

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD)
по образовательной программе «8D07108 / 6D074000 – Наноматериалы и
нанотехнологии (по областям применения)»

АХАНОВА НАЗЫМ ЕРЛАНОВНА

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке метода синтеза фуллеренов в электродуговом разряде в газовой фазе, получению фуллеренов и фуллереносодержащих композитов на основе полимеров, а также исследованию их свойств для дальнейшего применения в качестве антикоррозионных защитных покрытий. Анализ полученных образцов проводился на основе современных методов и передового аналитического оборудования, такого как сканирующий электронный микроскоп, просвечивающий электронный микроскоп, рамановский спектрометр, рентгеновский дифрактометр, инфракрасный спектрометр с преобразованием Фурье и т.д.

Актуальность темы. С развитием нанотехнологий наноматериалы, особенно углеродные наноструктурированные материалы, становятся все более востребованными для различных практических применений и внедрения в различные отрасли промышленности. Эти материалы играют важную роль в медицине, электронике, энергетике, нефтегазовой промышленности, строительстве, аэрокосмической отрасли, машиностроении и других областях. В медицине они могут быть использованы для создания новых видов лекарственных препаратов, биосенсоров и материалов для тканевой инженерии. В электронике углеродные наноструктуры могут быть применены в разработке более эффективных и компактных электронных устройств, таких как нанотранзисторы и наносенсоры. В энергетике они могут использоваться для создания высокоэффективных солнечных элементов и аккумуляторов. В строительстве они могут быть включены в состав новых видов композитных материалов, обладающих улучшенными механическими и теплопроводными свойствами. Эти примеры демонстрируют широкий потенциал углеродных наноструктур для решения различных технологических и научных задач в различных отраслях промышленности.

Фуллерены – уникальные аллотропные формы углерода, обладающие сферической структурой. Они состоят из 20 и более атомов углерода, которые организованы в сетчатую оболочку, состоящую из пяти- и шестиугольных колец. Эти молекулы представляют собой удивительный пример структурной и химической разнообразности углерода, открывая широкий спектр потенциальных приложений в различных областях науки и технологии.

На сегодняшний день существует множество методов для синтеза фуллеренов, включая лазерную абляцию, синтез из газовой фазы, электродуговое испарение графита, испарение электронным лучом, диффузионное пламя и ионное пучковое распыление. Среди них наиболее распространенным и эффективным способом является электродуговое испарение графита, так как этот метод позволяет производить фуллерены в макроскопических количествах и при этом является более экономичным по сравнению с другими методами.

Однако в процессе синтеза фуллеренов возникают различные проблемы, такие как низкокачественный и количественный выход продукции, а также необходимость очистки фуллеренов от сажи. Несмотря на это, рынок и применение фуллеренов по-прежнему расширяются, что приводит к росту мирового спроса на этот материал. Согласно прогнозам глобального отраслевого анализа (2022-2030 гг.), спрос на фуллерены увеличивается в

таких областях, как косметология, фармацевтика, аэрокосмическая и оборонная промышленность, и рынок к 2030 году может достичь до 868 млн. долларов США. Это объясняется широким спектром потенциальных применений фуллеренов и их уникальными свойствами.

На данном этапе развития nanoиндустрии существует стремление к получению наноматериалов, включая фуллерены, с использованием наиболее эффективных и менее энергозатратных методов. Это позволит сэкономить ресурсы при синтезе наноструктурированных материалов и ускорит процесс их производства. В связи с этим активно проводятся научные исследования, направленные на разработку новых методов синтеза и оптимизации существующих.

Научные исследования и публикации продолжают подтверждать актуальность и важность фуллеренов как объектов исследования и промышленного применения. Ученые по-прежнему уделяют внимание различным аспектам, таким как синтез, оптимизация технологий получения и широкий спектр применений фуллеренов. Это свидетельствует о сохраняющемся интересе к фуллеренам и их значимости как в научной, так и в промышленной сферах.

Отмеченное выше подчеркивает важность и актуальность разработки и оптимизации технологии синтеза фуллеренов, исследования их свойств, а также изучения композитов на их основе для применения в практике. Эти задачи играют ключевую роль как в фундаментальных исследованиях, направленных на понимание основных принципов нанотехнологии и материаловедения, так и в прикладных областях, где потенциал фуллеренов может быть реализован для создания новых продуктов и технологий. Развитие этих аспектов способствует дальнейшему прогрессу в области нанотехнологии и открывает новые перспективы для инноваций и улучшения качества жизни.

Связь темы диссертации с планами научных работ. Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами прикладных научно-исследовательских работ: ПЦФ МОН РК BR05236800 «Решение стратегических и прикладных задач в нефтегазовой отрасли Казахстана» 2018-2020 гг. по разделу «6. Разработка способов эффективного снижения водородного охрупчивания материалов трубопроводов и оборудования, работающих в условиях воздействия водородсодержащего газа»; ПЦФ МНВО РК ИРН BR18574080 «Исследование фундаментальных и прикладных проблем физики плазмы, плазмоподобных сред для целей решения задач современной энергетики и получения новых функциональных материалов» 2022-2024 гг. по разделу «9. Синтез фуллеренов в плазме электродугового разряда для создания полимерных покрытий».

Объектами исследования являются фуллерены и композиционные полимерные материалы на их основе.

Предмет исследования – развитие электродугового метода синтеза фуллеренов, и изучение свойств полученных на их основе композиционных полимерных покрытий.

Цель работы – разработка метода синтеза фуллеренов на основе электродугового разряда, получение фуллеренов и их полимерных композитов, а также исследование их свойств для дальнейшего применения в качестве антикоррозионных защитных покрытий.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

- разработка метода для синтеза фуллеренов на основе электродугового разряда в газовой фазе и исследование свойств полученных материалов;
- исследование реологии и термических характеристик композитов на основе фуллеренов и полиуретановых полимеров;
- исследование дейтериевой проницаемости пленкообразующих композитов (композитов) на основе полиэфируретана и фуллеренов.

Методы исследования. Для достижения цели диссертационной работы применялись разнообразные методы исследования получаемого материала. В частности, для анализа морфологических характеристик использовались сканирующий электронный микроскоп (Quanta 3D 200i, FEI company), оптический микроскоп DM 6000M (Leica) и

просвечивающий электронный микроскоп (ТЕМ, JEOL JEM - 1400 Plus). Структурную характеристику проводили с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (Ntegra Spectra СЗМ, NT-MDT) с использованием лазера длиной 416 нм, а также рентгеновского дифрактометра (MiniFlex 600, Rigaku Corporation). Оптические свойства исследовались с использованием спектрометра UV-Vis (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), а инфракрасная спектроскопия проводилась с использованием преобразования Фурье на спектрометре Bruker Alpha II. Термическую стабильность полученных композиционных полимеров с фуллеренами оценивали с помощью термического анализа ТГА/ДТА. Измерения проводились в диапазоне температур от 30 до 900 °С при скорости нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота на одновременном анализаторе Perkin Elmer STA 6000. Реологические свойства образцов измерялись с помощью реометра (модель CS10, Bohlin), что позволило получить дополнительную информацию о их поведении и структуре. Для исследования водородной проницаемости композиционного пленкообразующего ингибитора на основе полиэфируретана и фуллерена были проведены экспериментальные работы по изучению зависимости коэффициента снижения проницаемости PRF (permeation reduce factor) от температуры.

Новизна диссертационной работы заключается в том, что в ней впервые:

- впервые разработан метод синтеза фуллеренов на основе электродугового разряда в газовой фазе с автоматической предварительной десорбцией графитовых электродов с выходом 17%;
- показаны новые исследования влияние содержаний фуллеренов на свойства полиуретановых смол, включая их реологические и термические характеристики.
- обнаружено что добавление фуллеренов в полиэфируретан и дальнейшее использование их в качестве пленкообразующих композитов в 15 раз снижает проникновение изотопов водорода при определенных температурах.

Научно-практическая значимость работы подтверждается высоким интересом международного научного сообщества в отрасли нанотехнологий. Полученные результаты в рамках диссертационной работы представляют ценность для развития нанотехнологий, в частности разработка низкокзатратной технологии синтеза фуллеренов приведет к получению более дешевого продукта. Результаты исследования свойств полимерных композитов на основе фуллеренов расширяют понимание об их термических и реологических характеристиках. Полученные композиционные пленкообразующие ингибиторы на основе полиэфируретана и фуллеренов, которые являются устойчивыми к проницаемости изотопов водорода, могут быть использованы в нефтехимической промышленности.

Необходимость подобных исследований на национальном уровне связана с широким прикладным применением результатов работы в таких областях, как энергетика, электроника, нанотехнологии и наноматериалы (углеродные наноматериалы), которые являются приоритетными направлениями научно-технологического и индустриально-инновационного развития Казахстана.

Положения, выносимые на защиту:

1. Синтез фуллеренов электродуговым методом с автоматической предварительной десорбцией примесей их графитовых электродов за счет резистивного нагрева электродов при температуре ~1000 К, значении тока ~ 100 А и напряжении ~ 10 В с одновременной откачкой камеры реактора до значения вакуума $\leq 10^{-3}$ Торр без дополнительного оборудования приводит к удалению примесей из электродов, улучшению чистоты прекурсора и в следствие этого, при оптимальных параметрах синтеза (180 А) к повышению выхода фуллеренов до 17%;

2. Добавление фуллеренов в полиуретановые смолы из различных изоцианатных мономеров и полиолов в среднем улучшает реологические и термические свойства, такие как на вязкость ~ 40% и термоустойчивость ароматических изоцианатов на ~35%.

Использование композиционных пленкообразующих композитов на основе

фуллеренов и полиэфируретана в качестве покрытий нержавеющей стали в 15 раз снижает проникновение изотопов водорода до температуры 573 К. Увеличение температуры выше 723 К приводит к деструкции пленки

Личный вклад автора. Представленные результаты исследований в диссертационной работе, в частности, участие в создании экспериментальной установки по электродуговому синтезу фуллеренов, разработка метода синтеза фуллеренов с автоматической десорбцией графитовых стержней на основе электродугового разряда, эксперименты по дуговому синтезу фуллереновой сажи, отработка оптимальных режимов синтеза, экстракция фуллереновой фазы из фуллеренсодержащей сажи, эксперименты по хроматографическому разделению фуллеренов, изучение свойств полученных образцов и анализ полученных данных были проведены автором. Эксперименты по определению водородной проницаемости проводились при содействии к.ф.-м.н. Кульсартова Т.В. Постановка задач и обсуждение полученных экспериментальных результатов проводились совместно с научными консультантами.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждаются публикациями в рецензируемых научных журналах дальнего зарубежья с импакт-фактором и в изданиях, рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерство науки и высшего образования Республики Казахстан (КОКСНВО МНВО РК), а также в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья и полученным патентом на изобретение Республики Казахстан.

Апробация работы и публикации.

Результаты, полученные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались:

- на еженедельных научных семинарах лаборатории Пылевой плазмы и плазменных технологии физико-технического факультета КазНУ имени аль-Фараби;
- на международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений» (2019 г., Актау, Казахстан);
- на XVI международной конференции ICHMS '2019 (2019 г., Одесса, Украина);
- на XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (2020 г., Москва, Россия);
- на конференции «Современные проблемы физики металлов и Металлических систем», посвященной 75-летию со дня основания института Металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН (2021 г., Киев, Украина);
- на III международной конференции «Functional materials for innovative energy» (2021 г., Киев, Украина);
- на 13-ой международной конференции по коллоидам (2024 г., Барселона, Испания).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 печатных работ: 2 статьи в журналах из Перечня КОКСНВО МНВО РК для опубликования основных результатов диссертации на соискание степени PhD и 2 статьи в журналах дальнего зарубежья с импакт-фактором, входящих в международный информационный ресурс Web of Science и Scopus; 5 работ в материалах Международных научных конференций; 1 патент РК на изобретение.

ABSTRACT

Dissertation for the degree of Doctor of Philosophy (PhD)
in the educational program "8D07108 / 6D074000 – Nanomaterials and
Nanotechnologies"

AKHANOVA NAZYM YERLANOVNA

SYNTHESIS OF FULLERENES AND STUDY OF COMPOSITE FULLERENE-CONTAINING PROTECTIVE COATINGS BASED ON POLYMERS

General characteristics of the work. The dissertation is devoted to the development of a method for synthesizing fullerenes in an electric arc discharge in the gas phase, obtaining fullerenes and fullerene-containing polymer composites, as well as studying their properties for further use as anticorrosive protective coatings. The analysis of the samples was conducted using modern methods and advanced analytical equipment, such as scanning electron microscope, transmission electron microscope, Raman spectrometer, X-ray diffractometer, Fourier-transform infrared spectrometer, etc.

Relevance of the topic. With the development of nanotechnologies, nanomaterials, especially carbon nanostructured materials, are becoming increasingly in demand for various practical applications and implementations in different industries. These materials play an important role in medicine, electronics, energy, the oil and gas industry, construction, aerospace, mechanical engineering, and other areas. In medicine, they can be used to create new types of medicinal drugs, biosensors, and materials for tissue engineering. In electronics, carbon nanostructures can be applied in developing more efficient and compact electronic devices, such as nanotransistors and nanosensors. In energy, they can be used to create highly efficient solar cells and batteries. In construction, they can be included in the composition of new types of composite materials with improved mechanical and thermal conductivity properties. These examples demonstrate the broad potential of carbon nanostructures for solving various technological and scientific tasks in different industries.

Fullerenes are unique allotropic forms of carbon with a spherical structure. They consist of 20 or more carbon atoms organized into a mesh shell of pentagonal and hexagonal rings. These molecules represent a remarkable example of the structural and chemical diversity of carbon, opening up a wide range of potential applications in various fields of science and technology.

To date, there are many methods for synthesizing fullerenes, including laser ablation, gas phase synthesis, electric arc evaporation of graphite, electron beam evaporation, diffusion flame, and ion beam sputtering. Among these, the most common and effective method is electric arc evaporation of graphite, as this method allows for the production of fullerenes in macroscopic quantities and is more economical compared to other methods.

However, various problems arise during the synthesis of fullerenes, such as low quality and quantity of output and the need to purify fullerenes from soot. Despite this, the market and application of fullerenes continue to expand, leading to an increase in global demand for this material. According to global industry analysis forecasts (2022-2030), the demand for fullerenes is increasing in areas such as cosmetology, pharmaceuticals, aerospace, and defense industries, and the market could reach up to \$868 million by 2030. This is explained by the wide range of potential applications of fullerenes and their unique properties.

At this stage of nanoindustry development, there is a drive to obtain nanomaterials, including fullerenes, using the most effective and less energy-consuming methods. This will save resources in synthesizing nanostructured materials and accelerate their production process. In this regard, scientific research is actively conducted aimed at developing new methods of synthesis and optimizing existing ones.

Scientific research and publications continue to confirm the relevance and importance of fullerenes as subjects of research and industrial application. Scientists continue to pay attention to various aspects, such as synthesis, optimization of production technologies, and the wide range of applications of fullerenes. This testifies to the ongoing interest in fullerenes and their significance both in scientific and industrial spheres.

The highlighted importance and relevance of developing and optimizing fullerene synthesis technology, studying their properties, and exploring composites based on them for practical application. These tasks play a key role both in fundamental research aimed at understanding the basic principles of nanotechnology and materials science, and in applied areas where the potential of fullerenes can be realized to create new products and technologies. The development of these aspects contributes to further progress in nanotechnology and opens new prospects for innovation and quality of life improvement.

Connection of the dissertation topic with scientific work plans. The dissertation work was carried out in accordance with the plans of applied scientific research: PTF MES RK BR05236800 "Solving strategic and applied problems in the oil and gas industry of Kazakhstan" 2018-2020 in the section "6. Development of methods for effective reduction of hydrogen embrittlement of materials of pipelines and equipment operating under the influence of hydrogen-containing gas"; PFT MSHE RK IRN BR18574080 "Research of fundamental and applied problems of plasma physics, plasma-like media for the purposes of solving modern energy and obtaining new functional materials" 2022-2024 in the section "9. Synthesis of fullerenes in plasma of electric arc discharge for the creation of polymer coatings".

The research objects are fullerenes and composite polymer materials based on them.

The subject of the research is the development of the electric arc method of fullerene synthesis and the study of the properties of composite polymer coatings obtained on their basis.

The aim of the work is to develop a method for synthesizing fullerenes based on electric arc discharge, obtaining fullerenes and their polymer composites, and studying their properties for further use as anticorrosive protective coatings.

The following **tasks** need to be solved to achieve the set goal:

- development of a method for synthesizing fullerenes based on electric arc discharge in the gas phase and study of the properties of the obtained materials;
- study of the rheology and thermal characteristics of composites based on fullerenes and polyurethane polymers;
- study of the deuterium permeability of film-forming composites based on polyetherurethane and fullerenes.

Research methods. Various research methods were used to achieve the goal of the dissertation work. In particular, for the analysis of morphological characteristics, scanning electron microscope (Quanta 3D 200i, FEI company), optical microscope DM 6000M (Leica), and transmission electron microscope (TEM, JEOL JEM – 1400 Plus) were used. Structural characterization was carried out using a Raman scattering spectrometer (Ntegra Spectra C3M, NT-MDT) using a 416 nm laser, as well as an X-ray diffractometer (MiniFlex 600, Rigaku Corporation). Optical properties were studied using a UV-Vis spectrometer (Lambda1050, PerkinElmer Ltd), and infrared spectroscopy was conducted using Fourier transform on the Bruker Alpha II spectrometer. Thermal stability of the obtained composite polymers with fullerenes was assessed using thermal analysis TGA/DTA. Measurements were conducted in the temperature range from 30 to 900 °C at a heating rate of 10 °C/min in a nitrogen atmosphere on the simultaneous analyzer Perkin Elmer STA 6000. The rheological properties of the samples were measured using a rheometer (model CS10, Bohlin), which provided additional information about their behavior and structure. Experimental studies were conducted to study the dependence of the permeation reduce factor (PRF) on temperature to investigate the hydrogen permeability of the composite film-forming inhibitor based on polyetherurethane and fullerenes.

The novelty of the dissertation work lies in the fact that it was the first to:

- develop a method for synthesizing fullerenes based on electric arc discharge in the gas phase with automatic pre-desorption of graphite electrodes with a yield of 17%;
- study the effect of fullerene content on the properties of polyurethane resins, including their rheological and thermal characteristics.
- It was found that the addition of fullerenes to polyetherurethane and their further use as film-forming composites reduces the penetration of hydrogen isotopes by 15 times at certain temperatures.

The scientific and practical significance of the work is confirmed by the high interest of the international scientific community in the field of nanotechnology. The results obtained in the dissertation work are valuable for the development of nanotechnologies, in particular, the development of low-cost fullerene synthesis technology will lead to the production of a cheaper product. The results of the study of the properties of polymer composites based on fullerenes expand the understanding of their thermal and rheological characteristics. The obtained composite film-forming composites based on polyetherurethane and fullerenes, which are resistant to the permeability of hydrogen isotopes, can be used in the petrochemical industry.

The need for such research at the national level is related to the wide applied use of the work results in such areas as energy, electronics, nanotechnology, and nanomaterials (carbon nanomaterials), which are priority directions of scientific, technological, and industrial-innovative development of Kazakhstan.

Provisions put up for defense:

1. Synthesis of fullerenes by the electric arc method with automatic pre-desorption of graphite electrodes due to contact heating of the electrodes at a temperature of ~1000 K, current value of $\sim \leq 100$ A and voltage of 10 V with simultaneous pumping of the reactor chamber to a vacuum value of 10-3 Torr without additional equipment leads to the removal of impurity contents from the electrodes, improving the purity of the experiment and as a result, increasing the yield of fullerenes to 17%.

2. Adding fullerenes to polyurethane resins from various isocyanate monomers and polyols on average improves the rheological and thermal properties, such as flowability by 40% and thermostability of aliphatic isocyanates by 35%.

3. Using composite film-forming composites based on fullerenes and polyetherurethane as coatings on stainless steel reduces the penetration of hydrogen isotopes by 15 times up to a temperature of 573 K, further increasing the temperature above 723 K leads to the destruction of the film.

The personal contribution of the author. The presented research results in the dissertation work, in particular, participation in the creation of an experimental setup for the electric arc synthesis of fullerenes, development of a method for synthesizing fullerenes with automatic desorption of graphite rods based on electric arc discharge, experiments on arc synthesis of fullerene soot, optimization of synthesis regimes, extraction of fullerene phase from fullerene-containing soot, experiments on chromatographic separation of fullerenes, study of the properties of the obtained samples and analysis of the obtained data were conducted by the author. Experiments to determine hydrogen permeability were conducted with the assistance of Dr. Kulsartov T.V. Setting tasks and discussing the obtained experimental results were conducted jointly with scientific consultants.

The reliability and substantiation of the obtained results are confirmed by publications in peer-reviewed scientific journals abroad with an impact factor and in publications recommended by the Committee on Quality Assurance in Science and Higher Education of the Ministry of Science and Higher Education of the Republic of Kazakhstan (CQASHE MSHE RK), as well as in the proceedings of international scientific conferences abroad and a patent obtained in the Republic of Kazakhstan.

Defense and publications.

The results obtained in the dissertation work were reported and discussed:

- at weekly scientific seminars of the Laboratory of Dust Plasma and Plasma Technologies of the Faculty of Physics and Technology of KazNU named after al-Farabi;
- at the international scientific-practical conference "State and Prospects of Exploitation of Mature Fields" (2019, Aktau, Kazakhstan);
- at the XVI international conference ICHMS '2019 (2019, Odessa, Ukraine);
- at the XI annual conference of the Nanotechnology Society of Russia (2020, Moscow, Russia);
- at the conference "Modern Problems of Physics of Metals and Metallic Systems", dedicated to the 75th anniversary of the founding of the Institute of Metal Physics named after G. V. Kurdjumov NAS (2021, Kiev, Ukraine);
- at the III international conference "Functional materials for innovative energy" (2021, Kiev, Ukraine);
- at the 13th international colloids conference (2024, Barcelona, Spain).

Publications. Based on the dissertation work, 10 printed works were published: 2 articles in journals from the List of CQASHE MSHE RK for publishing the main results of the dissertation for the degree of PhD and 2 articles in foreign journals with an impact factor, included in the international information resource Web of Science and Scopus; 5 works in the materials of International Scientific Conferences; 1 patent of the Republic of Kazakhstan on the invention.

АННОТАЦИЯ

«8D07108 / 6D074000 – Наноматериалдар және нанотехнологиялар» білім беру бағдарламасы бойынша философия докторы (PhD) дәрежесіне диссертация

АХАНОВА НАЗЫМ ЕРЛАНОВНА

ФУЛЛЕРЕНДІҢ СИНТЕЗІ ЖӘНЕ ПОЛИМЕРЛЕР НЕГІЗІНДЕГІ ҚҰРАМЫНДА ФУЛЛЕРЕН БАР ҚОРҒАНЫШТЫ ҚАБАТТАРДЫ ЗЕРТТЕУ

Жұмыстың жалпы сипаттамасы. Диссертациялық жұмыс газ фазасындағы электр доғалық разряд арқылы фуллерендер синтезінің әдістемесін жасауға, полимерлер негізінде фуллерендер мен құрамында фуллерен бар композиттерді алуға, сонымен қатар олардың қасиеттерін әрі қарай коррозияға қарсы қорғаныс жабындары ретінде пайдалану үшін зерттеуге арналған. Алынған үлгілерді талдау қазіргі заманғы әдістерді және сканерлеуші электронды микроскопты, трансмиссиялық электронды микроскопты, Раман спектрометрін, рентгендік дифрактометрді, Фурье түрлендіруі бар инфрақызыл спектрометр және т.б. сияқты озық аналитикалық жабдықтарды қолдану арқылы жүргізілді.

Тақырыптың өзектілігі. Нанотехнологияның дамуымен наноматериалдарды, әсіресе көміртекті нанокұрылымдық материалдарды, әртүрлі практикалық қолданулар мен әртүрлі салаларға енгізуге сұраныс артып келеді. Бұл материалдар медицина, электроника, энергетика, мұнай-газ, құрылыс, аэроғарыш, машина жасау және басқа салаларда маңызды рөл атқарады. Медицинада оларды дәрілік заттардың жаңа түрлерін, биосенсорларды және тіндік инженерияға арналған материалдарды жасауға пайдалануға болады. Электроникада көміртекті нанокұрылымдарды нанотранзисторлар мен наносенсорлар сияқты тиімдірек және жинақы электронды құрылғыларды әзірлеу үшін пайдалануға болады. Энергетика саласында оларды жоғары тиімді күн батареялары мен батареяларды жасауға пайдалануға болады. Құрылыста оларды механикалық және жылу өткізгіштік қасиеттері жақсартылған композициялық материалдардың жаңа түрлеріне қосуға болады. Бұл мысалдар әртүрлі салалардағы әртүрлі технологиялық және ғылыми мәселелерді шешу үшін көміртекті нанокұрылымдардың кең мүмкіндіктерін көрсетеді.

Фуллерендер – сфералық құрылымы бар көміртектің ерекше аллотропты формалары. Олар 20 немесе одан да көп көміртегі атомдарынан тұрады, олар бесбұрышты және алтыбұрышты сақиналардан тұратын желілік қабықшаға біріктірілген. Бұл молекулалар көміртектің құрылымдық және химиялық әртүрлілігінің таңғажайып үлгісін көрсетеді, ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында әлеуетті қолданбалардың кең ауқымын ашады.

Бүгінгі таңда фуллерендер синтезінің көптеген әдістері бар, соның ішінде лазерлік абляция, газ-фазалық синтез, графиттің электр доғалық булануы, электронды сәуле қолданып булануы, жалынның диффузиясы және иондық сәуленің шашырауы. Олардың ішінде ең кең таралған және тиімді әдіс графиттің электр доғалық булануы болып табылады, өйткені бұл әдіс фуллерендерді макроскопиялық мөлшерде алуға мүмкіндік береді және басқа әдістерге қарағанда үнемді.

Бірақ фуллерендер синтезі кезінде өнімнің сапалық және сандық шығымының төмендігі, сонымен қатар фуллеренді күйеден тазарту қажеттілігі сияқты әртүрлі мәселелер туындайды. Осыған қарамастан, фуллерендер нарығы мен қолдану аясы әлі де кеңейуде, осы материалға әлемдік сұраныстың артуы болжануда. Ғаламдық салалық талдау болжамдарына сәйкес (2022-2030 ж.), фуллерендерге сұраныс косметика, фармацевтика, аэроғарыш және қорғаныс сияқты салаларда артып келеді және нарық 2030 жылға қарай

868 миллион АҚШ долларына дейін жетуі мүмкін. Бұл фуллерендердің әлеуетті қолдану аясының кең ауқымына және олардың бірегей қасиеттеріне байланысты.

Наноиндустрия дамуының осы кезеңінде наноматериалдарды, соның ішінде фуллерендерді барынша тиімді және энергияны аз тұтынатын әдістер арқылы алуға ұмтылыс бар. Бұл нанокұрылымды материалдарды синтездеудегі ресурстарды үнемдеуге және оларды өндіру процесін жылдамдатуға мүмкіндік береді. Осыған байланысты синтездің жаңа әдістерін жасауға және қолданыстағыларын оңтайландыруға бағытталған ғылыми зерттеулер белсенді жүргізілуде.

Ғылыми зерттеулер мен жарияланымдар фуллерендердің зерттеу және өнеркәсіптік қолдану объектілері ретінде өзектілігі мен маңыздылығын растауды жалғастыруда. Ғалымдар синтез, өндіріс технологияларын оңтайландыру және фуллерендерді қолданудың кең ауқымы сияқты әртүрлі аспектілерге назар аударуда. Бұл фуллерендерге деген қызығушылықтың тұрақтылығын және олардың ғылыми және өндірістік салалардағы маңыздылығын көрсетеді.

Жоғарыда айтылғандар фуллерендер синтезінің технологиясын жасау мен оңтайландырудың, олардың қасиеттерін зерттеудің, сондай-ақ олардың негізіндегі композиттерді практикалық қолдану үшін зерттеудің маңыздылығы мен өзектілігін атап көрсетеді. Бұл міндеттер нанотехнологияның және материалтанудың негізгі принциптерін түсінуге бағытталған іргелі зерттеулерде де, жаңа өнімдер мен технологияларды жасау үшін фуллерендер әлеуетін іске асыруға болатын қолданбалы салаларда да шешуші рөл атқарады. Бұл аспектілерді дамыту нанотехнология саласындағы одан әрі ілгерілеуге ықпал етеді және инновациялар мен өмір сапасын жақсартудың жаңа перспективаларын ашады.

Диссертация тақырыбының ғылыми жұмыс жоспарларымен байланысы.

Диссертациялық жұмыс қолданбалы ғылыми-зерттеу жұмыстарының жоспарларына сәйкес орындалды: ҚР БҒМ ПНҚ BR05236800 «Қазақстанның мұнай-газ саласындағы стратегиялық және қолданбалы мәселелерді шешу» 2018-2020 ж.ж. «6. Құрамында сутегі бар газдың әсер ету жағдайында жұмыс істейтін құбыр материалдары мен жабдықтарының сутегінің морттылығын тиімді төмендету әдістерін әзірлеу» тарауында; ҚР ҒЖБМ ПНҚ ЖТР BR18574080 «Қазіргі заманғы энергетика мәселелерін шешу және жаңа функционалдық материалдарды алу мақсатында плазма физикасының іргелі және қолданбалы мәселелерін, плазмалық орталарды зерттеу» 2022-2024 ж.ж. «9 Полимерлі жабындарды жасау үшін электр доғалық разряд плазмасында фуллерендер синтезі» тарауында.

Зерттеу объектілері – фуллерендер және олардың негізіндегі композициялық полимерлі материалдар.

Зерттеу пәні фуллерендер синтезінің электр доғалық әдісін жасау және олардың негізінде алынған композиттік полимерлі жабындардың қасиеттерін зерттеу болып табылады.

Жұмыстың мақсаты – доғаның электр разряды негізінде фуллерендер синтезінің әдісін жасау, фуллерендер мен олардың полимерлі композиттерін алу, сонымен қатар коррозияға қарсы қорғаныс жабындары ретінде әрі қарай пайдалану үшін олардың қасиеттерін зерттеу.

Бұл мақсатқа жету үшін келесі **міндеттерді** шешу қажет:

– газ фазасындағы электр доғалық разряд негізінде фуллерендер синтезінің әдісін жасау және алынған материалдардың қасиеттерін зерттеу;

– фуллерендер мен полиуретанды полимерлер негізіндегі композиттердің реологиясы мен жылулық сипаттамаларын зерттеу;

– полиэфируретан және фуллерендер негізіндегі қабық түзетін композиттер (композиттердің) дейтерий өткізгіштігін зерттеу.

Зерттеу әдістері. Диссертациялық жұмыстың мақсатына жету үшін алынған материалды зерттеудің әртүрлі әдістері қолданылды. Атап айтқанда, морфологиялық сипаттамаларды талдау үшін сканерлеуші электронды микроскоп (Quanta 3D 200i, FEI

компаниясы), оптикалық микроскоп DM 6000M (Leica) және трансмиссиялық электронды микроскоп (ТЕМ, JEOL JEM - 1400 Plus) пайдаланылды. Құрылымдық сипаттама жарықтың комбинациялық шашырау спектрометрін (Ntegra Spectra SPM, NT-MDT) 416 нм лазерді, сондай-ақ рентгендік дифрактометрді (MiniFlex 600, Rigaku Corporation) пайдаланып орындалды. Оптикалық қасиеттер UV-Vis спектрометрiнiң (Lambda1050, PerkinElmer Ltd) көмегімен зерттелді және инфрақызыл спектроскопия Bruker Alpha II спектрометрінде Фурье түрлендіруі арқылы орындалды. Алынған фуллеренді композиттік полимерлердің термиялық тұрақтылығы ТГТ/ДТТ термиялық талдауы арқылы бағаланды. Өлшемдер 30-дан 900 °C-қа дейінгі температура диапазонында 10 °C/мин қыздыру жылдамдығында Perkin Elmer STA 6000 арқылы жүргізілді. Үлгілердің реологиялық қасиеттері гидрометрмен өлшенді (CS 10 моделі, Bohlin), бұл олардың мінез-құлқы мен құрылымы туралы қосымша ақпарат берді. Полиэтеруретан мен фуллерен негізіндегі композициялық қабық түзуші ингибитордың сутегі өткізгіштігін зерттеу үшін PRF (permeation reduce factor) өткізгіштіктің тотықсыздану коэффициентінің температураға тәуелділігін зерттеу бойынша тәжірибелік жұмыстар жүргізілді.

Диссертациялық жұмыстың жаңалығы, оның алғаш рет:

– шығымы 17% болатын графит электродтарын автоматты алдын ала десорбциялау арқылы газ фазасындағы электр доғалық разряд негізінде фуллерендер синтезі әдісі әзірленгенінде;

– фуллерен құрамының полиуретанды шайырлардың қасиеттеріне, оның ішінде реологиялық және термиялық сипаттамаларына әсері зерттелгенінде.

– Полиэтеруретанды фуллерендер қосып, одан әрі пленка түзетін ингибиторлар ретінде қолдану сутегі изотоптарының белгілі бір температурада енуін 15 есе азайтатыны анықталды.

Жұмыстың ғылыми-тәжірибелік маңыздылығын халықаралық ғылыми қауымдастықтың нанотехнологиялар саласында тақырыпқа жоғары қызығушылығы дәлелдейді. Диссертациялық жұмыс аясында алынған нәтижелер нанотехнологияны дамыту үшін құнды, атап айтқанда фуллерендер синтезінің арзан технологиясын жасау өнімдердің бағасын арзандатуға көмектеседі. Фуллерендер негізіндегі полимерлі композиттердің қасиеттерін зерттеу нәтижелері олардың термиялық және реологиялық сипаттамалары туралы түсініктерді кеңейтеді. Алынған сутегі изотоптарының өткізгіштігіне төзімді полиэтеруретанды және фуллерендер негізіндегі композициялық қабық түзетін композиттер мұнай-химия өнеркәсібінде қолдануға болады.

Ұлттық деңгейде осындай зерттеулердің қажеттілігі Қазақстанның ғылыми-технологиялық және индустриялық-инновациялық дамуының басым бағыттары болып табылатын энергетика, электроника, нанотехнология және наноматериалдар (көміртекті наноматериалдар) сияқты салаларда жұмыс нәтижелерін кеңінен қолданбалы қолданумен байланысты.

Қорғауға шығарылатын шарттар:

1. Реактор камерасын бір мезгілде айдау кезінде ~1000 К температурада, ток мәні ~100 А және ~10 В кернеуде электродтарды контактілі қыздыру есебінен графит электродтарын автоматты түрде алдын ала десорбциялау арқылы фуллерендерді электр доғалық әдіспен синтездеу. Қосымша жабдықсыз $\leq 10^{-3}$ Торр вакуумдық мәнге дейін электродтардың құрамындағы қоспаларды жоюға, эксперименттің тазалығын жақсартуға және соның салдарынан фуллерендердің шығымдылығын 17% дейін арттыруға болады.

2. Полиуретанды шайырларға әртүрлі изоцианаттар мономерлерінен және полиолдардан фуллерендер қосу орта есеппен реологиялық және термиялық қасиеттерді жақсартады, мысалы, өтімділік 40%-ға және алифатты изоцианаттардың термиялық тұрақтылығы 35%-ға.

3. Тот баспайтын болаттан жасалған жабын ретінде фуллерендер мен полиэфируретан негізіндегі композициялық қабық түзетін композиттер қолдану 573 К температураға дейін сутегі изотоптарының енуін 15 есе төмендетеді, одан әрі температураның 723 К

жоғары көтерілуі қабықтың бұзылуына әкеледі.

Автордың жеке үлесі. Диссертациялық жұмыста ұсынылған зерттеу нәтижелері, атап айтқанда, фуллерендердің электр доғалық синтезінің тәжірибелік қондырғысын құруға қатысу, электр доғасының разряды негізінде графит таяқшаларын автоматты түрде десорбциялау арқылы фуллерендер синтезі әдісін әзірлеуге қатысты, фуллерен күйесінің доғалық синтезі бойынша тәжірибелер, синтездің оңтайлы режимдерін жасау, фуллерен бар күйеден фуллерен фазасын алу, фуллерендерді хроматографиялық бөлу бойынша тәжірибелер, алынған үлгілердің қасиеттерін зерттеу және алынған мәліметтерді талдауды автор шығарған. Сутегі өткізгіштігін анықтау бойынша тәжірибелер ф.ғ.к. Құлсартова Т.В. көмегімен жүргізілді. Мақсат қою және алынған эксперимент нәтижелерін талқылау ғылыми кеңесшілермен бірлесіп жүргізілді.

Алынған нәтижелердің сенімділігі мен негізділігі импакт-факторы бар алыс шетелдердің рецензияланған ғылыми журналдарындағы жарияланымдармен және ҚР Ғылым және жоғары білім министрлігінің Ғылым және жоғары білім беру сапасын қамтамасыз ету комитеті ұсынған жарияланымдармен расталады. Қазақстан Республикасына (ҚР ҒЖБМ ҒЖБСҚК), сондай-ақ таяу және алыс шетелдерде халықаралық ғылыми конференцияларда жұмыс істеп, Қазақстан Республикасының өнертабысқа патентін алды.

Жұмысты апробациялау және жариялау.

Диссертациялық жұмыста алынған нәтижелер баяндалып, талқыланды:

- әл-Фараби атындағы ҚазҰУ физика-техникалық факультетінің шаңды плазма және плазмалық технологиялар зертханасының апта сайынғы ғылыми семинарларында;
- «Жетілген кен орындарын пайдаланудың жағдайы және болашағы» халықаралық ғылыми-тәжірибелік конференциясында (2019 ж., Ақтау, Қазақстан);
- ICHMS '2019 XVI халықаралық конференциясында (2019 ж., Одесса, Украина);
- Ресей нанотехнологиялық қоғамының XI жыл сайынғы конференциясында (2020, Мәскеу, Ресей);
- атындағы Металл физикасы институтының құрылғанына 75 жыл толуына арналған «Металдар және металдық жүйелер физикасының қазіргі мәселелері» атты конференцияда. Г.В. Курдюмова НАС (2021 ж., Киев, Украина);
- «Инновациялық энергия үшін функционалдық материалдар» III халықаралық конференциясында (2021, Киев, Украина);
- Коллоидтар бойынша 13-ші халықаралық конференцияда (2024, Барселона, Испания).

Жарияланымдар. Диссертациялық жұмыс материалдары негізінде 10 баспа жұмысы жарияланды: PhD дәрежесін алу үшін диссертацияның негізгі нәтижелерін жариялау үшін ҚР ҒЖБМ ҒЖБСҚК Тізімінен журналдарда 2 мақала және импакт-факторы бар алыс шетел журналдарында 2 мақала, Web of Science және Scopus халықаралық ақпараттық ресурсына енгізілген; Халықаралық ғылыми конференциялар материалдарында 5 жұмыс; Өнертабысқа Қазақстан Республикасының 1 патенті алынды.