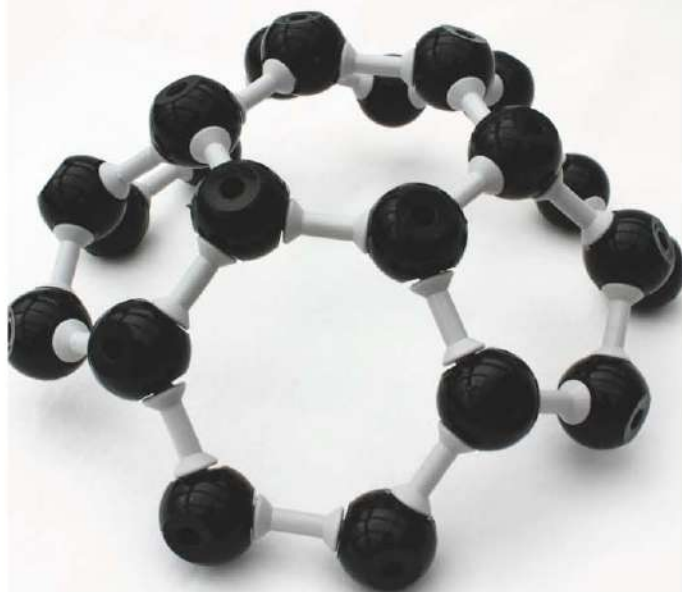


М. Нажипкызы

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И ГИДРОФОБНОЙ САЖИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

Учебное пособие



Алматы 2013



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. АЛЬ-ФАРАБИ

М. Нажипкызы

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ
 C_{60} И ГИДРОФОБНОЙ САЖИ
В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

Учебное пособие

Алматы
«Қазақ университеті»
2013

УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

ББК 35

Н 16

Рекомендовано к изданию Ученым советом факультета химии и химической технологии, РИСО и учебно-методической секцией по гуманитарным и естественнонаучным специальностям РУМС МОН РК на базе КазНУ им. аль-Фараби

Рецензенты:

доктор физико-математических наук, профессор **Р.А. Казова**
(Политехнический национальный университет им. К.И. Сатпаева)

доктор химических наук, профессор **И.С. Иргисбаева**
(Евразийский национальный университет им. Л. Гумилева)

доктор химических наук, профессор **М.К. Алдабергенов**
(Казахский национальный университет им. аль-Фараби)

доктор химических наук, профессор,
зав. лабораторией РГП «Институт проблем горения» **Н.Г. Мофа**

Нажипкызы М.

Н 16 Образование фуллеренов C_{60} и гидрофобной сажи в углеводородных пламенах: учебное пособие. – Алматы: Қазақ университеті, 2013. – 150 с.

ISBN 978–601–04–0146–4

Учебное пособие посвящено вопросам образования сажи и фуллеренов в пламени углеводородов. Представлены результаты по синтезу супергидрофобной сажи при горении углеводородов и по получению гидроизоляционных материалов на ее основе, а также представлены материалы по использованию полученной сажи в качестве водоустойчивой горючей добавки в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах.

Предназначено для магистрантов специальностей «6M073400» – Химическая технология взрывчатых веществ и пиротехнических средств, 6M074000 – Нанотехнологии и наноматериалы, PhD докторантам по специальности «6D074000» – нанотехнологии и наноматериалы, кроме того, может быть полезна широкому кругу специалистов.

УДК 541.183; 543.54; 541.124; 541.126

Б 35

ISBN 978–601–04–0146–4

© Нажипкызы М., 2013
© КазНУ им. аль-Фараби, 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время, на стыке химии и физики процессов горения, заново интенсивно развиваются исследования, связанные с изучением вопросов процесса сажеобразования в углеводородных пламенах. Использование углеводородных пламен для синтеза различных наноматериалов является перспективным. В пламени, меняя режимы горения и конструкции горелок, то есть варьируя условиями, можно добиться направленного синтеза требуемых материалов.

Сажеобразование в процессах горения – одно из многоаспектных, междисциплинарных явлений, актуальность исследования которого важна как с точки зрения экологии, так и для бурно развивающегося в последние годы образования различных наноматериалов. Несмотря на многочисленные исследования, нет полного понимания механизма конверсии исходного топлива в конечные продукты – сажу, фуллерены. Меняя условия эксперимента (давление, соотношение топливо/окислитель, наложение электрического поля, введение различных добавок), можно получить различные по свойствам углеродные материалы.

В настоящем учебном пособии рассмотрены механизмы образования сажевых частиц и фуллеренов в пламени, влияние внешнего локального воздействия на процессы образования продуктов горения, влияние внешнего воздействия на процесс образования зародышей фуллеренов. Представлены результаты по синтезу гидрофобной сажи без воздействия и с воздействием электрического поля, а также представлены материалы по использованию супергидрофобной сажи в качестве водоустойчивой горючей добавки в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах и приведены данные по использованию в качестве модифицирующей добавки, получаемой супергидрофобной сажи для создания влагонепроницаемых наноструктурированных композиционных материалов. Представлены данные исследования взаимодействия поверхностно активных веществ с полученной гидрофобной сажевой поверхностью.

ВВЕДЕНИЕ

Процесс горения как технологический реактор давно используется для производства сажи с заданными свойствами, которая широко применяется в различных отраслях промышленности.

Являясь важным технологическим сырьем, сажа производится в промышленных масштабах различными способами. Для получения сажи в основном используется метод термического разложения при сжигании с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах $\sim 1500^{\circ}\text{C}$ с последующим быстрым охлаждением продуктов разложения. Такая сажа состоит из отдельных замкнутых частиц, где первичными являются шаровые глобулы диаметром от 9 до 600 нм, которые способны химически связываться друг с другом и образовывать вторичную структуру, объединяясь в агрегаты типа линейных ветвящихся цепочек, спиралей, гроздей, так называемые фрактальные кластеры. Величина сажевых частиц, удельная поверхность и степень структурированности (т.е. разветвленность сажевых цепочек) зависят от условий ее образования [1-2]. Форма большинства видов сажевых частиц близка к сферической. Однако микрокристаллиты в сажевой частице расположены неупорядоченно и выходят на поверхность под различными углами, вследствие чего поверхность сажи весьма неоднородна. На ней могут находиться свободные валентные связи атомов углерода, боковые цепи насыщенных и ненасыщенных углеводородов и соединения, содержащие кислород.

Исследование способов управления процессом горения для получения продуктов с заданными исходными свойствами (сажевых частиц, фуллеренов) является важным аспектом в изучении процесса сажеобразования. Наиболее интенсивно исследуются методы воздействия на пламя электрического, магнитного и высокочастотного электромагнитного полей. Пламя обладает электрическими свойствами, и этот факт был известен давно. Однако только в двадцатом столетии, когда была сформулирована молекулярно-кинетическая теория вещества, стало ясно, что электрические свойства пламени

обусловлены существованием в них заряженных частиц – ионов и электронов. Наличие в пламени заряженных частиц позволяет влиять на процессы, происходящие в пламени при наложении электрического поля. Специфика электрических явлений и характер структуры фронта пламени при горении таковы, что даже слабое внешнее электрическое поле уже оказывает воздействие на все процессы, происходящие в пламени [3].

В настоящее время уже существуют установки по производству фуллеренов в углеводородных пламенах, но проблемы остаются. В частности, это дорогая себестоимость их получения и отсутствие крупномасштабного производства. Поэтому исследование условий, позволяющих интенсифицировать процесс получения фуллеренов с меньшими затратами и с возможностью выхода на промышленное производство, является актуальной задачей. Одним из таких методов, позволяющих создать такие условия, является способ внешнего энергетического воздействия на пламя.

В ряде случаев для надежного функционирования изделий необходимо обеспечить высокие водо- и маслоотталкивающие свойства их поверхностей (например, стекла автомобилей, самолетов, защитные костюмы, стенки резервуаров для хранения жидкостей, строительные конструкции и т.п.). Поэтому получение гидрофобных веществ для придания различным материалам водостойкости и непромокаемости является актуальной задачей. Сажа может обладать гидрофобными свойствами и применяться в качестве добавок материалов такого профиля. Исследование процесса получения гидрофобной сажи в пламени имеет свою специфику и перспективу, так как является непрерывным, технологичным и управляемым. Разработка и исследование управляемого синтеза гидрофобной сажи в пламенах является важной и актуальной задачей.

Представляет интерес использовать добавки нанокремнеземных материалов во взрывчатые материалы для повышения их эксплуатационных характеристик [4, 5].

Широко распространенными взрывчатыми веществами, а также самыми дешевыми и безопасными являются соединения на основе аммиачной селитры (аммиачно-селитренное ВВ –

АСВВ), в которых: селитра является окислителем, а примесь – горючим. Примесь может быть как взрывчатой, так и не взрывчатой (древесная мука, жмых, пек).

Представлены данные по использованию супергидрофобной сажи в качестве добавки в аммиачно-селитренное ВВ. Получено модифицированное взрывчатое вещество в составе аммиачной селитры – сажа без жидких горючих добавок. Взрывчатое вещество гранулит Н (Нано) обладает повышенной водостойкостью в сравнении с другими гранулированными аммиачно-селитренными взрывчатыми веществами. Полигонные испытания взрывчатого вещества с добавлением супергидрофобной сажи на полноту детонации показали улучшенные характеристики.

1 ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ

1.1 Основные аллотропные модификации углерода

Углерод является достаточно распространенным элементом. До недавнего времени было известно, что углерод образует три аллотропных формы: алмаз, графит и карбин. Аллотропия, от греческого «allos» – иной, «tropos» – поворот, свойство, существование одного и того же элемента в виде различных по свойствам и строению структур. В настоящее время известна четвертая аллотропная форма углерода, так называемый фуллерен (многоатомные молекулы углерода C_n).

Графит обладает *слоистой структурой* и встречается в виде двух кристаллических модификаций – гексагональной и ромбоэдрической. Каждый его слой состоит из атомов углерода, ковалентно связанных друг с другом в правильные шестиугольники с сильными химическими связями (рис. 1). —

Расстояние между слоями (0,334 нм) намного больше, чем межатомные расстояния внутри слоя (0,142 нм), и связь между слоями обеспечивается за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия, поэтому они легко скользят друг по другу. Примером этого может служить простой карандаш: если проводить графитовым стержнем по бумаге, слои постепенно “отслаиваются” друг от друга, оставляя на ней след.

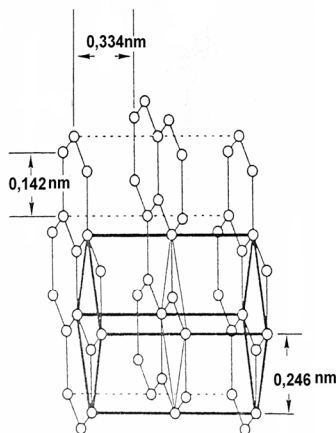


Рис.1 - Структура графита

Алмаз имеет трехмерную *тетраэдрическую структуру*. Структура алмаза представлена на рисунке 2.

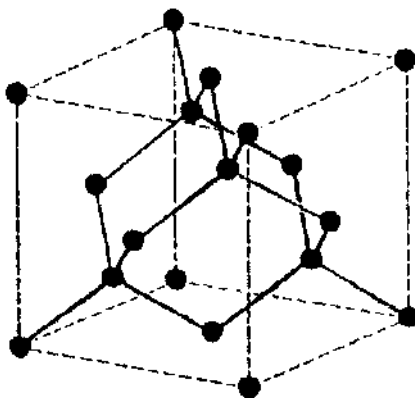
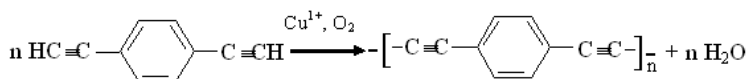


Рис.2 – Структура алмаза

Каждый атом углерода ковалентно связан с четырьмя другими. Все атомы в кристаллической решетке расположены на одинаковом расстоянии (0,1544 нм) друг от друга. Каждый из них связан с другими прямой ковалентной связью и образует в кристалле, каких бы размеров он ни был, одну гигантскую макромолекулу. Благодаря высокой энергии ковалентных связей С-С, алмаз обладает высочайшей прочностью и используется не только как драгоценный камень, но и в качестве сырья для изготовления металлорежущего и шлифовального инструмента.

Успешный синтез третьей аллотропной формы углерода был выполнен Ю.П. Кудрявцевым, А.М. Сладковым, В.И. Касаточкиным и В.В. Коршаком в 1960 году. Новая форма была названа карбин. Возможный путь синтеза был обнаружен при исследовании следующей окислительной реакции полимеризации:



Так как ацетилен можно рассматривать как молекулу, состоящую из двух С-Н фрагментов, то было предположено, что такая реакция возможна и для него. Действительно, исследование этой возможности в итоге завершилось открытием третьей аллотропной формы углерода.

Открытие фуллеренов – новой формы существования углерода, признано одним из удивительных и важнейших открытий в науке XX столетия.

Фуллеренами называют замкнутые молекулы типа C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, покрывающих поверхность сферы или сфероида. Происхождение термина "фуллерен" связано с именем американского архитектора и математика Ричарда Бакминстера Фуллера, конструировавшего полусферические архитектурные конструкции, состоящие из шестиугольников и пятиугольников. Как архитектор он предложил строительные конструкции в виде многогранных сфероидов, предназначенных для перекрытия помещений большой площади, а как математик – использовал системный подход к анализу структур различного происхождения и показал, что структура является самостабилизирующей системой.

Наиболее изучено строение и свойства фуллерена C_{60} , устойчивый изомер которого состоит из 20 шестиугольных и 12 пятиугольных циклов. Соединение C_{60} имеет сферическую форму схожую с футбольным мячом (рис. 3). Молекула содержит 90 ребер.

Радиус молекулы C_{60} равен 0,3512 нм, длина короткой связи С–С (общей у пятиугольников и шестиугольников) – 0,1391 нм, длина другой связи С–С (общей у шестиугольников) – 0,1455 нм. Пятиугольники между собой не сочленяются.

Фуллерен C_{70} («мяч для регби», «дыня») является следующим после C_{60} фуллереном (рис. 3), один из 8149 изомеров которого соответствует правилу изолированных пятиугольников. Он содержит 25 шестиугольных и те же 12 пятиугольных циклов.

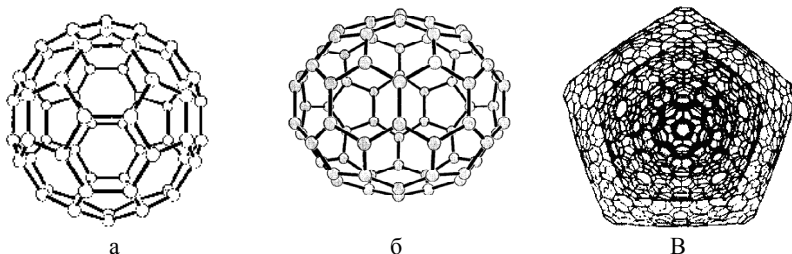


Рис. 3 – Фуллереновые молекулы: а) C_{60} , б) C_{70} , в) прогноз молекулы фуллерена, содержащей более 100 атомов углерода [6-7]

Существуют разновидности фуллереновых соединений: эндофуллерены, гетерофуллерены и экзофуллерены, приведенные на рисунке 4.

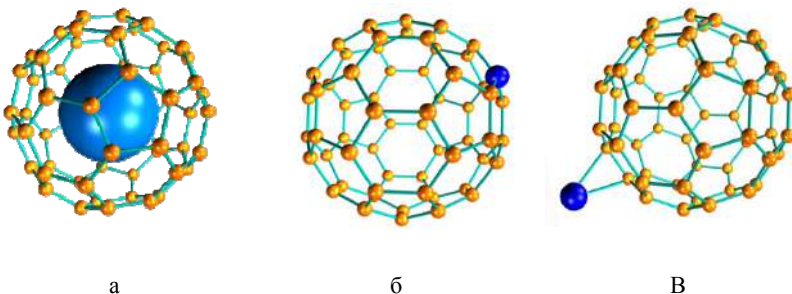


Рис. 4 – Структура молекул эндофуллерена (а), гетерофуллерена (б); и экзофуллерена (в)

Эндофуллерены $M_m@C_n$ – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других химических элементов (М) расположены внутри молекулы фуллерена (C_n), где $m \geq 1$ (рис. 4, а). Гетерофуллерены M_mC_{n-m} – молекулы фуллеренов, в которых m атомов углерода замещено на атомы других элементов (рис. 4, б). Экзофуллерены M_mC_n – молекулы фуллеренов, в которых m атомов других элементов присоединены к молекуле фуллерена снаружи (рис. 4, в). При получении экзофуллеренов, растворимых в воде, молекулы имеют более сложную структуру.

1.2 Механизм образования сажевых частиц и фуллеренов в пламени

Механизм сажеобразования к настоящему времени является до конца не изученным. Это объясняется тем, что образование сажевой частицы протекает за очень короткое время, исчисляемое долями секунды [8, 9]. Изучение механизма образования сажевых частиц в пламени и структуры сажистых пламен дает важную информацию о физических и химических процессах, протекающих до и во время сажеобразования.

Исследование процессов, которые происходят в пламени при сажеобразовании, не теряют своего значения и актуальности по настоящее время. Это определяется следующими причинами: во-первых, сажа производится в огромных масштабах и широко применяется в качестве активного наполнителя резины, компонентов печатных красок и т.д.; во-вторых, сажа является канцерогенным загрязнителем окружающей среды при сжигании углеводородного топлива в энергетических установках [11, 12].

К настоящему времени принято считать, что полициклические ароматические углеводороды являются основными промежуточными соединениями в процессах образования продуктов горения и выступают в роли зародышей образующихся сажевых частиц и фуллеренов [12, 13].

При сажеобразовании можно различить три отличительные стадии:

1. Зародышеобразование – переход от молекулярной системы к осколочной системе, либо к образованию эмбрионных частиц, которые быстрее растут, чем разлагаются.

2. Рост до сферических частиц с диаметром от 10 до 50 нм (100 – 500 Å).

3. Агрегация сферических единиц с образованием цепей.

В работе [14] приведена схема роста от первичных молекулярных частиц до сажевых агрегатов на основе того, что зародышеобразователями являются ионы. Из схемы видно, как происходит переход от молекулярных размеров до частиц с диаметром по величине большей на 3 порядка, что эквивалентно

по молекулярным весам на более чем 10 порядков, чем исходный материал за времена миллисекунды.

Сажа является продуктом, образующимся при неполном сгорании углеводородных топлив. При этом желто-красное свечение в объеме пламени придают именно раскаленные частицы сажи, которые в итоге либо сгорают, либо, покидая высокотемпературную область окисления, быстро охлаждаются и оседают в виде копоти [15].

Известно, что сажа с заданными свойствами является важным технологическим сырьем и производится в промышленных масштабах различными способами [16-18]. Для того чтобы производить сажу, в основном, применяется метод сжигания с недостатком кислорода жидких и газообразных углеводородов при температурах порядка 1500°C с последующим резким охлаждением продуктов разложения. Получаемая сажа состоит из отдельных сферических частиц в виде шаровых глобул диаметром $d = [9...600]$ нм, которые химически связываются и образуют вторичную структуру, коагулируя в агрегаты с линейными ветвящимися цепочками, спиралями, гроздьями, названными фрактальными кластерами. Размер сажевых частиц, удельная поверхность и структурная упорядоченность зависят от условий ее образования [19, 1-3].

Сажа является полидисперсным веществом. В работе [20] приводятся данные о распределении частиц дисперсного углерода, полученного печным способом, и делается вывод о большой степени монодисперсности полученных сажевых частиц. Есть данные [11], характеризующие распределение сажевых частиц по молярным массам, и указывается, что обычно закон распределения сажевых частиц по размерам является логарифмически нормальным. При этом прослеживается такая тенденция: чем меньше фрагменты разложения и чем быстрее и глубже они охлаждаются, тем меньше в среднем размеры сажевых частиц (например, при дуговом или лазерном распылении графита) [13]. С другой стороны, в процессах неполного сгорания углеводородов, для которых характерны относительно невысокие температуры и низкие скорости

охлаждения продуктов термического разложения, вырастают в основном более крупные сажевые частицы [17, 18, 1-3].

Сажеобразование и горение частиц сажи преимущественно определяются локальными С/О отношениями, локальными концентрациями углеводородов, температурой и временем пребывания частиц сажи как в области сажеобразования, так и в области выгорания.

Известно, что частицы сажи (глобулы) представляют собой беспорядочный набор отдельных микрокристаллитов, имеющих характерные размеры по толщине $L_c = 12 \div 17 \text{ \AA}$ и протяженности $L_a = 15 \div 30 \text{ \AA}$ [17]. Однако, в зависимости от способа получения сажи, характерные размеры могут изменяться и в более широком диапазоне значений: $L_c = 10 \div 80 \text{ \AA}$ и $L_a = 15 \div 150 \text{ \AA}$ [3]. Расстояние между плоскостями параллельных графеновых слоев атомов углерода, образующих микрокристаллит, определяется диапазоном значений $d_{002} = 3,45 \div 3,7 \text{ \AA}$, т.е. микрокристаллит образован 3-5 слоями [3, 16, 17]. Есть сажи, например, ацетиленовая, у которой имеется семь и более плоских слоев атомов углерода [15]. Плоские графеновые слои в сажевой частице смещены один относительно другого, что еще больше увеличивает неупорядоченность структуры сажевой частицы. Сажевая частица по степени упорядоченности строения занимает промежуточное место между аморфным углеродом и кристаллическим графитом. При рентгенографическом исследовании различные сажи дают типичное для аморфных и поликристаллических веществ непрерывное по углу рассеяние рентгеновских лучей с немногочисленными диффузными максимумами, соответствующими положению дифракционных линий решетки графита, причем рефлексy типа (hkl) отсутствуют [18].

Уменьшение величины плотности частиц, возможно, происходит в соответствии с уравнением Смолуховского [21]:

$$\frac{d[n]}{dt} = -k_{\text{теор}}(d)[n]^2, \quad (1)$$

где константа скорости $k_{\text{теор}}$ зависит от диаметра (d) частицы или среднего объема \bar{V} частицы. Было выявлено, что для сферических частиц $G \sim 2$ (фактор, который учитывает силы дисперсии внутри частицы), а для автомодельного распределения частиц по размерам $\alpha = 6.55$ (множитель, учитывающий полидисперсный характер рассматриваемой системы). Для постоянной величины объемной доли сажи f_v (когда только коагуляция обеспечивает рост частиц) средний объем частицы $\bar{V} = f_v / [n]$ определяется соотношением:

$$\frac{d\bar{V}}{dt} = \frac{6}{5} k_{\text{теор}} f_v \cdot \bar{V}^{1/6}. \quad (2)$$

В работе [21] результаты исследования пиролиза ароматических углеводородов в ударной трубе представлены нормальной прямой линией, в зависимости $\bar{V}^{-5/6}$ от t . Их экспериментальные значения k соответствуют теоретическим значениям $k_{\text{теор}}$, что косвенно подтверждает теоретические исследования. Также было показано, что распределение размера частиц в этих пиролизуемых газах движется к самосохраняющейся форме. Самосохраняющееся распределение размера (ССРР) – это сохранение размера частиц с течением времени в коагуляционной системе. В большинстве случаев это обеспечивает значительное упрощение описания динамики чистых коагулирующих аэрозолей; однако, маловероятно использование простых форм при конденсации синхронных поверхностей, резко повышающих f_v .

Для длительных реакций количество частиц не зависит от начального количества $[n_0]$ и понижается в соответствии с уравнением

$$[n] \cong \left(k_{\text{теор}} f_v^{1/6} t \right)^{-6/5}, \quad (3)$$

которое показывает, скорее, слабую зависимость от f_v , т.е. количество частиц зависит от загружаемой сажи. Так как $k_{\text{теор}}$ является слабой функцией температуры, $[n]$ в данное время не должно зависеть от температуры газа. Кривая плотности количества частиц в этиленовом пламени содержит различное количество сажи, а в бензоловом пламени едва различимо, что соответствует уравнению Смолуховского.

В ранних исследованиях ацетиленовых пламен при низких давлениях [22] было выявлено, что значительная доля наблюдаемого роста элементарных сажевых частиц происходит за счет коагуляции, где частицы соединяются друг с другом, в результате чего уменьшается их общая численная концентрация и увеличивается средний размер.

Данные расчеты и расчеты Грэхема [23] установили, что коагуляция является характеристикой самой сажи и не зависит от природы происхождения молекул и от способа их генерирования.

Качественные и количественные результаты, которые представлены в работе [24], подтверждают аргументы автора [25], что химии топливного пиролиза и структуры топлива играют важную роль в сажеобразующих диффузионных пламенах. Идентичный химический характер сажи, образованной из диффузионных или смешанных контролируемых систем, показывает, что она общая в химических механизмах для сажеобразования. Топливный независимый общий механизм видоизменен только из-за очередного маршрута к интермедиатам. На это просто влияли температура системы сгорания и общий характер начального топлива. Эта идея подразумевает, что относительное расположение одного топлива к саже сравнивается с другим и, возможно, возникает первоначально из разницы в начальной скорости образования первых и вторых кольцевых структур и что механизм, который контролирует рост больших конденсированных ароматических колец, сажевого ядра, роста сажи и т.д., остается не только неизменившимся, но и рост шагов больших ароматических структур, ведущий к нуклеации сажи, является более прочным, чем образование начальных колец. Так, образование начальных

колец контролирует скорость зарождающегося сажеобразования. Концентрация сажеобразующих частиц определяет объем фракции сажи или полное количество образованной сажи. В поддержку общего спора, что начальное образование кольца является для сажи контрольным шагом новых результатов в соответствии с тенденцией сажеобразования некоторых топлив, измеренным времяпролетным масс-спектрометром, соединенным с ударной трубой [26] и химически образующихся в сокольцевом нормальном состоянии в диффузионных пламенах [27]. В этих случаях присутствие аллина было установлено кинетическим путем, а образование бензола прямо через С [28] позволяет привести в соответствие склонность топлива к сажеобразованию.

В работах [29, 30] были предложены основные принципы молекулярного роста сажи и механизмов сажеобразования, касающиеся ионов, роста ароматического кольца, полиацетиленовых цепей, реакций Диелза-Алдера и нейтральных радикалов. Анализ экспериментальных результатов показал, что механизмы сажеобразования с применением различных топлив и варьированием конфигурации пламен могут быть объяснены обобщенным механизмом, основанным на росте предшественников сажи через систему, зависящую от нейтральных радикалов.

Влияние электрического поля на процессы, которые происходят в объеме пламени, является важным аспектом в изучении процессов сажеобразования. Известно, что процесс горения сопровождается появлением в пламени положительно и отрицательно заряженных частиц, ионов, радикалов, а также свободных электронов. Еще в ранних исследованиях было установлено, что в пламени преобладают положительно заряженные частицы, а образующаяся сажа приобретает преимущественно положительный заряд. К настоящему времени экспериментально установлено, что в пламени образуются в достаточных количествах и отрицательно заряженные частицы [31-33]. Кроме того, в определенном интервале времени происходит чередование изменения заряда частиц сажи. В результате большей подвижности и более высокого коэффи-

циента прилипания электронов, на начальной стадии процесса горения, в высокотемпературной области пламени образующиеся частицы сажи заряжаются отрицательно. С течением некоторого времени распределение положительно и отрицательно заряженных частиц становится более симметричным. Вследствие взаимодействия частиц сажи с ионами (электронами) суммарная концентрация положительных ионов увеличивается по сравнению с отрицательными.

Известно, что даже очень слабое внешнее электрическое поле оказывает влияние на процессы, которые происходят в пламени. При наложении электрического поля на пламя значительно сдвигаются общие процессы сажеобразования, изменяются структура и форма пламени, повышается температура пламени, увеличивается плотность заряженных частиц, и, в конечном итоге, все это оказывает воздействие на процесс зарождения частиц сажи, на их рост, на выход определенных продуктов горения, их структурные характеристики и состав [34].

Выявлено, что при наложении электрического поля размеры частиц сажи и массовый выход уменьшаются, а распределение размеров сажевых частиц становится более однородными. Если расположить положительный электрод в начале фронта пламени, а отрицательный электрод в верхней части пламени, то образующиеся частицы сажи под влиянием термоэлектронной эмиссии заряжаются положительно и ускоряются внешним электрическим полем. Частицы сажи вследствие быстрого прохождения зоны горения не успевают вырасти до размеров, характерных для процесса без наложения поля, чем и объясняется уменьшение массы и размеров сажевых частиц [35].

При этом, из детального анализа размеров частиц, проведенного на основе электронных микрофотографий, было выявлено, что размеры сажевых частиц с диаметром 50 нм, которые были получены в опытах без наложения электрического поля, уменьшились до 10 нм в диаметре при приложении электрического поля в несколько киловольт [36].

Влияние электрического поля на процесс горения при атмосферном давлении многие авторы исследовали с позиции влияния на выход и структуру частиц сажи [37-40]. Было

выявлено, что при наложении постоянного электрического поля на диффузионное ацетиленовое пламя выход частиц сажи уменьшается: при напряженности 200 кВ/м снижается на 90% при отрицательной полярности и снижается на 70% при положительной полярности [41]. Отсюда следует, что уменьшение массового выхода сажи под влиянием электрического поля обусловлено окислением сажевых частиц за счет образующихся свободных атомов О и О₃. С увеличением прикладываемого напряжения и изменением полярности форма пламени существенно менялась. При отрицательной полярности температура на конце пламени была выше примерно на 773 К, чем без наложения электрического поля, и составляла 2073 К, чего не наблюдалось при положительной полярности.

Так как все частицы приобретают заряд на самых ранних стадиях процесса, масса и размер сажевой частицы будут зависеть от времени пребывания в зоне горения, которое изменяется с наложением электрического поля [36]. В работах [42, 43] исследовалось влияние приложенного электрического поля в реакционную зону пламени на образование зародышей сажевых частиц, их рост в зоне окисления и осаждение. Кроме того, скорость образования сажевых частиц зависит от полярности и от величины ионного потока через зону окисления. Было установлено, что при большом потоке положительных ионов, пересекающих зону окисления, массы осажденных частиц увеличиваются при одновременном уменьшении размеров частиц, что свидетельствует об увеличении количества образующихся частиц. По сравнению со случаем отсутствия поля, при более высоких напряженностях скорость образования частиц увеличивалась в восемь раз.

Проводилось исследование воздействия переменного тока на диффузионное пропан-воздушное пламя в коаксиальном потоке [39]. При наложении электрического поля переменного тока окисление сажевых частиц усиливалось, что доказывает влияние электрического поля на образование и рост сажевых частиц.

Фуллерены были открыты в 1985 году и получены в макроскопических количествах в 1990 году, в обоих случаях методом испарения графита дуговым разрядом. Ионы фулле-

ренов C_{60} и C_{70} были обнаружены в сажевых углеродных пламенах в 1987 и 1991 годах, а также извлечены в макроскопических количествах из пламени. Самое большое наблюдаемое содержание фуллеренов в саже составляет 20%. Наивысшая скорость – 38 см/с образования фуллеренов наблюдалась при давлении 69 Торр, при соотношении $C/O=0.989$ и разбавлении 25% гелия. В зависимости от способа испарения графита в пламенах отношение образующихся фуллеренов отношение C_{70}/C_{60} изменяется в пределах $[0,26...8,8]$ (при испарении графита в пределах $[0,02...0,18]$).

Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сферы или сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов. Интерес к исследованиям фуллеренов обусловлен разнообразием новых физико-химических явлений, которые происходят при участии фуллеренов, и перспективами применения нового класса материалов, создаваемых на их основе. В настоящее время исследования и разработки в области фуллеренов являются одним из приоритетных направлений мировой науки и технологии. В связи с этим создание эффективного управляемого синтеза фуллеренов является актуальной задачей. Таким образом, эта задача тесно связана с исследованием механизма образования фуллеренов.

Установлено, что образование фуллеренов конкурирует с процессом сажеобразования и тесно связано с механизмом образования полициклических ароматических углеводородов (ПЦАУ) [10, 44-51]. Многочисленные исследования в предварительно премешанных бензол/кислородных пламенах показали, что наличие концентрационных профилей полициклических ароматических углеводородов с молекулярным весом свыше 300 а.е.м., способствует интенсивному формированию фуллеренов [45].

В работах [50, 52-59] существуют разные подходы для объяснения механизма образования ПЦАУ и фуллеренов с наличием больших количеств экспериментальных данных, позволяющих проводить тестирование кинетических моделей формирования высших ПЦАУ и фуллеренов при горении алифатических и ароматических углеводородов. Процесс образования

ПЦАУ, фуллеренов, сажи и др. в режиме горения является быстропротекающей реакцией, в которой за очень короткий промежуток времени образуется твердая фаза. В настоящее время имеется существенный прогресс в понимании механизмов образования фуллеренов на основе различных кинетических моделей [60].

При горении углеводородных топлив образование и дальнейшее преобразование ПЦАУ вплоть до фуллеренов и частиц сажи является сложным многостадийным процессом, который тесно связан с общим кинетическим механизмом горения. С точки зрения образования ПЦАУ, ацетилен, образующийся при высокотемпературном окислении любых углеводородных топлив, является наиболее важным промежуточным продуктом горения. Процесс образования ацетилена и его участие в реакциях горения зависит от используемого топлива и от детализации кинетических моделей, т.к. в предлагаемых кинетических моделях процессов горения учитываются отличающиеся по количеству элементарные реакции, которые отвечают за процессы горения. При применении углеводородных топлив, содержащих ароматические кольца (к примеру, бензол, толуол и др.), участие молекул или промежуточных продуктов горения ацетилена, в реакциях формирования первого ароматического кольца и малых ароматических молекул в бензол/кислородном пламени учитывать не обязательно [61].

После формирования первого ароматического кольца дальнейший рост ПЦАУ связан со взаимодействием ароматических радикалов с молекулами ацетилена. Процесс реализуется НАСА-механизмом (H-abstraction-C₂H₂-addition) [62-65], который является упрощением кинетического механизма роста ароматической структуры ПЦАУ молекул, а также более точно представляет путь формирования ароматических колец: отрыв атома Н при взаимодействии ароматической молекулы А_n с атомами водорода и дальнейшее присоединение С₂Н₂ к образующемуся ароматическому радикалу R_n. При взаимодействии ароматических молекул и радикалов с атомами О и молекулами О₂ происходит их разрушение [68].

Пятичленные кольца являются основными составляющими элементами многих молекул ПЦАУ (к примеру, кораннулена $C_{20}H_{10}$ и др.) [53]. В настоящее время известно, что фуллерены наряду с гексагональными ячейками содержат 12 пентагональных ячеек. Отсюда делается вывод, что содержание ПЦАУ с пятичленными кольцами, очень важно для формирования фуллереновой структуры, так как присутствие пятичленного кольца создает кривизну, необходимую для закрытия фуллеренов [51, 52]. По кинетической модели Рихтера, плоские ПЦАУ будут продолжать расти до сажевых частиц, а искривленные ПЦАУ по мере роста образуют закрытый фуллерен.

1.3 Методы синтеза фуллеренов в пламени

В пламенах, когда превышаете стехиометрическое содержание углерода, процесс горения сопровождается образованием сажи. При определенных условиях в таких пламенах могут образовываться различные фуллерены и другие наноструктуры.

Производство фуллеренов в больших количествах с низкой себестоимостью имеет как промышленное, так и коммерческое значение. И на сегодняшний день, создание более экономичного способа получения фуллеренов с большим выходом является актуальной задачей. Одним из наиболее перспективных способов в этом направлении является синтез фуллеренов в процессе горения углеводородов. Преимущество данного метода – это возможность контроля различных технологических параметров (давление, температура, соотношение «топливо – окислитель», скорость подачи топлива и др.).

В работе [66] были проведены обширные исследования свойств различных пламен для определения условий формирования и оптимальных режимов образования тех или иных видов наноматериалов. Исследования показали, что наиболее приемлемым для синтеза фуллеренов является предварительно перемешанное ламинарное гомогенное пламя.

Во многих работах приведены результаты исследования различных пламен [67-72]. Определено, что для образования

фуллеренов в пламенах наиболее эффективными компонентами горючей смеси являются ароматические углеводороды и кислород. Установлено, что существенное влияние на процесс образования фуллереновых структур оказывает влияние добавления инертного газа.

В 1991 году в патенте [70] сотрудников Массачусетского института технологии (МИТ) (Howard J.B. и McKinnon J.T.) приведены условия экспериментов и их результаты по образованию фуллеренов в гомогенном пламени. Наибольший выход фуллеренов (0,24% от массы углерода топлива) получили авторы данной работы в бензол-кислородном пламени при давлении 20 Торр, соотношении $C/O=0,995$, с добавлением 10% аргона, скорости потока горючей смеси 49,1 см/с, температуре пламени 1800 К. При этом соотношение C_{70} / C_{60} было равно 0,86. Данный способ получения фуллеренов, как видно, обеспечивает небольшой процент конверсии исходного сырья в фуллерены, однако, диапазон изменения отношения C_{70} / C_{60} имеет очень большое значение (0,02 ÷ 0,18) по сравнению с дуговыми методами. Отмечается, что увеличение температуры и отношения C/O , а также уменьшение давления способствуют увеличению выхода $C_{60} + C_{70}$, поэтому, надо полагать, что приведенные результаты не являются оптимальными для выхода фуллеренов, при этом зависимость не является монотонной.

В работах [46, 48] приведено полное и детальное исследование образования фуллеренов при горении смеси бензол-кислород-аргон (гелий или азот). В качестве топлива использовался также ацетилен. Параметры пламени изменялись в следующих диапазонах: давление в камере – 12-100 Торр; атомарное отношение $C/O = 0,717-1,082$; молярный процент $Ag (He, N_2)$ – 0-50%; скорость газа над горелкой 14,6-75,4 см/с. Продукты сгорания содержали сажу, полициклические ароматические углеводороды (ПЦАУ) и фуллерены. В указанных диапазонах параметров были измерены зависимости содержания фуллеренов в саже от C/O , скорости газа, давления в камере, вида и концентрации газа-разбавителя. Были установлены основные отличия образования фуллеренов в пламени от

способа испарения графита в дуге [46, 48]: в пламени молярное отношение C_{70}/C_{60} в саже больше и им можно варьировать, изменяя параметры режима; в пламени образуются метастабильные изомеры C_{60} и C_{70} , окисленные фуллерены $C_{60}O$ и $C_{70}O$, гидрогенизированные фуллерены $C_{60}H_2$, $C_{60}H_4$, $C_{70}H_2$, $[C_{60}(CH_2)(H_2)]$ или $[C_{60}(H)(CH_3)]$ и др.; в области генерации фуллеренов присутствует кислород и водород. Было установлено, что в зависимости от режимов горения процент выхода фуллеренов от образующейся сажи изменяется в диапазоне значений 0,0026-20%. Наивысшая скорость производства фуллеренов ($C_{60} + C_{70}$) составила 0,45 г/час в режиме: давление – 69 Торр, $C/O = 0,989$, скорость – 38 см/с, – гелия 25%. При этом масса фуллеренов составляла 12,2% от массы сажи. Самое большое содержание фуллеренов в саже (20%) наблюдалось в режиме: давление – 37,5 Торр, $C/O = 0,959$, скорость – 40 см/с, 25% гелия [46, 48].

Фуллерены C_{60} и C_{70} впервые были обнаружены в 1985 году в масс-спектрах продуктов, полученных в результате лазерного испарения графита [73]. В 1990 году для получения фуллеренов был применен простой метод по получению больших (объемных) количеств сажи, содержащей фуллерены путем распыления графита в инертной среде гелия при низком давлении в плазме электрической дуги [74]. Для разделения фуллеренов от сажи были использованы методы экстракции и сублимации. В последующем дуговой метод был усовершенствован с целью повышения выхода фуллеренов [75].

В настоящее время преимущественным способом промышленного получения фуллеренов является *дуговой способ испарения графита*, дающий 10-15% выхода фуллеренов из 30-40% образующейся сажи [76-78]. Фактически на образование фуллеренов идет примерно 3-4% испаряющегося углеродного материала, что, с учетом расходов на очистку, приводит к сильному удорожанию фуллеренов. Оптимизация дугового способа производства заключается в достижении определенного соотношения между концентрацией углерода, температурой газа и скоростью потока, вытекающего из межэлектродного промежутка. Однако в дуге получить такое оптимальное

соотношение практически невозможно, так как при изменении тока дуги меняется все три параметра одновременно. Таким образом, стандартный дуговой способ производства фуллеренов, по мнению ряда исследователей, исчерпал, по-видимому, все возможности повышения эффективности.

К достоинствам метода получения фуллеренов *пиролизом ацетилена* следует отнести непрерывность производства (в отличие от дуговых методов), отсутствие ультрафиолетовой радиации и кислорода, отрицательно влияющих на процесс образования фуллеренов. Метод пиролиза ацетилена основан на реакции разложения ацетилена, во время которой образуется сажа, содержащая фуллерены и водород: $30\text{C}_2\text{H}_2 = \text{C}_{60} + \text{H}_2$ [79, 80]. Аргон-ацетиленовая смесь подается вертикально вниз через графитовый теплообменник, помещенный в кварцевую трубу с индуктивным нагревом. Температура нагрева зоны пиролиза изменяется от 1500 до 2500 К. Газовая смесь быстро нагревается, происходит реакция разложения и продукты реакции переносятся аргонном вниз, где они попадают в охлажденный толуол и растворяются в нем. Далее раствор фуллеренов в толуоле отфильтровывают. Наибольший выход фуллеренов ~ 2% был получен при 1500 К. Низкий выход фуллеренов не позволяет использовать данный метод в промышленных масштабах.

В настоящее время для производства фуллеренов, наряду с дуговым способом, применяется *метод получения фуллеренов в пламени* при сгорании углеводородов. Получение фуллеренов в пламени является наиболее перспективным методом для решения проблемы масштабного производства. Отличительной его особенностью является непрерывность, экономичность и технологичность по сравнению с электродуговым способом испарения графита. Кроме того, управляя процессами, происходящими в объеме пламени, можно достичь наиболее высокого выхода различных фуллеренов и возможности менять их соотношение в получаемой фуллеренсодержащей саже [81]. Так как этот метод похож на тот, что используется для получения технической сажи на производстве, то предполагается, что это метод будет более продуктивным для получения фуллеренов, чем электродуговой процесс.

В работах [48, 82] показано, что по сравнению с толуолом и другими углеводородными топливами, применение бензола в качестве топлива дает наибольший выход фуллеренов. Установлено, что добавление разбавляющего негорючего газа, например, гелия или аргона, благотворно влияет на формирование фуллеренов. Было определено, что осуществление процесса синтеза фуллеренов в пределах соотношений $C/O=0,95-1,1$, при давлении 40 Торр и при добавлении аргона в размере 10% от объема подаваемой бензол-кислородной смеси дает наибольший выход фуллеренов [81].

В работе [52] проводили исследования с применением зондового отбора образцов продуктов горения с различных областей пламени. Выявлено, что, в основном, фуллерены образуются в центральной области пламени, где температура значительно выше, чем на краю. В центральной области пламени сажевые частицы не образуются, однако их значительный рост наблюдается на краю пламени. В работе [52] показано, что если нагревать периферийную зону пламени каким-нибудь внешним источником, например лазерным лучом, который не просто сжигает сажу, а создает такие же условия, как и в центральной области пламени, то концентрация фуллеренов возрастает. Установлено, что в реакционной зоне существенное влияние на выход фуллеренов оказывает плотность электронов и ионизационная неустойчивость.

Выявлено, что при традиционном способе организации горения трудно рассчитывать на значительное увеличение эффективности формирования фуллеренов в пламенах [76, 78]. Учитывая вышеизложенное, для эффективного повышения выхода фуллеренов в пламенах необходимо использовать комбинированные методы, сочетающие горение с дополнительным воздействием источников энергии (высокочастотное электрическое поле, газовый разряд, электромагнитное поле и т.д.).

Как известно, фуллерены образуются только в определенных пламенах и при строго определенных условиях горения: при низком давлении в пламени C_2H_2/O_2 [52, 83], либо C_6H_6/O_2 [47, 69, 84] и при атмосферном давлении в противоточном диффузионном пламени. Поэтому необходимой задачей в

настоящее время является создание эффективного управляемого синтеза фуллеренов в процессе горения углеводородов.

Исследования *получения фуллеренов при атмосферном давлении* в противоточном пламени проводились при горении обогащенной метан-кислородной смеси без добавления и с добавлением ацетилена с использованием азота при соотношениях [85, 86]: 100% CH₄, 50% O₂ + 50% N₂; 96% CH₄ + 4% C₂H₂, 50% O₂ + 50% N₂. Скорость потока менялась в пределах 20-60 м/с, а максимальная адиабатическая температура в пламени достигала 2700 К. Отбор образцов продуктов горения проводился непосредственно из пламени. Было установлено, что добавление ацетилена и снижение скорости потока увеличивает выход фуллеренов, а пик образования фуллеренов наблюдается выше зоны стагнации при адиабатической температуре 1800 К. Максимальный выход фуллеренов составил 1-1,5% от образующейся сажи. Исследование противоточного диффузионного пламени показало, что фуллерены могут образовываться и при атмосферном давлении. Однако применение данного способа, в связи с низким выходом фуллеренов, не позволяет его использовать для промышленного производства.

Процесс горения обогащенного углеводородного топлива в кислородной среде с добавлением инертного газа (гелий или аргон) при низком давлении является более перспективным методом получения фуллеренов в пламени. Этот метод получил развитие, когда впервые в предварительно перемешанных сажеобразующих пламенах низкого давления были обнаружены положительные и отрицательные ионы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ [51, 87-90]. С целью оптимизации процесса и повышения выхода фуллеренов это послужило толчком для интенсивного исследования пламен.

Что касается плазменного метода получения фуллеренов в электрической дуге, то для него было установлено экспериментально [91] и теоретически [92] положительное влияние электронной плотности на эффективность образования фуллеренов в плазме. Установлено, что зависимость скорости образования C₆₀ от температуры и электронной концентрации связана с зависимостью от этих параметров сечения

столкновений углеродных кластеров. Экспериментально также было обнаружено, что эффективно фуллерены образуются при наличии в плазме ионизационной самопроизвольной или вынужденной неустойчивости, сопровождающейся изменением концентрации электронов, например, в пределах 10^{10} - 10^{11} см⁻³.

Хотя условия образования фуллеренов в пламени отличаются от условий их формирования в электрической дуге, но у них есть общее начало – это наличие ионизованных исходных продуктов. Основными параметрами, с помощью которых можно изменять условия горения в целом, являются температура и концентрация электронов. Эти параметры оказывают влияние на заряды промежуточных продуктов горения, а значит и на сечение их столкновений друг с другом. Меняя концентрацию электронов и температуру пламени, можно создавать условия, оптимальные для синтеза фуллеренов. Этого явления можно достичь, воздействуя на пламя электрическим газовым разрядом, который способен как повышать температуру пламени, так и изменять степень его ионизации. Сейчас можно считать бесспорным, что воздействие электрического поля на горение вызывает многочисленные эффекты, которые можно использовать в технологических процессах. Приведем несколько факторов, которые возникают под действием электрического разряда и могут иметь положительное влияние на образование фуллеренов в пламени. Установлено [52, 93], что наиболее важными малыми радикалами в богатых углеводородных пламенах являются Н, ОН, О и СН₃. Одновременно под действием электрического разряда происходит интенсивная наработка в пламени радикалов О, Н, ОН, активно участвующих в процессах разветвления цепных реакций [94]. При этом радикал ОН является самым важным окислителем в пламенах. Если учесть, что концентрация ОН резко падает за пределами зоны окисления богатых пламен, то его наработка электрическим разрядом за зоной окисления как раз увеличит скорость окисления ПЦАУ в начале зоны желтого свечения и на краю пламени, что замедлит процесс сажеобразования и создаст условия для преимущественного формирования фуллеренов, а

не сажи. Известно [95, 96], что плазма, образованная пламенем, обладает хорошей проводимостью и стремится экранировать внешнее электрическое воздействие, поэтому в большей степени действие электрического разряда будет проявляться на периферийной части пламени, что наиболее предпочтительно с точки зрения увеличения выхода фуллеренов на краю пламени [51]. На процесс формирования фуллеренов оказывает влияние и временной фактор. Поскольку синтез фуллеренов происходит в среде отрицательно заряженных ионов – аромеров, то отрицательный потенциал, приложенный сверху пламени, будет препятствовать быстрому перемещению аромеров из зоны формирования фуллеренов и увеличит время их эффективного взаимодействия. Одновременно будет происходить ускорение перемещения положительно заряженных ионов ПЦАУ, являющихся предшественниками аромеров, что будет способствовать более интенсивному образованию аромеров за счет ускорения коагуляционных процессов и ион-молекулярного взаимодействия.

1.4 Влияние внешнего локального воздействия на процессы образования продуктов горения

Пламя является универсальным реактором синтеза наноструктурных материалов. При горении различных углеводородов можно синтезировать широкий класс наноразмерных частиц (нанотрубки, углеродные «луковицы», фуллерены и их производные). При этом одним из методов управления процессом горения является метод ввода дополнительной энергии в объем пламени.

Исследование влияния внешнего энергетического воздействия на пламя интересно как с точки зрения практического применения получаемых эффектов, так и с целью объяснения механизмов образования продуктов горения. Как известно, пламя представляет собой некоторую систему с распределенным пространственным зарядом, и, влияя электрическим полем, можно наблюдать изменение формы пламени: в поперечном электрическом поле пламя отклоняется от анода

катоду, а в продольном воздействии это приводит к уменьшению или к увеличению высоты пламени.

Наличие в пламени заряженных частиц позволяет влиять на процессы, происходящие в пламени при наложении электрического поля. Специфика электрических явлений и характер структуры фронта пламени при горении таковы, что даже слабое внешнее электрическое поле уже оказывает воздействие на все процессы, происходящие в пламени [93, 96]. Поведение пламени зависит от многих факторов: направления приложенного электрического поля – вдоль или перпендикулярно пламени, от вида электрического поля – постоянное или переменное, от расположения отрицательного электрода – сверху пламени или со стороны холодной смеси, а также от величины приложенного напряжения, силы тока и давления среды. В зависимости от значений этих параметров может наблюдаться переход от воздействия на пламя электростатического поля к электрическому разряду. При этом механизм влияния на пламя электрического разряда будет зависеть от вида и мощности разряда и качественно отличаться от воздействия электростатического поля. В зависимости от напряжения, силы тока и давления среды электрические разряды подразделяются на темный (таунсендовский), коронный, искровой, тлеющий и дуговой.

При наложении внешнего электрического поля на пламя наблюдаются следующие эффекты, воздействующие на процессы, происходящие в пламени [36, 97]:

– «газодинамический эффект (ионный ветер)» – движение положительных ионов и увлеченных ими нейтральных частиц к отрицательному электроду – катоду, а отрицательных ионов и электронов к аноду. В результате движения заряженных частиц возникают массовые силы, меняющие газодинамику процесса горения. Поскольку концентрации заряженных частиц в пламени могут в миллионы раз превышать значения, соответствующие термодинамическому равновесию при температуре горения, массовые силы при разделении зарядов оказываются значительными по своей величине, что проявляется в изменении формы и размера пламени, поверхности и скорости горения;

– «тепловой» механизм, когда энергия электрического поля превращается в тепловую в объеме пламени и в приграничных областях вблизи поверхности горения и в, соответствии с законом Аррениуса, увеличивается скорость химических реакций;

– «кинетический» механизм, при котором происходит прямое воздействие электрического поля на кинетику химических реакций вследствие поляризации и активации реагирующих частиц, осуществляемой посредством соударений с электронами, которые в электрическом поле приобретают некоторую дополнительную энергию по сравнению с состоянием без наличия поля.

Распределение напряженности электрического поля в межэлектродном пространстве неравномерно. Кроме того, наибольшее понижение потенциала происходит в области с преобладанием положительного заряда в силу их малоподвижности по сравнению со свободными электронами. Фронт пламени характеризуется незначительным электрическим сопротивлением, и падение напряжения на нем не велико [98, 99]. К неравенству электрических сил, которые действуют со стороны анода и катода, приводит асимметрия электрического поля: в области положительных зарядов электрические силы, действующие в сторону катода, преобладают.

В работе [100-102] проанализированы эффекты, воздействующие на процессы, которые происходят в пламени при наложении газового разряда, и проведена оценка степени влияния вида и параметров разряда. Приведено объяснение экспериментальных фактов повышенного выхода фуллеренов от вида и места приложения катода на пламя при различных газовых разрядах. Экспериментально показано наличие ионизационной неустойчивости, возникающей в плазме пламени при воздействии тлеющего разряда, что подтверждает существующую гипотезу об электронной плотности плазмы пламени – как одного из основных параметров, влияющего на образование молекулы фуллерена.

При воздействии электрического поля на ионизированный газовый объем заряженные частицы, которые находились в хаотическом движении, подвергаясь воздействию поля,

приобретают упорядоченное ускоренное движение. Заряженная частица ускоряется полем только на длине свободного пробега, определяемого как расстояние между столкновениями. Дополнительная средняя скорость направленного движения заряженной частицы, которую она приобретает за время τ в направлении действующей силы электрического поля, определяется выражением [97, 103]:

$$\omega_E = \frac{qE}{m} \tau, \quad (4)$$

где E – напряженность электрического поля, В/м; τ – среднее время свободного пробега, с; m – масса частицы, кг; q – заряд частицы, Кл.

Таким образом, под воздействием электрического поля заряженные частицы получают дополнительную кинетическую энергию, которая оказывает сильное влияние на химические процессы, протекающие в объеме пламени.

Влияние приложенного электрического поля как организующего фактора на процесс образования ПЦАУ, аромеров с переходом в фуллерены может быть связано еще со следующими причинами. Во-первых, приложенное электрическое поле индуцирует у образующихся молекул дипольный момент. Благодаря этому близлежащие молекулы или ассоциаты с одинаково ориентированными по полю дипольными моментами притягиваются друг к другу за счет диполь-дипольного взаимодействия и вследствие этого могут выстраиваться по силовым линиям электрического поля в структуры, способствующие образованию ПЦАУ, аромеров и фуллеренов. И, во-вторых, в неоднородном электрическом поле, которое имело место в экспериментах, на диполь действует сила $F = p_e \Delta E / \Delta l$ (здесь p_e – дипольный момент молекулы или ассоциата, а $\Delta E / \Delta l$ – градиент электрического поля). Под действием этой силы диполь вытягивается в область более сильного поля, притягиваясь к заряженному телу, т. е. возникает электрофорез частиц с наведенным дипольным моментом, что способствует их более эффективному взаимодействию.

Ранее проведенные эксперименты показали положительный эффект действия электрического разряда на синтез фуллеренов, повышающий процентный выход C_{60} до 10-15%, зависит от массы образующейся сажи [102]. С физической точки зрения, не вдаваясь подробно в механизмы химического взаимодействия промежуточных составляющих процесса горения, можно перечислить изменения в пламени под действием электрического разряда, положительно влияющие на синтез фуллеренов [51, 91]: значительно возрастает степень ионизации; повышается температура пламени на периферии и в объеме; возрастают относительные скорости движения заряженных частиц, повышающих количество активных соударений; возникает ионизационная неустойчивость и повышается электронная плотность. Перечисленные факторы влияют на химический процесс горения и на механизмы образования продуктов в пламени.

Одна из главных сложностей при построении механизмов химических реакций, протекающих в пламенах, состоит в том, что в процессе горения образуются короткоживущие, но способные к дальнейшим превращениям высокоактивные промежуточные частицы – атомы, ионы, радикалы. Трудность состоит в том, что с точностью описать все химические процессы, протекающие с участием промежуточных частиц, невозможно, но, тем не менее, все же конечные продукты появляются не мгновенно, а через последовательность реакций. Поэтому, оказывая внешнее воздействие на определенные области пламени (электрическое поле, тепловое воздействие, ввод органических соединений), можно инициировать химические процессы в нужном направлении и, связав параметры внешнего источника с полученными результатами, предположить вероятные механизмы образования конечных продуктов сгорания.

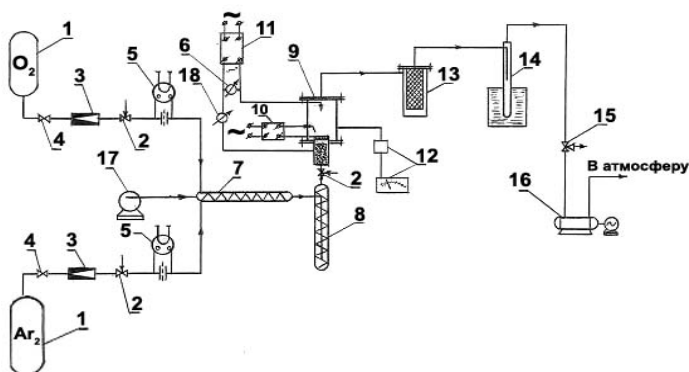
Исследования влияния внешнего воздействия на образование продуктов горения в богатых топливом углеводородных пламенах проводили на установке, схематическое изображение которой приведена на рисунке 5 [102].

На установке можно исследовать процессы образования продуктов горения как газообразных, так и жидких

углеводородных топлив. На основное фуллеренообразующее бензол-кислородное пламя можно влиять внешним ацетилен-кислородным пламенем.

Контроль расходов компонентов подаваемой горючей смеси производился реометрами. Камера сгорания изготовлена из кварцевого стекла.

Горелка ацетилен-кислородного пламени представляет собой кольцевую трубу диаметром 0,4 см, которая по периметру имеет отверстия с общей площадью выхода ацетилен-кислородной смеси $S = 0,6 \text{ см}^2$. На выходе скорость выхода ацетилен-кислородной смеси $V = 18 - 20 \text{ см/с}$.



1 – ресивер, 2 – кран-дозатор игольчатый, 3 – редуктор, 4 – кран, 5 – капиллярный расходомер, 6 – киловольтметр С-50, 10 – электрозапальник высоковольтный переменного тока, 11 – высоковольтный источник постоянного тока, 7 – испаритель-смеситель, 8 – буферная емкость, 9 – камера горения топлива, 12 – вакуумметр ВДГ-1, 13 – сажесборник, 14 – криогенная ловушка, 15 – кран трехходовой, 16 – насос вакуумный ВН-2МГ, 17 – дозатор электромеханический типа жидкостного шприца, 18 – микроамперметр М95.

Рис. 5 – Схема экспериментальной установки

Основной частью установки для синтеза фуллеренсодержащей сажи при комбинированном горении является реактор (на рисунке 5(9)), изготовленный из кварцевого стекла.

Кислород и аргон подаются из баллонов. Бензол в количестве 0,5 мл/мин подавался из специальной системы в

подогреваемый стеклянный сосуд, который через тройник подключался к линии подачи кислорода и аргона. Бензол, испарившись, перемешивается с кислородом и аргоном, образовавшаяся горючая смесь поступает в реактор. Дополнительное перемешивание горючей смеси происходит в камере с шариками из инертного вещества, которое находится в нижней части горелки. Применение такой системы позволяет создать равномерную подачу горючей смеси для стабильного горения пламени. Матрица изготовлена из стального круга, в котором просверлены отверстия диаметром 0,8 мм.

На верхней крышке реактора предусмотрена специальная система для измерения температуры пламени, а также возможность перемещения термопары по вертикали, по всей длине реактора для снятия температурного профиля пламени.

Для сбора образующейся сажи используется цилиндрический сажесборник. Рукав сажесборника для фильтрации сажи изготовлен из углеродной ткани. После эксперимента сажу собирали, взвешивали и готовили для дальнейших исследований.

Горючая смесь поджигалась искровой дугой, которая создавалась газосветным трансформатором марки ГТ-1020, электрод располагался на расстоянии 7-10 мм над матрицей горелки. Вакуум в системе создавался форвакуумным насосом. Наблюдения за изменением давления в системе осуществлялись при помощи деформационного вакуумметра ВДГ-1, который подключался непосредственно к горелке. Нужно давление в системе создавалось путем откачки вакуумным насосом и регулировкой с помощью крана дозаторам. Для предотвращения попадания воды в вакуумные насосы в системе перед насосами устанавливаются ловушки с жидким азотом. В целом, вся система герметична.

На различные области по высоте основного бензол-кислородного пламени оказывалось воздействие предварительно перемешанным ацетилен-кислородным пламенем. Параметры ацетилен-кислородного пламени – расход ацетилена – $Q_4 = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода – $Q_5 = 500 \text{ см}^3/\text{мин}$.

1.5 Влияние на температурный профиль бензол-кислородного пламени локального воздействия внешнего ацетилен-кислородного пламени

Были проведены исследования температурного профиля бензол-кислородного пламени при воздействии на него диффузионным ацетилен-кислородным пламенем. Воздействие проводили на разные зоны по высоте бензол-кислородного пламени. Для этой цели была изготовлена кольцевая горелка с возможностью ее перемещения по высоте бензол-кислород-аргонного пламени. Были отработаны режимы горения при подаче ацетилен-кислородной смеси в кольцевую горелку. Горелка обеспечивала устойчивое горение в расчетных диапазонах.

Для измерения температурного профиля по высоте центральной части пламени использовали хромель-алюмелевую термопару. Для исключения осаждения сажи на королек термопары на него надевали чехол из кварцевого стекла, что приводило к значительному занижению измеряемой температуры. В связи с поглощением тепла кварцевым чехлом на показания термопары вводили поправку в размере 150 К.

При перемещении термопары по высоте пламени возникала опасность нарушения герметичности вакуумированной камеры горения. Для исключения этого явления была разработана система электромеханической реверсивной подачи термопары, помещенной в шприц и соединенной с поршнем шприца. Ее перемещение осуществлялось совместно с поршнем шприца, который обеспечивал герметичность системы и позволял отслеживать точку измерения температуры по высоте пламени. Ось поршня представляла собой стержень с резьбой. Вращая с помощью реверсивного двигателя гайку, накрученную на стержень, перемещали термопару, помещенную в пламя, по вертикали на необходимую высоту. Фотография общего вида устройства для измерения температурного профиля по высоте пламени в вакуумированной среде приведена на рисунке 6.



Рис. 6 – Фотография устройства для измерения профиля температуры по высоте пламени

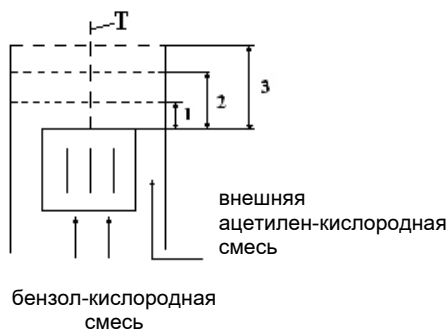
Эксперименты проводились при следующих условиях: соотношение бензола к кислороду $C/O = 1$, расход бензола $Q_1 = 138 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $Q_2 = 415 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход аргона $Q_3 = 55 \text{ см}^3/\text{мин}$ (10% по объему). Скорость выхода холодной бензол-кислородной смеси из стабилизатора равнялась $V = 16,9 \text{ см/с}$. Параметры ацетилен-кислородного диффузионного пламени: расход ацетилена $Q_4 = 200 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода $Q_5 = 500 \text{ см}^3/\text{мин}$. Расход ацетилена менялся в пределах от 30 до 50%

от объема бензол-кислородной смеси. Давление в системе $P = 40\text{--}60$ Торр.

Для исключения обратного хлопка смеси ацетилена с кислородом, расчетным путем была определена скорость выхода ацетилен-кислородной смеси из кольцевой горелки, перемещающейся по высоте бензол-кислородного пламени. Кольцевая горелка по периметру имеет отверстия с общей площадью выхода ацетилен-кислородной смеси $S = 0,6 \text{ см}^2$. Скорость выхода ацетилен-кислородной смеси равна $V = 19,4 \text{ см/с}$.

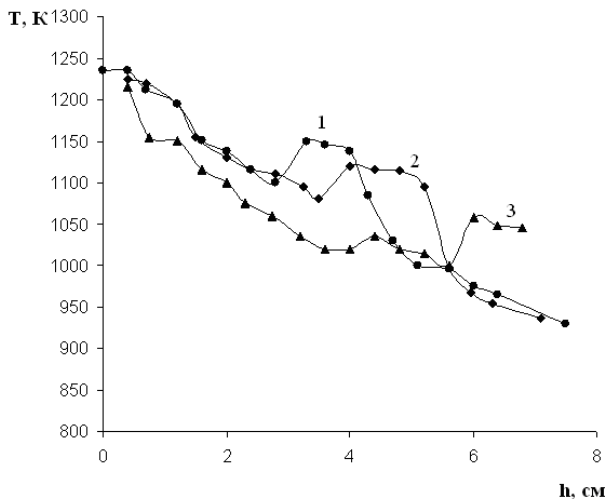
Воздействие на бензол-кислородное пламя внешним ацетилен-кислородным пламенем приводит к повышению его температуры. Установлено, что повышение температуры, в основном, происходит в верхней части пламени, находящейся выше кольцевой перемещающейся горелки. Было показано, что температура фуллеренообразующего пламени максимально повышается на 50°C . Были сняты профили температуры по высоте горелки при наложении внешнего ацетилен-кислородного пламени, обтекающего внутреннее бензол-кислородное пламя на расстояниях 2, 3, 5 см (рис.7 и 8).

Исследования показали, что воздействие по периферии бензол-кислородного пламени внешним ацетилен-кислородным пламенем приводит к повышению его температуры только в верхней части на 50°C и распространяется на расстоянии 1-1,5 см (рис.8), далее температура снижается.



1 – на расстоянии 2 см; 2 – на расстоянии 3 см; 3 – на расстоянии 5 см

Рис. 7 – Схема камеры горения



Профили температуры по оси горелки:
1 – на расстоянии 2 см; 2 – на расстоянии 3 см; 3 – на расстоянии 5 см

Рис. 8 – Температурный профиль бензол-кислородного пламени при воздействии на него ацетилен-кислородным пламенем

1.6 Влияние на массовый выход фуллеренов C_{60} локального воздействия внешнего ацетилен-кислородного пламени при горении бензол-кислородной смеси

Если фронт пламени интегрировано разделить на отдельные зоны, то в каждой отдельно взятой зоне за счет химических реакций происходит расщепление топлива на отдельные компоненты, образуются нейтральные или ионизованные атомы, частицы, радикалы, осколки молекул и т.д. При этом природа, концентрация и их соотношение относительно друг друга сильно зависят от вида применяемого топлива, от соотношения C/O в горючей смеси, давления и т.д. В основном из-за разницы градиента температуры, распределение и концентрация образующихся промежуточных частиц в объеме пламени будут разными. Общая последовательность химических превращений, которые приводят к образованию продуктов горения, происходит преимущественно снизу вверх по высоте пламени.

Формирование определенного продукта горения будет зависеть от отдельных химических реакций между промежуточными частицами, при этом процесс будет зависеть от их наличия и концентрации в объеме. Если направленно вводить необходимые промежуточные частицы в определенный объем пламени, то можно добиться формирования требуемых конечных продуктов горения.

Исходя из этого, с целью повышения выхода фуллеренов был применен новый подход в организации процесса горения. Суть нового метода заключалась в применении кольцевой ацетилен-кислородной горелки, которую перемещали по высоте бензол-кислородного пламени с целью локального воздействия на различные зоны. При этом в области соприкосновения пламен раздельно образующиеся промежуточные продукты горения ацетилена и бензола реагируют между собой. ИК-спектроскопическое исследование экстрактов образцов сажи показывает различное влияние ацетилен-кислородного пламени на выход фуллеренов. Различие наблюдается в зависимости от того, на какой стадии процесса окисления бензол-кислородного пламени промежуточные продукты горения ацетилена оказывают влияние.

Влияние на процентный выход фуллеренов в зависимости от условий экспериментов прослеживали с использованием ИК-спектроскопических образцов.

В работе [104] были выявлены условия влияния ацетилен-кислородного пламени на процессы образования фуллеренов. В данной работе поставлена цель исследовать влияние ацетилен-кислородного пламени при его локальном воздействии на различные области бензол-кислородного пламени. Для этой цели была использована ацетилен-кислородная горелка, которая кольцом опоясывает бензол-кислородное пламя и перемещается по высоте. Суть состоит в том, что в процессе горения образуются короткоживущие, но способные к дальнейшим превращениям высокоактивные промежуточные частицы – атомы, ионы, радикалы, которые играют важную роль в химии процессов образования конечных продуктов. В настоящее время уже принято, что образование фуллеренов происходит через

ПЦАУ. В пламени бензола сама молекула бензола является важным промежуточным веществом для образования ПЦАУ, которые являются предшественниками сажи или фуллеренов, но бензол расходуется полностью до окончания зоны окисления. Поэтому в области температурного максимума бензол не может автономно выступать в качестве строительного блока для образующихся больших молекул или частиц, к которым относятся и фуллерены. При окислении любых углеводородов в результате последовательных превращений мелких углеводородных фрагментов возникает ацетилен. Внутри бензольного пламени с увеличением температуры также образуется ацетилен, и в конце зоны окисления ацетилен присутствует в тех же концентрациях, как и в ацетиленовых пламенах [52]. Многочисленные исследования различных авторов с применением зондового отбора проб по высоте пламени показывают, что фуллерены начинают формироваться за зоной образования сажевых частиц, где присутствует ацетилен в достаточных количествах. Это говорит о том, что именно ацетилен выступает в роли строительного материала при образовании фуллереновой структуры. Исходя из этих выводов, искусственно вводя ацетилен или его промежуточные продукты горения в различные зоны углеводородного пламени, можно управлять процессом формирования фуллеренов.

В богатых углеводородных пламенах наиболее важными радикалами, участвующими в процессах окисления, являются H , CH_3 и OH [32], причем OH является самым важным окислителем. При этом максимальная концентрация этих радикалов достигается до конца зоны окисления. В богатых пламенах скорость образования больших частиц в зоне окисления определяется степенью их окислительного распада. Если они образуются быстро, то большинство из них сгорает. Если образование идет медленно и все еще продолжается, когда концентрация OH уменьшается, то образующиеся большие частицы будут представлять собой конечные продукты горения. Таким образом, рост больших молекул начинается в любом случае внутри зоны окисления, все возможные предшественники сажи

и фуллеренов более или менее подвергаются окислительному распаду.

В статье [53] предлагается путь образования фуллеренов в пламенах и подчеркивается важность ПЦАУ, которые возникают из кораннулена ($C_{20}H_{10}$). По мнению авторов, посредством связи ацетилена параллельно идет образование больших планарных ПЦАУ, которые содержат несколько пятичленных колец не только по периферии, но также и внутри между шести-членными кольцами. Непрерывное присоединение пятичленных колец при одновременном образовании все большего количества углеводородов, содержащих небольшое количество H, приводит к изгибанию образующихся ПЦАУ, которое увеличивается до закрытия клетки с образованием фуллеренов. В этом механизме по пути к C_{60} образуются промежуточные продукты $C_{20}H_{10}$, $C_{30}H_{10}$, $C_{40}H_{10}$, и $C_{50}H_{10}$. Этот механизм прогнозировал обильное образование C_{60} и C_{70} в пламенах, насыщенных ацетиленом, что не было подтверждено экспериментально. Наши экспериментальные данные, полученные при локальном воздействии ацетилен-кислородного пламени на бензол-кислородное пламя, говорят в пользу предлагаемого механизма, но в реакциях формирования фуллереновых структур большую роль оказывают образующиеся промежуточные продукты горения ацетиленового пламени. Это следует из того, что ацетилен в момент образования других углеводородных пламен может иметь иную реакционную способность, чем ацетилен, искусственно введенный в реакционную зону.

На рисунке 9 приведен типичный ИК-спектр экстракта сажи, полученный при горении бензол-кислородного пламени, при соотношении C/O=0,95-1,1, давлении в системе 40 Торр и добавке 10% аргона по отношению к горючей смеси [102].

Проведенные исследования показывают, что при таких условиях образуются до 1% фуллеренов от общей массы образующейся сажи (рисунок 9).

На рисунке 10 приведен ИК-спектр сажи, полученный при таких же условиях горения бензол-кислородного пламени, но с воздействием внешнего ацетилен-кислородного пламени, кото-

рое налагалось на предпламенную зону, т.е. на расстоянии 1 см от начала фронта пламени.

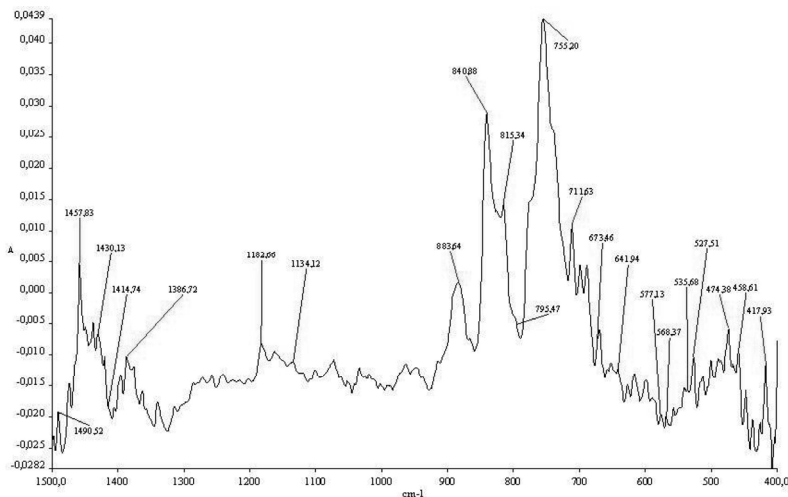


Рис.9 – ИК-спектр экстракта сажи, полученный при горении бензол-кислородного пламени с соотношением $C/O=0,95-1,1$, при добавлении 10% аргона по отношению к горючей смеси и давлении в системе 40 Торр

На ИК-спектре четко наблюдаются 4 пика: 576 см^{-1} , 526 см^{-1} , 1182 см^{-1} , 1429 см^{-1} , которые соответствуют фуллеренам C_{60} . Проведенный анализ по процентному содержанию фуллеренов в исходной саже показал, что содержание фуллеренов увеличивается до 15%.

Для выявления локального воздействия ацетилен-кислородного пламени на процесс формирования фуллеренов в бензол-кислородном пламени последующие эксперименты проводились путем перемещения ацетилен-кислородного пламени по высоте.

На рисунке 11 приведены ИК-спектры экстракта сажи, полученной при воздействии ацетилен-кислородного пламени на высоте 2 и 4 сантиметра от начала фронта бензол-кислородного пламени.

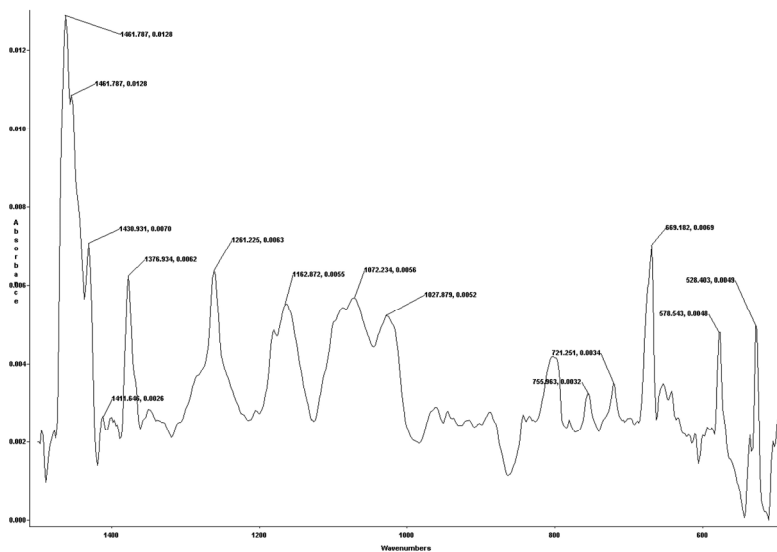


Рис. 10 – ИК-спектр экстракта сажи, полученный под воздействием внешнего ацетилен-кислородного пламени, которая налагается на начала фронта пламени

Из анализа ИК-спектров видно, что состав функциональных групп практически не изменяется, присутствуют все четыре пика, соответствующие фуллеренам C₆₀ и при этом сохраняется их соотношение по интенсивности, но процентное содержание фуллеренов C₆₀ уменьшилось по сравнению с предыдущим условием (рис.11, а).

ИК-спектроскопические исследования показывают, что состав функциональных групп в сравнении с предыдущим условием не претерпевает изменений, но процентное соотношение фуллеренов C₆₀ уменьшается и соответствует менее 10% от исходной сажи (рис.11, б).

На рисунке 12 представлен ИК-спектр экстракта сажи, полученный при условии, когда ацетилен-кислородное пламя налагалось на расстоянии 6 см от начала фронта бензол-кислородного пламени.

В ИК-спектре присутствуют все четыре пика, соответствующие фуллеренам C₆₀, но процентное их содержание



Рис. 11 – ИК-спектр экстракта сажи, полученный при наложении ацетилен-кислородного пламени на высоте 2 и 4 см от начала фронта бензол-кислородного пламени

Исследования процессов образования фуллеренов в пламени показывают, что фуллерены, в основном, образуются в центре пламени, где температура всегда выше, чем на границах пламени [100]. При предлагаемом нами способе организации процесса горения первым положительным следствием создания оптимальных условий для формирования фуллеренов является дополнительный прогрев фуллеренообразующего бензол-кислородного пламени. При наложении ацетилен-кислородного пламени на бензол-кислородное пламя температура последнего в зоне прогрева повышается на 50°C, и это приводит к повышению вероятности прохождения реакций в определенной области.

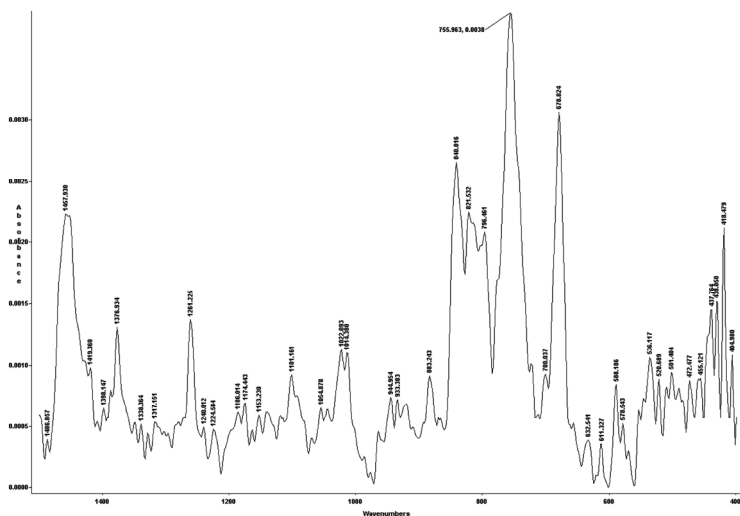


Рис.12 – ИК-спектр экстракта сажи, полученный при наложении ацетилен-кислородного пламени на расстоянии 6 см от начала фронта бензол-кислородного пламени

Пламя является слабо ионизированной плазмой, и степень ионизации пламени играет важную роль в процессе образования продуктов горения, если учесть тот факт, что реакции между ионами проходят без энергии активации. В углеводородных пламенах концентрация ионов значительно превышает

концентрации ионов, возможных при термической ионизации. Это особенно характерно для ацетиленового пламени. В богатых кислород-ацетиленовых пламенах концентрация ионов достигает $\sim 10^{10}$ ион/см³. В работах Ван-Тиггелена с сотрудниками [105] был применен масс-спектрометрический метод при исследовании ацетилен-кислородного пламени при давлениях 10-40 Торр. По их данным, на ион H_3O^+ приходится 70-90% общей концентрации ионов. В масс-спектрах также обнаруживаются ионы HCO^+ и небольшие количества ионов, имеющих наиболее вероятные формулы C_2H^+ , NOH^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$, а также ионов с массами 41 и 44.

Для образования фуллереновой структуры необходимо наличие ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца. В ароматических горючих пламенах образуется в основном Н-богатые ПЦАУ, с 30 или более атомами С. Они имеют структуры, которые состоят исключительно из шестичленных колец. Бедные водородом ПЦАУ, которые содержат как минимум три пятичленных кольца в своей структуре, образуются в основном в ацетиленовых пламенах вплоть до C_{100}H_x . Это также может выступать в роли реакций инициирования образования фуллеренов, т.к. наложение на бензол-кислородное пламя ацетилен-кислородного пламени приводит к резкому увеличению концентрации ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца, которые являются зародышами фуллеренов.

Таким образом, воздействие по периферии бензол-кислородного пламени ацетилен-кислородным пламенем приводит к интенсификации процесса образования фуллеренов. При этом степень влияния определяется тем, на какой стадии процесса горения бензол-кислородного пламени оказано данное воздействие. Исследования, проводимые с пламенами предварительно перемешанной бензол-ацетилен-кислородной смеси, не приводят к аналогичному результату. Это подтверждает тот факт, что процесс формирования фуллереновых структур происходит на границе соприкосновения пламен. Положительное влияние ацетиленового пламени заключается в повышении температуры реакционной зоны основного бензол-кислородного пламени, повышении степени ионизации и в

дополнительном вводе в реакционную зону бензольного пламени, радикалов НСО и НССО, интенсивно образующихся при горении ацетилена. Более подробно механизмы и причины повышения выхода фуллеренов при оказании внешнего воздействия на бензол-кислородное пламя ацетилен-кислородным пламенем приведено в последней главе данной работы.

1.7 Влияние внешнего воздействия на процессы образования зародышей фуллеренов

В этом разделе, опираясь на полученные данные внешнего энергетического воздействия на пламя, приведены результаты теоретического исследования возможных механизмов образования ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца, которые выступают в роли зародышей фуллеренов.

Исследования влияния химического состава и различных добавок на скорость горения, пределы и температуру во фронте пламени в какой-то степени облегчают понимание общих процессов, происходящих в пламени, но не дают полных сведений о механизмах химических реакций, приводящих к образованию продуктов горения. С точностью описать все химические процессы, протекающие с участием промежуточных частиц невозможно, но все же конечные продукты появляются не мгновенно, а через последовательность реакций. Поэтому, оказывая внешнее воздействие на определенные области пламени (электрическое поле, тепловое воздействие, ввод органических соединений), в какой-то степени можно инициировать химические процессы в нужном направлении. При этом, если знать параметры внешнего источника и связать их с полученными результатами, можно предположить вероятные химические процессы, касающиеся образования конечных продуктов сгорания.

Инициировать химические процессы в нужном направлении в отдельно взятых областях пламени можно не только путем воздействия электрического поля, но и вводом в данную область пламени дополнительной тепловой энергии, химических соединений, радикалов и атомов, необходимых для протекания

требуемых химических реакций. Активации процессов в реакциях, протекающих в пламени, можно добиться, используя воздействие сильных электрических полей, когда носителями энергии становятся быстрые электроны [106]. При соударении электрона с молекулой в результате передачи энергии электрона возникает возбужденная молекула, молекулярный ион или происходит диссоциация молекулы на нейтральные или ионизованные осколки (атомы, радикалы). При этом возбужденное состояние таких частиц является нестабильным, и они сравнительно долгоживущие. Вероятность вступить в химическую реакцию такой молекулы будет больше, чем для обычной возбужденной молекулы, которая быстро теряет свою энергию в виде флуоресценции [107]. Из этих выводов вытекает, что, воздействуя электрическим полем или другим мощным источником энергии (тепло, лазер, и т.д.) на определенные области пламени, можно управлять кинетикой химических реакций и добиться направленного синтеза конечных продуктов сгорания.

В представляемой работе для синтеза фуллеренсодержащей сажи был использован обычный и комбинированный способы организации процесса горения (бензол-кислородное фуллеренобразующее пламя горит в кольце ацетилен-кислородного пламени). Экспериментально было определено, что оптимальными условиями для образования фуллеренов в бензол-кислородном пламени являются соотношение $C/O=0,95-1,1$, давление в системе 40–60 Торр и добавка 10% аргона по отношению к подаваемой горючей смеси [108]. При таких условиях образуются до 1% фуллеренов от общей массы образующейся сажи. В работе [106] проводились исследования, направленные на изучение влияния типа газового разряда, вида электродной системы и межэлектродного расстояния на эффективность образования фуллеренов C_{60} . При наложении напряжения образуется объемный электрический разряд, который охватывает весь объем пламени, находящийся ниже верхнего электрода. Вследствие этого происходит разогрев пламени от 950°C до 1250°C. Результаты исследований по массовому выходу фуллеренов C_{60} выявили преимущество кольцевого электрода по

сравнению с иглой и показали, что максимальный выход фуллерена C_{60} ($\beta \approx 15\%$) наблюдался при его расположении в средней части пламени на расстоянии 3,5 – 4,5 см от матрицы горелки.

В данной работе экспериментально было исследовано влияние комбинированного способа организации процесса горения на массовый выход фуллеренов. Исследования по локальному обогреву периферийной зоны бензол-кислородного пламени ацетилен-кислородным пламенем показали, что выход фуллеренов C_{60} увеличивается до 15% от массы образующейся сажи. Применение комбинированного способа организации процесса горения обеспечивает стабильный выход фуллеренов в диапазоне давлений 40–60 Торр. Были проведены эксперименты с расширением диапазона давлений от 60 до 100 Торр. С увеличением давления свыше 60 Торр наблюдается увеличение массового выхода общего количества сажи до 25%, а процентный выход фуллеренов уменьшается [109].

В настоящее время нет единой точки зрения о механизмах образования фуллеренов в пламени, однако большинство исследователей склоняется к мнению, что в процессе образования фуллеренов основополагающую роль играют полициклические структуры, содержащие пятичленные кольца [10, 46]. Следует отметить, что пятичленные кольца являются составными элементами некоторых молекул ПЦАУ (например, для кораннулена $C_{20}H_{10}$ и др.) и выступают центрами роста фуллеренов. В свою очередь, процесс образования ПЦАУ с пятичленными структурами в пламени до конца не выяснен.

В работе [52] описан механизм, согласно которому формирование ароматических молекул, содержащих пятичленные кольца (арил-5), является результатом окисления шестичленных ароматических колец (арил-6) в окси-ПЦАУ (арил-6-О), при их взаимодействии с O_2 . При этом происходит последующее разложение арил-6-О на арил-5 и СО. Дальнейшее взаимодействие арил-5 с ацетиленом образует ПЦАУ с нечетным числом атомов С в молекуле. Реакция образования пятичленной структуры путем отщепления частицы СО от молекулы арил-О имеет высокий барьер энергии активации. В пламени могут

протекать и другие механизмы с низкой энергией активации, которые приводят к образованию структур с пятичленными кольцами. В данной главе, анализируя полученные нами экспериментальные данные по синтезу фуллеренов при обычном и комбинированном способе организации процесса горения с наложением электрического поля, предлагаются и другие возможные механизмы образования этих структур.

В работе [45] показано, что в пламени существуют две области, где происходит формирование фуллеренов (рисунок 13).

Для формирования зародыша фуллерена необходимо наличие структуры, содержащей пятичленное кольцо, и в работе [45] не рассматривается вопрос его формирования. Процесс образования фуллеренов в первой области можно связать с образованием ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца, некоторая часть которых может достраиваться до молекулы фуллерена в самом начале фронта пламени. Спектроскопические исследования углеводородных пламен показывают наличие в объеме пламени самых различных радикалов и свободных атомов: CH , C_2 , C_3 , HCO , HCCO , CH_2O , CH_2 , H , O [103].

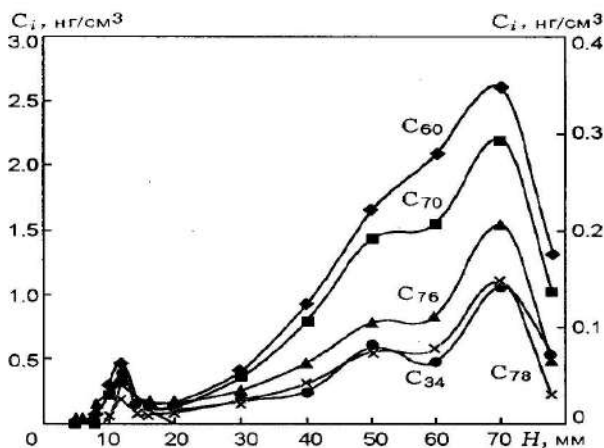
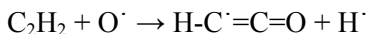


Рис.13 – Профили концентраций фуллеренов в предварительно перемешанном пламени [45]

Наблюдаемые радикалы неравномерно распределены по высоте, и их концентрация зависит от типа углеводорода, температуры и давления, от соотношения горючей смеси, и каждая из этих величин играет важную роль в химических процессах образования продуктов горения. Рассмотрим некоторые возможные механизмы формирования структур, содержащих пятичленные кольца при взаимодействии радикалов и свободных атомов, образующихся в процессе горения. Арены гидроксила (фенол, нафтолы, гидрокифенантрены, гидроксипирены) являются, если не исходными, то самыми первыми и доминирующими продуктами окисления в углеводородных пламенах [52]. Одним из возможных механизмов образования ПЦАУ с пятичленными кольцами в начале фронта пламени может являться реакция взаимодействия молекул фенола с кислородсодержащими радикалами, например с радикалами $\text{H}-\text{C}^{\cdot}=\text{C}=\text{O}$, образующимися при взаимодействии ацетилена (промежуточный продукт горения всех углеводородных топлив) с атомарным кислородом:



На рисунке 14 представлена схема реакции взаимодействия молекул фенола с радикалами:

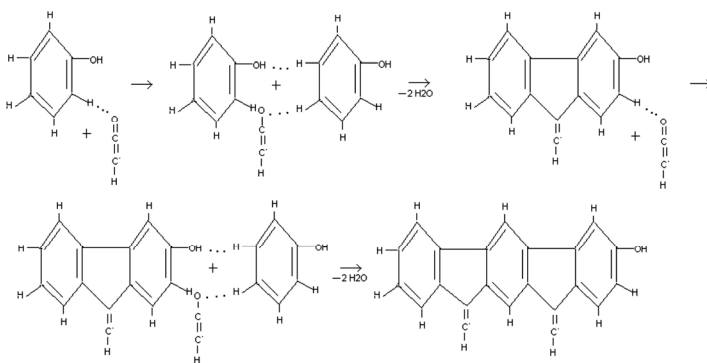
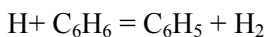
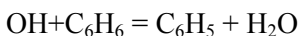


Рис. 14 – Схема возможной реакции взаимодействия фенола и радикала $\text{H}-\text{C}^{\cdot}=\text{C}=\text{O}$, приводящей к образованию ПЦАУ с пятичленными кольцами (реакция протекает с выделением воды и энергии $\Delta\text{H}_{\text{H}_2\text{O}} = -241,989 \text{ кДж/моль}$ [105] – дополнительный прогрев реакционной зоны)

Реакция протекает в несколько стадий, так как при пониженном давлении одновременное столкновение более чем двух молекул весьма маловероятно, и реакции, порядок которых больше 2, практически невозможны. Подобные реакции вполне допустимы в пламенах, они являются экзотермичными и имеют невысокий барьер энергии активации. Первопричиной зарождения цепей, т.е. образования высокоактивных радикалов в предпламенной зоне, является диффузия атомов водорода, и, в меньшей степени, радикалов гидроксила из высокотемпературной области пламени [111]. Из этого следует, что в зоне энергетической подготовки образуются радикалы арила по следующим реакциям [107]:



Таким образом, в зоне энергетической подготовки топлива радикалы арила присутствуют в достаточных концентрациях. Известно, что максимальная концентрация радикалов C_2 наблюдается также в нижней зоне пламени, т.е. в зоне энергетической подготовки топлива [103]. Именно эти радикалы обуславливают зеленоватое свечение основания пламени. Дальнейшее взаимодействие радикалов арила с радикалом C_2 в зоне подготовки топлива по приведенному на рисунке 15 механизму приводит к образованию ПЦАУ, содержащих пятичленные кольца.

Первый максимум выхода фуллеренов (рисунок 16) по высоте пламени можно объяснить увеличением концентрации ПЦАУ с пятичленными кольцами за счет взаимодействия радикалов арила и C_2 , которые в дальнейшем выступают в роли зародышей фуллеренов, и вполне допустимо, что небольшая их часть успевает уже в начале фронта пламени достраиваться до фуллеренов.

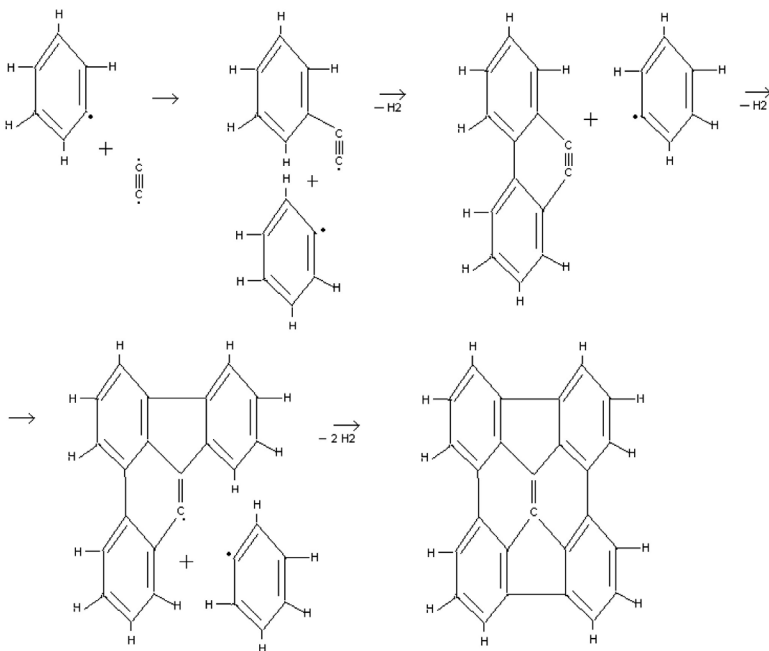


Рис. 15 – Схема образования ПЦАУ с пятичленными кольцами при взаимодействии радикалов арила и C_2

В работе [103] был проведен спектроскопический анализ горения различных пламен. Было установлено, что в пламенах смесей углеводородов с кислородом наблюдаются полосы C_2 , CH , OH , HSO , однако эти полосы имеют разную относительную интенсивность в различных зонах пламени. Полосы CH и HSO имеют большую интенсивность в средней части пламени. Такое частичное разделение на зоны, имеющие различную окраску и спектр, характерно для многих пламен. Установлено, что «полосы углеводородных пламен», отнесенные к радикалу HSO , лучше всего наблюдаются в спектрах пламен, горящих при пониженных давлениях и разбавленных инертными газами. Полосы HSO наблюдаются в спектрах любых углеводородных пламен, включая метан, ацетилен и бензол. Расчет энергии связи, основанный на опытах с импульсным фотолизом

формальдегида, показывает, что радикал НСО должен быть достаточно стабильным, так как энергия диссоциации связи Н-СО превышает 27 ккал/моль.

В процессе образования ПЦАУ с пятичленными кольцами могут участвовать радикалы арила и $\text{H}-\text{C}'=\text{O}$, образующиеся при горении углеводородных пламен, количество которых дополнительно увеличивается при добавлении буферного газа и снижении давления системы (что является обязательным условием синтеза фуллеренов в пламени).

Реакция образования полициклических структур с пятичленными кольцами при участии радикалов арила и НСО (рис. 16) протекает в несколько стадий.

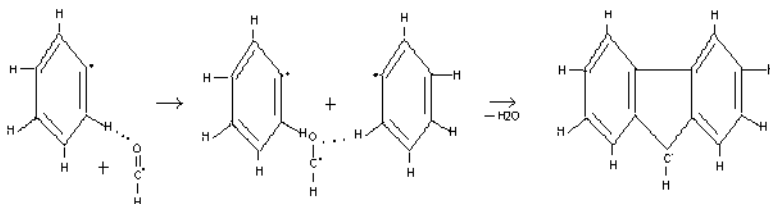


Рис. 16 – Схема образования полициклических ароматических структур с пятичленными кольцами при взаимодействии радикалов арила и НСО

Дальнейший рост молекулы ПЦАУ с пятичленными кольцами (вплоть до образования молекулы фуллерена) идет с участием молекул ацетилена и радикала арила. Анализ структуры полос НСО, полученных с помощью метода импульсного фотолиза, показал, что радикал НСО в основном состоянии имеет нелинейную структуру с углом НСО, равным приблизительно 120° [103]. Нелинейность радикала НСО создает предпосылку для образования полициклических структур, имеющих не линейное, а изогнутое строение, тем самым, повышая вероятность участия этих структур в процессе образования зародышей фуллеренов, а не сажевых частиц. Далее приводится схема реакции.

Вышеизложенные реакции являются термодинамически выгодными за счет выделения энергии $\Delta H_{H_2O} = -241,989$ кДж/моль [111] при образовании молекул воды.

Нужно отметить, что реакции свободных радикалов с молекулами отличаются невысоким активационным барьером. Эксперименты [112] показывают, что величина энергии активации этих реакций варьируется в пределах от 0 до 60 Дж (14,35 кал). При этом высота активационного барьера e_0 снижается с увеличением теплового эффекта Q данной реакции; эту закономерность для разных классов реакций можно представить в виде:

$$e_0 = 48,185 - 1,05 Q \text{ кДж}$$

или

$$e_0 = 11,5 - 0,25 Q \text{ ккал}$$

Помимо того, что частицы должны обладать достаточной энергией для преодоления энергетического барьера, они должны быть соответствующим образом ориентированы относительно друг друга. Поэтому немаловажную роль при образовании продуктов горения играет стерический фактор. Влияние стерического фактора учитывается в выражении для определения скорости бимолекулярной реакции [113]:

$$Z = pZ_0 e^{\frac{E}{RT}} C_1 C_2,$$

где:

p – стерический фактор; Z_0 – фактор соударений;

E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная;

C_1 – концентрация частиц A1; C_2 – концентрация частиц A2.

Положительное влияние стерического фактора на образование фуллеренов в наших экспериментах рассматривается ниже.

При горении углеводородных пламен при низком давлении в значительных количествах образуются оксиды фуллеренов. Масс-спектроскопические исследования полученной нами фуллеренсодержащей сажи показали присутствие оксидов фуллеренов $C_{60}O$, $C_{60}O_2$, $C_{60}O_3$, $C_{70}O$, $C_{94}O$ и наличие высших фуллеренов (C_{74} , C_{78} , C_{90} , C_{94}) [114, 115]. Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам приведены в таблице 1.

При исследовании первой партии образцов 50 мкл бензольного экстракта образца сажи добавлялись к 1 мл подкисленного ацетонитрила. Для второй партии образцов было проведено три серии экспериментов:

- образец разбавлялся бензолом с добавлением уксусной кислоты;
- 50 мкл образца добавлялось к 1000 мкл подкисленного метанола;
- 50 мкл образца добавлялось к 1000 мкл подкисленного бензола, после чего добавлялось 600 мкл метанола.

По нашему мнению, основную роль в процессе образования ПЦАУ с пятичленными кольцами играют кислородсодержащие радикалы ($H-C\dot{=}O$, $H-C\dot{=}C=O$), так как они очень активны и реакции с их участием имеют низкий активационный барьер. При взаимодействии этих радикалов выделяется энергия, что повышает вероятность протекания данных реакций. Образование оксидов фуллеренов можно объяснить участием кислородсодержащих радикалов в механизмах образования зародышей фуллеренов (рис. 17).

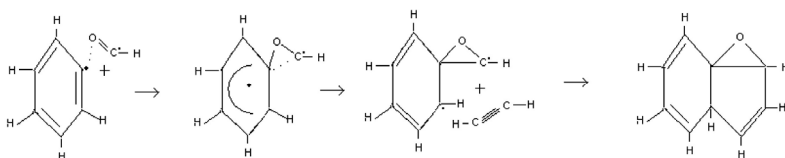


Рис.17 – Схема образования окси-ПЦАУ с пятичленными кольцами

Таблица 1

Результаты идентификации фуллеренов по масс-спектрам

Формула вещества	Масса по расчету, а.е.м.	Масса по спектрам, а.е.м.
Первая партия образцов		
C_{24}	288,26	288,3
$C_{16}H_{10}$ (пирен, флуорантен)	202,26	202,4
$C_{18}H_{10}$ (циклопентапирен, бензофлуорантен)	226,28	226,4
$C_{20}H_{10}$ (кораннулен)	250,3	250,3
$C_{70}O$	856,77	856,7
$C_{70}H_2$	842,78	842,6
C_{78}	936,8	936,8
C_{94}	1129,03	1128,9
$C_{94}O$	1145,59	1145,5
Вторая партия образцов		
$C_{60}O$	736,66	736,5
$C_{60}O_3$	768,66	768,5
$C_{60}H_2$	722,68	722,5
C_{74}	888,81	888,6
C_{90}	1080,99	1081,7
$C_{94}O$	1145,03	1145,59

Данная схема образования окси-ПЦАУ с пятичленными кольцами как возможными центрами зарождения оксидов фуллеренов наглядно иллюстрирует важную роль пространственной ориентации взаимодействующих частиц.

Проведем связь предлагаемых механизмов с результатами наших исследований процесса образования фуллеренов при

наложении электрического разряда [106]. При наложении электрического разряда на пламя, в зависимости от расстояния между электродами, наблюдался различный выход фуллеренов [100]. При межэлектродном расстоянии равном 1 см наблюдается наименьший выход фуллеренов, так как в этом случае электрическое поле экранирует и затрудняет диффузию атомов Н и ОН из реакционной зоны в зону энергетической подготовки сырья, тем самым, уменьшая количество радикалов арила, необходимых для образования ПЦАУ с пятичленными кольцами. Кроме того, основное действие разряда направлено на область пламени, где отсутствуют радикалы НСО, НССО, так как большая их часть концентрируется в средней зоне пламени, и вследствие этого отсутствуют предпосылки для образования ПЦАУ с пятичленными кольцами по предлагаемым схемам (рисунок 16, 17). При межэлектродном расстоянии в 18 см влияние электрического разряда на процессы, происходящие непосредственно в реакционной зоне пламени, где протекают химические реакции с участием радикалов, ослабляется в результате экранирования воздействия разряда заряженными частицами, локализованными на поверхности пламени. При расположении электрода в средней части пламени (межэлектродное расстояние 4 см) он находится внутри пламени, и воздействие разряда интенсифицирует реакции по предложенным схемам образования ПЦАУ с пятичленными кольцами и дальнейший рост последних до фуллеренов. Положительное влияние электрического разряда заключается в повышении температуры и увеличении концентрации требуемых заряженных радикалов и свободных атомов в объеме пламени за счет соударений с быстрыми электронами. В электрическом поле заряженные частицы, обладающие дипольным моментом, ориентируются согласно направлению силовых линий электромагнитного поля. Это увеличивает значимость стерического фактора, имеющего немаловажное значение для образования фуллеренов.

Результаты экспериментов, полученные при различных давлениях, не противоречат предлагаемым механизмам [106]. Уменьшение общего выхода фуллеренов при повышении

давления системы может происходить из-за недостаточной концентрации радикала HCO , необходимого для образования ПЦАУ с пятичленными кольцами, количество которых сильно зависит от давления. В пользу механизма с участием HCO и арила говорит то, что при добавлении инертного газа в пламя, увеличивается количество радикалов HCO , а разбавление системы инертным газом (аргон, гелий) является обязательным условием образования фуллеренов.

В данной работе экспериментально было установлено, что при воздействии на фуллеренообразующее бензол-кислородное пламя внешним ацетилен-кислородным пламенем общий выход фуллеренов повышается. Положительное влияние ацетиленового пламени заключается не только в повышении температуры реакционной зоны основного бензол-кислородного пламени и в повышении степени ионизации, но и в дополнительном вводе радикалов HCO и HCCO , образующихся при горении ацетилена. При этом общая концентрация этих радикалов в реакционной зоне бензольного пламени увеличивается, вследствие чего возрастает вероятность образования ПЦАУ с пятичленными кольцами.

Понимание путей образования зародышей фуллеренов в пламени позволит не только увеличить выход фуллеренов, но и управлять процессом синтеза различных наноструктур в пламени.

Здесь мы лишь сделали предположение о возможных путях образования молекул ПЦАУ с пятичленными кольцами в пламени, а также о роли условий горения, исходных и промежуточных продуктов окисления в процессе образования зародышей фуллеренов.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Объясните механизм образования сажевых частиц и фуллеренов.
2. Какие аллотропные модификации углерода вы знаете?
3. Какие методы синтеза фуллеренов вы знаете?
4. Какие отличительные стадии при сажеобразовании можно привести?

5. Объясните механизм образования сажевых частиц и фуллеренов в пламени?

6. Объясните влияние внешнего локального воздействия на процессы образования продуктов горения.

7. Объясните схему образования окси-ПЦАУ с пятичленными кольцами.

8. Объясните схему образования полициклических ароматических структур с пятичленными кольцами при взаимодействии радикалов арила и НСО.

9. Объясните схему образования ПЦАУ с пятичленными кольцами при взаимодействии радикалов арила и C_2 .

10. Рассмотрите влияние на массовый выход фуллеренов C_{60} локального воздействия внешнего ацетилен-кислородного пламени при горении бензол-кислородной смеси.

2. ОБРАЗОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ САЖЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПЛАМЕНИ

2.1 Гидрофобные и гидрофильные свойства материалов

В самых различных областях техники возникает настоятельная необходимость в водонепроницаемых и водоотталкивающих материалах (ветровое стекло самолетов и автомобилей, прицелы, бинокли, корпуса торпед, корпуса подводных лодок и т.п.).

Абсолютно гидрофобных веществ не бывает, даже наиболее гидрофобные углеводородные и фторуглеродные поверхности адсорбируют воду. В связи с этим гидрофобность рассматривают как малую степень гидрофильности, т.к. между молекулами воды и любого тела всегда действуют в большей или меньшей степени межмолекулярные силы притяжения. Общей мерой гидрофильности служит величина энергии связи молекул воды с поверхностью тела. Гидрофобность и гидрофильность можно оценить по растеканию капли воды на гладкой поверхности тела (рис. 18) [116]. Капля на гидрофильной поверхности растекается полностью, на гидрофобной – частично, причем величина угла между поверхностями капли и смачиваемого тела зависит от того, насколько данное тело гидрофобно.

Гидрофильны все тела, в которых интенсивность молекулярных (атомных, ионных) взаимодействий достаточно велика. Особенно резко выражена гидрофильность минералов с ионными кристаллическими решетками (например, карбонатов, силикатов, сульфатов, глин и др.), а также силикатных стекол [117].

Гидрофобность и гидрофильность могут быть оценены, как и смачиваемость поверхности водой (в воздушной среде), величиной угла смачивания θ : для гидрофильных поверхностей $\theta < 90^\circ$ (для абсолютно гидрофильных поверхностей $\theta = 0$); для

гидрофобных поверхностей $90^\circ < \theta < 180^\circ$ (например, для парафина $\theta \approx 105^\circ$). На трехфазной границе твердого тела с водой и углеводородной жидкостью при $\theta < 90^\circ$ (в водной фазе) поверхность олеофобна, т.е. не смачивается маслом, а при $\theta = 180^\circ$ – предельно олеофильна.

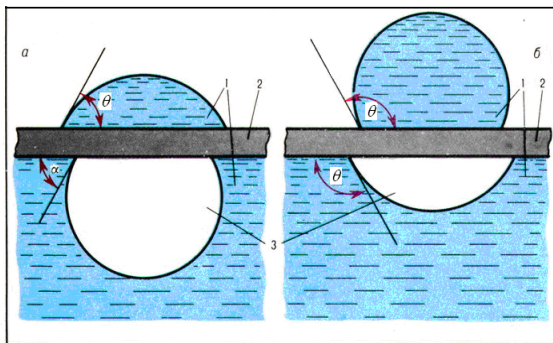


Рис.18 – Гидрофильная (а) и гидрофобная (б) поверхности в трехфазной системе «вода – твердое тело – воздух»; 1 – вода; 2 – твердое тело; 3 – воздух; θ – краевой угол смачивания [116]

В основе гидрофобных покрытий лежит регулярная структура из частиц субмикронного и нанометрового размера, выступов или острий, располагающихся подобно лесу на поверхности. Пространство между этими элементами занимает воздух или любой другой газ из атмосферы. Подобные поверхности получают химическим или ионным травлением [8]. Известен способ выращивания в вакууме «ковровых» гидрофобных покрытий из углеродных волокон с применением катализаторов (как правило, никель). При таком процессе в глубоком вакууме, на подложке, из паров катализатора сначала выращивают зародыши-островки размером порядка 10-100 нанометров. Далее, в атмосфере углеродосодержащего газа (метан, ацетилен) происходит рост углеродных волокон на частицах катализатора (используется метод высокочастотной плазмы). Структура волокон может варьироваться в зависимости от параметров процесса (давление газа, температура подложки и др.). Таким образом, вода на таком покрытии, имея контакт лишь с

62

кончиками выступов или волокон, фрагментируется в капли силами поверхностного натяжения. Подобный эффект наблюдается и в живой природе. Например, поверхность листьев лотоса тоже отличается гидрофобностью, поскольку усеяна многочисленными микроскопическими выступами. Прослойки воздуха, удерживаемые на теле между волосками, кутикулы водных насекомых, помогают им дышать под водой.

В последние годы в японских химических статьях, где речь идёт о гидрофобных материалах и покрытиях, всё чаще стали использовать сочетание иероглифов «хасу-но-ха» (лист лотоса) как самый обыкновенный технический термин. Дело в том, что исследователи пытаются в который раз повторить природу и создать поверхность, обладающую свойствами листа лотоса.

«Эффект лотоса» возник в результате сложных эволюционных процессов, направленных на повышение способностей растений к выживанию. Эффект был назван в честь лотоса – растения, на котором он проявляется максимально ярко. Интересную способность лотоса к самоочистке заметили еще в древние времена: например, культура буддизма отождествляет его с чистотой и непорочностью, ведь листья и цветки этого растения не покрываются грязью даже в мутной тинистой воде.

История мифологизации и почитания лотоса очень интересна, и о ней можно писать много, но для нас важнее то, что он действительно обладает необычными физико-химическими свойствами. Благодаря особому строению и очень высокой гидрофобности его листьев и лепестков цветы лотоса остаются удивительно чистыми – именно это поражало наших далёких предков. Цветок, возникший в грязном болоте и оставшийся чистым, незапятнанным, просто не мог не стать символом. Стихотворение средневекового корейского поэта Сон Кана (Чон Чхоля), написанное в форме классического трёхстишия сичжо (в переводе А. Ахматовой), прямо описывает эффект супергидрофобности лотоса, (рис. 19):

Вот почему многие химики и материаловеды называют технологии получения супергидрофобных покрытий «лотосовыми». Ведь поверхность любого листка – это комплексная система, обладающая возможностями терморегулирования,

фотосинтеза, водно-солевого обмена и др. Таким образом, с помощью «лотос-эффекта» растения защищают себя от размножения и паразитирования спор, загрязнения любыми веществами. Поверхности таких особых растений способны проявлять уникальные гидрофобные возможности, благодаря которым любая жидкость не задерживается, а стекает с них, увлекая за собой и загрязнения.

*Чем дождь сильнее льёт,
Тем лотос всё свежее;
Но лепестки, заметь,
Совсем не увлажнились.
Хочу, чтобы душа
Была чиста, как лотос.*

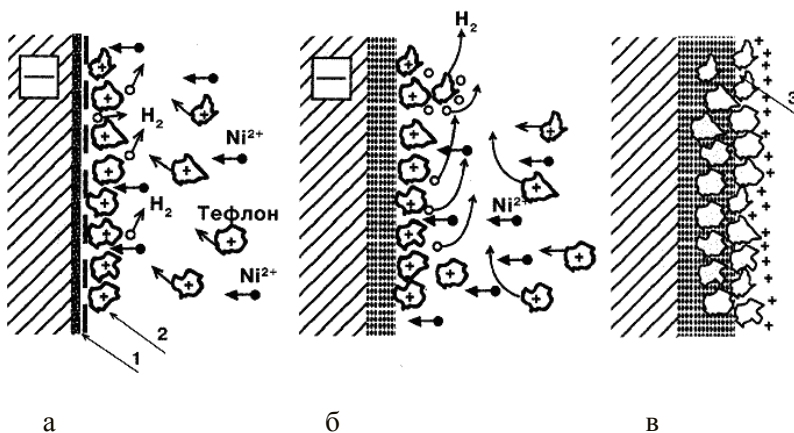


Рис. 19 – Лепестки цветка Лотос

В результате исследований выяснилось, что способность к самоочищению относится не только к неорганическим загрязнениям (пыль, сажа, например), но и к загрязнениям биологическим (водоросли, микроорганизмы, споры, бактерии и пр.). Благодаря точным микроскопам удалось раскрыть его природу. Оказалось, все дело в кутине – воскообразном веществе, состоящем из высших жирных кислот и эфиров. Это вещество располагается на поверхности листьев и цветков в виде своеобразных «шипов», которые и являют собой специфическую наноструктуру.

Хадзимэ Киекава из фирмы «Киекава мэки» и Масаюки Такасима, профессор исследовательского центра университета Фукуи, считают, что супергидрофобное покрытие лучше делать электрохимическим способом. Основная идея метода (рис. 20) – это привычное никелирование, но с нестандартным электролитом, содержащим равномерно премешанные частицы тефлона

(политетрафторэтилен). Такой процесс можно назвать гальванической тефлонизацией поверхности.



а – образование монослоя атомов Ni; б – двойной электрический слой; в – поры в композитном покрытии

Рис. 20 – Электролитическое совместное осаждение никеля и тефлона

Кстати, сам тефлон тоже имеет удивительно химически стойкую и гидрофобную поверхность, и в истории химии он стал своего рода мифом (начиная со случайности его открытия и кончая его уникальной ролью в создании ядерного оружия). Поэтому неудивительно, что тефлон в английском языке также породил кучу ассоциаций, носящих, впрочем, менее возвышенный характер, чем в случае с лотосом. Например, американские журналисты называют тефлоновыми политиками (teflon politician) деятелей, способных счастливо избегать обвинений в любых ситуациях и высказывать из самых двусмысленных и подозрительных обстоятельств

Тефлон – электрически нейтральное соединение, поэтому, для того чтобы он участвовал в электролизе, его частицы перед добавлением в никельсодержащий электролит предварительно обрабатывают катионным поверхностно-активным веществом. Цель такой обработки – немного уменьшить гидрофобность

тефлона, из-за которой он неравномерно распределяется в электролите. После обработки на тефлоне образуется тонкий слой из ионов и молекул растворителя, причём держится он довольно слабо, поскольку связывающие их адсорбционные силы невелики. Но этого хватает, чтобы придать поверхностным концевым группам – CF_3 гидрофильность и равномерно распределить частицы тефлона в никелирующем электролите. После обработки ПАВ группы – CF_3 связываются друг с другом с помощью так называемого гидрофобного взаимодействия, а плёнка ПАВ обволакивает всю частицу целиком, делая её поверхность гидрофильной (рис. 21). В то же время на частицах есть электростатический заряд, который не позволяет им слипаться, в результате чего они и образуют в растворе взвесь или суспензию.

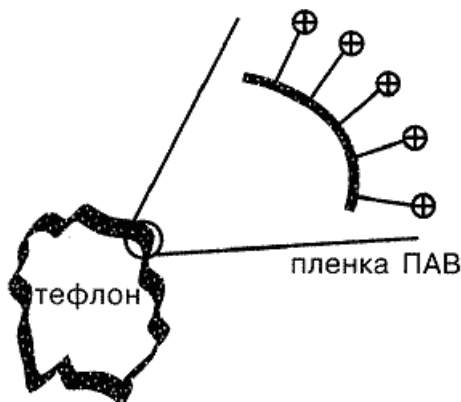


Рис.21 – Диспергированные частицы тефлона со слоем катиногенного поверхностно-активного вещества на поверхности

На второй стадии, под воздействием внешнего электрического поля, этот гидрофильный слой «сдвигается» с поверхности, а заряженные частицы под действием электрофоретических сил перемещаются к катоду и осаждаются на его поверхность. Этот процесс сильно зависит от прилагаемого напряжения. Кроме того, сами частицы с налипшим слоем

катионного ПАВ имеют случайную форму (средний диаметр около 4 мкм), но из схемы процесса ясно, что если микро-частицы будут более однородными по размеру и более круглыми, то покрытие получится более ровным и прочным.

Интересно, что теоретический механизм совместного электролитического осаждения ионов никеля и частиц тефлона предложили уже давно. И действительно, в технологии нет ничего нового: движение частиц к поверхности-катода происходит под действием электрофореза и электростатических сил; частицы механически внедряются в поверхностный слой и адсорбируются на катоде под действием молекулярных (Ван-дер-ваальсовских) сил.

Технологически же это выглядит так. Первый процесс (рис.20, а) происходит под действием ПАВ, которое обес-печивает заряд на частице и позволяет смешивать их с электролитом. На втором этапе (рис. 20, б) соосаждающиеся с ионами никеля частицы тефлона за счёт так называемого якорного эффекта (anchor effect) закрепляются на поверхности, причём из-за экранирования на некоторых участках плотность тока возрастает, и на покрытии возникают локальные очаги повышенной плотности и прочности. С другой стороны, именно на таких участках выделяется больше атомов водорода, которые стабилизируют процесс, то есть создают дополнительное экранирование, снижающее скорость осаждения. Наконец, на последнем этапе (рис. 20, в) окончательно формируется сетчатая структура из частиц тефлона, однородно распределённых в слое осаждённого никеля. Кроме того, на поверхности остаётся тонкая плёнка молекул ПАВ (на рисунке они показаны значками +), а внутри формирующегося покрытия остаются многочисленные микропоры.

С помощью такого метода можно получать покрытия с очень маленькими частицами тефлона (в диапазоне 1-100 нм), существенно меньшими, чем при обычных методах синтеза, при которых возможны покрытия в несколько мкм. Гидрофобность такой поверхности быстро увеличивается с ростом содержания тефлона – уже при 10-15 вес.% угол смачивания капли воды на таком покрытии достигает 160° (рис.22).

Зачем нужны такие гидрофобные поверхности? Никель-тефлоновые композиционные покрытия очень интересуют специалистов по проектированию и производству электрических батарей и топливных элементов, особенно тех, которые связаны с поглощением водорода различными металлами и сплавами. Дело в том, что они не только защищают основной объём устройства, поскольку обладают развитой поглощающей поверхностью, но и благодаря присутствию никеля катализируют окислительно-восстановительные процессы, повышая этим ёмкость и срок действия установки.



Рис. 22 – Зависимость угла смачивания (вода на поверхности композитной плёнки Ni-тефлон) от содержания тефлона

Совершенно иной способ получения «лотосового» покрытия разрабатывают на факультете материаловедения университета Нагоя под руководством профессора Осаму Такай. Метод опять же известен и весьма распространён – это химическое осаждение из газовой фазы с использованием низкотемпературной плазмы. Ионы и радикалы вступают в химическую реакцию, а потом осаждаются и образуют тончайшую плёнку на обрабатываемой поверхности (рис. 23).

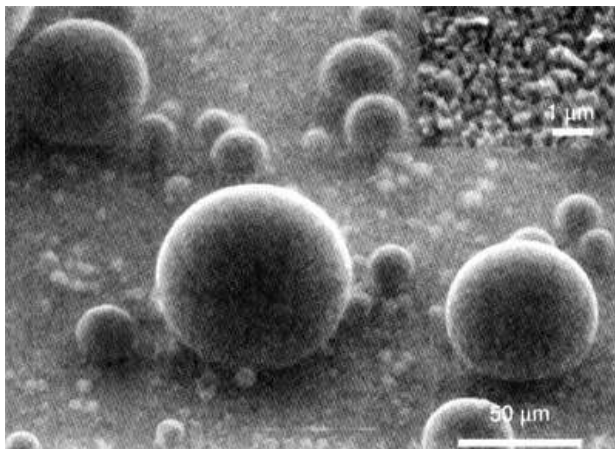


Рис.23 – Супергидрофобная поверхность из окиси кремния (угол смачивания от 150 до 160)

Как получать саму плазму, практически не важно: можно использовать микроволновый или высокочастотный нагрев, постоянный или переменный ток, разнообразные газовые среды и т. д. Секрет метода в том, что в среду вводят микрочастицы органокремниевых соединений (полиорганосиланы), причём они могут содержать фтор (фторалкилсилан), а могут и не содержать (в последнее время интересные результаты были получены для частиц триметил-метоксилана).

Регулируя условия, в которых проходит процесс, авторы получили прочную, износостойкую и одновременно прозрачную гидрофобную плёнку для многих систем. Углы смачивания микрокапель воды на таких плёнках – от 150 до 160°. Такой подход позволяет покрыть супергидрофобной плёнкой многие поверхности: стекло, пластик, бумагу, словом, любое покрытие, способное выдержать условия осаждения.

Интересно, что покрытие прозрачно просто потому, что оно очень тонкое, а гидрофобно потому, что поверхность оказывается покрытой микроскопическими выступами и впадинами. Причём именно правильный подбор размера этих микрошероховатостей придаёт поверхности, с одной стороны, достаточную гладкость и прозрачность, а с другой – супергидрофобность.

Исследователи продолжают изучать механизм этого процесса, а также поведение гидрофобных поверхностей при различных температурах и химических условиях. Особо интересно то, что существует своеобразный гистерезис свойств лотосовой поверхности. С присущей японцам деловитостью авторы метода уже планируют его широкое внедрение в промышленное производство. Список возможных применений лотосовых прозрачных плёнок выглядит весьма внушительно, что и понятно, если вспомнить уже существующие варианты использования тефлона в науке и технике. Это производство упаковочных материалов, автомобилестроение (покрытия стёкол и деталей, частей двигателя и многое другое), оптическая промышленность (защитные покрытия самых разнообразных линз и устройств), строительство (отделочные строительные материалы, остекление зданий) и т. д.

С другой стороны, гораздо важнее то, что новые материалы наверняка создадут новые интересные возможности в микро- и нанотехнологиях. Основные проблемы нанотехнологий связаны с тем, что в микромире особую роль начинают играть мало-значимые в макромасштабе молекулярные процессы – смачивание, адсорбция и т. п. (это когда-то предсказывал Р. Фейнман).

Изучив условия, в которых проявляется «эффект лотоса», ученые смогли объяснить, как он реализуется на наноуровне. Сделать это можно с помощью простого примера: представим себе поверхность, покрытую зубцами наподобие расчески. Если положить на зубцы кусочек бумаги, то площадь его соприкосновения с поверхностью будет минимальной – только в местах контакта с зубцами. Если тот же клочок бумаги положить на гладкую поверхность, площадь соприкосновения значительно увеличится.

Таким же образом работает и поверхность листьев, покрытая восковыми ворсинками: грязь соприкасается только с ними, и капли воды тоже. Вода не может растечься и остается в виде шарика, а частицы загрязнения, слабо сцепленные с «остриями» ворсинок, соединяются с гладкой поверхностью капли. Капля же, стекая с листа, уносит с собой и загрязнения.

Супергидрофобные поверхности с высоким статистическим углом смачивания выше 150° и гистерезисом угла смачивания

(разница между увеличивающимся и убывающими углами смачивания) ниже 10° проявляют сильные водоотталкивающие и самоочищающие свойства (Бушан и Юнг; Носоновски и Бушан, 2008) [119]. При низком значении гистерезиса угла смачивания капли могут скапливаться в большом количестве в добавление к соскальзыванию вниз, что облегчает удаление загрязненных частиц. Поверхности при гистерезисе низкого угла смачивания обладают низким углом стекания воды, под которым подразумевается угол, при котором поверхность должна быть наклонена для стекания водяных капель. Супергидрофобные и самоочищающиеся поверхности применяются в различных сферах, включая производство самоочищающихся окон, ветровых стекол, малярных красок для наружного применения, навигацию судов, производство кухонной посуды, черепицы для покрытия крыш, также эти поверхности используются при производстве текстильных изделий, солнечных панелей, и в других сферах, требующих предохранения от биологического обрастания и снижения сопротивления в потоке жидкости, например в микро/наноканалах. Эти поверхности также можно использовать при преобразовании и сохранении энергии [119]. Конденсация водяного пара, вызванная внешней средой и/или в процессе обработки жидкой пленки, может образовывать мениск, что вызывает высокую адгезию в устройствах, требующих относительного движения (рис. 24). Супергидрофобные поверхности нуждаются в уменьшении адгезии между поверхностью и жидкостью.

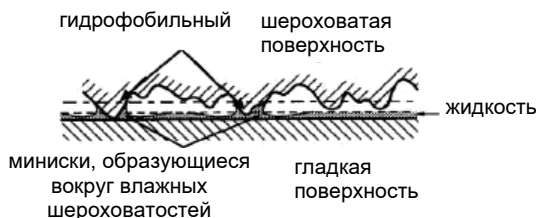


Рис. 24 – Схематическое изображение конденсированного водяного пара, вызванного воздействием внешней среды, который образует менисковые мосты при соприкосновении с шероховатостью, что приводит к образованию внутренней силы притяжения [119]

В качестве модели поверхности для гидрофобности и самоочищения были взяты листья лотоса, *Nelumbo nucifera* (рис. 25, а)

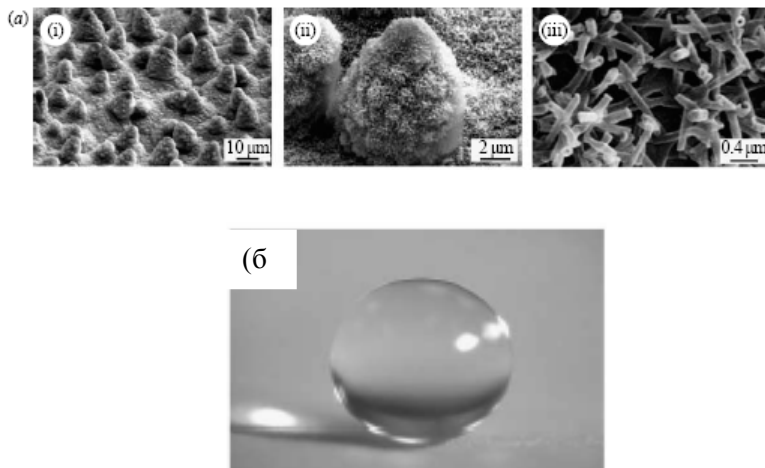


Рис. 25 – РЭМ снимки (а) (показанные в трех увеличениях (i – iii)) поверхности листа лотоса, который состоит из микроструктуры, образованной бугорчатыми эпидермическими клетками, покрытыми эпикутикулярными восковыми трубочками на поверхности, которые создают наноструктуру. На снимке (б) показана капля воды, находящаяся на листе лотоса [119]

Поверхность листа очень шероховатая из-за так называемых бугорчатых эпидермических клеток, которые образуют шероховатости или бугорки. В добавок к микрочешуйчатой шероховатости, поверхности бугорков также шероховатые, с шероховатостями субмикрометрового размера, которые состоят из трехразмерных эпикутикулярных восков. Воски лотоса также имеют форму трубочек, но на других листьях они встречаются в виде пластинок или имеют другие морфологии (Кох, 2008, 2009). Листья лотоса имеют иерархическую структуру, которая была изучена Буртоном и Бушаном (2006) и Бушаном и Юнгом (2006). Капли воды быстро оседают на верхней части наноструктур, так как воздушные пузыри заполняют впадины

структуры под каплей. Поэтому эти листья обладают значительной супергидрофобностью (рис. 25, б). При стекании капли воды на листьях удаляют любые загрязняющие частицы, приводя к самоочищению. Было установлено, что почти все супергидрофобные и самоочищающие листья имеют внутреннюю иерархическую наноструктуру (Нейнус и Барлотт 1997, Кох 2008, 2009). Вода на таких поверхностях образует капли сферической формы, и площадь контакта (контактная поверхность, область контакта) и адгезия на поверхности значительно уменьшаются (Носоновски и Бушан, 2007, 2008, Бушан и Юнг, 2008).

Взяв за основу так называемый эффект лотоса, единственным способом увеличения гидрофобных свойств поверхности является увеличение ее шероховатости. Гидрофобность, вызванная шероховатостью, стала предметом обширных исследований. Вензель в 1936 году предложил, что простая модель, согласно которой *угол смачивания жидкости с шероховатой поверхностью* отличается от угла смачивания с гладкой поверхностью. Касси и Бакстер (1944) показали, что газообразная фаза, включая водяной пар, часто называемый в литературе как «воздух», может быть оказаться в полостях шероховатой структуры, приводя к образованию композиционной поверхности раздела твердое тело-жидкость-воздух, в противоположность гомогенной поверхности раздела твердое тело-жидкость. Эти две модели – два возможных режима или состояния смачивания; гомогенный (Вензель) и композиционный (Касси-Бакстер) режимы. Многие авторы (Бико, 2002, Хи и др. 2003, Лафума и Кьюри 2003, Мармур 2003, Патанкар 2004) исследовали стабильность искусственных супергидрофобных поверхностей и показали, что как гомогенная, так и композиционная поверхность раздела могут зависеть от истории системы, в частности, наносили ли жидкость сверху или конденсировали ее на дне. Экстранд в 2002 году указал, что как гомогенная, так и композиционная поверхность раздела зависят от размера капли воды из-за силы тяжести. Также было предложено, что так называемая двухъярусная или двойная шероховатость, состоящая из совмещения (суперпозиции) двух

узоров шероховатости с чешуйками разной длины (Хермингас 2000, Патанакар 2004, Сан и др. 2005) и фрактальных шероховатостей (Шибучи и др. 1996), может усилить супергидрофобность.

Носоновски и Бушан идентифицировали механизмы, которые приводят к дестабилизации композиционной поверхности раздела, а именно, капиллярные волны, конденсацию и накопление нанокapель, и неоднородность поверхности. Эти механизмы зависят от чешуи, причем каждая чешуя имеет разную характерную длину. Для эффективного сопротивления этим механизмам, которые зависят от чешуи, требуется многочешуйчатая иерархическая шероховатость. Высокие шероховатости сопротивляются капиллярным волнам, в то время как наношпички не позволяют нанокapлям попадать во впадины между шероховатостями и прикалывать тройную веревку в случае возникновения гидрофильного пятна.

Ряд искусственных гидрофобных поверхностей, вызванных шероховатостью, был изготовлен с иерархическими структурами, используя электроосаждение, нанолитографию, коллоидные системы и фотолитографию (Ширтклиф и др. 2004, Миниг и др. 2005, Чонг и др. 2006, дель Кампо и Грейнер 2007). Формовка – это недорогой и надежный способ размножения структуры поверхности, который может дать точность порядка 10 нм (Маду 1997, Варадан и др. 2001). Бушан и др. разработали новый метод для изготовления поверхностей с иерархической структурой. Формовка использовалась для размножения листа, кремневые микроструктуры и самосборка (ансамбль) воска использовались для создания на верхушке микроструктуры, для получения иерархических структур. Этот двух стадийный процесс подходит для изготовления разнообразных иерархических структур.

Гидрофильными являются вещества с полярными химическими связями: галогениды, оксиды и их гидраты, карбонаты, сульфаты, фосфаты, силикаты и алюмосиликаты (глины, стекла), а также клеточные мембраны. Чистые поверхности металлов, углерода, полупроводников, вещества, состоящие из слабо полярных молекул, листья растений, кожа животных,

хитиновый покров насекомых гидрофобны. Все полярные группы, входящие в состав молекул ПАВ – *поверхностно-активных веществ* – COOH , NH_2 , SO_3Na и др., гидрофильны; связанные с ними углеводородные радикалы – гидрофобны. Гидрофильность твёрдых тел может резко понижаться (происходит их гидрофобизация) при адсорбции (особенно при хемосорбции) на их поверхности молекул ПАВ, ориентированных полярными группами в сторону поверхности, а углеводородными цепями – в окружающую среду (например, при адсорбции жирных кислот, их солей и других органических ПАВ на поверхности минералов). Обратная ориентация адсорбированных молекул ПАВ приводит к гидрофилизации гидрофобных поверхностей.

Для многих практических применений очень важно, какие свойства по отношению к воде проявляет та или иная поверхность – гидрофильные или гидрофобные. Например, супергидрофобные поверхности успешно применяются для создания защитных водоотталкивающих покрытий. Кроме того, смачивание играет немаловажную роль в жизнедеятельности живых организмов.

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердым или другими жидкими телами при наличии одновременного контакта с воздухом. Явления смачивания близки к адсорбционным, так как и те, и другие определяются интенсивностью взаимодействия между молекулами различных веществ.

Рассмотрим явление смачивания на примере капли жидкости, нанесенной на поверхность твердого тела (существует также явление смачивания одной жидкости другой). При этом могут наблюдаться два крайних случая:

- полное смачивание, когда капля жидкости самопроизвольно растекается на поверхности, пока не покроет всю поверхность или пока слой жидкости не станет мономолекулярным (например, капля воды на обезжиренном стекле);
- несмачивание, когда капля жидкости на твердой поверхности самопроизвольно принимает почти сферическую форму (например, капля ртути на неметаллической поверхности).

Между этими крайними случаями наблюдаются различные промежуточные, когда поверхность частично смачивается жидкостью.

Из термодинамики известно, что могут протекать процессы, приводящие к уменьшению свободной энергии системы [120]. В случае, когда протекает на поверхности, он должен сопровождаться уменьшением свободной поверхностной энергии, которая характеризуется поверхностным натяжением σ . До того, как капля наносится на твердую поверхность, она находится в контакте с воздухом и имеет поверхностное натяжение $\sigma_{тв-г}$. Поверхностное натяжение жидкости на границе с воздухом $\sigma_{ж-г}$. Когда капля оказалась на твердой поверхности, между ними возникла граница, которая характеризуется поверхностным натяжением $\sigma_{тв-ж}$. Следовательно, поведение капли определяется соотношением $\sigma_{тв-г}$ и $\sigma_{тв-ж}$. Если $\sigma_{тв-г} > \sigma_{тв-ж}$, то системе выгодно, чтобы капля закрывала часть твердой поверхности, т.е. растеклась по ней. При этом происходит частичная замена поверхности с большей поверхностной энергией ($\sigma_{тв-г}$) поверхностью с меньшей свободной энергией ($\sigma_{тв-ж}$), что, естественно, приводит к уменьшению запаса энергии. Однако если капля жидкости будет растекаться, то увеличится площадь поверхности “жидкость-газ”, а это приведет к увеличению свободной энергии системы. Отсюда можно сделать вывод, что если $(\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}) > \sigma_{ж-г}$, то будет происходить полное смачивание. Если $(\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж})$ соизмеримо с $\sigma_{ж-г}$, жидкость будет ограниченно растекаться по поверхности.

В том случае, когда $\sigma_{тв-г} < \sigma_{тв-ж}$, наблюдается не смачивание твердого тела жидкостью, так как появление в системе поверхности «твердое тело – жидкость» вместо «твердое тело – газ» привело бы к увеличению свободной энергии системы. В этом случае капля жидкости в идеале должна принять сферическую форму и контактировать с твердой поверхностью только одной, но в действительности на каплю жидкости

действует сила тяжести, несколько сплющивая ее, поэтому форма капли лишь близка к сферической.

Степень смачивания, или «краевой» угол, зависит от соотношения величин поверхностного натяжения на границах: воздух – твердое тело $\sigma_{тв-г}$, жидкость – твердое тело $\sigma_{тв-ж}$ и воздух – жидкость $\sigma_{ж-г}$.

В условиях равновесия эта зависимость выражается уравнением Юнга [120]:

$$\sigma_{тв-г} = \sigma_{тв-ж} + \sigma_{ж-г} \cdot \cos \theta. \quad (5)$$

Степень увлажнения твердого тела описывается с помощью контактного угла θ , входящего в формулу с поверхностной энергией σ на различных межфазных границах в соответствии с законом Кассье:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{тв-г} - \sigma_{тв-ж}}{\sigma_{ж-г}}. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует, что если $\sigma_{тв-г} > \sigma_{тв-ж}$; $\cos \theta > 0$; $\theta < 90^\circ$ – смачивание полное или частичное; если $\sigma_{тв-г} < \sigma_{тв-ж}$; $\cos \theta < 0$; $\theta > 90^\circ$ – несмачивание.

Супергидрофобные материалы имеют поверхности, чрезвычайно не склонные к смачиванию (с углом контакта с водой, превышающим 150°). Многие из подобных материалов, обнаруженных в природе, подчиняются закону Кассье [121] и являются двухфазными на субмикронном уровне, причем одним из компонентов является воздух. Эффект лотоса основан на этом принципе. Попавшая на поверхность листа капля воды удаляет с него частицу загрязнений. При этом частицы не проникают во внутреннюю часть капли, а равномерно распределяются по ее поверхности. Выявлено, что гидрофобная субстанция удаляется каплей воды с гидрофобной поверхности. При рассмотрении условий протекания лотос-эффекта на наноскопическом уровне механизм этого явления становится более понятным.

С помощью закона Кассье можно объяснить, почему значение контактного угла для поверхности, а следовательно, условие несмачивания можно изменить, придав поверхности необходимый в данном случае наноразмерный рельеф [121]. Представим массажную щетку, на зубьях которой лежит клочок бумаги, которая изображает частицу загрязнений. Пятно “грязи” расположено только на самых вершинах зубьев, не соприкасаясь с поверхностью щетки, рисунок 26 (б). Сила адгезии “грязи” обусловлена площадью поверхности взаимного контакта. Если поверхность гладкая или макрорельефная, то из рисунка 26 (а) можно увидеть, что площадь контакта значительная, и “грязь” удерживается достаточно прочно. Из-за острых концов зубьев площадь контакта минимальна, и “грязь” как бы “висит на ножке”. То же происходит и с каплей воды. Она не может “растечься” по остриям и поэтому стремится свернуться в шарик, рисунок 26 (б).

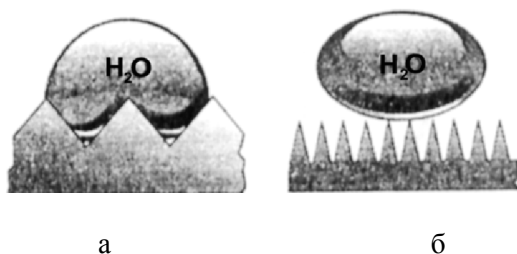


Рис. 26 – Положение капли воды на: а – макро- и б – наноповерхности [121]

В соответствии с исследованиями Кассье [121], защитные водоотталкивающие свойства оперения водоплавающих птиц в основном обусловлены их особой ребристой структурой, а не наличием на перьях защитных жироподобных веществ, тогда как в случае с поверхностью листа лотоса эти свойства только дополняют друг друга. Водяные клопы – водомерки, известные своим возможностям легкого перемещения по поверхности воды, также используют это природное явление. Тело и кончики ног этих насекомых покрыты не смачиваемыми в воде

волосками, обеспечивающими их столь удивительные возможности.

Так как лотос-эффект основан исключительно на физико-химических явлениях и свойствах растений и не привязан только к живой системе, то не смачивающиеся поверхности можно технически получить для всевозможных материалов. В связи с этим в настоящее время проводятся интенсивные исследования по разработке и производству устойчивых к загрязнению не смачивающихся поверхностей и покрытий.

Наиболее широкое применение нанотехнологии на основе “эффекта лотоса” получили в автомобильной промышленности, строительстве, при производстве защитных тканей и в ряде других отраслей. В этих целях разработано покрытие на основе наночастиц оксида титана с размерами 20-50 нм и полимерного связующего [122]. Данное покрытие резко снижает смачиваемость поверхности водой, растительным маслом и спиртовыми растворами.

Гидрофобные свойства поверхности, ее смачиваемость той или иной жидкостью зависят от краевого угла смачивания θ . При полном смачивании угол смачивания равен нулю, при абсолютном несмачивании равен 180° . При этом гидрофобность поверхности определяется углом θ между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения фаз. Энергия удержания капли на поверхности равна произведению работы адгезии на площадь контакта $W_a S$. Энергия отрыва пропорциональна силе тяжести $P = (\pi/6) D_k^3 \rho g$, где D_k – диаметр капли, ρ – плотность жидкости. В работе [122, 123] показано, что краевые углы свыше 150° подтверждают супергидрофобное поведение.

До недавнего времени считалось, что сажевые частицы, которые образуются в камере сгорания авиационных двигателей, гидрофобны, но в процессе их взаимодействия с газами в выхлопной струе происходит модификация поверхностных свойств частиц, и они начинают поглощать пары воды [124]. В последнее время утверждение о начальной гидрофобности сажевых частиц подвергается сомнению по причине того, что

обычно в экспериментальных исследованиях гигроскопических свойств сажевых частиц использовали сажу, полученную либо при горении углеводородов и природных топлив в диффузионной горелке, либо коммерческую сажу, либо сажу, создаваемую на графитовых стержнях [125, 126]. В то же время условия образования сажи в камере сгорания реактивного двигателя существенно отличаются. Поскольку гигроскопичность сажевых частиц в значительной мере определяется природой поверхности, физико-химические характеристики которой зависят от условий сажеобразования, то ясно, что разные образцы саж могут существенно отличаться по структуре и реакционной способности.

На основе наночастиц диоксида кремния (кварца, кремнезема) размером порядка 40 нм разработаны коллоидные растворы для обработки тканей, (рис. 27).

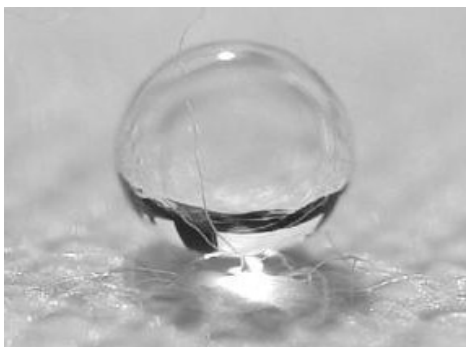


Рис. 27 – Капля воды на ткани, обработанной гидрофобным составом [118]

В форме наночастиц это вещество приобретает новые свойства, в частности, высокую поверхностную энергию, что и позволяет частицам SiO_2 при высыхании коллоидного раствора прочно присоединяться к различным поверхностям, в первую очередь, к родственному им по составу стеклу, образуя тем самым сплошной слой наноразмерных выступов. Если погрузить костюм из этого материала в воду, то, вынув его, можно обнаружить, что он совершенно сухой. А если поливать эту ткань

80

из шланга, то можно заметить отсутствие какого-либо следа жидкости на ткани (рис. 28).

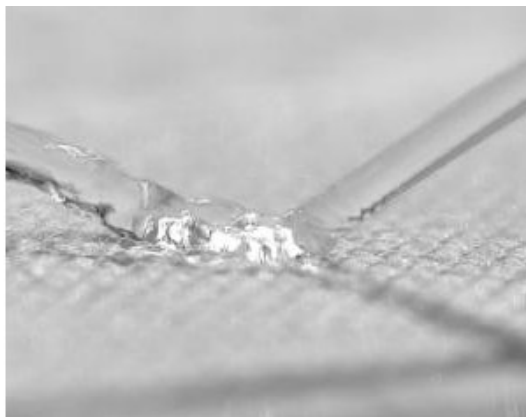


Рис.28 – Струя воды не смачивает поверхность ткани

Кроме того, отмечается, что этот эффект, хотя и не вечный, хорошо сохраняется после механических манипуляций с материалом. В силу наноразмерной толщины такие покрытия совершенно невидимы, а благодаря биоинертности кремнезема – безвредны для человека и окружающей среды. Они устойчивы к ультрафиолету и выдерживают температуры до 400°C, а действие водоотталкивающего эффекта длится в течение 4 месяцев [118].

Повышенная влажность является основной причиной разрушения зданий и сооружений. Доказано, что лучше всего с этой проблемой способны справиться гидрофобные водонепроницаемые материалы. Данные продукты обеспечивают эффект несмачивания водой оснований из пористых материалов: бетона, кирпича, штукатурки, гипса, асбоцемента, черепицы. Кроме того, благодаря гидрофобизаторам происходит повышение морозостойкости и коррозионной устойчивости бетонных и железобетонных конструкций, особенно в морской воде и других агрессивных средах. Гидрофобные составы применяют для покрытия наружных поверхностей в целях значительного снижения водопоглощения последних и повышения их

морозостойкости и теплостойкости. Ими покрывают готовые изделия с целью предохранения их от увлажнения при хранении на открытых заводских складах, при транспортировке изделий на строительные площадки и при их эксплуатации в конструкциях.

2.2 Моделирование угла смачивания для жидкости, которая находится в контакте с шероховатой поверхностью

Супергидрофобные и самоочищающиеся поверхности должны обладать как высоким углом смачивания, так и низким углом смачивания гистерезиса. Жидкость может также образовывать гомогенную поверхность раздела с твердым телом или композиционную поверхность раздела с воздушными карманами, оказавшимися между твердым телом и жидкостью. В этом разделе будут рассмотрены математические модели, в которых представлены отношения между шероховатостью и углом смачивания.

(а) Гомогенная поверхность раздела (Вензеля)

Рассмотрим шероховатую твердую поверхность при обычном размере деталей шероховатости, которые меньше размера капли воды, как это показано на рис. 29 а. Для капли воды, которая находится в контакте с шероховатой поверхностью без воздушного кармана, относящейся к гомогенной поверхности раздела, угол смачивания представлен следующим образом

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 \quad (7)$$

где θ – это угол смачивания для шероховатой поверхности, θ_0 – это угол смачивания для гладкой поверхности, и R_f – это фактор шероховатости, который определяется как соотношение площади «твердое тело – жидкость», A_{SL} к ее проекции на плоскую поверхность, A_F .

$$R_f = A_{SL} / A_F \quad (8)$$

Зависимость угла смачивания от фактора шероховатости представлена на рисунке 29 (б) для разных величин θ_0 на основании уравнения (7).

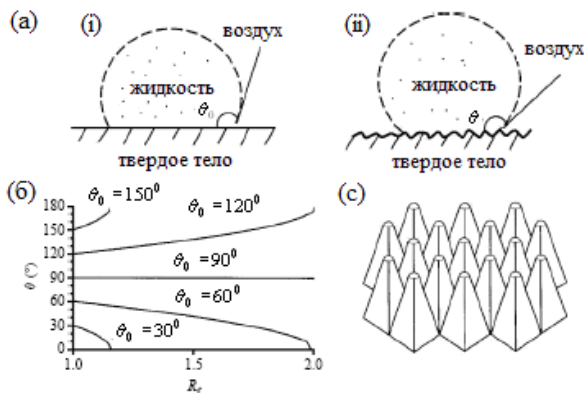


Рис. 29 – (а) схематическое изображение жидкой капли, которая находится в контакте с (i) гладкой твердой поверхностью (угол смачивания θ_0) и (ii) шероховатой твердой поверхностью (угол смачивания, θ), (б) угол смачивания для шероховатой поверхности (θ) как функция фактора шероховатости (R_f) для различных углов смачивания гладкой поверхности (θ_0) и (с) схематическое изображение пирамидальных шероховатостей с полусферической вершущкой, с полной упаковкой (с законченной упаковкой) (Носоновски и Бушан) [119]

Модель прогнозирует следующее, что гидрофобная поверхность ($\theta_0 > 90^\circ$) становится более гидрофобной с увеличением R_f , и что гидрофильная поверхность ($\theta_0 < 90^\circ$) становится более гидрофильной с увеличением R_f [119]. В качестве примера на рисунке 29 (с) показана геометрия с пирамидальными шероховатостями, которые имеют полусферическую вершущку и которые полностью упакованы. Размер и форму этих шероховатостей можно оптимизировать для описанного фактора шероховатости.

(б) Композиционная (Касси – Бакстер) поверхность раздела.

Для шероховатой поверхности, смачивающая жидкость может быть полностью поглощена шероховатыми впадинами на поверхности, в то время как несмачивающая жидкость может не проникать во впадины поверхности, приводя к образованию воздушных карманов, образуя композиционную поверхность раздела твердое тело – жидкость – воздух, как это показано рис. 30, (а). Касси и Бакстер (1944) расширили (далее развили) уравнение Вензеля, которое вначале было создано для гомогенной поверхности раздела твердое тело – жидкость для случая композиционной поверхности раздела. Для этого случая существует два вида поверхности раздела: поверхность твердое тело – жидкость с внешней средой, которая окружает каплю, и композиционная поверхность раздела, включающая жидкость – воздух и твердое тело – воздух поверхности раздела. Чтобы рассчитать угол смачивания для композиционных поверхностей раздела, уравнение Вензеля можно модифицировать, объединив фракционную площадь влажных поверхностей и фракционную площадь воздушными карманами ($\theta = 180^\circ$),

$$\cos \theta = R_f \cos \theta_0 - f_{LA} (R_f \cos \theta_0 + 1) \quad (9)$$

где f_{LA} – это фракционная плоская геометрическая площадь жидкость – воздух поверхностей раздела под каплей. Согласно уравнению (9), даже для гидрофильной поверхности угол смачивания увеличивается увеличением f_{LA} . При высоком значении f_{LA} поверхность становится гидрофобной; однако, нужное значение может оказаться недостижимым или образование воздушных карманов может оказаться нестабильным. Используя уравнения Касси-Бакстера, значение f_{LA} при котором гидрофильная поверхность могла бы превратиться в гидрофобную, может быть представлено следующим образом (Юнг и Бушан, 2006):

$$f_{LA} \geq R_f \cos \theta_0 / R_f \cos \theta_0 + 1 \text{ для } \theta_0 < 90^\circ \quad (10)$$

На рисунке 30 (б) показано значение f_{LA} как функция от R_f для четырех поверхностей с различными углами смачивания θ_0 .

Гидрофобные поверхности можно получить выше определенного значения f_{LA} , как это было спрогнозировано в уравнении (10). Верхняя часть над каждой линией угла смачивания это гидрофобная область. Для гидрофобной поверхности угол смачивания – увеличивается с увеличением f_{LA} как для гладкой, так и для шероховатой поверхности.

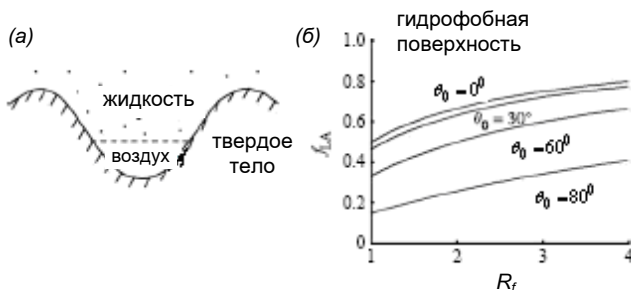


Рис.30 (а) – Схематическое изображение образования композиционной поверхности раздела твердое тело – жидкость – воздух для шероховатой поверхности и (б) f_{LA} требование (условие) для гидрофильной поверхности, чтобы стать гидрофобной в качестве функции фактора шероховатости (R_f) и θ_0 (Юнг и Бушан, 2006) [119]

(с) Гистерезис угла смачивания

Гистерезис угла смачивания – это еще одна важная характеристика поверхности раздела твердое тело – жидкость. Если капля оседает на наклоненной поверхности (рис. 31), углы смачивания впереди и сзади капли соответствуют увеличивающемуся и уменьшающемуся углу смачиванию, соответственно. Увеличивающийся угол больше уменьшающегося угла, что приводит к гистерезису угла смачивания. Гистерезис угла смачивания происходит из-за шероховатости и гетерогенности поверхности.

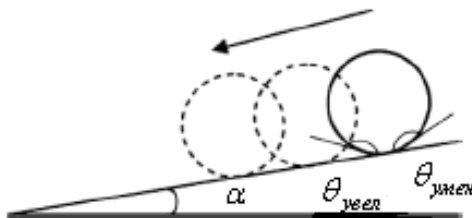


Рис. 31 – Наклоненный профиль поверхности (угол наклона, α) с каплей жидкости; увеличивающийся и уменьшающийся угол смачивания $\theta_{увел}$ и $\theta_{умен}$, соответственно [119]

Хотя для поверхностей с шероховатостью, за которыми ведется тщательный контроль на молекулярном уровне, можно получить гистерезис угла смачивания такой же низкий, как 1° или меньше (Гупта и др. 2005), гистерезис нельзя полностью удалить, так как автоматически гладкие поверхности обладают определенной шероховатостью и гетерогенностью. Гистерезис угла смачивания – это мера рассеивания энергии во время стекания капли вдоль твердой поверхности. Поверхности с гистерезисом низкого угла смачивания обладают очень низким углом стекания воды, это угол, под которым поверхность должна быть наклонена для стекания воды (Носоновски и Бушан, 2007, 2008; Бушан и Юнг, 2008). Низкий угол стекания воды важен при использовании потока жидкости в микро/наноканалах и поверхностях с самоочищающейся поверхностью. Носоновски и Бушан (2007) получили отношение для гистерезиса угла смачивания в виде функции шероховатости, которое имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \theta_{adv} - \theta_{rec} &= (1 - f_{LA}) R_f \frac{\cos \theta_{a0} - \cos \theta_{r0}}{-\sin \theta} = \\ &= (\sqrt{1 - f_{LA}}) R_f \frac{\cos \theta_{r0} - \cos \theta_{a0}}{\sqrt{2(R_f \cos \theta_0 + 1)}} \end{aligned} \quad (11)$$

Для гомогенной поверхности раздела $f_{LA}=0$, тогда как для композиционной поверхности раздела f_{LA} это не нулевое число.

Это наблюдается в уравнении (11), где для гомогенной поверхности раздела увеличивающаяся шероховатость (высокая R_f) приводит к увеличению гистерезиса угла смачивания (высокие значения $\theta_{adv} - \theta_{rec}$), в то время как для композиционной поверхности раздела подход к единству f_{LA} дает как гистерезис высокого угла смачивания, так и низкого угла смачивания. Поэтому композиционная поверхность раздела желательна для супергидрофобности и самоочищения.

(д) Стабильность композиционной поверхности раздела и роль иерархической структуры.

Образование композиционной поверхности раздела – это явление многочешуйчатости, которое зависит от относительных размеров жидкой капли и особенностей шероховатости. Композиционная поверхность раздела метастойчивая, ее устойчивость является важным вопросом. Хотя если это может быть вполне геометрически возможным для системы, чтобы стать композиционной, то для жидкости, чтобы попасть во внутрь впадины между шероховатостями и образовать гомогенную поверхность раздела, это может быть энергетически выгодным. Композиционная поверхность раздела хрупкая и может бесспорно трансформироваться в гомогенную поверхность раздела, таким образом препятствуя образованию супергидрофобности. Чтобы образовать устойчивую поверхность раздела с воздушными карманами между твердым телом и жидкостью, нужно избегать дестабилизирующих факторов, таких, как капиллярные волны, конденсация нанокapель, негомогенность поверхности и давление жидкости. Для высокой f_{LA} желателен наноузор, так как всякий раз, когда образуется поверхность раздела жидкость – воздух, она зависит от соотношения расстояния между двумя смежными шероховатостями и радиусом нанокapли. Более того, наночешуйчатые шероховатости могут скалывать капли жидкости, и таким образом не давая жидкости заполнить впадины между шероховатостями. Высокое R_f можно получить путем как микро-, так и наноузоров. Носоновски и Бушан (2007) изучили дестабилизирующие факторы для композиционной поверхности раздела и обнаружили, что выпуклая поверхность приводит к образованию устойчивой поверхности раздела и высокому углу смачивания.

Также они утверждали, что влияние веса капли и кривизна также являются теми факторами, которые влияют на переход. Носоновски и Бушан (2007) показали, что сочетание микро- и наношероховатости с выпуклой поверхностью может помочь противостоять дестабилизации путем скрепления поверхности раздела. Это также позволяет предотвратить заполнение жидкостью щелей между шероховатостями даже в случае гидрофильного материала. Влияние шероховатости на смачивание зависит от чешуи, и механизмы, которые приводят к дестабилизации композиционной поверхности раздела, также зависят от чешуи. Для эффективного противостояния этим чешуе – зависимым механизмам ожидается, что многочешуйчатая шероховатость будет оптимальной для супергидрофобности.

(e) Идеальные поверхности с иерархической структурой.

Для устойчивости композиционной поверхности раздела Бушан и Юнг (2008) предложили структуру идеальной иерархической поверхности, которая показана на рисунке 32. Шероховатости должны быть достаточно высокими, с тем, чтобы капля не касалась впадин. В качестве примера для структуры с повторяющимися столбцами нужно использовать следующее отношение для композиционной поверхности. Для капли с радиусом порядка 1 мм или больше значения H , D , P порядка 30, 15 и 130 $\mu\text{м}$ должны быть оптимальными, соответственно [119].

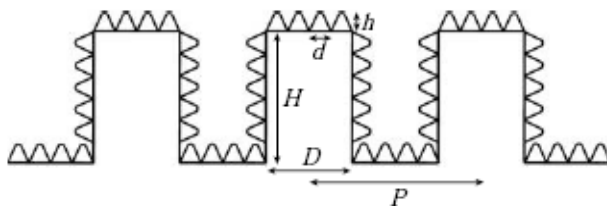


Рис. 32 – Схематическое изображение структуры идеальной иерархической поверхности. Микрошероховатости состоят из круглых (повторяющихся) столбцов с диаметром D , высотой H и броском (площадкой) P . Наношероховатости состоят из пирамидальных наношероховатостей с высотой h и диаметром d с закругленными верхушками (Юнг и Бушан, 2008) [119].

Нанощероховатости могут скреплять поверхность раздела жидкость – воздух и не давать жидкости заполнять впадины между шероховатостями. Они также требуются для поддержки нанокпель, которые могут конденсироваться во впадинах между высокими шероховатостями. Следовательно, нанощероховатости должны иметь низкий бросок (площадку), чтобы справиться с нанокплями менее чем 1 мм ниже нескольких нанометров радиуса. Значения h и d порядка 10 и 100 нм можно легко изготовить, соответственно.

2.3 Синтез гидрофобной сажи в пламени

Получение покрытий с гидрофобными свойствами является актуальным направлением исследований. В настоящее время созданию таких покрытий и исследованию их свойств посвящено много открытых публикаций различных научных центров [127-134]. Гидрофобность поверхности напрямую связана с наноразмерной шероховатостью поверхности. Разрабатываются новые методы синтеза и методики определения характеристик полученных материалов. Для изменения смачивания поверхности часто используется аморфный углерод [127]. Методика быстрого осаждения углеродного слоя предложена I.K. Puri [128]. Этот метод синтеза позволяет получать крупные агрегаты, состоящие из отдельных частиц (нанобисеры) с размерами от 20 до 50 нм [129], но возможен синтез и более крупных частиц. В этом методе использовалось горение ацетиленового пламени (700°C) и катализатор – никель [130]. В качестве подложки для создания слоя углерода использовались пластинки кремния. Кремниевая подложка подвергалась воздействию пламени на расстоянии 10 мм при различных экспозициях времени. Установлено, что независимо от способа обработки поверхности, обращенной к пламени, синтезированные на них углеродные наноструктуры идентичны [128]. Размер и состав областей образования углеродных наночастиц, названных авторами нанобисерами, зависит от времени экспозиции (2,5; 5; 7,5 мин) (рис. 33).

Показано, что радиус области наночастиц с особыми гидрофобными свойствами уменьшается с увеличением времени

экспозиции. Так, для времени воздействия пламени 5 минут первая зона имеет границу 23 мм, а для 7,5 минут – 20 мм. Ближе к центру диска легче формируются большие углеродные цепочечные структуры – нанобисеры. Архитектура поверхности оказывает глубокое воздействие на смачиваемость [130]. Известно, что гидрофобность системы, в первую очередь, зависит от вида поверхности покрытия – ее шероховатости. Так, тонкий слой углеродистых частиц (одномерных шариков сажи) дает очень низкую степень шероховатости поверхности.

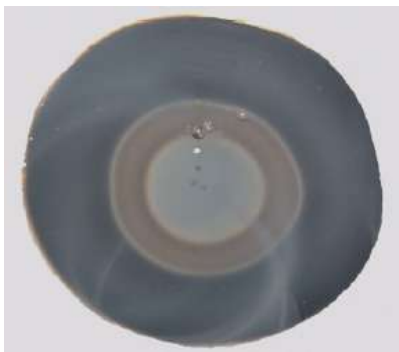


Рис. 33 – Углеродные наноструктуры, полученные на кремниевой подложке после 5-минутной экспозиции в пламени [10]

Pozzato и другие [131] выяснили, что, когда капли воды образуют очень большие углы смачивания (более 150°), гидрофобность частиц позволяет капле легко скатываться с поверхности. ПЭМ изображения для Si подложки, подвергшейся обработке в течение 5 минут, показывают, что углеродные наночастицы (нанобисеры) связаны друг с другом. Поскольку процесс осаждения для нанобисеров не каталитический, было предположено, что рост является результатом пиролиза топлива в газовой фазе. Продукты пиролиза транспортируются в слое, прилегающем к относительно холодной поверхности Si, на которых они конденсируются и образуют нанобисеры. Пиролиз является определяющим в формировании углерода, в то время как окисление происходит вне пламени.

Шарон и другие [132], которые являются одними из первых исследователей синтеза углеродных наночастиц, показали, что желательно иметь источник углерода, который содержит сочетание sp^2 и sp^3 структуры связи. Они показали, что источники с sp^2 орбиталью, таких, как графит, затрудняет образование сферических структур. Пиролизом паров камфоры при 1000°C в атмосфере аргона были синтезированы губчатые наноструктуры углерода. В качестве катализатора использовали ферроцен. При этом были получены твердые и полые углеродные наночастицы двух размеров ≈ 250 нм и 500-800 нм. Они состояли из аморфных слоев, которые были покрыты графитовыми оболочками. Спектральный анализ энергетических потерь электронов (EEL) показал, что внутренняя часть частиц (бусин) была аморфной. Рентгеновский анализ различных спектров показывает, что периферийная часть нанобисеров содержит по объему 98,1% углерода [132].

Одним из материалов с низкой поверхностной энергией, который часто используются для изменения и контроля поверхности по смачиваемости, являются пленки аморфного углерода (АУ) [127]. В работе [133] для получения супергидрофобного слоя, состоящего из однородных нанобисеров углерода, использовался метод быстрого осаждения на Si подложке, помещенной в этилен-воздушное диффузионное пламя. Полученные углеродные частицы нанобисера морфологически подобны наножемчугу углерода, синтезированному Левеском и его сотрудниками [129] с помощью диссоциации ацетилена при 700°C на никелевых каталитических нанокластерах.

В работе [134] были определены оптимальные условия образования гидрофобной поверхности на кремниевой подложке с нанесенной на ее поверхность ферромагнитной жидкостью, а также на сетке или фольге из нержавеющей стали, в зависимости от их места расположения в пламени.

Для синтеза гидрофобной сажи в [123, 128] применялось горелочное устройство, изображение которого приведено на рисунке 34.

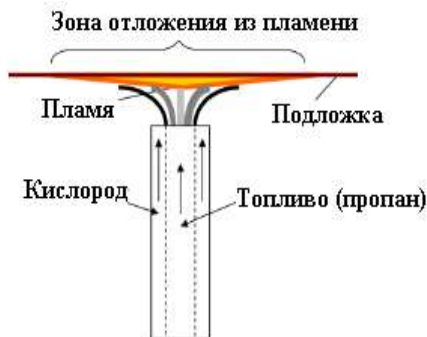


Рис.34 – Схема горелки для синтеза гидрофобной сажи на подложке [123, 128]

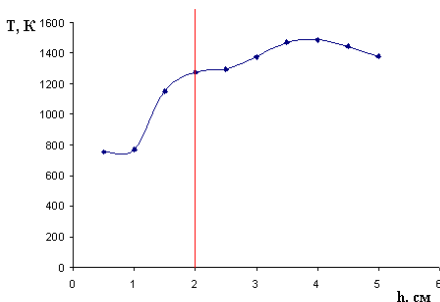
Исследовался процесс образования гидрофобной сажи при диффузионном горении пропан-кислородной смеси. Подложки – диски диаметром 7 см и толщиной 1-0,5 мм, из различных материалов (кремния, никеля и нержавеющей стали) устанавливались над пламенем на высоте 2-3 см от матрицы горелки, и на них осаждалась сажа. Время экспозиции варьировалось в

диапазоне 2-10 минут. Было проведено исследование влияния электрического поля на процесс образования и свойства образующейся сажевой поверхности.

На рисунке показан процесс осаждения сажи на подложку (рис. 35, а) и приведен температурный профиль (рис. 35 б) в средней части по высоте пропан-кислородного диффузионного пламени при расходе пропана – 150 см³/мин и кислорода – 260 см³/мин.



а



б

Рис. 35 – Фото процесса осаждения сажи на подложке (а) и температурный профиль по высоте средней части пламени C₃H₈/O₂ (б) [123]

Пламя визуально можно было разделить на две зоны (рис.35, б). Первая – синяя зона, которая постепенно переходит в красную зону. Высота синей зоны составляет порядка 1 см. В этой зоне температура составляет 770 К. На расстоянии от 1 до 2 см от матрицы горелки происходит резкое повышение температуры, а в диапазоне от 2 до 2,5 см происходит ее стабилизация. С 2,5 см температура повышается до максимального значения 1470 К на расстоянии 4 см от матрицы горелки. Выше происходит постепенный спад температуры.

Установлено, что при времени экспозиции менее 4 минут на подложке осаждается обычная сажа. Время экспозиции более 4 минут приводит к образованию сажи с гидрофобными свойствами, а увеличение времени экспозиции более 10 минут не оказывает влияния на улучшение этих свойств.

На поверхности подложки идет осаждение сажи толщиной в среднем 1-1,5 мм. На рисунке 36 приведен образец, полученный с использованием кремниевой подложки. На поверхности подложки визуально можно наблюдать разделение осевшей сажи на три зоны. Видно, что центральная серая зона (1) окружена коричневой зоной (2), которая, в свою очередь, была охвачена черной внешней закопченной зоной (3). Зональные отложения сажевых частиц на поверхности кремниевой подложки говорят о том, что в различных областях пламени образуются частицы сажи с

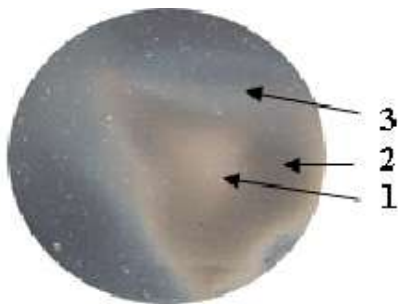


Рис. 36 – Образец сажи, полученный в пропан-кислородном диффузионном пламени на кремниевой подложке [17]: 1 – центральная серая зона; 2 – коричневая зона; 3 – черная внешняя закопченная зона

отличающимися свойствами. Основной причиной этого является неравномерность градиента температуры в объеме пламени. Также эту зависимость можно объяснить лимитированием диффузии окислителя в пламя: в средней части пламя богаче топливом по сравнению с краями.

Для исследования свойств образцов сажи на гидрофобность применялся метод лежащей капли. Нанесенная на сажевую поверхность капля воды фотографировалась, и геометрическим способом измерялся угол смачивания поверхности. На рисунке 37 приведены фотографии нанесенной капли воды на чистую кремниевую подложку (а) и с сажей на три различные зоны (б, в, г).

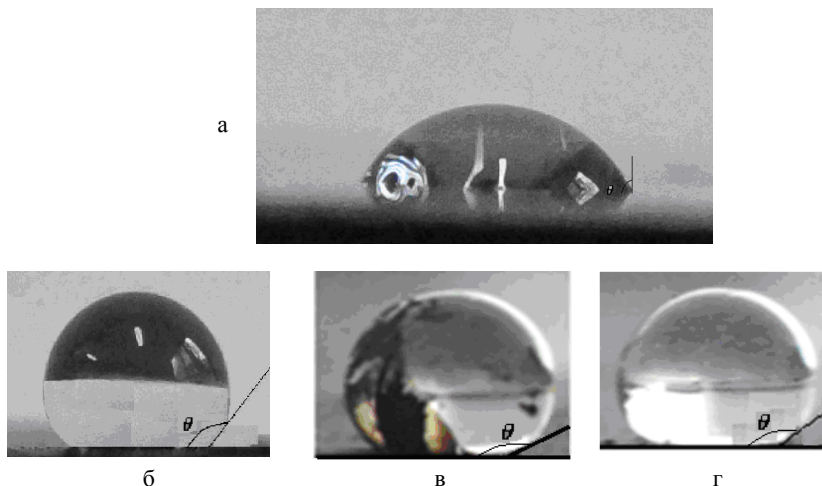


Рис. 37 – Капля воды на гидрофильной и супергидрофобной поверхности:
а – гидрофильная; б, г – гидрофобная; в – супергидрофобная поверхность

Установлено, что нанесенная на чистую кремниевую подложку капля воды (рис. 37, а) имеет внешний угол контакта 50° , что говорит о гидрофильности ее поверхности. На рисунках 37 (б, в, г) приведены фотографии капли, нанесенной в серую, коричневую и черную закопченную зоны. Соответственно, угол смачивания серой зоны составляет 135° , коричневой зоны – 155° и внешней закопченной зоны – 145° . Полученные данные показывает, что сажа, осевшая в средней коричневой зоне, обладает лучшими гидрофобными свойствами по сравнению с сажей, осевшей в центральной и наружной зоне.

Исследования, проведенные в работах [130], показывают, что гидрофобные свойства сажевой поверхности проявляются из-за наличия в составе сажи углеродных нанобисеро́в. Электронно-микроскопические снимки сажи, взятой с поверхности подложки, показали наличие нанобисеро́в, концентрация которых преобладает в коричневой зоне. При этом средний размер сажевых частиц увеличивается от центра к краю.

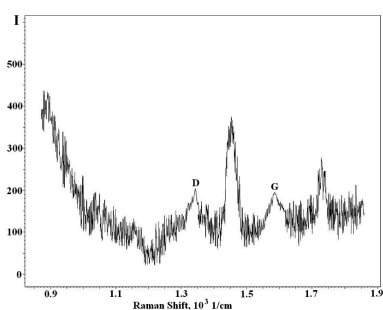
Для установления полной информации о структуре и свойствах образовавшейся сажи на кремниевой подложке были проведены исследования методом спектроскопии комбинационного рассеяния [123]. Для исследования были отобраны образцы углеродистых отложений с пластинок, у которых наиболее ярко выражены зональное строение. Полученные спектры показаны на рисунке 38.

Из приведенных спектров КР (рис. 38, а, б, в) видно, что в полученных образцах присутствуют несколько модификаций углерода. В первой и второй зоне были обнаружены две модификации углерода – 1350 см^{-1} (D – аморфный) и 1590 см^{-1} (G – графитовый), которые наблюдались также в работе [129]. Пики КР в районе 1470 см^{-1} на рисунке 38 (а, б) соответствуют типичным пикам наносферических структур, к которым можно отнести и нанобисеро́в. В третьей зоне наблюдалось наличие только двух пиков – 1350 см^{-1} (D – аморфный) и 1590 см^{-1} (G – графитовый), что соответствует фазе аморфного углерода (рис.38, в).

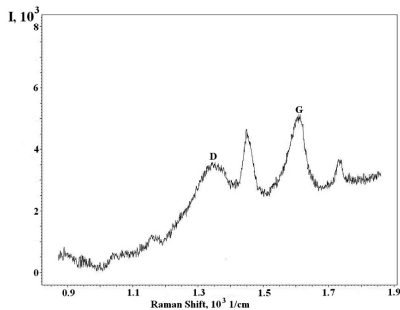
Результаты рентгенографического исследования образцов сажи на дифрактометре ДРОН-4 (CuK α -излучения, U=40 кВ, I=40 мА, диапазон углов $5 - 60^\circ 2\theta$, шаг $0,05^\circ 2\theta$, время измерения – 2 град/мин) приведены на рисунке 39 и в таблице 2 [135]. В качестве подложки, на которую наносился образец, использовался монокристалл кремния (400), который на малых и средних углах дифракции свободен от мешающих линий.

При малых углах дифракции (зона 1) имеется диффузная линия с $d=10.56\text{ \AA}$, которая может быть отнесена к Graphite nitrate (карточка ICDD № 74-2328). Основной фазой образцов всех зон является графит, представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия ассиметричная, ее малоугловая сторона более пологая, чем другая. Это может быть

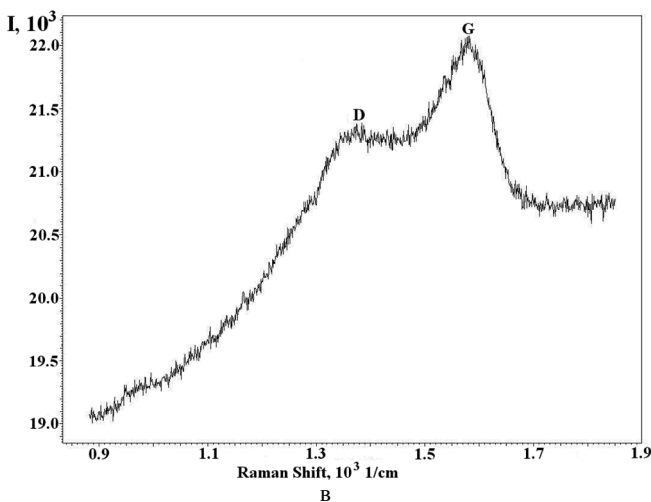
связано с тем, что на нее могут накладываться линии других дисперсных модификаций углерода. Поэтому при расчете размеров кристаллитов выделялась симметричная форма линии дифракции (002).



а



б



в

Рис. 38 – Спектры КР образца сажи, полученного на кремниевой подложке: а – центральная серая область (1); б – коричневая зона (2); в – внешняя черная закопченная зона (3)

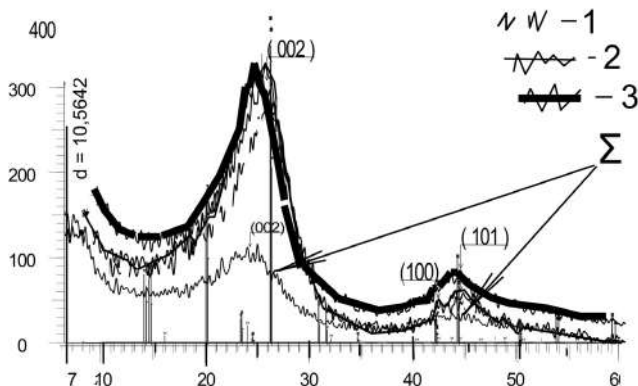


Рис. 39 – Дифрактограммы образцов сажи из зон 1, 2, 3 и Σ вещества из трех зон [135]

Таблица 2

Фазы и размеры углеродистых частиц

Зона 1		Зона 2		Зона 3		1-3, обр. 2	
d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза	d Å	фаза
10,5642	Возм. Графит nitrate	—	—	—	—	—	—
3,4432	Графит	3,4801	Графит	3,4791	Графит	3,6675	Графит
—	—	2,1348	Графит	—	—	2,1264	Графит
2,0360	Графит	2,0405	Графит	2,0450	Графит	2,0349	Графит
Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)							
L=2.4 нм.		L=2.3 нм.		L=2.3 нм.		L=1,5 нм*.	
* Из-за небольшой интенсивности линии размеры кристаллитов графита могут быть занижены							

Найденные значения параметров гексагональной кристаллической решетки графита следующие: 1 зона: $a=2.461$ Å и $c=6.886$ Å; 2 зона: $a=2.465$ Å и $c=6.96$ Å; 3 зона: $a=2.470$ Å и $c=6.958$ Å. Углеродистый депозит всей пластинки: $a=2.451$ Å и $c=6.958$ Å.

$c=6,934$ Å. Эти параметры отличаются от эталонных значений, особенно в направлении c (эталонные значения параметров следующие: $a=2.470$ Å и $c=6,790$ Å). Таким образом, по данным рентгеноструктурного анализа следует, что основная масса вещества, полученного при увеличении экспозиции, соответствует сажистым образованиям, имеющим хорошо выраженные дифракционные рефлексы. Размер кристаллитов отдельных частиц составляет 2,3-2,4 нм, что значительно ниже показываемых просвечивающей электронной микроскопией. Вероятно, углеродистые индивиды состоят из аморфизированной массы, содержащей более структурированные углеродные фазы.

Было исследовано изменение угла смачивания в зависимости от времени контакта поверхности с каплей воды в различных зонах полученной поверхности (рис.40). Результаты экспериментальных данных по измерению угла смачивания приведены в таблице 3.

Таблица 3

Время t , мин	Угол смачивания, θ , град	Время t , мин	Угол смачивания, θ , град	Время t , мин	Угол смачивания, θ , град
0	132	0	155	0	160
2	132	2	155	2	160
6	131	6	155	6	153
10	130	10	154	10	152
14	127	14	153	14	139

1 зона



2 зона



3 зона

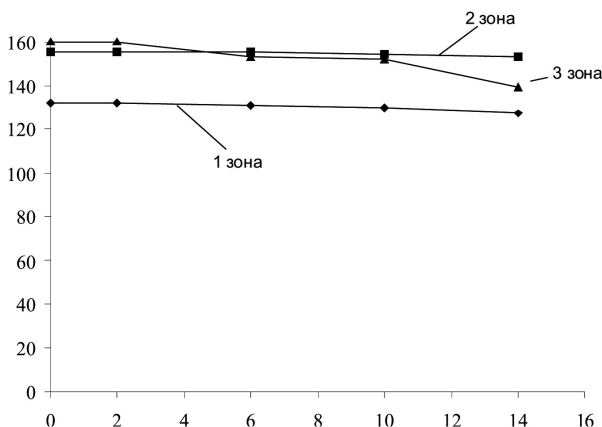


Рис. 40 – Капли жидкости, нанесенные на сажевую поверхность в разных зонах при различных временах контакта поверхности с каплей воды

Зависимости угла смачивания от времени представлены в виде графиков на рисунке 41.

Данные зависимости угла смачивания капли воды, нанесенной на сажевую поверхность полученной на кремниевой подложке при разных экспозициях времени от 2 до 14 мин с интервалом 4 мин, показывает, что гидрофобное свойство сажи уменьшается с течением времени. Это происходит по причине того, что смачивание зависит от эффективности снижения поверхностного натяжения в динамических условиях. После нанесения капли воды происходит ее постепенное растекание по сажевой поверхности и за время порядка 14 мин заканчивается

процесс взаимной диффузии поверхностно-активных молекул на границе между жидкостью и сажевой поверхностью. За время экспозиции 14 мин происходит стабилизация процесса смачивания, и мы наблюдаем истинное гидрофобное свойство поверхности.



а – центральная серая область (1); б – коричневая зона (2);
в – черная закопченная зона (3)

Рис. 41 – Зависимость угла смачивания от времени в разных зонах

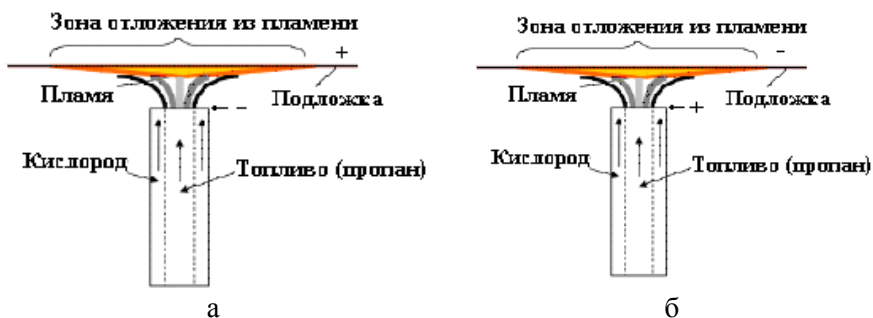
2.4 Синтез гидрофобной сажи в пламени с воздействием электрического поля

Были проведены исследования с воздействием на пламя электрического поля [17], которые позволили установить эффект внешнего воздействия на гидрофобность или гидрофильность образующейся сажевой поверхности. Ниже приведена фотография горелочного устройства (рис. 38) и схема наложения постоянного электрического поля на пламя (рис. 39). Эксперименты проводились на подложках из кремния, никеля и нержавеющей стали. Результаты экспериментальных данных при наложении электрического поля приведены в таблице 4.

Ниже приведены установка (рис. 42) и схематическое изображение наложения электрического поля (рис. 43).



Рис. 42 – Фотография экспериментальной установки с наложением электрического поля



а – с положительной, б – с отрицательной полярностью

Рис.43 – Схематическое изображение подачи электрического поля

Таблица 4

Параметры постоянного электрического поля и условия эксперимента

№	Вид пластинки	Полярность		Расход углеродного газа, C_3H_8 , Q , cm^3/min	Расход газа-носителя, Q , cm^3/min	Время экспозиции, t , мин	Напряжение, В	Ток, μA
		положительная	отрицательная					
1	Si	+		150	260	10	6	40
2			-	150	260	10	6	10
3		+		150	260	4	1000	400
4			-	150	260	6	1000	700
5		+		150	260	10	1000	400
6			-	150	260	10	1000	700
7	Ni	+		150	260	10	6	40
8	Ni		-	150	260	10	6	10
9	Нержавеющая сталь	+		150	260	10	6	40

При подаче напряжения 1000 В и более пламя визуально претерпевает изменения: оно становится ярче, наблюдается периодическое проскакивание искрового разряда и на подложке происходит обильное образование сажи, которая в больших количествах оседает (рис. 44) в виде дендритов. Без наложения электрического поля пламя растекается по поверхности подложки. С наложением электрического поля пламя распространяется в форме цилиндра с диаметром в 1,5 см вплоть до касания подложки. Это явление ярче выражается при наложении отрицательной полярности на подложку. При этом пламя как бы прилипает к ней. При положительной полярности появляется небольшой зазор между верхним фронтом пламени и подложкой.

При долгой обработке пламени электрическим разрядом происходит нарастание сажей всего пространства между матрицей и подложкой. При этом поверхность получается шероховатой, т.е. неровной (рис. 45). Ток возрастает до 700 μA . Наложения электрического поля способствуют увеличению толщины углеродного гидрофобного слоя и сужению области его распространения.



Рис. 44 – Обильное образование сажи при наложении электрического поля



Рис.45 – Шероховатая сажевая поверхность при наложении электрического поля

Независимо от материала подложки и от величины налагаемого напряжения наблюдается одинаковая зависимость свойств получаемой поверхности. В средней части подложки, в диаметре 2,5-3 см, образуется супергидрофобная сажевая поверхность с углом смачивания свыше 170° (рис.46). Капля воды практически не смачивает поверхность и, не удерживаясь, скатывается с нее как ртуть (рис.46).



Рис. 46 – Фотография супергидрофобной сажевой поверхности, полученная при наложении электрического поля

Ближе к краю подложки гидрофобные свойства сажи ухудшаются и происходит резкий переход гидрофобной сажи к гидрофильной, что ведет к полному смачиванию с водой. Переход гидрофобной сажи к гидрофильной представлен на рисунке 47.

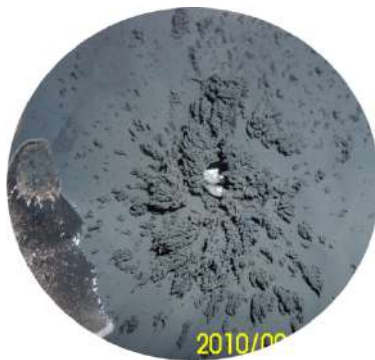


Рис. 47 – Фотография супергидрофобной сажевой поверхности, полученной при наложении электрического поля и перехода от гидрофобной сажи в центре к гидрофильной на краю

Таким образом, было установлено [123], что, подбирая параметры электрического поля, можно регулировать свойства гидрофобности и гидрофильности образующейся сажевой поверхности.

Рентгенодифрактометрические исследования образцов полученной сажи с наложением электрического поля разной полярности были проведены на дифрактометре ДРОН-4 ($\text{CuK}\alpha$ – излучения, $U=40$ кВ, $I=40$ мА, диапазон углов – $560^\circ 2\theta$, шаг – $0,05^\circ 2\theta$, время измерения – 2 град/мин). Результаты приведены в таблице 5 и на рисунках 48 и 49 [18]. В качестве подложки, на которую наносился образец, использовался монокристалл кремния (400), который на малых и средних углах дифракции свободен от мешающих линий. Размеры кристаллитов определялись программой WinFit.1.2.

Установлено (рис. 48, а), что основной фазой образца при отрицательной полярности на никелевой подложке является графит представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия ассиметричная. Это связано с тем, что

на ее малоугловую сторону накладываются линии других дисперсных модификаций углерода. Поэтому при расчете размеров кристаллитов выделялась симметричная форма линии дифракции (002).

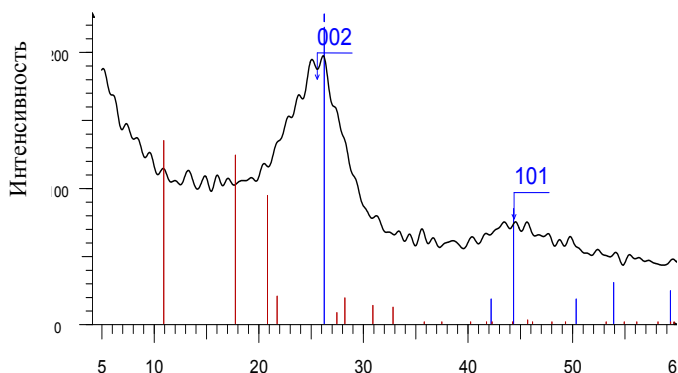
При положительной поляриности основной фазой образца, полученного на никелевой подложке, также является графит (рис .48, б), представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. В образце присутствует дисперсная модификация углерода, которую можно отнести к сажевым частицам в виде нанобисера.

Таблица 5

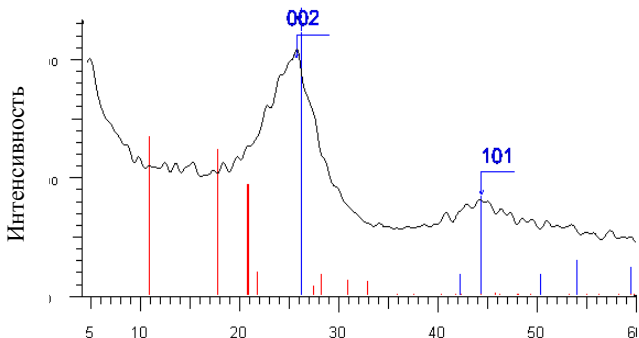
Фазы и размеры углеродистых частиц при наложении электрического поля

Подложка	Поляриность	Зона 1		Зона 2		Зона 3	
		d Å	параметры решетки графита	d Å	параметры решетки графита	d Å	параметры решетки графита
Ni	- o-	3,3921 2,0501	a=2,474 Å c=7,048 Å.	3,4582 2,0038	a=2,483 Å c=6,784 Å	3,4656 2,0375	a=2,461 Å c=6,931 Å
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,3 nm		L=2,4 nm.		L=2,3 nm.	
	+ П+	3,5390 2,0472	a=2,469 Å c=7,077 Å	3,4612 2,0424	a=2,468 Å c=6,922 Å	3,5718 2,7373	a=2,440 Å c=7,147 Å
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,3 nm		L=2,4 nm		L=2,2 nm	
Si	-	3,4656 2,1222 2,0277	a=2,460 Å c=6,923 Å	3,4656 2,1222 2,0277	a=2,460 Å c=6,923 Å	3,4656 2,1222 2,0277	a=2,460 Å c=6,923 Å

		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,4 nm					
	+	3,4539 2,0279	a=2,449 Å c=6,908 Å	3,4539 2,0279	a=2,449Å c=6,908 Å	3,4539 2,0279	a=2,449Å c=6,908 Å
		Размеры кристаллитов, найденные с использованием программы WinFit в режиме Фурье анализа по линии (002)					
		L=2,4 nm					



а



б

Рис. 48 – Дифрактограмма образца сажи, полученной на никелевой подложке в средней зоне, при отрицательной (а) и положительной (б) полярности

На рисунка 49 (а) приведена дифрактограмма образца сажи, собранной со средней зоны кремниевой подложки, полученной при отрицательной полярности.

Основной фазой этого образца является графит, представленный двумя широкими диффузными линиями дифракции. Первая линия ассиметричная, так как на ее малоугловую сторону накладываются линии других дисперсных модификаций углерода, содержание которых несколько меньше, чем в образце, полученном на никелевой подложке при отрицательной полярности (рис. 49, а).

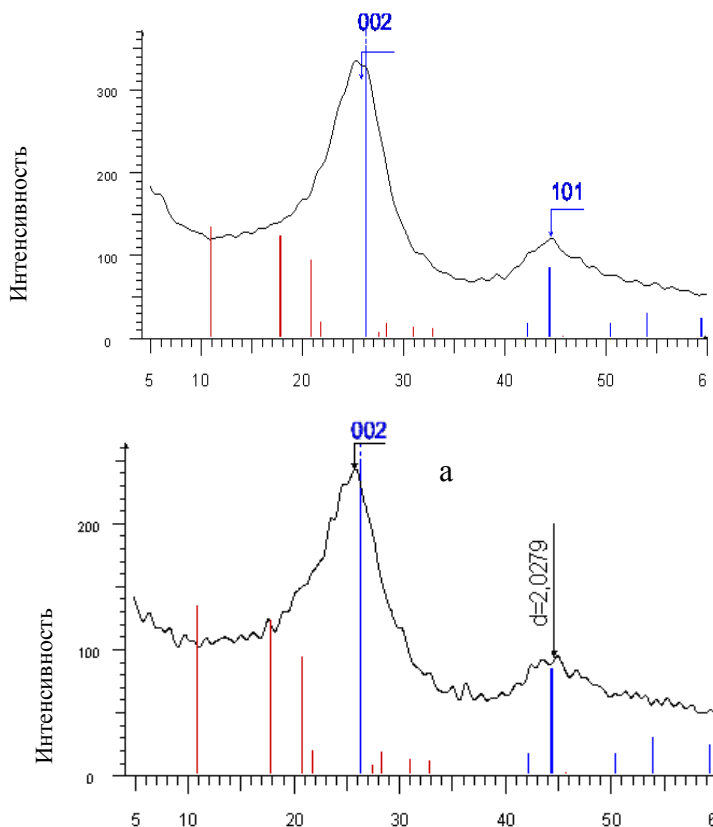


Рис. 49 – Дифрактограмма образца сажи, полученной на кремниевой подложке в средней зоне, при отрицательной (а) и положительной (б) полярности

При положительной полярности на кремниевой подложке в средней зоне синтезируется сажа, характеризующаяся наличием графита, представленного двумя широкими диффузными линиями дифракции (рис. 49, б). В образце присутствует дисперсная модификация углерода, содержание которого также несколько меньше, чем в образце, полученном на никелевой подложке при отрицательной полярности (рис. 49, а), но больше, чем в образце полученной сажи на кремниевой подложке при отрицательной полярности (рис. 49, а).

2.5 Электронно-микроскопические исследования образцов гидрофобной сажи, полученной в пламени

Электронно-микроскопические исследования были проведены для сажевых образцов с максимально проявляемыми гидрофобными свойствами, полученными на кремниевой и никелевой подложках с четким разделением по зонам [123, 135]. Синтез гидрофобной сажи осуществлялся в пропан-кислородном пламени при следующих условиях: расход пропана – $50 \text{ см}^3/\text{мин}$, расход кислорода – $260 \text{ см}^3/\text{мин}$, высота пластинки над горелкой – 2 см, время экспозиции – 10 мин. Электронно-микроскопические исследования проводились на микроскопе JOL – 100CX с рабочим напряжением $U=100 \text{ кВ}$. Препараты готовились методом сухого препарирования на медно-палладированных сеточках.

Кремниевая подложка. Установлено, что в зоне 1 основная масса частиц образует агрегаты. Они сложены округлыми, уплощенными углеродистыми частицами с видимыми размерами 15-30 нм (рис. 50, а). По картинам микродифракции (рис. 51, а, б) можно сказать о преобладании объемных трехмерно упорядоченных углеродистых (неграфитовых) структур. Основная масса вещества в зонах 2 и 3 представляет собой агрегаты округлых «оплавленных» частиц без разделения на индивиды (рис. 50, б, в). Морфология агрегатов подобна для высокомолекулярных соединений. Видимый размер «частицы-индивида» – от 50 нм и выше. Картины микродифракции свидетельствуют о большей концентрации углерода по высоте образований. В преобладающем количестве дифрактограммы характеризуют двух-трехмерную структурную упорядоченность углеродистого вещества,

т.е. свидетельствует о наличии менее выраженной (чем в первой зоне) кристаллической структуры.

Установлено [135], что углеродные отложения на кремниевой пластинке имеют различия в морфоструктуре осажденных частиц. В первой зоне частицы ближе к сплавленным чешуйкам, а во второй и третьей – индивидуальность частиц проявлена очень слабо. Агрегаты, образованные глобулярными частицами, больше похожи на высокомолекулярные соединения. Микродифракционные картины, полученные от скоплений частиц всех трех зон, свидетельствуют о наличии объемности структуры (развиваются не только в плоскости). Химические реакции, сопровождающие процесс горения, не обеспечили осаждение чистого углеродного слоя. Сравнивая результаты с данными работы [130], можно сделать вывод, что «закопченная зона» соответствует сажистым образованиям зоны 1, а «нанобисеры» соответствуют углеродистым образованиям зон 2 и 3.

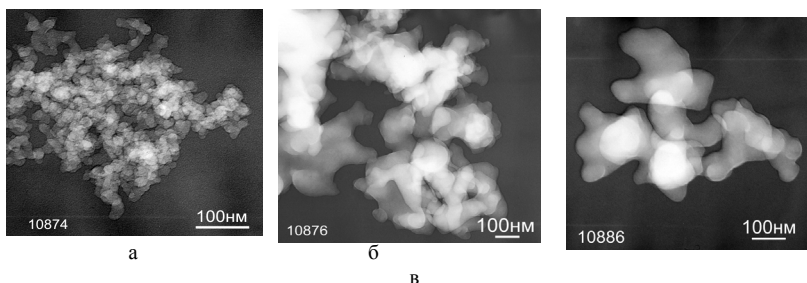


Рис. 50 – Микрофотографии образцов гидрофобной сажи на кремниевой подложке: а – первая зона; б – вторая зона; в – третья зона [18]

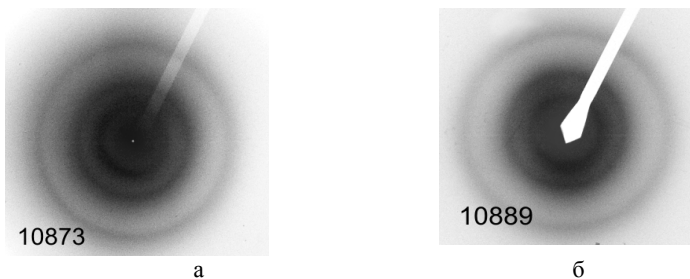


Рис. 51 – Дифрактограмма образца сажи на кремниевой подложке: а – первая зона; б – вторая зона [135]

Никелевая подложка. При использовании никелевой подложки появляется каталитический эффект, и доля неаморфной части углерода возрастает, что проявляется в структурной упорядоченности образцов сажи. Углеродистый депозит, полученный со всех трех зон, достаточно однороден. Основная масса представлена агрегатами, состоящими из округлых уплощенных частиц (рис.52) [123, 135]. При большем увеличении видно, что углеродистые частицы имеют ассиметричные формы. Видимый диаметр частиц немного изменяется по зонам: в зоне 1 составляет в среднем 25-40 нм (рис. 52, а), в зоне 2 образуются длинные цепочки из индивидов 40-50 нм (рис. 52, б); в зоне 3 спекаются в агрегаты из частиц по 30-50 нм (рис. 52, в).

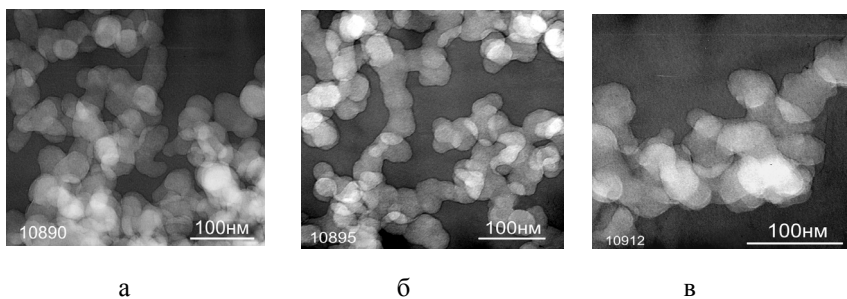


Рис. 52 – Микрофотографии образцов гидрофобной сажи на никелевой подложке: а – первая зона; б – вторая зона; в – третья зона [135]

Картины микродифракции (рис. 53) свидетельствуют о большей концентрации углерода по высоте образований, однако менее структурированного по сравнению с первой зоной.

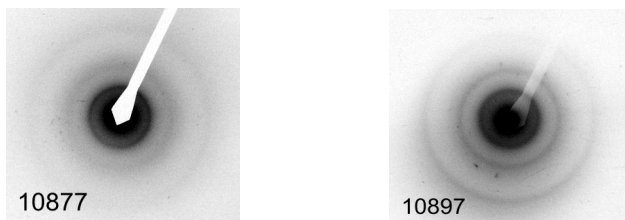


Рис.53 – Дифрактограмма образца сажи на никелевой подложке: а – первая зона; б – вторая зона [135]

Установлено, что морфоструктура частиц сажи всех зон подобна спекшимся агрегатам уплощенных частиц, размер которых незначительно увеличивается от первой к третьей зоне (рис. 52). В центральной и средней зонах присутствует наноразмерная сажа в виде нанобисеров. Агрегаты, образованные этими частицами, имеют трехмерную структурную упорядоченность, о чем свидетельствует картина микродифракции (рис. 53, б).

Электронно-микроскопические фотографии образцов гидрофобной сажи, полученных с наложением постоянного электрического поля (отрицательная полярность на подложке) напряжением $U=1000$ В, представлены на рисунке 54.

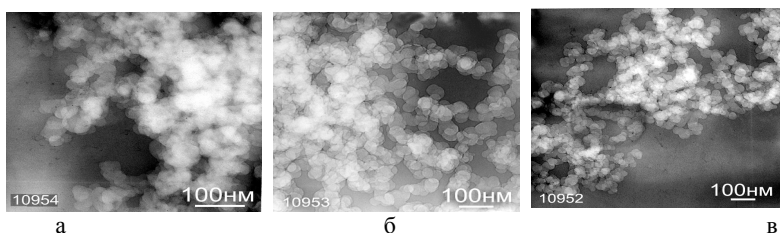


Рис. 54 – Микрофотографии морфоструктуры образцов гидрофобной сажи, полученных наложением электрического поля [135]

Установлено, что сажевые частицы, полученные при наложении электрического поля, достаточно однородны, и в основной своей массе составляют агрегаты из уплощенных округлых частиц с достаточно четкими границами (рис. 54, а). Диаметр сажевых частиц находится в пределах 30-40 нм (рис. 54, б, в). Облачные и пленочные частицы встречаются сравнительно редко. В центральной части подложки при наложении электрического поля диаметр получаемых сажевых частиц превышает диаметр частиц, получаемых без воздействия поля, и при этом концентрация наносферических структур в виде нанобисеров увеличивается [135, 136].

2.6 Исследование взаимодействия поверхностно активных веществ (ПАВ) с полученной гидрофобной сажевой поверхностью

Изучено модифицирующее действие анионного – додецил-сульфата натрия ($C_{12}H_{25}OSO_3 Na$), катионного – цетилпиридинного бромида ($C_{16}H_{33}C_5H_5N Br$) и неионного ПАВ – оксиэтилированная алкилфенол ($C_{16}H_{33}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{10}H$) на поверхность кремниевой подложки с нанесенным слоем сажи. Поверхность оказалась супергидрофобной, угол смачивания ее водой составляет 150° . Для сравнения отметим, что такие гидрофобные поверхности, как тефлон, и т.п., имеют углы смачивания $105-110^\circ$. При смачивании углеродной поверхности в присутствии ПАВ различной природы установлено, что при изменении концентрации ПАВ от 10^{-5} до 10^{-1} наблюдается изменение свойств поверхности от гидрофобной до гидрофильной. При этом ионные ПАВ обладают большим модифицирующим действием, нежели неионные. Разница в модифицирующем действии ионных и неионных ПАВ, вероятно, логично объясняется различием в степени гидратации полярных групп ПАВ.

На рисунке 55 представлены схематические изображения ионных (ДДС Na, ЦП Br) и неионных (ОП-10) ПАВ:

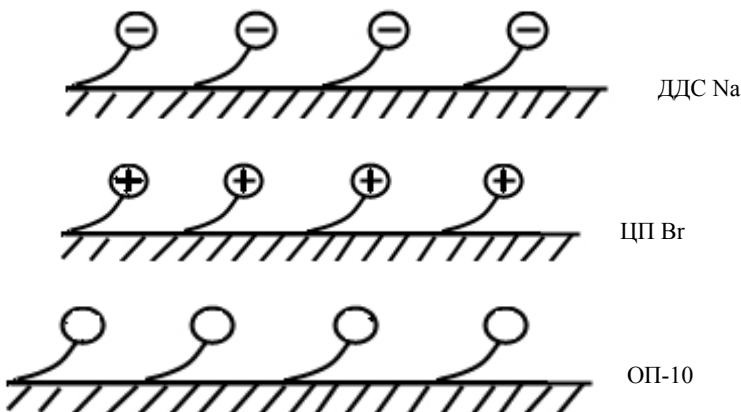


Рис. 55 – Схематические изображения ионных (ДДС Na, ЦП Br) и неионных (ОП-10) ПАВ на сажевой поверхности

Естественно, можно предположить, что использованные группы додецилсульфата натрия (ДДС Na) и цетилпиридинного бромид (ЦП Br) будут иметь большее сродство к воде, чем полярные группы оксиэтилированного алкилфенола (ОП-10), представленные оксиэтилированной цепью (рис. 56).

Используя экспериментальные данные, была построена зависимость угла смачивания от логарифма концентраций (рис. 56).

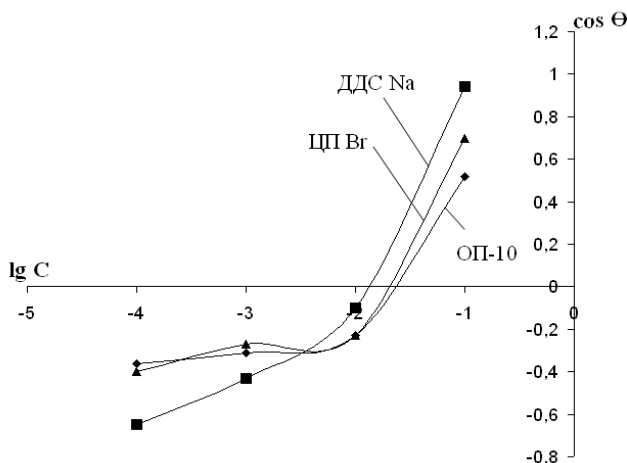


Рис. 56 – График зависимости угла смачивания от логарифма концентрации ПАВ

Таблица 6

Экспериментальные данные условий взаимодействия ПАВ с гидрофобной сажевой поверхностью

Название концентрации	C	lgC	Θ, град	cosΘ	σ, эрг/см ²	W _a , эрг/см ²
ДДС	0,0001	-4	131	-0,65	72,13	25,24
	0,001	-3	116	-0,43	70,56	40,22
	0,01	-2	96	-0,10	66,24	59,62
	0,1	-1	20	0,94	39,34	76,32
	1	0	-	-	30,33	-
ЦПВ	0,0001	-4	114	-0,40	69,06	41,436
	0,001	-3	106	-0,27	61,82	45,13

ОП 10 %	0,01	-2	104	-0,23	42,99	33,102
	0,1	-1	45	0,70	36,26	61,642
	1	0	-	-	33,29	-
	0,0001	-4	112	-0,36	70,56	45,158
	0,001	-3	109	-0,36	69,06	47,651
	0,01	-2	103	-0,23	54,09	41,659
	0,1	-1	58	0,52	33,46	50,859
	1	0	-	-	30,05	-

На основе значений поверхностного натяжения ПАВ и углов смачивания были определены значения энергии адгезии и построены зависимости работы смачивания от логарифма концентрации (рис. 57).

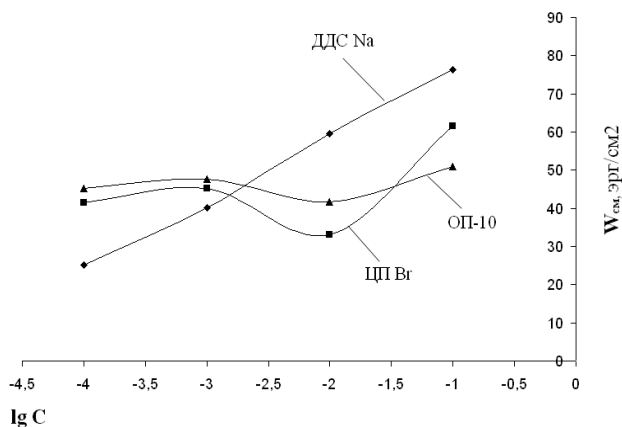


Рис. 57 – График зависимости работы смачивания от логарифма концентрации

Как видно из рисунка 57, наибольшая работа смачивания обнаружена для додецилсульфата натрия (ДДС Na), что находится в хорошем согласии с данными по смачиванию поверхностей. Таким образом, модифицируя зауглероженные поверхности с помощью ПАВ различной природы, можно добиться необходимой степени гидрофилизации, что может быть использовано для целенаправленного регулирования гидрофобности поверхности.

Это может найти применение в нанотехнологии, в подготовке гемосорбентов, биосенсоров и т.д.

2.7 Применение гидрофобной сажи в текстиле

Полученная супергидрофобная сажа была нанесена на хлопчатобумажную ткань механическим способом и с применением метода Обручева. На рисунке 58 (а) показана капля воды, нанесенная на чистую неотстиранную хлопчатобумажную ткань, а также на рисунке 58 (б) показана капля воды на ткани, которая была обработана в спиртовом растворе, содержащей полученную супергидрофобную сажу. Из рисунка видно, что обе поверхности изначально обладают гидрофобным свойством, но с течением времени происходит впитывание капли воды в ткань: в чистую ткань – за 15 мин, в обработанную сажой ткань – в течение 30 мин.



а



б

Рис. 58 – Капля воды на чистой ткани (а); капля воды на ткани, обработанной в 70% спиртовом растворе, содержащей супергидрофобную сажу (б)

Динамика процесса впитывания водяной капли с течением времени на отстиранную ткань показана на рисунке 59. В чистую отстированную ткань впитывание капли воды происходит за 1 мин 15 секунд.

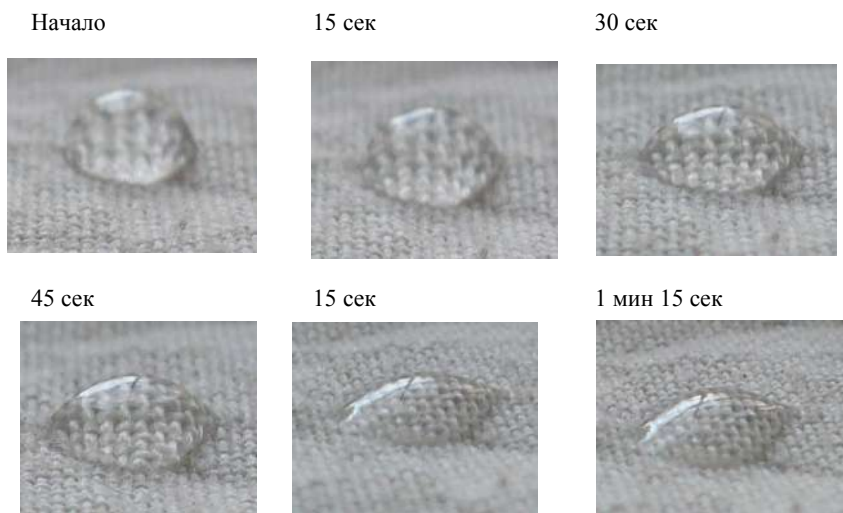


Рис. 59 – Динамика впитывания капли воды на отстиранную ткань [137]

На рисунке 60 показаны фотографии поведения капли воды на поверхности отстиранной ткани, обработанной в 70% спиртовом растворе, содержащей супергидрофобную сажу.

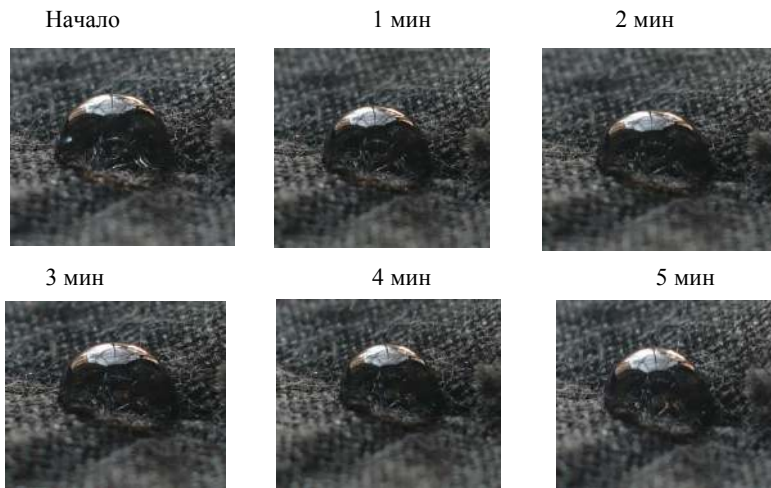


Рис. 60 – Капля воды на отстиранной ткани, обработанной в 70% спиртовом растворе, содержащей супергидрофобную сажу [137]

Поверхность ткани обладает гидрофобным свойством с углом смачивания менее 150^0 . После 5 минут начинается впитывание водяной капли.

Последующие эксперименты обработки ткани проводились с применением известного метода Обручева, который применяется для создания водонепроницаемой ткани. Отстированная хлопчатобумажная ткань была обработана мыльным раствором, затем помещена в насыщенный квасцовый раствор (алюмокалиевые квасцы – $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) в течение 5 минут. Сушка ткани проводилась при комнатной температуре в течение 3 часов. После полного высушивания ткани на ее поверхность наносились капли воды, и с использованием метода фотографирования велось наблюдение динамики впитывания воды в ткань. Полученные результаты приведены на рисунке 61. Как видно по фотографиям, изначально капля воды удерживается на поверхности ткани, но за время 10 мин происходит полное впитывание воды в ткань.



Рис. 61 – Капля воды на отстиранной ткани, обработанной методом Обручева

Далее отстированную ткань обработали в мыльном растворе, в котором было добавлено 100 мг полученной гидрофобной сажи. Затем ткань была погружена в насыщенный квасцовый раствор в течение 5 минут. После просушки при комнатной температуре в течение 3 часов ткань исследовали на гидрофобность путем нанесения на ее поверхность капли воды (рис. 62).



Рис. 62 – Капля воды на отстиранной ткани, обработанной методом Обручева с добавкой сажи обладающей супергидрофобным свойством [137]

Результаты исследований показали, что ткань, обработанная методом Обручева с добавлением в мыльный раствор синтезируемой супергидрофобной сажи, обладает исключительным водонепроницаемым свойством, которая сохраняется длительное время. При этом угол смачивания более 170° говорит о супергидрофобном свойстве полученной поверхности.

После этого эксперимента у нас стояла задача, сколько гидрофобной сажи нужно на 3 см отстированной хлопчатобумажной ткани. Для этого эксперимента мы взяли 25, 50, 75, 100 мг супергидрофобной сажи, затем обработали методом Обручева (рис.63).

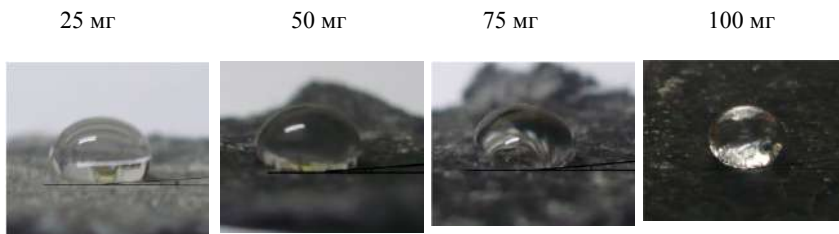


Рис. 63 – Капля воды на отстиранной ткани, обработанной методом Обручева с добавкой сажи в 25, 50, 75, 100 мг, обладающей супергидрофобным свойством [137]

Результаты исследования показали, что гидрофобность ткани не зависит от количества супергидрофобной сажи. Из этих данных мы можем брать самое меньшее количество супергидрофобной сажи для обработки хлопчатобумажной ткани [137].

2.8 Применение гидрофобной сажи в строительной отрасли

Также полученную супергидрофобную сажу добавляли в качестве наполнителя в шпаклевку типа Т-37 в концентрациях 1, 2, 3, 4, 6, 8, 10, 15% от массы основного материала. Тщательно перемешанную смесь наносили на гипсокартон и сушили в течение 5 дней при комнатной температуре. По истечении пяти дней образцы исследовали на гидрофобность методом «сидящей капли». Исследования показали, что добавление сажи повышает гидрофобные свойства шпаклевки до определенного предела, максимальный угол смачивания (выше 150°) был зафиксирован при концентрации сажи, равной 8%.

На рисунке 64 показано поведение капли воды, нанесенной на поверхность полученной гидрофобной шпаклевки. Из рисунков видно, что при увеличении содержания сажи от 1 до 8% происходит нарастание гидрофобных свойств шпаклевочного покрытия, дальнейшее увеличение процентного содержания сажи в общем объеме смеси до 10-15% нецелесообразно, так как наблюдается резкое снижение как гидрофобных, так и базовых свойств шпаклевки [136].

Однако, уже при 10%-ой концентрации поверхность шпаклевки утрачивает свои гидрофобные свойства и начинает легко впитывать воду. Дальнейшее увеличение содержания сажи до 15% резко ухудшает пластические и прочностные свойства покрытия, способствует его растрескиванию и утрате основного назначения как материала для первичной обработки и защиты штукатурки (рис. 64).

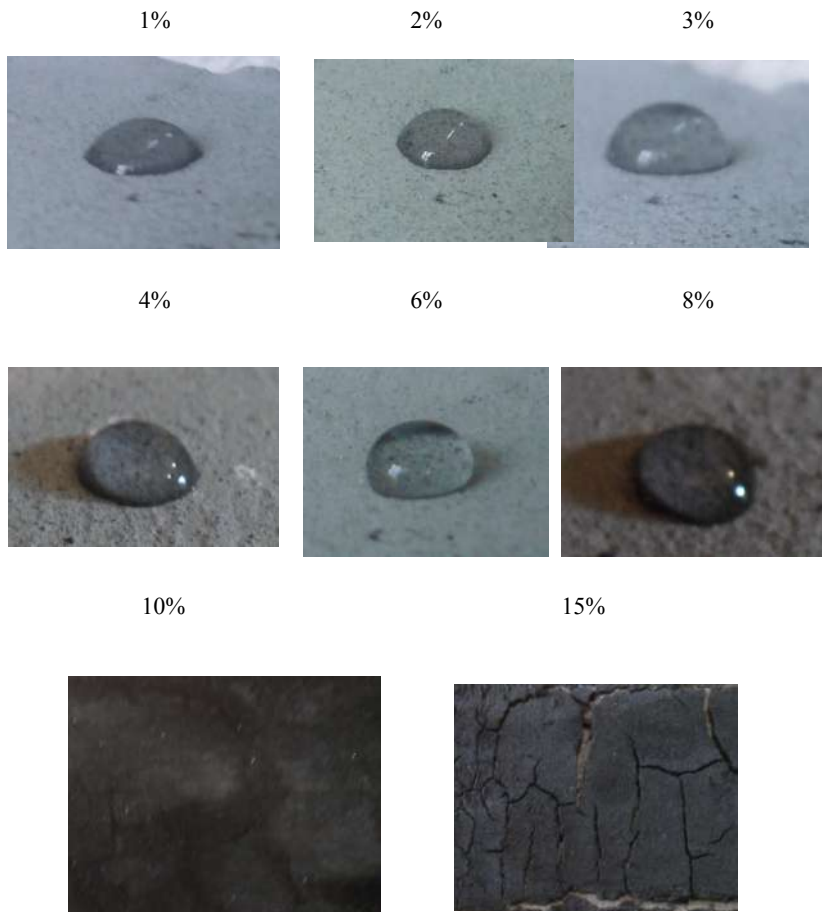


Рис. 64 – Капля воды на слое шпаклевки, нанесенной на гипсокартон [136]

Проведенные исследования показали, что использование супергидрофобной сажи в качестве наполнителя позволяет придать водоотталкивающие свойства не только поверхностному слою шпаклевки, но и всему её объёму, что существенно повышает защиту от проникновения влаги. Введение сажи в малых количествах также способствует повышению твердости и износостойкости покрытия. Кроме того, полученная гидрофобная шпаклевка обладает высокой

120

адгезией к различным поверхностям и высокой проникающей способностью.

На рисунке 65 приведен график зависимости угла смачивания от процентного содержания получаемой супергидрофобной сажи в шпаклевке.

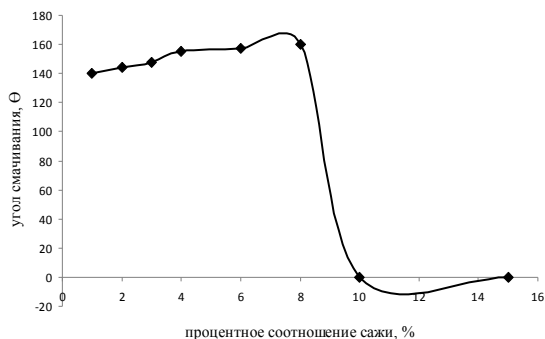


Рис. 65 – Зависимость угла смачивания от процентного соотношения сажи, %

Были проведены исследования влияния добавления получаемой супергидрофобной сажи в акриловый полимер, использующегося в качестве грунтовки. Использовали акриловый полимер марки Mowital В 30 Н. Исследовали динамику впитывания воды на поверхности 1) чистого гипсокартона, 2) гипсокартона, обработанного акриловым полимером, и 3) гипсокартона, обработанного акриловым полимером, в которую добавлено 10% в массовом соотношении получаемой супергидрофобной сажи. Приготовленные образцы высушивались в течение 3 суток при комнатной температуре.

Поведение воды на поверхности приготовленных гипсокартонов приведены на рисунке 66. Необработанная поверхность легко впитывает воду (рис.66, а), поверхность, обработанная чистым полимером, впитывает воду в течение 1 часа, вода на поверхности, покрытой акриловым полимером с

добавлением сажи, не впитывала воду в течение нескольких дней.



Рис. 66 – Поведение воды на поверхности приготовленных гипсокартонов [138]

Далее полученную нами супергидрофобную сажу применяли для получения гидрофобного песка [139]. Технология производства гидрофобного песка включает в себя несколько этапов. В первую очередь, на поверхность песка наносится клеевая основа, следующим шагом является обработка гидрофобным наполнителем. Далее следует процесс отверждения. Использовали обычный мытый речной песок, в качестве клеевой основы применяли полиуретановый клей УР-600, растворенный в этилацетате. Содержание клеевой массы – не более 5% от массы гидрофобного песка. Клейкий слой на поверхность песка наносится путем оседания полиуретановой пленки из растворителя. Для чего песок с полиуретановым клеем, растворенным в этилацетате, подвергается интенсивному перемешиванию, летучий растворитель выпаривается, и на поверхности песка образуется наноразмерная пленка из полиуретана. В полученный таким образом песок добавляется 1% супергидрофобной сажи, полученная масса при температуре 40-90°C перемешивается со скоростью 60 об/сек в течение 30 минут. Во время перемешивания поверхность песчинок обволакивается наноразмерной пленкой из смеси гидрофобной сажи. Роль супергидрофобной сажи заключается в повышении степени адгезии гидрофобной пленки на поверхности песчинок, их гидрофобных свойств и уменьшении времени отверждения.

Полученный песок обладает исключительным гидрофобным свойством. На рисунке 67 приведена фотография поведения капель воды на поверхности полученного гидрофобного песка. Угол смачивания капель воды составляет более 150 градусов.

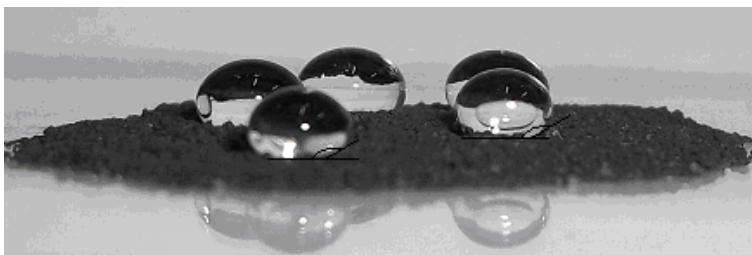


Рис. 67 – Капли воды на поверхности гидрофобного песка [139]

Были проведены сравнения характеристик динамики впитывания воды (рис. 68) в первоначально взятый исходный песок, в песок с нанесенным на ее поверхность полиуретановой пленки, а также в полученный гидрофобный песок.

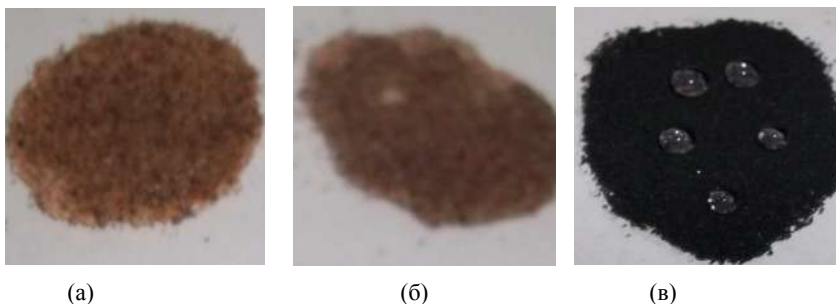


Рис. 68 – Динамика впитывания воды: (а) – обычный песок, (б) – песок с полиуретаном, (г) – гидрофобный песок [139]

В первоначально взятый исходный песок и песок с нанесенным покрытием из полиуретана впитывает воду моментально до полного смачивания. Нанесенная на поверхность полученного гидрофобного песка вода распределяется на ее

поверхности в виде капель и не впитывается гидрофобным песком до полного ее испарения.

Была измерена прочность гидрофобного песка на внешнее давление воды. Способность гидрофобных заполнителей выдерживать давление воды пропорциональна косинусу угла контакта и обратно пропорциональна радиусу капилляров или радиусу просвета между зернами. С целью измерения способности полученного гидрофобного песка выдерживать давление воды было проведено следующее испытание. Носик длинного шприца диаметром в 1 см² отрезали так, что получался однородный цилиндр. Шприц вставляли в гидрофобный песок, находящийся в сосуде таким образом, чтобы расстояние до шприца от любой стенки было в 2 см. Затем шприц наполняли водой и вставляли в него поршень. Помещая 200 грамм груза на поршень, оставляли на сутки, напор воды оставался неизменным в течение этого периода времени.

На рисунке 69 для наглядности показано поведение песка исходного, песка с полиуретановым покрытием и полученного гидрофобного песка при ее засыпании в воду. Полученный гидрофобный песок в количестве 10 грамм свободно плавает на поверхности воды.

Предлагаемый метод получения гидрофобного песка позволяет гидрофобизировать не только поверхностный слой песчинок, но и его объемную массу, что существенно повышает качество защиты от проникновения влаги. Полученный гидрофобный песок предлагается использовать в качестве наполнителя в строительных материалах для наружной отделки и в сельском хозяйстве для предотвращения просачивания поливной воды в нижние пласты грунта или ее испарения.



Рис. 69 – Поведение песка на поверхности воды [139]

Гидрофобный песок также может быть использован для изоляции грунта вокруг растений от соленой почвы и соленых подземных вод, приводящих к разрушению корневой системы растений.

2.9 Применение наночастиц в энергетических системах взрывчатых веществ

Нанотехнологии ворвались в нашу жизнь около 50 лет назад, но практически только сейчас приходит понимание того, что это означает и какие перспективы сулит. Наномир соответствует той части пространства, в которой из атомов путем самоорганизации формируется химическое вещество, живое или неживое. Сегодня можно сформулировать главную задачу 21 века для химии. В то время как физики исследуют, как произошла Вселенная, а биологи – как произошла жизнь, химики должны определить, как произошло вещество. Место, где оно формируется – наномир.

Обозначим термином «высокоэнергетические материалы» широкий круг органических и неорганических веществ, химическое превращение которых позволяет получать большое количество энергии, используемой для совершения механической работы, нагрева до высокой температуры, образования высокоэнтальпийных газов и др. Примером таких материалов могут служить компоненты ракетных топлив и пиротехнических

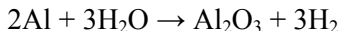
смесей: окислители, полимерные связующие, взрывчатые вещества, металлы. Далее следует дать определения нанотехнологиям и наночастицам. Легко понять, что нанотехнологии имеют дело с наночастицами, начиная с методов их получения и анализа свойств и кончая операциями по сборке объектов, содержащих эти частицы и анализом результатов их применения.

Термин «нано» означает крошечный (карлик в переводе с греческого), а в применении к размерности длины имеем $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$. Для сравнения укажем, что средний размер атома составляет $0,2 \text{ нм}$, толщина нити ДНК – 2 нм , а размер эритроцита крови равен 7000 нм . Образно говоря, 1 нм настолько меньше 1 м , как толщина пальца руки тоньше диаметра земного шара.

Разработка нанотехнологий в применении к высокоэнергетическим материалам, в первую очередь, касается вопросов их получения в наноразмерном виде. Затем можно ставить задачи по применению таких материалов в оригинальном виде и в виде высокоэнергетических нанокомпозитов.

Применение наноразмерных энергетических материалов может приводить к изменению зависимости скорости горения смеси от давления, что в ряде случаев представляет особый интерес для создателей ракетных топлив. В качестве примера изменения реакционной способности рассмотрим необычную на первый взгляд смесь алюминия с водой.

Известно, что микронный порошок алюминия может без изменений долго храниться в водной среде, поскольку оксидный слой на поверхности металла надежно защищает его от реагирования с окислителем. Если же взять наноразмерный порошок алюминия, то такая смесь может реагировать с водой при небольшом нагреве либо даже при комнатной температуре, в зависимости от состояния поверхностного слоя металлических частиц [5]. На этом эффекте основано практическое применение смеси алюминия с водой в «топливных элементах» для мобильных телефонов и ноутбуков, поскольку продуктом реакции служит водород, используемый для производства электроэнергии.



Более того, поскольку водород представляет собой идеальный газ для применения в реактивных двигателях (минимальная молекулярная масса), существуют предложения по применению смеси (алюминий+вода) в качестве ракетного топлива. В этом случае для предотвращения преждевременной реакции металла с водой производится замораживание смеси и хранение ее в замороженном виде до начала использования.

Другой пример использования наноразмерного алюминия в энергетических системах – пиротехнические смеси с окислителем, например, с перхлоратом аммония. Здесь наблюдается существенная зависимость эффекта от величины общей поверхности контакта реагентов. На рисунке 70 представлены данные по величине скорости горения прессованных образцов смеси алюминия с перхлоратом аммония при вариации размеров частиц обоих компонентов. Видно, что максимальная скорость горения реализуется в случае, когда оба компонента имеют частицы нанометровых размеров.

В случае металлотермических реакций (термитные составы типа металл-оксид металла, например, $\text{Al}+\text{CuO}$) использование наноразмерных порошков позволяет реализовать очень быстрое и мощное тепловыделение.

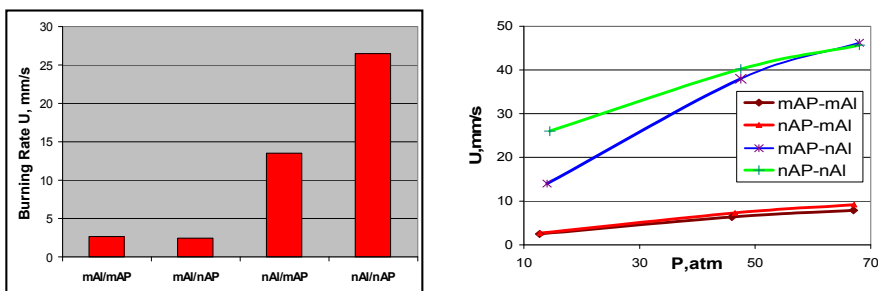


Рис. 70 – Данные по скоростям горения нано- и макродисперсных двойных смесей [5]

Для исследования механизма таких реакций в работе [140] предложен оригинальный метод электрического нагрева металлической проволоки с нанесенным покрытием из оксида. Наблюдения с помощью скоростной рентгеновской съемки и одновременная регистрация спектров на время-пролетном масс-спектрометре показали, что зажигание алюминиевой проволоки происходит в момент интенсивного разложения оксидов (CuO или Fe_2O_3). При этом интенсивность выделения кислорода из оксида меди оказалась значительно выше, чем в случае оксида железа. И температура зажигания в первом случае оказалась равной приблизительно 1000°C , а во втором – 1250°C . Скорость нагрева проволоки составляла величину порядка 10^5 K/s .

Другой пример уникальных результатов, полученных в экспериментах с нанотрубками углерода, – обнаруженный недавно мощный термоэлектрический эффект при горении многостенных нанотрубок, покрытых нанометровым (толщиной 7 нм) слоем гексогена [5]. В расчете на суммарную массу композиции выделяемая при ее горении электрическая мощность равна 7 кВт/кг , что практически на порядок превосходит аналогичный параметр, характерный для современных литий-ионных аккумуляторов. Побочный замечательный результат этих экспериментов – скорость горения такой композиции оказалась в 10000 (!) раз выше скорости горения чистого гексогена. Попытки объяснить возникающую при горении разность потенциалов (порядка 200 мВ) на основе теории Зеебека, пользуясь известным для углеродной нанотрубки коэффициентом термоЭДС, не увенчались успехом. И это открывает поле для будущих исследований. Кроме того, оказалось, что характеристики удельной электрической мощности находятся в сильной обратной зависимости от суммарной массы композиции. Поэтому требуется выполнить еще много серьезных исследований, чтобы поставить обнаруженный эффект на службу человека.

Необходимо отметить, что применение ряда энергетических материалов в наноразмерном виде уже показало перспективность их использования с точки зрения улучшения характеристик и влияния на параметры процессов горения и взрыва.

2.10 Применение гидрофобной сажы в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах

В балансе промышленных взрывчатых веществ (ВВ) в Республике Казахстан самое большое место занимают простейшие аммиачно-селитренные ВВ. Простейшие ВВ указанного типа в английской транскрипции обозначают индексом AN-FO (нитрат аммония – горючее масло), в русской транскрипции АС-ДТ (аммиачная селитра – дизельное топливо). Простейшими эти ВВ называются потому, что они не содержат нитросоединений.

ВВ сравнительно безопасны в обращении, легко поддаются различным видам технологической обработки, могут готовиться вручную и имеют невысокую стоимость [4].

Одним из основных недостатков ВВ данного типа являются гигроскопичность, слеживаемость, низкая водоустойчивость, Недостаточная чувствительность к начальному импульсу, особенно при переувлажнении и переуплотнении и др. Смеси не водоустойчивы под воздействием воды, при содержании влаги более 5% они теряют детонационную способность. Многочисленные попытки придать гранулированным смесям ВВ на основе аммиачной селитры необходимую степень водоустойчивости не увенчались успехом [140].

Для придания гранулированным ВВ типа АС-ДТ относительной водоустойчивости в ВВ вместо жидкого горючего вводятся низкоплавкие твердые нефтепродукты, обладающие гидрофобными свойствами, а так же различные водомасляные эмульсии.

Причиной, сдерживающей широкое внедрение смесей АС-ДТ на горных предприятиях, также являлась нестабильность ее состава в течение времени. Под стабильностью игданита понимается заданная однородность смеси (94,5% АС и 5,5% ДТ). Стабильность игданита зависит от удельной поверхности и влажности АС, её естественная увлажненность, составляет до 2%. Удельная же поверхность зависит от диаметра и структуры гранул АС.

На рисунке 71 показана микрофотография на которой видно, что на гранулах АС марки Б практически отсутствуют видимые

трещины и каверны, в которых жидкая горючая добавка могла бы удержаться. Исследование в колонке заряда качества смеси АС-ДТ, приготовленной на гранулированной аммиачной селитре, показывает, что через 1,5–3 часа начинается быстрое стекание дизельного топлива с поверхности гранул, через 1,5 часа после приготовления игданита содержание в нём жидкого горючего снижается на 30-70%, что приводит к расслоению состава взрывчатых веществ, обуславливающего уменьшение эффективности ВВ в результате в верхней части колонки заряда содержание дизельного топлива в смеси составляет 2,5-3%. В нижней части заряда содержание ДТ достигает 11-12%. Теплота взрыва такой смеси не превышает 2928 кДж/кг, вместо расчетной для оптимальной смеси 3782 кДж/кг (94,5% АС и 5,5% ДТ). Поэтому основным требованием является сохранение стабильности состава во времени – от момента изготовления до момента взрыва.

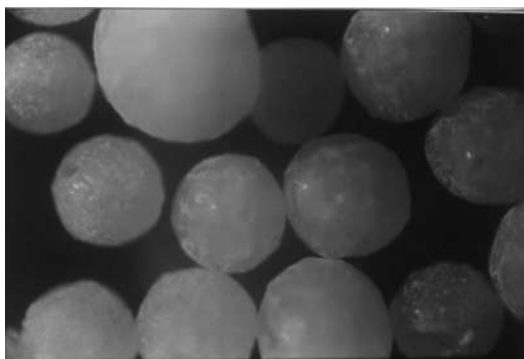


Рис. 71 – Оптико-микроскопический снимок АС

Дальнейшее развитие игданиты получили в виде эмульсионных гранулитов. На предприятиях Республики Казахстан широко применяются эмульсионные гранулит Э и гранулиты типа ЭТВ.

Гранулит Э – промышленное ВВ, изготавливаемое непосредственно на местах потребления и в пунктах приготовления, представляет собой механическую смесь АС с водомасленной

эмульсией (ВМЭ). Гранулит Э предназначен для механизированного и ручного заряжания шпуров, скважин и камер в сухих и осушенных забоях карьеров и рудников, не опасных по газу или пыли, во всех климатических районах Казахстана. Для взрывания пород с коэффициентом крепости 6-18 по шкале проф. М.М. Протоdjяконова [141]. ВМЭ устойчиво держится на грануле АС, рис. 72. На микрофотографии с лазерной подсветкой видно, что ВМЭ устойчиво держится на гранулах АС.

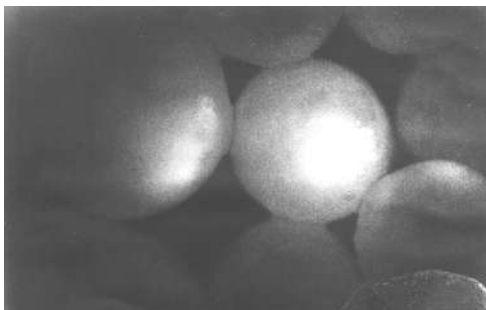


Рис. 72 – Микрофотография с лазерной подсветкой

Гранулиты Э и гранулиты ЭТВ относятся к стабилизированным игданитам со всеми их недостатками (кроме стабилизации на грануле АС жидкой горючей добавки) [142]. Гранулит Э и гранулиты ЭТВ обладают сложной технологической схемой приготовления и более высокой стоимостью, чем игданит.

В лаборатории энергоёмких материалов разработан гранулит Н (нано), обладающий абсолютной стабильностью. Сажа устойчиво держится на грануле АС. При вводе в заряд 5% воды заряд детонирует безотказно. Диаметр воронки в увлажненном песке после взрыва составляет 130 см. Эталон – игданит 115 см.

Сажи получали на кремниевой (никелевой) пластинке в пламени смеси ацетилена и кислорода. На рисунке 73 показана схема горелки. Образец – кремниевая подложка: скорость подачи кислорода – 260 см³/мин, ацетилена – 150 см³/мин,

высота пластинки над горелкой – 2 см, время напыления – 10 мин, вещество по зонам отобрано (обр.1, 2, 3).

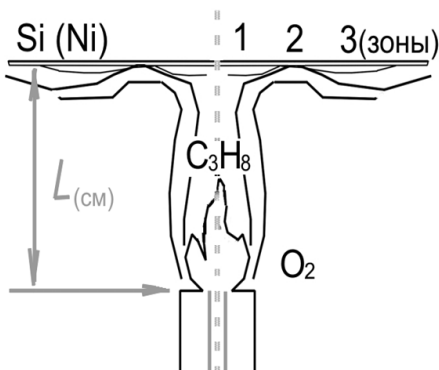


Рис.73 – Схема горелки

По Раман-спектроскопии: 1 зона – присутствует углеродистое вещество с аморфной, графитовой и фуллереновой структурами; 2 зона – аморфная, фуллереновая структура и неустановленная фаза; 3 зона – аморфное углеродистое вещество.

Для приготовления ВВ использовались сажи со всех трех зон.

Проведенные исследования при горении ацетилен – воздушной смеси показали, что углеродные отложения на пластинках имеют различия в морфоструктуре осажденных частиц. Независимо от условий горения, наблюдаются длинные цепочки из индивидов в виде нанобисеров 15 – 30 нм [123].

Для изучения миграции сажи из ВВ была создана модель колонки заряда с делительной воронкой, приведенная на рисунке 74. Моделировалось вертикальное положение заряда. Колонка заряда представляет собой стеклянный цилиндр, заполненный навеской ВВ, который закрывается воронкой для предотвращения потери легко летучей фракции. Сажа перемешивалась с АС. Для определения миграции сажи из

заряда в конструкции была предусмотрена делительная воронка, через которую сажа могла попасть в химический стакан.

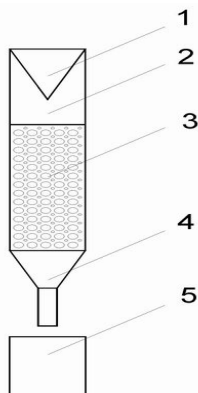


Рис. 74 – Колонка заряда

1 – обратная воронка, 2 – стеклянный цилиндр, 3 – навеска исследуемого ВВ, 4 – делительная воронка, 5 – стакан-сборник

При заполнении колонки заряда ВВ небольшое количество сажи проникало в нижнюю часть делительной воронки. Затем движение сажи прекращалось. Частично сажа осаждалась между гранул, но часть покрывала гранулы селитры ровным слоем. Заряд исследовался на предмет миграции сажи из колонки заряда в течение 30 суток. Миграция сажи из колонки заряда отсутствовала.

Полигонные исследования

ВВ исследовалось на полигоне в криокамере на морозоустойчивость. Хладоагентом являлся жидкий азот. Шесть зарядов ВВ помещались в бумажную оболочку диаметром 120 мм. Температура составляла 130°С. Затем производился подрыв. Детонация полная, отказов нет.

Исследовалось ВВ на полноту детонации в бумажной оболочке диаметром 120 мм, инициирование проводили патроном аммонита 6ЖВ весом 200 г.

Диаметр воронки определяли в увлажненном песке. Заряд в бумажной оболочке диаметром 120 мм, вес заряда гранулит Н (нано) 6 кг. Патрон устанавливался вертикально. Иницирование проводили патроном аммонита 6ЖВ весом 200 г.

В заряд ВВ подавалась вода 5% от массы заряда. Подрывалось 6 зарядов. Отказов нет, детонация полная. Данные полигонных исследований приведены в таблице 7.

Таблица 7

Данные полигонных исследований

№	Наименование показателей	Игданит массовая доля компонентов, % Аммиачная селитра марки Б 94,5 ДТ 5,5	Гранулит Н Массовая доля компонентов, % Аммиачная селитра марки Б сажа 2
1	Массовая доля влаги, %	2	2
2	Критический диаметр (в бумажной оболочке), мм	120	120
3	Чувствительность: - к удару - к возбуждению детонации ударной волной от шашки аммонита 6ЖВ весом 200 г - к капсулю-детонатору - к форсу огня огнепроводного шнура	0 % 0-2 см недостаточная не чувствителен	0 % 0-2 см недостаточная не чувствителен
4	Насыпная плотность, г/см ³	0,8-0,85	Не исследовалась
5	Полнота детонации в бумажной оболочке диаметром 120 мм, патрона аммонита 6ЖВ весом 200 г.	полная	полная
6	Песок увлажненный. Диаметр воронки, см.	115	130
7	Песок увлажненный. Глубина воронки, см.	76	76

В результате полигонных испытаний установлено, что разработанное модифицированное ВВ гранулит Н обладает стабильностью и относительной водоустойчивостью. Диаметр воронки в увлажненном песке после взрыва составляет 130 см. Эталон – игданит 115 см.

Имеет не сложную схему приготовления. Может применяться во всех климатических зонах и для проведения специальных взрывов, требующих низких температур до -170°C . Имеет низкую стоимость в сравнении с эмульсионными гранулитами.

Контрольные вопросы для самопроверки

1. Объясните эффект лотоса.
2. Объясните принцип свойства гидрофобности и гидрофильности.
3. Что такое смачивание?
4. Что можно объяснить с помощью закона Кассье?
5. Что такое гистерезис угла смачивания?
6. Способы синтеза гидрофобной сажи в пламени.
7. Влияние воздействия электрического поля на процесс образования гидрофобной сажи в пламени.
8. Области применения супергидрофобной сажи.
9. Почему аммиачно-селитренные взрывчатые вещества называют простейшими ВВ?
10. Какие есть недостатки в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах?

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Основная:

1. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. – М.: Техносфера, 2003. – 336 с.
2. Пул Ч., Оуэнс Ф.. Мир материалов и нанотехнологий. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2005. – 330 с.
3. Уильямс Л., Адамс У. [пер. с англ. Ю.Г. Гордиенко]. Нанотехнология без тайн. – М.: «Эскмо», 2008. – 364 с.
4. Мансуров З.А., Шабанова Т.А., Мофа Н.Н. Синтез и технологии наноструктурированных материалов. – Алматы, 2012. – 318 с.
5. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – 2-е изд., испр. – М.: Физматлит, 2007. – 416 с.

Дополнительная:

1. Веннен Л. Бюрло Э., Лекорше А. Пороха и взрывчатые вещества. – М., 1936. – 651 с.
2. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романович А.И. Промышленные взрывчатые вещества. – Москва: «Недра», 1998. – 239 с
3. Захаров Ю.А. Предвзрывные явления в азидах тяжелых металлов. – М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002. – 115 с.
4. Сидоров Л.Н., Юровская М.А., Борщевский А.Я., Трушков И.В., Иоффе И.Н. Фуллерены: учебное пособие. – М.: Издательство «Экзамен», 2005. – 688 с.
5. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения: учеб. изд. – М.: БИНОМ, 2006. - 293, [3] с.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – 2-е изд., испр. и доп. – М.: Изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
7. Кобаяси Н. Введение в нанотехноогию. Перевод с японского под редакцией проф. Л.Н. Патрикеева. М., 2008.
8. Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.А. Наноалмазы и родственные углеродные наноматериалы. – Екатеринбург: УрО РАН, 2008 г. – 169 с.
9. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. – Изд. 2-е, испр. – М.: ЛИБРОКОМ, 2009.- 589, [3] с.
10. Балабанов В.И. Нанотехнологии наука будущего. Издательство: «Эксмо», 2009 г.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Вагнер Х.Г., Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения // Химия и химическая технология. Современные проблемы: ежегод. обзор статей ученых-химиков / под ред. проф. З.А. Мансурова. – Алматы, 2004. – С. 35-68.
2. Mansurov Z.A. Cool sooting flames of hydrocarbons // Journal of Thermal Science. – 2001. – Vol. 10, № 3. – P. 269-280.
3. Королев Ю.М. Рентгенография аморфных углеродных веществ: автореф. ... докт. хим. наук.: 02.00.04. – М.: ИХФ АН СССР, 1991. – 49 с.
4. Мансуров З.А., Казаков Ю.В., Приходько Н.Г., Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Турсынбек С., Умбеткалиев К.А. Нурхамит Б. Аммиачно-селитренное взрывчатое вещество с горючей гидрофобной наноуглеродной добавкой // Астрахань, 2012. – №5. – С. 27-33.
5. Мансуров З.А., Зарко В.Е. Нанотехнологии: новые горизонты в создании высокоэнергетических материалов // Наука: день сегодняшний, завтрашний (научно-популярный сборник). – Алматы, 2012. – С. 36-48.
6. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Стогней О.В. Новые направления физического материаловедения. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
7. Керл Р.Ф., Смолли Р.Э. Фуллерены. // В мире науки. 1991. – №12. – С. 14-24.
8. Власов П.А., Варнатц Ю. Кинетическое моделирование сажеобразования при пиролизе различных алифатических и ароматических углеводородов в ударных волнах // Химическая физика. – 2004. – Т. 23, № 10. – С. 39-46.
9. Homann K. H., Wagner H. G. Some aspects of soot formation // Dynamics of Exothermicity / ed. J. Ray Bawen. Combust. Sc. Technol. Book Series // Carbon and Breach Publishers. – 1996. – Vol. 2. – P. 151-184.
10. Мансуров З.А. Сажеобразование в процессах горения (обзор) // Физика горения и взрыва. – 2005. – Т. 41, № 6. – С. 137-156.
11. Варнатц Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / пер. с англ. Г.Л. Агафонова / под ред. П.А. Власова. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. – 352 с.
12. Richter H., Howard J.B. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot – a review of chemical reaction pathways // Prog. Energy Combust. Sci. – 2000. – Vol. 26. – P. 565-608.

13. Howard J.B. Carbon addition and oxidation reactions // *Proc. Combust. Inst.* – 1990. – Vol. 23. – P. 1107-1127.
14. Calcote H.F. Mechanisms of Soot Nucleation in Flames – A Critical Review. // *Combustion and Flame.* – 1981. – Vol. 42. – P.215-242.
15. Березкин В.И. Фуллерены как зародыши сажевых частиц // *Физика твердого тела.* – 2000. – Т. 42, вып. 3. – С. 567-572.
16. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. – М.: Аспект Пресс, 1997. – 718 с.
17. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. – Новосибирск: Изд-во катализа СО РАН, 1995. – 518 с.
18. Зуев В.В., Михайлов В.В. Производство сажи. – М.: Химия, 1970. – 318 с.
19. Мансуров З.А. Низкотемпературное сажеобразование и его технологические аспекты // *Материалы докладов междунар. симп. «Физика и химия углеродных материалов».* – Алматы, 2000. – С. 19-25.
20. Суровикин В.Ф., Будин А.Н., Горюнов Г.Л. и др. Исследование печного процесса получения дисперсного углерода при малых временах контакта // *Пути развития промышленности технического углерода: сб. науч. статей.* – Свердловск, 1976. – С. 102-110.
21. Wagner H.Gg. Soot formation in combustion // *17th Symp. (Intern.) on Combustion.* – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1979. – P. 3-19.
22. Haynes B. S. and Wagner H. Gg., *Prog. Energy Comb. Sci.* 7. – Pergamon Press, 1981. – С. 229-273.
23. Graham S.C. The collisional growth of soot particles at high temperatures // *16th Symposium (Intern.) on Combustion.* – Pittsburgh: The Combustion Institute, 1979. – P. 663-669.
24. Colket M.B. III // *XXI Symp.(Int.) on Combustion.* – 1988. – P.851-862.
25. Davies R.A., Scully D.B. Carbon Formation from Aromatic Hydrocarbons // *Combust. and Flame.* – 1965. – Vol.10. – P.165-175.
26. Stein S.E., Walker J.A. A New Path to Benzene in Flames // *XXIII Symp. (Int.) on Comb.* – 1991. – P.85-91.
27. Kem R.D., Wu C.H. and et.all. High-temperature pyrolysis of toluene // *Energy and Fuels.* – 1988. – Vol.2. – P .454-459.
28. Benson S.W., Weissman M. Mechanism of soot initiation in methane systems // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 1989. – Vol.5. – P.273-285.
29. Frenklach M., Clary D.W. and et.all. Detailed kinetic modelling of soot formation in shock-tube pyrolysis of acetylene // *XX Symp. (Int.) on Combustion.* – 1985. – P. 889-896.

30. Frenklach M. and Wang.H. Modeling of PAH Profiles in Premixed Flames. // Fall Tech. Meeting of Eastern States Section of the Comb. Inst. – 1989. – 12 p.

31. Maricq MM. The dynamics of electrically charged soot particles in a premixed ethylene flame // Combust. Flame. – 2005. – Vol. 141. – P. 406-416.

32. Савельев А.М., Старик А.М. Особенности взаимодействия ионов и электронов с наночастицами в плазме, образующейся при горении углеводородного топлива // Журнал технической физики. – 2006. – Т. 76, вып. 4. – С. 53-60.

33. Onischuk A.A., Di Stasio S., Karasev V.V., et. al. Evolution of structure and charge of soot aggregates during and after formation in a propane/air diffusion flame // J. Aerosol Sci. – 2003. – Vol. 34, № 4. – P. 383-403.

34. Ueda T., Imamura O., Okai K., et. al. Combustion behavior of single droplets for sooting and non-sooting fuels indirect current electric fields under microgravity // Proc. Combust. Inst. – 2002. – Vol. 29. – P. 2595-2601.

35. Мансуров З. А., Меркулов А. А., Попов В. Т., Тулеутаев Б. К., Алмазов Н. С. Образование ультрадисперсной сажи при горении метана в электрическом поле // Химия твердого топлива. – 1994. – № 3. – С. 83-86.

36. Лаутон Дж., Вайнберг Ф. Электрические аспекты горения / пер. с англ.; под ред. В.А. Попова. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.

37. Bradley D., Nasser S.H. Electrical coronas and burner flame stability // Combust. Flame. – 1984. – Vol. 55. – P. 53-58.

38. Carleton F., Dunn-Rankin D., Weinberg F. The optics of small diffusion flames in microgravity // 27th Symp. (Intern) on Combustion. – Pittsburg: The Combust. Inst., 1998. – P. 2567-2572.

39. Arai T., Saito M., Arai M. Electrostatic control of sooting acetylene diffusion flame // Trans. Japan Soc. Mech. Engin. B. – 1998. – Vol. 64. – P. 3881-3887.

40. Lee S.M., Park C.S., Cha M.S., Chung S.H. Effect of electric fields on the liftoff of nonpremixed turbulent jet flames // Plasma Science and Applications. – 2005. – Vol. 33, № 5. – P. 1703 – 1709.

41. Saito M., Arai T., Arai M. Control of soot emitted from acetylene diffusion flames by applying an electric field // Combustion and flame. – 1999. – Vol. 119. – P. 356-366.

42. Homann K.H., Wagner H.G. Some new aspects of the mechanism of carbon formation in premixed flames // 11th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1967. – P. 371-379.

43. Bonne U., Homann K.H., Wagner H.G. Carbon formation in pre-mixed Flames // 10th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combust. Inst., 1965. – 503 p.

44. Howard J.B. Fullerenes formation in flames // Proc. Combust. Inst. – 1992. – Vol. 24. – P. 933-946.

45. Grieco W.J., Lafleur A.L., Swallow K.C., et al. Fullerenes and PAH in low-pressure premixed benzene: oxygen flames // Proc. Combust. Inst. – 1998. – Vol. 27. – P. 1669-1675.

46. Howard J.B., Lafleur A.L., Makarovskiy Y., et. al. Fullerenes synthesis in combustion // Carbon. – 1992. – Vol. 30, № 8. – P. 1183-1201.

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

48. Howard J.B., McKinnon J.T., Johnson M.L., et al. Production of C₆₀ and C₇₀ Fullerenes in Benzene-Oxygen Flames // Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 6657-6662.

49. Pope C.J., Howard J.B. Fluxes and net reaction rates of flame species pertinent to fullerenes // Prepr. Pap. Am. Chem. Soc. Div. Fuel. Chem. – 1991. – Vol. 36, № 4. – P. 1541-1546.

50. Richter, H., Grieco, W.J., Howard, J.B. Formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons and fullerenes in premixed benzene flames // Combust. Flame. – 1999. – Vol. 119. – P.1-22.

51. Baum T., Löffler S., Löffler P., et. al. Fullerene ions and their relation to PAH and soot in low-pressure hydrocarbon flames // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 841-857.

52. Homann K.H. Fullerenes and soot Formation – New Pathways to Large Particles in Flames // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. – 1998. – Vol. 37. – P. 2434-2451.

53. Pope C.J., Marr J.A., Howard J.B. Chemistry of fullerenes C₆₀ and C₇₀ formation in flames // J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P.11001-1101357.

54. Pope C.J., Howard J.B. Thermodynamic limitations for fullerene formation in flames // Tetrahedron. – 1996. – Vol. 52, № 14. – P. 5161-5178.

55. Keller A., Kovacs R., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. IV. Large polycyclic aromatic hydrocarbons and their radicals in a fuel-rich benzene-oxygen flame // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2000. – Vol. 2, № 8. – P. 1667-1675.

56. Fialkov A.B., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. VI. Positive ions of aliphatic and aromatic hydrocarbons in low-pressure premixed flames of n-

butaneacetylene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 127. – № 3. – P. 2076-2090.

57. Fialkov A.B., Dennebaum J., Homann K.H. Large molecules, ions, radicals and small soot particles in fuel-rich hydrocarbon flames. Pt. V. Positive ions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in low-pressure premixed flames of benzene and oxygen // *Combust. Flame.* – 2001. – Vol. 125, № 1-2. – P. 763-777.

58. Richter H., Howard J.B. Formation and consumption of single-ring aromatic hydrocarbons and their precursors in premixed acetylene, ethylene and benzene flames // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2002. – Vol. 4, № 11. – P. 2038-2055.

59. Skjoth-Rasmussen M.S., Glarborg P., Ostberg M., et. al. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and soot in fuel-rich oxidation of methane in a laminar flow reactor // *Combust. Flame.* – 2004. – Vol. 136. – P. 91-128.

60. Wang H., Frenklach M. A detailed kinetic modeling study of aromatics formation in laminar premixed acetylene and ethylene flames // *Combust. Flame.* – 1997. – Vol. 110, № 1-2. – P. 173-221.

61. Герасимов Г.Я. Сравнительный анализ механизмов образования полициклических ароматических углеводородов и фуллеренов в пламенах // *Инженерно-физический журнал.* – 2009. – Т. 82, № 3. – С. 438-447.

62. Крестинин А.В., Кислов М.Б., Раевский А.Б. и др. К вопросу о механизме образования сажевых частиц // *Кинетика и катализ.* – 2000. – Т. 41, № 1. – С. 102-111.

63. Власов П.А., Варнатц Ю., Найденова И. Моделирование кинетики сажеобразования при окислении богатых смесей н-гептана, метана и пропана в ударных волнах // *Химическая физика.* – 2004. – Т. 23, № 11. – С. 33-40.

64. Frenklach M., Wang H. Detailed mechanism and modeling of soot particle formation soot formation in combustion, mechanism and models // *Soot Formation in Combustion* / ed. H. Bockhorn. Springer Series in Chemical Physics. – Berlin: Springer Verlag. – 1994. – Vol. 59. – P. 165-184.

65. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе. – М.: Изд-во АН СССР, 1960. – 493 с.

66. Howard, J.B., VanderSande, J.B. and Das Chowdhury, K.: "Production of Fullerenic Nanostructures in Flames". United States Patent No. 5.985.232 // Assigned to Massachusetts Institute of Technology. – 1999, november – 16.

67. Hebgen P. and Howard, J.B.: "Fullerenes in Low Pressure Benzene/Oxygen Diffusion Flames" // Joint Meeting of the British, German and French Sections of the Combustion Institute. – France: Nancy, 1999. – 3 p.

68. Howard J.B., VanderSande, J.B. and Das Chowdhury, K.: "Production of Fullerenic Soot in Flames" // United States Patent No. 6.162.411. Assigned to Massachusetts Institute of Technology. – 2000, december – 19.

69. Hebgen P., Goel A., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B. "Synthesis of Fullerenes and Fullerenic Nanostructures in a Low-Pressure Benzene // Oxygen Diffusion Flame" Proceedings of the Combustion Institute. – 2000. – Vol. 28. – P. 1397-1404.

70. Howard Jack B.; McKinnon J. Thomas. «Combustion method for producing fullerenes» // United States Patent. – 1993, december-28. – Vol. 273, № 5. – 729 p.

71. Michael Alford J., Bolskar Robert D., and Diener Michael D. Fullerene and Metallofullerene Research at TDA // TDA Research. – 2001. – 27 p.

72. Masters of the Flame: Industrial Production of Fullerenes Becomes a Reality // Nano-C, 2003. – 10 p. – <http://www.nano-c.com/technologies.asp>.

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

74. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K, Huffman DR. Solid C₆₀: a new form of carbon // Nature. – 1990. – Vol. 347. – P. 354-358.

75. Haufler R.E., Conceicao J., Chibante L.P., et. al. et al. Efficient production of C₆₀ (Buckminsterfullerene), C₆₀H₃₆, and the solvated buckide ion // J. Phys. Chem. – 1990. – Vol. 94. – P. 8634-8646.

76. Богданов А.А., Дайнингер Д., Дюжев Г.А. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов // Журнал технической физики. – 2000. – Т. 70, вып. 5. – С. 1-7.

77. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // Журнал технической физики. – 1997. – Т. 67, № 2. – С.125-128.

78. Золотухин И.В., Густов А.В. Анализ методов получения фуллеренов // Перспективные материалы. – 2002. – № 2. – С. 5-12.

79. Jenkins G.M., Holland L.R, Maleki H., Fisher J. Continuous production of fullerenes by pyrolysis of acetylene at a glassy carbon surface // Carbon. – 1998. – Vol. 36, № 2. – P. 1725-1727.

80. Cullis C.F., Franklin N.H. The pyrolysis of mixtures of acetylene with other hydrocarbons // *Combust. Flame.* – 1964. – Vol. 8, № 3. – P. 246-248.

81. Hammida M., Fonseca A., Thiry P.A., Nagy J.B. Hydrocarbon combustion: a better technique for large scale production of fullerenes // 18th International Colloquium on the Dynamics of explosions and reactive Systems. – Washington, 2001. – P. 403-407.

82. Goel F., Hebgen P., Sande J., et. al. // *Carbon.* – 2002. – Vol. 40. – P.177.

83. Яндер Х., Вагнер Г.Д. Образование ионов, кластеров, нанотрубок и частиц сажи в углеводородном пламени // *Физика горения и взрыва.* – 2006. – Т. 42, № 6. – С. 82-88.

84. Grieco W.J., Howard J.B., Rainey L.C., Vander Sande J.B. Fullerenic carbon in combustion-generated soot // *Carbon.* – 2000. – Vol. 38. – P. 597-614.

85. Merchan-Merchan W., Saveliev A.V., Kennedy L.A. Carbon nanostructures in opposed-flow methane oxy-flames // *Combust. Science and Techn.* – 2003. – Vol. 175, № 12. – P. 2217-2236.

86. Silvestrini M., Merchán-Merchán W., Richter H., et. al. Fullerene formation in atmospheric pressure opposed flow oxy-flames // *Proc. Combust. Inst.* – 2005. – Vol. 30, № 2. – P. 2545-2552.

87. Gerhardt P., Loeffler S., Homann K.H. The formation of polyhedral carbon ions in fuel-rich acetylene and benzene flames // 22nd Symp. (Intern) on Combustion. – Pittsburg: The Combust. Inst., 1988. – P. 395-401.

88. Gerhardt P.H., Homann K.H. Ions and charged soot particles in hydrocarbon flames // *J. Phys. Chem.* – 1990. – Vol. 94. – P. 5381-5391.

89. Ahrens J., Kovacs R., Shafranovskii E.A., Homann K.H. On-line multi-photon ionization mass spectrometry applied to PAH and fullerenes in flames // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 265-268.

90. Bachmann M., Wiese W., Homann K.H. PAH and aromers: precursors of fullerenes and soot // *Proc. Combust. Inst.* – 1996. – Vol. 26. – P. 2259-2267.

91. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // *Carbon.* – 2003. – Vol. 41, № 1. – P. 173-178.

92. Степанов К.Л., Станкевич Ю.А., Станциц Л.К. и др. Влияние электронной плотности на кинетику образования фуллеренов в углеродной плазме // *Письма в журнал технической физики.* – 2003. – Т. 29, вып. 22. – С. 10-15.

93. Olson D.B., Calcote H.F. Ions in Fuel-Rich and Sooting Acetylene and Benzene Flames // 18th Symp. (Intern.) on Combustion. – Pittsburgh: The Combustion Inst., 1981. – P. 453-464.

94. Aleksandrov, N. L., Kindysheva, S. V., Kukaev, E. N., et. al. Simulation of the Ignition of a methane air mixture by a high-voltage nanosecond discharge // Plasma Physics Reports. – 2009. – Vol. 35, № 10. – P. 867-882.

95. Князев Б.А. Низкотемпературная плазма и газовый разряд. Конспект лекций. – Новосибирск: Новосиб. гос. универ., 2000. – 163 с.

96. Райзер Ю.П. Физика газового разряда. – М.: Наука, 1987. – 590 с.

97. Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Lesbayev B.T., Chenchik D.I., Smagulova G., Nazhykyzy M. Formation of fullerenes and nanotubes in the flame at low pressure with influence of the electric discharge // World Conf. on Carbon. – Clemson; South Carolina; USA, 2010.

98. Кидин Н.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Электрические свойства ламинарных пламен // Препринт № 51. – М.: Институт проблем механики АН СССР, 1975. – 55 с.

99. Фиалков Б.С., Щербаков Н.Д. Распределение положительных ионов в пламенах смесей пропан-бутана с воздухом // Физика горения и взрыва. – 1980. – Т. 54, вып. 10. – С. 2655-2659.

100. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Образование фуллеренов в пламени при воздействии газового разряда // Известия НАН РК. Серия химическая. – 2006. – № 2. – С. 63-71.

101. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Ченчик Д.И., Нажипкызы М., Мансуров З.А. Синтез углеродных наноструктур в пламени при низком давлении // VI Международный симпозиум: «Физика и химия углеродных материалов: Наноинженерия». – Алматы, 2010. – С. 135-138.

102. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Машан Т.Т., Мансуров З.А. Сажеобразование при горении бензол-кислородной смеси в электрическом поле при давлении 40 Торр // Горение и плазмохимия. – 2004. – Т. 2, №1. – С. 59-71.

103. Гейдон А. Спектроскопия пламени. – М.: ИИЛ, 1959.

104. Приходько Н.Г. Особенности образования фуллеренов и нанотрубок при горении углеводородов в электрическом поле: автореф. ... докт. хим. наук.: 01.04.17. – Алматы: КазНУ, 2010. – 32 с.

105. Миллер С.А. Ацетилен, его свойства, получение и применение. – Ленинград: Химия, 1969. – 680 с.

106. Лесбаев Б.Т., Нажипкызы М., Приходько Н.Г., Мансуров З.А. Синтез фуллеренов в пламени при комбинированном горении с

воздействием газового разряда // Горения и плазмохимия. – 2009. – Т. 7, №3. – С. 177-183.

107. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е., Кинетика и механизм газофазных реакций. – М.: «Наука», 1974.

108. Приходько Н.Г. Особенности воздействия электрического разряда на выход фуллеренов в пламени углеводородов при низком давлении // Горение и плазмохимия. – 2008. – Т. 6, №4. – С. 238-251.

109. Смагулова Г.Т., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Антонова Н.А., Мансуров З.А., Нажипкызы М. Возможные механизмы образования ПЦАУ с пятичленными кольцами, как зародышей фуллеренов при горении углеводородных пламен // Горения и плазмохимия. – 2010. – Т. 8, №2. – С. 154-161.

110. Сполдинг Д.Б. Основы теории горения. – М.: ГЭИ, 1959.

111. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник // Химия. – 1978.

112. Степанов Е.М., Дьячков Б.Г. Ионизация в пламени и электрическое поле. – М.: Металлургия, 1968. – 312 с.

113. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1969. – 432 с.

114. Mansurov Z.A., Lesbaev B.T., Chenchik D.I., et. al. Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Flames // Book of abstracts. Inter. Conf. on Carbon. – Nagano, 2008. – P. 134-139.

115. Приходько Н.Г., Лесбаев Б.Т., Мансуров З.А. Синтез фуллеренов при горении в электрическом поле бензол-кислородной смеси // XIV Симпозиум по горению и взрыву. – Черногловка, 2008. – С.144.

116. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М., 1982.

117. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М., 1982.

118. Комиссаров А. В. В статье использованы материалы из портала «NANO NEWS NET». – <http://www.nanonewsnet.ru>.

119. Bharat Bhushan, Yong Chae Jung and Kerstin Koch. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. Phil. Trans. R. Soc. A (2009) 367, 1631-1672. doi:10.1098/rsta.2009.0014

120. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. – СПб.; М.; Краснодар: Лань. – 2008. – 336 с.

121. Балабанов В., Балабанов И., Нанотехнология // Правда и вымысел. – М.: ЭКСМО, 2010. – С. 382.

122. Hsieh C.T., Chen J.M., Kuo R.R. Influence roughness on water and oil-repellent surfaces coated with nanoparticles // *Applied Surface Science*. – 2005. – Vol. 240. – P. 318-326.

123. Нажипкызы М., Мансуров З.А., Пури И.К., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Цыганов И.А. Получение супергидрофобной углеродной поверхности при горении пропана // *Нефть и газ*. – 2010. – №5. – С. 27-33.

124. Karcher B., Peter Th., Biermann U.M., Schumann U. The initial composition of jet condensation trails // *J. Atmos. Science*. – 1996. – Vol. 53. – P. 3066.

125. Михайлов Е.Ф., Власенко С.С., Киселев А.А., Рышкевич Т.И. // *Изв. АН. Физика атмосферы и океана*. – 1998. – Т.4. – 345 с.

126. Niessner R., Daemer B., Klockow D. *Aerosol Sci. Tech.* – 1990. – Vol. 12. – 953 p.

127. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // *Mater Sci Eng R*, – 2002. Vol.37(4-6). – P. 129-281.

128. Naha S., Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // *Carbon*. – 2007. – Vol. 45 – P. 1696-1716.

129. Levesque A, Binh VT, Semet V, Guillot D, Fillit RY, Brookes MD, et al. Mono disperse carbon nanopearls in a foam-like arrangement: a new carbon nano-compound for cold cathodes // *Thin Solid Films*. – 2004. – № 464-465. – P.308-314.

130. Sen S, Puri IK. Flame synthesis of carbon nanofibers and nanofiber composites containing encapsulated metal particles // *Nanotechnology*. – 2004. – №15(3), – P. 264-268.

131. Pozzato A, Dal Zilio S, Fois G, Vendramin D, Mistura G, Belotti M, et al. Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. *Microelectron Eng* 2006;83(4-9):884-8.

132. Sharon M, Mukhopadhyay K, Yase K, Iijima S, Ando Y, Zhao S. Spongy carbon nanobeads: a new material. *Carbon*, 1998; 36(5-6): 507-11.

133. Zhou Y, Wang B, Song X, Li E, Li G, Zhao S, Yan H. Control over the wettability of amorphous carbon films in a large range from hydrophilicity to super-hydrophobicity // *Applied Surface Science*. – 2006. – № 253(5). – P. 2690-2694.

134. Mazumdera S., Ghoshb S. and Puri IK. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces. Virginia 24061, USA. – 14 p.

135. Нажипкызы М. Образование фуллеренов C₆₀ и гидрофобной сажи в углеводородных пламенах: автореф.... кан. хим. наук: 01.04.17. – Алматы: КазНУ им аль-Фараби, 2010. – 16 с.

136. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Prikhodko N.G., Puri I.K. Synthesis of superhydrophobic carbon surface during combustion of hydrocarbons // World (Intern) Conf. on Carbon for Energy Storage / Conversion and Environment Protection «CESEP 2011»: – Vichy (France), 2011. – P. 154.

137. Нажипкызы М., Лесбаев Б.Т., Шабанова Т.А., Антонюк В.И., Цыганов И.А., Мансуров З.А. Синтез в пламени супергидрофобной углеродной поверхности // VI Международный симпозиум физика и химия углеродных материалов / нанотехнологии. – Алматы, 2010. – С. 128-130

138. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Arapova A.K., Baidaulova D.K., Solovyova M.G., Prikhodko N.G. Creation based on superhydrophobic soot waterproofing materials obtained in flames // Advanced Materials Research. 2012. – Vols. 535-537. – P. 1437-1440.

139. Нажипкызы М., Соловьева М.Г., Баккара А.Е., Смагулова Г.Т., Турешева Г.О., Лесбаев Б.Т., Приходько Н.Г., Алиев Е.Т., Мансуров З.А. Получение гидрофобного песка на основе сажи // VII Международный симпозиум физика и химия углеродных материалов / нанотехнологии. – Алматы, 2012. – С. 98-101.

140. Zhou L., Piekiet N., Chowdhury S. and Zachariah M. R. The Role of Metal Oxide Oxygen Release on the Ignition of Nanothermics. Energetic Materials Modelling, Simulation and Characterisation of Pyrotechnics, Propellants and Explosives. 42nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2011. –P. V4-1.

141. Дубнов Л.В., Бахаревиц Н.С., Романович А.И. Промышленные взрывчатые вещества // Москва «Недра», 1998. – 239 с.

142. Шашкин В.М., Гуськов В.Н., Выходцев В.М.. Опыт применения эмульсионного гранулата Э на горных выработках. Горный журнал. ДГОК Хромтау, 2003. – № 4-5. – С.15-16.

143. Тамбиев Г.И., Ольшанский Е.Н., Забудкин И.Л., Гаврилко Р.В. Освоение смесевых эмульсионных ВВ в Казахстане. Горный журнал Казахстана. – 2003. – №1. – С.8-9.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Введение	4
1 ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} В УГЛЕВОДОРОДНЫХ ПЛАМЕНАХ	7
1.1 Основные аллотропные модификации углерода	7
1.2 Механизм образования сажевых частиц и фуллеренов в пламени	11
1.3 Методы синтеза фуллеренов в пламени	21
1.4 Влияние внешнего локального воздействия на процессы образования продуктов горения	28
1.5 Влияние на температурный профиль бензол-кислородного пламени, локального воздействия внешнего ацетилен- кислородного пламени	35
1.6 Влияние на массовый выход фуллеренов C_{60} локального воздействия внешнего ацетилен-кислородного пламени при горении бензол-кислородной смеси	38
1.7 Влияние внешнего воздействия на процессы образования зародышей фуллеренов	47
2 ОБРАЗОВАНИЕ СУПЕРГИДРОФОБНОЙ САЖЕВОЙ ПОВЕРХНОСТИ В ПЛАМЕНИ	61
2.1 Гидрофобные и гидрофильные свойства материалов	61
2.2 Моделирование угла смачивания для жидкости, которая находится в контакте с шероховатой поверхностью	82
2.3 Синтез гидрофобной сажи в пламени	89
2.4 Синтез гидрофобной сажи в пламени с воздействием электрического поля	100
2.5 Электронно-микроскопические исследования образцов гидрофобной сажи, полученной в пламени	108
2.6 Исследование взаимодействия ПАВ с полученной гидрофобной сажевой поверхностью	112

2.7 Применение гидрофобной сажи в текстиле	115
2.8 Применение гидрофобной сажи в строительной отрасли.....	119
2.9 Применение наночастиц в энергетических системах взрывчатых веществ	125
2.10 Применение гидрофобной сажи в аммиачно-селитренных взрывчатых веществах	129
Рекомендуемая литература	136
Использованные источники.....	137

Учебное издание

Нажипкызы Меруерт

**ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀
И ГИДРОФОБНОЙ САЖИ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ
ПЛАМЕНАХ**

Учебное пособие

Редактор *Г. Бекбердиева*
Компьютерная верстка *Г. Шаккозовой*
Дизайнер обложки *Р. Скаков*

ИБ № 6690

Подписано в печать 07.11.2013. Формат 60х84 1/16.

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Объем 13,2 п.л. Тираж 70 экз. Заказ №1304.

Издательство «Қазақ университеті»

Казахского национального университета им. аль-Фараби.

050040, г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71. КазНУ.

Отпечатано в типографии издательства «Қазақ университеті».