

Казахстанско-Британский технический университет

УДК 620.3; 533.9.07; 538.9; 621.794; 620.197

На правах рукописи

АХАНОВА НАЗЫМ ЕРЛАНОВНА

**Синтез фуллеренов и исследование композиционных фуллеренсодержащих
защитных покрытий на основе полимеров**

6D074000 – Наноматериалы и Нанотехнологии

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научный консультант
кандидат физика-математических наук,
доктор PhD,
профессор
М.Т. Габдуллин

Зарубежный научный консультант
кандидат химических наук
Д.В. Щур
(Киев: Институт проблем
материаловедения имени
И.Н. Францевича НАН Украины)

Республика Казахстан
Алматы, 2024

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	3
ВВЕДЕНИЕ	5
1 ОБЗОР ПРОБЛЕМ КОРРОЗИИ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ	11
1.1 Защита от коррозии и методы её предотвращения	11
1.2 Полимеры и композиты на их основе.....	16
1.3 Историческая справка по углеродным наноматериалам.....	18
1.4 Фуллерены и их производные. Фуллерит	21
1.5 Виды покрытий на основе нанокompозитов	27
1.6 Водородное охрупчивание и проницаемость	29
1.7 Методы получения фуллеренов	31
2 СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ ГРАФИТА	35
2.1 Отработка метода синтеза фуллеренов	35
2.2 Исследование полученных образцов углеродных наноструктурных материалов	40
2.3 Оптимизация процесса синтеза фуллеренов	49
2.4 Сравнительный анализ продуктов электродугового синтеза с использованием графита разных марок	53
3 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СМОЛ: ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК	65
3.1 Синтез фуллеренсодержащих композитов на основе полиуретана	66
3.2 Исследование реологии и термических характеристик фуллеренсодержащих композитов на основе полиуретана.....	71
4 ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ	76
4.1 Получение композиционных пленкообразующих композитов	77
4.2 Исследование водородопроницаемости	81
4.3 Исследование водородной проницаемости пленкообразующих композитов фуллеренсодержащих	83
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	88
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	90
ПРИЛОЖЕНИЕ А – Патент	101

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

PRF	– коэффициент снижения проницаемости (permeation reduce factor)
ПУ	– полиуретановые смолы
ВВП	– валовой внутренний продукт
ПКМ	– полимерные композитные материалы
СЭМ	– SEM, сканирующая электронная микроскопия
ICP	– внутренние проводящие полимеров (intrinsically conducting polymers)
PANI	– полианилин
CP	– проводящие полимеры (conductivity polymer)
WPU	– водные полиуретаны (waterborne polyurethanes)
УНТ	– углеродные нанотрубки
ТГА	– Термогравиметрический анализ
ДТА	– Дифференциально-термический анализ
ОУНТ	– одностенные углеродные нанотрубки
МУНТ	– многостенные углеродные нанотрубки
БЭТ	– Метод Брунауэра-Эммета-Теллера
ИПМ	– Институт проблем материаловедения
ВИЧ	– Вирус иммунодефицита человека
MPT	– Магнитно-резонансная томография
FRP	– армированный волокном полимер (fibre reinforced polymer)
ТПУ	– термопластичный полиуретан
VP	– вакуумный пиролиз
FVP	– флэш-вакуумный пиролиз
ПАУ	– Полициклические ароматические углеводороды
UT-FVP	– сверхвысокотемпературного флэш-вакуумного пиролиза
МПК	– Международная патентная классификация
ГЦК	– Гранецентрированная кубическая решетка
ND	– Нейтральная плотность (Neutral Density)
FGDG-7	– мелкозернистый плотный графит плотностью 7 (fine grained dense graphite with a density of 7)
SIGE/ ЭГСП	– электрод графитовый специальный пропитанный (special impregnated graphite electrode)
IPDI	– изофорон диизоцианат (Isophorone diisocyanate)
MDI	– метилен дифенилди изоцианат (Methylene diphenyl diisocyanate)
HDI	– гексаметилен диизоцианат (Hexamethylene diisocyanate)
PTMG	– Поли(тетраметиленэфир) гликоль (Poly(tetramethylene ether)glycol)
PPG	– полипропилен гликоль polypropylene glycol
FTIR	– Инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье Fourier-transform infrared spectroscopy
POPMDIC	– поли(оксипропилен) макродиизоцианата
МОСА	– диаминодифенилметана

КРС – комбинационное рассеяния света
ВИАМ – Всероссийский научно-исследовательский институт
авиационных материалов

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена разработке метода синтеза фуллеренов в электродуговом разряде в газовой фазе, получению фуллеренов и фуллеренсодержащих 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 текстильной 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 низкий качественный 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), 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 наноиндустрии 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, плазмopodobных 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 испарением графита в электродуговом разряде, получение фуллеренов и их полимерных композитов, а также исследование их свойств с целью для дальнейшего применения в качестве в антикоррозионных защитных покрытиях.

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

– разработка метода синтеза фуллеренов на основе испарения графита в электродуговом разряде в газовой фазе и исследование свойств полученных материалов;

– исследование реологии и термических характеристик композитов на основе фуллеренов и полиуретановых полимеров;

– исследование водородопроницаемости пленкообразующих фуллеренсодержащих 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 композита на основе полиэфируретана и фуллерена были проведены экспериментальные работы по изучению зависимости коэффициента снижения проницаемости PRF (permeation reduce factor) от температуры.

Новизна работы

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

– разработан метод синтеза фуллеренов на основе электродугового испарения графита в газовой фазе с автоматической предварительной десорбцией примесей из графитовых электродов с выходом 17%;

– исследовано влияние содержания фуллерена на свойства полиуретановых смол, включая их реологические и термические характеристики;

– обнаружено что добавление фуллеренов в полиэфируретан и дальнейшее использование их в качестве пленкообразующих покрытий композитов в 15 раз снижает проникновение изотопов водорода при определенных температурах.

Научно-практическая значимость работы подтверждается высоким интересом международного научного сообщества к отрасли нанотехнологий. Полученные результаты в рамках диссертационной работы представляют ценность для развития нанотехнологий, в частности разработка низкочастотной 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 композиты 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 из графитовых электродов за счет резистивного нагрева электродов при температуре ~ 1000 К, значении тока ~ 100 А и напряжения ~ 10 В с одновременной откачкой камеры реактора до значения вакуума $\leq 10^{-3}$ Торр без дополнительного оборудования приводит к удалению примесных содержаний электродов, улучшению чистоты эксперимента 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 вязкость на 40% и термостойкость ароматических изоцианатов на 35%.

3. Использование композиционных пленкообразующих композитов на основе фуллеренов и полиэфируретана в качестве покрытия нержавеющей стали в 15 раз снижает проникновение изотопов водорода до температуры 573 К, дальнейшее увеличение температуры выше 723 К приводит к деградации 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 Комитет 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;
- международной научно-практической конференции «Состояние и перспективы эксплуатации зрелых месторождений» (Актау, 2019);
- 16-й международной конференции ICHMS '2019 (Одесса, 2019);
- 11-й ежегодной конференции Нанотехнологического общества России (Москва, 2020);
- конференции «Современные проблемы физики металлов и Металлических систем», посвященной 75-летию со дня основания института Металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН (Киев, 2021);
- 3-й международной конференции «Functional materials for innovative energy» (Киев, 2021);
- 13-й международной конференции по коллоидам (Барселона, 2024).

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 (Приложение А).

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 4 разделов, заключения и списка использованных источников из 166 наименований, содержит 100 страниц основного компьютерного текста, включая 55 рисунка и 9 таблиц.

1 ОБЗОР ПРОБЛЕМ КОРРОЗИИ И МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

1.1 Защита от коррозии и методы её предотвращения

Магистральные трубопроводы представляют собой обширную сеть труб с большим диаметром, высоким давлением и значительной пропускной способностью, предназначенную для доставки сырья от места его добычи до места потребления и переработки. Однако эксплуатация таких трубопроводов сопряжено с определенными сложностями. Воздействие различных негативных факторов внешней среды, таких как погодные условия, воздействие реагентов и прочее, приводит к быстрому образованию ржавчины на металлической поверхности и потере эксплуатационных характеристик. Поэтому для продления срока службы различных элементов трубопровода необходимо применять специальные антикоррозионные покрытия для металлоконструкций. При проектировании новых стальных трубопроводов одной из основных задач является выбор соответствующего типа защитного антикоррозионного покрытия для труб, учитывая их назначение и условия эксплуатации.

В настоящее время наблюдается растущая тенденция в нефтедобывающей отрасли, указывающая на то, что проблема общего износа и коррозии стареющих трубопроводных коммуникаций становится все более актуальной. Эта проблема становится одной из основных приоритетов для снижения вероятности возникновения отказов в работе трубопроводов. Это вызвано увеличением возраста инфраструктуры и ухудшением состояния трубопроводов, что может привести к серьезным последствиям, таким как утечки, прорывы и даже аварии. Таким образом, управление коррозией и износом является важной стратегией для обеспечения надежной и безопасной работы нефтяных трубопроводов.

Коррозия, на текущий момент, является одной из острых проблем на предприятиях Казахстана, оказывая значительное воздействие на различные сферы экономики. Решение вопросов по антикоррозионной защите трубопроводов и оборудования может решить ряд проблем, которые можно отнести к экономическим, экологическим, социальным и энергетическим сферам.

Согласно оценкам специалистов, потери от ущерба, вызванного коррозией, могут достигать 5-8% от мирового ВВП [1]. А широкое внедрение оптимизированных методов предотвращения коррозии может привести к экономии от 15 до 35% (375-875 миллиардов долларов США). Решение вопросов, связанных с антикоррозионной защитой трубопроводов и оборудования, представляет собой не только техническую задачу, но и ключевой фактор в решении проблем, связанных с экономикой, экологией, социальной сферой и энергетикой. Экономический аспект – профилактика коррозии уменьшает затраты на ремонт и замену оборудования, что способствует экономии средств предприятий, увеличению срока службы трубопроводов снижает потребность в регулярном обновлении инфраструктуры. Экологический аспект заключается в использовании антикоррозионных технологий, что сокращает вероятность утечек вредных веществ, снижая негативное воздействие на окружающую среду, продление срока службы инфраструктуры способствуя снижению производства

отходов и экологической нагрузки. Социальный аспект – повышение безопасности инфраструктуры снижает риск чрезвычайных ситуаций и аварий, что, в свою очередь, обеспечивает безопасность рабочих мест и мест проживания населения. Энергетический аспект – повышение эффективности работы трубопроводов благодаря антикоррозионным технологиям способствует оптимизации энергопотребления и снижению потерь энергии. Обеспечение бесперебойной работы инфраструктуры способствует стабильности поставок энергоресурсов.

Таким образом, системное внедрение антикоррозионных мер в области трубопроводной инфраструктуры в Казахстане не только способствует сохранению экономических ресурсов предприятий, но и влияет на общественное благополучие, устойчивость экосистемы и энергетическую безопасность страны.

По данным представленным в работе [2] в середине прошлого века проблемы, связанные с эксплуатацией труб в средах богатых сероводородом, впервые приобрели актуальность при освоение нефтегазовых месторождений в США и Канаде. На объектах нефтедобычи возникла необходимость в разработке нормативных документов, которые бы регулировали требования к материалам, пригодным для использования в агрессивных «кислых» средах. В ответ на запрос нефтедобывающих компаний в 1950 году NACE (National Association of Corrosion Engineers - Национальная ассоциация инженеров по коррозии) учредил комитет, который занялся анализом причин аварий и разработкой рекомендаций по их предотвращению. Экономические убытки от коррозии металлов оказались огромными. Согласно последней информации от NACE, расходы на противодействие коррозии в США составили 3,1% от ВВП (276 млрд. долларов). В Германии эти убытки составили 2,8% от ВВП. По оценкам экспертов различных стран, эти потери в промышленно развитых странах колеблются от 2 до 4% валового национального продукта. При этом утраты металла, включающие в себя массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий и оборудования, составляют от 10 до 20% годового производства стали.

В Казахстане ключевым сектором промышленности являются предприятия, занимающиеся добычей, транспортировкой и переработкой нефти и газа. Опыт показывает, что остановки на ремонт или из-за аварийных ситуаций на этих предприятиях имеют значительное воздействие на социально-экономическую обстановку в стране. Учитывая значимость нефтегазового сектора для национальной экономики, проблемы в этой области могут привести к серьезным последствиям. Не только промышленные отрасли, но и смежные сектора, такие как сельское хозяйство, металлургия, энергетика и социальная сфера, могут ощутить давление и ограничения из-за сбоев в работе нефтегазового комплекса. Это подчеркивает важность эффективного управления и поддержания стабильности в этом ключевом секторе экономики. Кроме того, стоит отметить, что нефть и газ, добытые на предприятиях, часто содержат различные примеси, такие как соли, сероводород, и другие коррозионно-активные вещества. Эти компоненты могут усугубить проблему коррозии, особенно в условиях высоких давлений и температур, что характерно для технологических процессов добычи и транспортировки нефти и газа. Таким

образом, необходимость принятия комплексных мер по предотвращению коррозии и защите оборудования на предприятиях нефтегазовой отрасли становится еще более насущной [3, 4]. Исследование, опубликованное в журнале [5], рассматривает проблему коррозии и методы защиты нефтегазового и нефтегазопромыслового оборудования в Казахстане. Скорость и распределение коррозии в подземном и наземном оборудовании скважин зависят от ряда факторов: тип скважины и метод добычи нефти, а именно: производительность и режим движения газожидкостной смеси в скважине, давление в забое и устье скважины, а также распределение температуры по всему стволу, уровень жидкости и состав газовой среды в кольцевом (затрубном) пространстве скважины, состав и свойства извлекаемой нефти и пластовой воды, состав и свойства попутного нефтяного газа и его содержание коррозионно-активных примесей, соотношение нефти и воды в добываемой продукции, а также характер их распределения, образование защитных пленок на металлической поверхности из органических и неорганических материалов.

Согласно исследованию [6] существуют четыре основных способа продлить срок службы трубопроводов и обеспечить их защиту от коррозии, которые широко применяются на практике: 1) изоляция поверхности материала трубопровода от контакта с агрессивной средой (пассивная); 2) использование коррозионностойких материалов (активная) [7]; 3) снижение агрессивности окружающей среды; 4) электрозащита подземных металлических сооружений [6, с. 21-22].

В работах [8, 9] фокус на защиту надземных трубопроводов от атмосферной коррозии путем применения лакокрасочных, стеклоэмалевых, металлических покрытий или покрытий из консистентных смазок. Подземные магистральные трубопроводы, в свою очередь, более подвержены почвенной коррозии, и их защита должна осуществляться комплексно. Нефтепромысловые трубопроводы подвержены как внешней, так и внутренней коррозии. Однако наиболее опасным видом разрушения является ручейковая коррозия, которая вызывает до 70% отказов трубопровода [10].

Подземные магистральные трубопроводы, в свою очередь, более подвержены почвенной коррозии, и их защита должна осуществляться комплексно. В работах [8, с. 3-280; 9, с. 91-94] описывают применение защитных антикоррозионных покрытий на трубах двух видов: внешними и внутренними. Внешнее покрытие предназначено для защиты металла трубы от почвенной коррозии, в то время как внутренние покрытия служат для защиты внутренней поверхности трубы от контактной коррозии и биокоррозии. Применение как внутренних, так и наружных защитных покрытий позволяет эффективно бороться с электрохимической коррозией металла в магистральных трубопроводах, что в итоге существенно увеличивает их срок службы.

Внутреннее антикоррозионное покрытие стальных труб применяются, когда трубопровод предназначен для транспортировки агрессивных сред или веществ, таких как сероводород, нефть, оборотные воды и т.д. [11]. Для внутреннего антикоррозионного покрытия применяются специальные лакокрасочные покрытия или измельченные полимерные соединения, которые

наносится на внутреннюю поверхность труб. Наиболее подходящими материалами для такого покрытия являются формальдегидные или эпоксидные смолы. Для нанесения покрытия трубу предварительно прогревают до температуры 180-230°C, чтобы обеспечить оптимальную усадку материалов.

Внешнее антикоррозионное покрытие стальных труб применяются для всех трубопроводов, проложенных под землей. Ранее для защиты внешней поверхности труб от ржавчины и коррозии использовали битумно-мастичные соединения и клейкие полимерные ленты [11].

Существуют различные мировые стандарты, разработанные ассоциациями для оценки и выбора магистральных покрытий. Стандарты оценки покрытий для защиты внешних поверхности можно условно разделить на три типа в лабораторных условиях. Первое, рекомендации по проектированию внешних защита при использовании полимерных покрытий. Второе, рекомендации по оценке конкретных типов. Последнее, подробные процедуры для оценки особых свойств покрытий.

Категория стандартов типа 2 охватывает конкретные типы покрытий, которые рекомендуются для применения в конкретных ситуациях. Эти стандарты предоставляют рекомендации по выбору, применению и техническим характеристикам полимерных покрытий для защиты трубопроводов. В то же время, стандарты типа 3 фокусируются на оценке и описании конкретных объектов недвижимости, где реализуется внешняя защита трубопроводов. Эти стандарты включают в себя следующие документы:

1. CSA Z662:19 от Канадской ассоциации по стандартизации (CSA), который охватывает нефтяные и газопроводные системы, включая приложение L, посвященное методам испытаний и оценке свойств покрытий. Стандарт Канадской ассоциации CSA: CAN/CSA Z662-07, нефте- и газопроводные системы, который содержит положения по морским трубопроводам. (Publication Year 2019 Published by CSA Group).

2. NACE RP0169 от Национальной ассоциации инженеров по коррозии (NACE), который затрагивает контроль внешней коррозии для подземных или погружных металлических трубопроводных систем (NACE Standard RP0169-2002 Item No. 21001).

3. ISO 21809 от Международной Организации Стандартизации (ISO), который применяется в нефтяной и газовой промышленности для внешних покрытий подземных или погружных трубопроводов, используемых в системах трубопроводного транспорта. (ISO 21809-2-2016 «Промышленность нефтяная и газовая. Внешние покрытия для подземных или подводных трубопроводов, используемых в трубопроводных транспортных системах»)

Эффективная технология защиты от коррозии может предотвратить коррозию металлических трубопроводов, особенно в агрессивных средах и коррозионных грунтах, которая также способствует уменьшению износа труб, предотвращению утечек и разрывов, что в итоге приведет к увеличению срока службы трубопроводов и улучшению процесса транспортировки. Методы защиты от коррозии могут быть разделены на три основных категории: пассивные, активные и гибридные методы [12]. Пассивные методы включают в

себя использование различных покрытий с различными материалами для изоляций. Активные методы защиты включают расходуемый анод и катодную защиту с применением внешнего тока.

На рисунке 1 представлена динамика причин появления коррозии на металлических трубах, находящихся под землёй [13], как показано на диаграмме существуют различные факторы, однако основным фактором, способствующим коррозии, является коррозионная активность почвы. Эта активность увеличивается при наличии в почве сульфатов, хлоридов, высокой влажности и бактериальной активности.



Рисунок 1 – Динамика причин появления коррозии на металлических трубах

Примечание – Составлено по источнику [13, р. 1-8]

Проблематика коррозии подземных труб показана в работе Бельмокре и др. в 1998 году [14], которые проводили исследование над изготовлением химического раствора для покрытий от коррозии связанные с почвенными условиями. Для этой цели был использован метод электрохимической импедансной спектроскопии, позволяющий исследовать электрохимическое поведение металлических пластин, как с покрытием, так и без него. Экспериментальные данные были собраны при воздействии на образцы двух различных растворов: стандартной среды (3% раствор NaCl) и искусственного почвенного раствора. Затем соответствующие модели импеданса были применены для анализа данных и извлечения параметров, характеризующих процесс коррозии. Это исследование вероятно позволило оценить эффективность данной «грунтовой» краски в предотвращении коррозии в условиях, имитирующих почву, и определить ее коррозионную стойкость.

Также известна коррозия, которая появляется с помощью микроорганизмов, в том числе серобактерии. Микробиологическая коррозия,

вызванная сульфатредуцирующими бактериями, описывается в работе [15]. В статье [16] показаны, как микроорганизмы влияют на коррозию и какие методы предотвращения существуют, включая химическое обеззараживание, применение биоцидов, изменение условий окружающей среды и применение коррозионностойких материалов.

В связи с потребностью увеличению срока службы труб исследуются различные методики защиты, например, авторами обзорной статьи [17] собраны более 5 доступных методик для улучшения срока эксплуатации труб.

На данный момент актуальны методы защиты от коррозии с добавлением полимеров в составе композитов, которые используются для создания защитных пленок, обеспечивая защиту поверхности от воздействия агрессивных сред и химических веществ. Преимущества использования полимеров в защите от коррозии включают в себя их химическую инертность, хорошую адгезию к поверхности, а также возможность формирования тонких, но прочных покрытий. Полимерные защитные покрытия также могут быть устойчивы к ультрафиолетовому излучению, механическим воздействиям и влаге. Типы полимерных защитных покрытий могут варьироваться в зависимости от конкретных требований и условий эксплуатации. Например, могут использоваться эпоксидные, полиуретановые, алкидные и другие типы полимерных покрытий, каждое из которых обладает своими уникальными свойствами и применением. Дополнительным преимуществом использования полимеров в защите от коррозии является их возможность комбинирования с другими методами защиты, такими как катодная защита или антикоррозионные добавки к составам.

1.2 Полимеры и композиты на их основе

Успехи развития полимерной отрасли в глобальном масштабе объясняются многочисленными причинами, важнейшими из которых являются следующие:

1. Технология полимерных материалов позволяет варьировать их состав и свойства, создавая пластмассы с комплексом требуемых и специфических характеристик, не встречающихся у традиционных природных материалов. Так, например, изменяя вид полимера, состав, морфологию и содержание наполнителей и различных целевых добавок, получают пластики, превосходящие по прочности металлы и их сплавы, обладающие теплоизолирующими и регулируемыми электропроводящими свойствами и при этом легкие, коррозионностойкие и долговечные [18].

2. Технология синтеза полимеров и производства пластмасс не требует значительных затрат энергии, а строительство предприятий полимерной отрасли и их эксплуатация окупаются значительно быстрее, чем, например, в металлургической, силикатной и других отраслях, производящих материалы [19].

Технология производства изделий из полимерных материалов, которая сложилась и развивается уже почти 100 лет, состоит из трех стадий: синтеза или очистки мономера, полимеризации или поликонденсации для получения высокомолекулярного вещества, и переработки полимера в изделие с помощью

различных методов, таких как литье под давлением, экструзия, прессование, формование и другие.

Полимерные композитные материалы (ПКМ) – это гетерофазные (двух или более компонентные) полимерные системы, компоненты которых взаимодействуют друг с другом, а образование новых свойств обусловлено междуфазными слоями и явлениями [20, 21]. ПКМ состоят из наполнителя и полимерной матрицы, в частности пластмассы, смолы и резины, и являются очень распространенными, относительно недорогими материалами, которые используются во многих отраслях промышленности. При смешивании, сгруппировании двух или более материалов, образуется композит с новыми уникальными свойствами, которые недостижимы для каждого отдельного материала. Таким образом, наполнение полимеров – это один из методов создания полимерных материалов с заранее заданными технологическими и эксплуатационными свойствами.

Создание полимерных нанокомпозитов, модифицированных введением наночастиц, в частности функционализированных частиц, обеспечивает изменение структуры матрицы и значительно улучшает эксплуатационные характеристики. Преимущество наноразмерных наполнителей по сравнению с микроразмерными в том, что даже их незначительное содержание, приводит к значительному изменению свойств композита. Литературные данные многих исследований показывают, что незначительное количество модифицирующей наноразмерной добавки, может значительно, иногда на порядки улучшить характеристики полимеров [22-24].

Первые сообщения о защите металлов от коррозии с помощью внутренних проводящих полимеров (ICP- *intrinsically conducting polymers*) были представлены Менголи и др. [25] и Деберри [26], изучавших поведение полианилина (PANI) электроосажденного на сталь. Более полный обзор исследований проводящих полимеров для защиты от коррозии представлен в обзорной статье ICP-коррозионных свойств цветных и черных металлов Таллман др. [27]. Очевидно, что покрытия, содержащие ICP, могут обеспечить защиту от коррозии в некоторых условиях коррозии, особенно при отсутствии крупных дефектов. [28, 29]. Но даже при отсутствии более крупных дефектов может произойти поломка. Таллман и др. [30], например, наблюдали, как покрытия из полианилина на стали сначала работали хорошо, но затем разрушались примерно через 50 дней погружения. С другой стороны, для некоторых покрытий на основе проводящих полимеров даже при наличии более крупных дефектов наблюдается хорошая защита от коррозии [31-33]. В работе [34] рассмотрели характеристики полимерного покрытия в различных агрессивных средах. Одним из ключевых преимуществ полимерных покрытий являются их улучшенные механические свойства. Проводящие полимеры (CP) представляют собой важный класс органических материалов с сопряженными электронными структурами, обладающих характеристиками, присущими обычным полимерам. По сравнению с обычными полимерами, CP демонстрируют превосходные электроактивные свойства, каталитические окислительно-восстановительные и механические свойства. Полианилин, полипиррол, политиофен, полииндол и др., как

многообещающие СР, демонстрируют превосходную стабильность, высокую проводимость и нетоксичность.

В работе [34, р. 284-315] демонстрируется, что использование наночастиц в полимерных покрытиях приводит к улучшению их характеристик. Наночастицы, внедренные в полимерную матрицу, способствуют улучшению механических характеристик покрытия, повышают его адгезию к поверхности металла и обеспечивают дополнительную защиту от коррозии [35-37]. Например, авторы работы [37, р. 275-284] показали, что полимер WPU/нейлон12/C₆₀ обладают отличной устойчивостью к химическим воздействиям. Причиной отличной устойчивости к растворителям является образование физического взаимодействия между водорастворимым полиуретаном и полиамидом, содержащим функциональный фуллерен, то есть водорастворимый полиуретановый клей и покрытия на основе композитной пленки из нейлона 12 и фуллерена является эффективным подходом к созданию механически и термически стабильных, а также негорючих материалов. Нанонаполнитель фуллерена-C₆₀ улучшил адгезию полиамида к полиуретану благодаря нековалентным взаимодействиям. В результате композиты приобрели уникальную морфологию благодаря хорошей совместимости между WPU, нейлоном 12 и фуллереном C₆₀.

1.3 Историческая справка по углеродным наноматериалам

Углерод, химический элемент четвертой группы с атомарным номером 6, и обозначающийся символом «С» в периодической системе элементов, является одним из самых распространенных элементов как в земной коре [38], так и в космическом пространстве [39]. Электронная конфигурация углерода состоит из двух электронов в К-оболочке $1s^2$ и четырех электронов в L-оболочке $2s^2$ и $2p^2$ (рисунок 2). Эти четыре электрона в L-оболочке дают возможность углероду вступать в различные ковалентные и химические связи с соседними атомами, за счет которого углерод может формировать различные орбитальные гибридизаций, sp , sp^2 и sp^3 , а также гибридные sp^3/sp^2 и sp^2/sp [40, 41]. Благодаря различным гибридизациям углерод является веществом с самым большим числом аллотропных модификаций (более 9 устойчивых и известных), например sp^3 -гибридизованные орбиты (C-C) свойственны алмазу и лонсдейлиту (гексагональный алмаз) [42, 43], из sp^2 -гибридизованных орбиталей (C=C) состоят графит, графен, углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены и др. [44–46], sp гибридизированным орбиталям (C≡C) соответствует карбин [47], sp^3/sp^2 гибридизированная орбиталь имеется у аморфного углерода, углеродной нанопены [48], а смешанные sp^2/sp формами обладает графин [49].

Среди перечисленных аллотропных модификации хорошо известными формами углерода являются алмаз и графит. Однако, стоит отметить с развитием нанотехнологии, углеродные наноструктуры с sp^2 -гибридизированными орбиталями (C=C), такие как графен, фуллерен, углеродная нанотрубка и т.д., также являются весьма перспективными для практического применения и ключевыми формами углерода для исследований многих ученых.

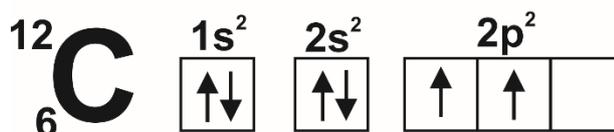
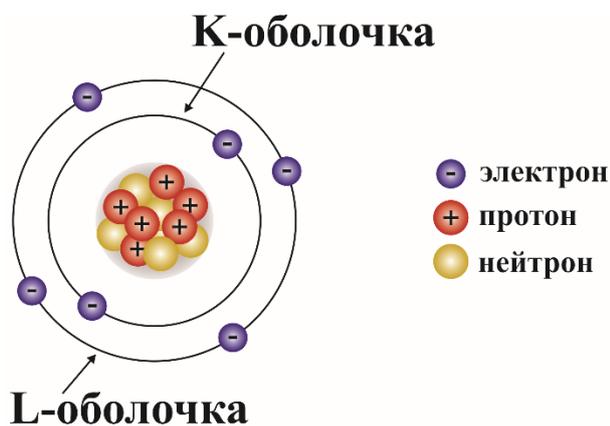


Рисунок 2 – Электронная конфигурация атома углерода

Графен представляет собой монослой графита с двумерной сотовой решеткой и является базовой структурной единицей для различных графитовых материалов с другими размерностями, включая фуллерены и УНТ [50]. Графен можно рассматривать как углеродную сетку атомного масштаба, состоящий из гексагональных колец, содержащую связи sp^2 C=C с длиной связи 0,142 нм.

Фуллерен является сферической молекулой углерода, состоящей из 20 и более атомов углерода, соединенных между собой в кристаллическую решетку, образованных из пентагональных и гексагональных колец. Одними из наиболее стабильных и изученных являются фуллерены C_{60} и C_{70} , где индекс число атомов углерода в молекуле. Оболочка данных фуллеренов C_{60} и C_{70} состоит из 12 пентагонов и 20 и 25 гексагонов соответственно, вершинах которых находится атомы углерода [46, р. 162].

Углеродными нанотрубками (УНТ) называют нитевидные наночастицы, состоящие из одного или более слоев свернутого графена и имеющие осевую внутреннюю полость. При отсутствии внутренней полости наночастицы называют нановолокнами. Углеродные нанотрубки были открыты для широкого изучения и использования в 1991 г. С. Иидзимой (S. Iijima), хотя наблюдались они учеными с момента изобретения электронного микроскопа в 50-х годах двадцатого столетия, а первый патент на синтез трубчатых форм углерода был выдан в США в 1889 г.

УНТ являются полой цилиндрической структурой углерода, образованный свернутыми листами графена [51]. В зависимости от количество графеновых слоев УНТ делятся на одностенные (ОУНТ) и многостенные (МУНТ), диаметр которых может достигать от 0,8 нм до 2 нм и 5-30 нм соответственно [52]. Нанотрубки представляют собой промежуточное состояние (ОУНТ ближе к молекулам, МУНТ – к углеродным волокнам). Отдельную трубку принято рассматривать как одномерный, а сrostок трубок – как двухмерный кристалл [53].

Большинство углеродных наноструктур представляют собой самоорганизованные графитовые наноструктуры, состоящие из графена, за исключением наноалмаза. Эти графитовые наноструктуры можно классифицировать по размеру их роста, как показано на рисунке 3 [50, р. 183-190]. Алмаз и графит относятся к трехмерным наноструктурам (3D). Идеальный лист графена можно классифицировать как двумерный углерод (2D). УНТ состоят из свернутого в цилиндрическую форму графена и растут в одном направлении, поэтому они классифицируются как одномерные углеродные наноструктуры (1D). Фуллерен классифицируется как углеродная наноструктура нулевой размерности (0D).

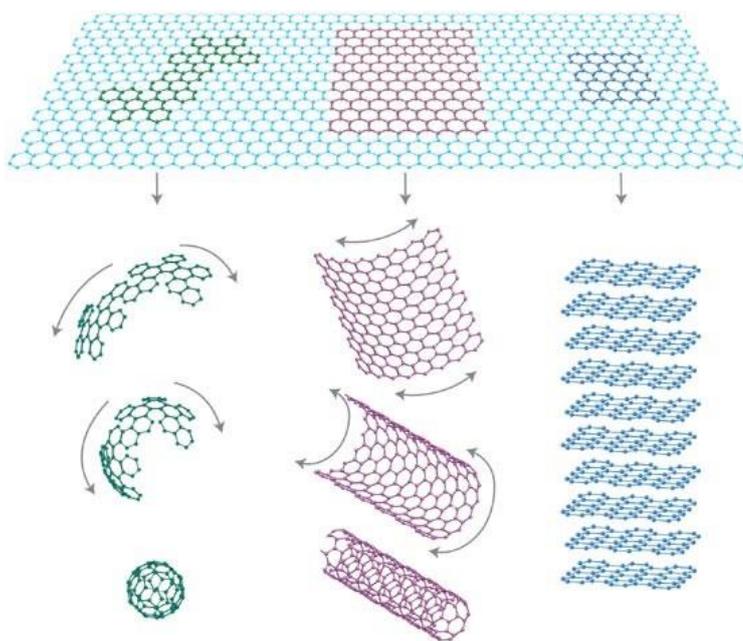


Рисунок 3 – Классификация углеродных наноструктур по размерам роста

Примечание – Составлено по источнику [50, р. 183-188]

Основное различие между 2D и 3D наноуглеродных материалов заключается в количестве слоев атомов. Например, один слой атомарного кристалла рассматривается как двумерный углерод, тогда как 100 слоев углерода образуют трехмерный графитовый материал [54].

В 1973 г. Д.А. Бочвар и Е.Г. Гальперн [37, р. 275-284] в России, а несколько ранее Е. Осава в Японии на основании квантово-химических расчетов предсказали возможность существования сферических молекул углерода – карбододекаэдра C_{20} и карбо-*s*-икосаэдра C_{60} (рисунок 4). Благодаря замкнутой атомной оболочке и ароматичности они должны были быть устойчивыми и обладать химической стабильностью.

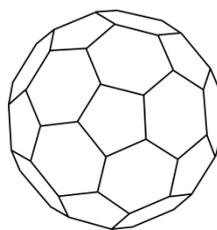


Рисунок 4 – Buckminster-фуллерены

В 1985 г. Н.В. Крото, Р.Ф. Керл и Р.Е. Смолли [46, р. 162] испарением графита с помощью лазера в струе гелия синтезировали сферические углеродные молекулы C_{60} и C_{70} . Эти молекулы были названы фуллеренами в честь американского архитектора Ричарда Бакминстера Фуллера (1895-1983), построившего геодезический купол, состоящий из пяти- и шестиугольников.

В 1990 г. П. Кречмер и Д. Хаффман [55] предложили и разработали метод получения фуллеренов испарением графита в электрической дуге в атмосфере гелия.

В Манчестерском Университете (США) совместно с российскими учеными в 2005 г. был получен графеновый слой толщиной в один атом. Отдельно взятый кусок такой ткани (молекулу) назвали “двухмерным фуллереном”. Эта молекула стабильна, очень гибкая, прочная и выдерживает воздействие электрического тока плотностью до 10^8 А/см². Электроны в транзисторе на базе этой пленки могут перемещаться на субмикронные дистанции без рассеяния [56].

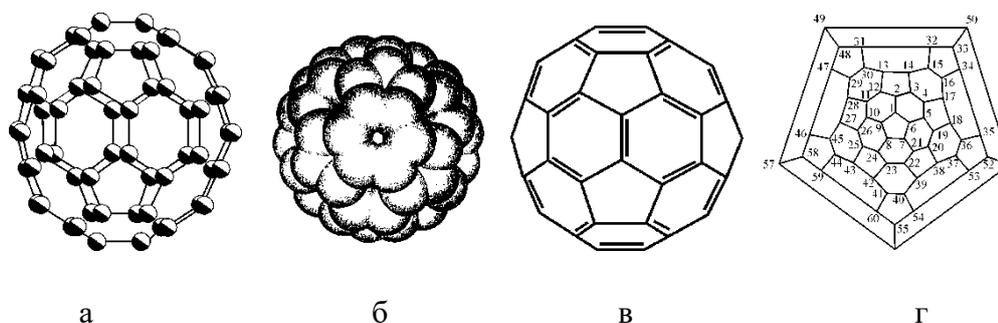
Кристаллическая структура всех аллотропных модификаций углерода различна. Особое место среди них занимают фуллерены и нанотрубки. Фуллерен образует молекулярные кристаллы, графит является слоистым полимерным кристаллом.

1.4 Фуллерены и их производные. Фуллерит

Фуллерены – сферические молекулы, состоящие из 20 и более атомов углерода, образующих сетчатую оболочку из пяти- и шестиугольных колец. Каждая молекула содержит $2(10+n)$ атомов углерода (n – число шестиугольников). Наиболее устойчивые сферические формы образуются, если пятиугольники отделены друг от друга не более чем одним шестиугольником (правило изолированных пятиугольников) [57].

Производные фуллеренов образуются присоединением к молекуле фуллерена атомов, молекул, ионов, радикалов и прочих видов частиц. При этом последние могут присоединяться как снаружи молекулы фуллерена (экзосоединения), так и изнутри (эндосоединения) [58].

Фуллерены принято обозначать следующим образом: фуллерен C_{60} , C_{70} , C_{84} , C_{240} , C_{540} и т. д. (индекс – число атомов углерода). Для удобства восприятия пространственное строение сферических молекул отображают диаграммами (рисунок 5) [59]. В таблице 1 представлены физико-химические свойства фуллерена.



а – шаростержневая модель; б – модель в виде электронного облака; в – модель с указанием двойных связей; г – диаграмма Шлегеля с пронумерованными атомами

Рисунок 5 – Схематическое изображение молекулы фуллерена C_{60}

Примечание – Составлено по источнику [59, p7 323-368]

Таблица 1 – Физико-химические свойства молекулы фуллерена

Формула	C_{60}
Цвет	Черный сплошной
Запах	Без запаха
Вес (г/моль)	720,65
Диаметр (нм)	0,5–1,2
Площадь поверхности по БЭТ (м ² /г)	1,1–176
Форма кристалла	Шестиугольная кубическая
Плотность (г/см ³)	1,65
Температура кипения (К)	Возгоняется при 800.
Температура плавления (°С)	280
Давление пара (Торр)	5×10^{-6} при комнатной температуре, 8×10^{-4} при 800 К.
Растворимость	Бензол, хлороформ и толуол.
Стандартная теплота образования (ккал/моль)	9,08
Удельное сопротивление (Ом/м)	1014
Теплопроводность (Вт/м·К)	0,4
Электропроводность (См/м)	10–12
Статическая диэлектрическая проницаемость	4,0–4,5
Показатель преломления (600 нм)	2,2
Оптическая запрещенная зона (эВ)	1,68
Примечание – Составлено по источнику [60]	

Характерной особенностью температурной зависимости растворимости молекул фуллерена C_{60} в некоторых растворителях является ее экстремальность в интервале температур 310-313 К. При этих же температурах наблюдается максимум теплоемкости раствора. Энтальпия растворимости C_{60} меняется от 0,5 (в бензоле) до 14,4 кДж/моль (в 1,2-дихлорбензоле). Считают, что в растворе существуют две фазы с разными по знаку температурными коэффициентами растворимости и разными энтальпиями растворения.

Структура фуллеренов C_{60} и C_{70} состоит из 12 пентагонов и 20 или 25 гексагонов, соответственно, в вершинах которых находятся атомы углерода. Как

известно, наиболее устойчивыми являются изомеры фуллеренов, удовлетворяющие правилу изолированных пятиугольников [61], то есть структура фуллерена стабильна тогда, когда пентагональные кольца не имеют общих сторон, изолированы и окружены гексагональными кольцами. Фуллерен C_{60} является первым представителем, удовлетворяющим правилу изолированных пентагонов, а C_{70} - вторым. Среди молекул устойчивых фуллеренов с $n > 70$, подчиняющихся правилу изолированных пятиугольников, всегда есть изомеры. Найдено 5 изомеров для C_{78} , 24 - для C_{84} и 40 - для C_{90} . Число устойчивых изомеров стремительно растет с увеличением числа атомов углерода в молекуле. Изомеры, имеющие в своей структуре смежные пентагоны, существенно менее стабильны.

Молекула C_{60} имеет два типа связей: кольцевые связи 6:6, которые можно рассматривать как "двойные связи" и которые короче, чем связи 6:5. Однако C_{60} не является "суперароматическим", так как он проявляет тенденцию избегать наличия двойных связей в пятиугольных кольцах. В результате C_{60} ведет себя как алкен с дефицитом электронов и легко реагирует с частицами, богатыми электронами. Факторы, связанные с геодезической структурой и электронной связью, обеспечивают стабильность молекулы [37, p. 275-284].

Добавление фуллеренов в полимерные изделия может значительно улучшить их механические характеристики. Эти улучшения заметны, особенно в случае эпоксидных композитов, где можно достичь значительного роста модуля Юнга, улучшения стойкости к разрушению, увеличения прочности на растяжение, повышения энергии разрушения и создания барьеров для возникновения усталостных трещин.

Эти усовершенствования [62-64] приходится на небольшие добавки нанонаполнителя (обычно менее 1%). Этот подход может применяться в различных областях, включая создание конструкционных эпоксидных смол, защитных красок, покрытий и композитов. Полученные результаты оказывают положительное воздействие на многие аспекты прочности и долговечности материалов, что является значительным достижением в инженерии материалов.

Чистые фуллерены могут существовать в виде газа (при температурах выше 723 К) или твердого тела (при нормальных условиях), которое принято называть фуллеритом (рисунки 6, 7). Фуллерит бывает аморфным или кристаллическим. Переход из аморфного состояния в кристаллическое (и наоборот) в циклах нагрев-охлаждение при нормальном давлении не наблюдается, что объясняется низкой температурой сублимации. Фуллерит относится к молекулярным кристаллам.

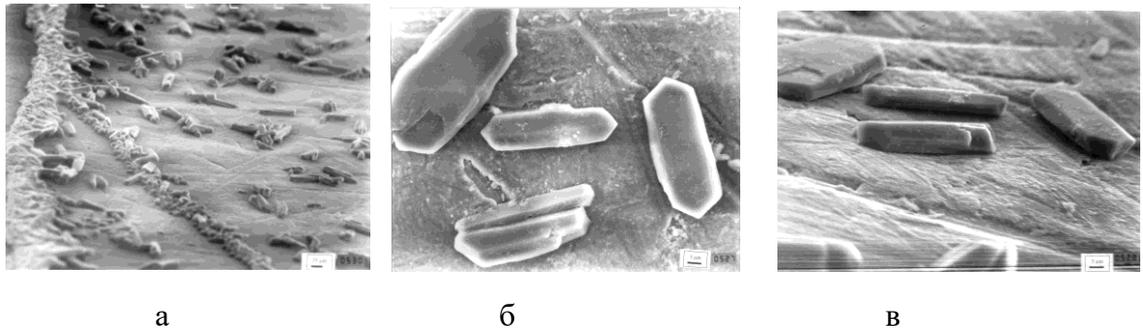
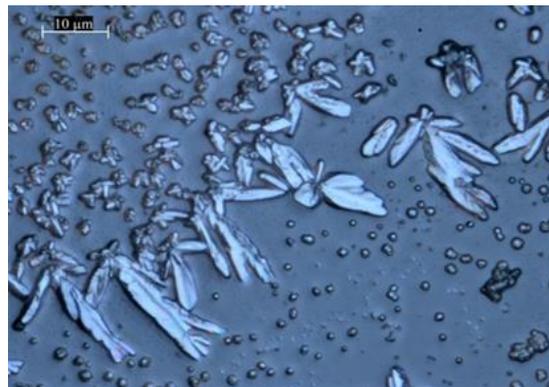
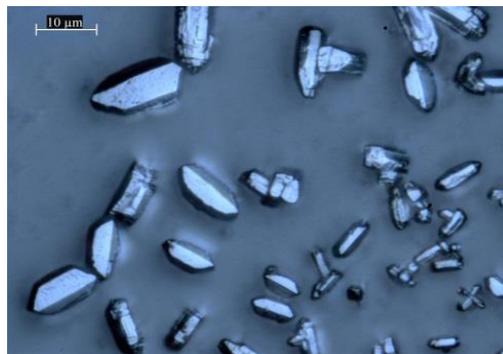


Рисунок 6 – Кристаллиты фуллерита C_{60} , полученные в лаборатории №67 ИПМ НАН Украины



а



б

Рисунок 7 – Кристаллиты фуллерита C_{60} , полученные в лаборатории Нанотехнологической лаборатории открытого типа

На сегодняшний день рынок богат различными способами получения фуллерена и их применение расширяется, соответственно растет мировой спрос на этот материал. Согласно прогнозу глобального отраслевого анализа на 2023-2030 гг. в конце 2030 года стоимость рынка будет составлять более 868 миллионов долларов США [65], выявлена тенденция роста на спрос фуллеренов в области косметологии, фармацевтики, аэрокосмической и оборонной промышленности (рисунок 8).



North America Market
Accounted largest share in the
Fullerene Market



5.8% CAGR
Global Market to grow at a
CAGR of 5.8% during 2024-
2030

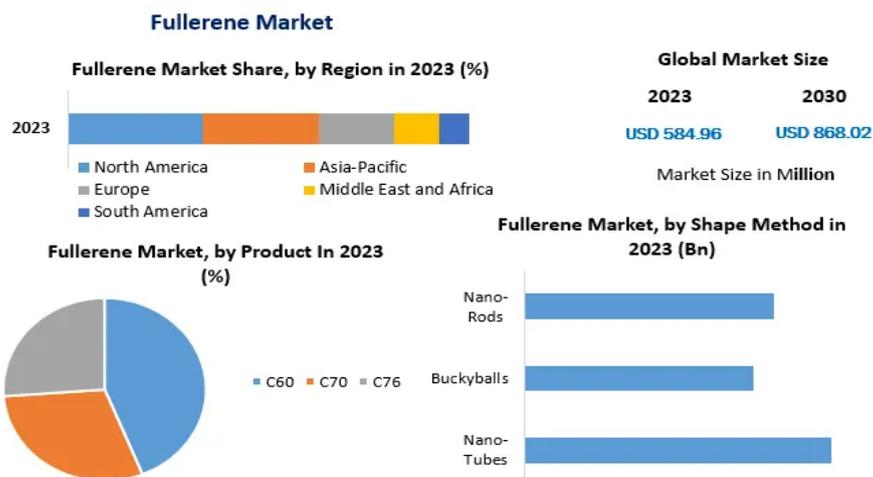


Рисунок 8 – Анализ рынка фуллеренов

Примечание – Составлено по источнику [65]

В косметической сфере фуллерены используются в качестве анти-старения и защиты от повреждений. Они также находят применение в медицине [66], например, для адресной доставки лекарств, разработки препаратов против ВИЧ, использования в контрастных веществах для МРТ [67] и рентгеновской визуализации [68], а также для фотодинамической терапии. Кроме того, фуллерены применяются в энергетической отрасли, хранение газообразного водорода, а также в солнечных панелях в качестве отвердителя и защитных очках [69].

Согласно анализу, опубликованных данных, фуллерены продолжают оставаться актуальными объектами исследования как в научной, так и в промышленной сферах. Это подтверждается многочисленными публикациями и исследовательскими работами, посвященными различным аспектам и применениям фуллеренов (рисунок 9, 10). Согласно базе данных Scopus с 2013 года ежегодно по ключевому слову «фуллерен» публикуется более 2000 научных работ, согласно анализу лидирующей страной по публикациям является Китай (рисунок 9).

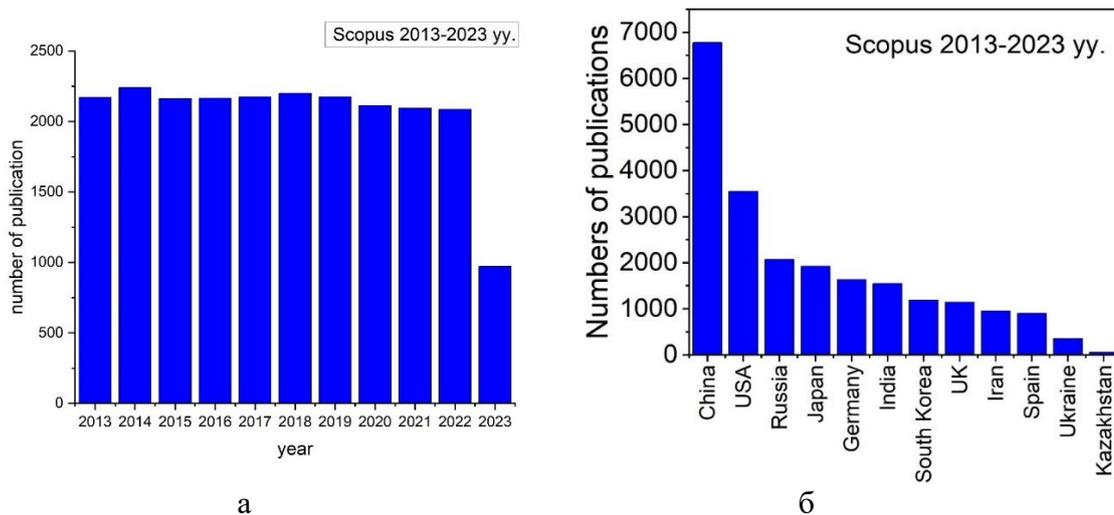


Рисунок 9 – Анализ данных по базе Scopus

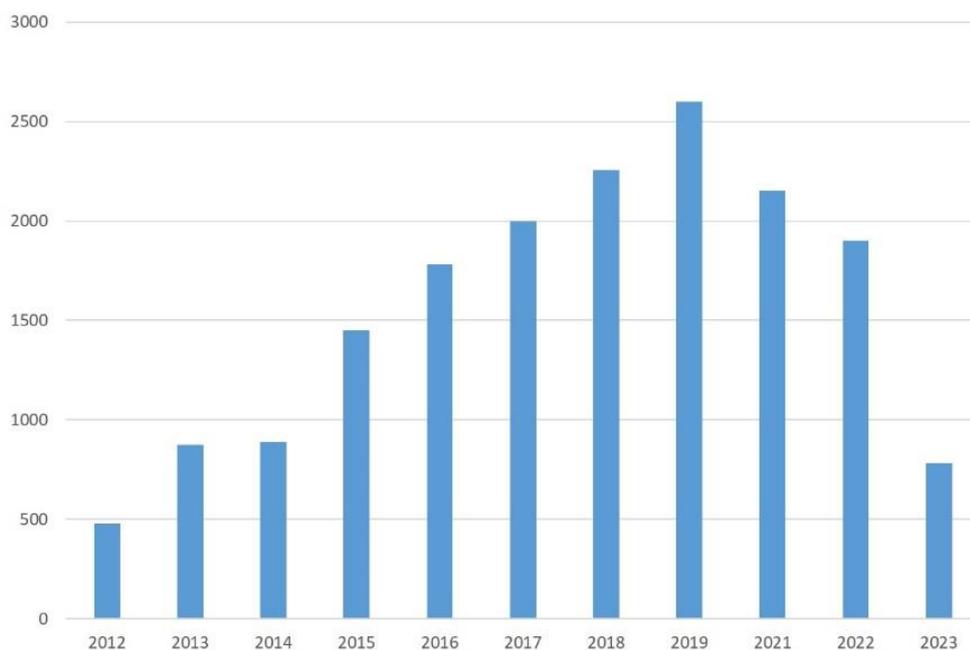


Рисунок 10 – Количество публикаций за год (2012-2023) со словами «наночастицы» и «покрытие» в названии

Примечание – Scopus и Web of Science, по состоянию на 30 июня 2023 г.

Интерес к этим материалам обусловлен их способностью эффективно предотвращать коррозию, что делает их потенциально ценными в различных отраслях, где требуется защита металлических поверхностей от воздействия агрессивных сред, включая водородное воздействие. В результате, ученые и инженеры активно исследуют эти материалы с целью дальнейшего раскрытия их потенциала и оптимизации их свойств для конкретных приложений.

Этот растущий интерес подчеркивает важность и актуальность исследований в области антикоррозионных свойств материалов с использованием фуллеренов и побуждает к проведению дальнейших исследований и разработок в этой области.

1.5 Виды покрытий на основе нанокompозитов

Исследования подтверждают, что нанокompозитные покрытия предоставляют более высокую степень защиты от коррозии и деградации [62, p. 19-54], они легко открывают новые перспективы для создания новых нанокompозитных покрытий благодаря своим более высоким барьерным свойствам в предотвращении коррозии. Они также легко диспергируются в полимерных материалах и обладают экологической дружелюбностью. Дальнейшие исследования и разработки в области полимерных покрытий, содержащих углеродные наноструктуры, будут способствовать улучшению дисперсии нанонаполнителей в полимерных матрицах с использованием простых и экономичных методов. Очевидно, что нанонаполнители на основе углерода будут широко применяться в различных отраслях промышленности, способствуя созданию более долговечных и бюджетных антикоррозионных покрытий. В состав нанокompозитных покрытий можно использовать минимальные количества углеродных нанонаполнителей, что снизит расход антикоррозионных пигментов, увеличит соотношение прочности к весу и, таким образом, обеспечит более экономичное решение для защиты от коррозии. Такие виды покрытий представляют собой инновационные подходы к повышению эффективности защиты поверхностей от разрушительного воздействия коррозионных процессов.

Путем выбора подходящего материала для покрытия металлических конструкций можно достичь продолжительного срока службы и обеспечить экономические преимущества. Для создания систем покрытий с оптимальными характеристиками требуется решить множество вопросов, включая увеличение срока службы защиты, снижение стоимости, уменьшение веса и обеспечение устойчивости. Множество исследований проводятся в области металлических покрытий, таких как цинк и хром, а также полимерных покрытий и красок, с целью их применения в промышленности [70].

Нанокompозитные покрытия представляют собой покрытия, включающие в себя наночастицы или наноструктуры, которые добавляются в матрицу покрытия для улучшения его антикоррозионных свойств. Наночастицы могут быть металлическими, оксидными или полимерными и способствуют увеличению прочности, адгезии и защиты от коррозии [71].

Нанокерамические покрытия – покрытия содержащие наночастицы керамических материалов, таких как диоксид титана (TiO_2) или оксид алюминия (Al_2O_3), которые обеспечивают высокую степень защиты от коррозии благодаря своей химической инертности и стойкости к агрессивным средам [72, 73].

Нанокompозитные полимерные покрытия – покрытия состоящие из полимерной матрицы, в которую вводятся наночастицы для улучшения их антикоррозионных свойств. Наночастицы могут быть функционализированы для повышения их адгезии к матрице и улучшения защиты от коррозии [74].

Нанометаллические покрытия – эти покрытия, которые содержат наночастицы металлов, таких как цинк, алюминий или медь, которые обеспечивают активную защиту от коррозии путем катодной защиты или создания защитного оксидного слоя на поверхности [75, 76].

Нанокompозитные гибридные покрытия – покрытия сочетающие в себе различные типы наночастиц или наноструктур для создания комплексной защиты от коррозии. Например, гибридные покрытия могут содержать наночастицы металлов и керамических материалов для обеспечения как активной, так и пассивной защиты от коррозии [77, 78].

Таким образом, общая стоимость и экологические последствия проблем коррозии стали значительными задачами для инженеров. Коррозия [79] является непрерывным процессом, который невозможно полностью предотвратить в любой агрессивной среде. Поэтому стратегии предотвращения коррозии сосредоточены на снижении ее кинетики и изменении механизма. Эти стратегии включают легирование стали [80], катодную и анодную защиту [81], применение защитных поверхностных покрытий, нанесение ингибиторов коррозии или их комбинации. Использование защитных покрытий [82-86] является одним из лучших подходов для предотвращения коррозии [85, p. 118-121; 86, p. 609-621] металлических поверхностей. Однако они могут задерживать доступ агрессивных веществ к подложке, что может привести к развитию химических коррозионных реакций на поверхности.

Набор защитных покрытий, включая органические [87], гибридные органические/неорганические, конверсионные и металлические, разработан как барьер для предотвращения или задержки повреждения металла путем ограничения доступа коррозионных материалов к металлической подложке [88]. Однако обычные антикоррозионные покрытия, созданные на основе тяжелых металлов, таких как хром, фосфат, цинк и медь, могут быть токсичными и вредными для окружающей среды [89-92]. Поэтому в настоящее время ведутся работы по поиску нетоксичных материалов с меньшим негативным воздействием на экосистему и высокой эффективностью в предотвращении коррозии металлов.

Органические нанокompозитные покрытия представляют собой еще одно перспективное направление в области антикоррозионных материалов. Они открывают новую область исследований для получения недорогих покрытий с улучшенными свойствами защиты от коррозии. Использование нанотехнологий в органических композитных покрытиях позволяет создавать материалы с высокой прочностью, химической стойкостью и долговечностью, что делает их привлекательными для широкого спектра промышленных и коммерческих применений [93].

Существует разнообразие покрытий, включающих в себя УНТ [94], которые могут быть созданы на основе различных материалов, таких как керамика, металлы, полимеры или их комбинации. Нанесение подобных покрытий, содержащих УНТ, может осуществляться разнообразными методами, включая термическое распыление, электрохимическое осаждение и лазерную обработку. В работе [95] рассматриваются наиболее распространенные методы нанесения покрытий. В ней обсуждаются существенные нововведения, включая применение новых материалов, разработку более эффективных методов нанесения и улучшение свойств покрытий, таких как прочность, стойкость к коррозии и износу. Эти обсуждения направлены на представление перспективных подходов к созданию промышленных покрытий, способных

удовлетворить все более строгие требования промышленности к защите поверхностей и повышению долговечности материалов.

Согласно работам [96, 97] ученые провели исследования по наноматериалам, включая графен, с целью улучшения антикоррозионных характеристик полимерных покрытий. Графеновая пленка эффективно обеспечивает защиту металлической матрицы от коррозии. Однако, если графеновая пленка имеет дефекты или повреждается, ее защитные свойства могут значительно снизиться, что в результате может привести к усилению процесса коррозии металла. Такие дефекты могут возникать из-за механического воздействия, химических реакций или других внешних воздействий, что подчеркивает важность поддержания целостности и стабильности графеновой пленки для эффективной защиты металла от коррозии.

В работах по направлению защита от коррозии [98-101] в последние годы наблюдается растущий интерес к покрытиям из органико-неорганических нанокмозитов, в основе которых лежат наноразмерные неорганические материалы. Эти материалы привлекают внимание благодаря их уникальным физическим, химическим и физико-химическим свойствам. Полимерные покрытия обычно создают физический барьерный слой, который блокирует доступ агрессивных агентов к поверхности металла. Однако эффективность этих покрытий в защите от коррозии может быть нарушена при появлении дефектов и уменьшении их непроницаемости. В этом контексте включение различных наполнителей в полимерные покрытия становится важным. Эти наполнители могут значительно замедлить процесс деградации покрытий и повысить их коррозионную стойкость. Эксперименты и исследования показали, что использование органико-неорганических нанокмозитов с наноразмерными наполнителями способствует созданию более прочных и долговечных покрытий, способных эффективно защищать металлические поверхности от коррозии в самых агрессивных условиях эксплуатации.

1.6 Водородное охрупчивание и проницаемость

Водородное охрупчивание представляет собой тип коррозии в металлах, и является глобальной проблемой для сталей высокой прочности среднего углеродистого низколегированного типа, вызывая снижение механической прочности и срока службы. Водородное охрупчивание сталей высокой прочности является проблемой для различных промышленных компонентов, используемых в критических приложениях. Непредсказуемые и внезапные отказы механического оборудования/компонентов, изготовленных из сталей высокой прочности ниже проектируемого допустимого напряжения и без заметной деформации, привели ко многим катастрофическим происшествиям. Сталь высокой прочности используется в различных инженерных приложениях, таких как аэрокосмическая промышленность, ядерная энергетика, морское дело, транспорт и нефтепереработка и т.д. Компоненты, обычно подверженные водородному охрупчиванию, это сосуды под давлением, котлы, каркасы автомобилей, крепежи и арматура, валы, оси, роторы, трубопроводы и т.д. Однако множество стальных конструкций подвергаются катастрофическим отказам из-

за выделения водорода из их рабочих сред, вызванного реакциями коррозии и/или катодной защитой. Этот процесс оказывает вредное воздействие на механическую прочность этих железных структур и их основные компоненты. В результате синергии концентрации водорода и уровня напряжений на подверженных железных материалах возникает водородно-индуцированное растрескивание, приводящее к тяжелым сценариям водородного охрупчивания. Обычно это проявляется в форме эпизодов вызванных трещин, таких как водородно-индуцированное растрескивание, напряженно-ориентированное водородно-индуцированное растрескивание и стрессовая коррозия водородом. В данной работе [102] описали источники атаки водорода, а также механизмы их вызванных отказов. Были также подчеркнуты несколько прошлых и недавних исследований, поддерживающих их, в рамках понимания воздействия водорода на отказ стальных трубопроводов. Различные экспериментальные методы, такие как метод Деванатана-Стешурского, термическая десорбционная спектроскопия, метод микропечати водорода, электрохимическая импедансная спектроскопия и электрохимический шум, доказали свою полезность при исследовании повреждений от водорода в стальных трубопроводах. Влияние водорода на крепежные плоскости и/или зеренные границы привело к проведению глубокого кристаллографического текстурного анализа в рамках данной работы как очень важного параметра, влияющего на коррозионное поведение стальных трубопроводов. Среди всех методов контроля водородного охрупчивания использование покрытий кажется более практичным, менее сложным и экономически целесообразным. В текущем десятилетии графен привлекает большое внимание инженерного мира из-за его отличных химических, физических, механических и тепловых свойств. Графен может действовать как защитный барьер против многих окружающих воздействий на стали сплавов благодаря его удивительной непроницаемости [103]. Авторы [104] в своей работе показывают разницу повреждение металлических труб при износе и ремонт с помощью армированного волокна полимер (FRP- fibre reinforced polymer), который демонстрирует большую выдержку давления, системы ремонта FRP также замедляют внешний рост коррозии, защищая ущерб от окружающей среды, в то время как трубопровод остается в эксплуатации, также экономическую эффективность ремонт трубы обходится на 73% дешевле, чем менять полностью стальную трубу. В работе [105] были приготовлены композиты из термопластичного полиуретана (ТПУ) с содержанием фуллеренов от 0,5 до 2 мас.% методом смешивания в расплаве. Электрические свойства ТПУ также улучшаются за счет добавления поверхностного покрытия модифицированные частицы фуллеренов. Добавление функционализированных фуллеренов в ТПУ приводит к почти двукратному увеличению прочности на разрыв, процентного удлинения и значения модуля Юнга, а также приводит к получению более высоких температур плавления композитов по отношению к чистому ТПУ.

1.7 Методы получения фуллеренов

На сегодняшний день для синтеза фуллеренов используются различные методы: лазерная абляция, синтез из газовой фазы, электродуговое испарение

графита, испарение электронного луча, диффузионное пламя и ионное пучковое распыление. Наиболее распространенным и эффективным способом является электродуговое испарение графита так, как данный метод позволяет производить фуллерены в макроскопических количествах и к тому же более экономичный по сравнению с вышеперечисленными методами. Данные методы можно разделить на две большие группы:

1. Испарение графита.
2. Пиролиз углеводорода и СО.

Данные методы могут применяться как для синтеза сферических, так и трубчатых углеродных наноматериалов [106]. Методы первой группы требуют высокую температуру, больше 4000К, и концентрацию энергии на месте разрушения [52, р. 3-270]. На самом деле для испарения графита используют различные методы: электрическая дуга, лучистое, электромагнитное и лазерное облучение и некоторые другие виды воздействия, приводящие к нагреву графита [107]. Эти методы производства фуллерена являются объектом многих исследований.

В экспериментах Р. Смолли для синтеза фуллеренов и испарения графита использовали импульсный лазер [46, р. 162]. Установка, где проходил эксперимент, была совмещена с масс-спектрометром (рисунок 10).

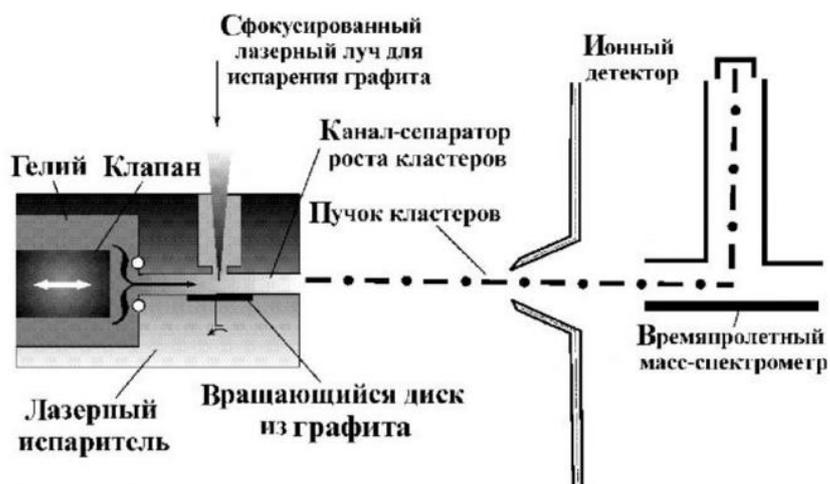


Рисунок 10 – Экспериментальная установка сконструированная Р. Смолли

Примечание – Составлено по источнику [46, р. 162]

Эксперимент проводился в потоке гелия при высоких давлениях порядка 10 атм. и с использованием сфокусированного импульсного лазера. Луч импульсного лазера был сфокусирован на вращающийся диск из графита, в результате графит испарялся и с помощью потока гелия происходил процесс охлаждения, в итоге были синтезированы новые углеродные наноструктуры, то есть фуллерены. В период эксперимента также были получены масс-спектры синтезированных образцов, в котором пик C_{60} был в 40 раз больше, чем пики, соответствующие другим структурам. Но недостатком было то, что выход фуллеренов очень низкий.

Одним из важнейших достижений по синтезу фуллеренов являлась разработка Кречмера, Хафмана [55, р. 354-357]. Они впервые получили фуллерены в больших количествах с помощью испарения графитовых стержней в электродуговом разряде. Принципиальная схема данной установки представлена на рисунке 11.

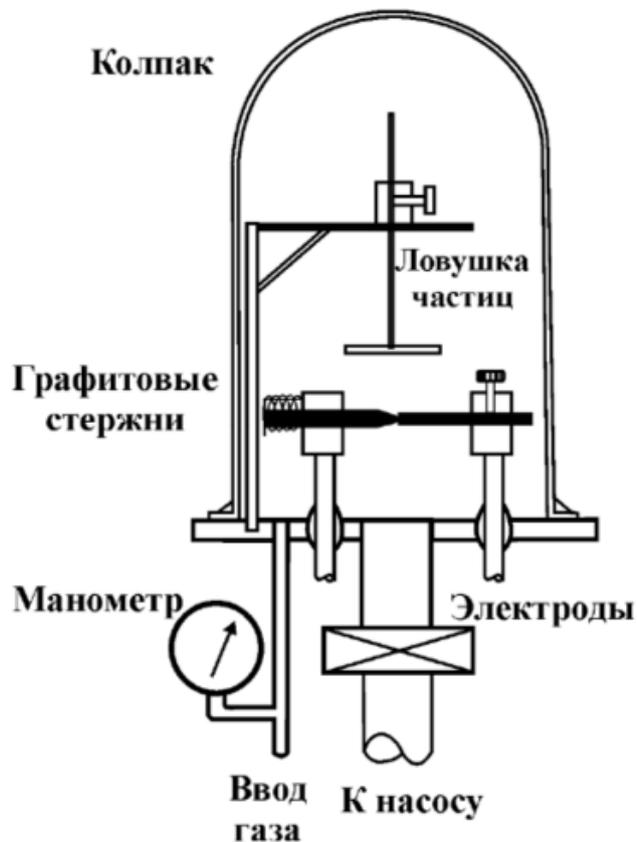


Рисунок 11 – Схема установки Кречмера

Примечание – Составлено по источнику [55, р. 354-357]

Эксперимент проводили в газовой среде гелия при низких давлениях. В процессе эрозии анода на стенках камеры оседала сажа, содержащая некоторое количество фуллеренов. По сегодняшний день это самый производительный метод синтеза фуллеренов (выход 10-15%) и это можно увидеть в работах [108].

Еще одним методом для получения фуллеренов является мгновенный вакуумный пиролиз (VP), который позволяет быстро охладить продукты после кратковременного термического возбуждения газофазных реагентов в вакууме. Метод VP, который включает в себя пиролиз нафталина и горение углеводородов, используется для производства фуллеренов и считается подходящим для крупномасштабного коммерческого производства. Эти методы позволяют получить сырые продукты с незначительным содержанием фуллеренов, причем C_{60} является наиболее распространенным. Для разделения фуллеренов применяют экстракцию с использованием бензола или толуола, чтобы извлечь смесь фуллеренов из получившейся сажи. Затем проводится колоночная или

жидкостная хроматография для разделения и очистки необходимых продуктов [109].

Метод флэш-вакуумного пиролиза (FVP) имеет потенциал для создания изогнутых полициклических ароматических соединений (ПАУ) и каркасных молекул нанотрубок, включая известные кораннулен и фуллерен C_{60} [110]. Тем не менее, традиционный аппарат FVP ограничен рабочей температурой порядка $1250^{\circ}C$, что может быть недостаточно для преодоления высоких энергетических барьеров в некоторых реакциях. В данном исследовании представлен аппарат сверхвысокотемпературного ФВП (UT-FVP) с возможностью регулировки рабочей температуры до $2500^{\circ}C$. Этот метод был использован для синтеза фуллерена C_{60} из неароматического одноуглеродного реагента, такого как хлороформ, при температуре $1350^{\circ}C$ и выше.

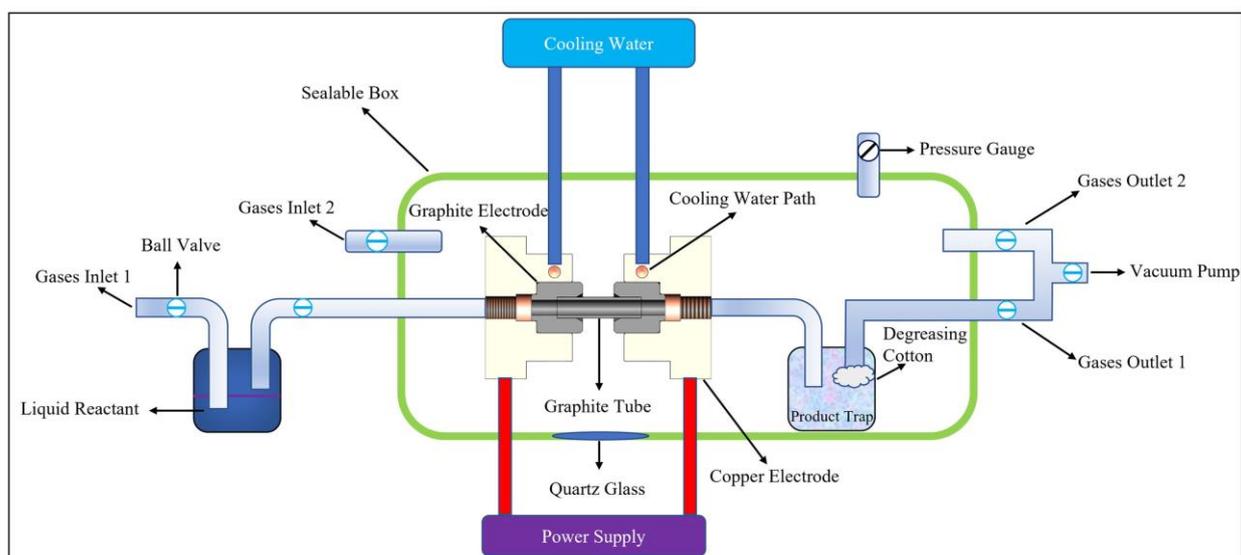


Рисунок 12 – Схема недавно разработанного аппарата сверхвысокотемпературного флэш-вакуумного пиролиза (UT-FVP)

Примечание – Составлено по источнику [110, p. 3033-1-3033-3]

Фуллерен C_{60} невозможно получить из $CHCl_3$ в обычной установке FVP из-за ограничения температуры реакции [110, p. 3033-1-3033-8]. Аппарат UT-FVP представляет собой значительное усовершенствование по сравнению с традиционной установкой FVP. Он включает в себя замену кварцевой трубки на графитовую, и прямой нагрев графитовой трубки импедансным нагревом, вместо косвенного нагрева кварцевой трубки с использованием электрической печи. Благодаря более широкому температурному диапазону, UT-FVP не только способен синтезировать фуллерен C_{60} из одноуглеродных неароматических реагентов, но и осуществлять сублимацию некоторых высокомолекулярных соединений для будущего синтеза более крупных изогнутых ПАУ (рисунок 12).

По сравнению с методами, такими как дуговой разряд и другие распространенные высокоэнергетические технологии синтеза, технология UT-FVP не только позволила снизить экономические затраты благодаря

использованию неароматических соединений и азота в качестве сырья и газаносителя соответственно, но также обеспечила более точный контроль температуры и более мягкие условия пиролиза. Это может быть весьма полезным для более глубокого исследования механизмов образования фуллеренов. Кроме того, в будущем данная технология может быть использована для синтеза изогнутых ПАУ с более высокой молекулярной массой.

В работе [111] как пример, можно упомянуть исследования, проведенные Ховардом и его коллегами, которые стали пионерами технологии, подходящей для крупномасштабного коммерческого производства фуллеренов. Основные недостатки большинства методов синтеза фуллеренов включают низкий выход и трудности с отделением и очисткой необходимых продуктов. Это может привести к более высокой стоимости и негативному экологическому воздействию процесса синтеза фуллеренов, хотя при этом используются дешевые и обильно представленные исходные материалы, такие как графит [109, p. 526-538]. Это может привести к более высокой стоимости и негативному экологическому воздействию процесса синтеза фуллеренов, несмотря на использование дешевых и обильных исходных материалов, таких как графит.

2 СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ ГРАФИТА

В данном разделе представлены результаты синтеза фуллеренов и их производных методом электродугового разряда в газовой фазе. Приведены основы разработок способа синтеза фуллеренов с автоматической, предварительной десорбцией графитовых электродов. Создана экспериментальная установка для синтеза фуллеренов и их производных. Исследованы полученные образцы углеродных наноструктурированных материалов образованные в качестве депозитов на электродах и полученной сажи. Установлены оптимальный режим тока, позволяющий получить более высокий выход фуллеренов.

2.1 Отработка метода синтеза фуллеренов

На текущем этапе развития процесса синтеза фуллеренов возникает несколько проблем, включая недостаточный выход продукта как по качеству, так и по количеству, а также необходимость очистки фуллерена от сажи. Как упоминалось ранее, на сегодняшний день для синтеза фуллеренов применяются различные методы, такие как лазерная абляция, синтез из газовой фазы, электродуговое испарение графита, испарение электронного луча, диффузионное пламя и ионное пучковое распыление [46, p. 162; 55, p. 354-357; 108, p. 53-64]. Среди них наиболее распространённым и эффективным считается электродуговое испарение графита, поскольку данный метод позволяет получать фуллерены в значительных количествах на макроскопическом уровне и обладает более выгодной экономической эффективностью по сравнению с остальными методами.

Анализ существующих методов электродугового синтеза фуллеренов позволяет выделить ряд технологий. Например, один из них основан на применении метода и установки синтеза фуллереносодержащей сажи через испарение углерода при подаче на противоположные углеродные электроды (анод и катод) постоянного напряжения в атмосфере гелия, с последующим отделением сажи от газа и её сбором (патент Японии №05-09013, МКИ С 01 В 31/02, опубл. 19.01.93). Данный метод является весьма энергозатратным, страдает от низкого качества и недостаточного количества получаемого продукта. Другой известный способ включает испарение графита в электрической дуге между графитовыми электродами в атмосфере инертного газа, за которым следует перемещение образовавшихся продуктов по тлеющему электрическому разряду с последующим осаждением в виде фуллереносодержащей сажи. (патент на изобретение RU 2234457C2, МПК С01В 31/02, опубл. 20.08.2004). Однако, использование тлеющего электрического разряда в среде инертного газа приводит к низкому качеству получаемого продукта, обусловленному большим количеством аморфного углерода. Также существует метод получения фуллеренов C_{60} и C_{70} , который включает накопление фуллереносодержащей сажи в конвекционном потоке инертного газа гелия в реакторе замкнутого типа (патент на изобретение RU02259942, МПК 7С 01В7В 01D7В 01D7С, опубл. 10.09.2005).

Недостатком такого метода является то, что целевой продукт требует дополнительной очистки, такой как перекристаллизация или сублимация в вакууме. Кроме того, термическая обработка стержня производится зажиганием дуги до процесса синтеза, что может привести к увеличению содержания аморфного углерода.

Таким образом, несмотря на существующие различные подходы к электродуговому синтезу фуллеренов, существующие методы имеют свои ограничения, такие как низкое качество продукта, недостаточный выход и потребность в дополнительной очистке. Учитывая анализ и недостатки существующих технологий синтеза фуллеренов методом электродугового разряда, первоначальной задачей является разработка и оптимизация способа синтеза фуллеренов электродуговым методом, с использованием автоматической (предварительной) десорбцией графитовых электродов за счет нагрева материала и увеличением процентного выхода.

Схема разработанной экспериментальной установки для синтеза фуллеренов и различных аллотропных модификациях углерода на основе электродугового разряда представлен на рисунке 13 [112].

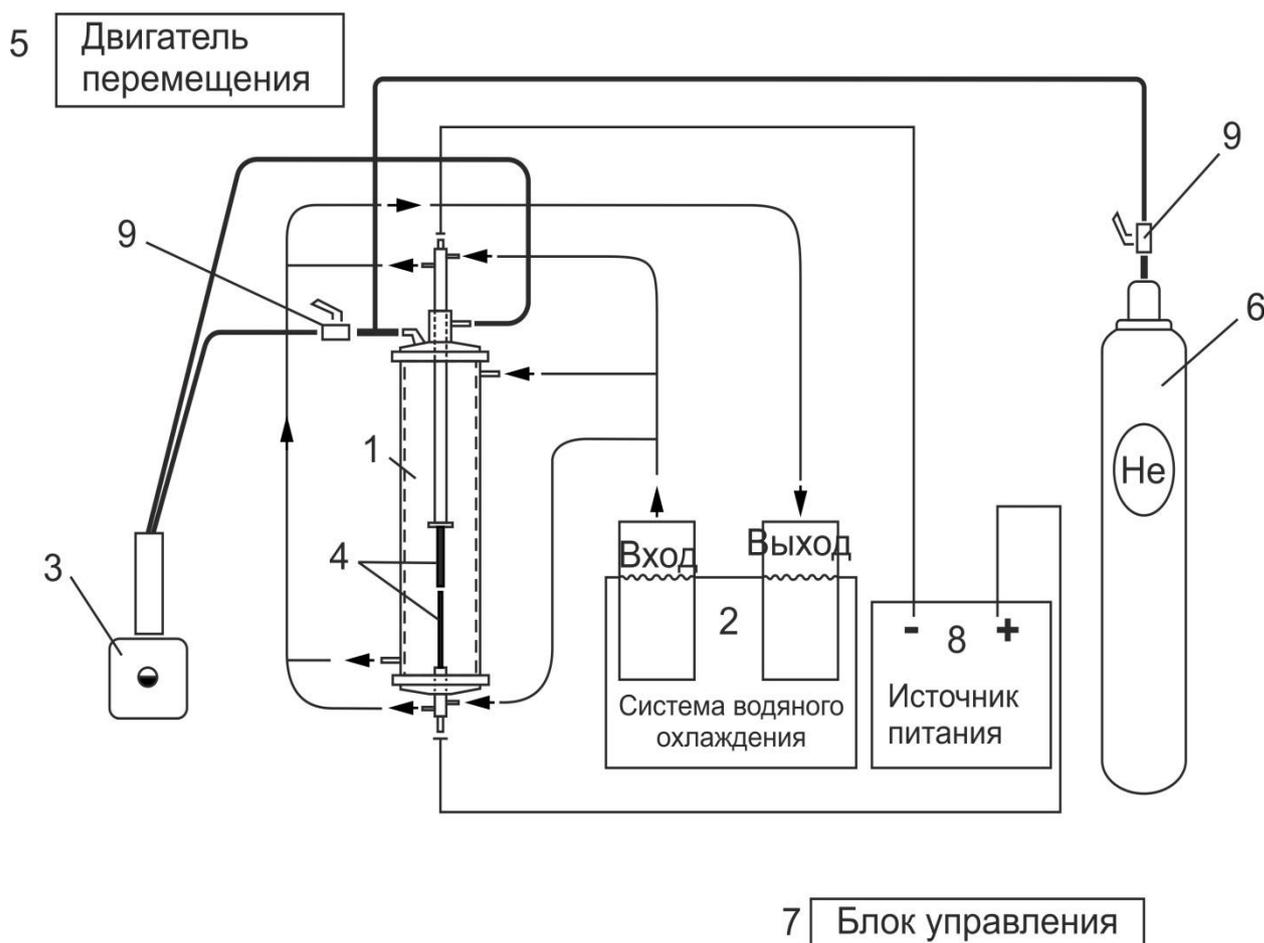


Рисунок 13 – Экспериментальная установка по синтезу фуллеренов

Примечание – Составлено по источнику [112]

Экспериментальная установка включает в себя:

1. Реактор (сконструирован из двухслойной цилиндрической камеры из нержавеющей стали, реакционная зона)
2. Система охлаждения (между двумя стенками циркулирует проточная вода, которая обеспечивает охлаждение для камеры из нержавеющей стали и держателей электродов)
3. Форвакуумный насос (для непрерывного откачивания реакционной зоны до давления $\leq 10^{-3}$ Торр)
4. Графитовые электроды (в количестве 2 шт. – анодный диаметром 6 мм и катодный с квадратной площадью 10×10 мм², устанавливаются в камере из нержавеющей стали вертикально. Один из электродов подвижный и управляют вакуумно-совместимой механической системой, чтобы обеспечить постоянное расстояние между электродами во время дугового разряда)
5. Двухполярный двигатель перемещения (для управления межэлектродным расстоянием, катодный электрод подвижный в направлении вверх-вниз)
6. Баллон гелия (используемый для заполнения реактора инертным газом)
7. Блок управления (для запуска, завершения и контроля параметров процесса)
8. Генератор тока (для вариации силы тока, генерируется постоянный ток)
9. Вентиль для подачи и перекрытия газа.

На рисунке 14 представлен внешний вид экспериментальной установки.



Рисунок 14 – Экспериментальная установка для синтеза фуллеренов

Эксперимент проводили в следующем порядке. Графитовые стержни (рисунок 15) загружают в реакционную камеру, далее на специальных креплениях, стержни соосно фиксируются. Затем, камеру закрывают, герметизируют и откачивают форвакуумным насосом до значения вакуума 10^{-3} Торр. Корпус реактора, а также узлы анода и катода имеют систему водяного охлаждения от перегрева. После достижения нужного вакуума, графитовые стержни замыкают путем опускания катодного электрода и пропускают постоянный ток для десорбции и испарения примесей.

Эксперимент по синтезу фуллеренов проводят следующим образом. Перед началом эксперимента уплотнительные прокладки съёмных частей реактора смазывают для герметизации. Систему охлаждения запускают по контуру реактора и по втулкам держателей электродов. Катодный электрод, который не является расходным, остается постоянным. Далее противоположно устанавливают анодный электрод, графитовые стержни марки М6 (рисунок 15) и фиксируют зажимом. Затем камеру закрывают и откачивают форвакуумным насосом до вакуума 10^{-3} Торр.

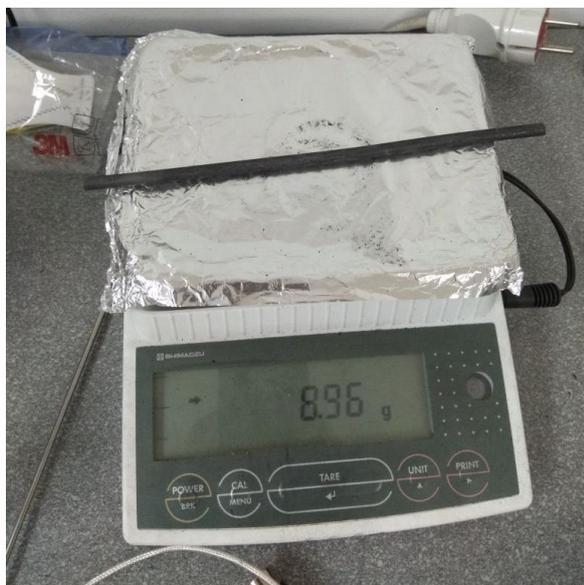


Рисунок 15 – Масса графитового электрода марки М6

Первоначально проводят предварительную десорбцию примесей из графитовых электродов. Для десорбции графитовых электродов, их отжигают резистивным нагревом с непрерывной откачкой до показания вакуума 10^{-3} Торр. Температура испаряемого электрода должна достигнуть 1000 К. При такой термической обработке из пор графитового электрода десорбируют остаточные газы и примеси. Для организации резистивного нагрева электрическую цепь замыкают, при этом графитовые электроды соединяются до плотного контакта, чтобы не инициировать электрическую дугу. По графитовым электродам пропускают ток 100А при напряжении 10В в течение 10 минут, температура электродов доходит до 1000К. Таким образом, при достижении данной температуры с одновременной откачки реактора, из графитовых стержней при

393.15K (120°C) удаляется вода, при 433.15K (160°C) разлагаются кислородсодержащие группы газа, при 473.15K (200°C) и выше из образца испаряется примеси. После реализации десорбции остаточных газов и различных примесей, источник питания отключают и охлаждают электроды в вакууме до температуры системы охлаждения реактора 291.15K (18°C).

После процедуры резистивного нагрева электродов в камеру напускают рабочий газ гелия марки ОСЧ до значения давления 200 Тор. Затем электроды размыкают до расстояния 2 мм и подают рабочее значение постоянного тока и напряжения. После образования электрической дуги напряжение стабилизируется до значения 20-30 В и поддерживается за счет регулирования межэлектродным расстоянием. Скорость подачи катодного стержня не должна превышать скорости эрозии анодного стержня, т.к. произойдет замыкание и поломка электродов.

После завершения синтеза выдерживалось время порядка 15 мин, необходимое для охлаждения электродов. Затем в камеру напускают воздух для разгерметизации. Далее анодный узел извлекают и образовавшуюся на стенках реактора сажу аккуратно собирают для анализа и дальнейших обработок (рисунок 16).



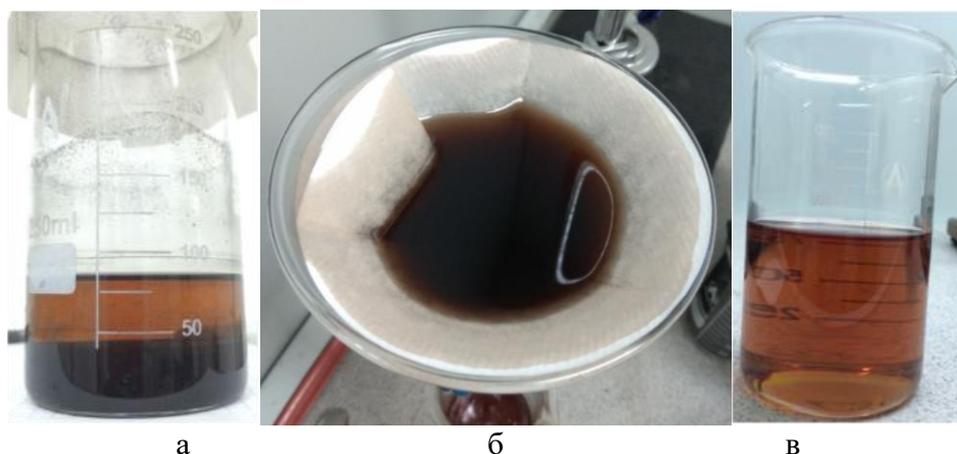
а



б

Рисунок 16 – Фуллереновая сажа на стенках камеры реактора (а) и ее масса (б)

Полученную фуллереновую сажу растворяют в соотношении 1 г сажи на 250 мл бензола (рисунок 17). Раствор оставляют на несколько часов. Затем растворенную массу разделяют с помощью фильтрации на растворимую и нерастворимую фракции. Полученную растворимую смесь выпаривают при температуре 413,15K (140°C).



а – раствор фуллереновой сажи в бензоле; б – фильтрация растворимой и нерастворимой фракции; в – растворенный фуллерен в бензоле

Рисунок 17 – Последовательные процессы фильтрации фуллереновой сажи

Для подведения итогов проведен сравнительный и количественный анализ по производительности метода. Известно, что с увеличением сопротивления скорость нагрева электрода увеличивается в соответствии с принципами омического нагрева. Следовательно, метод синтеза фуллеренов с автоматической (предварительной) десорбцией электродов позволяет снизить омическую нагрузку на электроды и увеличить скорость его испарения, что ведет к качественному увеличению выхода углеродной сажи.

Таким образом, была разработана и оптимизирована технологическая процедура синтеза фуллеренов методом электродугового разряда, с акцентом на минимизацию отходов и увеличение выхода фуллеренов. Оптимизация метода синтеза фуллереновой сажи достигается за счет предварительной термической обработки электродов, во время которой происходит десорбция графитовых электродов. Этот процесс осуществляется без использования дополнительного оборудования: десорбция и синтез проводятся последовательно в одном цикле без нарушения вакуума, что повышает чистоту эксперимента и выход фуллеренов.

2.2 Исследование полученных образцов углеродных наноструктурных материалов

Для более глубокого понимания механизма образования углеродных наноструктур (включая фуллерены и их производные) в межэлектродном пространстве дугового разряда, рассмотрим физические процессы, которые происходят в этом пространстве и влияют на формирование и состав дугового разряда. Важно отметить, что воздействие электрического и магнитного полей играют ключевую роль в образовании фуллеренов, многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и графеновых плоскостей. Плазменный шнур, образующийся в результате инициирования плазмы в дуговом разряде, можно представить как гибкий проводник электрического тока с собственным магнитным полем. Силовые линии образованного магнитного поля описываются

в виде концентрических окружностей вокруг центра плазменного шнура. Взаимодействие электрического и магнитного полей приводит к движению заряженных частиц по сжимающейся спирали от анода к катоду (рисунок 18).

В плазме, образующейся между двумя графитовыми электродами, существуют два противоположных потока заряженных частиц: поток электронов и поток катионов. Катионы представляют собой положительно заряженные ионы молекул и атомов углерода, а также кластеров углерода и графитовых плоскостей. Скорость движения положительно заряженных частиц будет зависеть от электромагнитного поля, создаваемого между электродами.

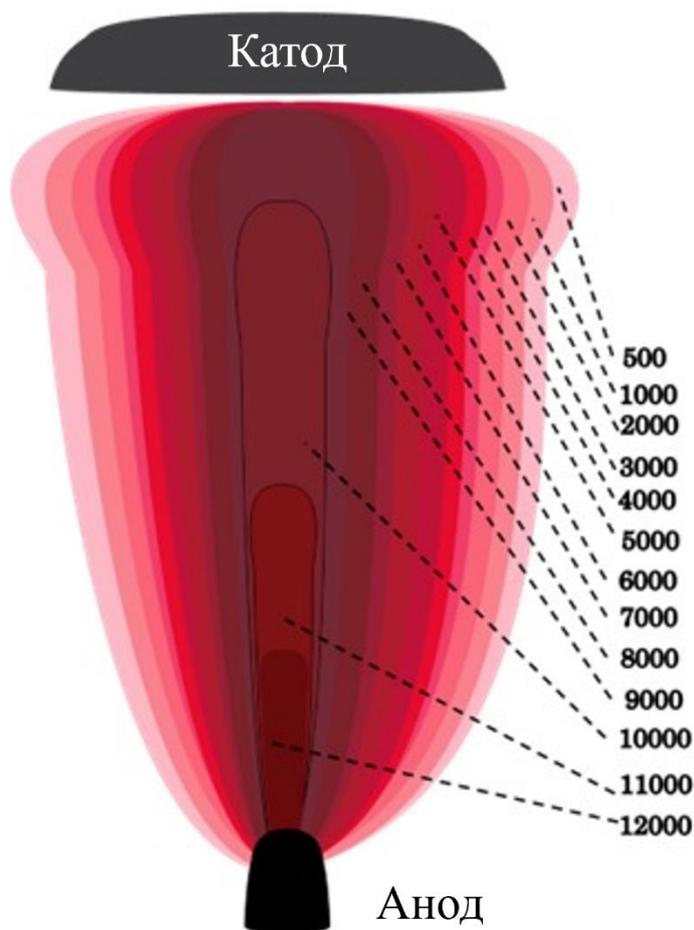


Рисунок 18 – Распределение температурных зон (К) вдоль оси электрической дуги между электродами

Встречное движение положительно и отрицательно заряженных частиц приводит к их столкновениям и последующей деструкции существующих структур, а также их атомизации. Плотность заряженных частиц в поперечном сечении плазменного шнура неравномерна: электроны в основном движутся вдоль его оси, в то время как большинство положительных ионов, в зависимости от их заряда и массы, распределены от оси к периферии. Нейтральные частицы, вследствие градиентов температуры и давления, двигаются от оси к периферии, проникая в объем, заполненный атомами гелия.

Магнитное поле оказывает воздействие на положительные ионы, замедляя их диффузию от оси к периферии и привлекая их к оси плазменного шнура, что формирует ионизированный горячий газ. Это приводит к конденсации ионов на катоде и образованию различных наноструктур. Агломерация и конденсация кластеров атомов углерода, покинувших центральную область плазмы, способствует образованию фуллерита на стенках реактора.

Экспериментальные исследования продуктов реакции подтвердили, что на катоде действительно образуется депозитный материал (рисунок 19), включающий в себя многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) и графитовые плоскости. Кроме того, на стенках реактора наблюдается осаждение сажи, состоящей из фуллеренов.



а – депозит, соосный катоду; б – депозит, несоосный катоду

Рисунок 19 – Катод (внешний вид депозитов)

Исследования полученного депозитного материала на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D (FEI Company, USA) показаны на рисунке 20. Как видно, сердцевина депозита содержит многостенные углеродные нанотрубки, а по краям наблюдаются графитовые плоскости. Диаметр МУНТ варьируется в диапазоне десятков нанометров и до 350 нм.

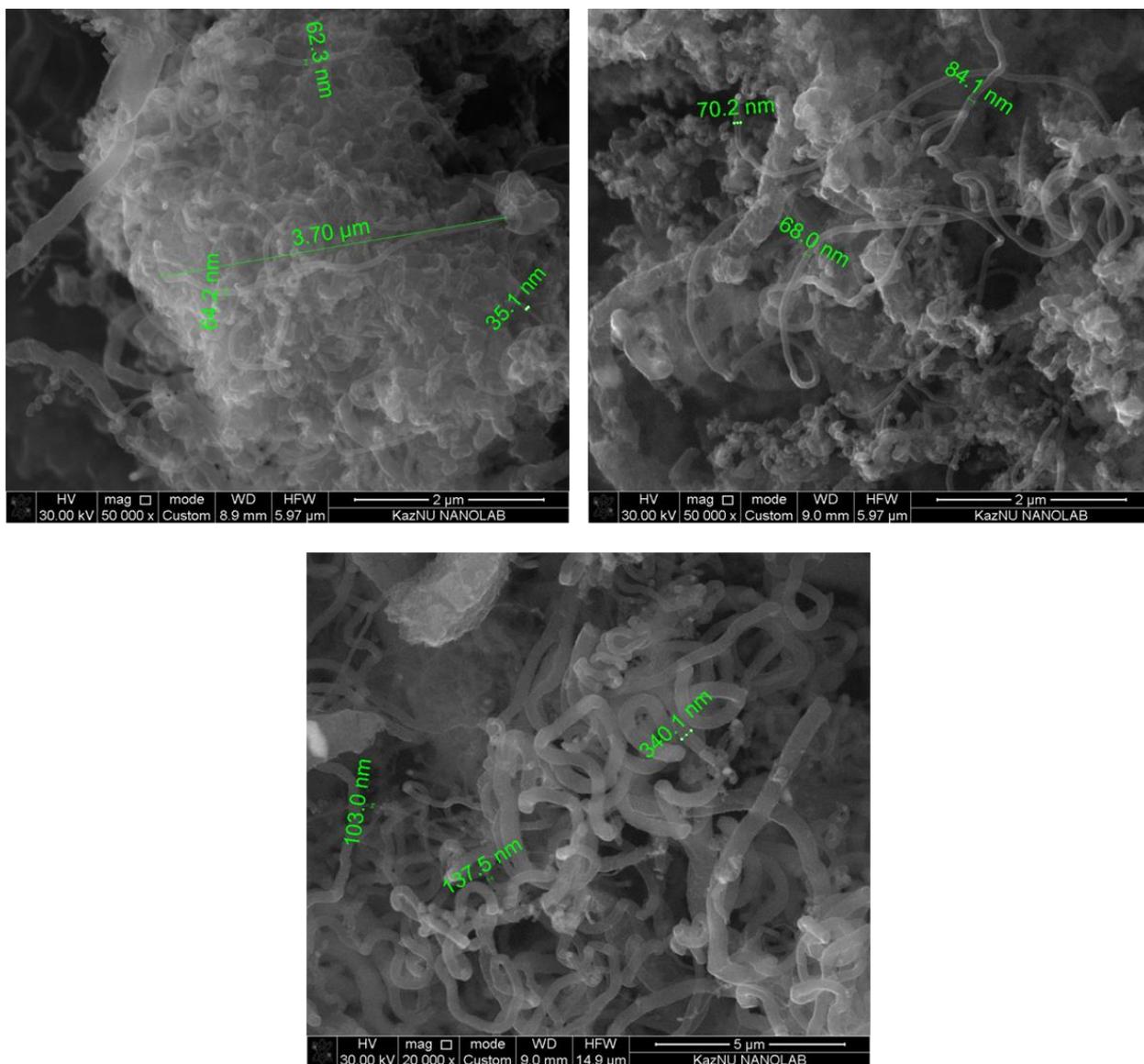


Рисунок 20 – СЭМ изображение многостенных углеродных нанотрубок на депозите

На рисунках 21, 22 представлены результаты исследования полученных образцов на высокоразрешающем просвечивающем электронном микроскопе TITAN G2 (TEM, FEI Company, USA). Как видно из рисунка 21, сердцевина депозита содержит многостенные углеродные нанотрубки с варьирующимся количеством концентрических слоев и типичными диаметрами, начинающимися с порядка 7-10 нм характерными для малостенных углеродных нанотрубок. А по краям, исходя из рисунка 22 наблюдаются отдельные графитовые плоскости виде графеновых фрагментов.

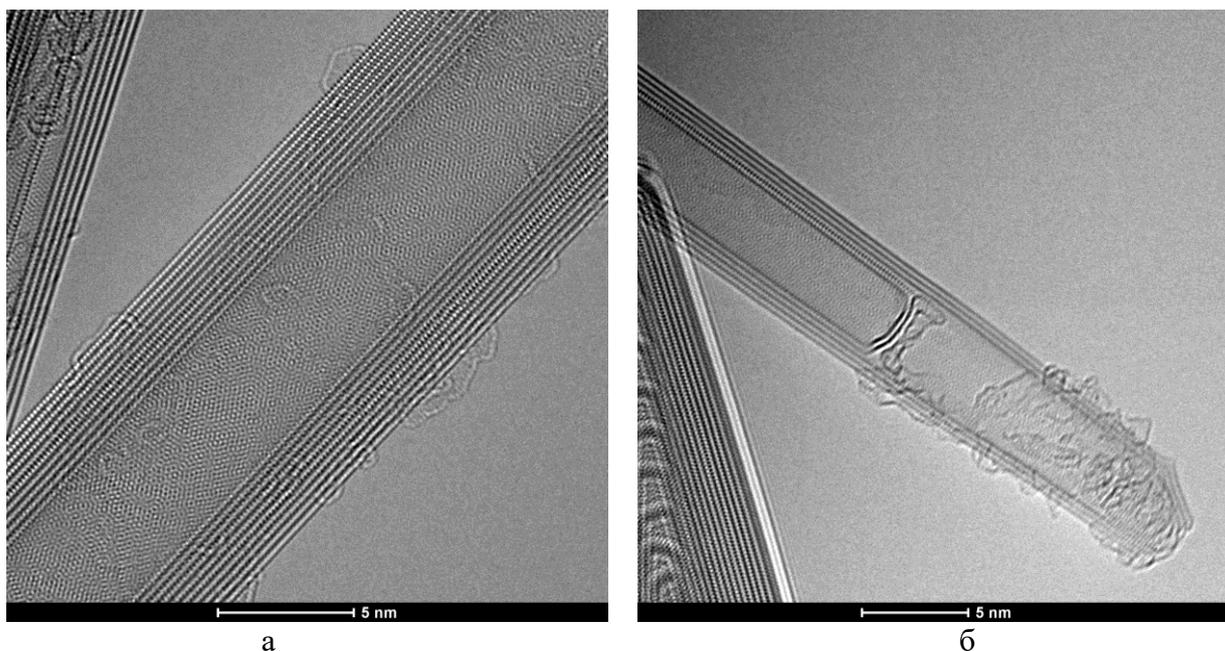


Рисунок 21 – Многостенные углеродные нанотрубки на сердцевине депозита

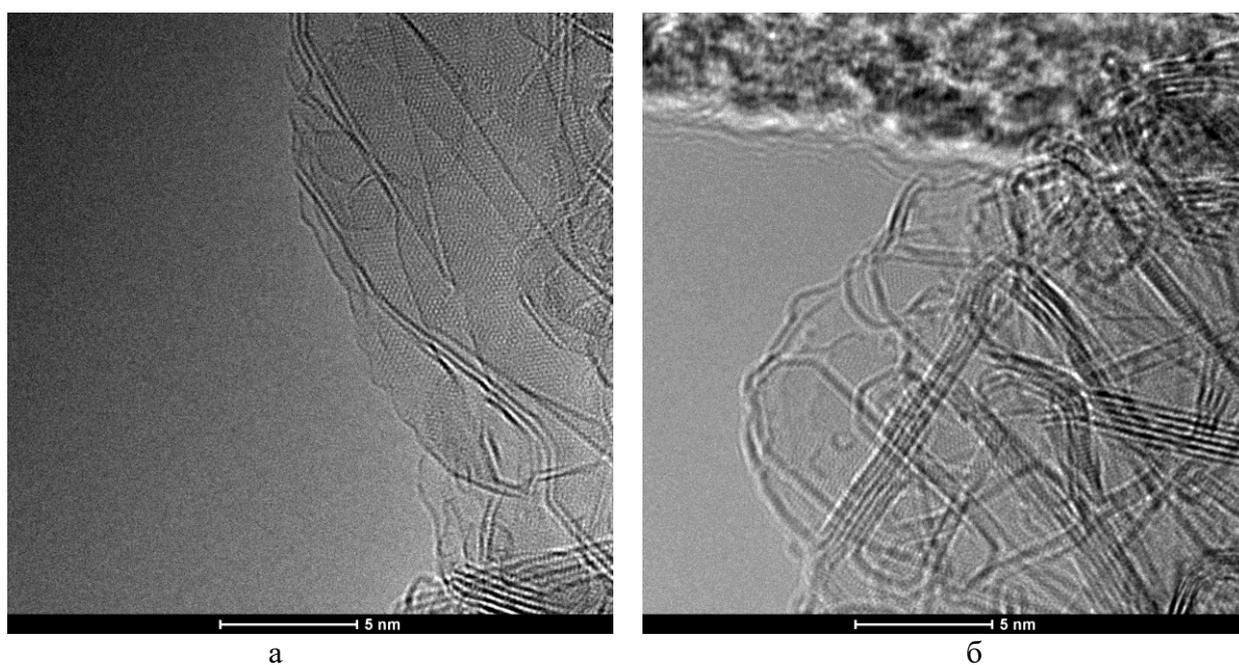


Рисунок 22 – Графеновые плоскости на краях депозита

Также депозитный материал был исследован с помощью рентгеновской дифрактограммы рисунок 23. Интенсивный пик при 27 градусах свидетельствует о наличие графитового материала.

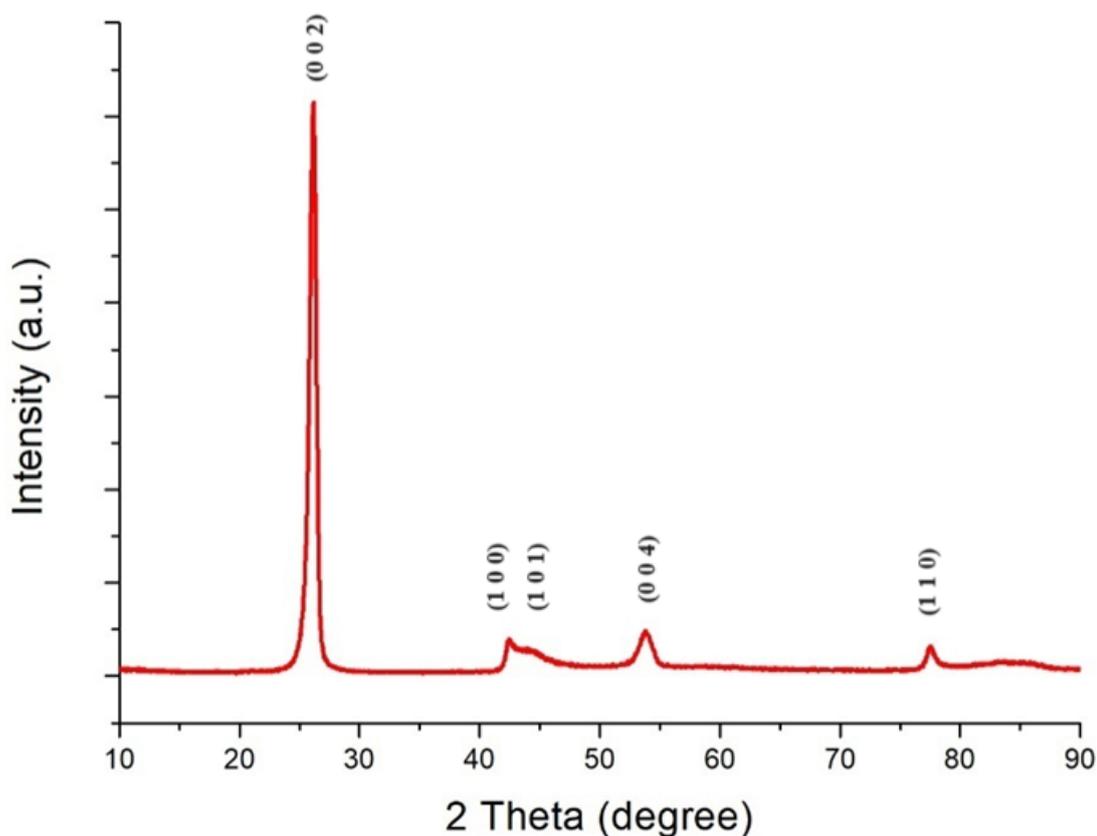
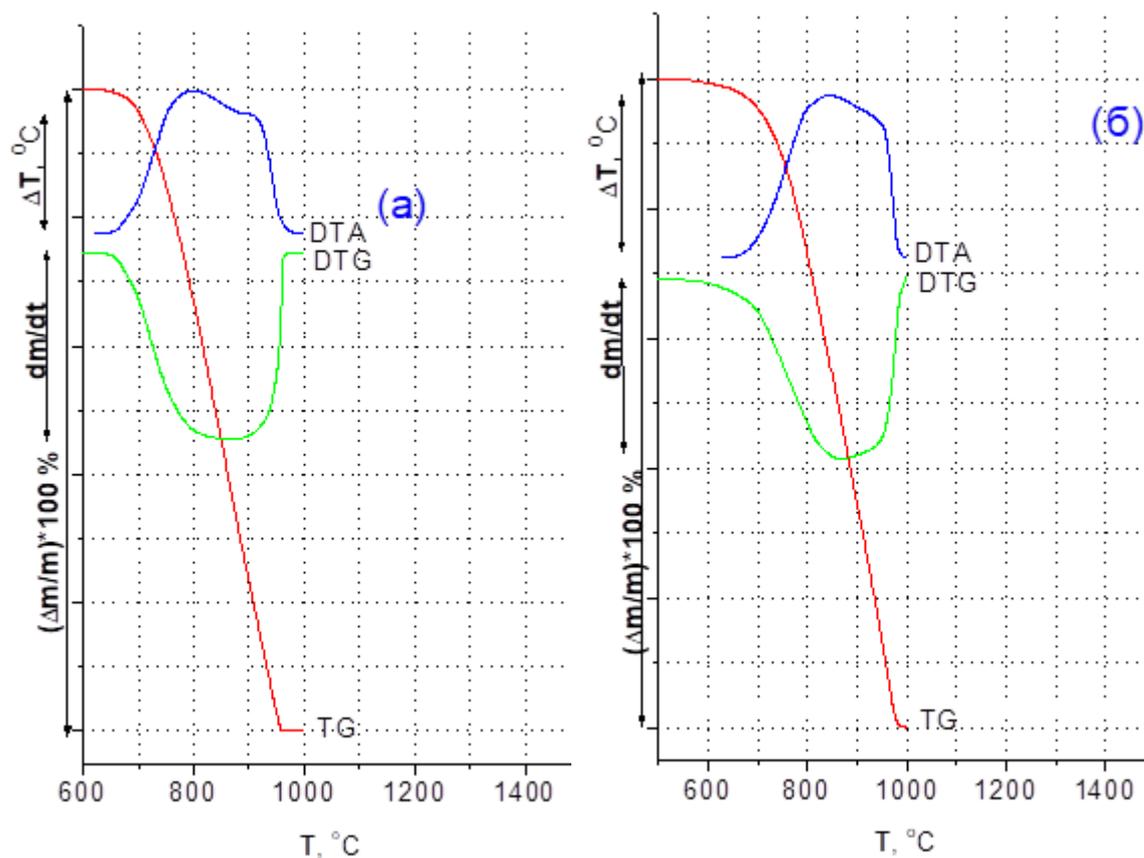


Рисунок 23 – Дифрактограмма, полученная при исследовании депозита

Были проведены исследование термостойкости сердцевин депозитов плазмохимического синтеза в газовой среде. Сердцевина депозита, полученная при испарении графита, формирующаяся из пучков углеродных нанотрубок имеет более высокую термическую устойчивость (640°C) в сравнении с сердцевинной депозита, полученной при испарении чистого графита (575°C) (рисунок 24а, 24б). Начало реакции с кислородом воздуха отличается на 65°C . Термический анализ показал, что в составе сердцевинной депозита, существует две фазы, которые реагируют с кислородом воздуха при температурах 800°C и 910°C .

Таким образом, дифференциально-термический анализ УНМ на воздухе методами TG, DTG, DTA позволяет выявить незначительные различия в химическом составе углеродного нанокompозита. Разница в температурах окисления разных углеродных наноструктур позволяет использовать этот анализ для их идентификации. При испарении графита совместно с каким-либо элементом (эндофуллеренов) депозит может формироваться из двух элементов и более. Его структура и свойства во многом будут зависеть от свойств присоединяемого элемента.



а – сердцевина депозита, полученного при совместном испарении графита при 180 А; б – сердцевина депозита, полученная при испарении графита 160 А

Рисунок 24 – Исследование термостойкости сердцевины депозитов плазмохимического синтеза в газовой среде

После экстракции на аппарате сокслете (рисунок 25) растворимой составляющей сажи, было проведено исследование структуры полученного таким образом порошка на рентгеновском дифрактометре. Установлено, что на дифрактограмме полученной для образца сажи после экстракции в толуоле имеются острые интенсивные пики при углах дифракции: 10.8° , 17.6° , 20.7° , 21.6° , 27.3° , 28.0° , 30.7° и 32.6° которые соответствуют плоскостям (1 1 1), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (3 3 1), (4 2 0), (4 2 2) и (5 1 1) ГЦК решетки кристалла C60 с параметром 1.418 нм (рисунок 26), что хорошо согласуется с данными стандарта (JCPDS file No.44-0558).



Рисунок 25 – Аппарат Сокслета

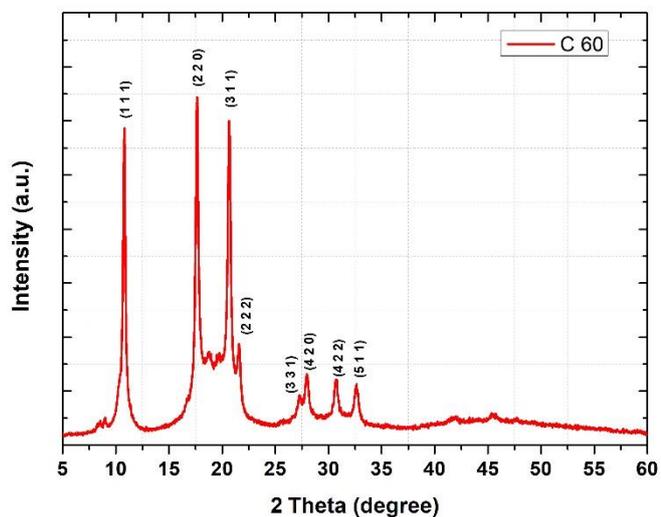


Рисунок 26 – Дифрактограмма, полученная для сажи после экстракции в толуоле

Анализ экстракции фуллереносодержащей сажи осажденной на стенках реактора были визуализированы на сканирующем электронном микроскопе Quanta 3D 200i (SEM, FEI company, USA). Как известно, чистые фуллерены могут

существовать в виде газа (при температурах выше 723 К) или твердого тела (при нормальных условиях), которое принято называть фуллеритом (рисунок 27). Фуллерит бывает аморфным или кристаллическим. Переход из аморфного состояния в кристаллическое (и наоборот) в циклах нагрев–охлаждение при нормальном давлении не наблюдается, что объясняется низкой температурой сублимации. Фуллерит относится к молекулярным кристаллам. Как видно из результатов СЭМ фуллериты имеют форму цветка и кристаллов микровннных размеров.

Как видно на электронно-микроскопических изображениях (рисунок 27), фуллериты полученные из фуллереновой сажи, синтезированной в режиме низких токов (110-135А) имеют форму цветка со средним поперечным размером 8 мкм, а синтез сажи при токах 160-200А позволяет получить фуллериты в виде кристаллов в форме пластин с латеральными размерами в одном направлении начиная с 0,2 мкм и до 100 мкм.

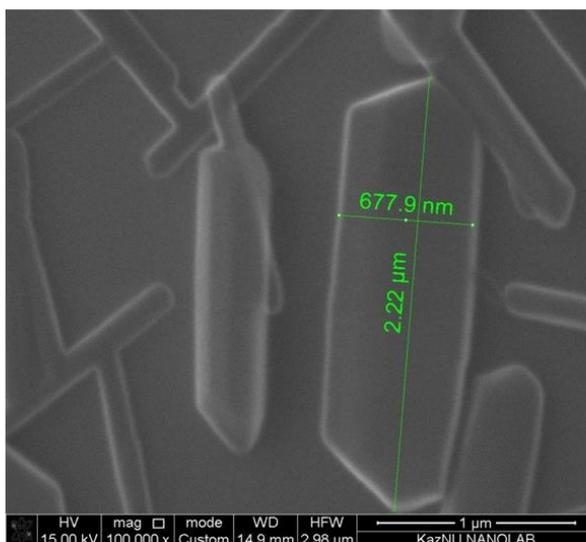
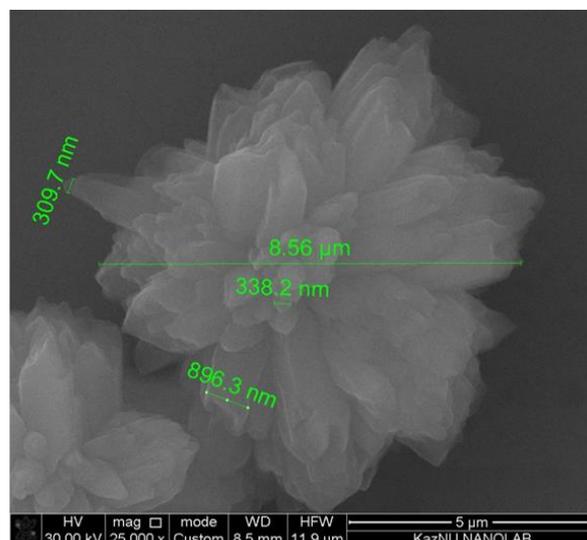
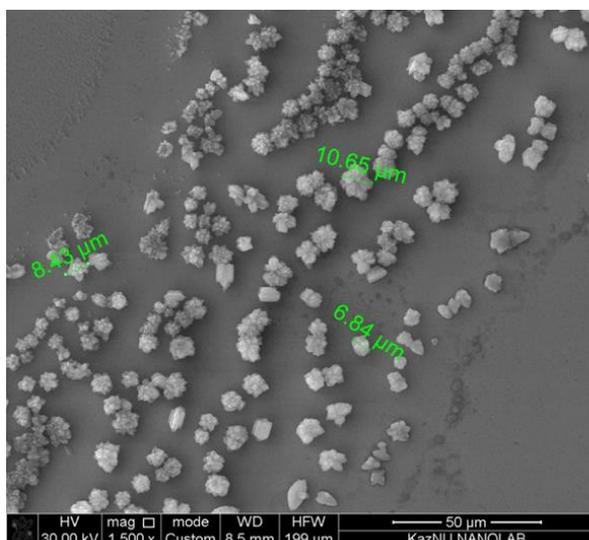


Рисунок 27 – Фуллерит осажденный на стенках реактора

Кроме этого, результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света образцов сажи свидетельствуют о наличии фуллеренов C_{60} и C_{70} (рисунок 28). Анализ наиболее интенсивных пиков в Рамановских спектрах показал, что частицы представляют собой комбинированный кристалл, состоящий из C_{60} и C_{70} , с преобладанием C_{70} . Пики при 271, 494, 770 и 1463 cm^{-1} соответствуют характерным Рамановским модам молекулы C_{60} . Набор пиков 253, 1175, 1225 и 1440, 1560 относится к фуллерену C_{70} .

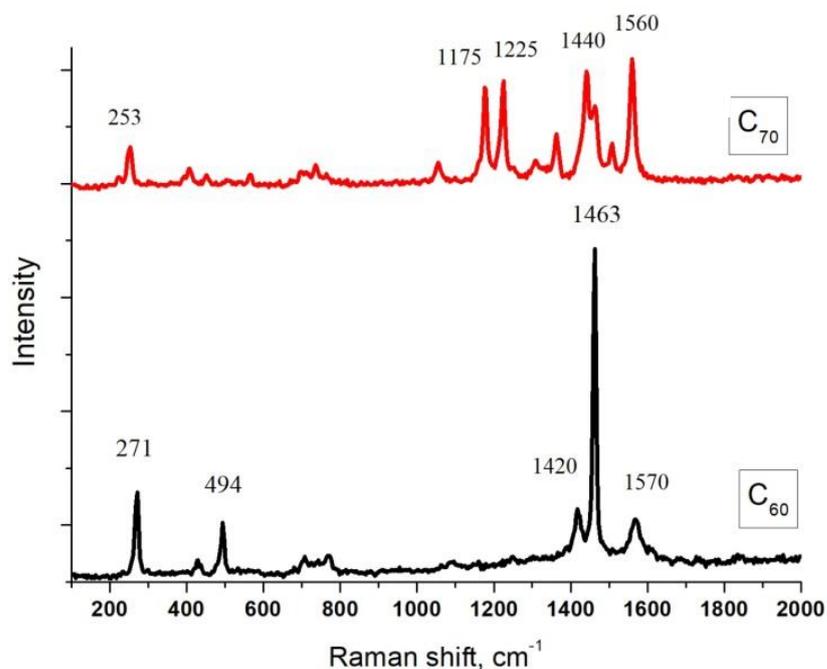


Рисунок 28 – Рамановские спектры полученных образцов фуллеренов C_{60} и C_{70}

Таким образом, обнаружено, что в составе депозита преобладают многостенные углеродные нанотрубки в центральной части, в то время как по периферии наблюдаются графитовые плоскости. Путем анализа сажевого продукта были изучены морфология и структура фуллерита. Результаты Рамановского анализа показали, что полученные образцы состоят из молекул C_{60} и C_{70} .

2.3 Оптимизация процесса синтеза фуллеренов

Для определения оптимального режима синтеза фуллеренов методом электродугового разряда были проведены ряд экспериментов при разных значениях электрического тока 90-200 А и напряжения (30-80 В) [113, 114]. Порядок проведения синтеза описан в главе 2.1. Полученные фуллереновые сажи растворяют в соотношении 1г сажи на 250мл бензола (рисунок 17 гл.2.1). Раствор оставляют на несколько часов для дальнейшего разделения растворенной массы на растворимую и нерастворимую фракции с помощью фильтрации. Дополнительные детали описаны в разделе 2.1. Образовавшихся кристаллов измеряют для расчета процентного содержания фуллерита (фуллеренов) в 1г

сажи. Установлено, что при постепенном увеличении постоянного тока до значения 180 А, полученный раствор становится более темным, что говорит о наличии большего количества фуллеренов и его производных в растворе (рисунок 29).

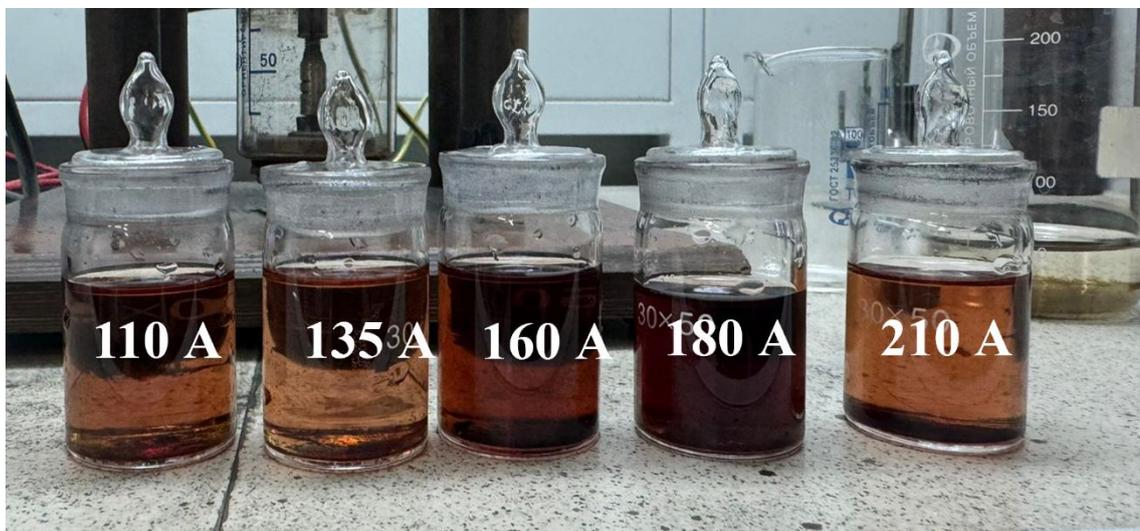
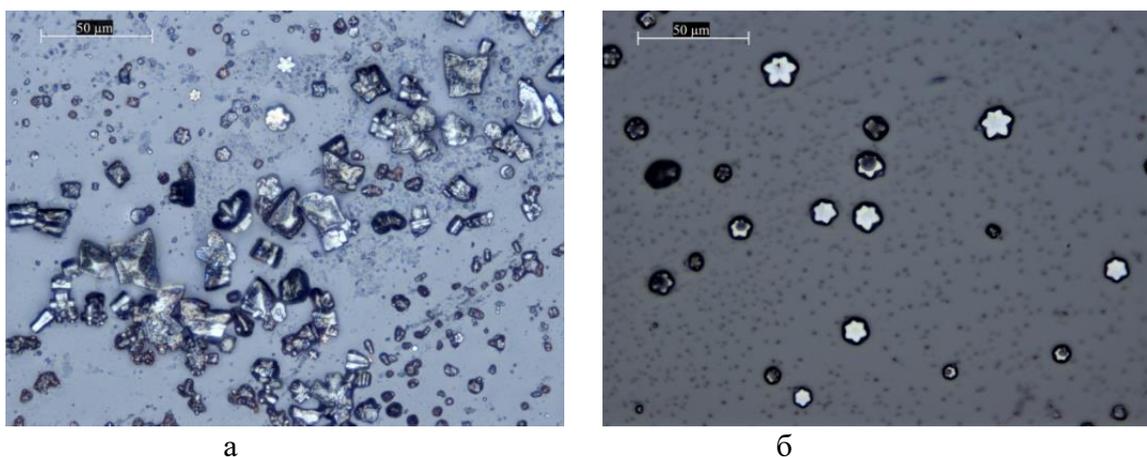


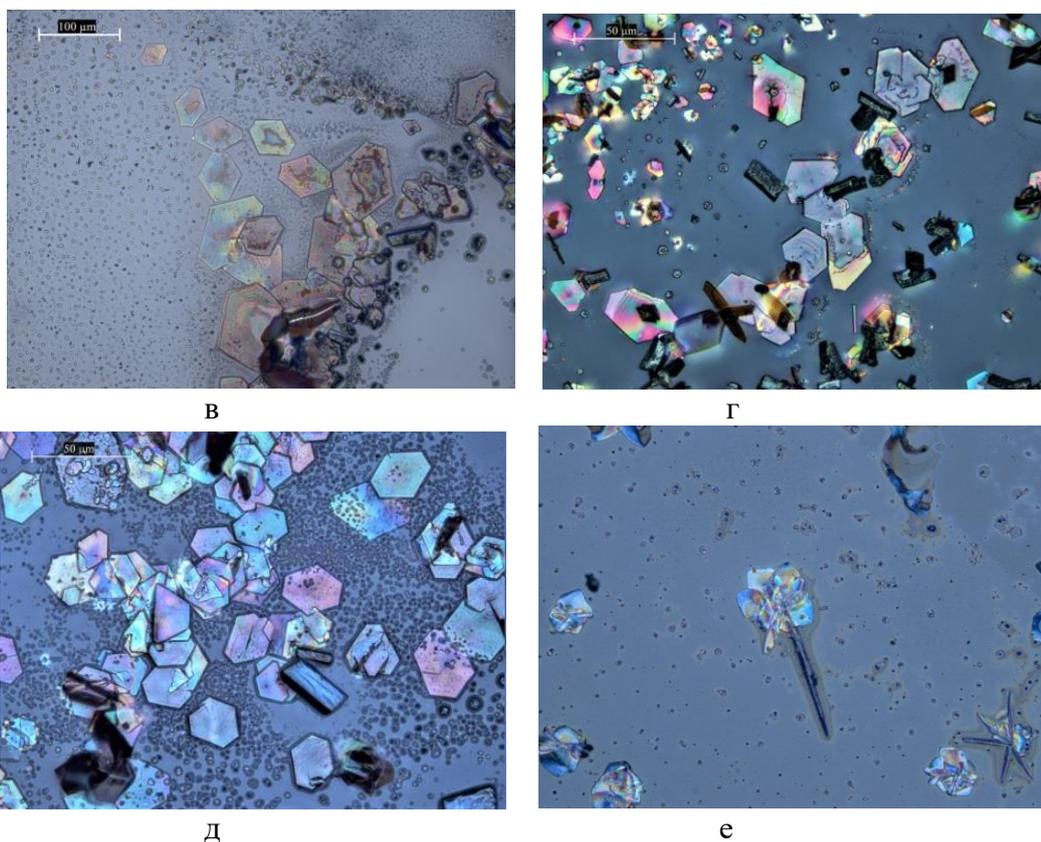
Рисунок 29 – Ряд цветового изменения насыщенности растворов

На следующем этапе полученный раствор после фильтрации высушивают при комнатной температуре для последующего исследования на аналитическом оборудовании. Для начала образцы полученные при разных значениях тока были исследованы с помощью оптической микроскопии Leica DM6000 M (рисунок 30). Результаты анализа показывают, что полученные фуллериты имеют форму цветка и кристаллов.



а – 110А; б – 135А

Рисунок 30 – Оптические снимки фуллерита, полученные при различных значениях постоянного тока, лист 1



в – 160А; г – 180А; д, е – 200А

Рисунок 30, лист 2

Далее, полученный порошок фуллерита был измерен для определения количественного выхода фуллеренов. Установлено, что при предварительной десорбции электродов перед процессом синтеза фуллеренов, а также при использовании параметра тока 180 А достигается максимальный выход фуллерена, составляющий 17% от 1 грамма синтезированной фуллереновой сажи (см. рисунок 31).



Рисунок 31 – Масса фуллерита, полученная от 1 грамма фуллереновой сажи

Для подтверждения присутствия фуллеренов C_{60} и C_{70} в полученных продуктах синтеза при 180А, образцы были исследованы с использованием метода комбинационного рассеяния света для идентификации характерных спектров фуллерена. На рисунке 32 показаны Рамановские спектры фуллеренов C_{60} и C_{70} . Эти спектры были получены при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм. Для предотвращения разрушения структуры материала применялся ND фильтр, который уменьшил мощность лазера до 0,35 мВт (1% от исходной). Анализ наиболее интенсивных пиков показал, что образцы представляют собой комбинированный кристалл, содержащий как C_{60} , так и C_{70} , с преобладанием C_{70} . Пики при 256, 490, 735 и 1460 cm^{-1} соответствуют характерным рамановским модам молекулы C_{60} , в то время как набор пиков при 700, 1060, 1182, 1225 и 1568 cm^{-1} характерен для фуллерена C_{70} .

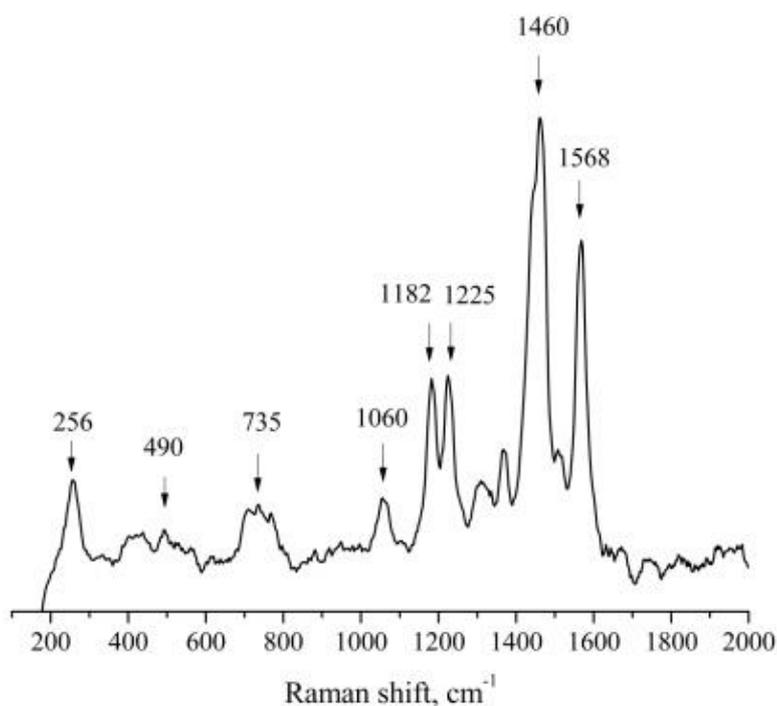


Рисунок 32 – Спектр комбинационного рассеяния (КРС) полученного фуллеритового кристалла

Исходя из полученных результатов, был определён оптимальный режим тока (180 А), обеспечивающий более высокий выход фуллеренов. Из 1 г сажи получается 17% фуллерита C_{60} и C_{70} . Кроме того, установлено, что изменение тока влияет не только на выход продукции, но и на их геометрические формы. При значениях тока 110 А и 135 А кристаллы фуллерита приобретают форму цветочков, в то время как при токе свыше 150 А они принимают форму пластинок.

2.4 Сравнительный анализ продуктов электродугового синтеза с использованием графита разных марок

Для исследования влияния марки используемого графита на формирование углеродных наноструктурированных материалов, в том числе на синтез фуллеренов были проведены ряд экспериментов [115]. Использовались катоды многоразового использования из высококачественного графита марки FGDG-7, а также расходоуемые аноды из графита марки SIGE (ГОСТ ИСО 9001-2015) и графита марки FGDG-7 (ГОСТ 26132-84). Также были используемые анодные электроды имели разные геометрические размеры (0,9×0,9×48 см; 1,5×1,5×48 см; 2×2×48 см; 2,5×2,5×48 см). Таким образом, были изучены морфологические и структурные микро- и наноразмерных материалов, образующихся при электродуговом испарении в газовой среде графитов марок SIGE и FGDG-7. Характеристики графитовых электродов разной марки представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики графитов марок FGDG-7 и SIGE

Характеристики	Графит марки SIGE	Графит марки FGDG-7
Плотность, не менее, г/см ³	1.5	1.72
Предел прочности при сжатии, не менее, МПа	-	65
Прочность на изгиб, не менее, МПа	6,5	34
Удельное сопротивление, не более, мОм	11	18
Зольность, не более, %	0,2	0,25

Графитовые электроды марки SIGE размером не более 0,9×0,9×48 см в процессе испарения приобретали высокую хрупкость. Таким образом, был сделан вывод, что для синтеза углеродных наноструктур необходимо испарять электроды размером более 0,9×0,9×48 см. Кроме того, увеличение площади поперечного сечения расходоуемых электродов позволило увеличить количественный выход фуллерен содержащей золы за один цикл синтеза.

Продолжительность дугового синтеза углеродных наноструктур из графита марки SIGE составляла не более 3 часов при небольших габаритах электрода (0,9×0,9×48 см), тогда как испарение электрода из графита марки FGDG-7 того же размера продолжалось в два раза дольше (6 часов) (таблица 3). Кроме того, испарение графитового электрода марки SIGE сопровождалось колебаниями электрического тока от 120 до 180 А при напряжении 14–42 В, тогда как испарение графитового электрода марки FGDG-7 происходило при электрическом токе 185–200 А при напряжении 30–33 В (таблица 3). Что касается процесса испарения графитовых электродов SIGE размером 0,9×0,9×48 см, то было рассчитано, что средняя необходимая мощность электрической дуги составляет 3,98 кВт, что в два раза меньше, чем для испарения графитового электрода FGDG-7 марка (6,65 кВт) (таблица 3). Такую разницу в скоростях испарения графитовых электродов различных марок можно объяснить низкой плотностью графита марки SIGE (таблица 2). В процессе электродугового синтеза в газообразной среде на стенках реактора образуется пристеночная сажа,

а на катодном электроде синтезируются отложения, который является побочным продуктом синтеза.

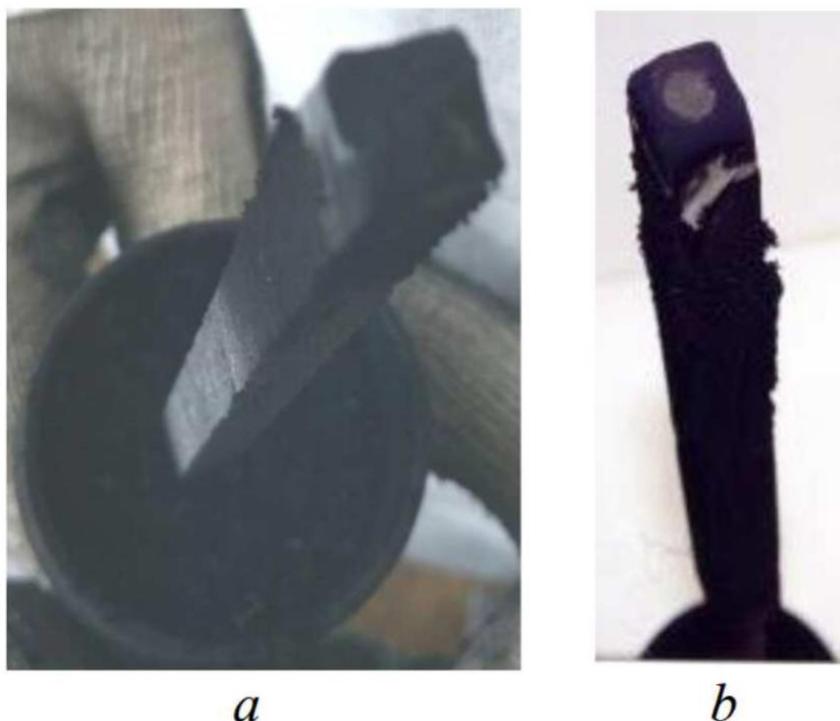
Сажа стенок является основным продуктом электродугового синтеза. Он содержит растворимые и нерастворимые углеродные наноструктуры, зарождение которых происходит в зоне синтеза. Растворимые углеродные наноструктуры, содержащиеся в золе, включают фуллерены и фуллереноподобные продукты. Нерастворимые углеродные наноструктуры включают углеродные нанотрубки (УНТ), графены и многослойные графеновые листы. Кроме этого, имеется образование депозита на катодном электроде в виде нароста, который является побочным продуктом синтеза.

Таблица 3 – Сравнение условий и результатов синтеза фуллеренсодержащей сажи из графитовых электродов марок FGDG-7 и SIGE

Эксперименты с графитом SIGE	1	2	3	4	5
Исходные данные					
Длина катода, см	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5
Длина анода, см	40,5	40,5	40,5	40,5	40,5
Масса анода до отжига,г	53	52	53	50	53
Масса анода после отжига,г	48	47	48	45	48
Сила тока,А	120-140	160	180	180	170
Мощность,В	24-36	14-18	20	23	42
Давление, атм.	0,73	0,71	0,71	0,72	0,75
Температура рубашки охлаждения реактора	25	27	25	26	25
Среда синтеза	Гелий	Гелий	Гелий	Гелий	Гелий
Результаты					
Сажа,г.	6	10	20,8	21,8	25
Масса депозита, г	15,95	13,95	7	7	8
Длина депозита,см	7,8	5,8	2,5	2,5	2,5
Длина анода после синтеза, см	21	19	11	13	11
Масса анодного остатка,г	25,9	23,9	15,5	17,5	19,5
Сколы электродов,г	2	3	5,5	4,5	6,5
Время синтеза, час	1:15	3:15	3:10	3:10	3:05
Мощность, кВт	2,9-5	2,2-2,9	3,6	4,14	7,14

В конце испарения графитового электрода марки SIGE (0,9×0,9×48 см) масса депозита (14-16 г) превышает массу фуллеренсодержащей пристеночной сажи (6-10 г). Поэтому был использован режим испарения графитового электрода марки SIGE, при котором на электрическую дугу необходимо затрачивать большую мощность (6,64 кВт), а выход пристеночной сажи составляет более 25 грамм с одного электрода (таблица 3). Столь высокий выход пристеночной сажи при электродуговом испарении графитовых электродов марки SIGE существенно превышает аналогичный показатель испарения графитовых электродов марки FGDG-7 того же типоразмера. Это означает, что графит марки SIGE является более продуктивным для синтеза углеродных наноструктурированных

материалов электродуговым методом. Общий вид плавящегося анода-электрода после его частичного испарения представлен на рисунке 33.

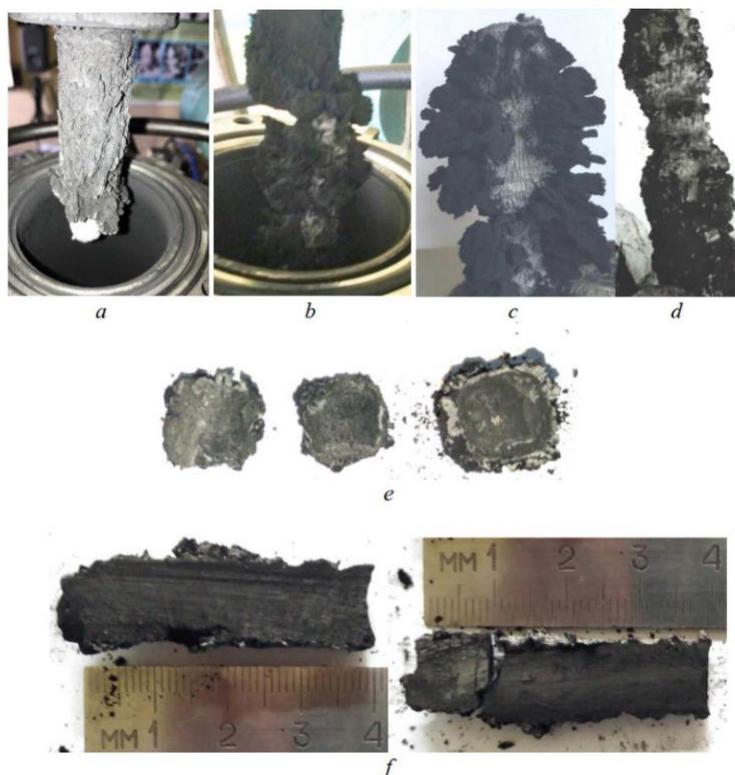


а – графит марки SIGE; б – марка графита FGDG-7

Рисунок 33 – Общий вид плавящегося анода после его частичного испарения

Таким образом, можно утверждать, что в процессе синтеза при испарении графитового анода марки SIGE меньшая часть химического компонента образует депозит, а основная часть электрода расходуется на образование пристенной сажи. Пристеночная сажа образуется за счет перемещения активного компонента газовой среды из зоны пониженного давления и температуры к периферии до момента его остывания на стенке реактора.

В процессе синтеза при испарении графитового анода SIGE на неплавящемся катодном электроде постоянно образуется депозит (рисунок 34). Он может быть выполнен соосно (рисунок 34а) или несоосно (рисунок 34б) относительно катодного электрода, но обязательно сформирован соосно с расходуемым анодным электродом.



а – коаксиальный катодный осадок; б – смещенный катодный осадок; в – с углеродными наноструктурами на поверхности; г – поверхность осадка без углеродных наноструктур на поверхности; д – поперечное сечение месторождения; е – продольное сечение месторождения (разрез по его оси)

Рисунок 34 – Общий вид депозита, образующегося при использовании графита марки SIGE

В соответствии со специально разработанным режимом испарения графита марки SIGE, при котором при мощности электрической дуги 6,64 кВт синтезируется максимальное количество фуллеренсодержащей сажи и образуется депозит длиной 2,5 см и массой 8 г. Такие характеристики не превосходят параметры осадка, полученного испарением графитового электрода марки FGDG-7, который имел среднюю длину 5 см и массу 14,5 г (таблица 4). При испарении плавящегося анода марки SIGE со средней мощностью электрической дуги 3,98 кВт (в стандартных условиях) образуется осадок длиной 7,8 см и массой 15,95 г. Такие показатели превышают значения аналогичных параметров продуктов синтеза из графита марки FGDG-7 (таблица 4).

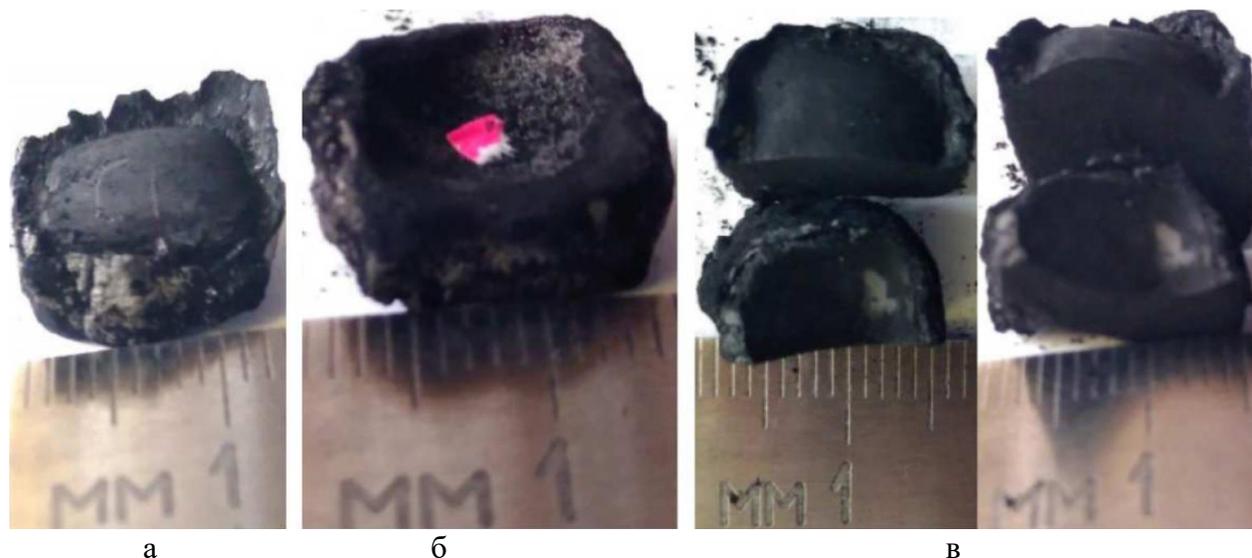
Общий вид осадка, образующегося при использовании графита марки SIGE, представлен на рисунок 34. На рисунке 34а, 34б, 34в, 34г показана форма депозита сбоку, в поперечных и продольных сечениях, где межфазная граница между сердцевиной и кожурой (оболочкой) четко выражена. Основную часть осадка, полученного из графита марки SIGE, составляет ядро (рисунок 34д, 34е), как и в осадке графита марки FGDG-7. Тонкая корковая оболочка депозита, полученного из графита SIGE, жестко связана с ядром (рисунок 34д, 34е). Также показана поверхность депозита без углеродных наноструктур на поверхности

(рисунок 34г). Углеродные наноструктуры на поверхности осадка оказались пучками одностенных углеродных нанотрубок. Это объясняется тем, что при формировании одностенных углеродных нанотрубок они получают положительный заряд, который направляет вектор их движения к катодному электроду, усиленному турбулентными потоками зоны синтеза. При детальном изучении осадка видно, что при синтезе он принимает форму анода. Другими словами, если смотреть на депозит сверху, стержень представляет собой квадратную вставку в депозите (рисунок 34д). Поэтому, если испаряющийся анод имеет прямоугольную форму, то стержень осадка при синтезе приобретет прямоугольную форму. форму (рисунок 34). Это важно для создания управляемой формы композита (углеродных нанотрубок и пакетов графена) в виде нароста депозита, способного выдерживать высокие электрические нагрузки (10 кВт) и температуры плазмы (>4000 К).

Таблица 4 – Сравнение условий и результатов синтеза фуллеренсодержащей сажи из графитовых электрод марок FG DG-7и SIGE

МАТЕРИАЛ	Материал анода	FGDG-7	SIGE
	Длина катоды, см	8,4	7,5
	Длина анода, см	40,5	40,5
	Сила тока, А	185–200	120–180
	Напряжение, В	30–33	14–42
	Давление, атм	0,190-0,174	0,70
	Температура охлаждающей рубашки реактора °С	31	25,6
	Газ синтеза (среда)	гелий	гелий
РЕЗУЛЬТАТ	Масса сажи, г	20,4	25
	Масса остатка, г	14,5	8
	Масса сколов, г	9,400	6,5
	Длина анода после синтеза, см	4,5	11
	Длина остатка, см	5	2,5
	Средняя мощность разряда, кВт	6,65	6,64
	Время синтеза, часов	6	3

Анализ механической прочности синтезированных депозитов показал, что депозит состоит из полусферических блоков (рисунок 35), заключенных в единую структуру, скрепленных оболочкой (рисунок 34е). Исследования показали, что длина одного блока образующегося осадка равна шагу подачи электрода при электродуговом синтезе. Внутренняя (верхняя) часть блока депозита визуально напоминает полусферу (рисунок 35а). К нему примыкает нижняя часть полусферического блока месторождения, образовавшегося ранее в процессе электродугового синтеза из SIGE-графита. Разделение блоков отложений возможно путем простой механической манипуляции.



а – внутренняя (верхняя) часть полусферического блока; б – нижняя часть полусферического блока; в – блок депозита разрезается вдоль своей оси

Рисунок 35 – Внешний вид одного из блоков месторождения марки графита SIGE

Нижняя часть полусферического блока депозита вогнута от анодного электрода к катодному электроду (рисунок 35б). Для визуального определения полусферического состояния блока депозита внизу его нижней части помещали красный бумажный индикатор (рисунок 35б). В нижней части образовавшегося полусферического блока осадка видно формирование нового блока осадка в процессе электродугового синтеза из графита марки SIGE (рисунок 35б, 35в).

В осадках, синтезированных из графита марки FGDG-7, не наблюдается явления блочной структуры осадка. Информация о естественной дифференциации депозита на блоки важна для его использования в высоковольтных блоках. Это позволяет готовить отложения необходимой длины без механического воздействия и нарушения их целостности.

По результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), установлено, что оболочка (корка) отложений, образующихся при испарении графитовых электродов марок SIGE и FGDG-7, состоит из слоистых слоев структуры, расположенные перпендикулярно оси депозита и прочно заключенные в единую жесткую конструкцию. Результаты таких исследований представлены на рисунке 36.

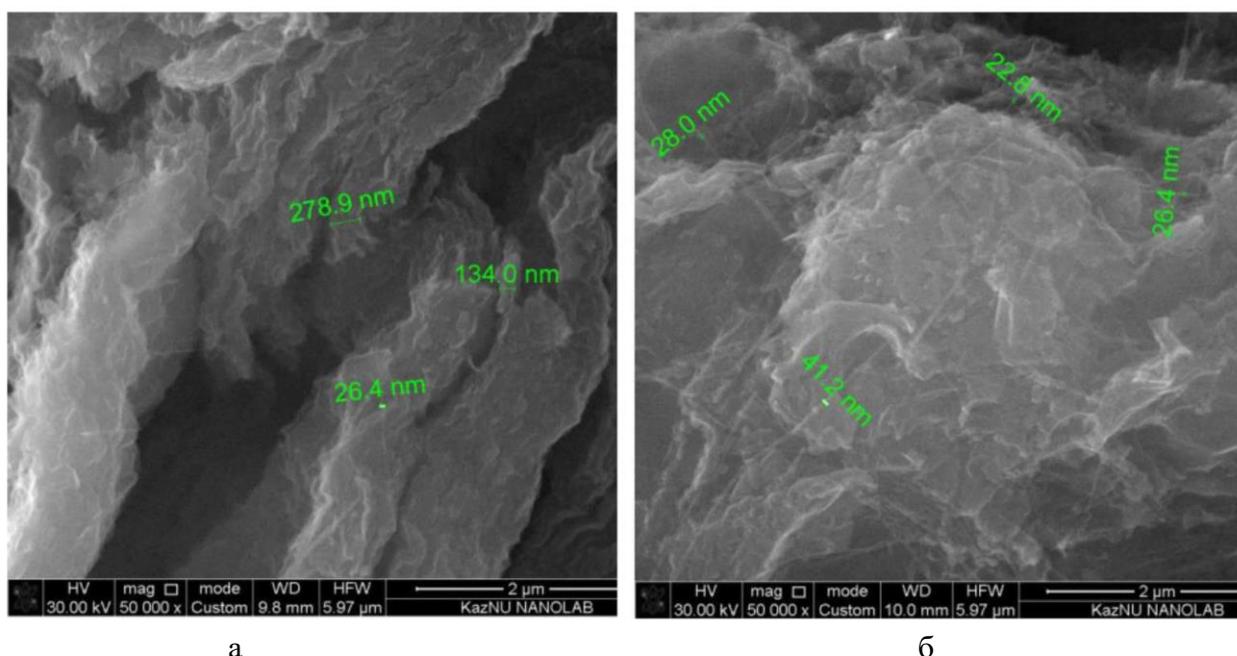


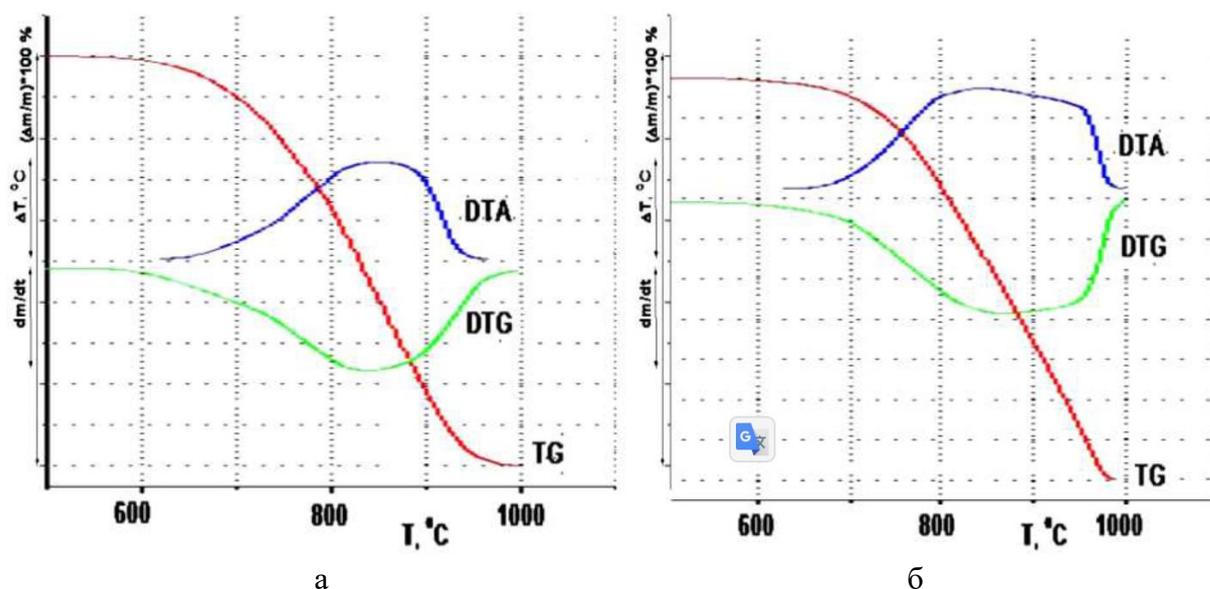
Рисунок 36 – Корка отложений, образованная слоистыми графитоподобными структурами

Ядро депозита жесткое и монолитное, который состоит из листов графена, скрученных в нанотрубки (рисунок 34д, 34е). При испарении графитового электрода марки SIGE образуется ядро. Он имеет структуру той же плотности, что и осадок, полученный из графита марки FGDG-7. Однако исследования графитовых депозитов SIGE показали, что их ядра очень плохо отделяются от оболочки месторождения механическим путем и не могут существовать в виде отдельных продуктов синтеза (стержней) без механического вмешательства. Так, в случае электродугового синтеза в газовой среде из графита марки SIGE можно создавать сантиметровые стержни, устойчивые к сверхвысоким температурам (>4000 K).

Дифференциальный термический (ДТА), термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный термогравиметрический (ДТГ) анализы на дериватографе Q-1500D показали, что температурно-зависимое взаимодействие оболочки депозита с кислородом воздуха начинается при 575°C (таблица 5), не превышающую температуру взаимодействия ядра депозитав (таблица 5) (рисунок 37а, 37б).

Таблица 5 – Термостойкость остатка после испарения электродуговым синтезом в газовой среде графитовой электроды марки SIGE

Материал	Интервал взаимодействия °C	DTG	DTA	
		T _{1max} , °C	T _{1max} , °C	T _{2max} , °C
Оболочка остатка	575–980	840	840	-
Сердцевина остатка	575–990	870	850	960
Пристенная сажа	575–990	800	800	910
УНТ	575-650	650	550	650



а – оболочка осадка; б – руда месторождения

Рисунок 37 – Жаростойкость осадка, полученного испарением электрода марки SIGE

Кривая ДТА (рисунок 37б) указывает на две фазы ядра депозита, полученного испарением электрода марки SIGE. Это свидетельствует о том, что помимо графитоподобного компонента в сердечнике содержались многостенные углеродные нанотрубки, рост которых инициировался при малой мощности электрической дуги (3,98 кВт).

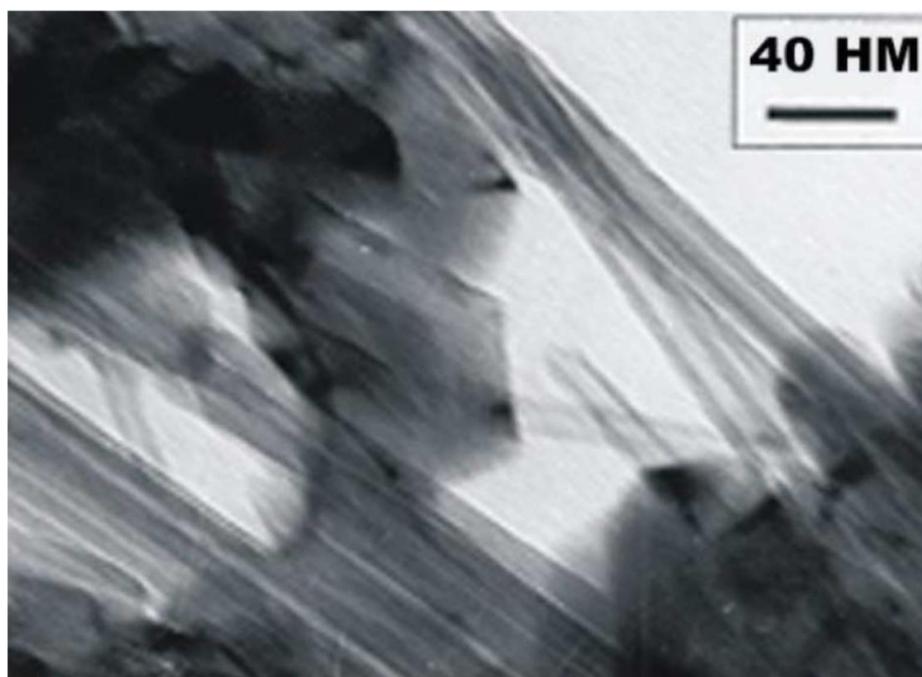


Рисунок 38 – ПЭМ изображения Многостенные углеродные нанотрубки, являющиеся компонентами ядра депозита, получаемого испарением графитового анодного электрода марки SIGE

В соответствии с рисунком 38, в процессе электродугового синтеза на поверхности осадка графита марки SIGE образуются углеродные наноструктуры. По результатам дифференциально-термического (ДТА), термогравиметрического (ТГ) и дифференциально-термогравиметрического (ДТГ) анализов установлено, что температура начала взаимодействия образующихся углеродных наноструктур с кислородом составляет 910°C (таблица 5). Это указывает на то, что на поверхности осадка присутствуют одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ). Данные приведены в таблице 5.

Методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) установлено, что ядро осадка, полученного путем напыления графитового анодного электрода марки SIGE, состоит из многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) (рисунок 38).

Таким образом, в процессе электродугового испарения электрода марки SIGE образуются некаталитические углеродные нанотрубки (УНТ). Получение УНТ без использования катализатора может снизить их стоимость.

Настенная сажа. Конденсатная смесь паров графитового электрода марки SIGE образуется в газовой фазе, образуя пристеночную сажу. Он содержит как растворимые, так и нерастворимые компоненты фракции. Нерастворимая фракция пристеночной сажи включает УНТ и подобные структуры.

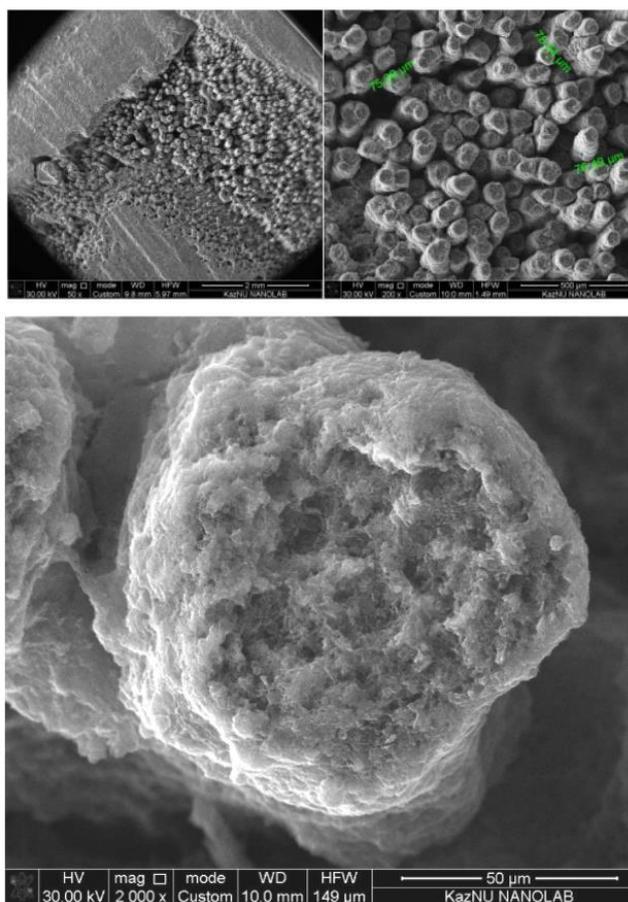


Рисунок 39 – СЭМ изображения поверхностных углеродных отложений, полученные с помощью графитового электрода SIGE и обработанные ультразвуком в бромсодержащем этиловом спирте

В соответствии с рисунком 39, структуру пристенного слоя сажи на микроуровне определяли методом сканирующей электронной микроскопии. Слои сажи на стенах предварительно были обработаны ультразвуком в спирте. Углеродные наноструктуры, покрывающие часть пристеночной сажи, имеют различную геометрическую форму и структуру.

Термический анализ пристеночной сажи, синтезированной из графита SIGE, показал наличие двух фаз, реагирующих с кислородом при температурах 800°C и 910°C (таблица 4), а также в пристеночной саже, полученной при испарении графитовый электрод из графита марки FG DG-7.

Настенная сажа также содержит растворимый компонент в жидких углеводородах. Растворимая фракция содержит фуллереноподобные продукты, кластеры углеводородов, мазуты и другие компоненты.



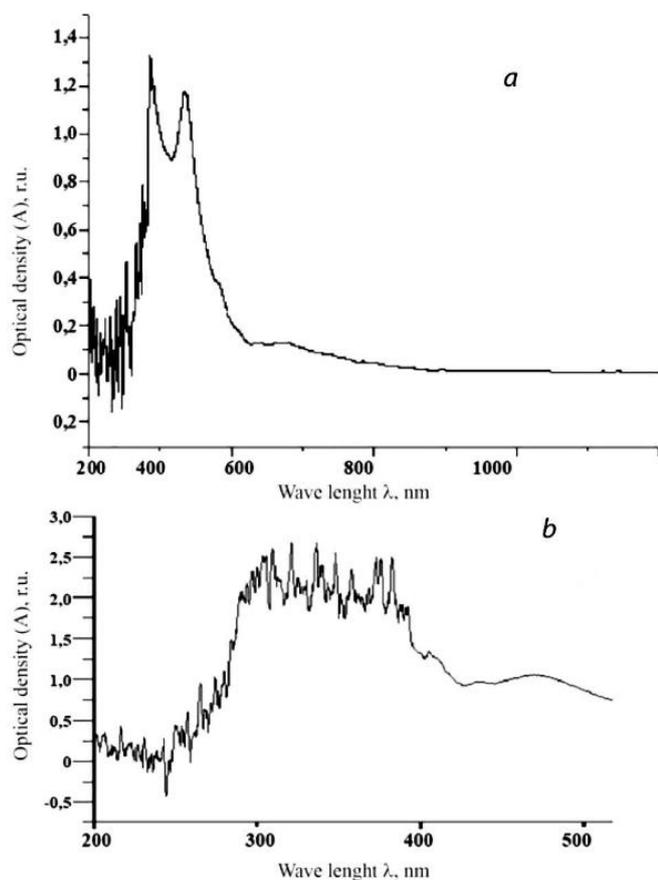
а – не подтверждает наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} в первых трех образцах (таблица 3);
б – подтверждает наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} в двух последних образцах (таблица 3)

Рисунок 40 – Экспресс-анализ содержания растворимого компонента сажевых фракций C_{60} и C_{70}

В соответствии с рисунком 40, проведен экспресс-анализ количественного содержания растворного компонента сажи, который не подтвердил наличие фуллеренфракций C_{60} и C_{70} в первых трех образцах (таблица 3). Сажа в пробирке (рисунок 40а) собрана с катода или с другой части реактора, которая в ходе

синтеза была нагрета больше 600°C . В этом случае молекулы фуллерена испаряются из сажи и конденсируются на более холодных частях реактора. Но в последних двух образцах (таблица 3) зафиксировано изменение цветового оформления раствора очищенного толуола (рисунок 40,б), подтверждающее наличие смеси фуллеренов $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$. Изменение цвета растворителя является экспресс-индикатором, свидетельствующим о процессе экстракции фуллеренов $\text{C}_{60}/\text{C}_{70}$ из пристенной сажи [116].

Спектрофотометрический анализ на спектрофотометре СФ-2000. Растворимую составляющую фракцию валовой сажи можно определить спектрофотометрически. Этот метод позволяет не только идентифицировать фуллерены C_{60} и C_{70} , но и показать наличие в саже высших и низших фуллеренов. Полученные пики на спектрах длин волн (λ , нм) соответствуют поглощающим растворам фуллеренов C_{60} и C_{70} [55, р. 354-355], что подтвердило наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} в фуллеренсодержащей саже (таблица 3), полученных различными методами. режимы электродугового синтеза в процессе испарения графитового электрода марки SIGE (рисунок 41) [115, р. 57].



а – спектр раствора фуллеренсодержащей сажи 4-го образца (таблица 3); б – спектр раствора фуллеренсодержащей сажи образца 5 (таблица 3)

Рисунок 41 – Спектроскопия оптической плотности UV-Vis, определяющая наличие C_{60} и C_{70} в растворах пристеночной сажи двух образцов (таблица 3)

Расчеты по данным фотоспектрального анализа показали, что фуллереновая составляющая в полученных двух образцах сажи (таблица 3) из

графита марки SIGE содержит от 10 до 12% фуллеренов. Это содержание превышает концентрацию фуллеренового компонента в саже, полученной электродуговым испарением графитового электрода марки FGDG-7. Кроме того, расчеты по данным фотоспектрального анализа подтвердили наличие фуллеренов C_{60} и C_{70} в соотношении 74 : 25% в 2 образцах экстракта стеновой сажи (таблица 3), полученных из графита марки SIGE.

Таким образом, изучены влияние марки графитовых стержней SIGE и FGDG-7 на формирование углеродных наноструктур при синтезе методом электродугового разряда в газовой среде. Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучена структура синтезированных углеродных материалов и показано, что углеродные нанотрубки образуются при испарении графита марки SIGE даже без использования катализатора. Проведены дифференциально-термический, термогравиметрический и дифференциально-термогравиметрический анализы, установлены температуры начала взаимодействия образующихся углеродных наноструктур с кислородом воздуха. По данным фотоспектрального анализа продуктов синтеза показано, что фуллереновая составляющая, полученная испарением графита марки SIGE, содержит 10–12% фуллеренов C_{60} и C_{70} , что не уступает аналогичным показателям марки МПГ-7 графит. Учитывая дешевизну графита марки SIGE по сравнению с графитом марки FGDG-7, можно утверждать, что углеродные наноструктуры, синтезированные из графита марки SIGE, имеют более низкую стоимость. Этот факт важен для синтеза углеродных наноструктур, используемых в качестве наполнителей в современных композитах. Кроме того, синтез дешевых фуллеренов и фуллереноподобных молекул является большим преимуществом для их изучения и использования в современных материалах, поскольку сегодня начинают создаваться новые современные прогрессивные нанотехнологии на основе фуллеренов.

3 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ НА СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ СМОЛ: ИССЛЕДОВАНИЕ РЕОЛОГИИ И ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Композиты – это новый класс материалов, получаемых путем включения фуллера в молекулярные цепи различных типов полимеров, включая акриловые, эпоксидные и полиуретаны, для повышения таких важных свойств, как термостабильность, химическая стойкость, механические свойства и защита от коррозии [117-120]. Ранее фуллерены использовались в качестве добавок в полиэфируретаны для снижения водородопроницаемости нержавеющей стали [121]. Учитывая этот фактор, исследование различных полимеров с добавлением фуллеренов и изучение их свойств является актуальной задачей.

Полиуретаны, жесткие или мягкие, основаны на их химическом составе и имеют широкий спектр применения, включая строительство, клеи, покрытия, мебель и медицину [122, 123]. Синтез ПУ осуществляется реакцией присоединения изоцианатов и полиолов. ПУ содержат две или более функциональные группы, такие как OH, NH, NH-C=O и -O-, на основе двух мономеров, изоцианатов и полиолов. Существуют различные типы факторов, которые влияют на химическую структуру ПУ и обеспечивают новые материалы с высокими физико-механическими свойствами, а также превосходной химической и водостойкостью. Такие факторы, как типы изоцианатов, полиолов, соотношение NCO/OH, температура, растворитель и другие добавки [124-126]. Конструкция химической структуры ПУ может улучшить дисперсию ПУ в обычных растворителях, наполнителях, пигментах, а также пластификаторах. ПУ обладают способностью образовывать комплексы с различными видами пигментов и наполнителей для повышения жесткости покрытия на поверхности подложек. Покрытия на основе ПУ обладают высокими эксплуатационными характеристиками и широко применяются для бетона, дерева и металлов.

В данном разделе мы рассмотрим исследование влияния различного содержания фуллера на свойства полиуретановых смол (ПУ), включая реологические и термические свойства, которые были получены посредством реакции полиприсоединения с использованием различных изоцианатных мономеров, таких как изофорон диизоцианат (IPDI), метилен дифенилди изоцианат (MDI), гексаметилен диизоцианат (HDI) и различных полиолов, таких как поли(окситетраметилен)гликоль (PTMG), торговое название триола. (FA-703) и полипропилен глюколь (PPG) при соотношении NCO/OH 0,94 и температуре 100°C. ИК-спектроскопию использовали для контроля реакции полимеризации ПУ путем смещения пиков NCO. Результаты показали, что реология и термические свойства полученных ПУ-смол зависят от типа используемых изоцианатов и фуллеренов. По типу изоцианатов полиуретановая смола, полученная методом MDI, имеет самую высокую вязкость и термическую стабильность по сравнению с другими исследованными изоцианатами. С другой стороны, полиуретановая смола, полученная методом IPDI и смешанная с фуллереном, обладает самой высокой вязкостью и термической стабильностью. Однако начальная температура разложения (T начала) ПУ уменьшалась с

добавлением фуллерена, не влияя на максимальную температуру разложения (PDT_{max}) ПУ смолы.

3.1 Синтез фуллеренсодержащих композитов на основе полиуретана

Полиуретаны представляют собой серию синтетических сополимеров, содержащих в молекулярных цепях дублирующие карбаматные группы 1, который может применяться в широком диапазоне областей, например, в покрытиях, клеях, резине, пластмассах и текстиле. Полиуретановая краска обладает рядом превосходных характеристик: она образует прочную пленку, гибкая, имеет высокую адгезию, устойчива к истиранию, низким температурам, растворителям и биологическому старению [122, p. 3913-3921; 124, p. 1238-1253]. Синтез ПУ осуществляется реакцией присоединения изоцианатов и полиолов. ПУ содержат две или более функциональные группы, такие как OH, NH, NH-C=O и -O-, на основе двух мономеров, изоцианатов и полиолов. Существуют различные типы факторов, которые влияют на химическую структуру ПУ и обеспечивают новые материалы с высокими физико-механическими свойствами, а также превосходной химической и водостойкостью. Такие факторы, как типы изоцианатов, полиолов, соотношение NCO/OH, температура, растворитель и другие добавки [124, p. 1238-1253; 125, p. 12407-12438; 126, p. 12-16]. Конструкция химической структуры ПУ может улучшить дисперсию ПУ в обычных растворителях, наполнителях, пигментах, а также пластификаторах. ПУ обладают способностью образовывать комплексы с различными видами пигментов и наполнителей для повышения жесткости покрытия на поверхности подложек. Покрытия на основе ПУ обладают высокими эксплуатационными характеристиками и широко применяются для бетона, дерева и металлов.

Эксперимент заключался в следующем: базовыми материалами были Поли(окситетраметилен)гликоль (PTMG, $M_w = 2000$ г/моль, Корея PTG, Корея), торговое название триола (FA-703, $M_w = 3200$ г/моль, Korea Polyols, Корея), полипропиленгликоли (PPG, $M_w = 4000$) г/моль и $M_w = 6000$ г/моль) и фуллерен различной чистоты. Получение и экстракция фуллеренов детально указано в разделе 2.

Полиуретановые смолы получали, как описано ранее в литературе [127], перед использованием сушили и дегазировали при 80°C , 1–2 мм рт. ст. в течение 2 ч.

Полимеризацию проводили в круглодонной четырехгорлой разъемной колбе емкостью 500 мл с механической мешалкой, термометром и конденсатором с сушильной трубкой. Реакцию проводили в атмосфере N_2 на масляной бане с постоянной температурой. IPDI, MDI, HDI и полиолы (PTMG и FA703) загружали в реактор при непрерывном перемешивании и смесь нагревали при 100°C в течение 1 часа. После этого к смеси добавляли полипропилен гликоль и реакция протекала при той же температуре до достижения теоретического значения NCO, определенного методом титрования ди-н-бутиламина. Реакция получения форполимера представлена на рисунке 42. Преполимеры, полученные с использованием различных типов изоцианатов (IPDI, MDI и HDI), представлены в таблице 6.

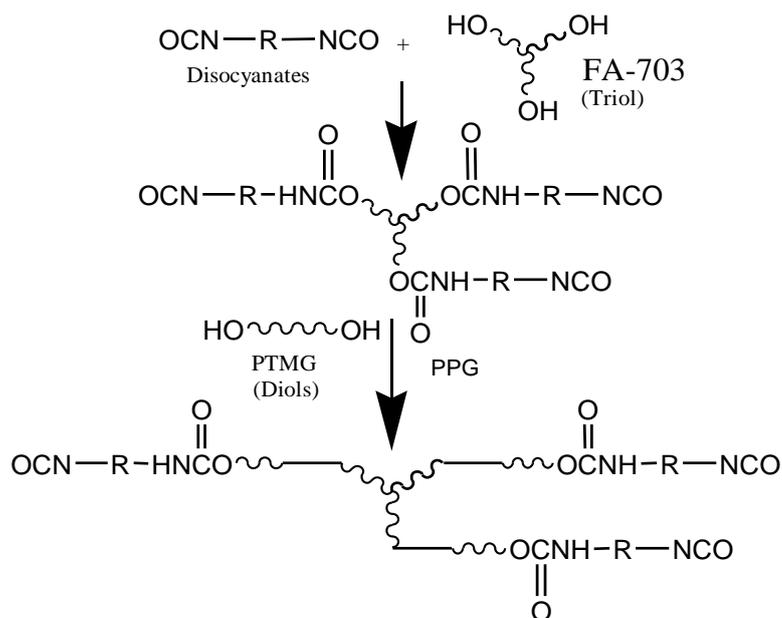


Рисунок 42 – Формирование ПУ-полимеров. R = IPDI, MDI и HDI

Таблица 6 – Исходные составы синтезированных ПУ с переменным содержанием полиола и изоцианата

Образец	PU1		PU2		PU3		PU4	
Polyols, OH								
-	Wt (g)	Wt (%)						
PTMG	148.5	77.49	148.5	77.49	148.5	77.49	148.5	77.49
FA-703	13.4	6.99	13.4	6.99	13.4	6.99	13.4	6.99
PPG 4000	12.5	6.52	12.5	6.52	12.5	6.52	6.25	3.2
PPG 6000	-	-	-	-	-	-	9.375	4.8
Moles of OH (gm/mole)	0.0815		0.0815		0.0815		0.0815	
Isocyanates, OCN								
IPDI-1	17.15	8.9	-	-	-	-	-	-
MDI	-	-	19.38	10	-	-	-	-
HDI	-	-	-	-	13.02	6.9	-	-
IPDI-2	-	-	-	-	-	-	17.15	8.9
Moles of NCO (gm/mole)	0.077		0.077		0.077		0.077	
NCO/OH Molar ratio	0.94		0.94		0.94		0.94	

Растворы готовили по следующей методике: к 0,003 мг фуллерена и 10 мл толуола добавляли 5 мл полиуретана; концентрация выбрана согласно литературным источникам [128] рисунок 43.

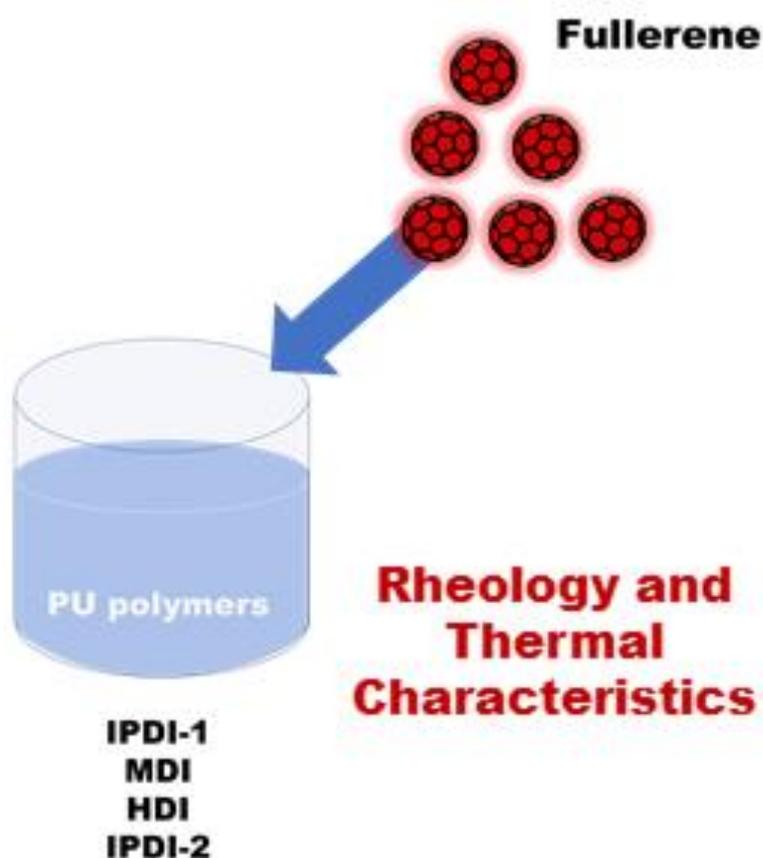


Рисунок 43 – Схема приготовления раствора ПУ с фуллеренами

Морфологию полученного фуллерена (фуллерита или кристаллов) изучали методом СЭМ на комплексе Quanta 200i 3D. Структурные свойства фуллерена изучали методом рамановской спектроскопии с использованием солвер-спектрометра (NT-MDT) в режиме отражения 180°. Источником возбуждения служил лазер с длиной волны $\lambda = 473$ нм. Диаметр лазерного пятна на образце составлял ~ 2 мкм. Оптические изображения фуллерита были получены с помощью оптического микроскопа (Leica DM6000 B, Leica Microsystems). Химическую структуру и основные функциональные группы полученных полиуретановых смол с фуллереном и без него исследовали методом ИК-Фурье-спектроскопии (Модель Bruker, Alpha II). ИК-Фурье-спектры записывали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker Tensor 37 в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Термическую стабильность полученных полиуретановых смол оценивали термическим анализом ТГА/ДТА. Измерения проводили при температуре от 30 до 900 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин в атмосфере азота на одновременном анализаторе Perkin Elmer STA 6000. Реологические свойства полученных полиуретановых смол измеряли с использованием реометра. Реологические исследования были проведены на ротационном реометре RheolabQC Anton Paar (Австрия, 2012), оборудованного измерительной ячейкой CC17 и термостатирующим устройством Lauda EcoLine E200. Программа измерения состояла из трех этапов:

1) перемешивание полимера в течении 240 сек. со скоростью сдвига 5 сек⁻¹ для термостатирования;

2) стабилизация структуры полимера в течение 120 сек. со скоростью перемешивания 1 сек^{-1} ;

3) измерение напряжения сдвига от изменения скорости сдвига в диапазоне $1-100 \text{ сек}^{-1}$ в течение 500 сек.

На рисунке 44 показан СЭМ-анализ фуллерита, полученного при постоянном токе 180 А. Как хорошо видно, морфология полученных кристаллов фуллерена аналогична опубликованной в литературе [129-131]. Большинство полученных кристаллов фуллеренов имеют форму стержня длиной несколько микрометров и шириной сотни нанометров. Некоторые кристаллы имеют цветкообразную форму и растут из одного основания, а их размеры также составляют несколько микрометров.

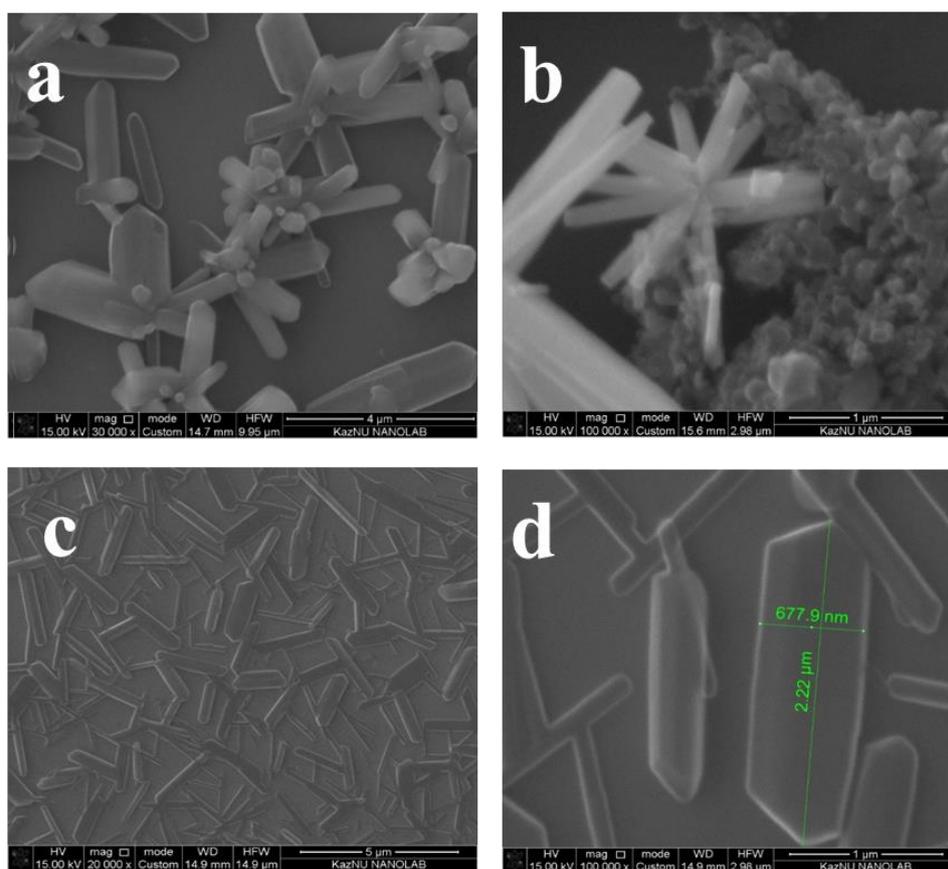


Рисунок 44 – СЭМ-изображение фуллерита, смеси фуллеренов C_{60} и C_{70}

Рамановский анализ кристаллов фуллеренов показывает типичный спектр фуллеренов C_{60} и C_{70} (рисунок 45). Этот спектр был получен при возбуждении лазером с длиной волны 473 нм. ND-фильтр использовался для предотвращения разрушения структуры исследуемого материала, а также для снижения интенсивности лазера до значения мощности 0,35 мВт (1% от исходного значения). Анализ наиболее интенсивных пиков показал, что образец представляет собой комбинированный кристалл, состоящий из фуллеренов C_{60} и C_{70} с преобладанием C_{70} . Пики при $271, 493, 770$ и 1463 см^{-1} соответствуют

характерным рамановским модам колебаний молекулы C_{60} . Набор пиков при 700, 1065, 1179, 1225 и 1440 cm^{-1} относится к фуллерену C_{70} [132].

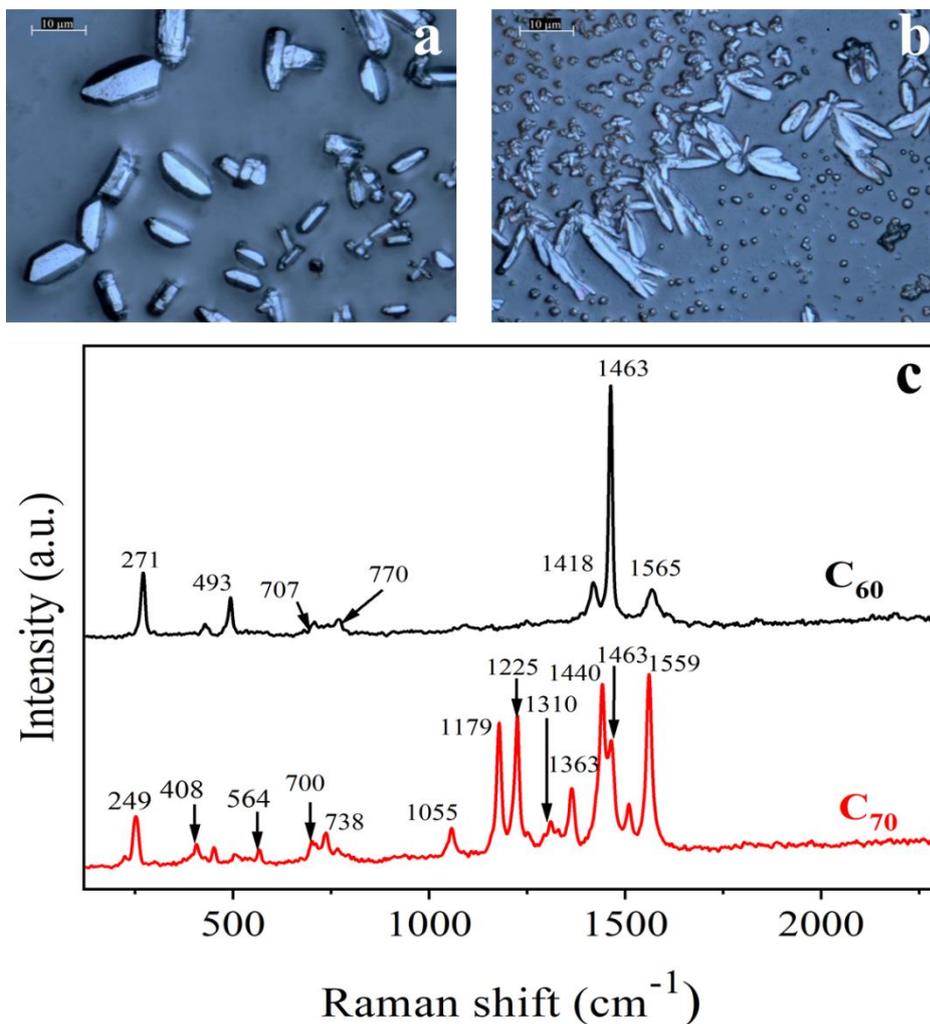
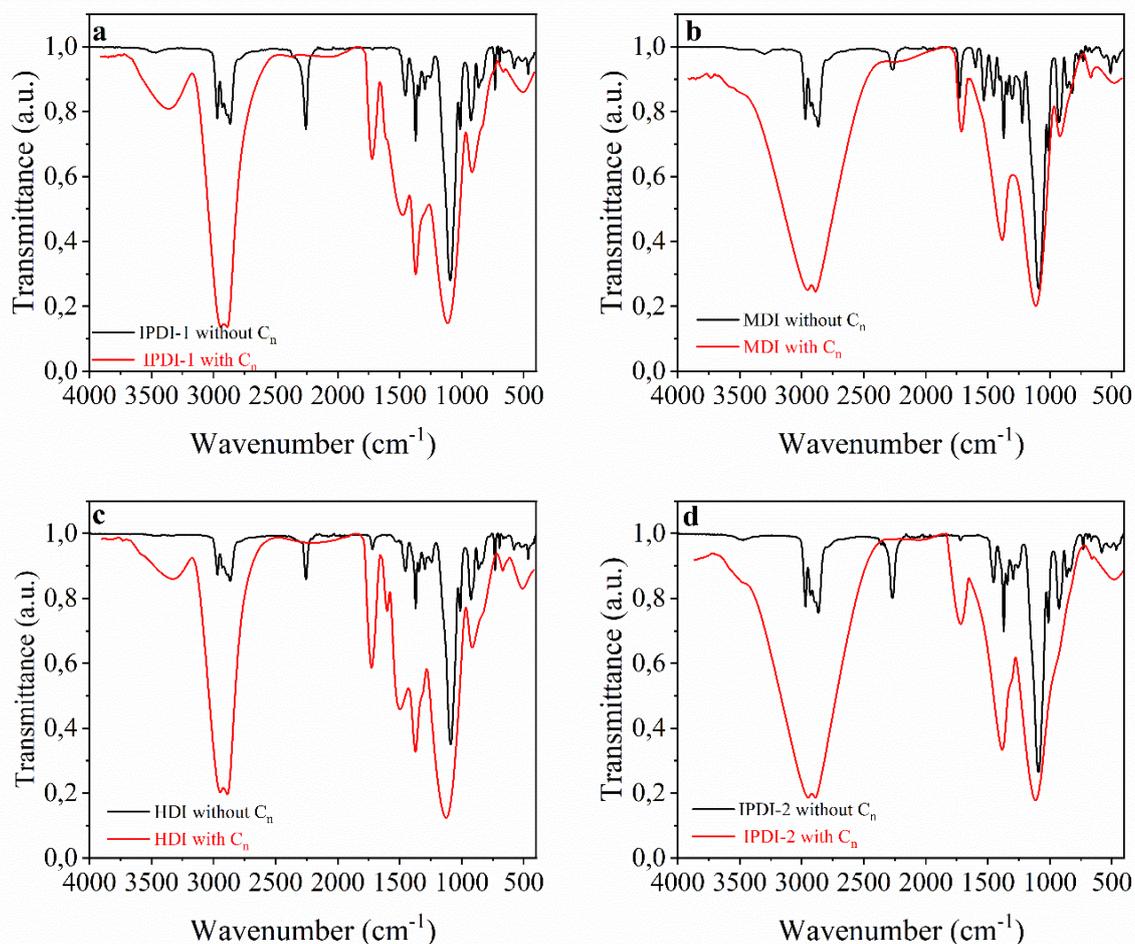


Рисунок 45 – Оптическое изображение (а, б) и спектры комбинационного рассеяния полученных фуллеренов (в)

Спектры FTIR полиуретановых смол, приготовленных из различных изоцианатных мономеров, показаны на рисунке 45. Как видно на рисунке 46, характерная полоса поглощения для растяжения NCO изоцианатных мономеров появляется примерно при 2269 cm^{-1} . Кроме того, процент пропускания (пиковая интенсивность) для чистых изоцианатных мономеров составил (NCO, 95%), тогда как в случае их полимеров (поли IPDI, поли MDI и поли HDI) процент пропускания был снижен до 30%. для поли-IPDI, 22% для поли-MDI, 18% для поли-HDI и 5% для IPDI, полимеризованного с PPG 6000. Снижение интенсивности пика можно объяснить расходом NCO-групп во время реакции с OH-группами полиолов. Кроме того, в спектры приготовленных образцов, которые также подтвердили образование полиуретановых преполимеров. С другой стороны, исчезновение пиков NCO в случае образцов ПУ, смешанных с фуллереном, обусловлено смешением фуллерена с группами NCO. Кроме того,

увеличение интенсивности пиков групп NH объясняется поглощением всех групп NCO фуллереном и появлением новых пиков NH.



а – IPDI-1; б – MDI; в – HDI; г – IPDI-2 с фуллереном и без него

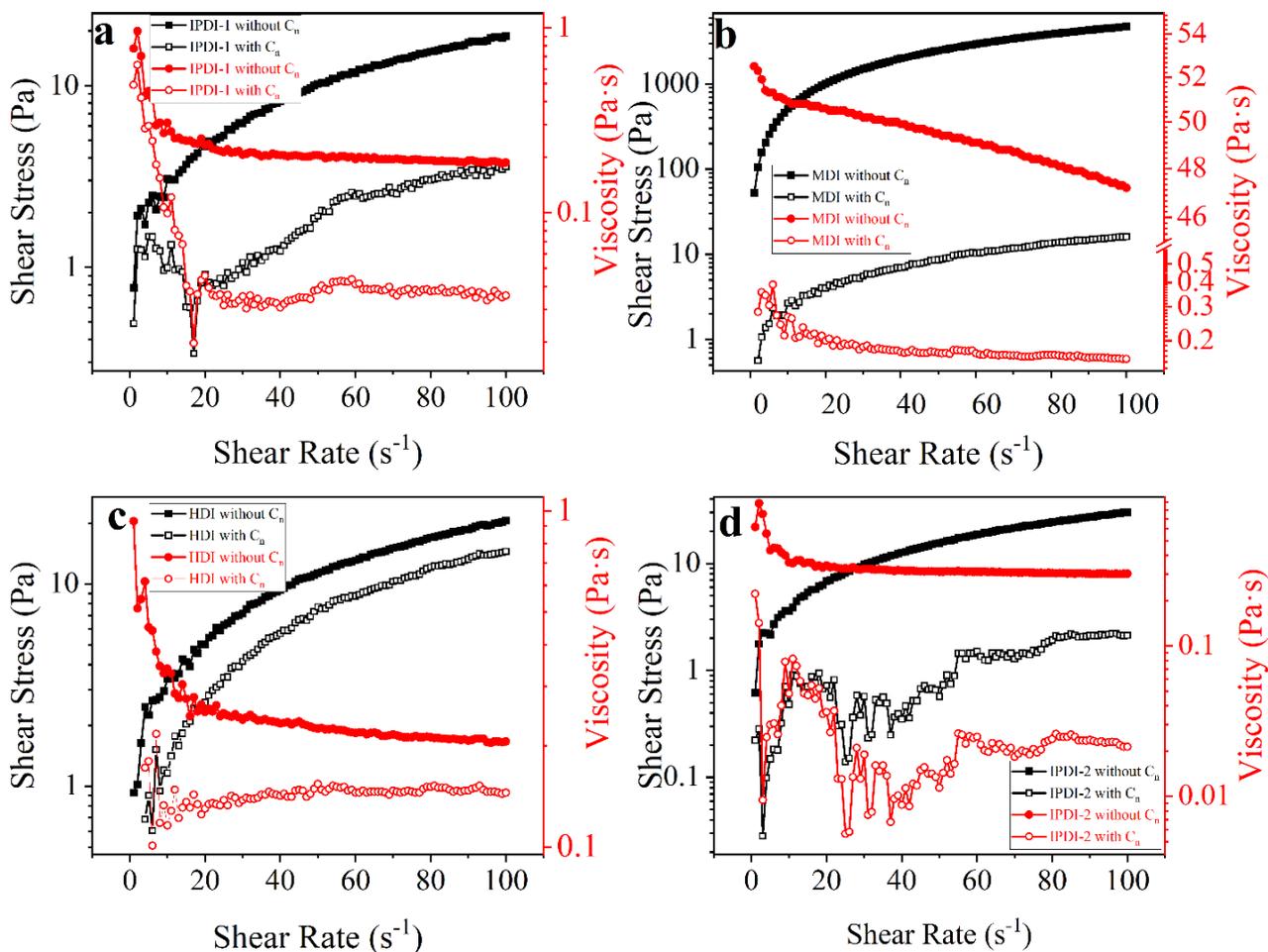
Рисунок 46 – FTIR-спектры полученных полиуретанов

3.2 Исследование реологии и термических характеристик фуллеренсодержащих композитов на основе полиуретана

Для определения реологических свойств была измерена вязкость ПУ, приготовленных из изоцианатов IPDI, MDI и HDI с полиолами (PTMG 200, FA-703 и PPG 4000), а также вязкость полиуретанов, смешанных с фуллереном (рисунок 47), и представлено влияние фуллерена на реологические свойства полученных ПУ. Кроме того, на рисунке 47 показано влияние скорости сдвига (D) на напряжение сдвига и вязкость приготовленных ПУ и ПУ, смешанных с фуллереном. Обычно вязкость зависит от типа изоцианата, полиола, соотношения NCO/OH и растворителей.

Для определения характера течения полученных ПУ и ПУ в смеси с фуллереном измеряли вязкость их растворов, приготовленных в фиксированной концентрации (10 мас. %), при различных скоростях сдвига ($0-100 \text{ C}^{-1}$). Как показано на кривых потока (рисунок 47), напряжение сдвига увеличивается с увеличением скорости сдвига от 0 до 100 C^{-1} . Кроме того, скорость сдвига и

напряжение сдвига ПУ зависят от типа изоцианата. Вязкость их растворов можно расположить в порядке убывания типа изоцианата следующим образом: ПУ2 > ПУ4 > ПУ1 > ПУ3.



1: IPDI; 2: MDI; 3: HDI; 4: IPDI

Рисунок 47 – Реологические свойства полученных полиуретановых смол с использованием различных изоцианатов и ПУ в смеси с фуллереном

Влияние скорости доли на напряжение сдвига ПУ, смешанного с фуллереном, показано на рисунке 47. Напряжение сдвига увеличивалось с увеличением скорости сдвига ПУ-фуллера. Кроме того, напряжение сдвига является самым высоким в случае 3-фуллера и самым низким в случае 2-фуллера при той же скорости сдвига. Однако напряжение сдвига у ПУ выше, чем у ПУ-фуллера. Кривые течения выпуклы к оси напряжения сдвига и представляют состояние увеличения скорости сдвига, поскольку ПУ и ПУ-фуллерен ведут себя как неньютоновские жидкости, разжижающиеся при сдвиге.

Также вязкость ПУ и ПУ-фуллера характеризовалась образованием прямой линии, параллельной оси скорости сдвига, что указывает на ньютоновское поведение растворов ПУ и ПУ-фуллера. С другой стороны, также очевидно, что кажущаяся вязкость измеренных образцов несколько уменьшалась при увеличении скорости сдвига от 0 до 100 C^{-1} как для ПУ, так и

для ПУ-фуллерена. Однако вязкость 4 самая высокая, а вязкость 3 самая низкая для ПУ, при этом вязкость ПУ выше, чем у ПУ-фуллерена. Вязкость 1⁺ самая высокая, 2⁺ самая низкая. Вероятно, это может быть связано с образованием трехмерных сетчатых структур при смешивании ПУ с фуллереном.

Также были рассмотрены термические свойства ПУ без и с фуллереном.

ТГА – методика и метод исследования термостабильности полимеров [133]. Термическое поведение ПУ на основе изоцианатов разных типов (ароматических и алифатических) оценивали методами ТГА и ДТГ на воздухе при скорости нагрева 10 град/мин, а также ДСК при той же скорости нагрева в атмосфере азота. Термограммы ТГА ПУ показаны на рисунке 48. С другой стороны, в таблице 7 суммированы результаты ТГА ПУ, приготовленных с различными типами изоцианатов.

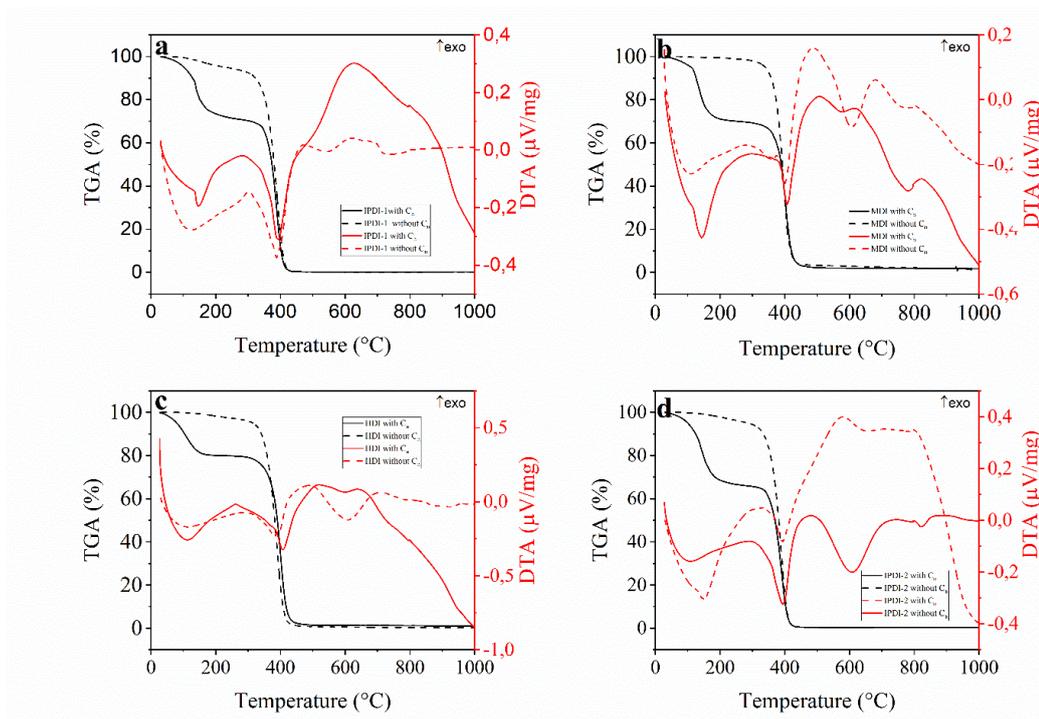
Термическое поведение ПУ протекает в две стадии для IPDA, MDI и HDI соответственно. Как правило, межмолекулярные водородные связи и типы изоцианатов влияют на процесс образования ПУ, что связано с потерей воды и сшивкой. Первая потеря массы составила 10% при 29,49–340,18°C в случае IPDI, 8% при 29,70–380,15°C для MDI, 5% при 29,8–360,7°C для HDI и 12% при 29,70–370,6°C для IPDA. соответственно. Эти облачные потери массы объясняются испарением остаточной влаги и растворителей. Вторая потеря веса составила 84% для IPDI, 90% для MDI, 93,5% для HDI и 88% для IPDI при 400°C. Эту потерю веса можно объяснить экзотермическим распадом CO, NCO и эфирных групп, что соответствует водородным связям, возникающим вследствие разрыва меж- и внутри-молекулярных водородных связей. На деградацию полимеров влияют многие факторы, включая атмосферу, температуру, вид и состав полимера [132, 133]. Максимальная температура разложения полимера (PDT_{max}) полученных ПУ, соответствующая максимальной скорости потери веса [134], измерение занесены в таблицу 7. Было замечено, что все ПУ разлагались при 420°C, что превышает самые высокие реологические измерения, использованные в этом исследовании (таблица 7).

Таблица 7 – Термические свойства ПУ смол без и с фуллереном, полученных с использованием различных изоцианатов

ПУs с и без C _n	Температура разложение - onset (°C)	Потеря масса (%)	PDT_{max} (°C ^b)
Типы изоцианатов			
IPDI-1 без C _n	354.8	10	387.9
		84	
IPDI-1 с C _n	362.4	29.28	390.6
		70.54	
MDI без C _n	369.2	8	396.7
		90	
MDI с C _n	380.1	30.21	402.8
		67.66	

Продолжение таблице 7

	1	2	3	4
HDI без C _n		355.6	20.8 93.5	388.9
HDI с C _n		374.9	20.8 78.35	400.4
IPDI-2 без C _n		356.8	12 80	388.2
IPDI-2 с C _n		364.1	33.83 79	389.6



a – IPDI с C_n без C_n; b – MDI с C_n без C_n; c – HDI с C_n без C_n; d – IPDI with с C_n без C_n

Рисунок 48 – Кривые TGA PUs

На рисунке 48 наблюдается изменение термического поведения ПУ за счет смешивания с фуллереном и изменения или модификации их состава. Из кривой TGA отмечен сдвиг первой потери массы до 29,28 % для IPDI, 30,21% для MDI, 20, 28% для HDI и 33,83% для IPDI при температуре 29,8-300°C, а также вторая потеря веса составила 70,54% для IPDI, 67,66% для MDI, 78,35% для HDI и 65,79% для IPDI при 420°C, поскольку состав варьировался из-за фуллерена. Однако никакого изменения PDT_{max} не наблюдалось, но оно наблюдалось при двух температурах T_{onset} для смеси ПУА с фуллереном из-за несмешиваемости ПУ со фтором. В таблице 7 суммированы результаты TGA ПУ, смешанных с фуллереном.

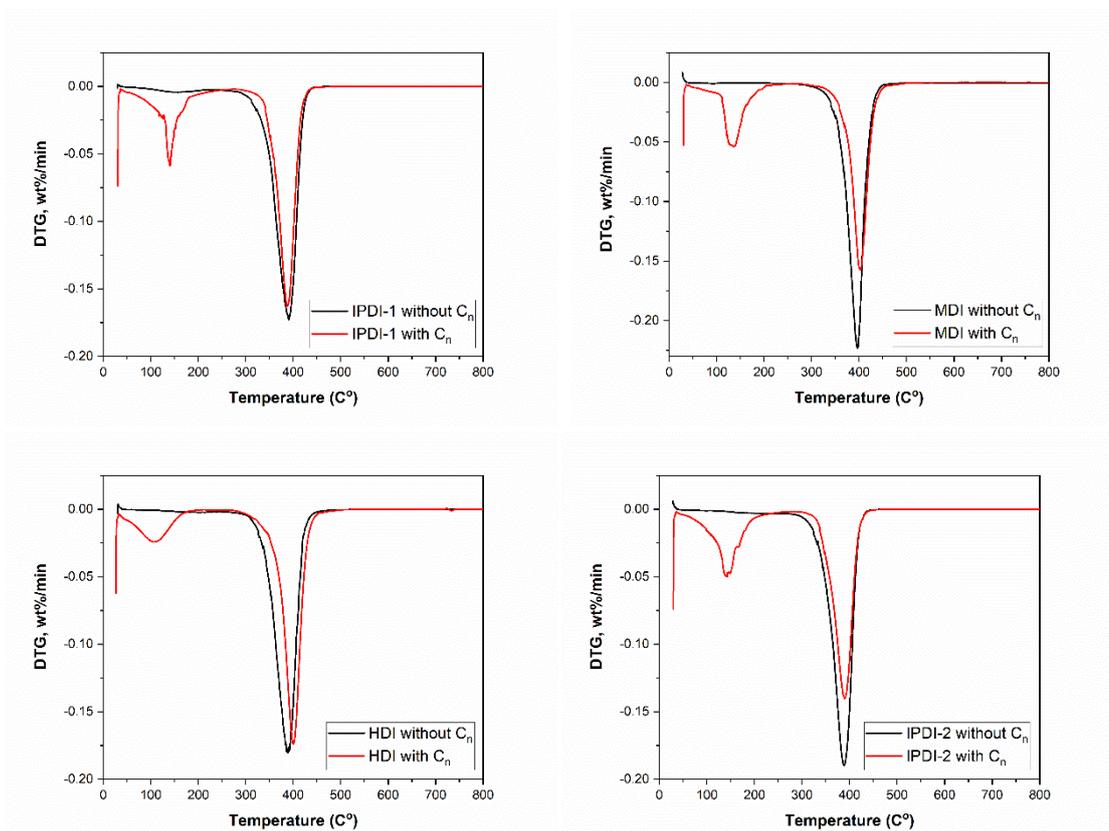


Рисунок 48 б – Кривые ДТГ а) IPDI с C_n и без C_n, б) MDI с C_n и без C_n, в) HDI с C_n и без C_n д) IPDI с C_n и без C_n

На рисунке 48 б представлены данные ДТГ, производной от ТГА данных, где можно заметить небольшой сдвиг основного пика ДТГ в сторону больших температур с 387,8 °С до 390,6 °С, что говорит об увеличении термоустойчивости при добавке фуллерена. Наиболее ярко данный сдвиг наблюдается у образца HDI, с 388,9 °С до 400,4 °С, а температура начала разложения с 355,6 °С до 374,9 °С. Это возможно связано с высокой стабильностью фуллерена при нагревании.

Таким образом полиприсоединение успешно использовалось для синтеза П). Интенсивность сигнала NCO снижалась с 95% до 15-30% в FTIR-спектрах из-за его поглощения полиолами (ОН). Исследованы термические и реологические свойства ПУ смол с фуллереном и без него. Результаты показали, что на характеристики полиуретановых смол влияет тип используемого изоцианатного мономера, полиола и фуллерена. Однако по сравнению с ароматическими изоцианатами ПУ, содержащие фуллерен, улучшают реологические и термические свойства алифатических изоцианатов.

4 ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙТЕРИЕВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ

Решение проблемы водородного охрупчивания и исследование взаимодействия водорода и его изотопов с различными объемными материалами и тонкими покрытиями являются весьма актуальной задачей для энергетического сектора мировой экономики, в частности: для атомной и термоядерной техники [135], водородной энергетики [136, 137], водородного топлива автомобильного транспорта [138-141], нефтехимическая промышленность [102, р. 14584-14616; 142, 143] и др.

Среди перечисленных отраслей одной из наиболее актуальных и требующих скорейшего решения проблем является задача нефтехимической промышленности. Специфика проблем нефтехимической промышленности состоит в том, что образование трещин и водородное охрупчивание, возникающее при водородной коррозии, являются одними из основных факторов разрушения оборудования и трубопроводов нефтехимических реакторов, работающих в условиях длительного воздействия водорода при высоких температурах и давлениях (т.е. резервуары, змеевики и трубопроводы в реакторах каталитического риформинга и гидроочистки [102, р. 14584-14616; 104, р. р. 802-805; 142, р. 421-427; 143, р. 115-128]. Сегодня для решения этой проблемы материалы, используемые в нефтехимической химии, покрывают чистыми пленкообразующими композитами [144] или их композитами с добавкой наноматериалов [105, р. 101-106; 145-147], что является одним из наиболее экономичных и надежных методов борьбы с внутренней водородная коррозия. Углеродные наноматериалы, в частности графены и фуллерены [105, р. 101-106; 145, р. 354-363; 146, р. 308-313; 147, р. 573-584], обладающие большим сорбционным запасом [148-150], используются в качестве добавок, а благодаря уникальной структуре могут использоваться в качестве барьера на пути проникновения атомарного водорода. в материал.

Учитывая вышеизложенное в данной главе рассмотрены результаты исследования водородопроницаемости композиционного пленкообразующего композита [121, р. 7426-7430]. Пленкообразующий композит состоит из полиэфируретана и синтезированных фуллеренов C_{60} и C_{70} в чистом виде. Использовались два типа образцов: нержавеющая сталь без покрытия и нержавеющая сталь с покрытием композитным полиэфируретан/фуллереновым лаком. Экспериментальная работа была основана на изучении зависимости коэффициента снижения проницаемости от температуры в реакторе. Для образца с покрытием минимальная температура, при которой регистрировался поток дейтерия, составляла 623 К. При этом полагаем, что при температурах ниже 573К выходное давление, обусловленное потоком дейтерия через образец, составляет менее 10-10 Па. Скорость установившегося течения через образец с покрытием существенно ниже, чем через образец без покрытия при температурах 573-573К. 673 К. Скорости проникновения дейтерия через два образца возрастают и достигают близких стационарных значений, начиная с 723 К.

4.1 Получение композиционных пленкообразующих композита

Для получения композиционного пленкообразующего композита - спрея для нанесения на внутреннюю поверхность труб и оборудования, в зону сварного шва, а также на все участки в резервуарах нефтехимической промышленности полиэфируретан с синтезированными фуллеренами C_{60} и C_{70} в чистом виде. Выбор этих материалов обусловлен их уникальными физико-химическими свойствами, такими как механическая, термическая и химическая износостойкость. Особенно важную роль во взаимодействии фуллеренов с водородом играет их электронодефицитность [116, р. 1143-1150; 151, 152].

Полиэфируретан был синтезирован на основе поли(оксипропилен) макродиизоцианата (POPMDIC) и 3,30-дихлор-4,40-диаминодифенилметана (МОСА) с практически эквимолярным соотношением аминогруппы и изоцианатных групп. Заданное количество POPMDIC концентрацией 5,09 моль/см³, C_{60} - C_{70} – 1,117 моль/см³, МОСА – 10,23 моль/см³ загружали в вакуумный реактор микротурбосмесителя со стеклянной камерой и дегазировали при перемешивании, при 1500 об/мин и при температуре 70°C в течение 30 минут. Затем к POPMDIC добавили фуллерены C_{60} и C_{70} , который был получен методом электродугового распыления графита растворенной в толуоле (см. раздел 2). Соотношение модификаций фуллеренов в растворе соответствовало соотношению C_{60} (84): C_{70} (15): высшие фуллерены (1) мас.%. Концентрация фуллеренов в растворе, введенном в полиэфируретан, достигала 3 граммов на литр растворителя. Полученную смесь перемешивали и растворитель вакуумировали при остаточном давлении 0,1 мм.рт.ст. в течение часа. Затем расплавленную МОСА добавляли к полностью дегазированной реакционной массе и смесь перемешивали в течение дополнительной 1 мин при 70°C с одновременной откачкой газов. Таким образом подготавливали пленкообразующий композит (антикоррозионный компаунд-лак) на основе полиэфируретана и фуллеренов. На рисунке 49 представлен антикоррозионный компаунд-лак на основе полиэфируретана и фуллеренов C_{60} и C_{70} .

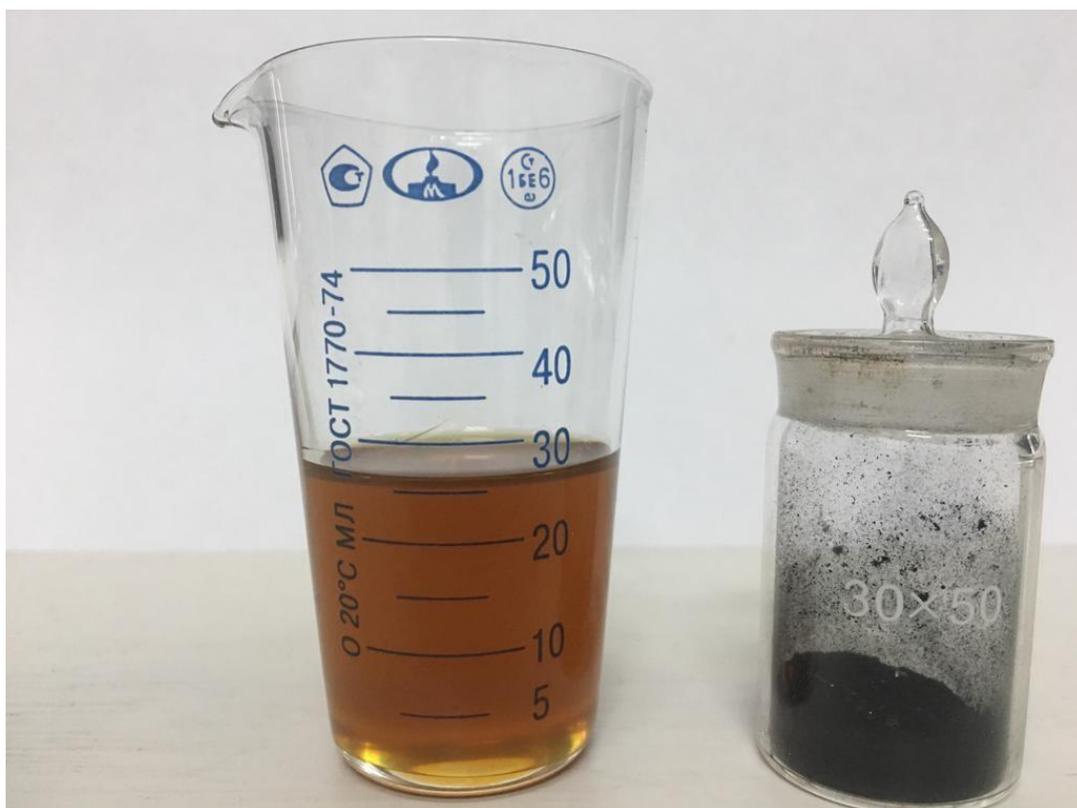


Рисунок 49 – Антикоррозионный компаунд-лак на основе полиэфируретана и с фуллеренами (слева) и смесь фуллеренов C_{60}/C_{70} (справа)

Полученный раствор был исследован методами комбинационного рассеяния света (КРС) и инфракрасной спектроскопией (ИК). Результаты КРС спектроскопии представлены на рисунке 50. В целом из Рамановского спектра можно заметить высокую люминесценцию, который свойствен полиэфирным соединениям. Также заметные пики при Рамановском сдвиге 1463 см^{-1} и 1617 см^{-1} описывающие углеродные (C – C) и моды 1113 см^{-1} , 2879 см^{-1} 2939 см^{-1} и 2983 см^{-1} полимерных соединений.

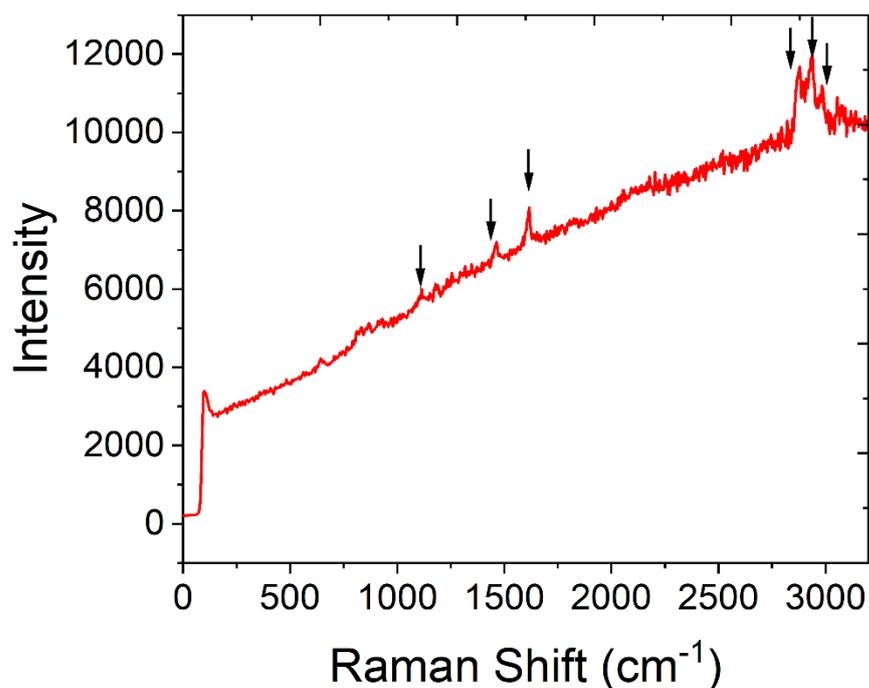


Рисунок 50 – КРС спектр раствора фуллеренов в полиэфируретане

Далее раствор композиционного пленкообразующего композита с добавкой фуллеренов исследовали методом инфракрасной (ИК) спектроскопии. ИК-спектр соответствует типичному спектру полиэфируретана (рисунок 51). Пик на длине волны 3027 см^{-1} характеризует валентные колебания ароматических С-Н, гетероароматических и циклов галогенированных алкильных групп ($\text{HRC} = \text{CH}_2$). Режимы при длины волн 2971 см^{-1} , 2929 см^{-1} , 2870 см^{-1} описывают группы CH_3 и CH_2 , тогда как 1820 см^{-1} и 1730 см^{-1} описывают концевую винильную группу и концевые алиорационные группы сложных эфиров соответственно. Моды 1604 см^{-1} , 1510 см^{-1} , 1450 см^{-1} , 1412 см^{-1} описывают углеродные связи С-С, характерные для фуллеренов. Пики 1248 см^{-1} , 1103 см^{-1} , 991 см^{-1} и 908 см^{-1} описывают ароматические и винильные группы $=\text{C}-\text{O}-\text{C}$, эфиры с большими циклами $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и CH группы, соответственно.

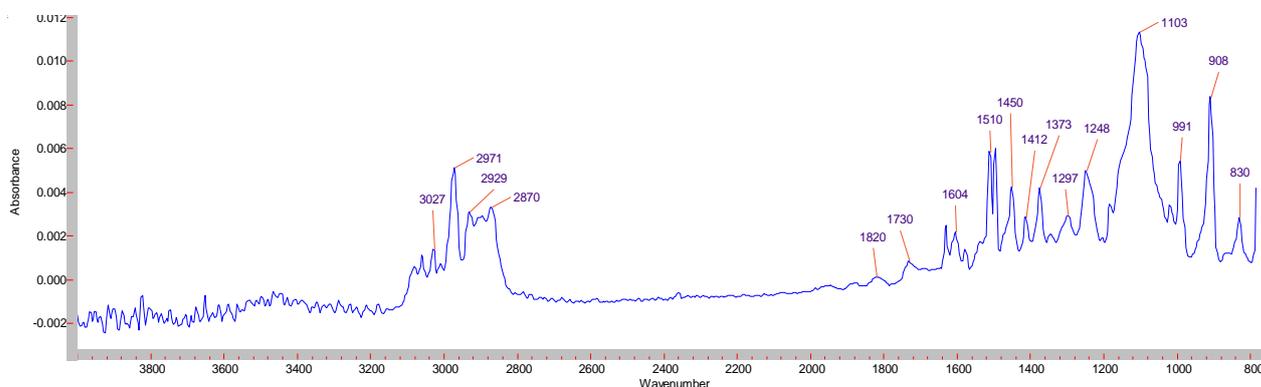


Рисунок 51 – ИК-спектр раствора фуллеренов в полиэфируретане

Также были определены основные физико-механические, химические, биологические и другие показатели, полученные при широких испытаниях

полиэфируретанового фуллеренсодержащего нанокompозитного многофункционального антикоррозионного компаунд-лака (таблица 8).

Таблица 8 – Основные физико-механические, химические, биологические и другие показатели, полученные при широких испытаниях полиэфируретанового фуллеренсодержащего нанокompозитного многофункционального антикоррозионного компаунд-лака

Наименование показателей	Ед.изм.	Количество	Примечание
1	2	3	4
Плотность	г/см ³	0,95	
Массовая доля нелетучих веществ	%	80-85	ГОСТ 17537-73
Относительная вязкость, по ВЗ-4(25°С)	секунда	45-50	ГОСТ 8420-74
Время высыхания до степени 3	час	3,0	ГОСТ 19007-73
Цвет	визуально	светло-розовый	ГОСТ 19266-72
Время гелеобразования на открытом воздухе	минут	25-30	ГОСТ 19007-73
-после добавления отвердителя	час	2,5-3,0	
Температура вспышки	°С	70	
Сжатие при высыхании	%	0,05	
Стойкость отлипанию: -с пьезокерамикой	кг/см	8,0	
-с титаном		17,0	
Диапазон рабочих температур	°С	-50...+300	
Скорость звука	м/сек	2000	
Диэлектрическая проводимость	Ом*м	1,0-1,5	
Электрическая стойкость в одно родном поле с частотой 50 герц	кв/мм	40-50	
Объемное сопротивление	Ом*м	10 ¹⁸ -10 ²⁰	
Молекулярная масса		1600	
Растворимость в воде	г/л	0	Не растворяется
Адгезия	Бал	1,0	ГОСТ 15140-78
Ударопрочность	кг/см ²	50,0	ГОСТ 4765-73
Содержание сухого остатка	%	80-85	
Толщина защитного покрытия	мкм	60-70	
Твердость по маятниковому прибору	относ.ед	0,6-0,7	ГОСТ 5233-67
Эластичность	мм	1,0	ГОСТ 6806-73
Блеск	%	80	ГОСТ 696-69
Прочность на разрыв	кг/см ²	350-400	ГОСТ 15140-78
Химическая стойкость:	мас, %	визуально	Стойкий в течение месяца
- 3%-ом растворе NaCl	13,5	не растворяется	
-20%-ом растворе серной к-ты	13,25	не растворяется	
-10%-ом растворе щелочи	11,7	не растворяется	
-10%-ом растворе соляной к-ты	13,7	не растворяется	
-в морской воде	0	не растворяется	

Продолжение таблицы 8

1	2	3	4
Биологическая стойкость: против микроорганизмов	балл	“0”	По 6-ти бальной системе
-против грибов	балл	“0”	стойкий
-особенно против <i>Aspergillus Niger</i>	балл	“0”	
Стойкость к минеральным маслам		стойкий	
Стойкость к нефтепродуктам		стойкий	
Стойкость против налипания морских организмов, водорослей, мидий и т.д.		стойкий	Не налипают
Стойкость против агрессивных атмосферных газов	балл	1,0	
Поглощение воды	%	0,07	В течение 6 мес.
Не растворимая часть геля в растворителях	%	96-98	
Время эксплуатации	лет	8-10	
Коэффициент расширения границ $\times 10^{18}$	1/к	70	
Усадка при отвержении	%	0,82	
Механическая прочность на разрыв	МПа	8	
Коэффициент поглощения влаги	г/мм X Pa x час	10^{10}	
Коррозия металлов при испытании в климатической камере WK 100 при температуре 20 ± 5 °C в течение 90 суток (2160ч).	Площадь пластинки, подвергшаяся коррозии, %	Без изменений	ВИАМ
Коррозия металлов при испытании в соляной камере КСТ-35 при температуре 35°C в течение 720 часов - сталь 30ХГСА шлифования - медь М1 - Д16Т - 1163АТ - 1163Т	Площадь пластинки, подвергшаяся коррозии, %	20 (по краям) 0 5 (по краям) 5 1-0	ВИАМ

Таким образом, были синтезированы композиционные пленкообразующие фуллеренсодержащие композиты на основе полиэфируретана и синтезированных фуллеренов C_{60} и C_{70} и исследованы их физические, химические и биологические свойства.

4.2 Исследование водородопроницаемости

Для исследования водородопроницаемости композиционного пленкообразующего композита на основе полиэфируретана и фуллерена, нанесенного на нержавеющую сталь (X18H10T), были проведены экспериментальные работы по изучению зависимости коэффициента снижения проницаемости PRF (permeation reduce factor) от температуры.

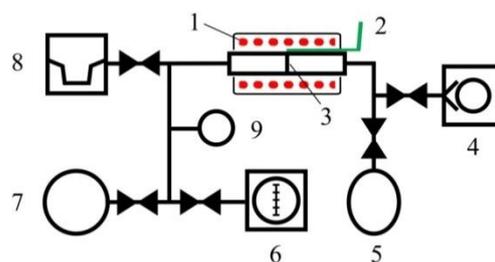
Известно, что параметр PRF представляет собой отношение константы проницаемости исследуемого материала к константе проницаемости того же материала с покрытием формула (1) [153-158].

$$PRF = P_{sample} / P_{sample \text{ with coating}} \quad (1)$$

Обычно для определения PRF параметра используют следующий метод, который основан на изучении проникновения газа сквозь образец. Для этих целей обычно используется диффузионная ячейка с мембраной из исследуемого материала, которая делит ячейку на две камеры: входная и выходная (рисунок 52а). Регистрируется процесс прохождения газа сквозь образец по времени. К регистрируемым параметрам относятся: распределение концентрации диффундирующего вещества по толщине мембраны (в нашем случае 0,5 мм), поток или количество прошедшего газа (рисунок 52).



а



б

1 – нагреватель, 2 – термопара, 3 – ячейка с образцом (мембрана с исследуемой пленкой), 4 - форвакуумный насос, 5 – баллон с дейтерием, 6 – пост для откачки на базе ТМН, 7 – масс-спектрометр RGA-100, 8 – магниторазрядный насос НОРД -100; 9 – датчик давления)

Рисунок 52 – Экспериментальная установка

Таким образом, экспериментальная работа по определению параметра PRF проводилась в два этапа: первоначально на образце из нержавеющей стали без покрытия; на втором этапе исследуется тот же образец нержавеющей стали с покрытием. Для исследования проницаемости использовали газообразный дейтерий. Процедура исследования заключалась в следующем: после установки ячейки в установку для исследования проницаемости следовала проверка на герметичность всех соединений (минимально допустимый расход в камеру не должен превышать $3 \cdot 10^{-13}$ Па·м³/с). Затем ячейку с образцом отжигали при температуре 873 К в течение 2 часов с непрерывной прокачкой образца с обеих сторон. Затем образец охлаждали до температуры 523 К и прекращали вакуумирование камеры со стороны входа образца, куда подавали дейтерий (давление во входной камере $\sim 2,5 \cdot 10^5$ Па). С выходной стороны образца регистрировали кинетику потока дейтерия через образец до достижения стационарного проникающего потока. Затем температуру образца повышали до следующего исследуемого значения и регистрировали проникающее течение при новой температуре. Эксперименты проводились в интервале температур 523-773 К. После завершения исследований проницаемости стальной мембраны без покрытия на нее механически (кистью) со стороны входа наносили композиционный пленкообразующий композит с фуллеренами. сторону и сушили в течение 24 часов, а затем повторно проверяли проницаемость образца, но уже с покрытием.

4.3 Исследование водородной проницаемости пленкообразующих композитов фуллеренсодержащих

В ходе экспериментов были получены диаграммы проницаемости дейтерия через образец из нержавеющей стали без покрытия при температурах 523-723 К (рисунок 53а) и с покрытием из композиционного пленкообразующего композита с фуллеренами при температурах 623-773 К (рисунок 53б).

Как известно, процесс проникновения дейтерия через образец состоит из следующих стадий: адсорбция молекулы D₂ на входной поверхности образца; диссоциация молекулы на атомы; растворение атома дейтерия в объеме образца; диффузия в образец; выход атома дейтерия с выходной поверхности. Далее следует ассоциация атомов дейтерия на выходной поверхности и десорбция.

На рисунке 54 видно, что для образца без покрытия первые зарегистрированные стационарные потоки дейтерия появились при температуре 523 К. Время установления установившегося течения через образец увеличивается с ростом температуры, что связано с ускорением диффузии. Ниже 523 К зафиксировать поток дейтерия через образец не удалось, что связано с низкой скоростью диссоциации атомов на поверхности при этой температуре.

Для образца с покрытием минимальная температура, при которой регистрировался поток дейтерия, составляла 623 К. Здесь предполагается, что при температурах ниже 573 К выходное давление, обусловленное потоком дейтерия через образец, составляет менее 10^{-9} Па (предел чувствительности масс-спектрометра). Скорость установившегося течения через образец с покрытием существенно ниже, чем через образец без покрытия при

температурах 573 К - 673 К. Далее скорости проникновения дейтерия через образец с покрытием и без покрытия увеличиваются и достигают близких стационарных значений. Это вызвано разрушением покрытия, а также более высокой диффузией внутри образца.

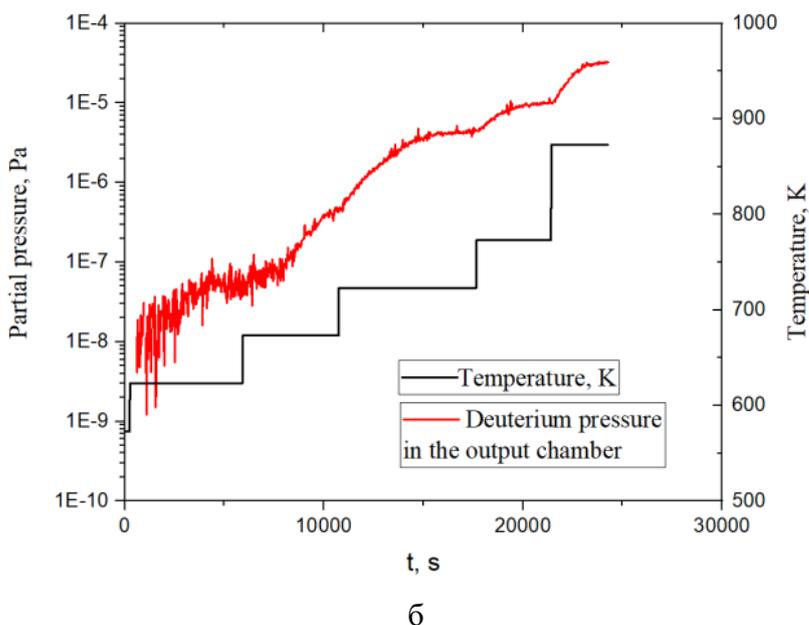
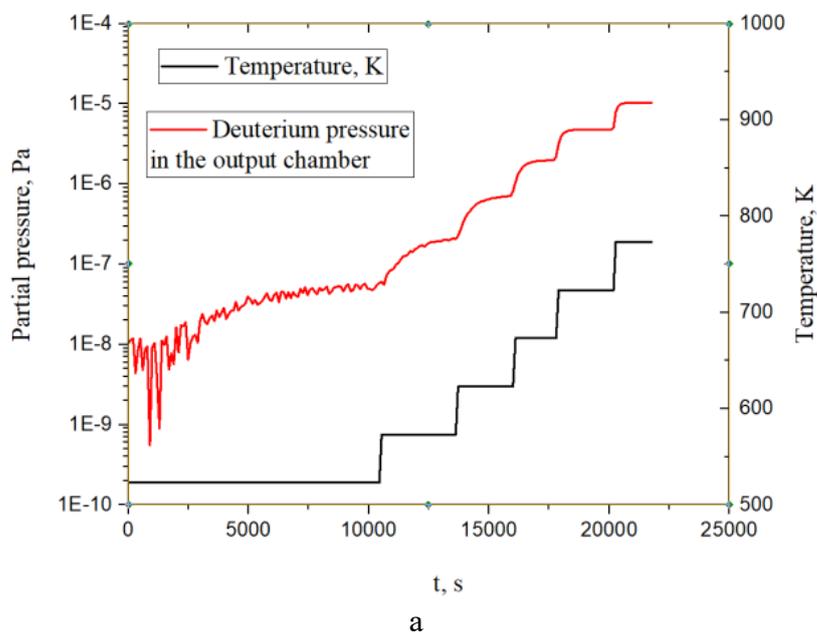


Рисунок 53 – График эксперимента по проницаемости дейтерия через образец из нержавеющей стали без покрытия (а) и с покрытием из композиционного пленкообразующего композита с фуллеренами (б)

Для полученных значений стационарного парциального давления дейтерия в выходной камере при различных исследуемых температурах образца (рисунок 54) были рассчитаны значения PRF покрытия на нержавеющей стали (таблица 9).

Таблица 9 – Значения PRF для покрытия на основе лака с фуллеренами, нанесенного на нержавеющую сталь, для различных температур образца

Температура, К	573	623	673	723	773
Коэффициент PRF	15,00	12,63	4,53	1,03	1,06

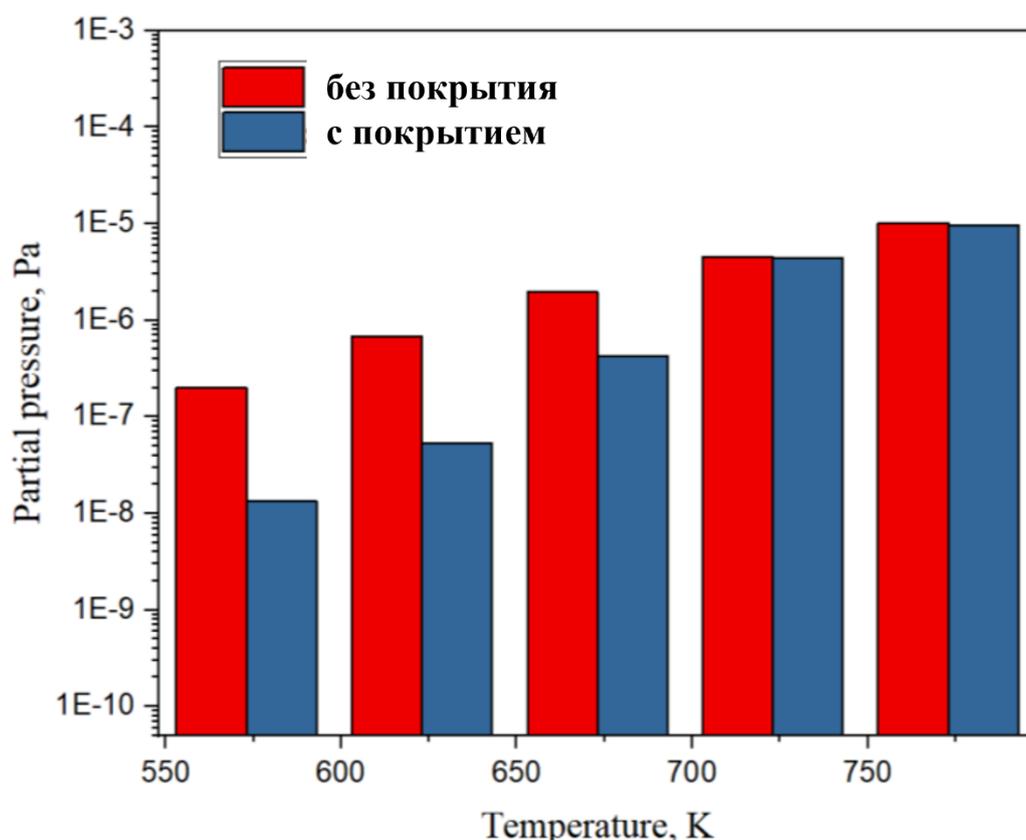


Рисунок 54 – Сравнение значений стационарного установившегося парциального давления дейтерия в выходной камере для различных исследуемых температур образца

Кроме этого был проведен расчет эффективных констант проницаемости дейтерия сквозь нержавеющую сталь с покрытием и без (рисунок 55). Полученные значения константы проницаемости для стали без покрытия показали хорошее совпадение с литературными данными. Расчет проводился по формуле (2):

$$P = \varphi \cdot l / (S \cdot \sqrt{P_{in}}) \quad (2)$$

где P – константа проницаемости образца (моль/(с*м*Па^{1/2});

l – толщина образца (м);

S – площадь поверхности образца (со входной стороны; для случая тонких образцов она равна площади выходной стороны образца)(м²);

P_{in} – давление на входной стороне образца (Па).

Таким образом, исследованы параметры снижения проникающего потока изотопов водорода через нержавеющую сталь с покрытием из композиционных пленкообразующих композита (полиэфируретан с фуллеренами). Как видно из результатов эксперимента, быстрое разрушение покрытия начинается при температуре ~ 673 К. При температуре ниже 573 К коэффициент PRF образца с покрытием составляет более 15, т.е. скорость проникновения изотопа водорода в сталь снижается более чем в 15 раз.

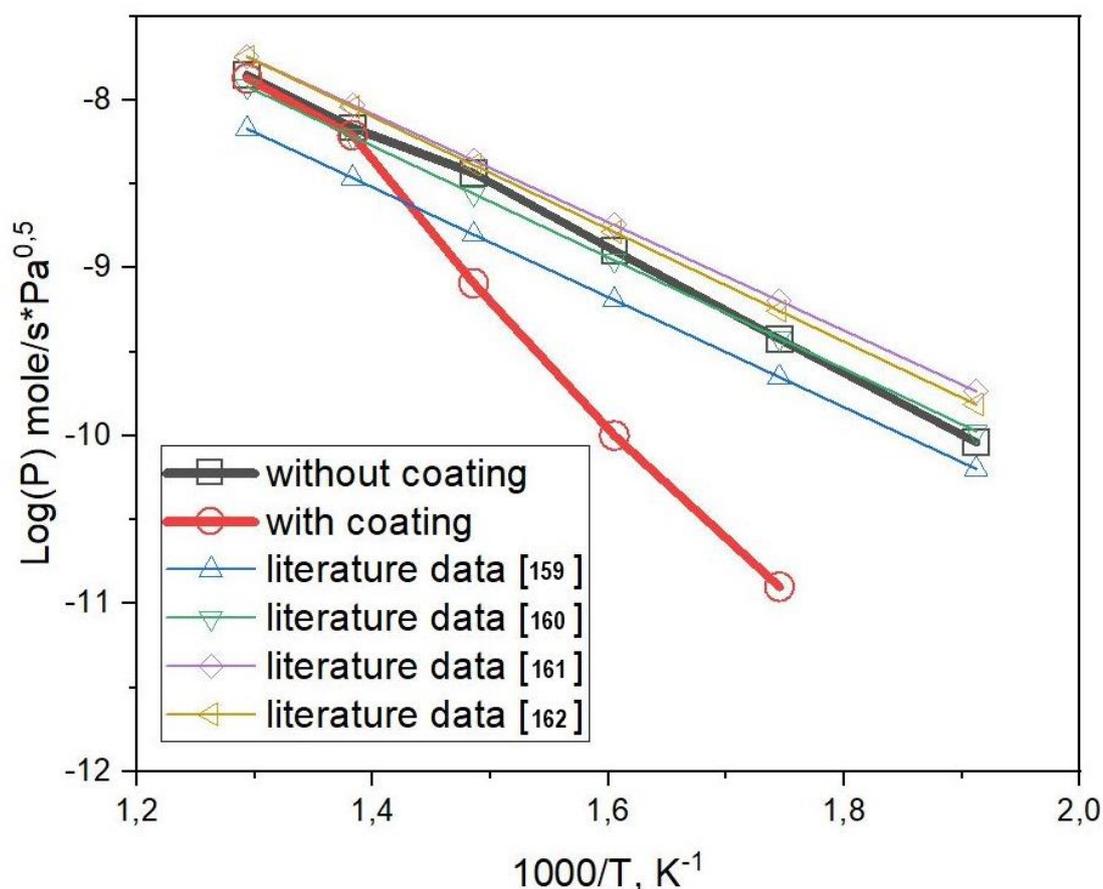


Рисунок 55 – Зависимость эффективной константы проницаемости дейтерия сквозь нержавеющую сталь с покрытием и без, в сравнении с литературными данными

Примечание – Составлено по источникам [159-162]

Использование дейтерия было вызвано необходимостью повышения чувствительности проницаемого метода определения PRF при минимально возможной температуре образца. Дело в том, что фоновые значения давления водорода в камере были (и обычно являются) весьма значительными и требуют сложной методической подготовки экспериментов. Наличие водорода в камере установки и его выделение при нагреве обусловлено исходным содержанием водорода как в образце, так и в металлических узлах камеры. Выход этого водорода серьезно усложняет интерпретацию результатов экспериментов по

проницаемости. С другой стороны, заметного фоновое содержания дейтерия в образцах и материалах установки нет. Поэтому было решено использовать в экспериментах дейтерий. По многочисленным экспериментам, посвященным изучению взаимодействия водорода, дейтерия и трития с металлами и сталью [163, 164], известно, что различие в параметрах взаимодействия (A) изотопов водорода (коэффициент диффузии, проницаемость и растворимость) обусловлено «изотопным эффектом» [165], который в целом заключается в следующем: водород из-за меньшей массы имеет большие значения этих параметров (по сравнению с дейтерием или тритием), т.е. он больше растворяется в материале, он более подвижен и имеет большую величину проникающего потока. При этом во многих случаях наблюдается соотношение $A_1/A_2 \sim (m^2/m^1)^{1/2}$. Для водорода и дейтерия оно составляет 1,41. Несмотря на наличие изотопного эффекта, его влияние на правильность определения PRF покрытия незначительно, так как PRF определяется соотношением проницаемости образцов: соответственно, наличие изотопного эффекта будет как в случае эксперимента со сталью без покрытия и со сталью с покрытием [166].

Таким образом, представлены результаты получения композиционных пленкообразующих композитов с добавкой фуллеренов и исследования их устойчивости к проницаемости изотопов водорода для дальнейшего использования в нефтехимической промышленности. Установлено, что при покрытии нержавеющей стали композиционным пленкообразующим композитом с фуллеренами проникновение изотопов водорода в образец до температуры 573 К снижается в 15 раз, дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению покрытия. Полное разрушение покрытия происходит при температуре 723 К. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего применения в нефтехимической промышленности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной диссертационной работе были исследованы процессы синтеза фуллеренов на основе электродугового разряда, получены фуллерены и их полимерные композиты, а также исследованы их свойства для дальнейшего применения в качестве антикоррозионных защитных покрытий.

Получены следующие основные результаты:

Разработана оптимизированная технология синтеза фуллеренов методом электродугового разряда, с уменьшением отходов и повышением выхода продукции. Оптимизация способа осуществляется путем предварительной термической обработки электродов при температуре ~ 1000 К, токе ~ 100 А и напряжении 10 В с одновременной откачкой камеры реактора до вакуума $\leq 10^{-3}$ Торр. Этот процесс параллельно включает в себя десорбцию графитовых электродов, обеспечивая высокую чистоту эксперимента и увеличивая выход фуллеренов. Полученные образцы углеродных наноструктур были исследованы как депозит и сажа. Обнаружено, что депозит состоит преимущественно из многостенных углеродных нанотрубок в центральной части, а на периферии присутствуют графитовые плоскости. Морфология и структура фуллерита были изучены путем анализа сажевого продукта. Результаты Рамановского анализа свидетельствуют о наличии молекул C_{60} и C_{70} в полученных образцах. Определён оптимальный режим тока (180 А), обеспечивающий максимальный выход фуллерена 17% C_{60} и C_{70} от 1 грамма синтезированной фуллереновой сажи. Кроме того, установлено, что изменение тока влияет не только на количественный выход продукции, но и на геометрическую форму кристаллов фуллерита. При значениях тока 110 А и 135 А кристаллы фуллерита приобретают форму цветочков, в то время как при токе свыше 150 А они принимают форму, что говорит о различном соотношении фуллеренов C_{60} и C_{70} в полученном продукте.

Исследовано влияние добавления фуллеренов в полиуретановые смолы из различных изоцианатных мономеров и полиолов. Обнаружено что интенсивность сигнала NCO снижалась с 95% до 15–30% в FTIR-спектрах из-за образований водородных связей фуллерена с гидроксидными группами (полиола). Изучены термические и реологические свойства ПУ смол с фуллереном и без него. Результаты показали, что на характеристики полиуретановых смол влияет тип используемого изоцианатного мономера, полиола и фуллерена. Однако по сравнению с ароматическими изоцианатами ПУ, содержащие фуллерен, улучшают реологические и термические свойства алифатических изоцианатов. Как показали эксперименты, из сравнения инфракрасных Фурье -спектров индивидуальных полимеров и фуллеренсодержащих нанокомпозитов, содержащих 0,1 мас.% фуллерита C_{60} чистотой 99,9 видно, что конечная конверсия в композите цианатных сложноэфирных групп равна 94%. В то время как в индивидуальном полимере она приближается к 71%. Таким образом, фуллерит C_{60} оказывает каталитическое действие на полимеризацию. Это приводит к повышению прочностных, механических, трибологических и других свойств полимеров.

Получены композиционные пленкообразующие композиты на основе фуллеренов и полиэфируретана и изучены их свойства. Представлены результаты исследования устойчивости композиционных пленкообразующих композитов с добавкой фуллеренов к проницаемости изотопов водорода для дальнейшего использования в нефтехимической промышленности. Установлено, что при покрытии нержавеющей стали композиционным пленкообразующим композитом с фуллеренами проникновение изотопов водорода в образец до температуры 573 К снижается в 15 раз, дальнейшее повышение температуры приводит к разрушению покрытия. Полное разрушение покрытия происходит при температуре 723 К. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшего применения в нефтехимической промышленности.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Nguyen T., Martin J.W. Modes and mechanisms for the degradation of fusion-bonded epoxy-coated steel in a marine concrete environment // *Journal of Coatings Technology and Research*. - 2004. - Vol. 1. - P. 81-92.
- 2 Абдуллин И.Г., Давыдов С.Н., Худяков М.А. и др. Коррозия нефтегазового и нефтегазового промышленного оборудования. - Уфа, 1990. - 72 с.
- 3 Зырянова Ю.Б., К вопросу о финансово-экономическом обосновании оценки коррозионных потерь в нефтехимической отрасли // *Проблемы Современной Экономики: матер. 4-й междунар. науч. конф.* - Челябинск, 2015. - P. 33-36.
- 4 Любчик А.Н., Крапивский Е.И., Большунова О.М., Прогнозирование технического состояния магистральных трубопроводов на основе анализа аварийных ситуаций // *Записки Горного Института*. - 2011. - Т. 192. - С. 153-156.
- 5 Биляшев Б.А., Қырықбаев Е.Г. Проблемы защиты нефтепромышленного оборудования от коррозии в казахстане // *Вестник КазНТУ*. - 2016. - №105. - С. 53-56.
- 6 Гарбер Ю.И. Эффективность изоляционных покрытий, нанесенных в трассовых условиях // *Строительство Трубопроводов*. - 1992. - №7. - С. 21-23.
- 7 Wang X., Tang F., Qi X. et al. Enhanced Protective Coatings Based on Nanoparticle fullerene C60 for Oil & Gas Pipeline Corrosion Mitigation // *Nanomaterials*. - 2019. - Vol. 9, Issue 10. - P. 1476-1-1476-16.
- 8 Зиневич А.М., Глазков В.И., Котик В.Г. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. - М.: Недра, 1975. - 287 с.
- 9 Мустафин Ф.М. Обзор методов защиты трубопроводов от коррозии изоляционными покрытиями // *Нефтегазовое Дело*. - 2023. - №1. - С. 91-95.
- 10 Айдуганов В.М., Волкова Л.И. Опыт строительства и эксплуатации трубопроводов из металлопластмассовых труб // *Нефтегазовое Дело*. - 2006. - №1. - С. 1-6.
- 11 Papaviansam S., Zaver N., Pollock J. Comparison of international standards to evaluate field-applied pipeline girth weld coatings // <https://www.degruyter.com>. 10.10.11.2023.
- 12 Farh H.M.H., Ben Seghier M.E.A., Zayed T. A comprehensive review of corrosion protection and control techniques for metallic pipelines // *Engineering Failure Analysis*. - 2023. - Vol. 143. - P. 106885.
- 13 Romer A.E., Bell G.E.C. Causes of External Corrosion on Buried Water Mains // In book: *Pipelines 2001*, American Society of Civil Engineers. - Reston (VA), 2001. - P. 1-9.
- 14 Belmokre K., Azzouz N., Kermiche F. et al. Corrosion study of carbon steel protected by a primer, by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in 3%NaCl medium and in a soil simulating solution // *Materials and Corrosion*. - 1998. - Vol. 49. - P. 108-113.
- 15 Booth G.H. Sulphur Bacteria in Relation to Corrosion // *Journal of Applied Bacteriology*. - 1964. - Vol. 27. - P. 174-181.
- 16 Javaherdashti R. A review of some characteristics of MIC caused by sulfate-

reducing bacteria: past, present and future // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. - 1999. - Vol. 46. - P. 173-180.

17 Goyal A., Pouya H.S., Ganjian E. et al. A Review of Corrosion and Protection of Steel in Concrete // *Arabian Journal for Science and Engineering*. - 2018. - Vol. 43. - P. 5035-5055.

18 Deshpande P.P., Jadhav N.G., Gelling V.J. et al. Conducting polymers for corrosion protection: a review // *Journal of Coatings Technology and Research*. - 2014. - Vol. 11. - P. 473-494.

19 Bernardo C.A., Simões C.L., Costa Pinto L.M. Environmental and economic life cycle assessment of polymers and polymer matrix composites: a review // *Ciência & Tecnologia Dos Materiais*. - 2016. - Vol. 28. - P. 55-59.

20 Бородулин А.С. Наномодификаторы для полимерных композиционных материалов // *Все Материалы. Энциклопедический Справочник*. - 2012. - №6. - С. 51-57.

21 Мараховский П.С., Кондрашов С.В., Акатенков Р.В. и др. о модификации теплостойких эпоксидных связующих углеродными нанотрубками // *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана*. - 2015. - №2. - С. 118-127.

22 Карпачева Г.П., Фуллеренсодержащие полимеры // *Высокомолекулярные Соединения*. - 2000. - №42. - С. 1974-1999.

23 Wang C., Guo Z.-X., Fu S. et al. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures // *Progress in Polymer Science*. - 2004. - Vol. 29. - P. 1079-1141.

24 Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П. Модификация свойств полимеров путем допирования фуллереном C₆₀ // *Высокомолекулярные Соединения. Серия Б*. - 2008. - Т. 50, №8. - С. 1572-1584.

25 Mengoli G., Munari M.T., Bianco P. et al. Anodic synthesis of polyaniline coatings onto fe sheets // *Journal of Applied Polymer Science*. - 1981. - Vol. 26. - P. 4247-4257.

26 DeBerry D.W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels with an Electroactive Coating // *Journal of The Electrochemical Society*. - 1985. - Vol. 132. - P. 1022-1026..

27 Tallman D.E., Spinks G., Dominis A. et al. Electroactive conducting polymers for corrosion control // *Journal of Solid State Electrochemistry*. - 2002. - Vol. 6. - P. 73-84.

28 Paliwoda-Porebska G., Rohwerder M., Stratmann M. et al. Release mechanism of electrodeposited polypyrrole doped with corrosion inhibitor anions // *Journal of Solid State Electrochemistry*. - 2006. - Vol. 10. - P. 730-736.

29 Michalik A. et al. Conducting Polymers for Corrosion Protection: A Critical View // *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. - 2005. - Vol. 219. - P. 1547-1559.

30 Tallman D.E., Pae Y., Bierwagen G.P. Conducting Polymers and Corrosion: Polyaniline on Steel // *Corrosion*. - 1999. - Vol. 55. - P. 779-786.

31 Holness R.J., Williams G., Worsley D.A. et al. Polyaniline Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Cathodic Delamination on Iron // *Journal of The Electrochemical Society*. - 2005. - Vol. 152, Issue 2. - P. B73.

32 Williams G., Gabriel A., Cook A. et al. Dopant Effects in Polyaniline Inhibition of Corrosion-Driven Organic Coating Cathodic Delamination on Iron //

Journal of The Electrochemical Society. - 2006. - Vol. 153, Issue 10. - P. B425.

33 Paliwoda-Porebska G. et al. On the development of polypyrrole coatings with self-healing properties for iron corrosion protection // Corrosion Science. - 2005. - Vol. 47. - P. 3216-3233..

34 Ulaeto S.B., Ravi R.P., Udoh I.I. et al. Polymer-Based Coating for Steel Protection, Highlighting Metal–Organic Framework as Functional Actives: A Review // Corrosion and Materials Degradation. - 2023. - Vol. 4. - P. 284-316.

35 Teijido R., Ruiz-Rubio L., Echaide A.G. et al. State of the art and current trends on layered inorganic-polymer nanocomposite coatings for anticorrosion and multi-functional applications // Progress in Organic Coatings. - 2022. - Vol. 163. - P. 106684.

36 Peng T. et al. Polymer Nanocomposite-based Coatings for Corrosion Protection // Chemistry – An Asian Journal. - 2020. - Vol. 15. - P. 3915-3941.

37 Kausar A. Waterborne polyurethane-coated polyamide/fullerene composite films: Mechanical, thermal, and flammability properties // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. - 2016. - Vol. 21. - P. 275-285.

38 Изобилие в земной коре // <https://www.webelements.com/periodicity/>.

39 Франк-Каменецкий Н.Д.К. и др. Распространённость элементов // В кн.: Физика Космоса: Маленькая Энциклопедия. - М., 1986. - С. 565-567.

40 Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Physical Review B. - 2001. - Vol. 64. - P. 075414.

41 Shin Tansozairyou Nyumon / Tanso zairyou gakkai // In book: Realize Science & Engineering. - Tokyo, 1996. - P. 43-52.

42 Galimov E.M., Ivanovskaya I.N., Klyuev Yu.A. et al. Isotopic composition and crystalline structure of natural diamond and lonsdaleite polycrystals // Geokhimiya. - 1980. - Vol. 18. - P. 533-539.

43 Nakamuta Y., Toh S. Transformation of graphite to lonsdaleite and diamond in the Goalpara ureilite directly observed by TEM // American Mineralogist. 2013. - Vol. 98, Issue 4. - P. 574-581.

44 Ikuno T., Takahashi S., Kamada K. et al. Influence of the Plasma Condition on the Morphology of Vertically Aligned Carbon Nanotube Films Grown by RF Plasma Chemical Vapor Deposition // Surface Review and Letters. - 2003. - Vol. 10. - P. 611-615.

45 Shibuta Y., Arifin R., Shimamura K. et al. Low reactivity of methane on copper surface during graphene synthesis via CVD process: Ab initio molecular dynamics simulation // Chemical Physics Letters. - 2014. - Vol. 610-611. - P. 33-38.

46 Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. C60: Buckminsterfullerene // Nature. - 1985. - Vol. 318. - P. 162-163.

47 Kudryavtsev Yu.P., Evsukov S. et al. Carbyne - a linear chainlike carbone allotrope // Journal Chemistry and Physics of Carbon. - 1997. - Vol. 25. - P. 2-70.

48 Rode A.V., Hyde S.T., Gamaly E.G. et al. Structural analysis of a carbon foam formed by high pulse-rate laser ablation // Applied Physics A: Materials Science & Processing. - 1999. - Vol. 69. - P. S755-S758.

49 Li G., Li Y., Liu H. et al. Architecture of graphdiyne nanoscale films //

- Chemical Communications. - 2010. - Vol. 46. - P. 3256-3258.
- 50 Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature Materials. - 2007. - Vol. 6, Issue 3. - P. 183-191.
- 51 Iijima S., Ichihashi T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter // Nature. - 1993. - Vol. 363. - P. 603-605.
- 52 Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical Properties of Carbon Nanotubes. - London, 1998. - 272 p.
- 53 Itoh M., Kotani M., Naito H. et al. New Metallic Carbon Crystal // Physical Review Letters. - 2009. - Vol. 102. - P. 055703.
- 54 Wu Y., Yang B., Zong B. et al. Carbon nanowalls and related materials // Journal of Materials Chemistry. - 2004. - Vol. 14. - P. 469-477.
- 55 Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. - 1990. - Vol. 347. - P. 354-358.
- 56 Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. - 2005. - Vol. 438. - P. 197-200.
- 57 Gan L., An J., Pan F. et al. Geometrical and Electronic Rules in Fullerene-Based Compounds // Chemistry – An Asian Journal. - 2011. - Vol. 6. - P. 1304-1314.
- 58 Kobayashi K., Nagase S., Yoshida M. et al. Endohedral Metallofullerenes. Are the Isolated Pentagon Rule and Fullerene Structures Always Satisfied? // Journal of the American Chemical Society. - 1997. - Vol. 119. - P. 12693-12694.
- 59 Troshin P.A., Lyubovskaya R.N. Organic chemistry of fullerenes: the major reactions, types of fullerene derivatives and prospects for practical use // Russian Chemical Reviews. - 2008. - Vol. 77. - P. 323-369.
- 60 Zhang R., Guo L., Obot I.B. Anti-Corrosive Nanomaterials. - Boca Raton: CRC Press, 2023. - 348 p.
- 61 Miller G.P. Reactions between aliphatic amines and [60] fullerene: a review // Comptes Rendus. Chimie. - 2006. - Vol. 9. - P. 952-959.
- 62 Pourhashem S., Ghasemy E., Rashidi A. et al. A review on application of carbon nanostructures as nanofiller in corrosion-resistant organic coatings // Journal of Coatings Technology and Research. - 2020. - Vol. 17. - P. 19-55.
- 63 Xiao F., Saqib M., Razzaq S. et al. El-ansary, Performance prediction of polymer-fullerene organic solar cells and data mining-assisted designing of new polymers // Journal of Molecular Modeling. - 2023. - Vol. 29. - P. 270.
- 64 Zhou Y., Hu L., Tang X. et al. Qin, Employing fullerene acceptor as the third component to enhance charge transfer for high-efficiency ternary organic solar cells // Materials Letters. - 2023. - Vol. 341. - P. 134291.
- 65 Fullerene Market – Global Industry Analysis And Forecast (2024-2030) // <https://www.maximizemarketresearch.com/market-report/global>. 10.05.2023.
- 66 Soylemez S., Dolgun V., Özçubukçu S. Fullerene-based mimics of enhanced acetylcholine detection for the diagnosis of Alzheimer's disease // Microchemical Journal. - 2023. - Vol. 193. - P. 109099.
- 67 Akhanova N.Y., Shchur D.V., Pomytkin A.P. et al. Gadolinium Endofullerenes // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2021. - Vol. 21. - P. 2435-2445.
- 68 Kurkuri M., Losic D., Uthappa U.T. et al. Advanced Porous Biomaterials for

Drug Delivery Applications. - Ed. 1st. - Boca Raton, 2022. - 468 p.

69 Mousavi S.Z., Nafisi S., Maibach H.I. Fullerene nanoparticle in dermatological and cosmetic applications, *Nanomedicine: Nanotechnology // Biology and Medicine*. - 2017. - Vol. 13. - P. 1071-1087.

70 Shpilevskii M.É., Shpilevskii É.M., Stel'makh V.F. Fullerenes and Fullerene-Like Structures: the Basis for Promising Materials // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. - 2001. - Vol. 74. - P. 1499-1508.

71 Chang C.-H., Huang T.-C., Peng C.-W. et al. Novel anticorrosion coatings prepared from polyaniline/graphene composites // *Carbon*. - 2012. - Vol. 50. - P. 5044-5051.

72 Raj V., Mohan Raj R. Self-cleaning performance of superhydrophobic hybrid nanocomposite coatings on Al with excellent corrosion resistance // *Materials Science and Engineering: B*. - 2016. - Vol. 214. - P. 87-97.

73 Guduru R.K., Dixit U., Bhagat B. et al. Nanoceramics: surfaces and coatings for consumer goods // In book: *Industrial Applications of Nanoceramics*. - Amsterdam: Elsevier, 2024. - P. 209-246.

74 Amin K.F. et al. Polymer nanocomposites for adhesives and coatings // In book: *Advanced Polymer Nanocomposites*. - Amsterdam: Elsevier, 2022. - P. 235-265.

75 Wang D., Bierwagen G.P. Sol-gel coatings on metals for corrosion protection // *Progress in Organic Coatings*. - 2009. - Vol. 64. - P. 327-338.

76 Gray J.E., Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2002. - Vol. 336. - P. 88-113.

77 Ammar S., Ramesh K., Ma I.A.W. et al. Studies on SiO₂-hybrid polymeric nanocomposite coatings with superior corrosion protection and hydrophobicity // *Surface and Coatings Technology*. - 2017. - Vol. 324. - P. 536-545.

78 Abbas M.H., Norman R., Charles A. Neural network modelling of high pressure CO₂ corrosion in pipeline steels // *Process Safety and Environmental Protection*. - 2018. - Vol. 119. - P. 36-45.

79 Conradi M., Kocijan A., Kek-Merl D. et al. Mechanical and anticorrosion properties of nanosilica-filled epoxy-resin composite coatings // *Applied Surface Science*. - 2014. - Vol. 292. - P. 432-437.

80 Hu H., He Y., Long Z. et al. Synergistic effect of functional carbon nanotubes and graphene oxide on the anti-corrosion performance of epoxy coating // *Polymers for Advanced Technologies*. - 2017. - Vol. 28. - P. 754-762.

81 Salam M.A., Al-Juaid S.S., Qusti A.H. et al. Electrochemical deposition of a carbon nanotube-poly(o-phenylenediamine) composite on a stainless steel surface // *Synthetic Metals*. - 2011. - Vol. 161. - P. 153-157.

82 Frau A.F., Pernites R.B., Advincula R.C. A Conjugated Polymer Network Approach to Anticorrosion Coatings: Poly(vinylcarbazole) Electrodeposition // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. - 2010. - Vol. 49. - P. 20-1-20-7.

83 Wessling B., Passivation of metals by coating with polyaniline: Corrosion potential shift and morphological changes // *Advanced Materials*. - 1994. - Vol. 6. - P. 226-228.

84 Kilmartin P.A., Trier L., Wright G.A. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steels // *Synthetic Metals*. - 2002. - Vol. 131. - P.

99-109.

85 Quraishi M., Rawat J., Inhibition of mild steel corrosion by some macrocyclic compounds in hot and concentrated hydrochloric acid // *Materials Chemistry and Physics*. - 2002. - Vol. 73. - P. 118-122.

86 Söylev T.A., Richardson M.G. Corrosion inhibitors for steel in concrete: State-of-the-art report // *Construction and Building Materials*. - 2008. - Vol. 22. - P. 609-622.

87 Suryanarayana C., Rao K.C., Kumar D. Preparation and characterization of microcapsules containing linseed oil and its use in self-healing coatings // *Progress in Organic Coatings*. - 2008. - Vol. 63. - P. 72-78.

88 Zhang C., He Y., Xu Z. et al. Fabrication of Fe₃ O₄ @SiO₂ nanocomposites to enhance anticorrosion performance of epoxy coatings // *Polymers for Advanced Technologies*. - 2016. - Vol. 27. - P. 740-747.

89 Elhalawany N., Mossad M.A., Zahran M.K. Novel water based coatings containing some conducting polymers nanoparticles (CPNs) as corrosion inhibitors // *Progress in Organic Coatings*. - 2014. - Vol. 77. - P. 725-732.

90 Beiro M., Collazo A., Izquierdo M. et al. Characterisation of barrier properties of organic paints: the zinc phosphate effectiveness // *Progress in Organic Coatings*. - 2003. - Vol. 46. - P. 97-106.

91 Zin I., Howard R., Badger S. et al. The mode of action of chromate inhibitor in epoxy primer on galvanized steel // *Progress in Organic Coatings*. - 1998. - Vol. 33. - P. 203-210.

92 Shreepathi S. et al. Electrochemical impedance spectroscopy investigations of epoxy zinc rich coatings: Role of Zn content on corrosion protection mechanism // *Electrochimica Acta*. - 2010. - Vol. 55. - P. 5129-5134.

93 Hosseinpour A., Rezaei Abadchi M., Mirzaee M. et al. Recent advances and future perspectives for carbon nanostructures reinforced organic coating for anti-corrosion application // *Surfaces and Interfaces*. - 2021. - Vol. 23. - P. 100994.

94 Rogala-Wielgus D., Zieliński A. Preparation and properties of composite coatings, based on carbon nanotubes, for medical applications // *Carbon Letters*. - 2024. - Vol. 34. - P. 565-601.

95 Makhlof A.S.H. Current and advanced coating technologies for industrial applications // In book: *Nanocoatings and Ultra-Thin Films*. - Amsterdam: Elsevier, 2011. - P. 3-23.

96 Ding R., Li W., Wang X. et al. A brief review of corrosion protective films and coatings based on graphene and graphene oxide // *Journal of Alloys and Compounds*. - 2018. - Vol. 764. - P. 1039-1055.

97 Liu S., Chevali V.S., Xu Z. et al. A review of extending performance of epoxy resins using carbon nanomaterials // *Composites Part B: Engineering*. - 2018. - Vol. 136. - P. 197-214.

98 Cui M., Ren S., Qin S. et al. Processable poly(2-butylaniline)/hexagonal boron nitride nanohybrids for synergetic anticorrosive reinforcement of epoxy coating // *Corrosion Science*. - 2018. - Vol. 131. - P. 187-198.

99 Zhang X., Xu W., Xia X. et al. Toughening of cycloaliphatic epoxy resin by nanosize silicon dioxide // *Materials Letters*. - 2006. - Vol. 60. - P. 3319-3323.

100 Azeez A.A., Rhee K.Y., Park S.J. et al. Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review // *Composites Part B: Engineering*. - 2013. - Vol. 45. - P. 308-320.

101 Pourhashem S., Saba F., Duan J. et al. Polymer/Inorganic nanocomposite coatings with superior corrosion protection performance: A review // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. - 2020. - Vol. 88. - P. 29-57.

102 Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2018. - Vol. 43. - P. 14584-14617.

103 Khare A., Vishwakarma M., Ahmed S. Combating hydrogen embrittlement with graphene based coatings // *International Journal of advanced research in engineering & technolog.* - 2019. - Vol. 10. - P. 234-251.

104 Mahdi E., Eltai E. Development of cost-effective composite repair system for oil/gas pipelines // *Composite Structures*. - 2018. - Vol. 202. - P. 802-806.

105 Tayfun U., Kanbur Y., Abaci U. et al. Mechanical, flow and electrical properties of thermoplastic polyurethane/fullerene composites: Effect of surface modification of fullerene // *Composites Part B: Engineering*. - 2015. - Vol. 80. - P. 101-107.

106 Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. - 1991. - Vol. 354. - P. 56-58.

107 Honeychuck R.V. *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* By M. S. Dresselhaus (MIT), G. Dresselhaus (MIT), and P.C. Eklund (University of Kentucky). Academic Press: San Diego. 1996, xviii + 965 pp. ISBN 0-12-221820-5 // *Journal of the American Chemical Society*. - 1996. - Vol. 118. - P. 8987-8987.

108 Schur D.V., Zaginaichenko S.Y. et al. The Forming Peculiarities of C60 Molecule // *Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials: proceed. of the NATO Advanced Research Workshop*. - Sudak, 2003. - P. 53-65.

109 Mojica M., Alonso J.A., Méndez F. Synthesis of fullerenes // *Journal of Physical Organic Chemistry*. - 2013. - Vol. 26. - P. 526-539.

110 Zhang H.-G., Zhuo Y.-Q., Zhang X.-M. et al. Synthesis of Fullerenes from a Nonaromatic Chloroform through a Newly Developed Ultrahigh-Temperature Flash Vacuum Pyrolysis Apparatus // *Nanomaterials*. - 2021. - Vol. 11. - P. 3033-3033-9.

111 Howard J.B., McKinnon J.T., Makarovskiy Y. et al. Fullerenes C60 and C70 in flames // *Nature*. - 1991. - Vol. 352. - P. 139-141.

112 Пат. 34285 РК. Способ синтеза фуллеренов с автоматической, предварительной десорбцией графитовых электродов / Аханова Н.Е., Батрышев Д.Г., Ерланұлы Е. и др.; опубл. 19.10.20.

113 Аханова Н.Е., Габдуллин М.Т., Щур Д.В. Оптимизация процесса плазмо-химического синтеза фуллеренов // *Вестник Казахстано-Британского технического университета*. - 2020. - №54. - С. 119-124.

114 Kerimbekov D.S., Akhanova N.E., Gabdullin M.T. et al. Features of the synthesis of fullerenes and their derivatives // *Journal of Open Systems' Evolution Problems*. - 2022. - Vol. 24. - P. 79-92.

115 Zolotarenko O.D., Rudakova E.P., Akhanova N.Y. та інші Порівняльний аналіз продуктів електродугового синтезу при використанні графіту різних марок

// Ukrainian Journal of Physics. - 2023. - №68. - C. 57.

116 Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Savenko A.F. et al. Experimental evaluation of total hydrogen capacity for fullerite C60 // International Journal of Hydrogen Energy. - 2011. - Vol. 36. - P. 1143-1151.

117 Wang X., Hu J., Li Y. et al. The surface properties and corrosion resistance of fluorinated polyurethane coatings // Journal of Fluorine Chemistry. - 2015. - Vol. 176. - P. 14-19.

118 Negim E.-S. et al. Effects of NCO/OH ratios on physico- mechanical properties of polyurethane dispersion // World Applied Science Journal. - 2011. - Vol. 14. - P. 402-407.

119 Bolze F. S. et al. Molecular photosensitisers for two-photon photodynamic therapy // Chemical Communications. - 2017. - Vol. 53. - P. 12857-12877.

120 Gangopadhyay M., Mukhopadhyay S.K., Gayathri S. et al. Fluorene – morpholine-based organic nanoparticles: lysosome-targeted pH-triggered two-photon photodynamic therapy with fluorescence switch on–off // Journal of Materials Chemistry B. - 2016. - Vol. 4. - P. 1862-1868.

121 Akhanova N., Yerlanuly Y., Batryshev D. et al. The study of deuterium permeability of film-forming inhibitors with the addition of fullerenes // International Journal of Hydrogen Energy. - 2021. - Vol. 46. - P. 7426-7431.

122 Yu F., Cao L., Meng Z. et al. Crosslinked waterborne polyurethane with high waterproof performance // Polymer Chemistry. - 2016. - Vol. 7. - P. 3913-3922.

123 Li L., Wang X., Li Z. et al. The synthesis and curing kinetics study of a new fluorinated polyurethane with fluorinated side chains attached to soft blocks // New Journal of Chemistry. - 2016. - Vol. 40. - P. 596-605.

124 Blattmann H., Fleischer M., Bähr M. et al. Isocyanate- and Phosgene-Free Routes to Polyfunctional Cyclic Carbonates and Green Polyurethanes by Fixation of Carbon Dioxide // Macromolecular Rapid Communications. - 2014. - Vol. 35. - P. 1238-1254.

125 Maisonneuve L., Lamarzelle O., Rix E. et al. Isocyanate-Free Routes to Polyurethanes and Poly(hydroxy Urethane)s // Chemical Reviews. - 2015. - Vol. 115. - P. 12407-12439.

126 Li J., Zhang X., Liu Z. et al. Dai, Studies on waterborne polyurethanes based on new medium length fluorinated diols // Journal of Fluorine Chemistry. - 2015. - Vol. 175. - P. 12-17.

127 Ayoub M.M.H., EI-Awady M.M., Nasr H.E. et al. Synthesis and Rheological Properties of Some Styrene/Methacrylate Copolymer Latices // Polymer-Plastics Technology and Engineering. - 2003. - Vol. 42. - P. 863-880.

128 Tsetkova L.V., Keskinov V.A., Charykov N.A. et al. Extraction of fullerene mixture from fullerene soot with organic solvents // Russian Journal of General Chemistry. - 2011. - Vol. 81. - P. 920-926.

129 Rather J.A. et al. An electrochemical sensor based on fullerene nanorods for the detection of paraben, an endocrine disruptor // Analytical Methods. - 2016. - Vol. 8. - P. 5690-5700.

130 Vimalanathan K., Shrestha R.G., Zhang Z. et al. Surfactant-free Fabrication

of Fullerene C₆₀ Nanotubules Under Shear // *Angewandte Chemie International Edition*. - 2017. - Vol. 56. - P. 8398-8401.

131 Goodarzi S., Da Ros T., Conde J. et al. Fullerene: biomedical engineers get to revisit an old friend // *Materials Today*. - 2017. - Vol. 20. - P. 460-480.

132 Kimbrell J.B., Crittenden C.M., Steward W.J. et al. Analysis of mixtures of C₆₀ and C₇₀ by Raman spectrometry // *Nanoscience Methods*. - 2014. - Vol. 3. - P. 40-46.

133 Syrmanova K., Negim E., Kaldybekova J. et al. Epoxylicane Compositions Modification with Using Thermoplastic Polyurethane // *Oriental Journal of Chemistry*. - 2016. - Vol. 32. - P. 01-07.

134 Negim E.-S., Omurbekova K., Bekbayeva L. et al. Effect of NCO/OH ratio on the physico-mechanical properties of polyurethane-polyurea hybrid spray coatings // *Egyptian Journal of Chemistry*. - 2020. - Vol. 63, Issue 11. - P. 4519-4524.

135 Shmakov A.A., Kalin B.A., Ioltukhovskii A.G. A Theoretical Study of the Kinetics of Hydride Cracking in Zirconium Alloys // *Metal Science and Heat Treatment*. - 2003. - Vol. 45. - P. 315-320.

136 Ogden J.M. Prospects for building a hydrogen energy infrastructure // *Annual review of energy and the environment*. - 1999. - Vol. 24. - P. 227-279.

137 Hamad T.A., Agll A.A., Hamad Y.M. et al. Study of a molten carbonate fuel cell combined heat, hydrogen and power system // *Energy*. - 2014. - Vol. 75. - P. 579-588.

138 Schlapbach L., Züttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications // *Nature*. - 2001. - Vol. 414. - P. 353-358.

139 Schlapbach L. Hydrogen-fuelled vehicles // *Nature*. - 2009. - Vol. 460. - P. 809-811.

140 Agll A.A.A., Hamad T.A., Hamad Y.M. et al. Development of design a drop-in hydrogen fueling station to support the early market buildout of hydrogen infrastructure // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2016. - Vol. 41. - P. 5284-5295.

141 Shah A., Mohan V., Sheffield J.W. et al. Solar powered residential hydrogen fueling station // *International Journal of Hydrogen Energy*. - 2011. - Vol. 36. - P. 13132-13137.

142 Ivanov E.S., Brodskii M.L., Timonin A.V. Corrosion resistance and tendency towards corrosion-mechanical failure of new pipe steels in hydrogen sulfide-containing media in Northern Russia oil fields // *Metallurgist*. - 2009. - Vol. 53. - P. 421-428.

143 Shehata M.T., Elboujdaini M., Revie R.W. Initiation of Stress Corrosion Cracking and Hydrogen-Induced Cracking in Oil and Gas Line-Pipe Steels // In book: *Safety, Reliability and Risks Associated with Water, Oil and Gas Pipelines*. - Dordrecht: Springer, 2008. - P. 115-129.

144 Askari M., Aliofkhaezai M., Ghaffari S. et al. Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines - A technical review // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. - 2018. - Vol. 58. - P. 92-114.

145 Liu D., Zhao W., Liu S. et al. Comparative tribological and corrosion resistance properties of epoxy composite coatings reinforced with functionalized

fullerene C60 and graphene // Surface and Coatings Technology. - 2016. - Vol. 286. - P. 354-364.

146 Jafari Behbahani T., Beigi A.A.M., Taheri Z. et al. The effect of amino [60] fullerene derivatives on pour point and rheological properties of waxy crude oil // Journal of Molecular Liquids. - 2015. - Vol. 211. - P. 308-314.

147 Huang Y.-S., Cheng Y.-N., Li J.-D. et al. Diffraction Studies of the Recrystallization of C60-Based Polymers // Fullerene Science and Technology. - 1999. - Vol. 7. - P. 573-585.

148 Srinivas G., Zhu Y., Piner R. et al. Synthesis of graphene-like nanosheets and their hydrogen adsorption capacity // Carbon. - 2010. - Vol. 48. - P. 630-635.

149 Schur D.V., Gabdullin M.T., Zaginaichenko S.Y. et al. Experimental set-up for investigations of hydrogen-sorption characteristics of carbon nanomaterials // International Journal of Hydrogen Energy. - 2016. - Vol. 41. - P. 401-406.

150 Otarbay Z.E., Gabdullin M.T., Abdullin K.A. et al. Hydrogenization of fullerene as a method of storage of hydrogen // Journal of Physics: Conference Series. - 2018. - Vol. 987. - P. 012025.

151 Schur D.V., Zaginaichenko S.Y., Veziroglu T.N. The hydrogenation process as a method of investigation of fullerene C60 molecule // International Journal of Hydrogen Energy. - 2015. - Vol. 40. - P. 2742-2762.

152 Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Y.M. et al. Hydrogen in fullerenes // Carbon. - 2003. - Vol. 41. - P. 1331-1342.

153 Chikada T., Suzuki A., Adelhelm C. et al. Surface behaviour in deuterium permeation through erbium oxide coatings // Nuclear Fusion. - 2011. - Vol. 51. - P. 063023.

154 Tamura M., Noma M., Yamashita M. Characteristic change of hydrogen permeation in stainless steel plate by BN coating // Surface and Coatings Technology. - 2014. - Vol. 260. - P. 148-154.

155 Wu Y., He D., Li S. et al. Microstructure change and deuterium permeation behavior of the yttrium oxide coating prepared by MOCVD // International Journal of Hydrogen Energy. - 2014. - Vol. 39. - P. 20305-20312.

156 Kulsartov T.V., Hayashi K., Nakamichi M. et al. Investigation of hydrogen isotope permeation through F82H steel with and without a ceramic coating of Cr2O3–SiO2 including CrPO4 (out-of-pile tests) // Fusion Engineering and Design. - 2006. - Vol. 81. - P. 701-705.

157 Yamabe J., Matsuoka S., Murakami Y. Surface coating with a high resistance to hydrogen entry under high-pressure hydrogen-gas environment // International Journal of Hydrogen Energy. - 2013. - Vol. 38. - P. 10141-10154.

158 Kulsartov T., Zaurbekova Z., Gabdullin M. et al. Simulation of hydrogen isotopes absorption by metals under uncompensated pressure conditions // International Journal of Hydrogen Energy. - 2019. - Vol. 44. - P. 29304-29309.

159 Gromov A.I., Kovneristy Y.K. Permeability, diffusion, and solubility of hydrogen in CrNi and CrMn austenitic steels // Metal Science and Heat Treatment. - 1980. - Vol. 22. - P. 321-324.

160 Van Deventer E.H., Maroni V.A. Hydrogen permeation characteristics of some austenitic and nickel-base alloys // Journal of Nuclear Materials. - 1980. - Vol. 92.

- P. 103-111.

161 Tanabe T., Yamanishi Y., Sawada K. et al. Hydrogen transport in stainless steels // Journal of Nuclear Materials. - 1984. - Vol. 123. - P. 1568-1572.

162 Xiukui S. et al. Hydrogen permeation behaviour in austenitic stainless steels // Materials Science and Engineering: A. - 1989. - Vol. 114. - P. 179-187.

163 Katsuta H., Furukawa K. Hydrogen and Deuterium Transport through Type 304 Stainless Steel at Elevated Temperatures // Journal of Nuclear Science and Technology. - 1981. - Vol. 18. - P. 143-151.

164 Alefeld G., Völkl J. Hydrogen in Metals I. - Berlin, 1978. - 428 s.

165 Mehrer H. Isotope Effect of Diffusion // Im Buch: Diffusion in Solids. - Berlin, 2007. - S. 151-159.

166 Ohaeri E., Eduok U., Szpunar J. Hydrogen related degradation in pipeline steel: A review // International Journal of Hydrogen Energy. - 2018. - Vol. 43, Issue 31. - P. 14584-14617.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Патент

CP5DO (1) PDF



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ **РЕСПУБЛИКА КАЗАХСТАН**

REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ПАТЕНТ
PATENT

№ 34285

ӨНЕРТАБЫСҚА / НА ИЗОБРЕТЕНИЕ / FOR INVENTION



(21) 2018/0764.1
(22) 19.10.2018

Қазақстан Республикасы Өнертабыстары мемлекеттік тізімінде тіркеу күні / Дата регистрации в Государственном реестре изобретений Республики Казахстан / Date of the registration in the State Register of Inventions of the Republic of Kazakhstan: 21.04.2020

(54) Графит электродтарды автоматты, бастапқы десорбциялау арқылы фуллерендерді синтездеу тәсілі
Способ синтеза фуллеренов с автоматической, предварительной десорбцией графитовых электродов
Method of fullerenes synthesis with automatic, preliminary desorption of graphite electrodes

(73) "Қазақстанско-Британский технический университет" акционерлік қоғамы (KZ); Қазақстан Республикасының Білім және Ғылым Министрлігінің "Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті" шаруашылықты жүргізуге құқылы Республикалық мемлекеттік қасіпорының "АШЫҚ ТҮРДЕГІ ҰЛТТЫҚ НАНОТЕХНОЛОГИЯЛЫҚ ЗЕРТХАНА" шаруашылықты жүргізуге құқылы еншілес мемлекеттік қасіпоры (KZ)
Акционерное общество «Қазақстанско-Британский технический университет» (KZ); Дочернее государственное предприятие на праве хозяйственного ведения "НАЦИОНАЛЬНАЯ НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ОТКРЫТОГО ТИПА" Республиканского государственного предприятия на праве хозяйственного ведения "Казахский национальный университет им. аль-Фараби" Министерства образования и науки Республики Казахстан (KZ)
"Kazakh-British Technical University" Joint-Stock Company (KZ); "NATIONAL NANOTECHNOLOGY LABORATORY OF OPEN TYPE" Subsidiary State Enterprise on the Right of Economic Management of "Al-Farabi Kazakh National University" Republican State Enterprise on the Right of Economic Management of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (KZ)

(72) Габдуллин Маратбек Түлебергенович (KZ) Абдуллин Хабибулла Абдуллаевич (KZ) Рамазанов Тлеккабул Сабитович (KZ) Батрышев Дидар Галымович (KZ) Ерланұлы Ерасыл (KZ) Исмаилов Данияр Валерьевич (KZ) Керимбеков Даурен Сартбаевич (KZ) Аханова Назым Ерлановна (KZ) Щур Дмитрий Викторович (UA)	Gabdullin Maratbek Tulebergenovich (KZ) Abdullin Khabibulla Abdullayevich (KZ) Ramazanov Tlekkabul Sabitovich (KZ) Batryshev Didar Galymovich (KZ) Yerlanuly Yerassyl (KZ) Ismailov Daniyar Valeryevich (KZ) Kerimbekov Dauren Sartbayevich (KZ) Akhanova Nazym Yerlanovna (KZ) Shehur Dmitriy Viktorovich (UA)
--	---



ЭЦҚ кол қойылды
Подписано ЭЦП
Signed by EDS

Е. Куантыров
Е. Куантыров
Y. Kuantyrov

«Ұлттық зияткерлік меншік институты» РМҚ директоры
Директор РГП «Национальный институт интеллектуальной собственности»
Director of the «National Institute of Intellectual Property» RSE