической стабильности композитов 82](#bookmark40)
3. [**АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ**  85](#bookmark45)
	1. Моделирование механизма процесса модифицирования карбоксилированных

углеродных нанотрубок полианилином методами молекулярной динамики 85

4.2. Оценка кинетических параметров процесса модифицирования поверхности углеродных нанотрубок полианилином с применением решения обратной задачи математического моделирования процесса теплообмена 98

1. **РАЗРАБОТКА РЕКОМЕНДАЦИЙ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ**

**РЕАЛИЗАЦИИ ПРОЦЕССА МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПОЛИАНИЛИНОМ** 108

* 1. Постановка задачи математического моделирования кинетики процесса

модифицирования углеродных нанотрубок полианилином 108

* 1. **Рекомендации по разработке базовой химико-технологической схемы для**

[**промышленного производства композитов на основе углеродных нанотрубок, модифицированных полианилином 113**](#bookmark22)

* 1. [**Рекомендации по параметрам синтеза композитов 120**](#bookmark55)
	2. [**Рекомендации по методикам оценки качества получаемой продукции 122**](#bookmark56)

[**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ 123**](#bookmark57)

[**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 125**](#bookmark58)

**ПРИЛОЖЕНИЯ 152**

Основные обозначения

ВОГ - восстановленный оксид графена ГНП - графеновые нанопластинки МУНТ - многослойные углеродные нанотрубки ОГ - оксид графена

ОУНТ - однослойные углеродные нанотрубки ПАНИ - полианилин

ПАНИ-ЭО - эмералдиновое основание полианилина ПАНИ-ЭС - эмералдиновая соль полианилина ПЭМ - просвечивающая электронная микроскопия СЭМ - сканирующая электронная микроскопия УНВ - углеродные нановолокна УНМ - углеродные наноматериалы УНТ - углеродные нанотрубки

**ВВЕДЕНИЕ**

***Актуальность темы исследования.*** В последние годы наблюдается рост числа публикаций, посвященных исследованию проводящих полимеров и композитов на их основе, что обусловлено их уникальными оптическими и электрофизическими свойствами и широкими возможностями применения.

Особое место среди проводящих полимеров занимает полианилин (ПАНИ), характеризующийся наличием простых способов получения, низкой себестоимостью и высокими значениями электрической псевдоемкости. Однако такие факторы, как нестабильность в процессе заряда / разряда, выраженная зависимость электропроводности от редокс-формы макромолекулы и невысокие значения удельной поверхности, ограничивают широкое применение данного материала. Стабилизировать характеристики ПАНИ, развить его поверхность и увеличить термическую стабильность позволяет сочетание с углеродными нанотрубками (УНТ). Благодаря синергизму емкостных свойств УНТ и псевдоемкости ПАНИ гибридные материалы на их основе могут успешно применяться в высокоэффективных фотокаталитических системах, ионисторах, аккумуляторах, солнечных батареях и устройствах. Композиты на основе ПАНИ могут использоваться при создании высокоэффективных сорбентов бактерий, вирусов, тяжелых металлов, а также материалов и покрытий, поглощающих электромагнитное излучение.

В различных областях применения требуются структуры на основе ПАНИ, обладающие набором необходимых свойств. Морфологические, электрофизические и иные параметры полианилина и композитов на его основе преимущественно определяются условиями синтеза. В связи с этим для получения композитов с заданными контролируемыми свойствами важен обоснованный выбор условий синтеза ПАНИ и используемых в качестве дисперсной подложки УНТ с определенной морфологией и химическим составом поверхности. Таким образом, изучение закономерностей процессов модифицирования углеродных нанотрубок полианилином, исследование взаимосвязи свойств композитов ПАНИ/УНТ с условиями их получения, моделирование возможных типов взаимодействия между макромолекулами ПАНИ и поверхностью УНТ и разработка научно обоснованных рекомендаций по созданию промышленных технологий получения данных материалов является актуальной теоретической и практической задачей.

***Цель диссертационной работы*** - установить влияние химического состава поверхности углеродных нанотрубок на кинетические закономерности их модифицирования полианилином и важнейшие свойства полученных нанокомпозитов и определить условия реализации данного процесса в промышленных масштабах.

***Объектом исследования*** является процесс модифицирования полианилином углеродных нанотрубок с различными морфологическими характеристиками и химическим составом поверхности.

***Предметом исследования*** являлись основные закономерности процессов модифицирования углеродных нанотрубок полианилином и их связь со свойствами синтезированных композитов.

***Методы исследования*** составили положения современной теории химических технологий гетерофазных процессов, представленные в классических и современных исследованиях отечественных и зарубежных авторов по данной тематике. Теоретическая база исследования представлена методами математического анализа и моделирования физико-химических процессов и молекулярных систем, статистики, планирования экспериментов. Экспериментальные исследования осуществлялись с использованием современных взаимодополняющих и достоверных методов физико-химического анализа.

***Научная новизна.***

- впервые изучено влияние морфологии и химического состава поверхности УНТ на закономерности протекания окислительной полимеризации анилина и свойства синтезируемых композитов с ПАНИ, позволившее определить способы и условия предварительной обработки УНТ для получения материалов с заданными свойствами;

* впервые сформулированы представления о механизме модифицирования УНТ полианилином, заключающиеся в том, что:
1. центры инициации роста формируются на поверхности УНТ с последующей десорбцией в объем реакционной смеси;
2. рост цепи полианилина происходит в объеме реакционной массы;
3. ПАНИ адсорбируется на поверхности УНТ с продолжением роста полимерной цепи;
* разработана математическая модель нестационарного температурного поля реакционной массы в процессе окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ, с использованием которой были определены эффективные значения константы скорости и теплового эффекта;
* обосновано применение кинетического уравнения химической реакции первого порядка, решаемого совместно с уравнением теплообмена для описания процесса модифицирования УНТ полианилином, что позволило разработать математическую модель, описывающую кинетику данного процесса в условиях нестационарного температурного поля реакционной области аппарата и используемую для расчета режимных и конструкционных параметров оборудования.

***Практическая значимость диссертации.***

1. Получены опытные образцы композитов ПАНИ/УНТ, обладающие следующими свойствами: удельное электрическое сопротивление - 0,3-24,8 Ом-см; удельная электрическая емкость - 46-191 Ф/г.
2. Разработаны временный технологический регламент промышленного производства композитов ПАНИ/УНТ и рекомендации по созданию химико­технологической схемы, реализующей данный процесс. Техническое задание на создание производства мощностью 330 кг/год передано АО «Тамбовский завод «Комсомолец» имени Н. С. Артемова».
3. Проведен технологический расчет основного реакционного оборудования с использованием решения уравнений математической модели процесса модифицирования УНТ полианилином, описывающей его кинетику. Показано, что при реализации данного процесса в промышленных условиях при начальной концентрации анилина 0,0055 кг/кг температура реакционной смеси увеличится не более чем на 1°С.
4. Рассчитаны значения эффективных параметров уравнения Аррениуса (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) и величина теплового эффекта процесса окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок с различной морфологией и химическим составом поверхности.
5. Предложено уравнение для расчета значения оптимальной концентрации СООН-групп на поверхности УНТ, обеспечивающей наиболее прочное покрытие полианилином.

***Основные положения***, ***выносимые на защиту.***

1. Экспериментально полученная взаимосвязь свойств синтезируемых композитов ПАНИ/УНТ с морфологией и химическим составом поверхности углеродных нанотрубок и условиями окислительной полимеризации анилина. (05.16.08)
2. Метод расчета эффективных значений констант уравнения Аррениуса для модифицирования поверхности углеродных нанотрубок полианилином, основанный на математическом моделировании нестационарного температурного поля в лабораторном реакторе. (05.17.08)
3. Механизм модифицирования поверхности углеродных нанотрубок полианилином, основанный на результатах молекулярного моделирования, в ходе которого показано, что центры инициации роста макромолекул ПАНИ формируются на поверхности УНТ, после чего происходит их десорбция в объем реакционной смеси. (05.16.08)
4. Математическая модель кинетики окислительной полимеризации, устанавливающая взаимосвязь массы целевого продукта и температуры реакционной смеси с условиями реализации процесса (начальная концентрация и температура реагентов, продолжительность процесса), основанная на решении кинетического уравнения химической реакции первого порядка с учётом нестационарного теплообмена в реакторе. (05.17.08)
5. Обоснование наблюдаемой экспериментально экстремальной зависимости электрофизических параметров композита ПАНИ/УНТ от концентрации карбоксильных групп на поверхности УНТ, базирующееся на представлении о перекрестном Ван-дер-ваальсовом взаимодействии макромолекул полианилина с поверхностью УНТ и карбоксильными группами. (05.16.08).

***Достоверность полученных результатов*** обеспечивается большим количеством экспериментальных данных, их воспроизводимостью, а также применением современного оборудования при проведении исследования.

***Личный вклад автора*** заключается в проведении анализа литературных источников по теме исследования; в подготовке и выполнении экспериментальных исследований модифицирования поверхности УНТ полианилином; в изучении свойств нанокомпозитов ПАНИ/УНТ, полученных при различных условиях окислительной полимеризации, обработке и анализе экспериментальных данных и формулировке основных положений и выводов.

***Апробация работы.*** Основные положения диссертационной работы докладывались на Международном молодежном научном форуме «Ломоносов - 2013» (Москва, 2013); XXIII Менделеевской конференции молодых ученых (Казань, 2013); VIII научной студенческой конференции ассоциации «Объединенный университет им. В.И. Вернадского» «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития» (Тамбов, 2013); V Международной научно­инновационной молодежной конференции «Современные твердофазные технологии: теория, практика и инновационный менеджмент» (Тамбов, 2013); I Всероссийской научно-практической конференции «Потенциал российской молодежи: наука, практика и инновации» (Тамбов, 2013); II Всероссийском Конкурсе докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение» (Томск-Тамбов, 2014); XXII Международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов - 2015» (Москва, 2015); III Межвузовской научно-практической конференции «Современные предпосылки развития инновационной экономики» (Тамбов, 2015); научно-практической конференции «Потенциал Тамбовской молодежи: наука, практика и инновации» (Тамбов, 2015); Второй Всероссийской молодежной научно-технической конференции с международным участием «Инновации в материаловедении» (Москва, 2015); I Международной научно­практической конференции «Графен и родственные структуры: синтез, производство и применение» (Тамбов, 2015); IV Международной научно­практической конференции «Наноматериалы и живые системы» (Москва, 2016), а также на научных семинарах кафедры ТТПН ФГБОУ ВО «ТГТУ».

***Публикации.*** По теме диссертации опубликована 31 работа, из которых 6 статей в журналах из Перечня ведущих рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 2 статьи в зарубежных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и WoS, а также 23 публикации в сборниках материалов научных конференций различного уровня.

***Структура и объем диссертации.*** Диссертация включает введение, 5 глав, основные выводы и результаты, список используемой литературы (252 наименования). Работа изложена на 177 страницах, содержит 41 рисунок, 24 таблицы и 8 приложений.

Диссертация выполнена в рамках технического задания по договору с Минобрнауки РФ от 14.08.2014 г. № 02.G25.31.0123 в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства с участием российского высшего учебного заведения, реализуемого в соответствии с постановлением Правительства РФ №218 от 9 апреля 2010 г. Исследования, выполненные в работе, также поддержаны ФСРМФПвНТС по программе «УМНИК» (договор о предоставлении гранта №6403ГУ/2015 от 30.06.2015 г.).

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ**

1. Исследованы закономерности окислительной полимеризации анилина в присутствии углеродных нанотрубок с различной морфологией и химическим составом поверхности. Определены значения экзотермического теплового эффекта процессов, составившие 416 - 2270 кДж/моль. Показано, что наличие углеродных нанотрубок в реакционной массе способствует увеличению скорости реакции и сокращению продолжительности индукционного периода. По мере роста содержания кислородсодержащих групп на поверхности УНТ происходит повышение теплового эффекта процесса, при этом скорость достижения экстремума температур на зависимости t = f(x) максимальна в присутствии окисленных УНТ с наименьшим содержанием функциональных групп.
2. Показана взаимосвязь между характеристиками углеродных нанотрубок и

свойствами синтезированных композитов с ПАНИ. Установлено, что на электропроводность и электроемкость синтезированных материалов оказывает влияние как морфология УНТ, так и химический состав поверхности (степень предварительной функционализации). Наилучшими электрофизическими

показателями обладают композиты на основе карбоксилированных УНТ с невысокой степенью функционализации (Df ***= 0,2*** - 0,4 ммоль/г). Наблюдается тенденция к увеличению удельной поверхности композитов с ростом ***Df.*** Материалы на основе УНТ с высоким значением степени функционализации (1,3 ммоль/г) обладают более низкой термической стабильностью (интенсивная потеря массы наблюдается при нагреве до 320°С) по сравнению с композитами на основе УНТ со средним (0,3 - 0,6 ммоль/г) значением степени функционализации (потеря массы начинается при температуре >380°С).

1. Сформулирована гипотеза о механизме модифицирования

карбоксилированных УНТ полианилином, согласно которой феназиновые нуклеаты при окислительной полимеризации анилина формируются на поверхности УНТ, десорбируются в объем реакционной смеси, где затем происходит рост макромолекул ПАНИ.

1. Разработана математическая модель нестационарного температурного поля реакционной массы в процессе окислительной полимеризации анилина в присутствии УНТ, позволившая в результате решения обратной задачи определить кинетические и термодинамические характеристики химического процесса (константу скорости и тепловой эффект реакции), протекающего в нестационарном температурном режиме.
2. Показано, что применение кинетического уравнения химической реакции первого порядка для описания кинетики процесса модифицирования УНТ полианилином из-за высоких значений температурного коэффициента химической реакции возможно только совместно с решением задачи нестационарного теплообмена.

Разработана математическая модель совмещенного процесса модифицирования поверхности УНТ полианилином, описывающая его кинетику в условиях нестационарного температурного поля реакционной зоны аппарата. Модель использована для определения ряда конструктивных и режимных параметров реактора (начальная концентрацию анилина 0,0055 кг/кг, время проведения процесса 2 часа, подтверждено отсутствие необходимости в теплообменном устройстве).