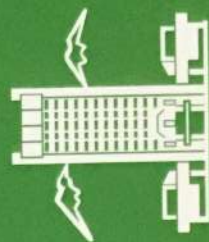


ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Современные проблемы



ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2020



ҚАЗАҚ
УНИВЕРСИТЕТІ
БАСТАҰЫМ

Содержание

Предисловие	4
<i>З.А. Мансуров</i>	
Углеродные наноматериалы: синтез и новые формы, и их применение	7
<i>Б. Бакболат, Ч.Б. Даулбаев, Ф.Р. Султанов</i>	
Получение водорода методом гетерогенного фотокатализа	42
<i>Т.А. Кетегенов, Н.Н. Мофа, Б.С. Садыков</i>	
Некоторые аспекты прикладной механохимии	65
<i>В. Давыдов, В. Агафонов, В. Хабашиеску</i>	
Превращения углеводородно-фторуглеродных смесей в нано- и микроалмазы, индустриальные давлением-температурой	92
<i>Манорама Панда и Мохаммад Камиль</i>	
Взаимодействие полимеров и амфилолов	112
<i>Д.У. Бодыков, М.С. Абдикаримов, Р. Х. Салахов</i>	
Переработка тяжелой нефти и нефтешлама с применением электрогидравлического эффекта	142
<i>А.Х. Акишев, С.М. Фоменко, С. Толендулы</i>	
Наносвязующие материалы и исследование термических напряжений разноразмерных изделий-конструкций при воздействии высокотемпературных тепловых потоков	168
<i>М. Нажиккызы, А. Турганбай</i>	
Получение гидрофобных покрытий	218
<i>Н.В. Васильева, Г.Т. Смагулова, И.С., Савицкая, З.А. Мансуров</i>	
Получение наноструктурированной целлюлозы химическим и биологическим способами	238
<i>С. Азат, К. Асқарұлы, А. Керимкулова</i>	
Получение аморфного кремнезема из рисовой шелухи и характеристики	270
<i>К.К. Кудайбергенов, Г.Р. Нысанбаева, С.Б. Любчик, Е.К. Оңгарбаев</i>	
Терморасширенный графит – эффективный сорбент	286
<i>А.Н. Сабитов, Н.А. Ибрагимова, М.Б. Лю, Б.Ф. Керимжанова</i>	
О необходимости разработки институционального управления рисками в отношении препаратов в сельскохозяйственной продукции для обеспечения пищевой безопасности	305
<i>Б.Б. Кайдар, Г.Т. Смагулова, Ж.М. Жандосов</i>	
Свекловичный жом и перспективы его применения	321

Редакционная коллегия:

З.А. Мансуров (председатель), М.М. Буркигбаев,
Е.К. Оңгарбаев (зам. председателя),
Ф.Р. Султанов (зам. председателя),
Б.Н. Кенесов, С.Н. Калугин, М.К. Наурызбаев,
Т.П. Дмитриев (ответ. секретарь)

Рецензенты:

PhD *К.А. Умбеткалиев*
PhD *Р.Е. Бейсенов*

Х 46 Химия и химическая технология. Современные проблемы:
сборник обзорных статей ученых-химиков / под общ. ред.
проф. З.А. Мансурова. – Алматы: Қазак университеті, 2020.
– Вып. 6. – 335 с.

ISBN 978-601-04-3622-0

Настоящее издание является шестым выпуском сборника в области химии и химической технологии. Целью издания является ознакомление читателей с современным состоянием развития различных областей химии, в том числе и в Республике Казахстан.

В сборнике помещены статьи и обзоры, посвященные теоретическим и прикладным проблемам химии и химической технологии ведущих зарубежных и казахстанских ученых.

Предназначен всем, кто интересуется последними достижениями химии: научным сотрудникам, специалистам химической промышленности, преподавателям вузов, докторантам и магистрантам.

УДК 66
ББК 35

М. Нажипкызы, А. Турганбай

*Институт проблем горения, Алматы, Казахстан
Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
Алматы, Казахстан*

ПОЛУЧЕНИЕ ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ

Аннотация. В данном обзоре представлены результаты исследований ученых по получению гидрофобных наноструктур, и покрытия обладающие гидрофобными свойствами, которая имеет свою специфику и перспективу, так как является непрерывным, технологичным и управляемым.

Введение

Есть много примеров, существующих в природе супергидрофобных поверхностей. Это поверхности и растений, и насекомых. Наиболее примечательная супергидрофобная поверхность – это поверхность листа лотоса. Чрезмерная водоотталкивающая способность листа лотоса вдохновила ученых заняться исследованиями супергидрофобных явлений. Действительно термин «эффект лотоса» все еще является синонимом супергидрофобного поведения. За последние несколько лет научное сообщество и мировая промышленность покрытий стали свидетелями введения супергидрофобных поверхностей и покрытий на основе наноматериалов и полимеров с исключительной водоотталкивающей способностью.

Водоотталкивающая способность является наиболее очевидным применением супергидрофобных покрытий и поверхностей. Полный перечень возможных применений водоотталкивающих способности будет обширным и слишком длинным для включения в эту статью. Частичный перечень включает одежду, которая будет и воздухопроницаемой, и водоотталкивающей; зонты, которые остаются совершенно сухими, стройматериалы, краски, эпоксидные смолы, силиконы, самоочищающиеся оптические окна и линзы [1-4]. Теперь опубликованы работы, связанные с получением гидрофобных поверхностей на основе углеродных нано структур, полученных в пламенах углеводородов [5-7]. Причина тому, что возросла актуальность вопроса, связанного со снижением себестоимости гидроизоляционных материалов, применяемых в строительстве.

Материалы и покрытия обладающие супергидрофобными свойствами представляют собой практический интерес, поскольку являются уникальными функциональных характеристик. Наименее важным из них водонепроницаемость, устойчивость к биологическому, к неорганическому, а в ряде случаев и к органическому загрязнению, устойчивость к коррозии, скопление жидкого потока вблизи гидрофобной поверхности, управляемые электроизоляционные характеристики [5].

Известно, что влага является основной причиной разрушения зданий и сооружений. Данной проблемой можно справиться, используя материалы имеющие гидрофобные свойства. Применение гидрофобизаторов повышает морозостойкость и коррозионностойкость бетонных и железобетонных конструкций, которые подвергаются воздействию различных агрессивных сред.

Уже давно кремнийорганические жидкости на основе полигидросилоксана, этилсиликоната натрия, метилсиликоната натрия широко применяются для гидрофобизации поверхностей. Однако, такие составы из-за низкой эффективности, пожаробезопасности и необходимости применения органических растворителей практически исчезли с рынка.

Развиты способы выращивания в вакууме «ковровых» гидрофобных покрытий из упорядоченных углеродных волокон. Капля воды на таком покрытии, имея контакт лишь с кончиками выступов или волокон, фрагментируется в капли с помощью сил поверхностного натяжения. Такой эффект существует и в живой природе. Например, лист лотоса, усеянная многочисленными микроскопическими выступами, которые придают поверхности листьев супергидрофобные свойства.

Одна из перспективных направления является создание антиобледенительных покрытий. Около 7% авиационных происшествий связаны с обледенением воздушного судна. Накопление льда приводит к изменению формы летательного аппарата (самолет, вертолет), обтекающих его воздушных потоков, аэродинамических сил и моментом. Негативные последствия обледенения связаны с увеличением аэродинамического сопротивления, уменьшением угла сваливания и подъемной силы.

Обледенение измерительной и контрольной аппаратуры приводит к нарушению ее нормальной работы и управляемости летательного аппарата. Последние годы усилия инженеров и исследователей были сфокусированы на детальное понимание физико-химических

явлений, определяющих процессы обледенения, и на создание более эффективных систем для предотвращения обледенения и/или борьбы с его последствиями. Однако, несмотря на эти непрекращающиеся усилия, нарушения работы оборудования и авиакатастрофы, вызванные обледенением, продолжают происходить на всех классах воздушных судов. Результаты уже проведенных испытаний, полученных антиобледенительных покрытий, показали возможность решения таких проблем, как, предотвращение либо замедление перехода переохлажденных капель воды, падающих на конструкционные элементы, в твердое состояние с последующим их удалением с поверхности под воздействием воздушных потоков; и снижение адгезии уже образовавшихся ледяных отложений к поверхности конструкционных элементов и аппаратуры, что способствует удалению льда под влиянием аэродинамических сил [8].

При разработке противобледенительных систем для авионавтики, ветровых турбин или телекоммуникационных антенн сегодня меньше внимания уделяется стратегиям покрытий. Большинство исследований, связанных с покрытиями, сконцентрированы в основном на уменьшении силы слипания льда, и легком удалении льда при его образовании. В данном исследовании [9] фокусируется внимание на альтернативной стратегии, состоящей в создании условий для оттапливания жидкой воды как способа уменьшения общего количества воды, присутствующей на поверхности, которая может быть усилено модификацией смачиваемости поверхности, посредством применения супергидрофобных покрытий, т.е. водонепроницаемыми покрытиями, характеризующиеся слабыми силами адгезии воды.

Результаты испытаний в ветровой трубе показывают, что смачиваемость поверхности является важным регулирующим фактором не только для уменьшения прироста льда на крыле, но также и для сокращения на 80% энергии, требуемой для избежания прироста льда на крыле. Результаты тестов в ветровой турбине вместе с результатами предыдущих работ по оттапливанию капель подкрепили гипотезу о том, что оттапливание капель является ключевым регулирующим механизмом в стратегии эффективного уменьшения обледенения [9].

В 1964 году термин "супергидрофобность" ввели Джонсон и Детр [10]. В 1977 году Барлотт и Эхлер [11] изучали самоочищение от супергидрофобных микро-наноструктурированных поверхностей. Супергидрофобные свойства поверхности определяются

углом контакта между каплей воды и поверхности материала, который имеет угол контакта выше 150° . Такие поверхности отобразят эффект само очистки, который широко известен как «эффект лотоса». Супергидрофобность может быть достигнута путем выбора низкой поверхностной энергией материалов путем введения шероховатости [11, 12].

В работе [11] представлен известный метод получения супергидрофобных покрытий, на основе органических и неорганических наполнителей. В качестве наполнителей применяли частицы оксида кремния, стеклянные шарики, фторидные латексы, полистирольные латексы и углеродные нанотрубки. После нанесения на поверхность подложки и испарения дисперсионной среды подобные частицы либо самоорганизуются на поверхности в монослой, либо агрегируют с появлением многомолекулярной шероховатости.

Частицы оксида кремния с диаметром 16 нм использовали для создания супергидрофобных покрытий [13].

В настоящее время существует необходимость в гидрофобных композиционных материалах, производство которых было бы выгодно, а применение эффективно. Поэтому интересны работы, связанные с получением гидрофобных углеродных поверхностей на основе наноструктур полученных в пламенах [5-7, 14-16]. Следует отметить, что в основе гидрофобных покрытий лежит регулярная структура из частиц субмикронного и нанометрового размера, выступов или острий. Пространство между этими элементами занимает воздух или любой другой газ из атмосферы. В подобном процессе в глубоком вакууме, на подложке, из паров катализатора сначала вырабатывают зародыши-островки размером порядка 10-100 нанометров. Последовательно, в атмосфере углеродосодержащего газа (метан, ацетилен) происходит рост углеродных волокон на частицах катализатора. Структура волокон может варьироваться в зависимости от параметров процесса (давление газа, температура подложки и др.).

Методика быстрого осаждения углеродного слоя предложена И.К. Пури [5]. Данный метод синтеза позволяет получать крупные агрегаты, состоящие из наноструктур (нанобисеров) с диаметрами от 20-50 нм [10], но также возможен синтез более крупных частиц. В работе [6] исследовалось горение ацетиленового пламени, а в качестве катализатора был использован никель. Для синтеза углеродного слоя применялась кремниевая пластинка. 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. Размер и состав областей образования углеродных наночастиц зависит от времени экспозиции [16].

Показано, что с увеличением времени экспозиции, радиус области наночастиц с гидрофобными свойствами уменьшается. 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 влияет на смачиваемость [17]. Позато и др. [6] установили, что, когда капли воды образуют углы смачивания более 150°, то гидрофобность частиц позволяет капле легко скатываться с поверхности. Электронно-микроскопические исследования поверхности кремниевой подложки, подвергшейся обработке в течение 5 минут, показывают, что углеродные нанобисеры связаны друг с другом. В связи с тем, что процесс осаждения наноструктур не каталитический, было предположено, что рост является результатом пиролиза топлива в газовой фазе. Продукты пиролиза, транспортируются в слое, прилегающем к относительно холодной поверхности кремния, на которых они конденсируются и образуют нанобисеры. Методом пиролиза паров камфоры при 1000°C в инертной среде были получены губчатые наноструктуры [6]. В качестве катализатора использовали ферроцен. В результате были получены твердые и полые углеродные нано-частицы размерами около 250 нм и от 500 до 800 нм. Они состояли из аморфных слоев, которые были покрыты графитовыми оболочками. Спектральный анализ энергетических потерь электронов показал, что внутренняя часть частиц (бусин) была аморфной. Рентгеновский анализ спектров показывает, что периферийная часть нанобисеров содержит по объему 98,1% углерода.

Особого внимания заслуживают работы, выполненные в институте проблем горения [18-24], в которых приведены результаты исследования процесса образования сажи, обладающей супергидрофобными свойствами и образующейся при горении углеводородов. Основным недостатком сажи является то, что ее взаимодействие с водой инициирует подвижность наноструктурных составляющих углерода и образующиеся новые структуры приводят к потере гидрофобных свойств. Однако, если сажу, получать при определенных условиях сжигания топлива, то она может сохранять гидрофобные

свойства после взаимодействия с водой, и такую сажу, в дальнейшем, можно использовать для придания различным материалам водостойкости и непромокаемости. Таким образом, установлено, что образование гидрофобной сажи можно стабилизировать на определенном уровне процесса ее образования. При горении пропан-деленной смеси образующуюся сажу осаждали на кремниевую подложку. Результаты показали, что сажа, осевшая на поверхности подложки в определенных зонах, обладает супергидрофобными свойствами. Авторами работ [22, 24, 25] были проведены исследования по применению данной сажи для создания гидрофобных композиционных материалов.

Супергидрофобность углеродных волокон

Краевой угол смачивания значительно увеличивается от $148,2 \pm 2,1^\circ$ в $169,7 \pm 2,2^\circ$ за счет введения УНТ. Эти результаты проливают свет на то, как поверхность с двухуровневой шероховатостью способствуют появлению супергидрофобности, и как присутствие углеродных нанотрубок уменьшает площадь фракции капли воды при контакте с поверхностью углерода, которая обладает двухуровневой шероховатостью. Они также использовали гидрофобное покрытие из наночастиц кремнезема, которое наносилось микроштабированные углеродные волокна и исследовали супергидрофобное поведение нанокompозитной микроструктуры [25, 26].

В основе композиционных поверхности лежат углеродные волокна, диаметром от 8 до 10 мкм, которые покрыты наночастицами SiO_2 со средним размером 300-500 нм. Микроструктуры используются здесь, для того чтобы создать первичную шероховатость на поверхности, в то время как наночастицы кремнезема в свою очередь создают вторичную шероховатость, имитируя лист лотоса в природе. Повышение плотности кремнезема на углеродные волокна оказывало значительное влияние на увеличение статического угла смачивания, на уменьшение гистерезиса краевого угла смачивания и супергидрофобную устойчивость. Без использования последующей обработки поверхности с низкой энергией, уникальные композиционные материалы с двухуровневой шероховатостью проявляют супергидрофобность при высоком угле смачивания $162-163^\circ$.

Супергидрофобность углеродных нанотрубок (УНТ)

Благодаря своим замечательным свойствам, УНТ находят широкое применение в таких областях как нанотехнологии, электроника, оптика, материаловедения, и представляют большой интерес [27].

В настоящее время большинство исследователей пытались получить углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают супергидрофобным свойством.

Хонг и др. приготовили супергидрофобные УНТ при помощи плазмы низкого давления накаливания CF_4 для обеспечения шероховатости и фторирования УНТ. Было рассчитано, что общая поверхностная свободная энергия порошка УНТ, обработанного плазмой CF_4 в течение 20 мин значительно снизилась с 27,04 до 4,06 10^{-3} мДж/м². Супергидрофобные УНТ порошки получали, используя CF_4 плазму глеющего разряда для обеспечения шероховатости и фторирования в УНТ порошках и наблюдалось подпрыгивание капель воды, подпрыгивая на УНТ порошках.

Ло и др. изготовили новую гибкую многофункциональную УНТ / NaFon композиционную пленку, которая обладает супергидрофобностью и высокой проводимостью, посредством методов вакуумного фторирования. Поверхностная смачиваемость нанокomпозиционной пленки может легко регулироваться путем изменения скорости фильтрации и соотношения содержания NaFon к УНТ в композиционном растворе. Пленки, изготовленные путем фильтрации 9,8% массовой доли NaFon композиционного раствора со скоростью фильтрации от 0,5 мл / мин проявляли самую высокую угол смачивания (УС), равную $165,3 \pm 1,9^\circ$ и имели самый маленький угол скольжения воды, который был равен $3,3 \pm 0,7^\circ$. Тест на выносливость показал, что пленки сохраняли супергидрофобность и электропроводность после 1000 циклов изгиба [27].

Получение супергидрофобной углеродной поверхности

Исследования, проведенные нами в Институте проблем горения, показывают, что сажа, полученная при определенных условиях, обладает супергидрофобным свойством и может быть применена в качестве наполнителя при создании гидрофобных покрытий. Главным недостатком сажи является то, что ее взаимодействие с водой инициирует подвижность наноструктурных составляющих углерода и появившиеся новые структурные образования приводят к потере гидрофобных свойств. Однако, сажа, полученная при определенных условиях сжигания топлива, сохраняет гидрофобные свойства после взаимодействия с водой, и ее можно использовать для придания различным материалам гидроизоляционных свойств. Нами проведены работы по выявлению оптимальных условий повышения гидрофобных свойств углеродных наноматериалов (сажа, нанотрубки, угле-

родные волокна) при сжигании и пиролиза сопутствующих газов нефтяных месторождений.

В качестве сопутствующих газов нефтяных месторождений использовали сжиженный в балонах газ. Экспериментальные исследования по выявлению условий повышения гидрофобных свойств сажевого материала получаемого в процессе горения сопутствующих газов нефтяных месторождений проводили на установке, которая состоит из системы дозированной подачи газов, горелки и сажеборника барабанного типа, рисунок 1.



Рис. 1. Фотография экспериментальной установки для получения супергидрофобной сажи

Принцип работы установки основан на осаждении сажевых частиц из пламени на поверхности вращающегося железного цилиндра и его автоматического сбора с использованием встроеного скребка. Структура и свойство сажевых частиц зависит от температуры в объеме пламени. И т.к. образование сажевой частицы происходит мгновенно, а через последовательность реакций, то ее структура и свойство, также будут зависеть от сбора сажи на определенном уровне ее роста.

Проведены ряд экспериментальных исследований по выявлению оптимальных условий повышения гидрофобных свойств сажевых частиц при горении сопутствующих нефтяных газов в зависимости от сбора сажи по высоте фронта пламени. Расход газа варьировался от 250-300 см³/мин, сбор сажи производился по высоте пламени 2; 2,3; 2,5; 3 и 4 см. Макроскопическое осаждение сажи на поверхно-

сти железного цилиндра служащей сажесборником, началась при расстоянии 2,3 см от начала фронта пламени. Увеличение расстояния свыше 3 см приводит к увеличению количества образующей сажи, но угол смачивания сажевой поверхности составляет не более 120° .



Рис. 2. Поведение капли воды на полученной сажевой поверхности при расстоянии сбора 2,5 см от начала фронта пламени

Выявлено, что оптимальным режимом образования сажи обладающей супергидрофобным свойством с углом смачивания свыше 150° является расстояние сбора 2,5 см. На рисунке 2 приведена фотография капель воды на сажевой поверхности полученной при расстоянии сбора 2,5 см от начала фронта пламени.

Дальнейшие исследования по влиянию других факторов на гидрофобные свойства сажи проводились при расстоянии сбора сажи в 2,5 см от начала фронта пламени. Проведены ряд экспериментов по выявлению влияния добавки водяного пара в исходный газ. В этих исследованиях подаваемый газ разбавлялся водяным паром барботажным методом. Исследования образцов показали, что присутствие водяного пара при горении, приводит к образованию сажевых частиц с развитой поверхностью, что повышает гидрофобное свойство сажи. Угол смачивания полученных этим методом сажи составляет $160-165^\circ$.

Проведены исследования влияния наложения постоянного электрического поля напряжением от 500-2000 вольт. Эти исследования показали, что оптимальным условием образования сажи с супергидрофобным свойством является напряжение от 1000 до 1300

вольт. Повышение напряжения свыше 1300 вольт не приводит к ощутимым изменениям структуры сажевых частиц и гидрофобных свойств. Как показывают наши исследования гидрофобные свойства сажи улучшаются за счет уменьшения размеров сажевых частиц в электрическом поле. Наложение электрического поля приводит к уменьшению размеров сажевых частиц до 20-30 нм.

Полученные образцы сажи были исследованы Рамановской и электронно-микроскопической спектроскопией для выявления структурных характеристик. Электронно-микроскопические исследования показывают, что в полученной саже, сажевые частицы скреплены в цепочечную структуру. На рисунке 3 показаны электронно-микроскопические снимки полученной сажи, обладающей гидрофобным свойством при сжигании сопутствующих газов нефтяных месторождений.

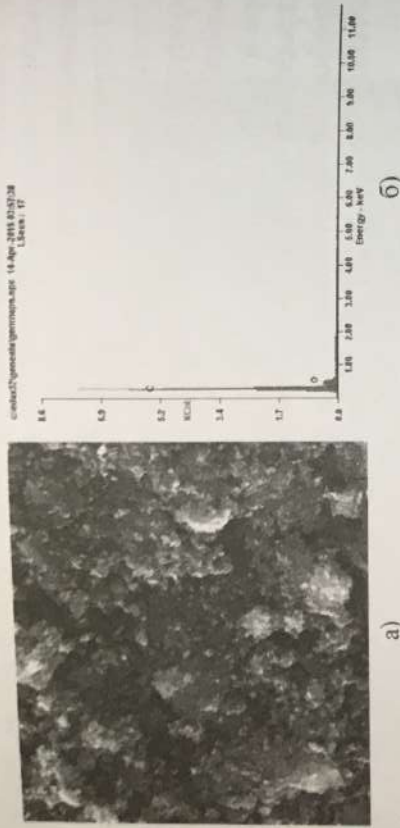


Рис. 3. ПЭМ фотографии сажевых частиц при горении сопутствующих газов нефтяных месторождений

На рисунке 4 приведены результаты элементного анализа гидрофобного материала полученного при горении сопутствующих газов нефтяных месторождений совместно с водяным паром. Элементный состав образцов сажи показывает, что полученный углеродный материал состоит из 93,63 % атомов углерода и всего 6,37 % атомов кислорода.

К отработанным маслам относятся моторное, трансмиссионное, гидравлическое, индустриальное, трансформаторное, минеральные и синтетическое масла загрязненные физическими или химическими примесями. В зависимости от применения и операционной среды, масло загрязняется или ухудшает свои свойства, после чего становится непригодным для последующего использования. Источников отработанного масла множество, большую часть представляют автотракторские, металлообрабатывающие производства, электростанции и т.д. Ощутимый экологический ущерб наносит слив отработан-

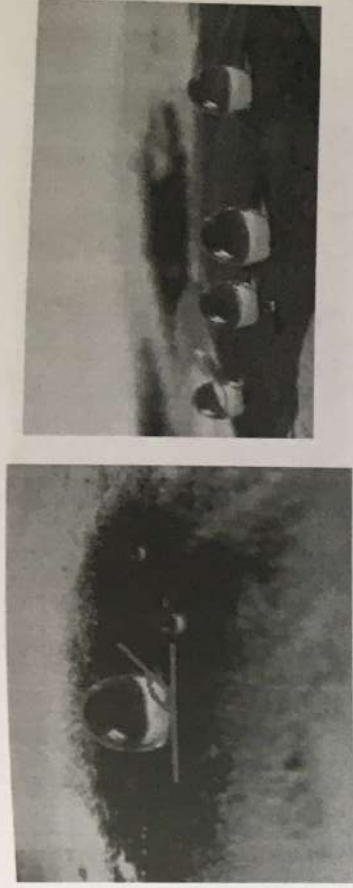
ных масел в почву и водоёмы, который по данным исследователей, превышает по объёму аварийные сбросы и потери нефти при ее добыче, транспортировании и переработке.



а – электронно-микроскопический снимок, б – элементный состав при горении сопутствующих газов нефтяных месторождений;

Далее стояла задача выявления оптимальных условий утилизации отработанных масел в процессе горения и пиролиза [25]. Основной задачей было определение условий переработки отработанных масел в углеродные материалы обладающие выраженным гидрофобным свойством. Были проведены ряд экспериментальных исследований по определению эффективного образования сажи при сжигании отработанных масел. В качестве сырья использовали отработанные масла со станций технического обслуживания автомобилей по замене масел. Отработанное масло сжигали используя обычный фитиль, путем пропитки углеродной и стекловолоконной ткани. Для проверки гидрофобных свойств сажу замачивали в спиртовом растворе, и после высушивания тестировали на гидрофобные свойства методом лежачей капли. Результаты показали, что поверхность сажи полученной при сжигании отработанных масел обладают гидрофобным свойством с углом смачивания 145-150°, рисунок 5.

Проведенные экспериментальные исследования по получению сажи путем сжигания отработанных масел показали, что при сжигании 100 гр масла в зависимости от условий сжигания можно получить от 0,5 до 1,5 грамм сажи. Экстрагирование полученной сажи в бензоле показывает на малое содержание растворимой части, что говорит о нетоксичности получаемого продукта.



а) с использованием хлопчатобумажного фетили; б) с использованием углеродной ткани

Рис. 5. Фотографии капли воды на сажевой поверхности, полученной при сжигании отработанных масел

Установлено, что метод сжигания с поверхности пропитанной углеродной ткани или стеклоткани позволяет получать сажу обладающую повышенным гидрофобным свойством. Но для увеличения массового выхода сажевых частиц необходимо провести дополнительные исследования, а именно усовершенствованием горелочных устройств.

Ранее нами были проведены работы по созданию гидрофобного песка на основе речного песка и супергидрофобной сажи полученных при сжигании пропан-бутановой смеси и полиэтиленовых отходов. В продолжение этих работ синтезированной сажу из отработанных масел использовали для получения гидрофобного песка. Использовали песок крупной фракции и 1% полученной сажи из отработанных масел. Созданный песок обладает гидрофобностью с углом смачивания 124°. На рисунке 6 показано поведение капель воды на поверхности созданного песка.

Данный песок свободно плавает на поверхности воды, рисунок 7. Созданный песок можно применять для водосберегающих технологий, для защиты корней растений от негативных веществ в составе почвы и для сбора нефтяных разливов на поверхности воды.

Несмотря на популярность и выгодность бизнеса по переработке полиэтиленовых отходов, в настоящее время перерабатывается всего порядка 3%. Кроме того, переработанный полиэтилен остается полиэтиленом, которая, через определенное время использования превращается обратно в не разлагающиеся мусор.

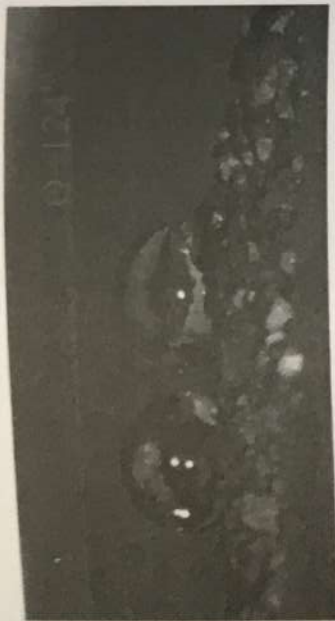


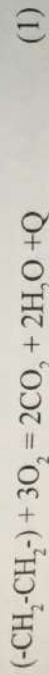
Рис. 6. Фотографии капли воды на поверхности гидрофобного песка



Рис. 7. Фотография гидрофобного песка, плавающего на поверхности воды

Одним из методов полного уничтожения полиэтиленовых отходов, является сжигание, но здесь существует своя проблема.

В идеальных условиях, в среде кислорода полиэтилен сгорает с образованием углекислоты и воды.



В реальности при сжигании полиэтилена в составе отходящих газов, могут присутствовать: бензопирен, оксид углерода, всевозможные летучие вещества, остается несгораемый остаток в виде золы или сажи, которые содержат углеводороды с канцерогенными свойствами. На это очень много причин, это то, что в полиэтилене могут быть различные добавки, красители, материал катализатора, используемый при производстве и т.д. Для того чтобы минимизи-

ровать в составе сажи канцерогенных веществ необходимо сжигать не полиэтиленовые отходы, а газообразные продукты разложения образующихся при нагреве без доступа кислорода.

Для синтеза сажи при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов, была собрана установка схематическое изображение, которого показано на рисунке 8.

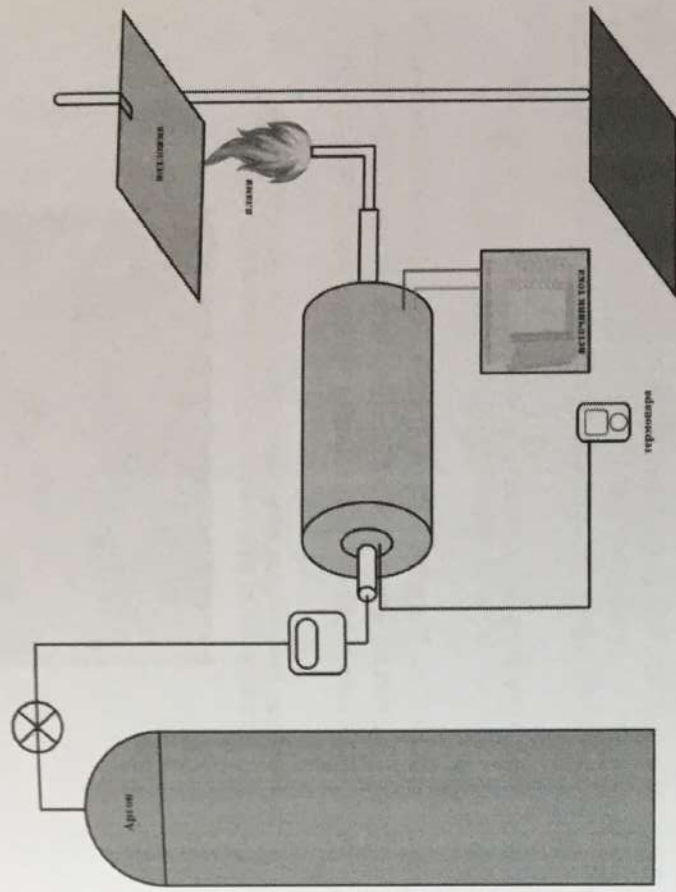


Рис. 8. Схематическое изображение печи

Для выявления структурных характеристик полученную сажу исследовали физико-химическими методами. На рисунке 9 приведен электронно-микроскопический снимок (Jem-100СХ сканирующий электронный микроскоп) сажи полученной при сжигании продуктов разложения полиэтиленовых отходов. Исследования показали, что сажа состоит из скоплений сажевых частиц округлой формы диаметром от 30 до 60 нм скрепленных в цепочечные структуры. При этом сажевые частицы имеют развитую поверхность, что придает им супергидрофобные свойства с углом смачивания свыше 160°.



Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки сажи при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов

На рисунке 10 приведены Раман спектры сажи полученной при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов. Исследования проводили на установке NTEGRA Spectra.

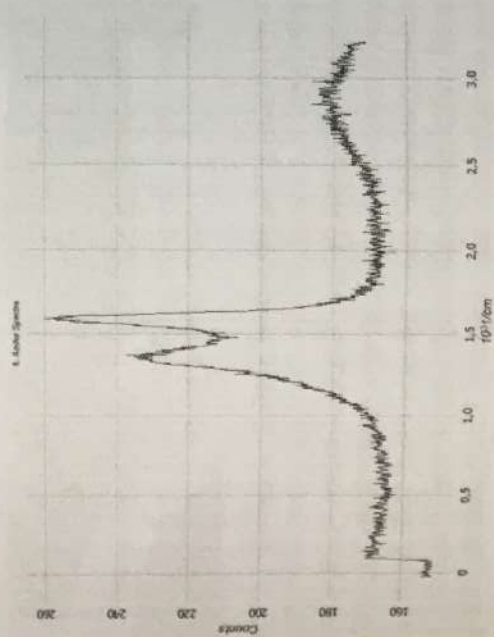


Рис. 10. Раман спектры сажи, полученной при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов

Синтезированную сажу экстрагировали методом холодной экстракции и полученный экстракт исследовали на Фуруье ИК-спектрометре Spectrum 65. На рисунке 11 приведен ИК спектр экстракта сажи.

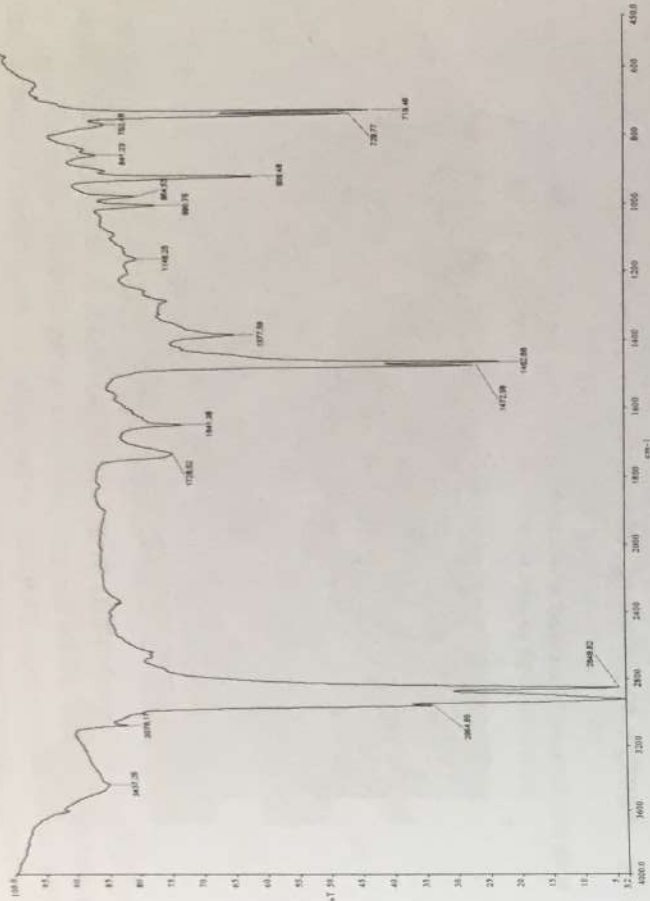


Рис. 11. ИК спектр сажи, полученной при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов

Основными полосами поглощения в спектре полиэтилена являются полосы с частотами $1462,68 \text{ см}^{-1}$, $2954,85 \text{ см}^{-1}$ (соответствует алкановым группам) и полосы с частотами $3076,17 \text{ см}^{-1}$ и $2848,62 \text{ см}^{-1}$, 1472 см^{-1} (соответствует цепочкам CH_2); полосы с частотами $3437,25 \text{ см}^{-1}$ (соответствует гидроксильным группам). Кроме того, всегда имеется полоса поглощения с частотой $1376,94 \text{ см}^{-1}$ характеризующая наличие группы $-\text{O}-\text{H}$, а также полоса поглощения с частотой $1726,52 \text{ см}^{-1}$ характеризующая наличие карбоксильных групп. ИК-спектроскопические исследования показывают, что термическое разложение с ограниченным доступом воздуха приводит к появлению групп веществ в полосах поглощения в области пика $752,48 \text{ см}^{-1}$ ($\text{S}-\text{O}$) и $841,23 \text{ см}^{-1}$ ($\text{S}-\text{H}$), $1148,58 \text{ см}^{-1}$, $1641,38 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}=\text{C}$), $909,46 \text{ см}^{-1}$, $964,53 \text{ см}^{-1}$ ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$). Полосы соответствуют $\text{S}-\text{H}$, $\text{C}=\text{C}$ и $\text{S}-\text{O}$ связям.

Образцы сажи, полученные путем сжигания полиэтиленовых отходов, исследовали на гидрофобное свойство методом лежащей капли, рисунок 12. Эти исследования показывают, что угол смачивания составляет свыше 160° .

Полученные образцы сажи были использованы в качестве наполнителя для повышения гидрофобных свойств гипса. Для чего были изготовлены гипсовые растворы средней густоты, затем в качестве наполнителя добавляли полученную нами гидрофобную сажу в различных концентрациях (0,5 г; 0,75 г; 1 г).

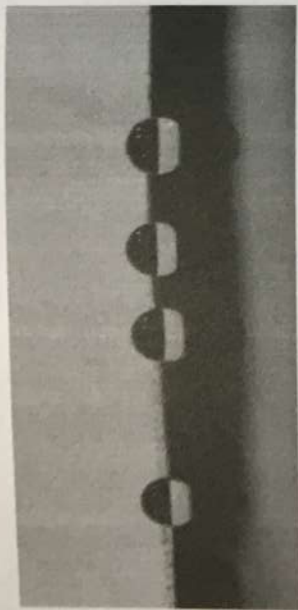


Рис. 12. Поведение капель воды на сажевой поверхности, полученной при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов

После перемешивания и заливки в формы все образцы были подвергнуты вибрации с частотой 50 Гц для устранения воздушных включений и оставлены для набора прочности в естественных воздушно-влажных условиях на 28 суток, рисунок 13.



Рис. 13. Фотография образцов гипса

После полного отвердения гипса приготовленные образцы были исследованы на прочностные характеристики на гидравлическом прессе. На рисунке 14 приведена диаграмма измерения прочностных характеристик полученных гипсовых форм.

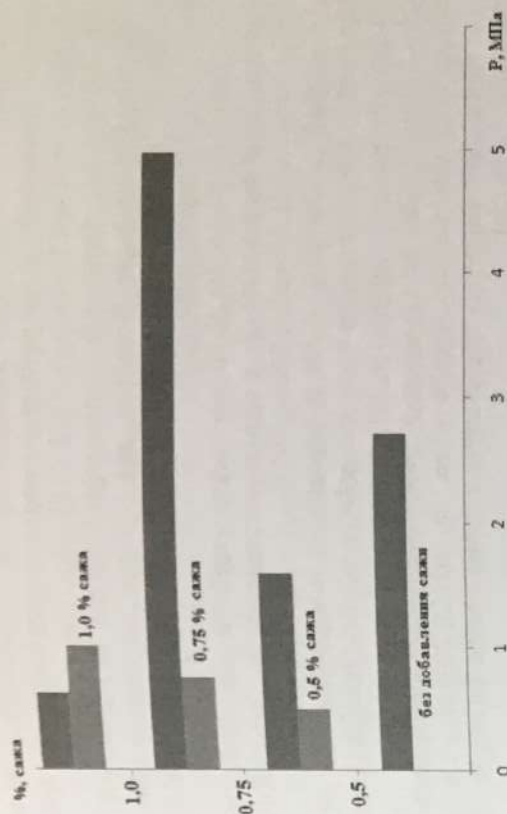


Рис. 14. Прочностные характеристики гипса, при добавлении гидрофобной сажи, полученной при горении продуктов разложения полиэтиленовых отходов

Исследования показали, что добавление к цементу 0,75% от массы углеродных наноматериалов в виде гидрофобной сажи улучшает прочностные характеристики гипса, в среднем на 84 %, рисунок 14.

Литература

1. Simpson J.T. Superhydrophobic films and methods for making superhydrophobic films US patent. (Pub Mar 6 2014 ORNL)
2. Daniello R.J. 2014 Drag reduction in turbulent flows over micro patterned superhydrophobic surfaces. Master Theses 1896 University of Massachusetts
3. Lai Y. 2012. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic TiO_2 -based coatings for self-cleaning and anti-fogging J. Mater. Chem. 22. 7420-6.
4. Bravo J. 2007. Transparent superhydrophobic films based on silica nanoparticles. Langmuir, 23, 7293-8.
5. Levesque A., Binh V.T., Semet V., Guillot D., Fillit R.Y., Brookes M.D., et al. Mono disperse carbon nanoparticles in a foam-like arrangement: a new carbon nanoparticle for cold cathodes. // Thin Solid Films, - 2004. № 464-465, P. 308 - 314.
6. Naha S., Sen S., Puri I.K. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces // Carbon. - 2007. - Vol.45 - P. 1696 - 1716.
7. Sayangdev Naha, Swarnendu Sen, Ishwar K. Puri. Flame synthesis of superhydrophobic amorphous carbon surfaces. // Carbon, - 2007. - V. 45 - P. 1969 - 1716.
8. Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение. Успехи химии, 77(7), 2008, с.619-638.

23. М. Нәжіпқызы, Б.Т. Лесбаев, З.А. Мансуров, Г.О. Төрешева, Д.А. Әлімбаев. Гидрофобты күйенін түзілу шарттары. Известия НАН РК, Серия «Химия и технологии», №2, 2015, 86-94 б.
24. Nazhipkyzy M., Mansurov Z.A., Amirfazli A., Esbosin A., Temirgaliyeva T.S., Lesbayev B.T., Aliyev E.T., Prikhodko N.G. The influence of superhydrophobic properties on the de-icing. «Journal of Engineering Physics and thermophysics» (IF: 0.224). November-December 2016. №6. – V.89. – P.1498-1503.
25. Temirgaliyeva T.S., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Mansurov Z.A. Obtaining superhydrophobic sand on the basis of soot synthesized during combustion of oil waste / Procedia Manufacturing 12. – 2017. – P. 17-21.
26. M. Nazhipkyzy, R. E. Beisenov, Z. A. Mansurov. The fundamental bases of nanotechnology: educational textbook. – Almaty: Kazakh University, 2017. – 243 p.
27. A.G. Mamalisa, L.O.G. Vogtländerb, A. Markopoulou. Nanotechnology and nanostructured materials: trends in carbon nanotubes. Precision Engineering 28 (2004). P. 16–30.

9. C. Antonini, M. Innocenti, T. Hornb, M. Marengo, A. Amirfazli. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems, Cold Regions Science and Technology 67 (2011) 58–67.
10. Johnson R.E., Dettre R.H. Contact angle hysteresis. In: Fowkes FM, Zisman WA, eds. Contact Angle, Wettability, and Adhesion (Advances in Chemistry Series Vol. 43). American Chemical Society, Washington, DC, 112 (1964). <http://dx.doi.org/10.1021/ba-1964-0043.ch007>.
11. Barthlott W., Ehler N. Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten (Tropische und subtropische Pflanzenwelt Vol. 19), Akademie der Wiss. u.d. Literatur, Mainz (1977).
12. Celia E., Darmanin T., Taffin de Givenchy E., Amigoni S., Guittard F. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. J Colloid Interface Sci, 402, 1 (2013). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2013.03.041>.
13. M.Ferrari, F.Ravera, L.Liggieri. Surfactants adsorption at hydrophobic and superhydrophobic solid surfaces. Appl.Phys.Lett., 88, 203125, 2006
14. Robertson J. Diamond – like amorphous carbon // Mater Sci Eng R, – 2002. V. 379(4-6), – P. 129-281.
15. 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 hydrophicity // Applied Surfaces Science. – 2006. № 253 (5), – P. 2690-2694.
16. Mazumdera Sonal, Ghoshb Suvojit and Puri Ishwar K. Nonpremixed Flame Synthesis of Hydrophobic Carbon Nanostructured Surfaces, Virginia 24061, USA. – P. 14
17. He B., Patankar N.A., Lee J. Multiple Equilibrium Droplet Shapes and Design Criterion for Rough Hydrophobic Surfaces. Langmuir, 19, 4999, 2003
18. Нәжіпқызы 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.
19. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Ayukhankyzy M., Puri I.K. Synthesis Of Superhydrophobic Carbon Surface During Combustion Propane // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – Vol. 14, № 1. – P. 19-23.
20. Mansurov Z.A., Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Prikhodko N.G., Chernoglazova T.V., Chenchik D.I., Smagulova G.T. Synthesis at Superhydrophobic Soot Flames and its Applied Aspects // World (Intern) Conf. on Carbon. – Krakow, Poland, 2012. – P. 68.
21. Nazhipkyzy M., Lesbayev B.T., Mansurov Z.A., Ararova 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. – Vol. 535-537. – P. 1437-1440.
22. Нәжіпқызы М., Соловьева М.Г., Бакара А.Е., Смагулова Г.Т., Төрешева 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 / Нанотехнология». – Алматы, 2012. – С. 98-10.