

ИССЛЕДОВАНИЕ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

А.В. Иванов, кандидат технических наук;

А.А. Мифтахутдинова;

Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлены результаты исследования изменения надмолекулярной структуры этанола и наножидкости на его основе при электрофизическом воздействии методами рамановской спектроскопии. Установлено, что для образцов этанола, находящихся в условиях электрофизического воздействия, происходит смещение характеристических пиков на $10...20\text{ см}^{-1}$ при одновременном относительном увеличении их интенсивности в сравнении с немодифицированной жидкостью. Также выявлено отсутствие наночастиц в приповерхностном слое жидкости в концентрации, достаточной для их идентификации.

Ключевые слова: легковоспламеняющиеся жидкости, этанол, многослойные углеродные нанотрубки, стабилизация, переменный частотно-модулированный потенциал

INVESTIGATION OF THE NON-MOLECULAR STRUCTURE OF NANOID FLUIDS BASED ON OIL PRODUCTS BY THE METHOD OF RAMAN SPECTROSCOPY

A. V. Ivanov; A. A. Miftakhutdinova; G. K. Ivakhnyuk.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Presents the results of investigation of the changes in non-molecular structure of ethanol and a nanofluid based on it under the influence of electrophysical methods of Raman spectroscopy. It is established, for ethanol samples, at electrophysical action, the characteristic peaks shift by $10 \dots 20\text{ cm}^{-1}$ in comparison with the unmodified liquid. The absence of nanoparticles in the surface layer of the liquid in a concentration sufficient for their identification was revealed.

Keywords: flammable liquids, ethanol, multi-walled carbon nanotubes, stabilization, variable frequency-modulated potential

Рамановская спектроскопия является универсальной методикой для анализа жидкости, начиная от качественного обнаружения твердых, жидких и газообразных компонентов до идентификации многоатомных ионов в растворе. Основные преимущества этой методики являются минимальная подготовка проб и высокая универсальность.

Рамановская спектроскопия основана на неупругом рассеянии света веществом в его твердом, жидком или газовом состоянии. Монохроматический свет, рассеянный веществом, содержит излучения с частотами, отличными от возбуждающего света. Этот эффект, предсказанный Сmealом (1923 г.), был продемонстрирован Раманом (1928 г.) и назван в его честь. В нескольких жидкостях Раман наблюдал рассеянный свет, который имел энергию больше, чем входящий. Наблюдение увеличения энергии убеждало его в том, что он открыл новый эффект рассеяния света, поскольку уменьшение энергии света, такое как флуоресценция было уже известно (Раман и Кришнан, 1928 г.).

Прямым способом объяснить комбинационное рассеяние света является квантово-механическая модель, в которой рассматривается взаимодействие фотонов с молекулами.

Молекула имеет различные уровни колебательной энергии, основное состояние $n=0$ и возбужденные состояния $n=1, n=2, n=3$ и т.д., которые разделены квантом энергии $\Delta E=h\nu_m$, где h – константа и ν_m – частота молекулярных колебаний. Падающий видимый свет ($\lambda=400\text{--}750$ нм) с энергией νl индуцирует переходы на виртуальные уровни колебательной энергии в молекулах. Виртуальный уровень не является фактическим энергетическим уровнем молекулы и генерируется, когда светлые фотоны взаимодействуют с молекулой, поднимая ее энергию. Этот виртуальный уровень неустойчив, и свет мгновенно выделяется как рассеянное излучение [1].

Рамановская спектроскопия – это измерение анизотропии фотонов от рассеяния света с помощью упругого – комбинационного рассеяния света. Спектр комбинационного рассеяния – это график интенсивности света, выраженный в виде произвольных единиц или отсчетов, в зависимости от частоты рассеянного света (то есть колебательных мод комбинационного рассеяния) в частотных единицах (волновые числа $\sim \nu = \nu c = l/\lambda$ в см^{-1} , где c – скорость света (рис. 1). Как правило, представлены только рассеянные частоты Стокса Рамана, так как они имеют одинаковую энергию, но примерно в 10 раз чаще, чем их антистоксовы аналоги.

Частота рассеяния Рэля (то есть волновое число источника света) лежит на 0 см^{-1} , а частоты Рамана выражаются как относительные волновые числа или сдвиги комбинационного рассеяния. В этом масштабе частоты соответствуют уровням энергии различных молекулярных колебаний и не зависят от длины волны источника света.

В данном исследовании применялся метод рамановской спектроскопии с целью установить изменения в структуре вещества при воздействии переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) [2].

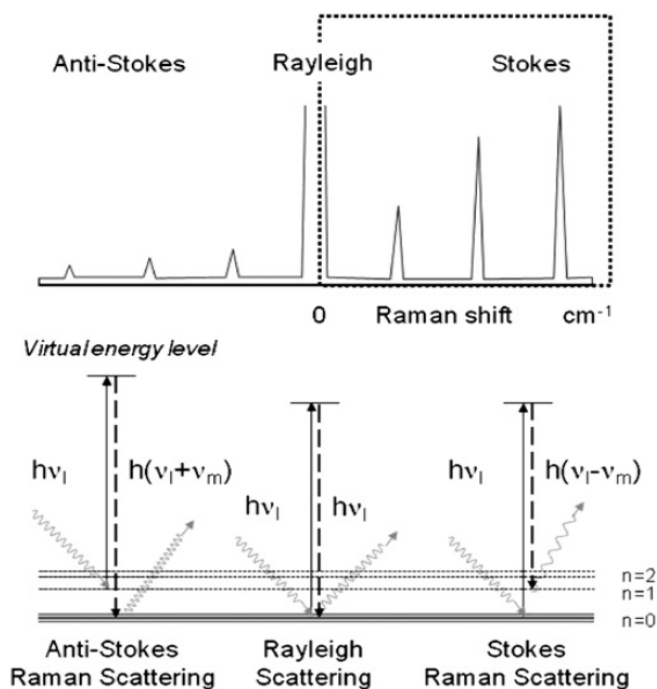


Рис. 1. Схема энергетического уровня упругого (Рэля) и неупругого (комбинационного) рассеяния на частоте источника света (νl) и спектров Рамана и Рэля. Молекулярная вибрация анализируемого образца имеет частоту ν_m

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные наноматериалы, содержащие MWCNT (англ. multi-walled carbon nanotubes – многослойные углеродные нанотрубки) ($l=10\text{--}20$ мкм, $d=10\text{--}30$ нм), которые были получены методом каталитического пиролиза на установке «CVDomna» [3]. В качестве базовой жидкости использовался этанол (ГОСТ 18300–87). Сводные данные по свойствам базовой жидкости приведены в табл. 1.

Таблица 1. Свойства жидкости

Свойства	Значение
Молярная масса, кг/кмоль	46,069
Температура вспышки, °С	13
Плотность, кг/м ³	789
Поверхностное натяжение, Н/м	22,391·10 ³
Удельная электропроводность, См/м	0,769·10 ⁻⁴

Наножидкости получены путем диспергирования наноматериалов с MWCNT в базовой жидкости (с концентрацией 0,5 и 1,0 масс. %) при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение одного часа при температуре 40 °С. В ходе экспериментов отдельные образцы наноматериалов подвергались электрофизическому воздействию [4] с параметрами ПЧМП 56 В, 50 Гц [5].

Оценка структуры наножидкостей с MWCNT при их модификации проводилась методом рамановской спектроскопии на установке Ntegra Spectra с длиной волны лазера 532 нм. Объем исследуемой жидкости составлял 10 мл, температура – 20 °С.

В табл. 2 приведены значения основных характеристических пиков исследуемых веществ.

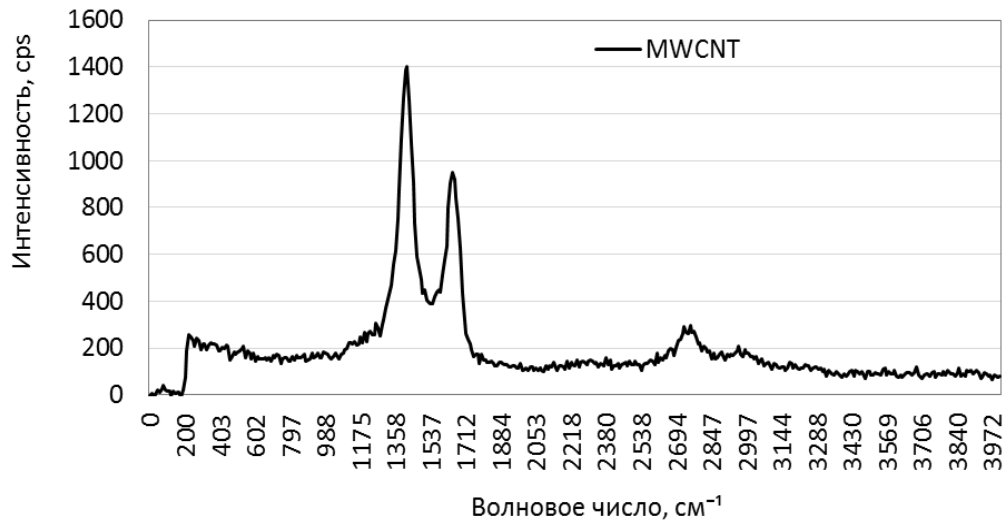
Таблица 2. Значения основных характеристических пиков исследуемых веществ

Наименование вещества	Колебательная полоса	Частота полосы спектра, см ⁻¹	Источник
MWCNT	D-полоса углеродных материалов	1 250–1 450	[12]
	G-полоса (тангенциальные колебания в плоскости графенового слоя)	1 500–1 600	
	G'-полоса (первый обертона D-полосы)	2 450–2 650	
Этанол	Полоса колебаний СО-группы	950–1 250	[13]
	Полоса колебаний СН ₂ -группы	2 800–3 000	
	Полоса колебаний СН ₃ -группы	3 000–3 100	
	Полоса колебаний ОН-группы	3 250–3 550	

В рамановском спектре наножидкости на основе этанола и углеродных нанотрубок характеристические пики MWCNT не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии наночастиц в приповерхностном слое жидкости в концентрации, достаточной для их идентификации (рис. 2).

Для образцов этанола, находящегося в условиях электрофизического воздействия, происходит смещение характеристических пиков на 10...20 см⁻¹ при одновременном относительном увеличении их интенсивности в сравнении с немодифицированной жидкостью (рис. 3).

а)



б)

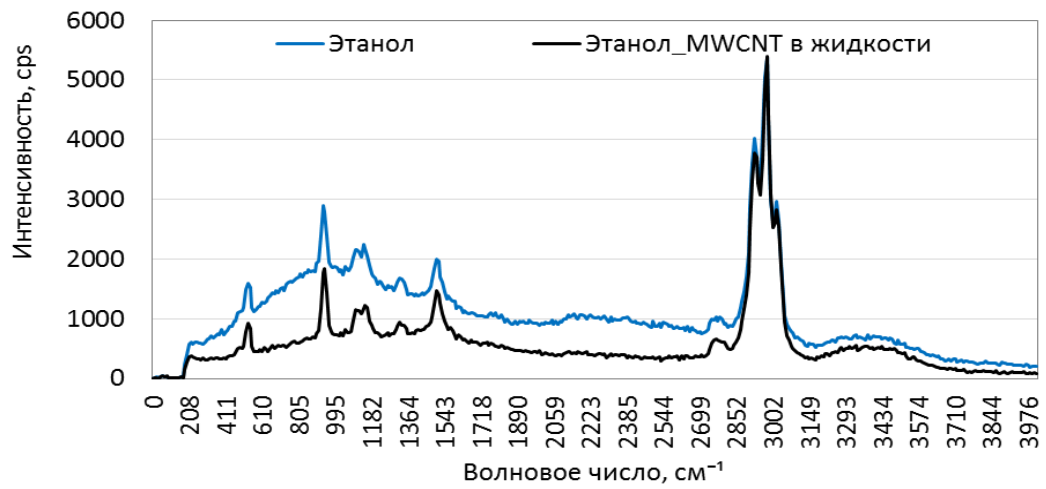
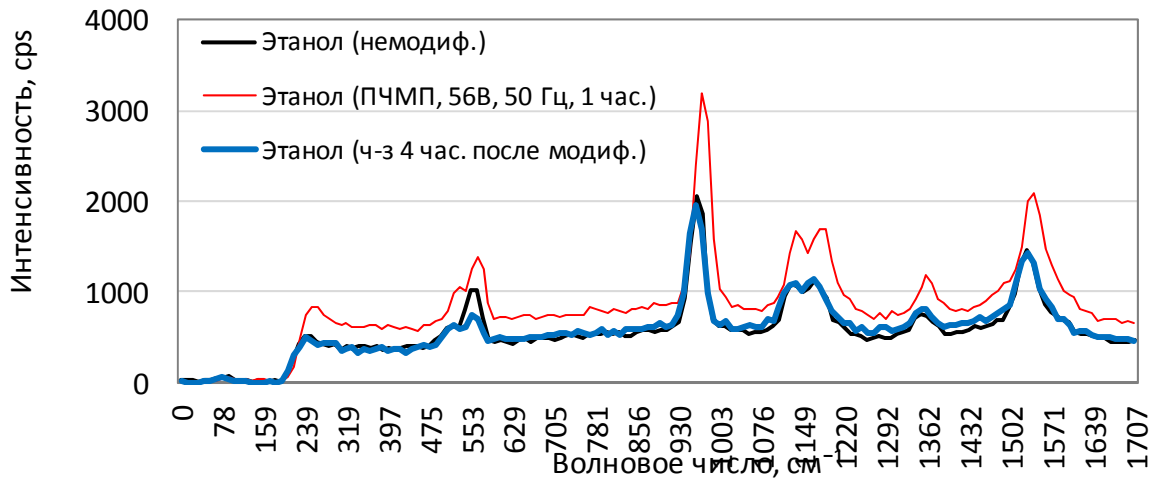


Рис. 2. Рамановский спектр MWCNT:

а) исходный материал; б) MWCNT в этаноле в концентрации 1,0 масс.%

а)



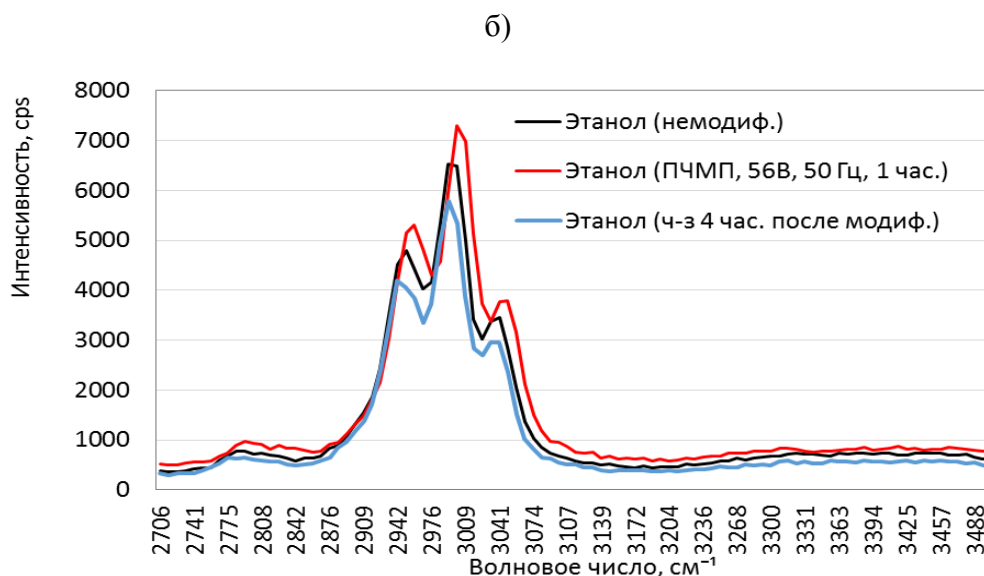


Рис. 3. Рамановский спектр этанола: не модифицированного; при воздействии ПЧМП в течение 1 ч; через 4 ч после воздействия ПЧМП: а) в диапазоне 0...1700 см⁻¹; б) в диапазоне 2700...3400 см⁻¹

Можно предположить, что данный эффект возможен в случае, когда в результате электрофизического воздействия происходит изменение надмолекулярной структуры вещества [4]. В течение четырех часов после электрофизического воздействия рамановский спектр этанола становился практически идентичен спектру немодифицированной жидкости.

Таким образом, электрофизическое воздействие изменяет надмолекулярную структуру углеводородных жидкостей [6], что наблюдалось методом рамановской спектроскопии на образцах с этанолом. В результате воздействия ПЧМП наблюдается сдвиг основных характеристических пиков рамановского спектра этанола в диапазоне 10–20 см⁻¹. В течение четырех часов после электрофизического воздействия рамановский спектр вещества становится идентичен исходному.

Литература

1. Frezzotti M-L., Tecce F., Casagli A. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // *Journal of Geochemical Exploration* 112 (2012). p. 1–20.
2. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К. Применение электрофизического метода управления процессами парообразования легковоспламеняющихся жидкостей в условиях модификации углеродными наноконпонентами // *Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России»*. 2015. № 3. 9 с.
3. Электризация жидкостей и ее предотвращение / В.В. Захарченко [и др.]. М.: Химия, 1975. 128 с.
4. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. 2479005 Рос. Федерация / Г.К. Ивахнюк [и др.]; опубл. 10 апр. 2013 г. Бюл. № 10 Федер. службы по интел. собств. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (дата обращения: 10.06.2016).
5. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Медведева Л.В. Методы управления свойствами углеводородных жидкостей в задачах обеспечения пожарной безопасности // *Пожаровзрывобезопасность*. 2016. Т. 26. № 9. С. 30–37.
6. Оценка воздействия электрофизической обработки на физико-химические свойства нефтепродуктов / Р.Р. Гарифулин [и др.] // *Ecology and development of society*. 2013. № 1 (7). С. 29.

