

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

**ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»**

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
освітньо-професійної програми «Хімічні технології альтернативних  
енергоресурсів»

**Тема: «Вплив багаточарових фулеренів на в'язкість компонентів  
моторних палив»**

Виконавець: студентка 407АП групи Пугачова Дар'я Іванівна

Керівник: доцент, к.х.н. Кустовська А.Д

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р.

Київ 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій  
Кафедра хімії і хімічної технології  
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»  
ОПП «Хімічні технології альтернативних енергоресурсів»

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Завідувач кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

## **ЗАВДАННЯ**

### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Пугачової Дар'ї Іванівни

1. Тема роботи: «Вплив багаточарових фулеренів на в'язкість компонентів моторних палив», затверджена наказом ректора №530/ст від 01.04.2021.

2. Термін виконання роботи: з 24.05.2021 по 20.06.2021.

3. Вихідні дані до роботи: літературні та експериментальні дані, які було отримано у ході дослідження.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. СТРУКТУРА, СИНТЕЗ І ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ. Розділ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ. Розділ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ . Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітки про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	24.05.2021 – 27.05.2021	
2.	Опрацювання літературних джерел за даною темою.	27.05.2021 – 28.05.2021	
3.	Опрацювання методів та методик, що використовуються в даній роботі.	28.05.2021 – 30.05.2021	
4.	Проведення експериментальних досліджень.	30.05.2021 – 02.06.2021	
5.	Обробка експериментальних даних.	02.06.2021 – 04.06.2021	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	04.06.2021 – 05.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи.	17.06.2021	

Дата видачі завдання: 24 травня 2021р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ к.х.н., доцент Кустовська А.Д.

Завдання прийняла до виконання \_\_\_\_\_ Пугачова Д.І.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив багаточарових фулеренів на в'язкість компонентів моторних палив» містить 41 с., 16 рис., 6 табл., 37 літературних джерел.

*Мета роботи:* вивчення впливу багаточарових фулеренів на в'язкість моторних палив.

*Об'єкт дослідження:* зміна в'язкості компонентів моторних палив з додаванням багаточарових фулеренів.

*Предмет дослідження:* розчини індивідуальних вуглеводнів з додаванням багаточарових фулеренів.

*Методи дослідження:* віскозиметричний, ваговий.

У роботі розглянуто наступні питання вплив багаточарових фулеренів на фізико-хімічні властивості моторних палив, аномальні властивості вуглецевих наночастинок. Результати дипломної роботи рекомендується застосовувати під час виробничих процесів, на технологічних лініях та в якості методичного матеріалу.

КАРБОНОВІ НАНОКЛАСТЕРИ, БАГАТОШАРОВІ ФУЛЕРЕНИ,  
МОТОРНІ ПАЛИВА, НАНОЧАСТКИ, НАНОХІМІЯ, ВІСКОЗИМЕТР,  
В'ЯЗКІСТЬ.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА, СИНТЕЗ І ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ.....	7
1.1 Предмет вивчення нанохімії .....	7
1.2 Вуглецеві модифікації наночасток .....	8
1.2.1 Нанотрубки .....	8
1.2.2 Фулерени .....	10
1.2.3 Особливості будови багат шарових фулеренів та сучасні методи синтезу.....	11
1.2.4 Особливості структурування системи наночастинка-розчинник. ....	17
1.4 Комп'ютерне моделювання структуроутворення в етанолі при сольватації домішок.....	20
1.5 Явище фазової перебудови розчину з позицій теорії перколяції.....	22
1.6. Симбатність зміни різних властивостей рідини при зміні концентрації наночастинок в розчині .....	24
1.4 Методи аналізу та дослідження синтезованих сполук.....	26
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	29
2.1 Матеріали .....	29
2.2. Фулерени .....	29
1.1.1. Багат шарові фулерени .....	29
1.1.2. Хімічне модифікування багат шарових фулеренів.....	29
2.2. Методи дослідження .....	30
2.2.1. Приготування розчинів.....	30
2.2.2. Вимірювання в'язкості. ....	31
РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	34
3.1 Обробка експериментальних даних .....	34
ВИСНОВКИ.....	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ.....	39

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Вивчення впливу малих кількостей додаткових компонентів на експлуатаційні характеристики моторних палив – одна з ключових проблем сучасної нафтохімії. На сьогоднішній день, дослідження у сфері покращення експлуатаційних характеристик палив, за допомогою присадок, намагаються з'ясувати закономірність окиснення індивідуальних модельних речовин. При виборі моделі необхідно звертати увагу на подібність фізико-хімічних показників – в'язкість, точки кипіння, полярність.

**Мета роботи.** Вивчення впливу наночасток на в'язкість моторних палив.

**Об'єкт дослідження.** Зміна в'язкості компонентів моторних палив з додаванням багатошарових фулеренів.

**Предмет дослідження.** Розчини індивідуальних вуглеводнів з додаванням багатошарових фулеренів.

**Методи дослідження:** віскозиметричний, ваговий.

**Наукова новизна одержаних результатів.** На основі експериментальних даних було виявлено залежність, яка безпосередньо впливає на в'язкість індивідуальних вуглеводнів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Отримані данні при роботі з покращення фізико-хімічних та хімотологічних властивостей рідин.

**Особистий внесок студентки в роботу.** Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з визначення діелектричних властивостей компонентів моторних палив, що містять ефективну присадку.

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

# РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА, СИНТЕЗ І ЗАСТОСУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ.

## 1.1 Предмет вивчення нанохімії

Нанохімія, термін, який з'явився наприкінці 1990-х років, є відносно новим розділом, який стрімко розвивається. Нанохімія – наука про розмірні ефекти та їх носіїв – наночастки та нанореактори. Наночастки, які вивчає нанохімія, мають нановимір – ангстремний, тобто  $1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$ , або  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ . Основними об'єктами нанохімії – кластери, трубки та дротики – що є ключовими елементами нанофізики, нанотехнологій, наномеханіки.

Однією з проблем нанохімії є встановлення залежності впливу розміру часток на їх хімічну активність. Хімічну активність та властивості часток можна змінювати додаванням лише одного атома або молекули. Фізико-хімічні властивості та реакції невеликих часток в газовій фазі, а часом в рідкій та твердій фазах починають описувати кількість атомів або молекул.

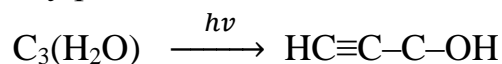
Сумірність, кількості поверхневих і об'ємних атомів створює некомпенсованість, дисбаланс міжатомних потенціалів. Відповідно звідси і виникає різниця атомних та молекулярних кластерів при однаковому розмірі та густині атомів.

Утворення наночасток з атомів супроводжується парою процесів: формуванням металічних ядер різного розміру та взаємодія між частками, які ведуть до створення з них груп, які являють собою наноструктуру. Майже всі методи синтезу наночасток ведуть до їх отримання в нерівноважному метастабільному стані.

Залежність хімічної активності від розміру реагуючих часток прояснюється тим, що властивості індивідуальних атомів елементів, наночастки та атоми кластерів, з яких відбувається формування, різняться від властивостей за аналогією макрочасток. В наночастках більша кількість атомів знаходиться на поверхні, а їх доля збільшується зі зменшенням розміру часток. Відповідно збільшується і вклад поверхневих атомів в енергію системи. Розмір часток є активною змінною, яка визначається разом з іншими термодинамічними змінними стану системи та її реакційну здатність. Розмір часток можна враховувати як еквівалент температури. На активність часток впливають міжатомні відстані. В одному випадку значення має електронна структура певного кластера, а в іншому – більший вплив має будова геометричної оболонки часток. Кластери бувають атомними, молекулярними, іонно-молекулярними, металоорганічними, нейтральними або із зарядом.

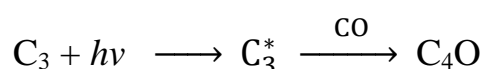
## 1.2 Вуглецеві модифікації наночасток

Велике значення має вуглець, це пов'язано з відкриттям фулеренів та нанотрубок. Методом матричної ізоляції за температури 10 К отримано адукт взаємодії часток, які складаються з 3 атомів вуглецю з водою, котрі під дією ультрафіолету вступають у реакцію:



з утворенням гідроксиетинілкарбен.

У матрицях групи вуглецю під час взаємодії з оксидом вуглецю дають  $\text{C}_4\text{O}$  та  $\text{C}_6\text{O}$ . За результатами дослідів було встановлено, що молекули  $\text{C}_4\text{O}$  та  $\text{C}_6\text{O}$  отримують лише під впливом світла, тобто збуджені молекули:



Для часток вуглецю, які містять 9 або 10 атомів, грає роль перехід від лінійної до циклічної структури.

### 1.2.1 Нанотрубки

Нанотрубки — це циліндричні за будовою, порожнисті всередині, що містять близько 1 млн атомів вуглецю та мають діаметр від одного до кількох десятків нанометрів і має довжину до кількох мікрон. Вони складаються з одного або декількох згорнутих у трубку графітових сфер із гексагональною будовою вуглецевих атомів. Відкриття належить Сумію Ііджімой (Sumio Iijima, Японія), 1991 р.

Структура без дефектів, обумовлює високу міцність нанотрубок. Навантаження, яке приймає структура нанотрубок, рівномірно розподіляється по хімічним зв'язкам, які при руйнуванні розриваються майже одночасно. Нанотрубки використовують в якості армуючого наповнювача металів та сплавів, при цьому збільшується міцність.

Моношарові та багат шарові коаксіальні нанотрубки утворюються в результаті згортування смуг плоских атомних мережив графіту у безстикові циліндри. Внутрішній діаметр нанотрубки складає від 0,4 до кількох нм, а в об'ємі внутрішньої площини можуть вміщуватися інші речовини. За будовою вуглецеві нанотрубки – це згорнуті в циліндр графітові площини, довжина яких складає сотні нанометрів. Кінці циліндрів можуть бути як відкритими, так і замкненими умовними ковпачками – фулереновими напівсферами. Тип будови трубки впливає на фізико-хімічні властивості.



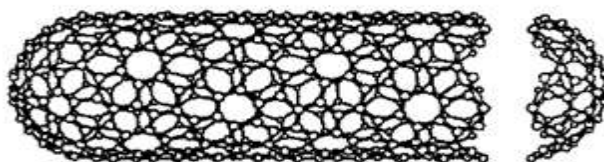


Рис. 1.1. Будова вуглецевих нанотрубок

Основним способом отримання вуглецевих нанотрубок було випаровування графіту в палаючій електричній дузі та потоці інертного газу. Існує велике різноманіття їх отримання: хімічним осадженням вуглецю під час піролізу ацетилену на залізо-кремнієвому композиті, при лазерному випаровуванні вуглецю. Для отримання одношарових вуглецевих нанотрубок діаметром 0,79 нм використовують Ni нанорозміру у присутності  $\text{CeO}_2$ . Методом піролізу аерозолі, з високим виходом продукту, синтезовано багат шарові нанотрубки з внутрішнім діаметром 10-200 нм, який готують з розчину бензолу з фєроценом за температури 800 - 950°C. Загалом, синтез нанотрубок – складний процес, який потребує додаткових операцій з очищенням від утворених побічних форм вуглецю. Процесом можна керувати збільшуючи або зменшуючи діаметр нанотрубок в потрібному напрямку за допомогою регулювання тиску He. Ріст трубок здійснюється від основи: під час адсорбції та розкладу метану, або іншого джерела вуглецю на поверхні металу-катализатора, через розчинення вуглецю та дифузії вуглецевих атомів на поверхневий шар металу, перенасичення розчину вуглецем та виділення вуглецю на нижньому кінці трубки. Трубка набирає об'єм знизу від основи, а вуглець, який поступає з катализатора, будує її нижній поверх і підіймає ввєрх.

Було проведено ряд експериментів та досліджень в напрямку синтезу [1]. Нанотрубки формували на поверхні кварцу при 800°C у потоці суміші  $\text{Ag}/\text{H}_2$ , в який періодично вприскували розчин фєроцену у ксилолі. Піролізом фєроцену створювалися кластери заліза, котрі на початку процесу осідали на кварці. На цих наноконтактах починали нарощуватися трубки з вуглецю ксилолу, розчинного на кластерах заліза. Наступні порції ксилолу та фєроцену прикріплюють нові кластери на вершечок трубки і продовжується ріст.

Для очищення щойно синтезованих трубок застосовують реакції з використанням сильних окисників ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) та їх суміші з азотною кислотою. При взаємодії окисників кінці трубок покриваються кисневими групами [2-5].

Наявні сьогодні технології дозволяють здійснювати різноманітні операції з трубками: згинати, різати, переміщувати, схрещувати, загвинчувати у спіралі, створювати різноманітні конструкції. Ці структури мають широке застосування у хімії: хімічне джерело струму; матеріал, що армує та дає міцність полімерним матеріалам.

### 1.2.2 Фулерени

Молекула фулерену нестандартна – замкнена графітова куля – ікосаедр. Фулерени було відкрито у середині 1980-х років. За уявленнями, класичний фулерен містить 60 атомів вуглецю, який являє собою футбольний м'яч.

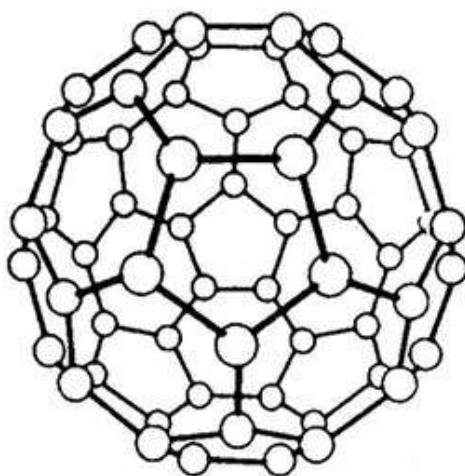
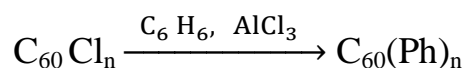


Рис.1.2. Структура фулерену C<sub>60</sub>

Загалом, структура являє собою сферичну, на поверхні якої шестичленні площини зв'язані між собою п'ятичленими і закріплені міцними ковалентними зв'язками. При температурах від 18 до 25°C фулерени C<sub>40</sub> – C<sub>60</sub> не взаємодіє з наступними сполуками: NO, O<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>. Фулерени піддаються реакціям галогенування за жорстких умов. При цьому приєднані галогени легко замінити фенільною групою:



Здійснено синтез фулерену з полімерами як ковалентно-зв'язану сполуку [6]. Цю реакцію проводять з ксиліленовим бірадикалом. За фізико-хімічними властивостями полімер є нерозчинним, має мереживну структуру з вмістом ксилілену до фулерену як 3,4 : 1. На основі фулеренів синтезовано сполуки, які володіють надпровідністю, а самі речовини по твердості перевершують алмаз [7]. Надтверді матеріали синтезовано за жорстких умов з фулеренів C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> при температурі 1600°C з тиском до 13 ГПа. На основі фулеренів

синтезовано матеріали для мікроелектроніки, адже вони легкі при конструюванні інтегральних схем, прості, здатні утворювати незмінні іон-радикальні солі з надпровідністю, легко взаємодіють з металами. За відкриття фулеренів складу  $C_{60}$  і  $C_{70}$  (у 1985 р.) Роберт Керл, Гарольд Крото та Річард Смоллі у 1996 р. були удостоєні Нобелівської премії з хімії [8].

Виходячи з вище переліченого, можна вважати, що фулерени – це четверта модифікація вуглецю, яка може взаємодіяти з атомами та молекулами як зовнішньою частиною оболонки, так і вміщувати всередині своєї вуглецевої сфери. Молекули фулеренів у реакціях приєднують до 6 вільних електронів, що робить їх сильними окисниками.

1.2.3 Особливості будови багатошарових фулеренів та сучасні методи синтезу.

На відміну від зразків вуглецю різної модифікації, вуглецеві кластери нановиміру графенової будови володіють унікальними властивостями. Відкриття, вивчення та дослідження практичного застосування привело до відкриття фулеренів у 1985 році. З кожним роком все більше і більше досліджень проводять, аби краще дослідити унікальні фізико-хімічні властивості. Основними властивостями таких хімічних речовин є аномально високі поляризаційні якості під впливом різних чинників. Відповідно до оцінки загальної поляризованості складних молекул по теорії адитивності поляризованості окремих зв'язків, до прикладу, поляризованість фулерену  $C_{60}$  (для 30 зв'язків  $C=C$  та 60 зв'язків  $C-C$ ) повинна бути  $8 \times 10^{-23} \text{ см}^3$ . Але експериментально підтверджено методом релеївського розсіювання лазерного світла поляризованість такого фулерену виявилась на порядок більше і становила  $8 \times 10^{-22} \text{ см}^3$  [9]. Додаючи фулерени можна цілеспрямовано корегувати оптичні властивості р-спряжених органічних структур.

Головною властивістю фулеренових наноструктур (описана, але мало вивчена) є каталітична активність у певних хімічних перетвореннях і лише у певних мінімальних концентраціях. Було встановлено явище інгібування процесів рідко-фазного окиснення органічних сполук (бензилового спирту) молекулярним киснем під дією малих доз фулеренів [10].

З кожним роком збільшується кількість досліджень фізико-хімічних властивостей багатошарових фулеренів.

Будова атома вуглецю у фулеренах має нетипову вигнуту структуру  $sp^2$ -гібридизацію [11]. Саме цей факт призвів до відкриття моношарових вуглецевих нанотрубок, вуглецевих волокон тощо. Основними параметрами, що впливають на властивості, є розмір, форма, тип структури. Такі об'єкти

нановиміру вперше отримані та досліджені Д. Угартом у 1992 році, який отримав їх при інтенсивному опроміненні карбонової сажі електронами [11]. Згодом CNOs було виявлено також у детонаційній сажі при синтезі ультрадисперсних алмазів методом детонації конденсованих вибухових речовин з негативним кисневим балансом [12]. До вибухових речовин з негативним кисневим балансом (які розпадаються з виділенням вільного вуглецю) відносять, наприклад, тринітротолуол, а також суміші тротилу з гексогеном [13, 14].

А в літературі до цього часу не було загальноприйнятої назви цих об'єктів. Найбільшого поширення набули такі назви: вуглецеві кульки (*carbon balls*), багато кулькові фулереноподібні наноструктури (*OLF – onion-like fullerenes*), вуглецеві наносфери, полішаруваті фулерени (*multu-layer fullerenes*), оніони (*CNOs – carbon naonions*), мезопористі мікросфери тощо [15].

Загалом, відповідно до класифікації IUPAC будь-які карбонові наноструктури сферичної форми – замкненої будови фулереноподібні речовини, відносять до класу фулеренів. Також іноді використовують назву «фулероїди» для багатосферичних наноструктур.

Завдяки сферичним багатогранним особливостям будови, які присутні у вигинах сфероїдальної структури, зменшують кількість некомпенсованих зв'язків. Наразі йде розв'язання проблеми з отримання цибулин карбонових фулеренів у промисловому масштабі; встановлення закономірності між розміром отриманих часток та обраним методом синтезу; винайдено прості та надійні технології з високим виходом продукту [16]. Методи синтезу багат шарових фулеренів з використанням в якості вихідної сировини наноалмазів є перспективним.

Наразі процес синтезу алмазних багат шарових фулеренів шляхом вибуху та подальшого охолодження в оточенні інертних газів доведено до стадії дослідно-промислового виробництва [13,14] з метою використання в різноманітних технічних галузях. Це дозволило використовувати отримані таким чином наноалмази для подальшого синтезу малих за розмірами оніонів (3–5 нм) з 5–8 вуглецевих оболонок. При цьому класичному методі наноалмази перетворюють у полішаруваті фулерени CNOs за допомогою термообробки [17,18] або електронного опромінення [19].

Іншим способом синтезу CNOs є утворення фулеренів під час дугового електричного розряду між графітовими електродами у рідинах (при цьому використовують рідкий азот або воду) [20]. На даний час в умовах для

синтезу CNOs користуються такими фізичними та хімічними методами як лазерна абляція, високотемпературне відпалювання, дуговий розряд, плазмовий метод, хімічне висадження з парової фази [16].

Перспективним є підхід для отримання CNOs з максимальним виходом та чистотою вважається наразі хімічне висадження з парової фази [21.22]. При такому процесі у парах вуглевмісної сировини розміщують охолоджувану підкладку з певного матеріалу, на якій конденсуються окремі атоми вуглецю після термічної деструкції вихідної вуглевмісної сировини [23]. В залежності від властивостей і хімічного складу підкладки нарощуються наночастинки тієї або іншої будови – нанотрубки, сферичні багаточарові нанокластери тощо.

Окремим і цікавим напрямком синтезу багаточарових фулеренових наноструктур це – піроліз ароматичних речовин з використанням каталізаторів. В ролі прекурсорів під час таких синтезів можуть бути різноманітні ароматичні речовини, наприклад, бензол.

У роботах [24.25] було встановлення припущення, під час побудови графенової сітки головною вихідною речовиною (прекурсором) може бути молекула бензолу. У таку шестичленну циклічну молекулу вуглецю під час дегідроциклізації трансформуються також молекули насичених (гексан, метан), а також ненасичених (етилен, ацетилен) вуглеводнів, які використовують при синтезі карбонових наночастинок.

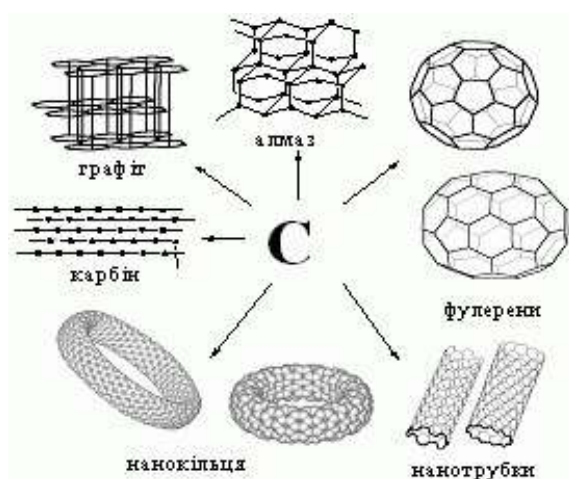
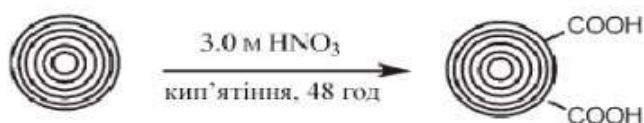


Рис. 1.3. Алотропні видозміни вуглецю.

Nano-onion — нановимірна вуглецева структура, яка об'єднується з багатьох вкладених одна в одну вуглецевих сфер. Реальна будова таких матеріалів не співпадає зі структурною моделлю та залежить від методів їх синтезу. Площа поверхні CNOs варіюється від дуже низьких ( $< 2 \text{ м}^2/\text{г}$ ) до дуже

високих значень ( $> 1200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В залежності від обраного методу синтезу значення площі поверхонь можна контролювати. Побічним продуктом у реакції синтезу CNOs є агломерати, які містять певну групу наночастинок. Хімічні властивості вуглецевих наноматеріалів обумовлені в основному наявністю кривизни  $sp^2$ -структури, а також  $sp^3$ -“дефектами” в їх каркасі. Під час синтезу сферичних карбонових матеріалів утворюється поверхня з дефектами сфери, вона вміщує графітові пласти з функціональними групами ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$  тощо). Ці функціональні групи легко вивести реакціями, внаслідок чого вони перетворюються на кислоти, альдегіди тощо. Для початку вивчалися найпростіші хімічні перетворення – реакції з кислотами, лугами, реакції окиснення [26]. Активність сферичних карбонових матеріалів в хімічних реакціях залежить від розмірів сферичних частинок, співвідношення  $sp^2/sp^3$  атомів вуглецю по площині. Проведено ряд досліджень та випробувань з вивчення взаємодії галогенів, азотної кислоти,  $\text{KMnO}_4$ , впливу кисню повітря.

#### *Реакція окиснення.*

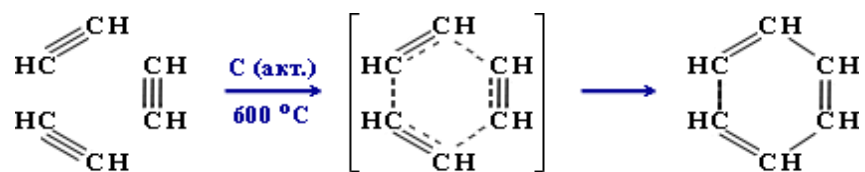


Для проведення реакції може бути використаний цілий ряд окисників:  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2$ . Процес проводять при температурі  $80\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому отримують на поверхні сфери функціональні групи, які містять кисень ( $-\text{COOH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ). Від вибору окисника залежить утворення функціональних груп. В залежності від окисника склад поверхневих груп може дещо відрізнятися.

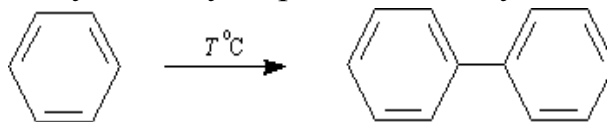
#### *Реакція з приєднання галогенів.*

Галогенування здійснюють газоподібним фтором, хлором, бромом пропускаючи їх через вуглецевий порошок багатшарових фулеренів при високих температурах. Також можна користуватися розчинниками та каталізаторами (кислоти Льюїса).

На відміну від процесу деструкції найбільш міцних зв'язків  $\text{C}-\text{H}$  (96 ккал) та  $\text{C}-\text{C}$  (200 ккал) в молекулах метану і ацетилену в термодинамічному плані більш вигідно створення нових  $\text{C}-\text{C}$  зв'язків. Особливо це відбувається у випадку тримеризації ацетилену в бензол при температурі близькій до  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  у присутності активованого вугілля як каталізатору (реакція Зелінського):



До того ж, у подальшому при температурах вище 600 °С бензол в наслідок дегідрування легко конденсується з утворенням молекули дифенілу:



Ці хімічні перетворення можуть бути початковими стадіями процесу зародження графенових пластів, з яких потім утворюються об'ємні тривимірні наночастки.

На відміну від нанотрубок, сфероїдальна поверхня багат шарових фулеренів складається з циклічних шматків як гексагонів, так і пентагонів (мінімальне співвідношення їх, наприклад, у фулерені C<sub>60</sub> дорівнює 2).

Конструкція такої сфероїдальної поверхні можлива за рахунок реакції конденсації, але між молекулами різних (не тільки ароматичних) вуглеводнів. Маючи це на увазі, сітка, яка складається з плоских молекул вуглеводнів (учасників реакції конденсації), повинна дещо вигинатися внаслідок непланарної впорядкованості всіх атомів (це притаманно вуглецю з sp<sup>3</sup>-гібридизацією) у молекулі хоча б одного з вуглеводнів-учасників. Така невідповідність має місце, наприклад, в циклопентадієні (циклічна будова якого схожа на форму крісла).

Під час високотемпературного піролізу вуглеводнів поруч з бензолом утворюються також молекули циклопентадієну, в яких є непланарні атоми, зокрема, водню. За рахунок реакції бензолу з циклопентадієном можуть створюватись нестандартні фрагменти фулеренової сітки.

Існує дві групи методів синтезу оніонів. До першої групи відносять методи для яких характерні високі температури розкладу карбонвмісних матеріалів в інертному середовищі (дуговий розряд). До другої групи відносять методи, при яких синтез вуглецевих глобул протікає при низьких температурах (низькотемпературний піроліз, каталітичний розклад органічних речовин при підвищеному тиску) [26].

Механізм утворення вуглецевих наносфер досить складний і до цього часу мало вивчений. Загалом, можлива побудова CNOs з вуглецевих прекурсорів визначається конкуренцією між π-π стекінговою взаємодією пластів графіту, яка відповідає за виготовлення шаруватих матеріалів, та зменшенням поверхневої енергії при створенні сферичної форми молекули. Певний

механізм утворення CNOs залежить від умов проведення реакції, джерел вуглецю, присутність каталізатору.

*Таблиця 1*

*Розподіл частинок карбонових наносфер за розмірами в залежності від обраного методу синтезу [26]*

Метод синтезу	Розміри частинок
Електродуговий синтез	20–100 нм
Лазерна абляція	5–100 нм
Хімічне висадження з газової фази	40 нм–5 мкм
Гідротермальний синтез	1–2 мкм
Піроліз	50–1000 нм
Компресійний синтез	300 нм

Отриманий продукт синтезу разом з наносферами оніонів містить вуглецеві нанотрубки, рештки каталізатора, конденсовані поліароматичні сполуки, аморфний вуглець. Сепарація наносфер від домішок є основним етапом при синтезі CNOs. Сепарацію реалізують за допомогою центрифугування, фільтрації через мембрани високого очищення, електросепарації, хімічних перетворень.

На даний час доступно мало інформації з приводу очищення та перетворення CNOs. При комбінації фізичних та хімічних методів очищення можна досягти найліпшого очищення. Під час ультразвукової обробки, та завдячуючи відмінності між розмірами, хімічною здатністю індивідуальних речовин, а також температури сублімації здобувається фізичне очищення. А за рахунок відмінної реакції CNOs та домішок до окиснення йде хімічне очищення. При цьому очищення йде двокроковим методом з використанням сірковуглецю CS<sub>2</sub> та окисненням киснем повітря, кип'ятінням з азотною чи з соляною кислотою. При використанні цього методу відділяються вуглецеві нанотрубки та наносфери, аморфний вуглець; а часточок каталізатору позбуваються азотною кислотою і при цьому це не впливає на будову CNOs.

Проведені дослідження літературних джерел за методами синтезу багат шарових карбонових наноструктур дозволив зробити певні висновки:



- ✓ Структура, розміри отриманих наночастинок і кількісний вихід на масу переробленої сировини залежать від методів синтезу, а також від вихідної сировини.
- ✓ При отримуванні багатошарових фулеренів термохімічним методом (піролізом з біосировини) в основному було одержано великі за розмірами в сотні нм сфероїдальні наночастинок.
- ✓ Використання при синтезі сфероїдальних карбонових наноструктур як сировини наноалмазів дозволяє отримати досить вузьку за розмірами фракцію наночастинок діаметром в декілька нм. Але внаслідок високої вартості та дефіцитності сировини (наноалмазів) використання цього методу для практичних цілей обмежено.
- ✓ Для виготовлення багатошарових фулеренів в об'ємах, придатних для практичного використання, в складі паливно-мастильних матеріалів найбільш прийнятні методи плазмохімічного синтезу. Найбільш доступною вихідною сировиною для такого синтезу зараз є вуглеводнева газова суміш пропан-бутану.

#### 1.2.4 Особливості структування системи наночастинок-розчинник.

Під час вивчення розчинів синтезованих наноматеріалів методом динамічного розсіювання лазерного світла було виявлено, що гідродинамічний радіус багатошарових фулеренів, сольватованих в розчинниках, перевищує розмір індивідуальних наночастинок (визначених методами електронної та атомно-силової мікроскопії після їх висадження та висушування від розчинників), а розмір сольватної оболонки навколо наночастинок безпосередньо залежить від хімічної природи розчинника (табл. 2.).

Таблиця 2.

Середній розмір сольватованих нанокластерів у розчинниках

Зразок в розчиннику	Розмір частинок разом з сольватною "шубою", нм
CNOs в бензиловому спирті	21
CNOs(Br) <sub>n</sub> в бензиловому спирті	28
CNOs в <i>N</i> -метил-2-піролідоні	950
CNOs в диметилформаміді	220
CNOs(O) <sub>n</sub> в диоксані	28
CNOs(O) <sub>n</sub> в етанолі	100...1000

Молекулярна будова тих розчинників, що вміщує шестичленне кільце (толуол, бензиловий спирт, діоксан), молекули розчинника формують навколо домішок (наночастинок фулероїдного типу) мономолекулярну сферу. Таке кільце з плоским 6-членним структурним фрагментом карбонових кластерів розташовуються площинно до цих фрагментів наночастинок і блокують їх ненасичені подвійні зв'язки  $C=C$  з високою електронною щільністю.

В розчині етилового спирту довкола карбонових нанокластерів формуються багатосарові сольватні оболонки завдяки наведеної поетапної поляризації молекул середовища. Утворення таких упорядкованих надмолекулярних структур супроводжується додатковою наведеною примусовою поляризацією молекул середовища завдяки напрямку та перетягуванню електронної щільності молекул під впливом полярних (або які поляризуються при сольватації) карбонових наночастинок (рис. 1.4).

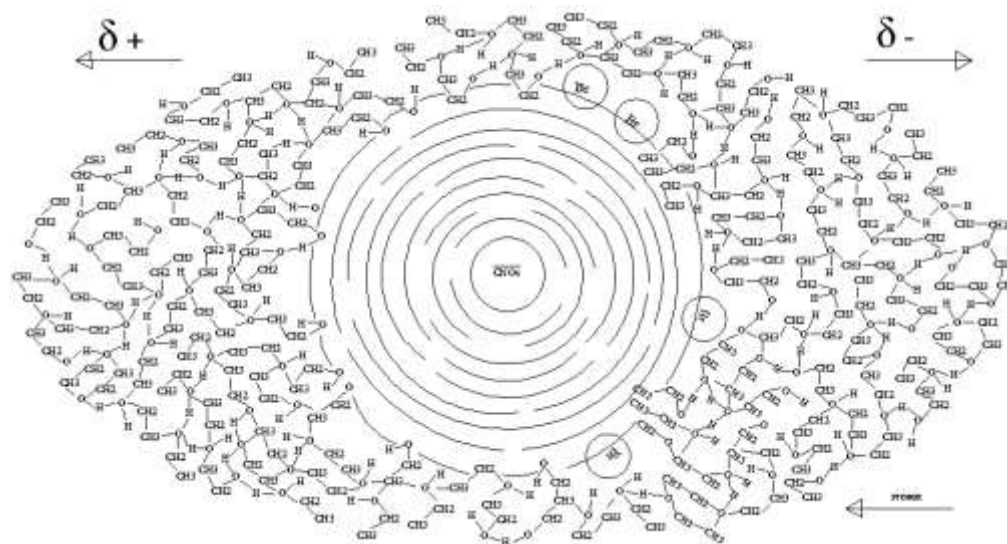


Рис. 1.4. Схема утворення доменів у вигляді «сольватаційної шуби» з молекул етилового спирту навколо наночастинок

Для більш чіткого уявлення на рис. 1.5 зображено детальний фрагмент надмолекулярної структури таких доменів з явно вираженим орієнтаційним упорядкуванням молекул оточених («сольватаційної шуби») навколо нанооб'єкту у дисперсійному середовищі  $C_2H_5OH$ .

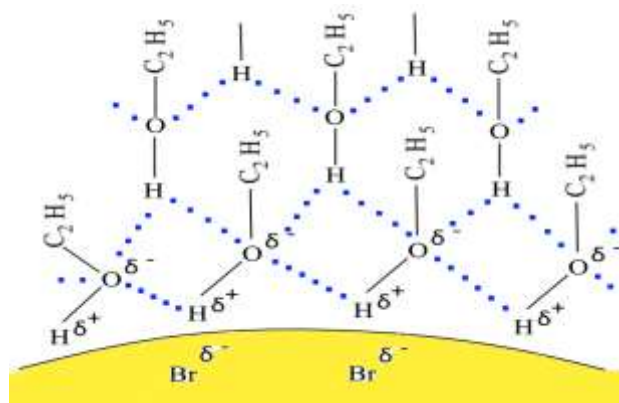


Рис. 1.5. Орієнтаційне упорядкування молекул етанолу в доменах під дією полярних наночастинок бромованих сфероїдальних карбонових кластерів (крапками позначено міжмолекулярні водневі зв'язки в домені субстрату)

Завдячуючи поетапній додатковій поляризації молекул зростає міжмолекулярний зв'язок між позитивно поляризованим атомом водню в гідроксильних групах одних молекул етанолу та негативно поляризованим атомом кисню в гідроксильній групі другої молекули етанолу.

Взагалі, явище взаємної поляризуємості молекул розчинника та наночастинок, які сольватуються у цьому розчиннику, має універсальний характер.

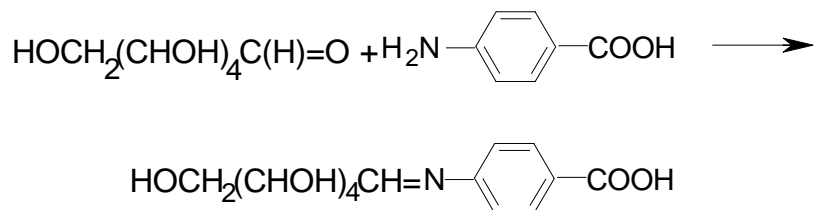
Взаємодія з іншими диполями або зарядами молекул оточуючого середовища збільшує асиметрію електронної щільності нанорозмірних доданків, тому дипольний момент таких наночастинок зростає. Цей показник впливає на збільшення поляризації та дипольного моменту молекул самого розчинника. Така взаємна додаткова поляризація відповідає за вибудовування надмолекулярних вторинних і третинних структур у рідині. Молекула води має дипольний момент, який у вакуумі дорівнює 1,86 Дебая [27]. І ця величина не є константою, вона змінюється в залежності від природи міжмолекулярних контактів, тобто від властивостей речовин, що її оточують. Дипольний момент води у рідкому стані більший ніж у газоподібному, тому що у присутності інших диполів ступінь поляризації окремого диполя здебільшого зростає – він додатково поляризується.

Отримані в роботах [28, 29] дані підтверджують наявність резонансного ефекту гідроксильної групи фулерену на коливання водневого зв'язку в кластерах води. За результатами досліджень в роботі [30], подібна багат шарова структура формується і у випадку етанольних розчинів нанорозмірних частинок.

Фрагмент надмолекулярної структури доменів в етиловому розчині бромованих карбонових нанокластерів презентується у наступному вигляді (рис. 11). Отже, ланцюжки таких лінійних фрагментів обумовлюють жорсткість та міцність доменної структури, створеної навколо окремих нанокластерів орієнтованими молекулами спирту, які скріплені між собою міцними міжмолекулярними водневими зв'язками.

#### 1.4 Комп'ютерне моделювання структуроутворення в етанолі при сольватації домішок

Структурування етанолу під впливом чинників сольватованих наночасток детально розглянуто за допомогою математичного моделювання методом повноатомної класичної молекулярної динаміки. В якості модельної сполуки домішку виступає *p*-N-глюкозил-імінобензойна кислота, яка одержана взаємодією D-глюкози з *p*-амінобензойною кислотою. Відзначається, що наявність у структурі такої сполуки карбоксильної і декількох гідроксильних груп сприяє її взаємодії з гідроксильними групами етилового спирту і створює труднощі численних водневих зв'язків в розчині.



Таблиця 4

#### Роль густини і коефіцієнта дифузії етилового спирту в модельній і контрольній системах

	Густина, кг/м <sup>3</sup>	Коефіцієнт дифузії етанолу, м <sup>2</sup> /с
Чистий етанол	743± 2	1.65·10 <sup>-9</sup> ± 3·10 <sup>-10</sup>
Етанол із присадкою	768± 4	1.47·10 <sup>-9</sup> ± 3·10 <sup>-10</sup>

У таблиці 4 наведено розрахункові дані густини і коефіцієнта дифузії етилового спирту, згідно цим відомостям, додавання присадки до етанолу збільшує густину суміші і одночасно зменшує коефіцієнт дифузії етанолу.

Детальний аналіз траєкторій молекулярної динаміки показав, що характерною рисою динаміки присадки в середовищі етанолу є її здатність утворювати численні водневі зв'язки з етанолом і тенденція до ді- і тримерізації.

Згідно досліджень, кластери є нестабільними, час їх життя становить порядку 500 пс. Оскільки кластери постійно утворюються і розпадаються, у системі в середньому існує як мінімум один кластер з молекул присадки.

Навколо молекул присадки при сольватації виникає добре структурований шар радіально орієнтованих молекул етанолу, стабілізований сіткою водневих зв'язків (рис. 1.6). Середня кількість молекул етанолу в першій сольватній оболонці присадки становить  $\sim 37$  молекул.

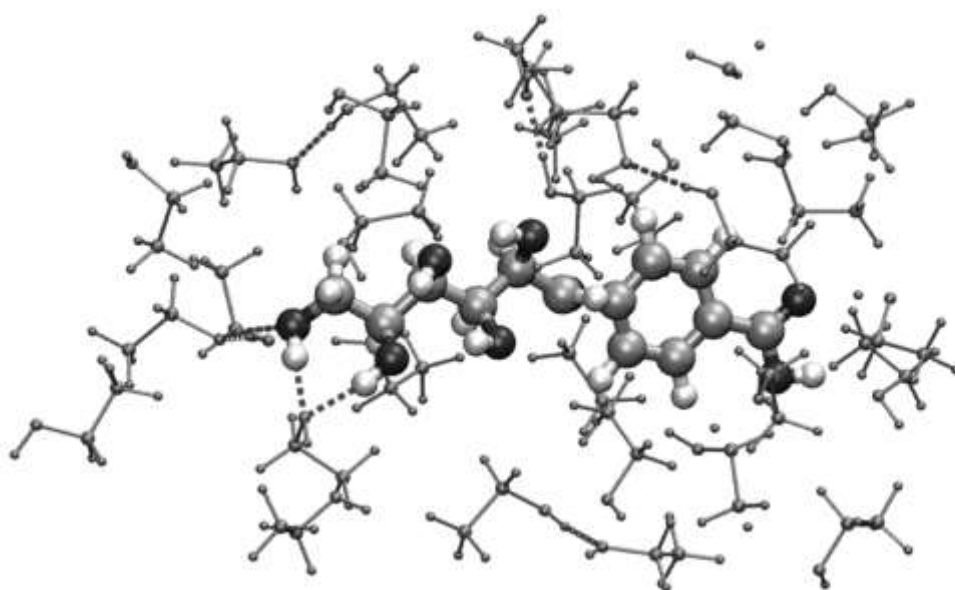


Рис. 1.6. Типова конформація структурованої першої сольватної оболонки молекули присадки (пунктирними лініями показано водневі зв'язки)

За результатами досліджень та математичних розрахунків методом молекулярної динаміки показано, що сольватація модельної нанорозмірної сполуки в середовищі етанолу супроводжується деяким ростом ( $\sim 3\%$ ) густини системи, зменшенням ( $\sim 10\%$ ) коефіцієнта дифузії в такому середовищі, а також структуруванням розчину. Первинне структурування відбувається за рахунок утворення стабілізованих водневими зв'язками комплексів, які складаються з молекули присадки, оточеної оболонкою з 37 радіально орієнтованих молекул етанолу.

Але, як свідчать експериментальні дані (рис. 1.7), немонотонна зміна властивостей розчину зі збільшенням концентрації присадки спостерігається тільки до концентрацій на два порядки менших (приблизно  $0,1\%$  мас.); при

подальшому збільшенні вмісту присадки крива залежності виходить на поличку насичення).

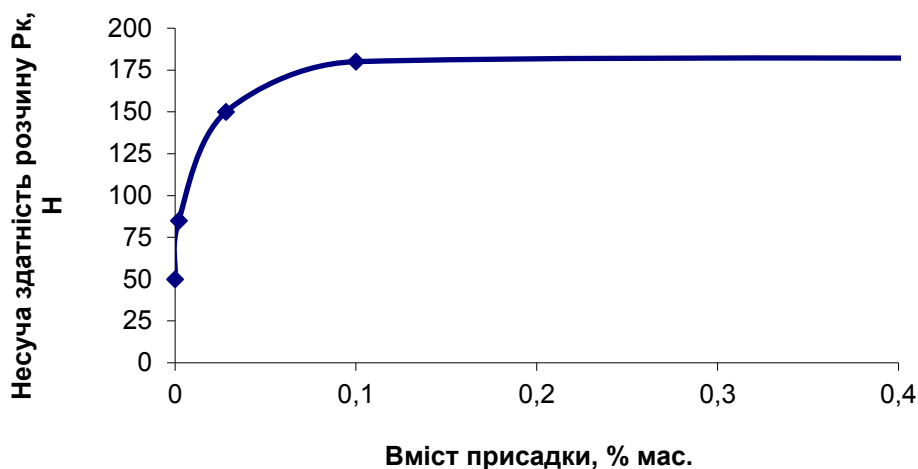


Рис. 1.7 Залежність несучої здатності розчину етанолу від концентрації сольватованих частинок *p*-N-глюкозил-імінобензойної кислоти

Враховуючи це, слід зробити висновок, що в сольватному оточенні навколо кожної частинки розглянутої модельної присадки приймають участь не 37, а близько 4000 молекул етанолу. Ці молекули утворюють своєрідне динамічне угруповання – **домен**, подібно рою бджіл навколо бджолої матки (в ролі такого центру-матки виступає наночастинка присадки).

### 1.5 Явище фазової перебудови розчину з позицій теорії перколяції

Спираючись на отримані експериментальні дані для пояснення можливого впливу доданків наночастинок на фізико-хімічні та хімотологічні властивості рідких розчинів нами було запропоновано таку модель.

Концепція моделі базується на уявленнях про створення в рідкій фазі навколо наночастинок (НЧ) упорядкованих областей сольватодоменів у вигляді декількох шарів з орієнтованих молекул розчинника. Розміри таких областей-доменів в залежності від хімічної будови молекул розчинника складають 10–1000 нм.

При збільшенні вмісту НЧ в розчині збільшується заповнення простору рідини такими доменними структурами та зростає їх вплив на показники міцності та кінетику процесів енерго-, масо- та теплопереносів. Все це в кінцевому результаті впливає також на реакційну здатність субстрату, зокрема, в процесах взаємодії з молекулярним киснем.

Спочатку при малих концентраціях наночастинок упорядковані області (**домени**) в рідині досить відокремлені одне від одного. Тому фізико-хімічні

властивості таких розчинів в основному визначаються властивостями матричної рідини.

Якщо концентрація наночастинок досягає значень достатніх для безпосереднього контакту (злиття) упорядкованих областей-доменів у всьому просторі, то внаслідок взаємодії цих доменів між собою відбувається так званий **перколяційний перехід** [31-33].

При такому перколяційному переході в рідкій матриці виникає суцільна регулярна решітка – пов'язана між собою система контактуючих доменів з орієнтованих упорядкованих молекул навколо наночастинок.

Отже, при досягненні концентрації наночастинок в розчині значень порогу перколяції відбувається насичення системи, при якому середовище повністю заповнено контактуючими між собою доменами з орієнтованих упорядкованих молекул рідкої матриці. В такому випадку слід чекати симбатної (одночасної) зміни властивостей системи – характеристик міцності (в'язкість, динамічна несуча здатність та ін.), кінетики процесів масо- та теплопереносу в таких середовищах, електропровідності, оптичних та акустичних властивостей.

Внаслідок формування жорстких стрижневих доріжок з молекул, які належать до різних доменів, але вісі яких орієнтовані в одному напрямку (рис. 2.17), властивості такої біконтинуальної системи можуть не тільки суттєво змінюватись, а і набувати значну анізотропію, при цьому повинна спостерігатись різниця властивостей (міцності, електропровідності, показника заломлення, швидкості звуку та ін.) у різних напрямках стосовно середовища.

При виникненні суцільної перколяційної решітки в системі властивості середовища починають визначатись взаємодією таких доменів між собою, а вплив взаємодії окремих незв'язаних в домени молекул рідини на властивості всієї біконтинуальної – двоструктурної системи (матриця з молекул базової рідини – наночастинок з сольватними оболонками орієнтованих молекул) повинен зменшуватись.

Якщо продовжувати збільшувати кількість наночастинок у розчині після досягнення стану перколяційного переходу, окремі наночастинок почнуть взаємодіяти між собою з утворенням асоціатів з двох і більше частинок. Навколо цих асоціатів НЧ будуть так само утворюватись сольватні оболонки – домени з орієнтованих молекул рідкої фази відповідних розмірів.

Тобто екстремальний вплив НЧ на властивості рідини слід чекати в умовах існування неасоційованих між собою наночастинок, а з початком їх асоціації цей вплив повинен зменшуватись.

### 1.6. Симпатність зміни різних властивостей рідини при зміні концентрації наночастинок в розчині

Концентрація наночастинок в етанольному розчині, при якій повинна спостерігатись максимальна зміна властивостей рідини при введенні таких доданків, є досить малою. Це значення на 2–4 порядки менше, ніж рекомендовані концентрації товарних присадок для рідких паливно-мастильних матеріалів. Так, в сучасних трансмісійних та моторних маслах, а також бензинах і дизельних паливах вміст присадок звичайно досягає декількох масових відсотків [34].

Отже, це дозволяє стверджувати, що дійсні значення концентрацій НЧ, при яких повинні спостерігатись максимальні впливи таких доданків на зміну фізико-хімічних властивостей рідкого середовища, будуть ще меншими і не перевищують тисячних часток масових відсотків. Тому слід чекати, що найбільш ефективні дози введення карбонових полісферичних нанокластерів для регулювання властивостей дисперсійного рідкого середовища повинні бути в діапазоні дуже малих концентрацій в декілька проміле (ppm).

На рис. 1.8 – 1.10 наведено отримані результати концентраційної залежності в'язкості розчину етанолу від вмісту наночастинок – карбонових полісферичних кластерів розмірами 2–10 нм.

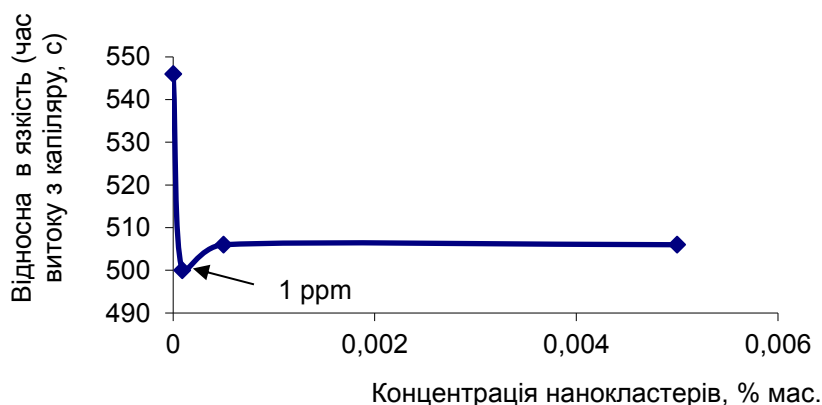


Рис. 1.8 Концентраційна залежність в'язкості етанольного розчину від вмісту карбонових нанокластерів



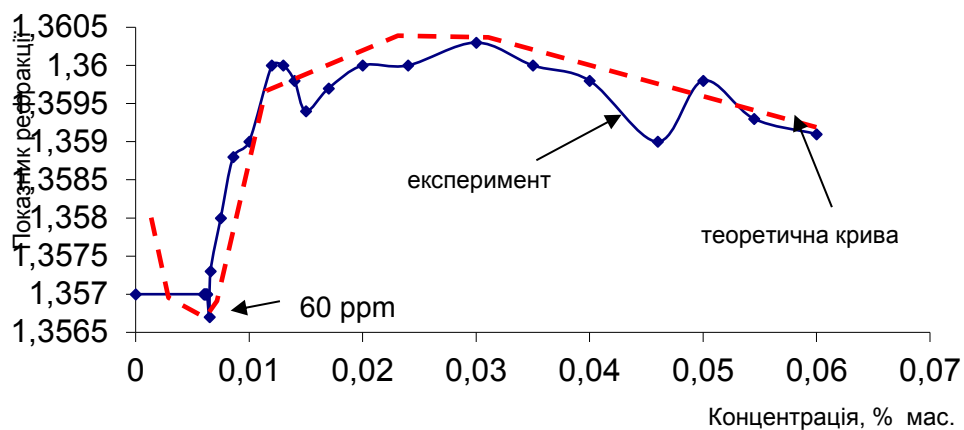


Рис. 1.9 Концентраційна залежність показника рефракції етанольного розчину від вмісту карбонових нанокластерів

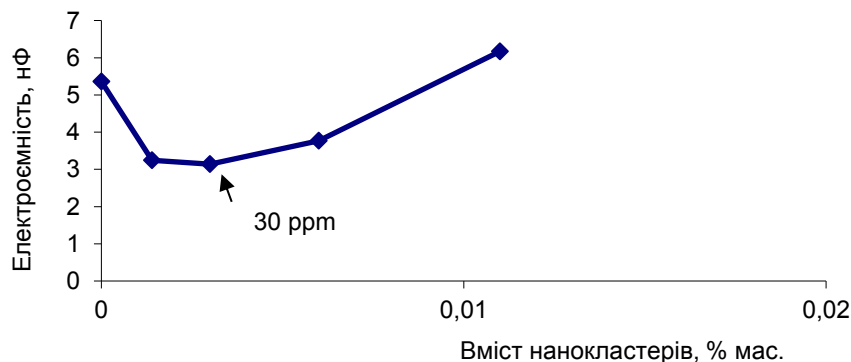


Рисунок 1.10. Концентраційна залежність електричної ємності етанольного розчину від вмісту карбонових нанокластерів

Як видно з експериментальних результатів наведених на рис. 3.1–3.3, екстремальні зміни властивостей рідини при зміні вмісту наночастинок дійсно спостерігаються в області дуже малих концентрацій доданків (до десятків проміле).

Але слід відзначити і різницю в ході таких концентраційних залежностей для різних властивостей: так максимальна зміна в'язкості спостерігалась при концентраціях НЧ близько 1 ppm, тоді як екстремальні зміни показника рефракції та електричної ємності спостерігали при на порядок більших концентраціях (30–60 ppm). Цей дуже цікавий факт потребує подальших спеціальних більш детальних експериментальних досліджень

та теоретичного аналізу.

В'язкість етанолу в вихідному стані підвищена в порівнянні з неасоційованими рідинами (наприклад, вуглеводнів) завдяки наявності в ньому сітки водневих зв'язків між молекулами [13].

При введенні в етанол наночастинок та формуванні навколо наночастинок доменів – сольватних шарів з орієнтованих молекул (рис. 2.17) суцільна сітка водневих зв'язків в такій системі порушується, а це веде до зниження в'язкості.

Подальше збільшення вмісту НЧ в етанолі призводить до безпосереднього контакту таких доменів (рис. 2.18), а виникнення зв'язків цих доменів між собою знову призводить до деякого зростання в'язкості системи. Тобто зменшення в'язкості внаслідок наногетерогенізації рідини з порушенням суцільної сітки водневих зв'язків якраз слід чекати при концентрації наночастинок меншої, ніж концентрація щільного заповнення розчину упорядкованими доменами (згідно наших розрахунків це відбувається при 4 ppm).

У випадках же показника рефракції та електричної ємності поява екстремумів на концентраційних залежностях цих властивостей відповідає стану досягнення повного заповнення рідини такими доменами з безпосереднім їх контактуванням та виникненням стрижнеподібних доріжок провідності (що має місце при концентраціях рівних або більших 4 ppm).

#### 1.4 Методи аналізу та дослідження синтезованих сполук.

Вивчення структури оніонів CNOs здійснюється за допомогою інструментальних методів аналізу. Мікроскопічні досліди дають змогу безпосередньо оцінити розміри часток. Для цього використовують трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ), скануючу електронну мікроскопію (СЕМ), атомно-силову мікроскопію (АСМ).

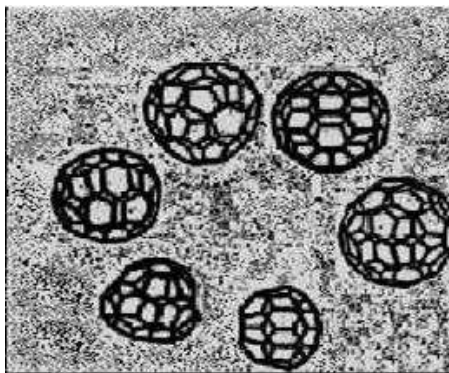


Рис. 1.11. Структура фулеренів (фото з електронного мікроскопу)

Методи дослідження умовно поділяють на напівемпіричні та неемпіричні. Для розуміння розмірів наноструктур користуються також мас-спектрометрію та властивістю розсіювання світла. Встановлення структури вуглецевих конструкцій здійснюють за допомогою рентгеноструктурного аналізу та спектроскопії комбінаційного розсіювання світла. При вивченні хімічних перетворень карбонових нанокластерів використовують методи ІЧ-, ЯМР- та ЕПР-спектроскопії, термогравіметричний аналіз. Під час вивчення хімічної природи багатошарових фулеренів приділяють увагу методам, які виявляють якісні та кількісні зміни у реакціях перетворення. До цих методів відносять ІЧ-спектроскопію, раманівську (комбінаційного розсіювання світла) спектроскопію, термогравіметричний аналіз тощо.

Отримані сферичні матеріали та їх функціональні похідні були досліджені та охарактеризовані за допомогою ІЧ-спектроскопії (Vertex 70 фірми "Bruker", рис. 1.12) У вуглецевих кластерах виявлено поєднання атомів подвійним зв'язком, про що свідчать дані ІЧ-спектроскопії ( $1581\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}=\text{C}$ ). На поверхні матеріалу розміщується у невеликих кількостях (близько 1–3 %) хімічно зв'язаний кисень в складі карбонільних груп ( $1717\text{ см}^{-1}$  –  $\text{C}=\text{O}$ ).

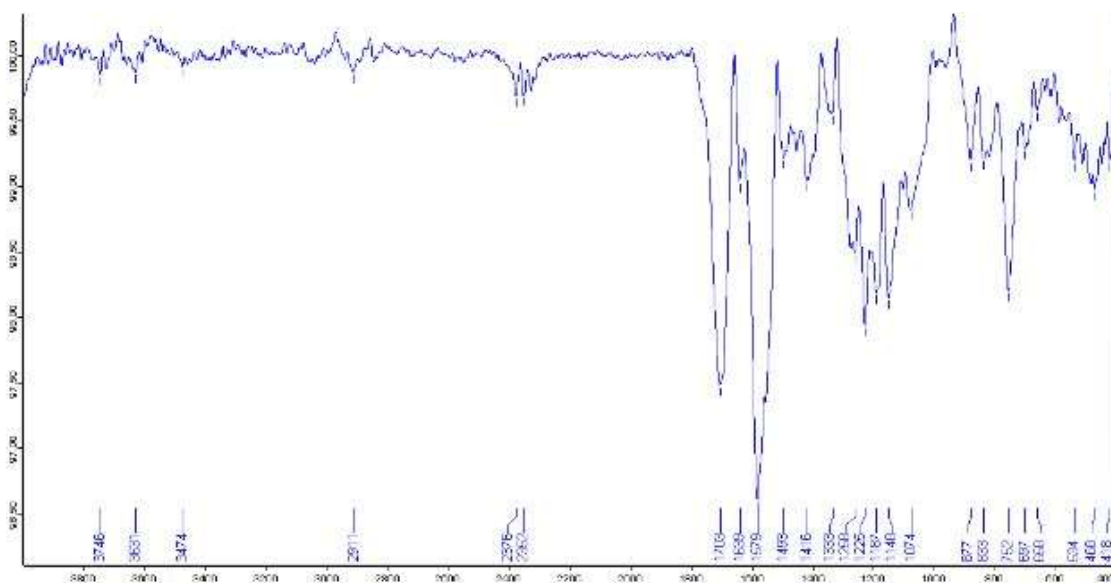


Рисунок 1.12. ІЧ-спектр зразка багатошарових фулеренів (нанокластери синтезовані електродуговим методом з рідкої фази циклогексану).

Для прояву структурних особливостей, ступеня впорядкованості та однорідності отриманих вуглецевих матеріалів використовували лазерну спектроскопію комбінаційного розсіювання (КР) [35]. КР-спектроскопічні вивчення зразків синтезованих наноматеріалів були досліджені у Інституті елементоорганічних сполук ім. О.М. Несмеянова РАН (ст. наук. співроб.

Букалов С.С.) та Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (ст. наук. співроб. Коломис О.Ф.).

Метод скануючої електронної мікроскопії допускає отримання відображення та оцінити зовнішні параметри ультрадисперсних вуглецевих зразків: розміри, наявність різних включень (рис. 1.13).

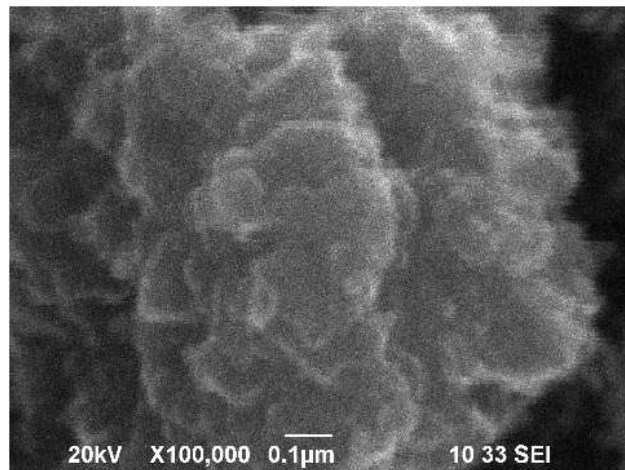


Рис. 1.13. Сканований електронно-мікроскопічний знімок масивного зразка багат шарових фулеренів, які синтезовано з циклогексану.

## РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Матеріали

#### 2.1.1 Індивідуальні вуглеводні [36,37]

<b>Гексан</b> (н-гексан) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$t_{\text{пл}}^{\circ} = -95^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{кип}}^{\circ} = 68.95^{\circ}\text{C}$ $\rho = 0.65937$	Не розчиняється у воді. Розчиняється у спирті, ефірі, ацетоні. $\eta$ ( при $t^{\circ} 20^{\circ}\text{C}$ ) = $0,307 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$
<b>Ізооктан</b> (2,2,4-триметилпентан) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	$t_{\text{пл}}^{\circ} = -107.4^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{кип}}^{\circ} = 99.24^{\circ}\text{C}$ $\rho = 0.69192$	Не розчиняється у воді, спирті, ефірі. $\eta$ ( при $t^{\circ} 20^{\circ}\text{C}$ ) = $0,5 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$
<b>Гептан</b> (н-гептан) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$t_{\text{пл}}^{\circ} = -90,6^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{кип}}^{\circ} = 98,4^{\circ}\text{C}$ $\rho = 0.68368$	Не розчиняється у воді Розчиняється у спирті, ефірі, хлороформі $\eta$ ( при $t^{\circ} 20^{\circ}\text{C}$ ) = $0,414 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$
<b>Декан</b> (н-декан) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	$t_{\text{пл}}^{\circ} = -29,67^{\circ}\text{C}$ $t_{\text{кип}}^{\circ} = 174,12^{\circ}\text{C}$ $\rho = 0,730$	Не розчиняється у воді. Розчиняється у спирті. $\eta$ ( при $t^{\circ} 25^{\circ}\text{C}$ ) = $0,838 \times 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$

### 2.2. Фулерени

#### 1.1.1. Багатошарові фулерени

Нанорозмірні сфероїдальні вуглецеві кластери були виготовлені шляхом високочастотного розрядного імпульсного синтезу на залізних електродах з використанням легких вуглеводневих сполук (фракція пропанбутану) в якості вихідних матеріалів.

#### 1.1.2. Хімічне модифікування багатошарових фулеренів

Хімічну модифікацію проводили бромованням поверхні утворених вуглецевих нанокластерів в надлишку рідкого броду при кімнатній температурі ( $20^{\circ}\text{C}$ ). Потім залишковий бром видаляли у вакуумі при  $20^{\circ}\text{C}$ . Наночастинки сфероїдальних вуглецевих кластерів виділяли екстракцією абсолютним етанолом. Вміст броду в синтезованому продукті становив 60 мас.%. за результатами хімічного аналізу.

Експериментальні дослідження дозволяють враховувати, що здатність утворювати у розчині фулеренів кластерів, які включають в себе певне число молекул, повинна суттєво впливати на властивості розчинів фулеренів. Крапельна модель кластерів являє собою умови, коли характерне значення числа молекул фулерени у кластері складає  $n \geq 1$ .

## 2.2. Методи дослідження

### 2.2.1. Приготування розчинів для віскозиметричних та рефрактометричних вимірювань.

1) Отриманий готовий розчин фулеренів у етиловому спирті фільтрували за допомогою звичайних паперових фільтрів.



*Фото 1.* Процес фільтрування розчину фулеренів

2) Відфільтрований спиртовий розчин переганяємо через холодильник Лібиха та паралельно висушуємо сухий залишок у витяжній шафі. Загальна вага сухого залишку – багат шарових бромованих фулеренів становить 5,88г.

3) З цієї сухої маси беремо наважку 3 г, яку розчиняємо, екстрагуємо, у 300 мл абсолютного етилового спирту  $C_2H_5OH$ , показник заломлення якого складає 1,362.

4) Ставимо на магнітну мішалку протягом 5 годин.

5) Після мішалки 2 дні розчин відстоювався, після чого було виявлено, що розчин набув колоїдного характеру – наночастки були у зольному стані.

6) Внаслідок цього було прийнято рішення використати лабораторну центрифугу «800-1»: по 6 пробірок заливала 2/3 загального об'єму тари на 15 хвилин зі швидкістю обертів.

7) Після кожного циклу центрифугування піпеткою відбирався верхній шар спирту, що зливався в окрему колбу.

8) Весь спирт було відфільтровано через паперовий фільтр.

9) В попередньо вимиті та зважені бюкси, у кількості 5 штук, вносимо піпеткою по 1 мл в кожен спиртовий розчин наночасток для визначення їх концентрації, ставимо у витяжну шафу на вихідні дні для повного висихання.

10) Зважуємо бюкси з сухим залишком

I	II	III	IV	∑
9.31515	9.59155	10.90580	13.69600	15.32735
9.31575	9.59190	10.90610	13.69640	15.30600
0.0006	0.00035	0.0003	0.0004	——

За допомогою вагового методу визначили концентрацію спиртового розчину наночасток, яка становить  $0,0004125 \text{ г/мл} = 0,4125 \text{ г/л}$ .

11) Для осушування підібраних індивідуальних вуглеводнів від води використали  $\text{CaCl}_2$ .

- ✓ Гексан: 200 мл + 10 г  $\text{CaCl}_2$
- ✓ Ізооктан: 400 мл + 20 г  $\text{CaCl}_2$
- ✓ Гептан: 190 мл + 9,5 г  $\text{CaCl}_2$

12) Осушування здійснювалось 2 доби, після цього розчини було відфільтровано від  $\text{CaCl}_2$ .

13) Було зроблено серію розчинів для віскозиметричних та рефрактометричних вимірювань з кожною речовиною:

- ✓ Проба 0. Індивідуальні вуглеводні;
- ✓ Проба 0.Et Розчин вуглеводню з абсолютним етанолом з концентрацією на 1 мл – 0,01 мл спирту.
- ✓ Проба 0.\* Розчин вуглеводню зі спиртовим розчином  $\text{CNOsBr}$  з концентрацією на 1 мл – 0,01 мл присадки.
- ✓ Проба 0.2\* Розчин вуглеводню зі спиртовим розчином  $\text{CNOsBr}$  з концентрацією на 1 мл – 0,005 мл присадки.
- ✓ Проба 0.3\* Розчин вуглеводню зі спиртовим розчином  $\text{CNOsBr}$  з концентрацією на 1 мл – 0,0025 мл присадки.
- ✓ Проба 0.4\* Розчин вуглеводню зі спиртовим розчином  $\text{CNOsBr}$  з концентрацією на 1 мл – 0,00125 мл присадки.

### 2.2.2. Вимірювання в'язкості.

Для вимірювання в'язкості було використано скляний капілярний віскозиметр типу ВПЖ-4 з діаметром капіляру 0,37 мм, постійною віскозиметру  $0,003 \text{ мм}^2/\text{с}^2$ , діапазон вимірювань від 0,6 до 3,0  $\text{мм}^2/\text{с}$ . Перед кожним новим вимірюванням прилад необхідно замочувати хромовою сумішшю на 1 годину, після чого промити спиртом та висушити досуха у сушильній шафі. На всі ці процедури витрачалось по 4 години. Адже чистота посуду в першу чергу впливає на точність та достовірність отриманих



результатів. Під час використання віскозиметру необхідно поводитися з ним вкрай обережно, оскільки прилад скляний.

Віскозиметр типу ВПЖ – віскозиметр підвішеного типу для визначення кінематичної в'язкості прозорих рідин, який вимірює в'язкість при температурах вище 0°C. Віскозиметри такого типу є найбільш точними, оскільки будова передбачає утворення підвішеного стану під час стікання рідини з резервуару. Час стікання рідини не залежить від гідростатичного тиску та кількості рідини, яка перебуває у приладі.



#### Принцип роботи та будова віскозиметра.

Віскозиметр скляний капілярний типа ВПЖ-4 являє собою U-подібну трубку, в коліно (1) якої впаяно капіляр (4).

Вимірювання в'язкості за допомогою капілярного віскозиметра засновано на визначенні часу витікання через капіляр певного об'єму рідини через вимірювальний резервуар.

Для вимірювання часу витікання рідини на відвідну трубку надягають резинову трубку. Далі, затиснувши пальцем коліно (5) і перевернувши віскозиметр, опускають коліно (1) в посудину з рідиною та засмоктують її (за допомогою груші, водонапірного насосу тощо) до відмітки М2 резервуару, слідкуючи за тим, аби у рідині не утворювалися пухирці.

Фото 2. Віскозиметр ВПЖ-4

У той момент, коли рівень рідини досягне відмітки М2 резервуару (3), віскозиметр виймають з посудини і швидко перевертають у нормальне положення. Знімають із зовнішньої сторони кінця коліна (1) надлишок рідини та надягають на нього резинову трубку.

Віскозиметр встановлюють у термостат так, аби резервуар (2) був нижче рівня рідини у термостаті. Після витримки у термостаті не менше 15 хвилин



при заданій температурі засмоктують рідину у коліно (1) з атмосферою та визначають час проходження меніска рідини від позначки M1 до M2.

Після цього в'язкість розраховують за формулою за середнім значенням часу витікання рідини.

## РОЗДІЛ 3. РЕЗУЛЬТАТИ ВІСКОЗИМЕТРИЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 3.1 Обробка експериментальних даних

Температура досліду 24°C.

Таблиця 5.

Віскозиметричні вимірювання проб з індивідуальними вуглеводнями.

	Проба 1. Гексан	Проба 2. Ізооктан	Проба 3. Гептан	Проба 4. Декан
0	2:34.05 2:34.13 2:34.06	3:58.76 3:59.98 3:58.87	3:29.62 3:29.35 3:29.35	6:29.42 6:29.76 6:29.42
0.*	2:33.49 2:33.08 2:33.42	3:57.57 4:01.26 4:01.40	3:17.65 3:17.95 3:18.22	6:22.46 6:24.15 6:24.59
0.Et	2:37.56 2:37.06 2:37.16	3:36.62 3:36.99 3:36.50	3:22.63 3:23.29 3:23.84	6:33.35 6:33.86 6:32.94
0.2*	2:42.56 2:41.64 2:41.18	3:53.28 3:52.84 3:53.12	3:06.39 3:06.85 3:06.68	6:14.36 6:13.65 6:14.12
0.3*	2:35.75 2:36.07 2:35.47	3:51.75 3:52.23 3:52.30	3:16.08 3:16.49 3:16.20	6:09.29 6:09.02 6:09.40
0.4*	2:31.35 2:31.21 2:31.34	3:45.08 3:45.47 3:45.60	3:25.14 3:25.32 3:25.42	5:51.49 5:52.17 5:52.02

Внутрішній діаметр капіляру становить 0,37 мм

Кінематичну в'язкість рідин визначаємо за формулою:

$$V = \frac{g}{9,807} \times T \times K$$

де: K – постійна віскозиметру 0,003 мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;

V – кінематична в'язкість рідини у секундах;

g – прискорення вільного падіння у місці вимірювання у м/с<sup>2</sup>.

T – час, за який рідина витікає з резервуару віскозиметра у секундах.

Таблиця 7.

Середнє значення вимірювань у секундах

	Проба 1. Гексан	Проба 2. Ізооктан	Проба 3. Гептан	Проба 4. Декан
0	154,08	239,20	209,44	389,53
0.*	153,33	240,07	197,94	383,73
0.Et	157,26	216,70	203,25	393,38
0.2*	161,79	233,08	186,64	374,04
0.3*	155,76	231,09	196,25	369,33
0.4*	151,30	225,38	205,29	351,89

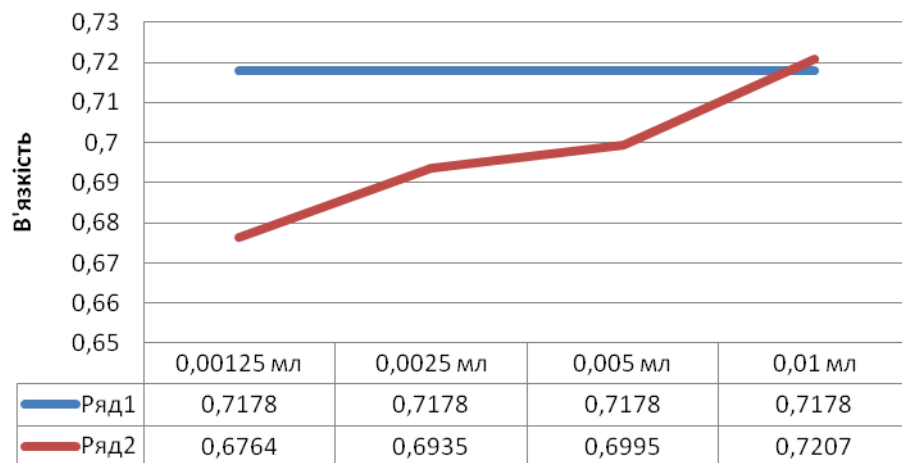
Таблиця 8.

Обчислені значення кінематичної в'язкості

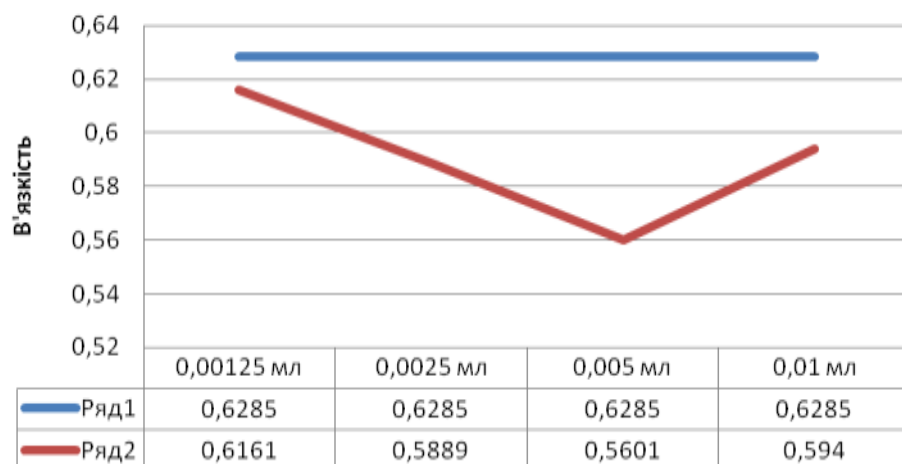
	Проба 1. Гексан	Проба 2. Ізооктан	Проба 3. Гептан	Проба 4. Декан
0	0,4624	0,7178	0,6285	1,1690
0.*	0,4601	0,7207	0,5940	1,1516
0.Et	0,4719	0,6503	0,6099	1,1806
0.2*	0,4855	0,6995	0,5601	1,1225
0.3*	0,4674	0,6935	0,5889	1,1084
0.4*	0,4541	0,6764	0,6161	1,0561



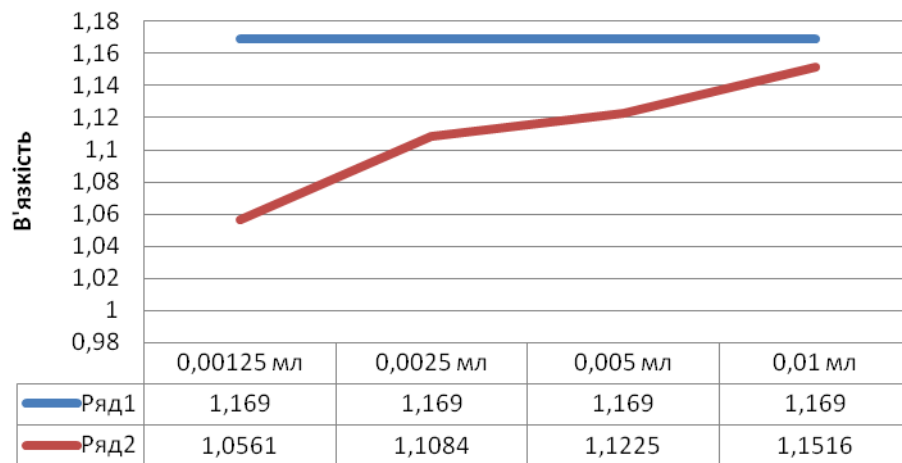
### Залежність в'язкості ізооктану



### Залежність в'язкості гептану



### Залежність в'язкості декану





## **ВИСНОВКИ**

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Cao A., Zhang X., Wei J. // J.Phys.Chem., B105, 11937 (2001).
2. Елецкий А.В. // Успехи физ. наук. 1997. Т.167. С. 945-961.
3. 614. Ивановский А.Л. // Успехи химии. 1999. Т.68. №2. С.119-135.
4. 615. Раков Э.Г. // Журнал неорганической химии. 1999. Т.44 №11. С.1827-1840.
5. 616. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2000 Т.69. №1 С.41-59
6. Loy D.A., Assink R. A. // J. Amer. Chem. Soc. 1992. V.114.P. 3977-3978.
7. Бланк В.Д., Буга С.Г., Дубицкий Г.А. // Физика и техника высоких давлений. 2000. Т.10. С.127-131.
8. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего. Серия: Открытия, которые потрясли мир / В.И. Балабанов. — 2009.
9. Емельянов В.Е., Скворцов В.Н. Моторные топлива, антидетонационные свойства. – М.: Техника, 2006. – 192 с.
10. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – Л.:Химия, 1985. – 312 с.
11. Parent M.E., Siemietycki J., Fritschi L. Occupational exposures and gastric cancer // Epidemiology. – 1998. – V. 9, N 1. – P. 48–55.
12. Лихачев А.Я. Изучение загрязненности окружающей среды канцерогенными веществами и возможность прогнозирования индивидуальной чувствительности к ним // Вопросы онкологии. – 1997. – № 1. – С. 111–115.
13. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз /Отв. ред. А.Ю. Цивадзе. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 544 с.
14. Березин М.Б. Термохимия сольватации хлорофилла и родственных соединений. – М.: Красанд, 2008. – 256 с.
15. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – 2-е издание, исправленное и дополненное. – Москва: Издательство МГУ, 2007. – 336 с.
16. Кузьмина Г.Н., Наумов А.Г., Паренаго О.П. и др. Смазочные свойства масляных СОТС, содержащих в своем составе трибологически активные присадки // Трение и износ. – 2015. – Т. 36, № 4. – С. 409–414.

17. Ахметов Б.Р., Евдокимов И.Н., Елисеев Н.Ю. Некоторые особенности надмолекулярных структур в нефтяных средах // Химия и технология топлив и масел. – 2002. – № 4. – С. 41–43.
18. Geganken A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials // Ultrasonics Sonochemistry. – 2004. – V. 11. – P. 47–55.
19. Полункін Є.В., Гайдай О.О., Березницький Я.О. та ін. Сферичні полішаруваті нанорозмірні карбонові кластери – новітні поліфункціональні присадки до паливно-мастильних матеріалів // Матеріали VI-ої Міжнародної конференції «Проблеми довговічності матеріалів, покриттів та конструкцій», 13–15 вересня 2018 року: Збірник наукових праць. Ч. 1. – Вінниця: ВНТУ, 2018. – С. 80–83.
20. Гайдай О.О., Пилявський В.С., Полункін Є.В. Поліпшення експлуатаційних властивостей етанольних моторних палив 79 мікродозами карбонових сфероїдальних нанокластерів // Наукоємні технології. – 2016. – № 1. – С. 3–8.
21. Гайдай О.А., Хімач Н.Ю., Пилявський В.С. та ін. Нові підходи до створення альтернативних моторних палив з поновлюваної сировини // ScienceRise. – 2016. – №6. – С. 13–21. DOI:10.15587/2313-8416.2016.71955.
22. Li Mingwei, Hu Zheng, Wang Xizhang et al. Synthesis of carbon nanotube array using corona discharge plasma-enhanced chemical vapor deposition // Chinese Science Bulletin. – 2003. – V. 48, N 6. – P. 534–537.
23. Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Булина Н.В. Синтез порошковых ультрадисперсных материалов в плазме дуги килогерцового диапазона. // Наука – производству. – 2003. – № 5. – С. 52–54.
24. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З. и др. Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными электроразрядными методами // Известия вузов. Химия и химическая технология. – 2013. – Т. 56, Вып. 7. – С. 99–104.
25. Coronado E., Galán-Mascarós J.R., Gómez-García C.J. et al. Coexistence of ferromagnetism and metallic conductivity in a molecule-based layered compound // Nature. – 2001. – V. 408, N 681. – P. 447–449.
26. Guiotoku M., Rambo C.R., Hansel F.A. Microwave-assisted hydrothermal carbonization of lignocellulosic materials // Materials Letters. – 2009. – V.63. – P. 2707–2709.



27. Востриков А.А., Дубов Д.Ю., Скворцов С.В. Дипольный момент кластеров воды и парниковый эффект // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, Вып. 5. –С. 87–94.
28. Кодолов В.И., Хохряков Н.В., Тринеева А.В. и др. Активность наноструктур и проявление ее в нанореакторах полимерных матриц и в активных средах // Химическая физика и мезоскопия. – Т. 10, № 4. – С. 448–460.
29. Хохряков Н.В., Кодолов В.И. Квантово-химическое моделирование формирования наноструктур // Нанотехника. – 2005. – № 2. – С. 108–112.
30. Бучаченко А.Л. Химия как музыка.- Тамбов; Москва; Санкт-Петербург; Баку; Вена; Издательство «Нобелистика», 2004. С. 192
31. Эфрос, А. Л. Физика и геометрия беспорядка. — М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы. – 1982. – 167 с.81
32. Соколов И.М. Размерности и другие геометрические критические показатели в теории протекания // УФН. – 1986. – Т. 150, № 2. — С. 221–255.
33. Иванской В.А. Подходы теории перколяции и свободная энергия кластеров дислокаций // Журнал технической физики. – 2008. – Т. 78, Вып. 4. – С. 65–75.
34. Данилов А.М. Применение присадок в топливах. – М.: Химиздат, 2010. – 368 с.
35. Звіт про науково-дослідну роботу за проектом «Нанорозмірні карбонові кластери як поліфункціональні екологічно чисті присадки до нових моторних палив з високими експлуатаційними якостями».
36. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей. Издательство 7-е, переизданное и дополненное. В трёх томах. Том 1. Органические вещества. Н.В.Лазарев, Э.Н.Левина. «Химия», 1976.
37. Химический энциклопедический словарь. Под руководством Кнунян И.Л. Москва. «Советская энциклопедия» 1983. С.792