

# СОДЕРЖАНИЕ

---

---

Том 497, 2021

---

---

## ХИМИЯ

- Водорастворимые люминесцирующие комплексы лантаноидов  
на основе сополимеров 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусной кислоты  
*Т. Н. Некрасова, М. В. Соловский, М. С. Борисенко, А. И. Фишер, Е. Ф. Панарин* 3
- 

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- Научно-технологические основы получения тонких бериллиевых фольг  
с повышенными эксплуатационными свойствами  
*А. И. Рудской, В. В. Мишин, И. А. Шишов* 9
- Компьютерная полумарковская модель управления эксплуатационной надежностью  
сложной газоаналитической системы контроля химических загрязнений  
*В. П. Мешалкин, В. И. Бобков, О. А. Канищев* 14
- 

## ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Электрофлотационное извлечение смеси гидроксидов Cu, Ni, Zn  
из водно-аммиачных щелочных растворов  
*В. П. Мешалкин, В. А. Колесников, А. В. Перфильева, Аунг Пьяе, А. В. Колесников* 22
- Механические свойства изоляционных покрытий на основе модифицированной полимочевины  
*М. С. Аржаков, П. П. Яковлев, А. Ю. Ярышева, А. И. Лопаткин, А. А. Ярославов* 29
- Нанокompозитные гидрогели с мультифункциональными сшивками  
*А. И. Барабанова, А. В. Шibaев, А. Р. Хохлов, О. Е. Филиппова* 33
- Взаимосвязь омнифобных свойств и степени набухания SLIPS-покрытий  
на основе тонких пленок полимерных гелей  
*П. С. Казарян, Е. П. Харитоновна, С. В. Макаев, А. А. Гулин, М. С. Кондратенко* 41
- 

## ПОПРАВКИ

- Исправление к статье: *П. А. Тихонов, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров*.  
Многолучевые звездообразные полимеры, фундаментальные аспекты,  
опубликованной в ДАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496. С. 3–20 48
- 
-

# CONTENTS

---

---

Tom 497, 2021

---

---

## CHEMISTRY

Water-Soluble Luminescent Complexes of Lanthanides Based on Copolymers of 2-Methacryloyloxyethyleneiminodiacetic Acid

*T. N. Nekrasova, M. V. Solovskij, M. S. Borisenko, A. I. Fisher, E. Ph. Panarin*

3

---

## CHEMICAL TECHNOLOGY

Scientific and Technological Basis of Production Thin Beryllium Foils with Improved Exploitable Properties

*A. I. Rudskoi, V. V. Mishin, I. A. Shishov*

9

Computer Semi-Markov Model of Managing Operational Reliability for a Complex Gas Analytical System Controlling Chemical Contamination

*V. P. Meshalkin, V. I. Bobkov, O. A. Kanishchev*

14

---

## PHYSICAL CHEMISTRY

Electroflotation Extraction of a Mixture of Cu, Ni, Zn Hydroxides from Water-Ammonia Alkaline Solutions

*V. P. Meshalkin, V. A. Kolesnikov, A. V. Perfilieva, Aung Pyae, A. V. Kolesnikov*

22

Mechanical Properties of Insulation Coatings Based on Modified Polyurea

*M. S. Arzhakov, P. P. Yakovlev, A. Yu. Yarysheva, A. I. Lopatkin, A. A. Yaroslavov*

29

Nanocomposite Hydrogels with Multifunctional Cross-Links

*A. I. Barabanova, A. V. Shibaev, A. R. Khokhlov, O. E. Philippova*

33

Relationship Between the Omniphobic Properties and the Swelling Degree of SLIPS Coatings Based on Thin Polymer Gel Films

*P. S. Kazaryan, E. P. Kharitonova, S. V. Makaev, A. A. Gulin, M. S. Kondratenko*

41

---

## ERRATA

Erratum to: P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, and A. M. Muzafarov, Multiarm Star Polymers. Fundamental Aspects. A Review, *DAN, Khimiya, Nauki o Materialakh*, 2021, vol. 496, pp. 3–20

48

---

---

УДК 541.64

## ВОДОРАСТВОРИМЫЕ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ЛАНТАНОИДОВ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ 2-МЕТАКРИЛОИЛОКСИЭТИЛЕНИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2021 г. Т. Н. Некрасова<sup>1</sup>, М. В. Соловский<sup>1</sup>, М. С. Борисенко<sup>1,\*</sup>,  
А. И. Фишер<sup>1,2</sup>, член-корреспондент РАН Е. Ф. Панарин<sup>1</sup>

Поступило 27.10.2020 г.

После доработки 29.12.2020 г.

Принято к публикации 25.01.2021 г.

Синтезирована 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота и ее новые водорастворимые сополимеры с *N*-винилпирролидоном. Исследовано взаимодействие сополимеров в разбавленных водных растворах с ионами лантаноидов; установлено усиление люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в 25 раз в полимерном комплексе по сравнению с низкомолекулярным аналогом при формировании гетеролигандных комплексов как с теноилтрифторацетоном, так и в гетерометаллических (биметаллических) комплексах  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ .

**Ключевые слова:** лантаноиды, люминесценция, сополимеры, 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота, *N*-винилпирролидон, комплексообразование

**DOI:** 10.31857/S2686953521020084

В связи с широким применением люминесцентных методов исследования в различных областях биохимии, медицинской диагностики, большое внимание уделяется люминесцирующим координационным комплексам ионов лантаноидов ( $\text{Ln}^{3+}$ ). Лантаноиды оказались в центре внимания исследователей благодаря своим уникальным оптическим свойствам [1, 4]: квазимонохроматичность излучения (полуширина полос люминесценции 5–10 нм, в то время как для органических хромофоров более 100 нм), стабильность свечения во времени, независимость положения полос люминесценции от природы лиганда и растворителя, большой стоксовский сдвиг в спектрах, высокие значения времени жизни возбужденного состояния ( $\approx 1000$  мкс). Кроме того, имеет место независимость формы спектра от природы лиганда, за исключением штарковского расщепления *f*-уровней, вызываемого изменением кристаллического поля лигандов [1–3].

В полимерных комплексах лантаноидов сохраняются уникальные оптические свойства ионов

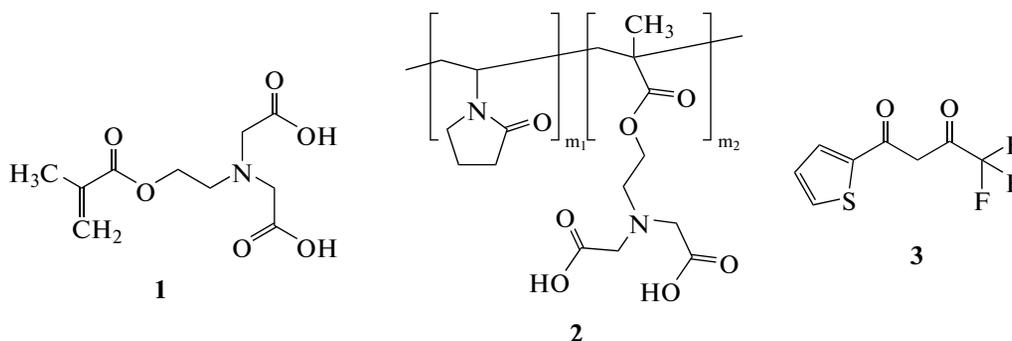
[5]. Использование полимерных комплексов  $\text{Ln}^{3+}$  в биомедицине позволяет пролонгировать действие зонда по сравнению с низкомолекулярными аналогами, что важно при проведении длительных исследований. Полимерные комплексы с короткоживущими радионуклидами  $\text{Ln}^{3+}$  могут быть использованы для получения механически прочных и стабильных материалов в виде пленок, гелей, покрытий при лечении онкологических заболеваний. Применение комплексов в биологии и биомедицинских исследованиях предъявляет к лиганду особые требования, такие как растворимость в воде, биосовместимость, отсутствие токсичности и т.д. Получение новых полимерных комплексов, удовлетворяющих этим условиям, требует разработки методов синтеза мономеров, содержащих хелатные группы, способных вступать в реакции сополимеризации с гидрофильными виниловыми мономерами различной природы, и поэтому является актуальным.

В данной работе синтезирован новый мономер – 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусная кислота (2-МОЭИДУК) **1**. Методом радикальной сополимеризации получены его водорастворимые сополимеры **2** с *N*-винилпирролидоном (ВП). Люминесцентными методами исследовано их взаимодействие с ионами лантаноидов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  в разбавленных водных растворах.

<sup>1</sup> Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199004 Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, 190013 Россия

\*E-mail: aarghm@hq.macro.ru



Мономер **1** был получен алкилированием гидрохлорида 2-аминоэтилметакрилата, синтезированного по методу [6], монохлоруксусной кислотой. В спектрах  $^1\text{H}$  ЯМР 2-МОЭИДУК в  $\text{D}_2\text{O}$  присутствует характерный для протонов группы ( $\text{CH}_2$ ) остатков монохлоруксусной кислоты сигнал 3.55 м. д., сигналы протонов карбоксильных групп: 7.85 м. д.  $^{13}\text{C}$  ЯМР,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\delta$ , м. д.: 17.64 ( $\text{CH}_3$ ), 41.58 ( $\text{CH}_2\text{-N}$ ), 59.32 ( $\text{N-CH}_2$ ), 69.44 ( $\text{CH}_2\text{-O}$ ), 121.09 ( $\text{CH}_2$ ), 138.97 ( $=\text{C}$ ); 171.95 ( $\text{C=O}$ ); 176.26 ( $\text{COOH}$ ).

Сополимеризацию 2-МОЭИДУК с *N*-винилпирролидоном (при молярном соотношении 20 : 80) проводили в этаноле с инициатором – динитрилом азоизомасляной кислоты (4.5 мас. %) в запаянных ампулах в атмосфере аргона при  $60^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Содержание 2-иминодиуксусной кислоты (ИДУК) в полученном сополимере с ВП (ВП–ИДУК), определенное потенциометрическим титрованием, составило 20.2 мол. %, выход 50.0%. Сополимер хорошо растворим в воде. Молекулярная масса полученного сополимера, определенная методами седиментации и диффузии, составила 58 кДа.

Для приготовления комплексов **2** с ионами лантаноидов использовали водные растворы солей  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (“Aldrich”),  $c = 1 \times 10^{-4}$  моль  $\text{л}^{-1}$ . Навеску сополимера растворяли в дистиллированной воде и 0.1 н раствором  $\text{NaOH}$  доводили pH раствора сополимера до 7.5–8.0. Затем растворы разбавляли до  $c_{\text{пол}} = 0.02$  мг  $\text{мл}^{-1}$  (что соответствует концентрации  $5.75 \times 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$  групп  $\text{COO}^-$ ) и добавляли рассчитанное количество раствора соли лантаноида, задаваемое соотношением  $[\text{Ln}^{3+}] : [\text{COO}^-]$ . Гетеролигандные и гетерометаллические комплексы получали добавлением варьируемого количества теноилтрифторацетона (ТТА) **3** (раствор в этаноле,  $c_0 = 5.3 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) или  $\text{GdCl}_3$  соответственно.

Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ-256 УВИ (ЛОМО ФОТОНИКА, Россия). Спектры возбуждения и

фотолюминесценции записывали на спектрофлуориметре LS-100 (РТИ, Канада), измерения проводились с использованием кварцевой кюветы с длиной оптического пути 1 см в термостатируемой ячейке при  $25^\circ\text{C}$ . Сополимеры, содержащие фрагменты иминодиуксусной кислоты, полученные реакцией модификации цепей [7], образуют стабильные комплексы с ионами поливалентных металлов, логарифм константы образования которых находится в интервале 7–8.

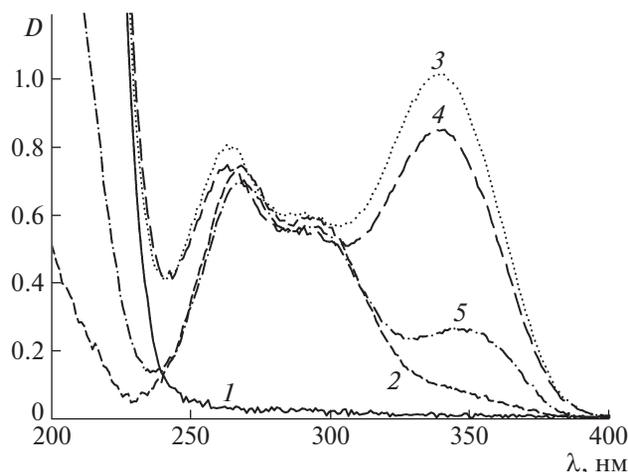
Карбоксильные группы алифатических кислот только координируют  $\text{Ln}^{3+}$ , но не обеспечивают эффективный перенос энергии из-за очень слабого поглощения в ультрафиолетовой области, поэтому для усиления люминесценции комплексов использовали соединение **3**, образующее комплексы с ионами лантаноидов и обеспечивающее перенос энергии электронного возбуждения с триплетного уровня соединения **3** на резонансный уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  [4].

УФ-спектры поглощения растворов приведены на рис. 1.

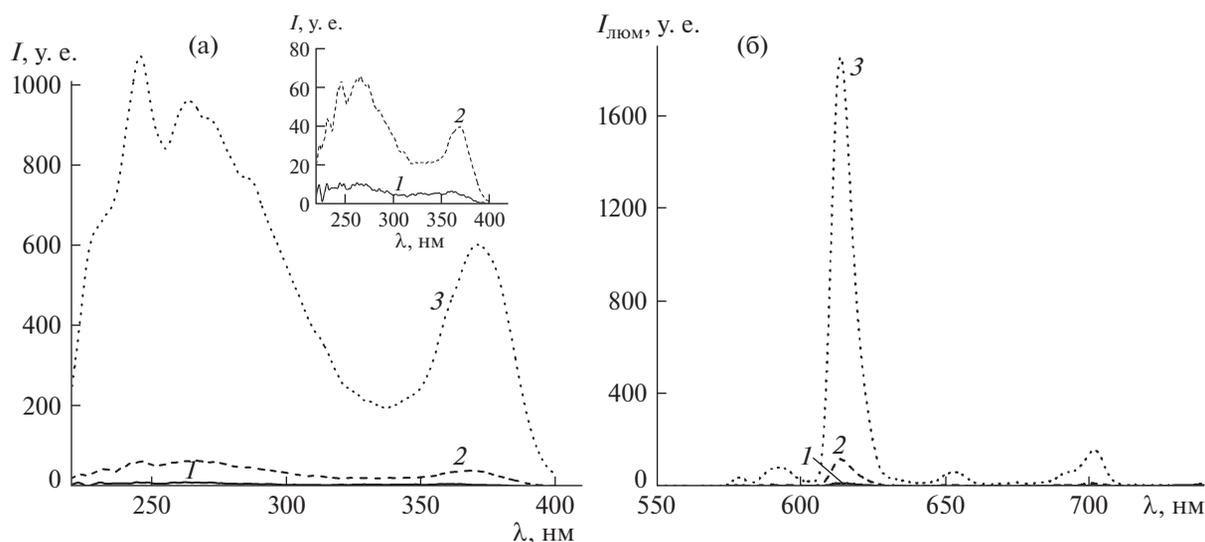
Наличие в спектрах поглощения полосы с  $\lambda_{\text{макс}}$  340 нм, отсутствующей у исходных компонентов, указывает на образование комплекса  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{ВП-ИДУК} : \text{ТТА}]$ .

Спектры возбуждения и фотолюминесценции растворов  $[\text{ВП-ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при изменении концентрации ТТА приведены на рис. 2. Спектры возбуждения регистрировали при наблюдении в полосе люминесценции европия  $\lambda_{\text{набл}} = 614$  нм.

Появление в спектрах возбуждения растворов  $[\text{ВП-ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  новой полосы, по сравнению со спектрами свободного  $\text{Eu}^{3+}$ , указывает на то, что происходит процесс передачи энергии, поглощенной ТТА, с его триплетного уровня ( $E = 20500$   $\text{см}^{-1}$ ) на резонансный уровень иона  $\text{Eu}^{3+}$  ( $E(^5D_0) = 17200$   $\text{см}^{-1}$ ). Величина энергетического зазора между триплетным уровнем лиганда и резонансным уровнем  $\text{Eu}^{3+}$  составляет  $3200$   $\text{см}^{-1}$ , и лежит в области значений  $2500\text{--}3500$   $\text{см}^{-1}$ , необходимых для эффективной пере-



**Рис. 1.** УФ-спектры поглощения водно-этанольных растворов ВП–ИДУК (кривая 1), ТТА (кривая 2), смеси ВП–ИДУК с ТТА (кривая 3), смеси ВП–ИДУК, ТТА и  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  (кривая 4), смеси  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  с ТТА (кривая 5). Концентрации  $[\text{ВП–ИДУК}] = 0.95 \text{ г л}^{-1}$ ,  $[\text{ТТА}] = 1.13 \times 10^{-4} \text{ моль л}^{-1}$ ,  $[\text{Eu}^{3+}] = 4.5 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1}$ ;  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{ТТА}] = 0.40$ ; во всех растворах содержание этанола 5.0 об. %.



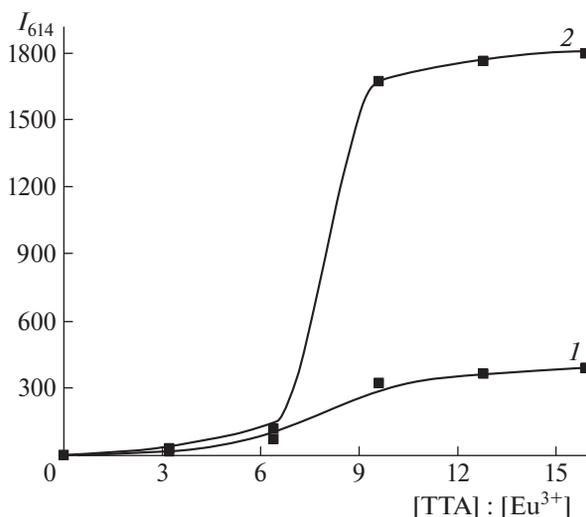
**Рис. 2.** Спектры возбуждения ( $\lambda_{\text{набл}} = 614 \text{ нм}$ ) (а) и фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{возб}} = 375 \text{ нм}$ ) (б) растворов  $[\text{ВП–ИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при изменении концентрации ТТА.  $[\text{ТТА}] : [\text{Eu}^{3+}] = 3.2$  (кривая 1), 6.4 (кривая 2), 9.6 (кривая 3) при постоянном соотношении  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = 0.3$ . На врезке (а) кривые 1 и 2 даны при увеличении.

дачи энергии [8]. В спектрах люминесценции присутствуют полосы в области 580, 595, 614, 655 и 702 нм, характерные для иона  $\text{Eu}^{3+}$  и относимые к переходам из состояния  $^5D_0$  на уровни  $^7F_{i(0-5)}$ . Изменение формы спектров возбуждения в растворе является признаком изменения состава координационной сферы комплекса по мере включения в нее ТТА с ростом его концентрации [9].

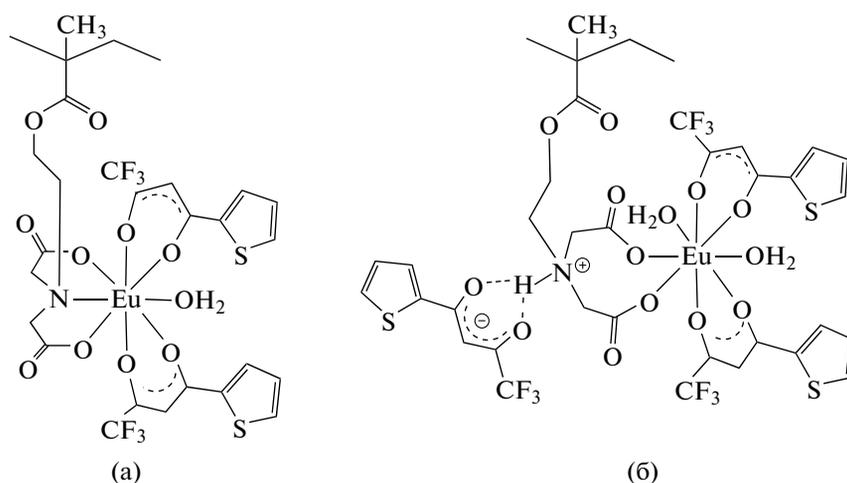
Зависимость интенсивности полосы люминесценции  $\lambda = 614 \text{ нм}$  ( $I_{614}$ ) растворов  $\text{EuCl}_3$  и

$[\text{EuCl}_3 + \text{ВП–ИДУК}]$  при добавлении ТТА от соотношения  $[\text{ТТА}] : [\text{Eu}^{3+}]$  приведена на рис. 3.

Из рисунка видно, что интенсивность люминесценции растворов комплекса  $[\text{ВП–ИДУК} : \text{Eu}^{3+} : \text{ТТА}]$ , по сравнению с таковой растворов  $[\text{2-МОЭИДУК} + \text{Eu}^{3+} + \text{ТТА}]$  при одинаковых соотношениях компонентов, в 25 раз выше. Наблюдаемый рост интенсивности люминесценции вызван “полимерным эффектом”, который возникает в результате гидрофобизации макромолекулярного клубка при замене молекул воды в сольватной



**Рис. 3.** Зависимость  $I_{614}$  растворов  $\text{EuCl}_3$  (кривая 1) и  $[\text{EuCl}_3 + \text{ВП-ИДУК}]$  (кривая 2);  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = 0.3$ ;  $c_{\text{пол}} = 0.02 \text{ мг мл}^{-1}$  от концентрации ТТА. Для сравнения значений  $I_{614}$  на кривых 1 и 2 при одном и том же усилении ФЭУ значения  $I_{614}$  для кривой 2 нужно разделить на 6.5.



**Рис. 4.** Предполагаемое строение гетеролигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с полимерным лигандом ВП-ИДУК и ТТА: звено полимерного лиганда ВП-ИДУК занимает три координационных места во внутренней сфере  $\text{Eu}^{3+}$  (а); третичный атом азота протонирован и взаимодействует с енолятным анионом ТТА, звено лиганда ВП-ИДУК занимает два координационных места во внутренней сфере металла (б).

оболочке  $\text{COO}^-$  групп на ионы  $\text{Eu}^{3+}$ . Известно, что молекулы воды являются эффективными тушителями люминесценции  $\text{Ln}^{3+}$  [1] за счет безызлучательной потери энергии на колебаниях связи  $\text{O}-\text{H}$ .

Из рис. 3 видно, что изменение  $I_{614}$  с ростом соотношения  $[\text{TTA}] : [\text{Eu}^{3+}]$  происходит немонотонно. По-видимому, сначала при соотношении  $[\text{TTA}] : [\text{Eu}^{3+}] < 3$  молекула ТТА взаимодействует с атомом третичного азота ИДУК, а затем с  $\text{Eu}^{3+}$ , включенным в комплекс  $[-\text{RCOO}^- : \text{Eu}^{3+}]$ . То есть формирование комплекса  $[\text{ВП-ИДУК} : \text{Eu}^{3+} : \text{TTA}]$

происходит в условиях конкурентного взаимодействия молекул ТТА с атомом третичного азота в боковом радикале ИДУК и ионами  $\text{Eu}^{3+}$ , так как константа образования комплекса  $[\text{Eu}^{3+} : \text{TTA}]$  в воде невелика ( $\lg K_{\text{уст}} = -3.4$ ) [10]. При взаимодействии с полимерными лигандами образование связи комплексон-металл происходит как между близко расположенными, так и удаленными вдоль цепи карбоксилатными группами. Это вызывает усиление стерических препятствий в макромолекулярном клубке и приводит к формированию “координационно ненасыщенных” ком-

**Таблица 1.** Изменение относительной интенсивности люминесценции ( $I/I_0$ ) ионов  $\text{Eu}^{3+}$  при добавлении  $\text{GdCl}_3$  к раствору [ВП–ИДУК :  $\text{Eu}^{3+}$  : ТТА] при различных значениях  $[\text{TТА}] : [\text{Eu}^{3+}]$ ,  $[\text{Eu}^{3+}] : [\text{COO}^-] = \text{const} = 0.3$

[ $\text{Gd}^{3+}$ ] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ]	$I/I_0$				
	[ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ]				
	4.7	7.6	9.5	18.9	28
0	1	1	1	1	1
0.96	1.2	1.57	1.55	1.47	1.43
1.9	1	1.57	1.55	1.49	1.42
3.8	1	1.64	1.62	1.74	1.99
5.7	не иссл.	1.54	1.69	1.96	1.83
7.6	не иссл.	не иссл.	1.49	2.02	1.8

плексов типа  $(-\text{RCOO}^-)_{(3-n)}\text{Eu}^{3+}$ , где  $n = 1$  или  $2$  [5]. Возможные варианты строения гетеролигандных комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  с полимерным лигандом ВП–ИДУК и ТТА представлены на рис. 4.

Еще одним возможным способом усиления люминесценции ионов лантаноидов является формирование биметаллических комплексов с ионами других  $f$ -элементов (колюминесценция), так как появляется дополнительная ступень для передачи энергии [4, 11]. Нами исследовано влияние ионов  $\text{Gd}^{3+}$  на интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в комплексе [ВП–ИДУК :  $\text{Eu}^{3+}$  : ТТА] при различном соотношении [ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ]. При добавлении  $\text{GdCl}_3$  (табл. 1) наблюдается усиление люминесценции в 1.5–2 раза, которое зависит как от соотношения [ТТА] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ], так и от соотношения [ $\text{Gd}^{3+}$ ] : [ $\text{Eu}^{3+}$ ].

Наблюдаемое изменение люминесценции указывает на эффективность внутрисистемного переноса энергии  $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ , способствующего росту интенсивности люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$ .

Таким образом, впервые синтезированные водорастворимые сополимеры 2-метакрилоилоксиэтилениминодиуксусной кислоты с  $N$ -винилпирролидоном образуют в воде комплексы с ионами лантаноидов. Формирование на основе синтезированных сополимеров гетеролигандных комплексов с ТТА позволило повысить интенсивность люминесценции  $\text{Eu}^{3+}$  в 25 раз по сравнению с интенсивностью  $\text{Eu}^{3+}$  в присутствии ТТА при тех же соотношениях. Добавление ионов  $\text{Gd}^{3+}$  привело дополнительно к двукратному росту интенсивности люминесценции. Формирование комплексов  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  на основе синтезированных сополимеров позволило управлять интенсивностью люминесценции путем варьирования

соотношения взаимодействующих компонентов. Полученные результаты могут быть основой для создания водорастворимых бифункциональных люминесцирующих полимерных комплексов, сочетающих одновременно оптические и магнитные свойства ионов лантаноидов.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2020-794).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bünzli J.-C.G.* Lanthanide light for biology and medical diagnosis // *J. Lumin.* 2016. V. 170. № 3. P. 866–878. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.07.033>
2. *Bünzli J.-C.G.*, Review: Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers // *J. Coord. Chem.* 2014. V. 67. № 23–24. P. 3706–3733. <https://doi.org/10.1080/00958972.2014.957201>
3. *Bochkarev M.N., Pushkarev A.P.* Synthesis and luminescence of some rare earth metal complexes // *Org. Photonics Photovolt.* 2016. V. 4. P. 60–67. <https://doi.org/10.1515/oph-2016-0007>
4. *Уточникова В.В., Кузьмина Н.П.* Фотолюминесценция ароматических карбоксилатов лантаноидов // *Коорд. химия.* 2016. Т. 42. № 10. С. 640–656. <https://doi.org/10.7868/S0132344X16090073>
5. *Карасев В.Е., Петроченкова Н.В.* Лантанидсодержащие полимеры / Владивосток: Дальнаука. 2005. 194 с.
6. *Коршунов М.А., Михлин В.С.* Синтез гидрохлорида 2-аминоэтилметакрилата // *ЖОрХ.* 1969. Т. 5. № 2. С. 254–256.
7. *Тихонова Л.И.* Комплексообразование  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ , и  $\text{Ce}^{3+}$  с поливинилпирролидонполивинилиминодиуксусными кислотами // *Журн. физ. химии.* 1974. Т. 48. № 4. С. 823–827.
8. *Latva M., Takalo H., Mukkala V.-M., Matachescu C., Rodriguez-Ubisd J.C., Kankarea J.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield // *J. Lumin.* 1997. V. 75. № 2. P. 149. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(97\)00113-0](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(97)00113-0)
9. *Utochnikova V.V.* The use of luminescent spectroscopy to obtain information about the composition and the structure of lanthanide coordination compounds // *Coord. Chem Rev.* 2019. V. 398. 113006. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.07.003>
10. *Arnaud N., Georges J.* Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet // *Spectrochim. Acta, Part A.* 2003. V. 59. № 8. P. 1829–1840. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(02\)00414-6](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(02)00414-6)
11. *Ермолаев В.Л., Свешникова Е.Б.* Колюминесценция ионов и молекул в наночастицах комплексов металлов // *Усп. химии.* 2012. Т. 81. № 9. С. 769–789.

**WATER-SOLUBLE LUMINESCENT COMPLEXES  
OF LANTHANIDES BASED ON COPOLYMERS  
OF 2-METHACRYLOYLOXYETHYLENEIMINODIACETIC ACID**

**T. N. Nekrasova<sup>a</sup>, M. V. Solovskij<sup>a</sup>, M. S. Borisenko<sup>a,#</sup>, A. I. Fisher<sup>a,b</sup>,  
and Corresponding Member of the RAS E. Ph. Panarin<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Institute of Macromolecular Compounds of the Russian Academy of Sciences, 199004 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>b</sup> *Saint-Petersburg State Institute of Technology, 190013 St. Petersburg, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: aarghm@hq.macro.ru*

2-methacryloyloxyethyleniminodiacetic acid and its new water-soluble copolymers with *N*-vinylpyrrolidone have been synthesized. Interaction of copolymers in dilute aqueous solutions with lanthanide ions was studied. An increase in the luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  by a factor of 25 in the polymer complex compared to the low-molecular-weight analog was found during the formation of heteroligand complexes with both tenoyltri-fluoroacetone and heterometallic (bimetallic) complexes of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Gd}^{3+}$ .

*Keywords:* lanthanides, luminescence, copolymers, 2-methacryloyloxyethyleniminodiacetic acid, *N*-vinylpyrrolidone, complexation

УДК 669.725

## НАУЧНО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ БЕРИЛЛИЕВЫХ ФОЛЬГ С ПОВЫШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

© 2021 г. Академик РАН А. И. Рудской<sup>1,\*</sup>, В. В. Мишин<sup>1</sup>, И. А. Шишов<sup>1</sup>

Поступило 07.12.2020 г.

После доработки 19.01.2021 г.

Принято к публикации 22.01.2021 г.

В работе изложены основные научные и технологические принципы получения вакуумноплотных тонких бериллиевых фольг с повышенными механическими свойствами для рентгеновской техники. Показана важная роль активации механизма скольжения по призматическим системам для обеспечения высоких значений прочностных и пластических свойств бериллиевых фольг. Представлены разработанные технологи получения и конечные значения механических свойств фольг.

*Ключевые слова:* тонкие бериллиевые фольги, прокатка, EBSD анализ, механические свойства

**DOI:** 10.31857/S2686953521020096

### ВВЕДЕНИЕ

Тонкие бериллиевые фольги толщиной 8–25 мкм (так называемые “бериллиевые окна”) находят широкое применение в детекторах рентгеновского излучения. Эти детекторы являются неотъемлемой частью современного оборудования для химического анализа веществ. Несмотря на значительные усилия, направленные на получение новых альтернативных материалов для изготовления окон, таких как полимерные, алмазные и графеновые пленки, бериллиевая фольга благодаря своим уникальным характеристикам является на сегодняшний день незаменимой в рентгеновской технике.

Аналитические характеристики, ресурс детекторов определяются физико-механическими свойствами, толщиной, а также активной площадью (активным диаметром, или апертурой) входных бериллиевых окон. Чем тоньше окно и чем больше его активная площадь, тем более высоких аналитических характеристик можно достичь. По этой причине производители рентгеновской техники стремятся повысить чувствительность детекторов за счет увеличения активной площади

рентгеновских окон и одновременного снижения их толщины [1].

Для работы детектора внутри его корпуса необходимо обеспечить наличие высокого вакуума. Таким образом, одним из главных критериев качества рентгеновских окон является их вакуумная плотность. Наличие вакуума в корпусе детектора неизбежно вызывает деформацию окна вследствие воздействия внешнего давления. В зависимости от геометрических параметров и физико-механических свойств материала окна деформация может быть как упругой, так и пластической.

Бериллий с момента начала его использования в рентгеновской технике всегда считался хрупким материалом, что значительно ограничивало его использование. Исходя из этого, задача получения нового продукта — тонких бериллиевых фольг с повышенным уровнем прочностных и пластических свойств — на сегодняшний день является весьма актуальной. Наиболее перспективными способами достижения указанных свойств являются разработанные ранее технологии холодной прокатки с промежуточными отжигами [2–4]. Однако холодная пластическая деформация такого хрупкого материала, как бериллий, сопряжена со значительными технологическими трудностями.

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: rector@spbstu.ru

Данная работа посвящена новейшим достижениям в области пластической деформации бериллия и разработке технологий получения сверхтонкой бериллиевой фольги с повышенными эксплуатационными свойствами для рентгеновской техники.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе основное внимание было уделено разработке универсальных технологий, позволяющих использовать в качестве исходных заготовок бериллий различной химической чистоты. Исследования выполнены как на дистиллированных (содержание Be  $\geq 99.82$  мас. %), так и технических сортах (содержание Be  $\geq 99.11$  мас. %) порошкового бериллия, полученных горячим выделением в металлической оболочке [5].

Горячую и теплую прокатку образцов бериллия проводили в металлических контейнерах на двухвалковом стане с диаметром валков 200 мм. Холодную прокатку проводили на двухвалковых лабораторных станах. Вакуумные отжиги, включающие нагрев, последующую выдержку в течение определенного времени  $\tau$  при заданной температуре и охлаждение, проводили при высоком техническом вакууме ( $5 \times 10^{-7}$  мбар). Скорость нагрева и охлаждения составляла 0.3 и 4.5–5°C соответственно.

Для исследования структуры бериллия были использованы сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA3 (Чехия), оснащенный приставкой EBSD анализа (анализ картин дифракции обратно рассеянных электронов, *electron backscattered diffraction*), а также исследовательский комплекс Bruker "D8 DISCOVER" (США) для рентгеноструктурного анализа (XRD). Испытания образцов на статическое растяжение были выполнены при комнатной температуре на сертифицированной испытательной машине Instron 5965 (США) с датчиком измерения усилия 5 кН.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важным технологическим этапом получения тонких бериллиевых фольг является получение бериллиевых подкатов (т.е. фольг толщиной 200–500 мкм) горячей или теплой прокаткой. Данные подкаты должны быть пригодны для дальнейшей холодной прокатки, т.е. обладать оптимальной для холодной деформации структурой и не иметь трещин и других дефектов. Для получения заготовок высокого качества были предложены комплексные методики, позволяющие прогнозировать разрушение бериллия при многопроходной пластической деформации [6]. Подход основан на сочетании исследований реологических и ре-

лаксационных свойств различных сортов бериллия и математического моделирования процессов его пластической деформации. На этой базе были разработаны технологические схемы неразрушающей горячей прокатки бериллия с прогнозируемым структурным состоянием.

На основании результатов системного анализа структуры и текстуры бериллиевых фольг, а также данных механических испытаний, установлено: наряду с широко известными факторами, такими как уровень деформационного упрочнения, химическая чистота материала, размер и морфология распределения включений и др., определяющее влияние на физико-механические свойства бериллиевых фольг оказывает кристаллографическая текстура.

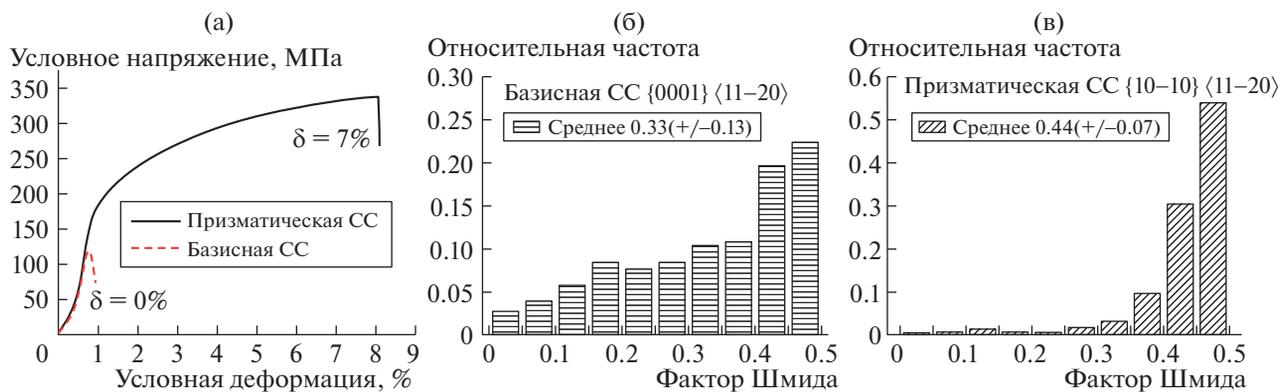
По результатам кристаллографического анализа была разработана концепция формирования повышенного уровня механических свойств бериллиевых фольг, основанная на создании благоприятного текстурного состояния материала, которое обеспечивает определенную активность действующих систем скольжения (СС) при деформации.

На рис. 1а представлены результаты механических испытаний на растяжение и гистограммы значений фактора Шмида при нагружении для базисной и призматической систем скольжения, полученные по данным EBSD анализа образцов бериллиевых фольг после горячей прокатки при 870°C.

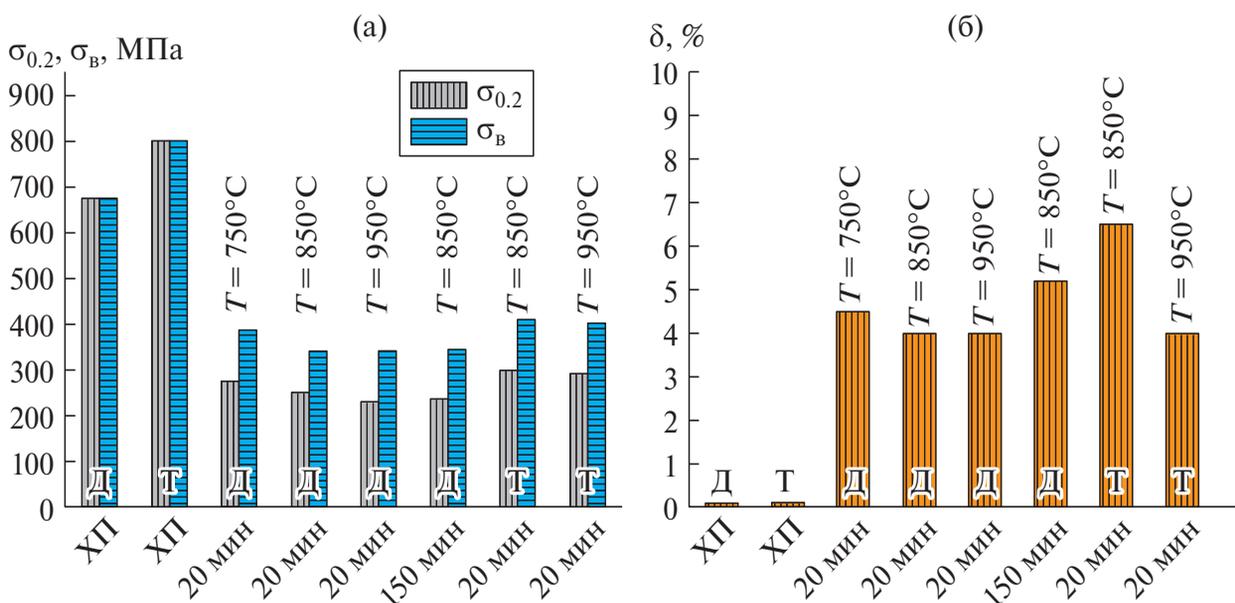
Видно (рис. 1б), что основной причиной хрупкого разрушения бериллия является активность только лишь базисной СС  $\{0001\} \langle 11-20 \rangle$ . Активация призматического скольжения по СС  $\{10-10\} \langle 11-20 \rangle$  приводит к значительному повышению пластичности до  $\delta = 6.5-7\%$  (рис. 1а). Об активности указанных систем свидетельствуют максимальные значения фактора Шмида, находящиеся в диапазоне 0.4–0.5 (рис. 1в).

Активация механизма призматического скольжения в бериллии для всех направлений нагружения в плоскости фольги происходит в случае создания в ней острой текстуры волокна  $\langle 0001 \rangle$  [7]. Можно заключить, что понимание механизмов деформации бериллия и эволюции его кристаллографической текстуры и микроструктуры при холодной прокатке и высоковакуумной термической обработке является ключевой задачей при разработке промышленных технологий получения тонких и сверхтонких фольг.

Выполненный комплекс исследований эволюции текстуры (при помощи методов XRD и EBSD анализа) в сочетании с математическим моделированием с использованием вязкопластической самосогласованной модели (*visco-plastic self-consistent*, VPSC) показал [8], что основным механизмом деформации бериллия при холодной прокат-



**Рис. 1.** Зависимости напряжений от деформаций для горячекатаных бериллиевых фольг в зависимости от преимущественной активности действующих систем скольжения (а) и соответствующие им гистограммы рассчитанных значений фактора Шмида в направлениях нагружения для базисной (б) и призматической (в) систем скольжения.



**Рис. 2.** Значения предела текучести и предела прочности (а), а также относительного сужения (б) для бериллиевых фольг после многостадийной холодной прокатки и финальной деформации  $\epsilon = 0.69$  с последующим высоковакуумным отжигом по различным режимам: Т – технический бериллий; Д – дистиллированный бериллий.

ке является скольжение по базисной СС  $\{0001\} \langle 11-20 \rangle$ . Такое скольжение приводит к переориентации кристаллитов за счет вращения вокруг оси  $c$  кристаллической решетки с одновременным разворотом базисных плоскостей  $\{0001\}$  в плоскость фольги. Накопление деформации при холодной прокатке приводит к увеличению объемной доли кристаллитов, ось  $c$  которых перпендикулярна плоскости прокатки фольги, что способствует формированию необходимой текстуры  $\langle 0001 \rangle$ .

Следует подчеркнуть, что деформация бериллия по базисной СС  $\{0001\} \langle 11-20 \rangle$  без разрушения при холодной прокатке возможна только в случае создания условий в очаге деформации с преобладающими сжимающими гидростатическими напряжениями и отрицательными значениями параметра жесткости напряженного состояния [9].

Важную роль в деформируемости бериллия при холодной прокатке, а также в формировании комплекса механических свойств в конечном продукте играют регламентированные высокова-

кумные отжиги. Их использование позволяет восстановить способность бериллия к пластической деформации по первичным базисным системам легкого скольжения. Кроме этого, управление режимами холодной прокатки, а также параметрами отжига позволяет контролировать протяженность малоугловых и большеугловых границ в конечной структуре тонкой бериллиевой фольги.

На основании исследований влияния текстурного и структурного состояний на процесс деформации бериллия при холодной прокатке были разработаны технологии многостадийной холодной прокатки с промежуточными вакуумными отжигами после каждой стадии деформации. Эти технологии должны обеспечить достижение основной цели – получение тонких и сверхтонких вакуумноплотных бериллиевых фольг с заданной структурой.

На рис. 2 представлены значения механических свойств бериллиевых фольг, полученных при помощи разработанных технологий. Видно, что управление текстурным и структурным состоянием бериллия позволяет обеспечить как повышенный уровень прочностных свойств (рис. 2а), так и оптимальное соотношение прочностных и пластических свойств при использовании бериллия различной химической чистоты (рис. 2а, 2б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны научные основы получения вакуумноплотных бериллиевых фольг толщиной 5–30 мкм, имеющих повышенный уровень физико-механических свойств. Показано, что ключевым механизмом увеличения прочностных и пластических свойств бериллиевых фольг является подключение призматической системы скольжения за счет формирования в бериллии благоприятного структурного состояния.

Предложены эффективные режимы управления текстурным и структурным состоянием бериллия при использовании способов холодной прокатки в сочетании с высоковакуумной термической обработкой.

В настоящее время активно ведутся работы по совершенствованию технологий получения сверхтонких бериллиевых фольг на базе результатов исследований, изложенных в работе.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-79-00014) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках реализации программы Научного центра мирового уровня по направлению “Передовые цифровые технологии” СПбПУ (соглашение от 17.11.2020 № 075-15-2020-934).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mishin V.V., Shishov I.A., Kiselev P.P., Matsinkevich E.V., Rudnev A.V., Bukin K.V.* Investigation of the possibility of improving the X-ray fluorescence spectrometer analytical characteristics due to using the superfine beryllium foils // *Mater. Phys. Mech.* 2018. V. 36. № 1. P. 92–99.  
[https://doi.org/10.18720/MPM.3612018\\_10](https://doi.org/10.18720/MPM.3612018_10)
2. *Grigor'ev A.K., Kolbasnikov N.G., Artem'ev N.B., Andrushchenko A.S.* Mechanical of beryllium deformation and hardening at cold rolling // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Tsvetn. Metall.* 1985. № 5. P. 68–71. (in Russ.)
3. *Kolbasnikov N.G., Artem'ev N.B., Andrushchenko A.S.* Features of plastic strain under rolling of beryllium foil // *Izv. Akad. Nauk SSSR. Met.* 1986. V. 3. P. 107–110 (In Russ.)
4. *Рудской А.И.* Нанотехнологии в металлургии / СПб.: Наука. 2007. 186 с.
5. *Вебстер Д., Лондон Г.Дж., Флойд Д.Р., Лоув Дж.Н.*, ред. Бериллий. Наука и технология / М.: Металлургия, 1984. 624 с. [Пер. изд.: *Beryllium science and technology / Webster D., London G.J., Floyd D.R., Lowe J.N.* (Eds.), Plenum Press, New York, 1979]
6. *Kolbasnikov N.G., Mishin V.V., Naumov A.A., Zabrodin A.V.* Research into structure and rheological and relaxation properties of nanocrystalline beryllium at temperatures of hot rolling and research into stress relaxation kinetics in different sorts of beryllium // *Nanotechnologies Russ.* 2014. V. 9. № 7–8. P. 430–440.  
<https://doi.org/10.1134/S19950780140400907>
7. *Brown D.W., Abeln S.P., Blumenthal W.R., Bourke M.A.M., Mataya M.C., Tomé C.N.* Development of crystallographic texture during high rate deformation of rolled and hot-pressed beryllium // *Metall. Mater. Trans. A.* 2005. V. 36. № 4. P. 929–939.  
<https://doi.org/10.1007/s11661-005-0287-9>
8. *Mishin V.V., Shishov I.A., Stolyarov O.N., Kasatkin I.A., Glukhov P.A.* Effect of cold rolling route on deformation mechanism and texture evolution of thin beryllium foils: Experiment and VPSC simulation // *Mater. Charact.* 2020. V. 164. P. 110350.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110350>
9. *Mishin V.V., Shishov I.A., Paromov V.V.* Strain and friction effect on the stress-strain state in the deformation zone during cold rolling of thin beryllium and aluminum foils // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 822. P. 716–724.  
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.822.716>

## SCIENTIFIC AND TECHNOLOGICAL BASIS OF PRODUCTION THIN BERYLLIUM FOILS WITH IMPROVED EXPLOITABLE PROPERTIES

Academician of the RAS A. I. Rudskoi<sup>a,#</sup>, V. V. Mishin<sup>a</sup>, and I. A. Shishov<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251, St. Petersburg, Russian Federation

<sup>#</sup> E-mail: rector@spbstu.ru

The main scientific and technological principles of obtaining vacuum-tight thin beryllium foils for X-ray equipment were proposed. The importance of prismatic slip activation to enhancement of their mechanical properties (strength and ductility) was emphasized. The developed technologies are briefly described and mechanical properties of obtained thin beryllium foils are presented.

*Keywords:* thin beryllium foils, rolling, EBSD analysis, mechanical properties

УДК 66.012.1

## КОМПЬЮТЕРНАЯ ПОЛУМАРКОВСКАЯ МОДЕЛЬ УПРАВЛЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТЬЮ СЛОЖНОЙ ГАЗОАНАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, В. И. Бобков<sup>3,\*</sup>, О. А. Канищев<sup>4</sup>

Поступило 07.12.2020 г.

После доработки 05.02.2021 г.

Принято к публикации 12.02.2021 г.

Разработаны математическая и компьютерная полумарковские модели управления эксплуатационной надежностью сложных восстанавливаемых газоаналитических систем контроля химических загрязнений, отличающиеся учетом структурно-технической избыточности, особенностью процесса смены состояний элементов системы (безотказность, диагностика и ремонт) для обеспечения экстренного восстановления работоспособности системы на основе организации технического обслуживания с использованием запасных частей. Разработанная полумарковская модель позволяет решать задачи оптимального управления эксплуатационной надежностью широкого класса восстанавливаемых сложных химико-технических систем на основе экстренного восстановления работоспособности в процессе эксплуатации, а именно: оптимизировать состав и объем комплекта запасных частей для замены отказавших элементов.

*Ключевые слова:* восстановление, газоаналитическая система, надежность, оптимизация, полумарковская модель, ремонт, техническое обслуживание, химико-технологическая система

DOI: 10.31857/S2686953521020060

### ВВЕДЕНИЕ

Газоаналитические системы мониторинга (ГАСМ) опасных химических загрязнений окружающей среды – это сложные контрольно-измерительные системы, состоящие из устройств пробоотбора и пробоподготовки, газоаналитических преобразователей и универсальных аналитических приборов, функционирование которых осуществляется с использованием специального программно-информационного обеспечения.

ГАСМ предназначены для измерений одного или нескольких компонентов газовой смеси в технологических потоках химико-технологических

систем (ХТС), оценки эффективности процессов сжигания топлива, для экологического контроля и обеспечения требований высокой надежности и безопасности при эксплуатации ХТС [1, 2].

Общими свойствами ГАСМ как объекта анализа надежности являются их многофункциональность, структурно-техническая сложность и, как следствие, наличие смены большого числа возможных состояний “работа–отказ–диагностика–ремонт” при эксплуатации.

Использование специализированных ГАСМ для контроля концентрации опасных химических веществ и управления безопасной эксплуатацией ХТС [2] требует обеспечения высокой эксплуатационной надежности ГАСМ с применением аппаратных и организационных способов [1, 2, 10, 11].

Важнейшим организационным способом обеспечения надежности ХТС является изменение режимов эксплуатации на основе стратегии технического обслуживания и ремонта (ТОиР) [1], реализация которой практически может осуществляться за счет изменения номенклатуры и объемов комплекта запасных частей, инструмента и принадлежностей (ЗИП) [1, 3, 4]. Разработка научно обоснованной оптимальной стратегии ТОиР, учитывающей структурно-техническую

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

<sup>3</sup> Филиал ФГБОУ ВО Национальный исследовательский университет “МЭИ” в г. Смоленске, 214013 Смоленск, Россия

<sup>4</sup> ФГУП “СПО “Аналитприбор”, 214031 Смоленск, Россия

\*E-mail: vovabobkoff@mail.ru

сложность ГАСМ и наличие смены большого числа возможных состояний “работа–отказ–диагностика–ремонт”, которые могут формально отображаться моделями марковских цепей, исключает чрезмерные (избыточные) объемы ЗИП и, соответственно, снижает капитальные затраты и затраты на техническое обслуживание ХТС [5].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Методика разработки математической полумарковской модели процесса управления эксплуатационной надежностью.** Предложена методика разработки полумарковской модели (ПММ) процесса управления эксплуатационной надежностью сложной ГАСМ, которая состоит из следующих этапов.

Этап 1. Анализ ГАСМ как объектов исследования надежности:

шаг 1.1 – общий анализ функционирования ГАСМ как объекта исследования надежности;

шаг 1.2 – разработка и анализ блок-схемы надежности ГАСМ;

шаг 1.3 – разработка и анализ модели смены состояний ГАСМ в виде диаграммы смены состояний (ДСС).

Этап 2. Разработка математической ПММ процесса управления эксплуатационной надежностью ГАСМ:

шаг 2.1 – определение показателей условных вероятностей множества переходов ГАСМ из одного состояния в другое;

шаг 2.2 – определение вероятности пребывания системы в работоспособных состояниях.

Рассмотрим сущность основных шагов и операций на каждом этапе предложенной методики. На шаге 1.1 проводят общий анализ особенностей функционирования системы как объекта исследования надежности, на котором обосновывается выбор комплексного показателя надежности конкретной системы в виде коэффициента готовности [1, 3].

На шаге 1.2 проводят построение и анализ структурной блок-схемы ГАСМ [1, 3]. На структурной блок-схеме система должна быть представлена в виде совокупности независимых в смысле отказов, однородных подсистем. Элементы выделенных подсистем должны быть восстанавливаемыми; работоспособность этих подсистем должна восстанавливаться только в результате замены отказавших элементов исправными из состава ЗИП.

На шаге 1.3 проводится анализ процесса смены состояний, отображаемого графом смены состояний. Выделяются работоспособные состояния, состояния отказа и восстановления.

На этапе 2 необходимо учитывать следующие требования теории надежности восстанавливаемых технических систем [1, 3, 6]:

– переходы из одного состояния в другое происходят скачкообразно случайным образом;

– процесс переходов является однородным по времени;

– переходы из одного состояния в другое и продолжительность пребывания в каждом состоянии описываются независимыми произвольными распределениями вероятностей.

На шаге 2.1 оцениваются временные показатели модели смены состояний, такие как время восстановления, периодичность и продолжительность контроля технического состояния (КТС) и время экстренной доставки запасного элемента, для чего удобно представить процесс смены состояний в виде графа [1].

На шаге 2.2 выводится аналитическое выражение для коэффициента готовности системы в целом с использованием математического аппарата полумарковских процессов [3, 6]. В рассматриваемой задаче процесс смены состояний является двумерным полумарковским процессом [3].

Выражение для стационарных вероятностей полумарковского процесса можно записать [7, 12]:

$$\pi_i = \frac{P_i m_i}{\sum_{j=1}^n P_j m_j}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

где  $P_i$  – стационарные вероятности пребывания процесса в соответствующем состоянии с учетом нормировки,  $m_i$  – среднее время пребывания процесса в  $i$ -м состоянии.

Выражение для среднего времени пребывания процесса в  $i$ -м состоянии с учетом условных стационарных вероятностей  $w_{ij}$  перехода из  $i$ -го состояния в  $j$ -е и значений  $F_{ij}(t)$  – условных функций распределения времени пребывания системы в  $i$ -м состоянии, при условии следующего перехода в  $j$ -е состояние, – можно записать [8]:

$$m_i = \int_0^{\infty} \left( 1 - \sum_{j=1}^n F_{ij}(t) w_{ij} \right) dt, \quad (2)$$

где  $n$  – число состояний.

Можно показать, что аналитическое выражение для коэффициента готовности  $K_r$  восстанавливаемой системы имеет вид [6, 7]:

$$K_r = \frac{\sum_{i=1}^k P_i m_i}{\sum_{i=1}^n P_i m_i}, \quad (3)$$

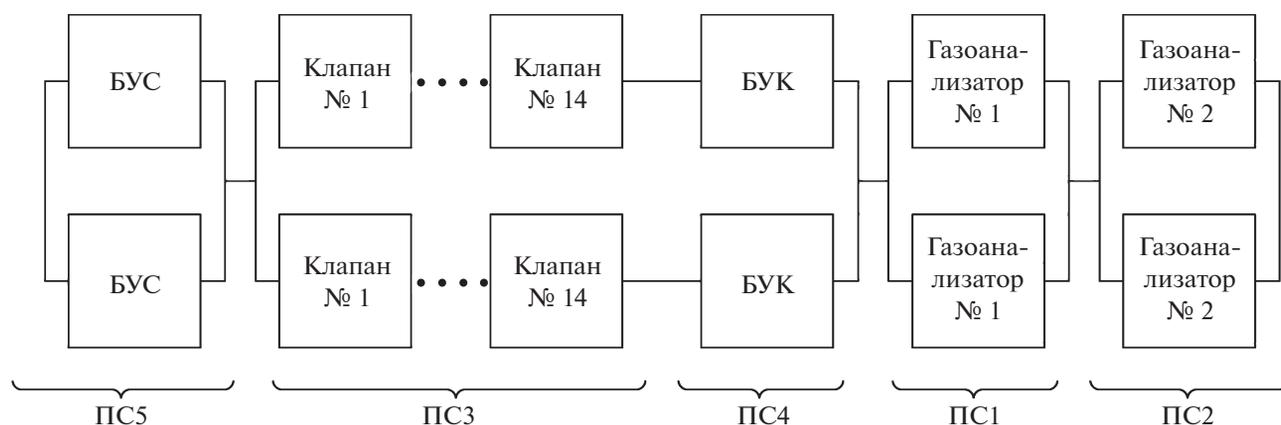


Рис. 1. Блок-схема надежности ГАСМ. БУС – блок управления и связи, БУК – блок управления клапанами.

где  $P_i$  – стационарные вероятности пребывания процесса в соответствующем состоянии с учетом нормировки [7].

Для получения аналитического выражения для коэффициента готовности  $K_r$  на этапе 2 для определения условных стационарных вероятностей  $w_{ij}$  и условных функций распределения времени пребывания системы в  $i$ -м состоянии  $F_{ij}(t)$  анализ физической сущности процесса эксплуатации ГАСМ, используя теорию надежности, удобно проводить, представив смену состояний в виде графа.

Сложность многоэтапной процедуры расчета коэффициента готовности  $K_r$  по формулам (1)–(3) преодолевается в результате разработки компьютерной ПММ по предложенному авторами алгоритму.

**Разработка математической полумарковской модели процесса управления эксплуатационной надежностью ГАСМ.** По результатам анализа особенностей функционирования ГАСМ как объекта исследования надежности, используя общепринятую классификацию в теории надежности [1, 3], ГАСМ можно отнести к объектам конкретного назначения многократного циклического применения, восстанавливаемым, обслуживаемым, стареющим и изнашиваемым одновременно, ремонтируемым обезличенным способом [3]. Для таких объектов устанавливаются один или несколько показателей надежности: коэффициент оперативной готовности  $K_{ог}$ , коэффициент готовности  $K_r$ , среднее время восстановления  $t_B$  [1, 3].

Для ГАСМ принято использовать только один важнейший комплексный показатель – коэффициент готовности  $K_r$ . При рассмотрении ГАСМ как восстанавливаемого объекта по свойству надежности используют частные показатели безот-

казности и ремонтпригодности, которые влияют на коэффициент готовности ГАСМ.

Результатом анализа структуры и особенностей функционирования ГАСМ как объекта исследования надежности является разработанная блок-схема надежности ГАСМ (рис. 1), на которой выделены пять основных подсистем (ПС) ГАСМ. Каждая ПС состоит из двух групп идентичных элементов. Основной режим работы ГАСМ – циклический; элементы ПС, являющиеся основными в одном цикле, в следующем становятся резервными. ПС являются независимыми в смысле отказов. Отказ ПС устраняется заменой элементов из состава ЗИП или в результате экстренной поставки. Элементы ПС являются невосстанавливаемыми. Временем переключения на резервный элемент после отказа основного пренебрегаем.

На шаге 1.3 проводятся разработка и анализ ДСС, характеризующей надежность ГАСМ. Диаграмма смены состояний ГАСМ приведена на рис. 2.

Состояния (С) ГАСМ, указанные на ДСС: С1 – исправное состояние (основной и резервный элемент (РЭ) исправны), С2 – неработоспособное состояние (основной и РЭ отказали), С3 – КТС исправной ГАСМ, С4 – неисправное состояние (отказ основного элемента, РЭ исправен), С5 – КТС неисправной ГАСМ (выявление отказа основного и исправного состояния РЭ), С6 – экстренное восстановление работоспособности ГАСМ за счет экстренной доставки запасного элемента (ЗИП отказал), С7 – КТС неработоспособной ГАСМ (выявление отказа основного и РЭ), С8 – работоспособное состояние ГАСМ (отказ основного, РЭ исправен), С9 – восстановление ГАСМ до исправного состояния путем замены элемента из ЗИП, С10 – неполное восстановление неработоспособного ГАСМ путем замены элемента из ЗИП. Таким образом, работоспособ-

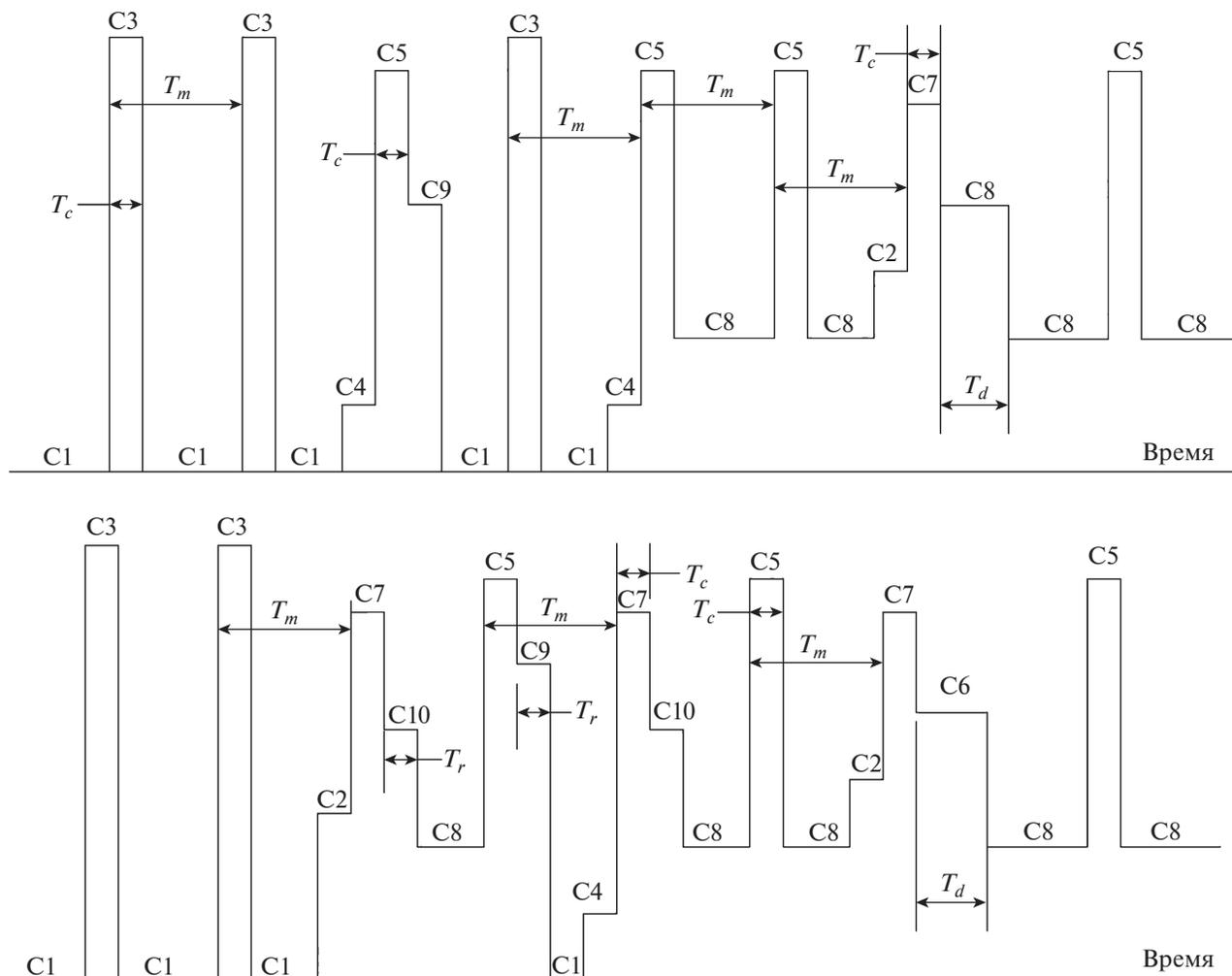


Рис. 2. Диаграмма смены состояний ГАСМ.

ными состояниями являются состояния С1, С3, С4, С5 и С8, остальные состояния – неработоспособные.

Временными параметрами ДСС являются продолжительность  $T_c$  и периодичность  $T_m$  КТС, значения которых определяются циклическостью работы ГАСМ, длительность восстановления  $T_r$  и продолжительность экстренной доставки  $T_d$ , являющиеся случайными величинами; до получения результатов эксплуатации они могут быть предварительно заданы своими максимальными значениями.

На основе ДСС (см. рис. 2) для определения условных стационарных вероятностей  $w_{ij}$  необходимо построить граф смены состояний, характеризующий процесс эксплуатации ГАСМ, представленный на рис. 3.

Вершины графа отображают возможные состояния ГАСМ, которые характеризуются вероятностью нахождения системы ( $\pi_i$ ) в  $i$ -м состоя-

нии (см. рис. 2). Дуги отображают возможные направления переходов системы из одного состояния в другое, которым соответствуют некоторые условные стационарные вероятности перехода из  $i$ -го состояния в  $j$ -е ( $w_{ij}$ ).

Условные стационарные вероятности  $w_{ij}$  получим из анализа физической сущности процесса эксплуатации, используя значения вероятности отказа элемента  $R$  и вероятности отказа ЗИП  $P$ . Например, условная вероятность перехода из исправного состояния в состояние КТС при исправном основном и РЭ  $P_{13} = (1 - R)^2$ , после чего система возвращается в исправное состояние ( $P_{31} = 1$ ). Условная вероятность  $P_{14}$  того, что за время  $T_{06}$  отказал один из элементов (основной или РЭ), составляет  $2R(1 - R)$ . В этом случае при КТС выявляется отказ с последующей заменой элемента на взятый из ЗИП, если ЗИП исправен ( $P_{59} = 1 - P$ ), если ЗИП отказал, система возвра-

щается в состояние функционирования без РЭ ( $P_{58} = P$ ). Условная вероятность  $P_{12}$  того, что за время  $T_{06}$  отказали оба элемента, составляет  $R^2$ . В этом случае при КТС выявляется отказ и, если с вероятностью  $2(1 - P)$  ЗИП не отказал ( $P_{710} = 1 - P$ ), проводится замена элемента на исправный из ЗИП. Если ЗИП отказал ( $P_{76} = P$ ), то оформляется заявка на экстренную поставку исправного элемента для замены неисправного ( $P_{68} = 1$ ).

Для определения вероятности отказа ЗИП  $P$ , процесс расходования запасных частей рассматривается как марковский процесс “гибели–размножения” [1, 3, 6]. При этом можно показать, что вероятность отказа ЗИП  $P$  определяется по формуле:

$$P = \left[ 1 + T_d^{-1} \sum_{i=0}^n (T_r)^{-i} \left( \prod_{j=0}^i (k)^{j+1} \right)^{-1} \right]^{-1}, \quad (4)$$

где  $n, k$  – количество элементов конкретного типа в ЗИП и образующих основной и РЭ в составе ОИ;  $\lambda$  – интенсивность отказа элемента конкретного типа.

Среднее время пребывания процесса в соответствующем состоянии  $m_i$ , вычисленное по формулам (2), (5) и (6) с применением символьных вычислений в программе Mathcad, имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} m_1 &= (3e^{-2\lambda T_m} - 8e^{-\lambda T_m} + 5)(2\lambda)^{-1}; & m_2 = m_4 = T_m \\ m_3 = m_5 = m_7 &= T_c; & m_6 = T_r + T_d; \\ m_8 &= (1 - e^{-\lambda T_m})^{-1} \\ m_9 = m_{10} &= T_r \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Стационарная вероятность  $P_i$  пребывания процесса в соответствующем состоянии, определенная с применением символьных вычислений в программе Mathcad, имеет вид:

$$\left. \begin{aligned} P_1 &= (1 + PR - R - P)Q^{-1} \\ P_2 = P_7 &= R^2(P - R + 1)Q^{-1} \\ P_3 &= (P - 1)(3R^2 - 3R - R^3 + 1)Q^{-1} \\ P_4 &= 2R(P - 1)(1 - R)^2 Q^{-1} \\ P_5 &= R(R^2 - 3R + 2)Q^{-1} \\ P_6 &= PP_2 \\ P_8 &= (R^3 - 2PR^2 + 2P)Q^{-1} \\ P_9 &= R(P - 1)(2 + R^2 - 3R)Q^{-1} \\ P_{10} &= R^2(P^2(1 - R) + PR - 1)Q^{-1} \\ Q &= 2R + P(1 - R)(5R^2 - 2) - 3R^2 + 3P^3 + 2 \end{aligned} \right\}, \quad (6)$$

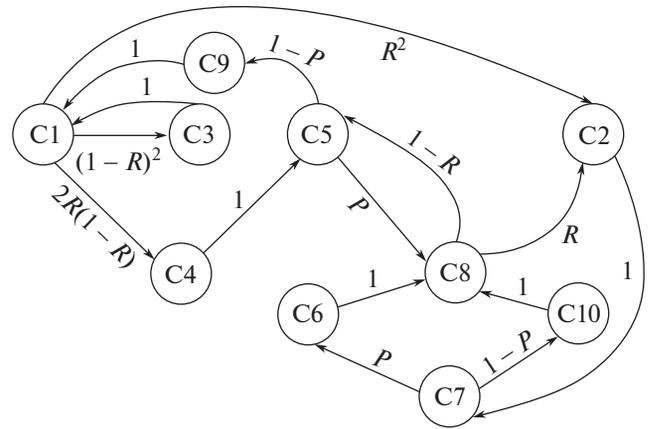


Рис. 3. Граф смены состояний ГАСМ ( $R$  – вероятность отказа элемента,  $P$  – вероятность отказа ЗИП).

где  $Q$  – знаменатель выражений для стационарных вероятностей  $P_i$ .

Работоспособные состояния ГАСМ (см. рис. 1) – состояния C1, C3, C4, C5 и C8, поэтому коэффициент готовности ГАСМ можно определить из уравнения (3):

$$K_r = (P_1 m_1 + P_3 m_3 + P_4 m_4 + P_5 m_5 + P_8 m_8) \left( \sum_{j=1}^{10} P_j m_j \right)^{-1}, \quad (7)$$

где  $P_j$  определяются выражениями (6), а  $m_j$  – выражениями (5).

Выражение (7) представляет собой разработанную ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ, учитывающую влияние основных временных параметров процесса эксплуатации, уровень безотказности, ремонтпригодности и обеспеченности ЗИП, а также структуру ГАСМ.

**Алгоритм разработки и применения компьютерной полумарковской модели управления эксплуатационной надежностью сложной газоаналитической системы.** На основании математической ПММ (7) был разработан алгоритм применения компьютерной ПММ управления эксплуатационной надежностью сложной ГАСМ, позволяющий определить оптимальную стратегию ТОиР за счет изменения номенклатуры и объемов ЗИП.

Алгоритм разработки и применения компьютерной ПММ состоит из 5 этапов (см. рис. 4):

Этап 1. Подготовка исходных данных для компьютерного моделирования:

- составление блок-схемы элементов ГАСМ как объектов надежности;

- проведение испытаний на надежность составных частей элементов ГАСМ, обработка экспериментальной информации с целью определения интенсивности отказов составных частей;

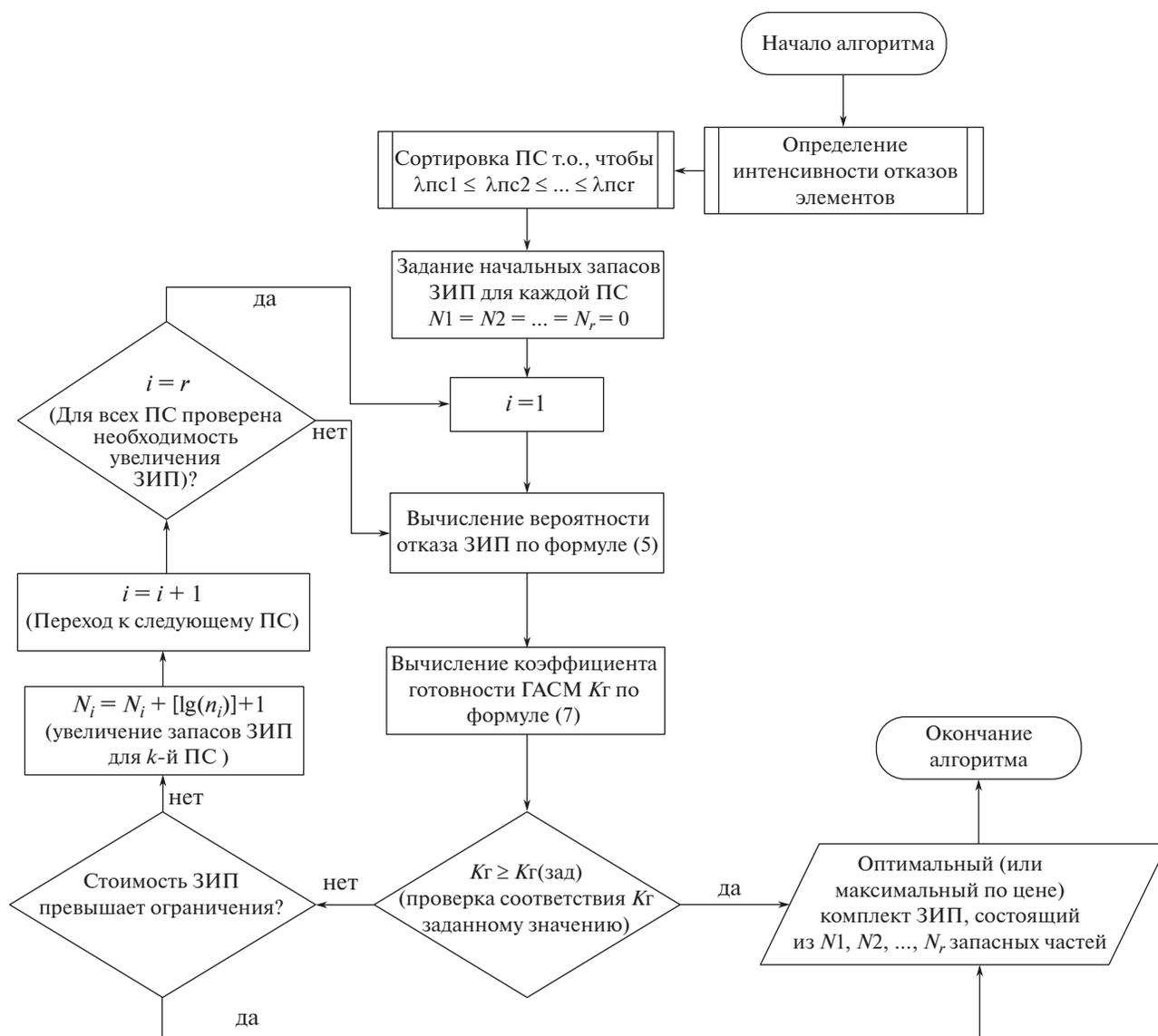


Рис. 4. Блок-схема алгоритма разработки и применения компьютерной ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ.

– определение вероятности  $R$  безотказной работы элементов расчетно-экспериментальным методом;

– определение интенсивности отказов элементов ГАСМ в результате аппроксимации вероятности  $R$  безотказной работы элементов показательной функцией;

– сортировка подсистем ГАСМ в порядке возрастания надежности элементов.

Этап 2. Задается начальное количество запасных частей в ЗИП. Начальное количество удобно принять нулевым, если иное не оговаривается в техническом задании.

Этап 3. Расчет вероятности отказа ЗИП по формуле (5).

Этап 4. Расчет коэффициента готовности ГАСМ  $K_r$  по формуле (7).

Этап 5. При превышении  $K_r$  требуемого значения количество запасных частей в ЗИП считается оптимальным. В противном случае сравнивается стоимость ЗИП с заданными ограничениями и при их превышении дальнейшие вычисления ЗИП прекращаются. Если не превышены стоимостные ограничения, увеличивается количество запасных частей и повторяются вычисления по этапам 2–4.

Последовательность вычислений на этапах 2–4 проводится с применением программы “Программа вычисления показателей эксплуатационной надежности газоаналитических систем мони-

**Таблица 1.** Результаты применения компьютерной модели управления эксплуатационной надежностью ГАСМ

Параметр	ПС1	ПС2	ПС3	ПС4	ПС5	ГАСМ
	АМД-01	АМД-02	клапан	БУК	БУС	
$\lambda_i, \text{ч}^{-1}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$4.2 \times 10^{-8}$	$4.9 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^{-7}$	
$k_i, \text{шт.}$	1	1	14	1	1	
$\lambda_i k_i, \text{ч}^{-1}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-5}$	$5.9 \times 10^{-7}$	$4.9 \times 10^{-7}$	$3.5 \times 10^{-7}$	
ЗИП (начальный)						
$n_i, \text{шт.}$	0	0	0	0	0	–
$P$	0.011	0.011	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	–
$K_r$	–	–	–	–	–	0.900
ЗИП на 3-м шаге работы алгоритма (оптимальный ЗИП)						
$n_i, \text{шт.}$	1	1	2	0	0	–
$P$	$5.4 \times 10^{-7}$	$5.4 \times 10^{-7}$	$2.1 \times 10^{-5}$	$2.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-4}$	–
$K_r$	–	–	–	–	–	0.9996

Примечание:  $n_i$  – количество элементов в ЗИП;  $k_i$  – количество элементов, входящих в основную (резервную) группу ПС.

торинга окружающей среды” [9], реализованной в среде Matlab.

**Результаты вычислительных экспериментов на компьютерной полумарковской модели управления эксплуатационной надежностью сложной газоаналитической системы.** Вычислительные эксперименты на разработанной компьютерной ПММ (см. рис. 4) позволяют определить оптимальную стратегию ТОиР за счет изменения номенклатуры и объемов ЗИП. Исходными данными для алгоритма разработки и применения компьютерной ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ (см. рис. 4) являются интенсивности отказов элементов, определенные расчетно-экспериментальным методом, а также временные параметры диаграммы смены состояний: продолжительность  $T_c$  и периодичность  $T_m$  КТС, длительность восстановления  $T_r$  и продолжительность экстренной доставки  $T_d$ .

Результаты определения оптимальной стратегии ТОиР за счет изменения номенклатуры и объемов ЗИП, полученные в результате применения компьютерной модели управления эксплуатационной надежностью ГАСМ, приведены в табл. 1.

Разработанная компьютерная ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ позволяет определить требуемые экономически оптимальный состав и объем комплекта запасных частей для замены отказавших элементов. Разработанная компьютерная модель управления позволяет при незначительном снижении коэффициента готовности оптимизировать состав ЗИП, существенно уменьшив его стоимость.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика построения математической ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ, отличающаяся от рассмотренных моделей [11, 12] тем, что позволяет определить коэффициент готовности системы с учетом структурной избыточности и различных типов восстановления за счет использования ЗИП и за счет экстренной доставки.

Предложен алгоритм разработки и применения компьютерной ПММ управления эксплуатационной надежностью ГАСМ, отличающийся от [13, 14] тем, что не требует применения апостериорных показателей старения элементов и/или вероятностных показателей обнаружения отказов, и который позволяет определять требуемые экономически оптимальный состав и объем комплекта запасных частей на раннем этапе эксплуатации ГАСМ.

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-24094 МК) и по государственному заданию (проект № FSWF-2020-0019).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guuhn G., Fiehtner G., Mohr J., Kafarov V.V., Meshalkin V.P. Eine Method zum Entwurf einer Spezialen Mehrprodukthanlage / Wissenschaftliche Zeitschrift TH Leuna-Merseburg, 1987. P. 511.
2. Gruhn G., Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Neumann W. Zuverlaessigkeit von Chemieanlagen / VEB, Deutscher Verlag fur Grundstoffindustrie. Leipzig, 1979. P. 256.

3. Надежность технических систем: Справочник. Под ред. Ушакова И.А. / М.: Радио и связь, 1985. 608 с.
4. Берман А.Ф., Николайчук О.А., Павлов А.И., Юрин А.Ю. // Прикладная информатика. 2016. Т. 11. № 5 (65). С. 63–75.
5. Teixeira C., Lopes I., Figueiredo M. // Procedia Manufacturing. 2017. V. 11. P. 1560–1567. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.295>
6. Limnios G., Oprisan N. Semi-Markov Processes and Reliability / Birkhäuser Boston, 2001. P. 222. <https://doi.org/10.1007/978-1-4612-0161-8>
7. Grabski F. Semi-Markov processes: Applications in system reliability and maintenance / Elsevier Inc., 2015. 270 p. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-14260-2>
8. Мищенко В.И. Проблематика эксплуатации сложных технических систем / Спб.: Изд-во “Политехника-сервис”, 2016. 172 с.
9. Мешалкин В.П., Канищев О.А., Бобков В.И. Программа вычисления показателей эксплуатационной надежности газоаналитических систем мониторинга окружающей среды. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 2020661507 от 24.09.2020 г.
10. Nguyen D., Bagajewicz M. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 4329–4339. <https://doi.org/10.1021/ie901433b>
11. Hashe V.T., Mamatlepa M.T. Application of Reliability Engineering in a Chemical Plant to Improve Productivity / The 10th International Conference on Engineering, Project, and Production Management. Lecture Notes in Mechanical Engineering. Springer, Singapore. 2020. P. 547–557. <http://hdl.handle.net/10210/437157> (ссылка активна на 17.02.2021)
12. Gnair V., Manoharan M. // Reliability: Theory & Applications. 2018. V. 13. № 3(50). P. 82–88. <https://doi.org/10.24411/1932-2321-2018-13005>
13. Karabağ O., Eruguz A.S., Basten R. // Reliability Engineering & System Safety. 2020. V. 200. 106955. <https://doi.org/10.1016/j.res.2020.106955>
14. Wu T., Yang L., Ma X., Zhao Y., Zhang Z. // Reliability Engineering & System Safety. 2020. V. 197. P. 106820. <https://doi.org/10.1016/j.res.2020.106820>

## COMPUTER SEMI-MARKOV MODEL OF MANAGING OPERATIONAL RELIABILITY FOR A COMPLEX GAS ANALYTICAL SYSTEM CONTROLLING CHEMICAL CONTAMINATION

Academician of the RAS V. P. Meshalkin<sup>a,b</sup>, V. I. Bobkov<sup>c,#</sup>, and O. A. Kanishchev<sup>d</sup>

<sup>a</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Science, 119071 Moscow, Russian Federation

<sup>c</sup> Department of Higher Mathematics, Branch of the National Research University Moscow Power Engineering Institute in Smolensk, 214013 Smolensk, Russian Federation

<sup>d</sup> Department of design, SPA “Analitpribor”, 214031 Smolensk, Russian Federation

<sup>#</sup>E-mail: vovabobkoff@mail.ru

It has been developed mathematical and computer semi-Markov models of managing operational reliability for complex recoverable gas analytical systems controlling chemical contamination, which differ by taking into account the structural redundancy, the sequence of changing the process states (reliability, diagnostics and recovery) to ensure the emergency recovery and optimal quantity of spare parts. The developed semi-Markov model intended to solve the problems of optimal control of the operational reliability of a wide class of complex recoverable chemical-technological systems based on emergency recovery, namely optimize the composition and volume of a set of spare parts for replacing failed elements.

**Keywords:** recovery, gas analytical system, reliability, optimization, semi-Markov model, repair, maintenance, chemical-technological system

УДК 544.6.018

## ЭЛЕКТРОФЛОТАЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ СМЕСИ ГИДРОКСИДОВ Cu, Ni, Zn ИЗ ВОДНО-АММИАЧНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРОВ

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин<sup>1,2</sup>, В. А. Колесников<sup>1,\*</sup>, А. В. Перфильева<sup>1</sup>, Аунг Пьяе<sup>1</sup>, А. В. Колесников<sup>1</sup>

Поступило 19.12.2020 г.

После доработки 12.02.2021 г.

Принято к публикации 03.03.2021 г.

Исследован процесс электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов меди, цинка и никеля из водно-аммиачных щелочных растворов. Показано, что анионный ПАВ – мыла талловых масел из древесины хвойных пород – оказывает положительное влияние на эффективность процесса электрофлотационного извлечения смеси гидроксидов: сокращение времени процесса в 4–5 раз, расширение области рН и формирование более устойчивого пенного продукта. Предложена схема формирования заряда поверхности, адсорбции ПАВ и лиганда на дисперсной фазе гидроксидов металлов и их влияния на электрофлотационный процесс.

*Ключевые слова:* электрофлотация, смесь гидроксидов (медь, никель, цинк), водно-аммиачные растворы, анионные ПАВ, катионные ПАВ, заряд и размер частиц

**DOI:** 10.31857/S2686953521020072

### ВВЕДЕНИЕ

В современном гальванохимическом производстве для получения металлических покрытий требуемого качества и заданных характеристик широко применяются комплексные электролиты, в состав которых входят различные лиганды: аммиак, цианид, тартрат-ион, амины и др., – в первую очередь в процессах меднения, цинкования и никелирования, и получения сплавов Zn–Ni, Cu–Ni, Cu–Zn [1, 2]. В сточных водах, содержащих металлы-комплексобразователи  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  и различные неорганические лиганды, гидроксидные осадки при рН 8–10, особенно при высоких концентрациях лиганда, не формируются, что снижает эффективность различных способов извлечения дисперсной фазы [3, 4].

Известны различные способы отделения дисперсной фазы – осаждение, фильтрация, флотация и электрофлотация [5–7]. В последние годы в России [8–10] и за рубежом [11–24] широкое распространение для очистки сточных вод сложного состава, в первую очередь для извлечения взвешенных веществ и гидрофильных осадков частиц

малого размера (10–50 мкм), получил метод электрофлотации.

Используя константы устойчивости комплексов металл–лиганд (Me–L) для различных металлов и лигандов, можно определить области формирования осадков, их концентрацию и условия выделения из сточных вод. При этом в присутствии лигандов образующиеся осадки, как правило, мелкодисперсны, размер частиц при низких концентрациях (менее 100 мг л<sup>-1</sup>) не превышает 10 мкм.

Проведенные исследования процесса электрофлотационного (ЭФ) извлечения ионов цветных металлов из сульфатно-хлоридных щелочных растворов показали, что эффективность процесса снижается в присутствии аммиака. Возможность формирования осадков гидроксидов металлов, гидроксокомплексов, а также аммиачных комплексов Cu, Zn и Ni связано с определением условий для эффективной очистки сточной воды [7]. Ионы никеля в растворе аммиака в области рН 9–10 образуют более слабые комплексы, чем ионы меди и цинка, которые при увеличении значения рН разрушаются, и ионы никеля переходят в гидроксокомплексы или формируют осадки гидроксида.

Целью данной работы было исследование процесса электрофлотационного извлечения смеси ионов меди, никеля и цинка в виде гидроксидных осадков из водно-аммиачных щелочных растворов в условиях комплексообразования. Были поставлены следующие задачи:

<sup>1</sup> Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт общей и неорганической химии Российской академии наук имени Н.С. Курнакова, 119071 Москва, Россия

\*E-mail: artkoles@list.ru

– исследовать влияние ПАВ различной природы на ЭФ извлечение дисперсной фазы осадков гидроксидов Cu, Zn и Ni;

– установить зависимость степени извлечения смеси гидроксидов Cu, Zn и Ni в водных растворах нейтрального электролита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и в присутствии лиганда  $\text{NH}_3$  от pH раствора, размера частиц и электрокинетического потенциала ( $\xi$ -потенциал) дисперсной фазы.

### МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования электрофлотационных процессов проводили по методикам [7–10].

Эффективность электрофлотационного процесса оценивали по значению степени извлечения  $\alpha$  (%):

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_{\text{ост}}}{C_{\text{исх}}} \times 100\%, \quad (1)$$

где  $C_{\text{исх}}$ ,  $C_{\text{ост}}$  – исходная и конечная концентрации ионов металлов в водной среде ( $\text{мг л}^{-1}$ ) соответственно, которые определяли атомно-адсорбционным методом на приборе КВАНТ-АФА (Россия) по стандартной методике; погрешность измерений  $\pm 1.0\%$ .

Физико-химические характеристики частиц дисперсной фазы исследовали при помощи лазерного анализатора частиц Analysette NanoТес/МикроТес/ХТ (Германия) и лазерного анализатора характеристик частиц субмикронного и нано-диапазона Malvern Zetasizer Nano (Великобритания); погрешность измерений  $\pm 0.5\%$ .

Объектами исследования были водные растворы смеси ионов меди, цинка и никеля состава:

– система А (с нейтральным электролитом):  $\text{H}_2\text{O} - \Sigma\text{Me}(\text{OH})_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4$ , где  $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,

– система Б (с лигандом):  $\text{H}_2\text{O} - \Sigma\text{Me}(\text{OH})_2 - \text{NH}_3$ , где  $\text{Me} = \text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ .

Система А:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ г л}^{-1}$ .

Система Б:  $c(\text{Cu}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{Zn}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{Ni}^{2+}) = 30 \text{ мг л}^{-1}$ ,  $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 500 \text{ мг л}^{-1}$ .

Условия проведения электрофлотационного процесса: время извлечения  $\tau = 20$  мин, плотность тока  $J_v = 0.4 \text{ А л}^{-1}$ .

В работе использовали промышленные ПАВ, широко применяемые при флотации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Анионный ПАВ – мыла талловых масел древесины хвойных пород (МТМх) и катионный ПАВ – ацетат первичных аминов (ФЛОН-1).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что в процессе напорной флотации эффективно извлекается гидрофобный осадок, а при электрофлотации извлекается дисперсная фаза с гидрофобно-гидрофильными свойствами, например, гидроксиды металлов [6, 7].

Однако, при избытке лиганда, например, аммиака, образуются устойчивые растворимые комплексы металлов, формирующие коллоидно-устойчивые системы с размером частиц менее 1 мкм. Для извлечения таких объектов флотационные методы не подходят, так как флотокомплекс дисперсная фаза–пузырьки  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$  не формируется.

Согласно [25] прочность аммиачных комплексов снижается в ряду:  $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Для гидроксокомплексов наиболее прочные комплексы характерны для ионов  $\text{Zn}^{2+}$ , в этом случае прочность изменяется в ряду  $\text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ . Мы установили, что формирование наиболее труднорастворимых осадков для  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  начинается при pH 8–8.5, для  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  при pH 9–9.5 и для  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  при pH 10–10.5. В водной среде растворимость гидроксида никеля выше, чем гидроксида меди. Таким образом, при наличии в исходном растворе смеси ионов металлов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  в зависимости от значения pH образуются осадки разного состава, часть ионов металлов остается в растворе, и, возможно, образуются растворимые комплексы. В водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при pH 8 после фильтрования было определено, что дисперсная фаза содержала 98%  $\text{Cu}^{2+}$ , 63%  $\text{Zn}^{2+}$ , 39%  $\text{Ni}^{2+}$  от исходного количества каждого из металлов; при pH 9 содержание металлов в дисперсной фазе увеличилось:  $\text{Cu}^{2+} - 99\%$ ,  $\text{Zn}^{2+} - 98\%$ ,  $\text{Ni}^{2+} - 93\%$  (табл. 1). В щелочных растворах при pH 10 процентное содержание каждого металла в осадке достигало 99% от исходного, а концентрация свободных ионов, определяемая произведением растворимости, находилась на уровне 0.1–1.0  $\text{мг л}^{-1}$ . При pH 11 процентное содержание Zn в дисперсной фазе снизилось до 96%, что связано с повышением растворимости  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и формированием ионов  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .

В отличие от водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в водно-аммиачных растворах количество дисперсной фазы гидроксидов Cu, Zn, Ni, как и ожидалось, понижено (табл. 1). Содержание меди в дисперсной фазе при pH 8 составило 86%, цинка – 48%, никеля – 39% от исходного содержания каждого металла. Остальная часть металлов оставалась в растворе в виде ионов и аммиачных комплексов:  $([\text{Cu}(\text{NH}_3)_n]^{2+} + \text{Cu}^{2+})$ ,  $([\text{Zn}(\text{NH}_3)_n]^{2+} + \text{Zn}^{2+})$ ,  $([\text{Ni}(\text{NH}_3)_n]^{2+} + \text{Ni}^{2+})$ . При pH 10–11 присутствие аммиака в растворе практически не влияло – 98–99% каждого из металлов находилось в дисперсной фазе.

Возможны случаи, когда метод электрофлотации не эффективен (т.е. степень извлечения достаточно низкая или равна нулю), несмотря на наличие в системе дисперсной фазы, которую можно отделить обычным фильтрованием.

Экспериментальные данные ЭФ процесса извлечения смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni из щелочного аммиачного раствора (система Б) в сравнении с водным раствором сульфата натрия (система А) представлены в табл. 1. Для определения максимально возможной степени извлечения дисперсной фазы после электрофлотации дополнительно проведена фильтрация (Ф) растворов.

В сульфатном растворе при pH 8–9 электрофлотационное извлечение протекает неэффективно. Установлено, что степень извлечения сравнительно невысокая: после процесса ЭФ в системе остается еще до 8% дисперсной фазы, которая была отделена фильтрованием. При pH 10 степень извлечения достигает максимальных значений 98–99%. При pH 11 эффективность ЭФ процесса снижается ( $\alpha_{\text{эф}} = 78\text{--}85\%$ ), дополнительное фильтрование повышает степень извлечения  $\alpha_{\text{max}}$  до 96–99%. При этом степень извлечения цинка ниже, чем меди и никеля, что связано с большей растворимостью  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  и формированием ионов  $\text{ZnO}_2^{2-}$ .

В отличие от сульфатных растворов в аммиачном растворе высокие значения  $\alpha_{\text{эф}}$  наблюдаются только при pH 11, достигая 97–99%.

Ранее было установлено, что ПАВ различной природы положительно влияют на ЭФ процесс извлечения гидроксидов металлов [7]. В водно-аммиачном растворе при pH 8–9 значение степени извлечения не превышало 85%. При добавлении в раствор анионного ПАВ МТМх степень извлечения существенно возрастала. Рост степени извлечения наблюдался во всем исследованном диапазоне pH 8–11, величины  $\alpha_{\text{эф}}$  достигали 97–99% (табл. 2). Указанный факт связан с гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni. Катионный ПАВ (ФЛОН-1), напротив, не оказал положительного влияния, снижая степень извлечения в слабощелочной области pH на 3–5%.

Важными для анализа причин роста и снижения степени извлечения дисперсной фазы гидроксидов являются физико-химические характеристики: средний размер частиц, величина и знак  $\zeta$ -потенциала, определенные в работе для реальных систем. Экспериментальные данные, полученные для системы А без ПАВ и с добавлением анионного и катионного ПАВ при различных значениях pH, представлены в табл. 3.

Установлено, что с увеличением pH растет средний размер частиц смеси гидроксидов металлов в растворе. Причем при pH 8 в дисперсной

**Таблица 1.** Влияние pH раствора и природы электролита на степень извлечения  $\alpha$  дисперсной фазы смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni

pH	Me	Система А		Система Б	
		$\alpha_{\text{эф}}, \%$ (ЭФ)	$\alpha_{\text{max}}, \%$ (ЭФ + Ф)	$\alpha_{\text{эф}}, \%$ (ЭФ)	$\alpha_{\text{max}}, \%$ (ЭФ + Ф)
8	Cu	90	98	<b>71</b>	86
	Ni	31	39	<b>52</b>	59
	Zn	52	63	<b>42</b>	48
9	Cu	99	99	<b>88</b>	98
	Ni	86	93	<b>78</b>	93
	Zn	98	99	<b>85</b>	98
10	Cu	<b>96</b>	<b>99</b>	93	99
	Ni	<b>95</b>	<b>99</b>	95	99
	Zn	<b>91</b>	<b>98</b>	96	99
11	Cu	85	99	97	99
	Ni	78	99	99	99
	Zn	79	96	99	99

**Таблица 2.** Влияние pH и природы ПАВ на степень электрофлотационного извлечения дисперсной фазы смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni из водно-аммиачных растворов (система Б)

pH	Me	$\alpha_{\text{эф}}, \%$		
		Система Б	Система Б + МТМх	Система Б + ФЛОН-1
8	Cu	71	96	89
	Ni	52	89	40
	Zn	42	97	60
9	Cu	88	96	92
	Ni	78	98	58
	Zn	85	98	54
10	Cu	93	97	92
	Ni	95	99	90
	Zn	91	97	92
11	Cu	97	97	93
	Ni	99	98	93
	Zn	99	98	98

фазе в основном преобладает гидроксид меди; при pH 9 смесь в основном состоит из  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  и  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ; при pH 10 смесь содержит  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Несмотря на то что оксид цинка обладает хорошей флотационной активностью и высоким отрицательным значением  $\zeta$ -потенциала, при pH 11 его растворимость увеличивается, поэтому степень извлечения снижается. Высокие отрица-

**Таблица 3.** Влияние pH раствора, природы ПАВ на величину  $\xi$ -потенциала и средний размер частиц смеси гидроксидов Cu, Ni и Zn в водном растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

pH	Система А		Система А + ФЛОН-1		Система А + МТМх	
	d, мкм	$\xi$ , мВ	d, мкм	$\xi$ , мВ	d, мкм	$\xi$ , мВ
8	17	-16	18	-9	13	-4
9	31	-14	21	-8	16	-7
10	<b>40</b>	-10	28	-6	25	-9
11	32	-9	<b>40</b>	-3	34	-12

**Таблица 4.** Влияние pH раствора, природы ПАВ на величину  $\xi$ -потенциала и средний размер частиц смеси гидроксидов Cu, Ni и Zn в водном растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$  (система Б)

pH	Система Б		Система Б + ФЛОН-1		Система Б + МТМх	
	d, мкм	$\xi$ , мВ	d, мкм	$\xi$ , мВ	D, мкм	$\xi$ , мВ
8	5	-8	11	-4	12	-1
9	5	-6	13	-5	18	-3
10	5	-5	13	-6	18	-6
11	10	-8	18	-9	34	-8

тельные значения  $\xi$ -потенциала дисперсной фазы при pH 8–9 в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  связаны со специфической адсорбцией ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . В растворах  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$  при pH 8–9 величина  $\xi$ -потенциала близка к нулю, что соответствует изоэлектрической точке гидроксидов.

При введении в раствор катионного ПАВ ФЛОН-1 значение  $\xi$ -потенциала повысилось. При этом размер частиц при pH 8–10 не изменялся. При pH 11 за счет адсорбции катионного ПАВ на отрицательно заряженной поверхности осадка гидроксида размер частиц дисперсной фазы увеличился. Анионный ПАВ не оказывал влияния на размер частиц дисперсной фазы, снижая заряд по-

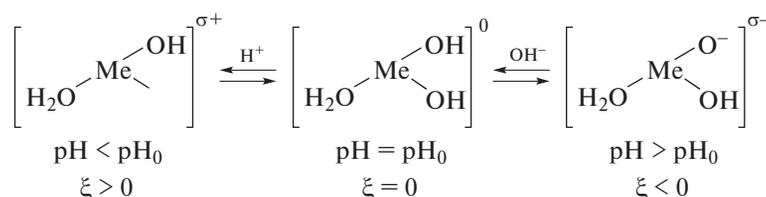
верхности от -4...-7 мВ без ПАВ до -16...-14 мВ при pH 8–9, что связано с вытеснением анионным ПАВ адсорбированных ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  с поверхности.

Для системы Б при pH 8–10 следует обратить особое внимание на небольшие размеры частиц дисперсной фазы: 5–10 мкм (табл. 4). Величина  $\xi$ -потенциала отрицательна и составила -5...-8 мВ. Это является причиной снижения степени извлечения в электрофлотационном процессе. При pH 11 в водном растворе происходит частичное разрушение аммиачного комплекса и формирование гидросокомплекса, о чем свидетельствуют рост отрицательных значений  $\xi$ -потенциала и увеличение размера частиц до 10 мкм. Это в совокупности обеспечило высокую эффективность электрофлотационного процесса, величина  $\alpha_{\text{эф}}$  достигла 99%. Присутствие катионного ПАВ ФЛОН-1 не оказывало влияния на величину и знак  $\xi$ -потенциала, но привело к увеличению размера частиц в 2 раза. Введение анионного ПАВ МТМх способствовало образованию более крупных частиц (12–18 мкм) при pH 8–10 и до 34 мкм при pH 11. То есть использование ПАВ положительно влияло на процесс электрофлотационного извлечения дисперсной фазы.

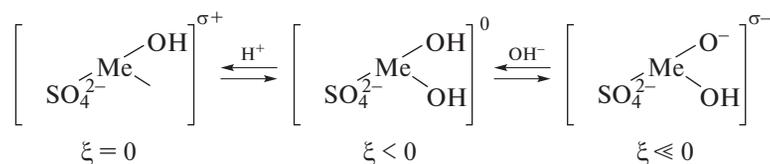
На рис. 1–3 схематично представлено формирование заряда поверхности  $\sigma$  для гидроксидов металлов: в водном растворе электролитов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{NaCl}$  (рис. 1); в электролите, где наблюдается специфическая адсорбция ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (рис. 2); в аммиачном растворе в присутствии лиганда  $\text{NH}_3$  для комплексообразователей – ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (рис. 3).

Исследования показали, что заряд дисперсной фазы ( $\xi$ -потенциал) имеет отрицательные значения в растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ . В этом случае молекулы воды вытесняются с поверхности оксидов за счет адсорбции  $\text{NH}_3$  или ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ .

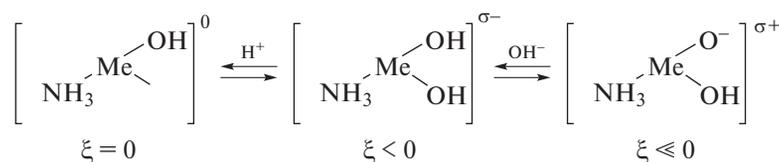
Катионные ПАВ на гидроксидах металлов адсорбируются по кислородным группам, тогда как анионные ПАВ – по ионам металла, вытесняя молекулы воды. Адсорбция ПАВ гидрофобизирует поверхность и приводит к росту степени электрофлотационного извлечения. Схематично ад-



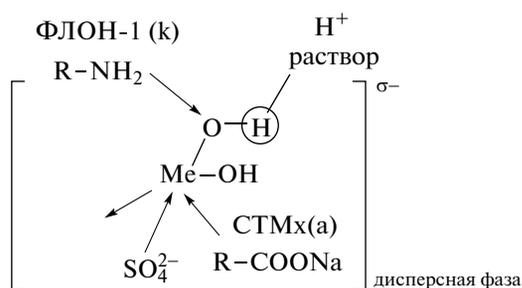
**Рис. 1.** Механизм формирования заряда поверхности гидроксида в инактивном электролите (концентрация  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  1 г л<sup>-1</sup>).



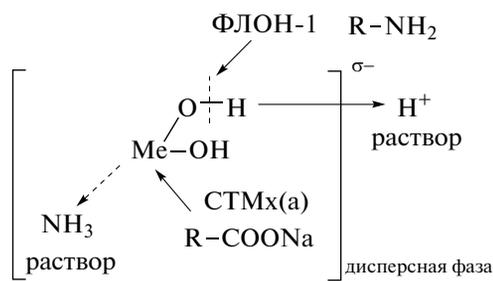
**Рис. 2.** Механизм формирования заряда поверхности гидроксида в присутствии специфически адсорбирующихся ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (концентрация  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  1 г л<sup>-1</sup>).



**Рис. 3.** Механизм формирования заряда поверхности гидроксида в присутствии лиганда (концентрация  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 г л<sup>-1</sup>).



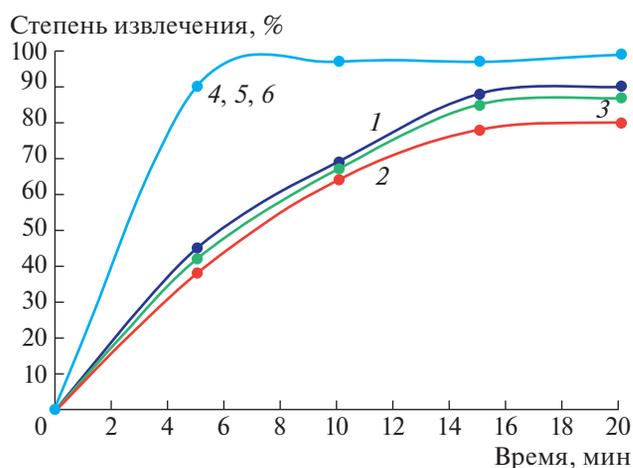
**Рис. 4.** Механизм адсорбции ПАВ различной природы на гидроксиде (Me = Cu, Zn, Ni) в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .



**Рис. 5.** Механизм адсорбции ПАВ различной природы на гидроксиде (Me = Cu, Zn, Ni) в растворе  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

сорбционный процесс представлен на рис. 4 для водного раствора на основе сульфата натрия и на рис. 5 для щелочного аммиачного раствора. Предложенные механизмы позволяют оценить влияние ПАВ на электрофлотационный процесс извлечения дисперсной фазы.

ПАВ оказывает положительное влияние не только на степень извлечения, но и на скорость процесса. На рис. 6 представлены данные по кинетике ЭФ процесса извлечения смеси гидроксидов металлов Cu, Zn, Ni из водно-аммиачного раствора. В присутствии ПАВ степень извлечения достигала 96% в течение 5 мин обработки. Пенный продукт (смесь гидроксидов) устойчив и не разрушался во времени, что связано, в первую очередь, с гидрофобизацией их поверхности. В пользу влияния поверхностных характеристик свидетельствует тот факт, что эффекты проявляются при низких концентрациях ПАВ (5 мг л<sup>-1</sup> на 100 мг л<sup>-1</sup> гидроксидного осадка). Степень извлечения возрастала в том числе за счет увеличения размера частиц примерно в 3 раза и гидрофобизации поверхности.



**Рис. 6.** Влияние ПАВ МТМх на кинетику процесса извлечения смеси гидроксидов меди, цинка и никеля из водных аммиачных растворов:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , без ПАВ (кривая 1);  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , без ПАВ (кривая 2);  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , без ПАВ (кривая 3);  $(\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Zn}(\text{OH})_2, \text{Ni}(\text{OH})_2) + \text{МТМх}$  (кривые 4, 5, 6).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что дисперсная фаза смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni в водно-аммиачном щелочном растворе может быть извлечена с высокими значениями степени извлечения при pH 8–10 в присутствии промышленного анионного ПАВ МТМх. Эффективность влияния анионного ПАВ на степень извлечения связана с увеличением размера флотируемых частиц и гидрофобизацией поверхности дисперсной фазы смеси гидроксидов Cu, Zn, Ni. Найдены оптимальные условия (pH 10, объемная плотность тока  $J_v = 0.4 \text{ А л}^{-1}$ , время флотации не более 20 мин), при которых величина  $\alpha_{\text{эф}}$  достигает 98–99%, пенный продукт устойчив и не разрушается в процессе электролиза при выделении газов  $\text{H}_2$  и  $\text{O}_2$ .

Установлено, что ПАВ, использованные в работе, за счет адсорбции на гидроксидных осадках и пузырьках электролитических газов при их минимальных концентрациях ( $5 \text{ мг л}^{-1}$  на  $100 \text{ мг л}^{-1}$  дисперсной фазы) практически не обнаруживаются в растворе после электрофлотации (остаточная концентрация не превышала  $0.1 \text{ мг л}^{-1}$ ).

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева. Исследуемые в работе ПАВ МТМх и ФЛОН-1 предоставлены проф. Н.А. Шаповаловым (НИУ “БелГУ”, Белгород, Россия).

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева (проект № 3-2020-004).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Виноградов С.С.* Экологически безопасное гальваническое производство. 2-е изд. М.: Глобус, 2002. ISBN 5-89021-016-05
2. *Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2016. Т. 59. № 1. С. 51–53. <https://doi.org/10.6060/tcct.20165901.5296>
3. *Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Балмасов А.В., Румянцева К.Е.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 8. С. 47–51.
4. *Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V.* // Russ. J. Electrochem. 2018. V. 54. № 4. P. 355–362. <https://doi.org/10.1134/S1023193518040079>
5. *Колесников В.А., Меньшутина Н.В., Десятов А.В.* Оборудование, технологии и проектирование систем очистки сточных вод / М.: ДеЛи плюс, 2016.
6. *Ksenofontov B.S.* // Santechnika magazine (Water supply pipes fittings). 2020. № 2. P. 46–51.
7. *Kolesnikov V.A., P'in V.I., Brodskiy V.A., Kolesnikov V.A.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 4. P. 361–375. <https://doi.org/10.1134/S0040579517040200>
8. *Kolesnikov A., Milyutina A., Desyatov A., Kolesnikov V.* // Sep. Purif. Technol. 2019. V. 209. P. 73–78. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.07.014>
9. *Колесников А.В., Мешалкин В.П., Давыдова Т.В., Колесников В.А.* // ДАН. Химия, науки о материалах. 2020. Т. 494. № 1. С. 55–61. <https://doi.org/10.31857/S2686953520050076>
10. *Мешалкин В.П., Колесников А.В., Савельев Д.С., Колесников В.А., Белозерский А.Ю., Меньшова И.И., Масляникова Д.В., Сычева О.В.* // ДАН. 2019. Т. 486. № 6. С. 680–684. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524866680-684>
11. *Garcia-Segura S., Eiband M.M. S.G., de Melo J.V., Martínez-Huitle C.A., Martínez-Huitle C.A.* // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 801. P. 267–299. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.07.047>
12. *Paulista L.O., Presumido P.H., Theodoro J.D.P., Pinheiro A.L.N.* // Environ. Sci. Pollution Res. 2018. V. 25. P. 19790–19800. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-0184-y>
13. *A. Daniel Villalobos-Lara A.D., Pérez T., Uribe A.R., Alfaro-Ayala J.F., de Jesús Ramírez-Minguela J., Minchaca-Mojica J.I.* // J. Electroanal. Chem. 2020. V. 858. 113807. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113807>
14. *Aoudj S., Khelifa A., Drouiche N.* // Chemosphere. 2016. V. 180. P. 379–387. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1095120>
15. *Kolesnikov V.A., Brodsky V.A., Perfil'eva A.V., Kolesnikov A.V.* // Pure Appl. Chem. 2017. V. 89. № 10. P. 1535–1541. <https://doi.org/10.1515/pac-2016-1113>
16. *Merzouk B., Madani K., Sekki A.* // Desalination. 2010. V. 250. № 2. P. 573–577. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.09.026>
17. *Balla W., Essadki A.H., Gourich B., Dassaa A., Chenik H., Azzi M.* // J. Hazard. Mater. 2010. V. 184. № 1–3. P. 710–716. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.08.097>
18. *Mirshafiee A., Rezaee A., Mamoory R. S.* // J. Cleaner Prod. 2018. V. 198. P. 71–79. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.201>
19. *Tchamango S.R., Darchen A.* // J. Environ. Chem. Eng. 2018. V. 6 (4). P. 4546–4554. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.044>
20. *Gamage N.P., Chellam S.* // Environ. Sci. and Technol. 2014. V. 48. № 2. P. 1148–1157. <https://doi.org/10.1021/es405080g>
21. *Gheraout D., Naceur M.W., Gheraout B.* // Desalination and Water Treatment. 2011. № 28 (1–3). P. 287–320. <https://doi.org/10.5004/dwt.2011.1493>
22. *Kyzas G., Matis K.* // Processes. 2018. V. 6 (8). № 116. P. 1–16. <https://doi.org/10.3390/pr6080116>
23. *Peleka E.N., Gallios G.P., Matis K.A.* // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2018. V. 93. P. 615–623. <https://doi.org/10.1002/jctb.5486>
24. *Sillanpää M., Shestakova M.* Electrochemical Water Treatment Methods: Fundamentals, Methods and Full Scale Applications. Butterworth-Heinemann, 2017. 1–310 p.
25. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. 5-е изд. М.: Химия, 1979. 480 с.

## ELECTROFLOTATION EXTRACTION OF A MIXTURE OF Cu, Ni, Zn HYDROXIDES FROM WATER-AMMONIA ALKALINE SOLUTIONS

Academician of the RAS V. P. Meshalkin<sup>a,b</sup>, V. A. Kolesnikov<sup>a</sup>, A. V. Perfilieva<sup>a</sup>,  
Aung Pyae<sup>a</sup>, and A. V. Kolesnikov<sup>a,#</sup>

<sup>a</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences,  
119071 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup> E-mail: artkoles@list.ru

The process of electroflotation extraction of a mixture of Cu, Zn, and Ni hydroxides from aqueous-ammonia alkaline solutions was investigated. It is shown that the anionic surfactant coniferous tall oil soaps from coniferous wood has a positive effect on the efficiency of the electroflotation extraction of a mixture of hydroxides by reducing the process time by 4–5 times, expanding the pH range and forming a more stable foam product. A scheme of surface charge formation, surfactant and ligand adsorption on the dispersed phase of metal hydroxides and their influence on the electroflotation process was proposed.

*Keywords:* electroflotation, a mixture of hydroxides (Cu, Ni, Zn), aqueous ammonia solutions, anionic surfactant, cationic surfactant, charge and particle size

УДК 542.06:539.3

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИЗОЛЯЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОЛИМОЧЕВИНЫ

© 2021 г. М. С. Аржаков<sup>1,\*</sup>, П. П. Яковлев<sup>2</sup>, А. Ю. Ярышева<sup>1</sup>,  
А. И. Лопаткин<sup>2</sup>, член-корреспондент РАН А. А. Ярославов<sup>1</sup>

Поступило 13.10.2020 г.

После доработки 15.12.2020 г.

Принято к публикации 20.01.2021 г.

Изучено влияние химической и физико-химической модификации на механические свойства и структуру покрытий на основе полимочевины. Показано, что использование двух представителей полиизоцианатов – ароматического и алифатического – в качестве компонентов рецептуры, а также малых (не более 2 мас. %) добавок политетрафторэтилена и полиметилсилоксана позволяет контролировать значения модуля упругости покрытия от 22 до 172 МПа. Полученные результаты определяют возможность производства семейства покрытий со спектром конструктивных свойств от характерных для каучуков до присущих пластикам при использовании ограниченного ассортимента и объема исходных реагентов.

*Ключевые слова:* полимеры, полимочевина, покрытия, механические свойства, структура, модификация

**DOI:** 10.31857/S2686953521020035

Одна из насущных проблем современного полимерного материаловедения связана с разработкой научно-технических подходов, обеспечивающих выпуск широкого спектра материалов при сокращении ассортимента и объема исходных и вспомогательных реагентов. В данной работе для решения этой задачи впервые предложено использовать технологию напыления для производства покрытий на основе полимочевины.

Полимоуреины широко используют в строительстве, судостроении, нефтегазовой отрасли, коммунальном хозяйстве и т.д. в качестве антиобледенительных, абразиво-, износо- и коррозионностойких изоляционных покрытий, обладающих низкой газопроницаемостью и высокой стабильностью при долговременном УФ-облучении [1–3]. Материалы с таким комплексом функциональных свойств получают варьированием химической структуры полимера, а также модификацией поверхности покрытия [4–7]. При этом данные по структурно-механическому поведению полимочеуин, основанные на современных представлениях о доменной структуре и/или дефект-

ности данного класса полимеров, носят фрагментарный характер и затрагивают лишь отдельные аспекты проблемы [1, 2, 8–11].

Настоящая работа направлена на изучение влияния химической и физико-химической модификации полимочеуины на механические параметры материала с целью разработки рецептур для производства широкого круга защитных покрытий в приложении к технологии напыления с применением установок высокого давления.

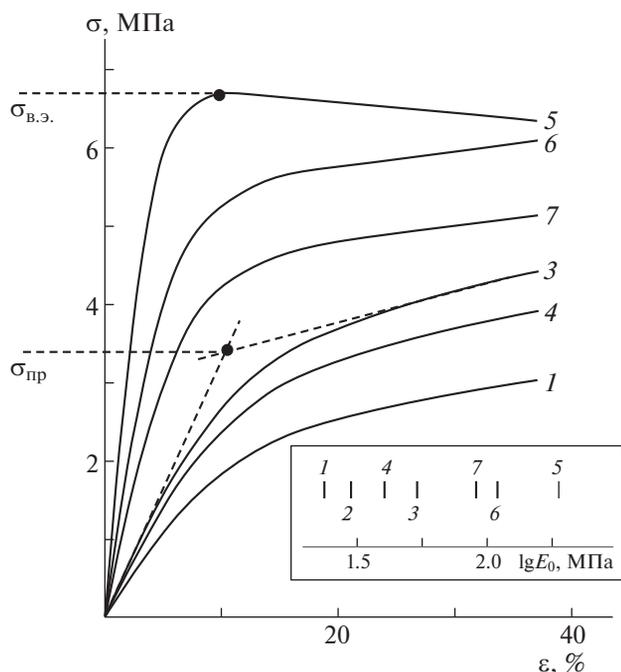
Тестовые образцы ароматической (ПМ-1) и алифатической (ПМ-2) полимочеуины получали в виде пластин толщиной  $4 \pm 0.15$  и  $2 \pm 0.05$  мм соответственно методом напыления на тефлоновую подложку под давлением 140 бар при температуре 70°C с использованием комплекса оборудования ИНТЕРСКОЛ 5Н200 (Россия). Исходными реагентами для образцов серии ПМ-1 служили смесь коммерческих полиэфираминов JEFFAMINE D-2000, JEFFAMINE T-5000, JEFFAMINE D-400 (“Huntsman”, Сингапур) с массовым соотношением 2 : 1 : 2 и ароматический форполимер (торговая марка SUPRASEC 2067, “Huntsman”, Нидерланды) на основе метилendifенилдиизоцианата, а для образцов серии ПМ-2 – смесь полиэфираминов JEFFAMINE D-2000 и JEFFAMINE D-400 и алифатический форполимер на основе изофорондиизоцианата (“Huntsman”, Нидерланды).

В качестве пластификатора использовали полиметилсилоксан (ПМС-100, ООО “Силан”,

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992 Москва, Россия

<sup>2</sup> ООО “Интерскол – Полимерные технологии”, 141400 Химки, Россия

\*E-mail: msa60@yandex.ru



**Рис. 1.** Динамометрические кривые исходных и модифицированных образцов полимочевины. Номера кривых соответствуют номерам образцов в табл. 1. Вставка: величины модуля упругости  $E_0$  для образцов полимочевины, приведенных в табл. 1.

Россия), а в качестве модифицирующей добавки – порошок политетрафторэтилена (Ф4-ПН-90, Россия) с размером частиц, не превышающим 100 мкм. Последние широко применяют для модификации термопластов, тогда как для реактопластов, используемых при производстве покрытий с применением непрерывной технологии напыления, данные по подобной модификации отсутствуют.

Пластификатор и модификатор вводили в емкость со смесью полиэфираминнов.

Механические испытания образцов прямоугольной формы размером  $25 \times 5$  мм и толщиной  $4 \pm 0.15$  мм (ПМ-1) и  $2 \pm 0.05$  мм (ПМ-2) проводили на динамометре Instron-4301 (Великобритания) при  $22^\circ\text{C}$  в режиме одноосного растяжения

**Таблица 1.** Механические характеристики образцов полимочевины

№	Образцы	$E_0$ , МПа	$\sigma_{пр}$ , МПа
1	ПМ-1	$22 \pm 2$	$2.3 \pm 0.1$
2	ПМ-1 + 1% ПТФЭ	$28 \pm 2$	$2.7 \pm 0.1$
3	ПМ-1 + 1% ПТФЭ + 1% ПМС	$44 \pm 3$	$3.3 \pm 0.1$
4	ПМ-1 + 2% ПТФЭ	$36 \pm 2$	$3.0 \pm 0.1$
5	ПМ-2	$172 \pm 4$	$6.6 \pm 0.15$
6	ПМ-2 + 0.5% ПМС	$105 \pm 2$	$5.3 \pm 0.15$
7	ПМ-2 + 1% ПМС	$98 \pm 3$	$4.5 \pm 0.1$

со скоростью 20% в минуту до величин деформации  $\varepsilon = 40\%$ . Модуль упругости  $E_0$  рассчитывали как тангенс угла наклона начального линейного участка деформационной кривой. Напряжение предела вынужденной эластичности  $\sigma_{в.э.}$  и предельные величины напряжения  $\sigma_{пр}$  определяли, как показано на рис. 1 (кривые 5 и 3 соответственно). Погрешность экспериментальных данных оценивали по пяти измерениям для каждого образца.

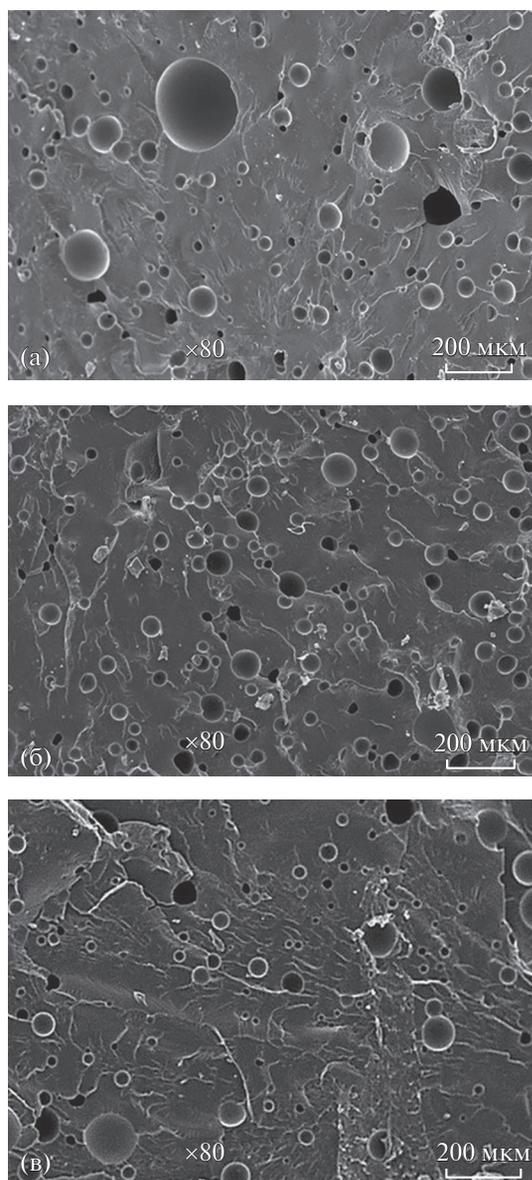
Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем аналитическом электронном микроскопе JEOL JSM-6380LA (Япония).

На рис. 1 показаны динамометрические кривые исследованных образцов полимочевины, механические параметры которых (начальный модуль упругости  $E_0$  и предельные величины напряжения  $\sigma_{пр}$ ) приведены в табл. 1.

Для образца ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата (рис. 1, кривая 1) типично каучукоподобное поведение с плавным перегибом на деформационной кривой, тогда как для образца ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата (рис. 1, кривая 5) характерна пластическая деформация, что выражается в присутствии на деформационной кривой четко различного максимума, соответствующего пределу вынужденной эластичности. Переход от каучукоподобного для ПМ-1 к пластическому для ПМ-2 деформационному поведению сопровождалось восьмикратным увеличением модуля упругости  $E_0$  и трехкратным ростом предельных силовых характеристик ( $\sigma_{пр}$  для ПМ-1 и  $\sigma_{в.э.}$  для ПМ-2) (табл. 1).

Электронно-микроскопические исследования позволили связать наблюдаемые различия в физико-механическом поведении образцов ПМ-1 и ПМ-2 с тем, что структура исходного ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата характеризуется наличием большого количества крупных пор или дефектов (рис. 2а), тогда как структура образца ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата более однородна (рис. 2в). Подобная корреляция, согласно которой увеличение пористости материала сопровождается снижением механических характеристик вплоть до перехода от пластичности к каучукоподобному отклику, хорошо известна для полимерных пен [12].

Варьирование механических свойств полимочевины в пределах, заданных химической природой полиизоцианата, проводили путем модификации образцов ПМ-1 политетрафторэтиленом (ПТФЭ) и пластификации образцов ПМ-2 полиметилсилоксаном (ПМС). Динамометрические кривые указанных образцов и их механические характеристики приведены на рис. 1 и в табл. 1 соответственно.



**Рис. 2.** Электронные микрофотографии исходного образца ПМ-1 (а), образца ПМ-1, модифицированного ПТФЭ (1 мас. %) и ПМС (1 мас. %), (б) и исходного образца ПМ-2 (в).

Пластификация образцов ПМ-2 на основе алифатического полиизоцианата с использованием 0.5 и 1.0 мас. % ПМС обуславливала переход от пластической к каучукоподобной деформации (рис. 1, кривые 5–7), закономерное снижение модуля упругости и величин  $\sigma_{пр}$  (табл. 1, образцы 5–7).

Введение 1–2 мас. % ПТФЭ в образцы ПМ-1 на основе ароматического полиизоцианата сопровождалось линейным ростом модуля упругости  $E_0$  и предельного значения  $\sigma_{пр}$  (рис. 1, кривые 1, 4; табл. 1, образцы 1, 2, 4). Отметим, что для модуля упругости  $E_0$  и напряжения  $\sigma_{пр}$  наибольший эффект наблюдался при введении 1 мас. % ПТФЭ совместно с 1 мас. % ПМС (рис. 1, кривая 3; табл. 1,

образец 3). Отмеченное увеличение механических показателей материала связано с тем, что введение в полимер порошка политетрафторэтилена и модифицирующей системы, представляющей собой комбинацию ПТФЭ и ПМС, сопровождалось “залечиванием” дефектов структуры (рис. 2б).

Таким образом, использование двух представителей полиизоцианатов — ароматического и алифатического — в качестве компонентов рецептуры, а также структурная модификация полимочевины малыми (не более 2 мас. %) добавками политетрафторэтилена и полиметилсилоксана определило возможность выпуска семейства покрытий с контролируемыми значениями модуля упругости от 22 до 172 МПа (рис. 1, вставка) или, иными словами, со спектром конструктивных свойств в пределах величин, от характерных для каучуков до присущих пластикам.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 075-15-2020-794).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Guo Q. (ed.)* Thermosets: Structure, Properties, and Applications, 2nd ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge, Elsevier, 2018, 712 p.
2. *Dodiuk H., Goodman S. (eds.)* Handbook of Thermoset Plastics, 3<sup>rd</sup> ed. Amsterdam, Oxford, Cambridge, Elsevier, 2013, 800 p.
3. *Broekaert M.* // Paint Coat. Ind., 2002, V. 18. № 10. P. 80–93.
4. *Arunkumar T., Ramachandran S.* // Int. J. Appl. Eng. Res. 2015. V. 10. № 1. P. 1143–1150.
5. *Hattori T., Takahashi Y., Iijima M., Fukada E.* // J. Appl. Phys. 1996. V. 79. № 3. P. 1713–1721. <https://doi.org/10.1063/1.360959>
6. *Tripathi M., Parthasarathy S., Roy P.K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. № 16. P. 1–9. <https://doi.org/10.1002/app.48573>
7. *Tracton A.A. (ed.)* Coating Technology Handbook. Boca Raton, London, New York, Taylor & Francis, CRC Press, 2006, 828 p.
8. *Holzworth K., Jia Z., Amirkhizi A.V., Qiao J., Nemat-Nasser S.* // Polymer. 2013. V. 54. № 12. P. 3079–3085. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.03.067>
9. *Yi J., Boyce M.C., Lee G.F., Balizer E.* // Polymer. 2006. V. 47. № 1. P. 319–329. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.107>
10. *Sarva S.S., Deschanel S., Boyce M.C., Chen W.* // Polymer. 2007. V. 48. № 8. P. 2208–2213. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.058>
11. *Roland C.M., Twigg J.N., Vu Y., Mott P.H.* // Polymer. 2007. V. 48. № 2. P. 574–578. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.11.051>
12. *Аржаков М.С., Яковлев П.П., Лопаткин А.И.* // Деформация и разрушение материалов. 2020. № 7. С. 14–19. <https://doi.org/10.31044/1814-4632-2020-7-14-19>

## MECHANICAL PROPERTIES OF INSULATION COATINGS BASED ON MODIFIED POLYUREA

**M. S. Arzhakov<sup>a, #</sup>, P. P. Yakovlev<sup>b</sup>, A. Yu. Yarysheva<sup>a</sup>,  
A. I. Lopatkin<sup>b</sup>, and Corresponding Member of the RAS A. A. Yaroslavov<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, 119992 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *"Interscol – Polymer Technologies", 141400 Khimki, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: msa60@yandex.ru*

The influence of the chemical and physicochemical modification on the mechanical properties of polyurea coatings was studied. The usage of aromatic and aliphatic polyisocyanates as well as polymer modification with the minor amount (not more than 2 wt. %) of polytetrafluoroethylene and polymethylsiloxane to control elastic modulus of the coating in the interval from 22 to 172 MPa was shown. The results obtained provide the possibility for the production of the family of coatings with the wide spectrum of construction properties using restricted range of parent monomers and small amounts of the modifying agents.

*Keywords:* polymers, polyurea, coating, mechanical properties, structure, modification

УДК 541.64

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ГИДРОГЕЛИ С МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СШИВКАМИ

© 2021 г. А. И. Барабанова<sup>1,2</sup>, А. В. Шибяев<sup>1,\*</sup>, академик РАН А. Р. Хохлов<sup>1</sup>, О. Е. Филиппова<sup>1</sup>

Поступило 22.09.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принято к публикации 03.03.2021 г.

Получены нанокompозитные гидрогели поливинилового спирта с мультифункциональными сшивателями, представляющими собой наночастицы диоксида кремния, модифицированные по поверхности фенилбороновыми группами. Показано, что такие гидрогели обладают выраженными вязкоупругими свойствами, и их вязкость и модуль упругости значительно превышают соответствующие величины для гелей с “одиночными” сшивками борат-ионами.

*Ключевые слова:* полимерный гель, нанокompозитный гель, сшивание

**DOI:** 10.31857/S2686953521020047

### ВВЕДЕНИЕ

Особый интерес представляют гидрогели, в которых макромолекулы сшиты динамическими ковалентными связями. Такие связи имеют ковалентную химическую природу, однако характеризуются значительно меньшей энергией, чем “классические” ковалентные связи, поэтому они могут обратимо разрываться и восстанавливаться, вследствие чего гель обладает способностью к перестроению [1]. Примером таких систем являются гели, в которых в качестве сшивателей выступают борат-ионы. Борат-ионы способны образовывать динамические ковалентные сшивки между полимерными молекулами, несущими 1,2-*цис*-диольные группы [2]. Схема образования таких сшивок приведена на рис. 1а.

Сшивки характеризуются достаточно низкой энергией – всего около 10–40 кДж/моль [3], т.е. 5–20 *kT* при комнатной температуре ( $T = 293$  К), где *k* – постоянная Больцмана. В связи с этим они могут обратимо разрываться и рекомбинировать. Например, широко исследованы гели поливинилового спирта (ПВС) [2] и гуара [3], сшитые борат-ионами. Такие гели обладают вязкоупругими свойствами, при этом способны течь и полностью восстанавливать свои свойства после сильных механических деформаций. Благодаря такому по-

ведению они широко применяются в качестве загустителей, например, в нефтедобывающей промышленности [4]. Также подобные гели перспективны для применения в медико-биологической области [1]. В частности, они используются для создания материалов биомедицинского назначения, например, контактных линз [5].

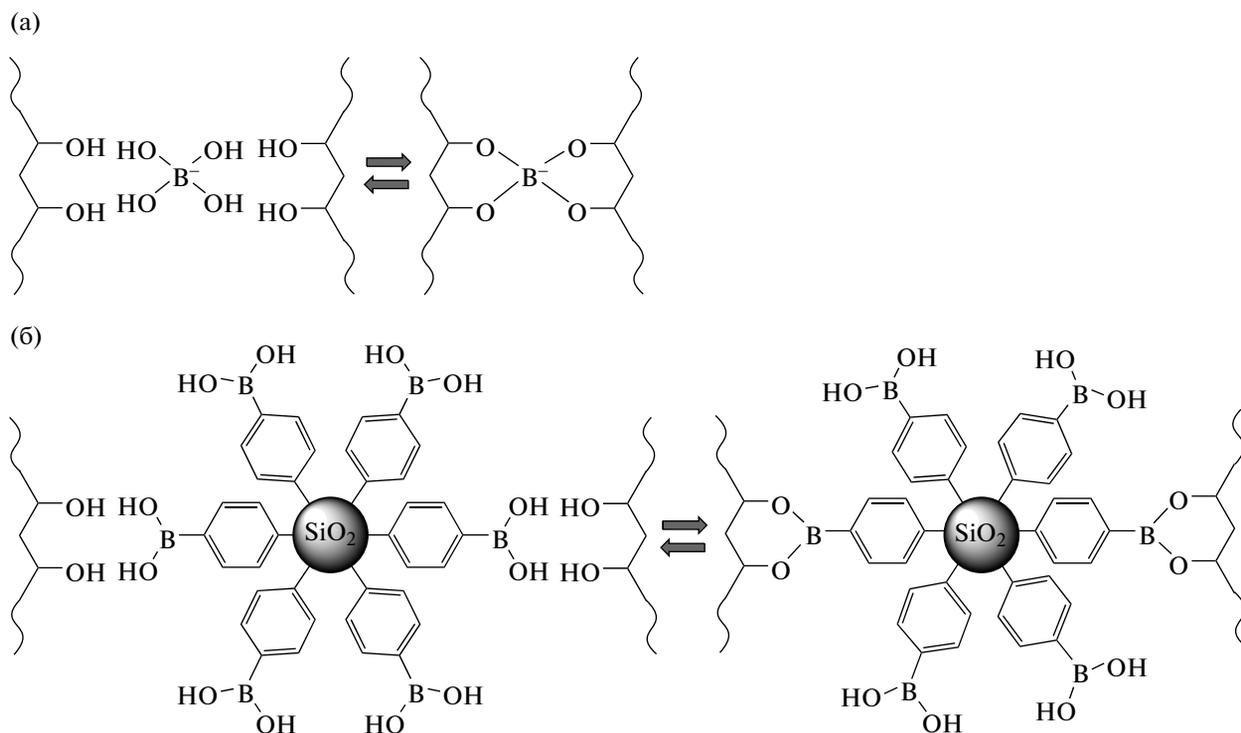
Однако вследствие невысокой энергии сшивок полимерные гели с борат-ионами часто обладают низкой механической прочностью. В связи с этим актуальной задачей является повышение прочности динамических сшивок с сохранением их способности к обратимому разрыву и рекомбинации. Одним из таких способов является создание нанокompозитных гидрогелей, в которых в качестве сшивающих агентов выступают наночастицы. В настоящее время нанокompозитные полимерные гели находятся на пике научного интереса, и в литературе им уделяется значительное внимание [6–8].

В то же время описано лишь небольшое число систем, в которых полимеры сшиты наночастицами, образующими динамические ковалентные связи с макромолекулами. В работе [9] сообщается о получении нанокompозитных гидрогелей с использованием наночастиц золота размером 16 нм, поверхность которых покрыта виниловым мономером, содержащим тиольные группы. Эти наночастицы смешивали с *N*-изопропилакриламидом и проводили полимеризацию, в результате чего получали гидрогели поли-*N*-изопропилакриламида, сшитого мультифункциональными наночастицами золота. В результате предел прочности был увеличен до 1 МПа. Предел прочности гелей, в которых использовали немодифициро-

<sup>1</sup> Физический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт элементoорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru



**Рис. 1.** Схема образования динамической ковалентной сшивки борат-ионами (а) и наночастицами, модифицированными по поверхности 3-аминофенилбороновой кислотой (б).

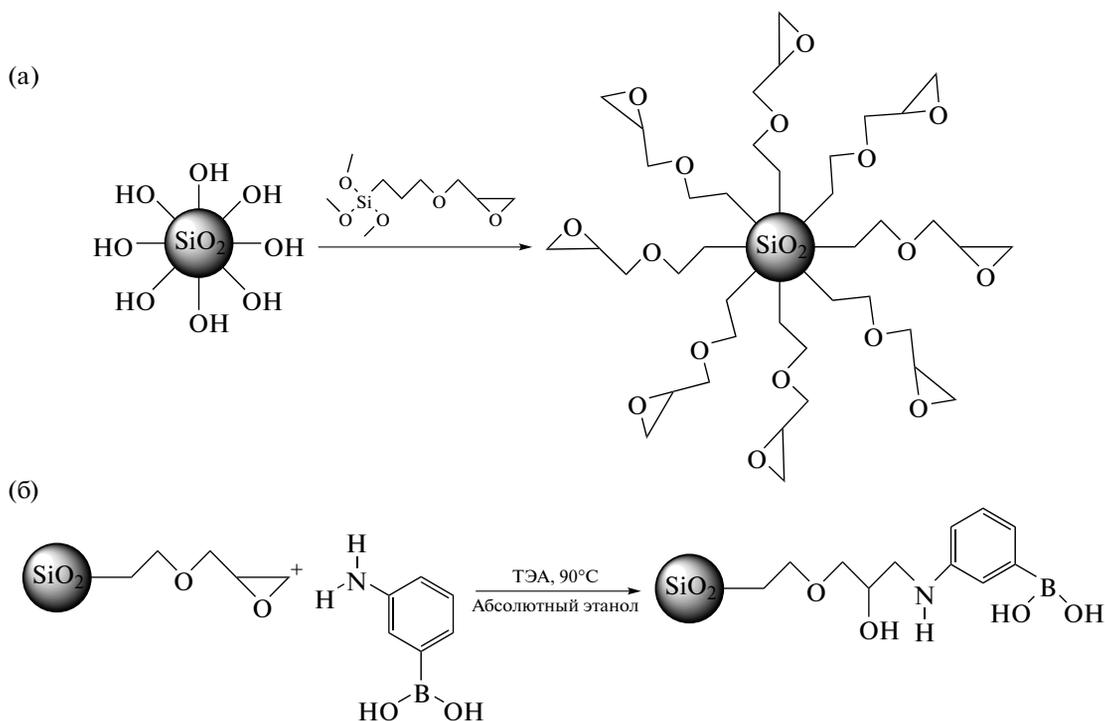
ванные наночастицы, химически не связанные с полимерной матрицей, равен 70 КПа. Гели, описанные в работе [9], обладают способностью к самозаживлению, которое происходит при воздействии ИК-излучения, вызывающего локальный нагрев наночастиц и, как следствие, восстановление связей между тиольными группами полимера и поверхностью наночастиц. Получены гидрогели звездообразного полиэтиленгликоля с 4 ветвями, модифицированными на концах катехольными группами, способными образовывать динамические координационные связи с наночастицами магнетита [10]. Такие гидрогели обнаруживают интересное механическое поведение: полностью упругий отклик на осцилляционные воздействия (модуль накопленный  $G'$  больше модуля потерь  $G''$  во всем исследованном диапазоне частот) вследствие достаточно высокой прочности сшивок, сочетающийся с восстановлением механических свойств после сильных деформаций за счет способности сшивок к рекомбинации. Однако рассмотренные в литературе системы предполагают сложную химическую структуру используемых полимеров, а также, в большинстве случаев, действие внешнего стимула для восстановления сшивок.

Целью настоящей работы являются создание и исследование нанокомпозитных гелей из доступных компонентов, в которых одиночные сшивки

заменены на аналогичные мультифункциональные, что повышает их прочность, с сохранением способности к полному восстановлению при нормальных условиях без дополнительных внешних воздействий.

## ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящей работе для повышения прочности гидрогелей на основе широко распространенного доступного синтетического полимера ПВС предложено использовать мультифункциональные сшивающие агенты – неорганические наночастицы  $\text{SiO}_2$  с привитыми к их поверхности молекулами фенолбороновой кислоты, способными образовывать динамические ковалентные связи с ПВС. Схема образования таких сшивок приведена на рис. 1б. Это позволит получить нанокомпозитные гели без проведения полимеризации, а также сложного макромолекулярного синтеза. Ожидается, что мультифункциональные сшивки будут более прочно связывать полимерные цепи друг с другом, чем индивидуальные молекулярные, поэтому их введение позволит значительно улучшить реологические свойства геля без потери способности сшивок к динамическому перестроению.



**Рис. 2.** Схема двухстадийной реакции химической модификации наночастиц диоксида кремния: (а) первая стадия – взаимодействие поверхностных силанольных групп с 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом; (б) вторая стадия – взаимодействие поверхностных эпоксидных групп с 3-аминофенилбороновой кислотой.

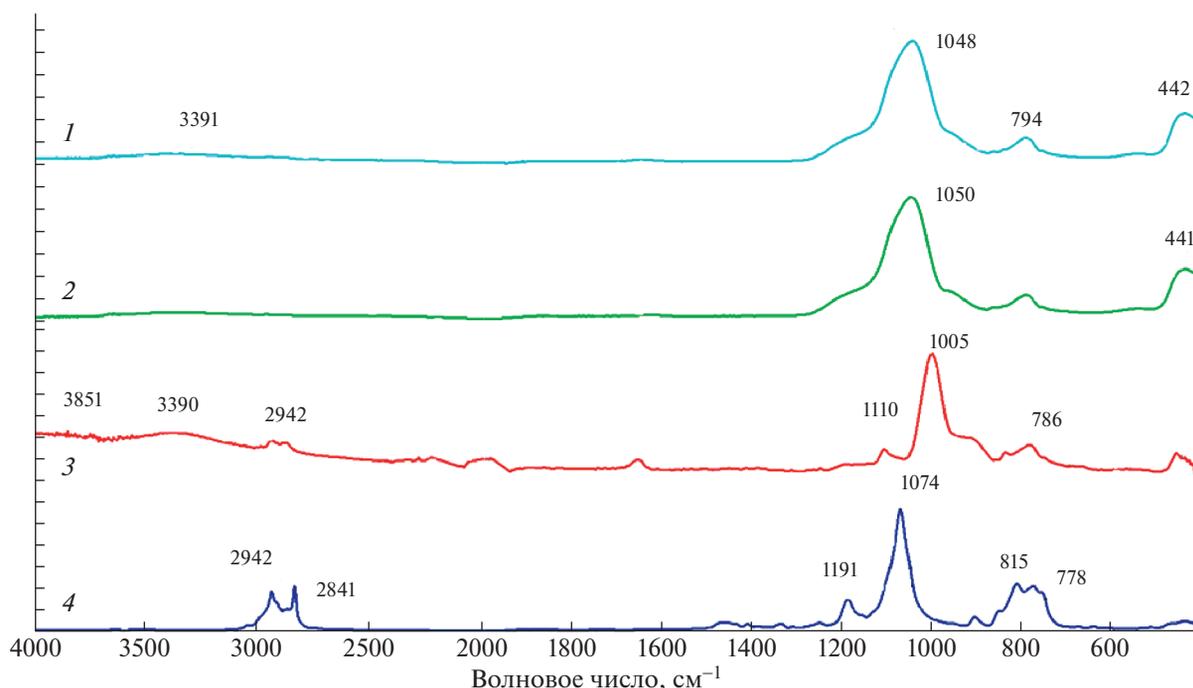
**Модификация наночастиц.** Для модификации использовали сферические наночастицы диоксида кремния (Nissan Chemical Corporation, Япония) с радиусом 10 нм. Содержание Si–OH групп на поверхности наночастиц 0.5 ммоль г<sup>-1</sup> [11, 12]; на поверхности одной наночастицы находится примерно 2800 Si–OH групп.

Для прививки на поверхность наночастиц боратных групп использовали двухстадийную модификацию поверхностных Si–OH групп сначала с помощью 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (ГОПС) (первая стадия), а затем с помощью 3-аминофенилбороновой кислоты (АФБК) (вторая стадия). Схема реакций показана на рис. 2.

На первой стадии поверхностные силанольные группы Si–OH наночастиц силилировали 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом в метилэтилкетоне при 70°C в течение 24 ч. Присутствие ГОПС на поверхности наночастиц подтверждено методом ИК-спектроскопии. На ИК-спектре немодифицированных наночастиц диоксида кремния присутствуют характерные полосы поглощения силоксановых связей при 1050 см<sup>-1</sup> (рис. 3, кривая 2). ИК-спектр модификатора ГОПС (рис. 3, кривая 4) содержит ряд характерных полос поглощения: 2942 см<sup>-1</sup> (валентные колебания группы –CH<sub>2</sub>–), 2840 см<sup>-1</sup> (валентные колебания метильных групп), 1191 см<sup>-1</sup> (верные деформационные

колебания –CH<sub>2</sub>– группы эпоксидного цикла) и 1074 см<sup>-1</sup> (симметричные валентные колебания С–О–С группы эпоксидного цикла) [13]. В спектре модифицированных частиц (рис. 3, кривая 1) характерные полосы модификатора ГОПС сложно идентифицировать из-за широкой полосы силоксановых связей. Чтобы доказать прививку эпоксидных групп на поверхность наночастиц, было выполнено вычитание спектра немодифицированных наночастиц диоксида кремния из спектра модифицированных наночастиц. Результат вычитания представлен на рис. 3 (кривая 3). Видно, что полученный спектр близок к спектру модификатора, однако, полоса, соответствующая верным деформационным колебаниям –CH<sub>2</sub>– группы эпоксидного цикла, смещена в сторону более низких частот от 1191 до 1110 см<sup>-1</sup>, а полоса симметричных валентных колебаний С–О–С группы – от 1074 до 1005 см<sup>-1</sup>. Можно полагать, что смещение полос указывает на прививку эпоксидных групп. На основании данных элементного анализа (табл. 1) можно утверждать, что в течение 24 ч на поверхности наночастиц диоксида кремния происходит замещение 82% силанольных групп эпоксидными.

На второй стадии реакцией поверхностных эпоксидных групп с АФБК получали наночастицы диоксида кремния с группами фенилбороновой кислоты. Для этого к раствору АФБК и три-



**Рис. 3.** ИК-спектры наночастиц диоксида кремния, модифицированных ГОПС, (кривая 1), немодифицированных наночастиц (кривая 2), а также результат вычитания спектра немодифицированных наночастиц из спектра модифицированных наночастиц (кривая 3) в сравнении с ИК-спектром модификатора ГОПС (кривая 4).

этиламина в этаноле постепенно добавляли коллоидную дисперсию эпокси-модифицированных частиц в метилэтилкетоне, полученную на первой стадии. АФБК брали в десятикратном избытке по отношению к гидроксильным группам на поверхности наночастиц. Реакционную смесь нагревали при 90°C с обратным холодильником в течение 24 ч. При этих условиях реакция модификации протекала в гомогенной среде. Продукт дважды промывали этанолом, каждый раз отделяя частицы центрифугированием (1 ч при ускорении 27 000g).

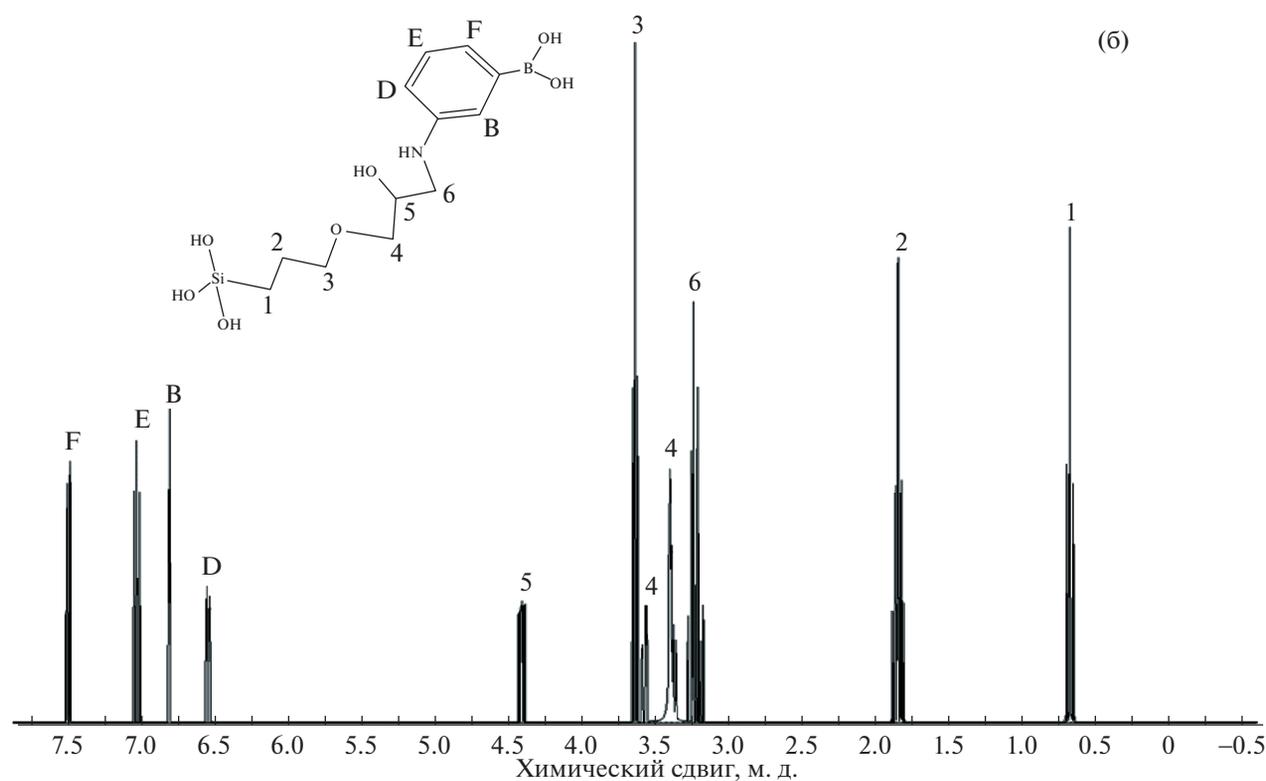
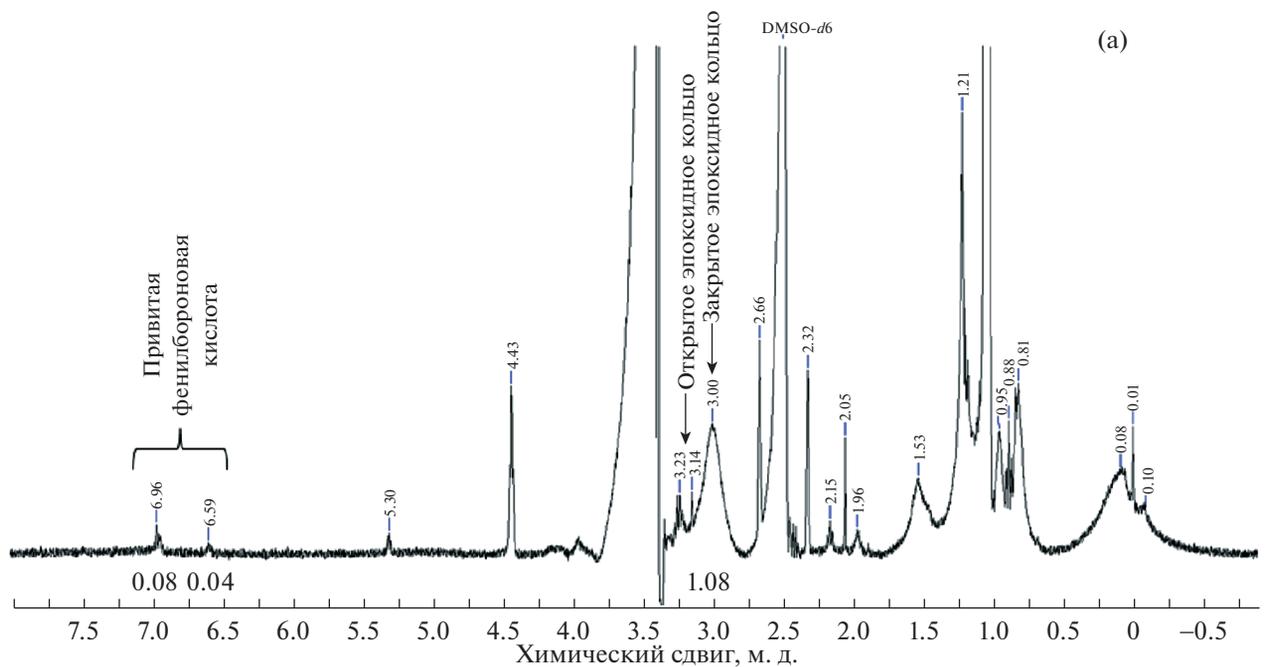
Введение групп фенолбороновой кислоты на поверхность наночастиц диоксида кремния подтверждено методом  $^1\text{H}$  ЯМР (рис. 4). В спектре модифицированных частиц присутствуют сигнала

лы протонов бензольного кольца в области 6.6–7.5 м. д., которые есть в спектре АФБК [14], а также в теоретически рассчитанном спектре продукта реакции ГОПС и АФБК (рис. 4б). В области 3.2 м. д. наблюдаются пики протонов раскрытого эпоксидного цикла (от  $-\text{CH}_2-$  группы, находящейся рядом с аминогруппой АФБК, рис. 4б). Это подтверждает успешное проведение обеих стадий модификации. Из спектров ЯМР определено, что не все эпоксидные группы на поверхности частиц прореагировали с АФБК: в области 3.0 м. д. присутствует пик, соответствующий протонам нераскрытого эпоксидного цикла [15]. Количество фенолбороновых групп на поверхности одной частицы, определенное отношением интегралов пиков бензольного кольца и нераскрытого

**Таблица 1.** Результаты элементного анализа наночастиц диоксида кремния, модифицированных ГОПС

№ образца	Условия реакции модификации		Содержание углерода, %		[ГОПС] <sup>a</sup> на поверхности наночастиц, ммоль г <sup>-1</sup>	Количество замещенных Si–ОН групп, %
	Время, ч	[ГОПС], ммоль г <sup>-1</sup>	Теор.	Эксп.		
4	3	0.5	4.30	2.92	0.34	68
5	6	0.5	4.30	3.00	0.35	70
6	24	0.5	4.30	3.53	0.41	82

<sup>a</sup> Концентрация ГОПС рассчитана из предположения, что одна метокси-группа реагирует с одной силанольной группой на поверхности наночастиц.



**Рис. 4.** (а)  $^1\text{H}$  ЯМР-спектр наночастиц диоксида кремния, модифицированных сначала ГОПС, а затем АФБК, при  $20^\circ\text{C}$  в  $\text{DMSO-}d_6$ , (б) теоретический спектр продукта реакции двух модификаторов (ГОПС и АФБК), рассчитанный при помощи программы ACD Labs 6.0.

эпоксидного цикла, составило 37. Учитывая, что площадь поверхности наночастицы равна примерно  $1300 \text{ nm}^2$ , на одну фенилбороновую группу приходится  $35 \text{ nm}^2$ . Это соответствует расстоянию

между соседними фенилбороновыми группами на поверхности наночастицы порядка 6 нм.

Следует отметить, что для сшивания молекул ПВС наночастицами необязательно полное заме-

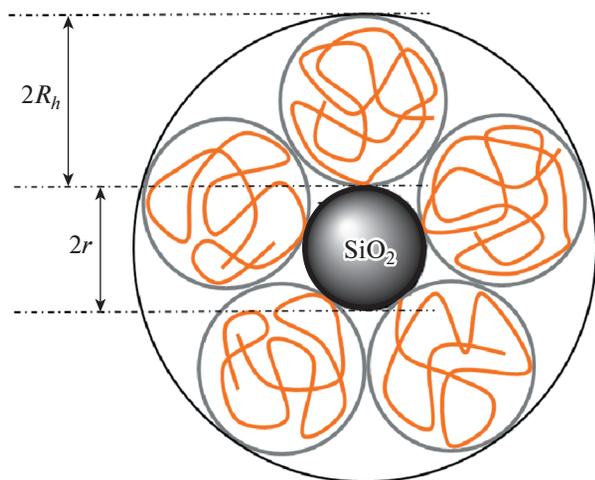


Рис. 5. Схематическое изображение наночастицы с присоединенными макромолекулами ПВС.

шение всех поверхностных функциональных групп наночастиц на группы фенолбороновой кислоты. Количество полимерных цепей, которое может присоединиться к одной наночастице, в основном определяется стерическими ограничениями, связанными с тем, что полимерные цепи, прикрепленные каким-либо своим участком к наночастице, стремятся находиться в клубковой конформации и будут “мешать” соседней цепи присоединиться слишком близко [16]. Учитывая, что куновский сегмент ПВС  $l_k$  составляет около 1.4 нм [17], можно оценить расстояние  $R$  между концами макромолекул ПВС с молекулярной массой  $195\,000\text{ г моль}^{-1}$  (что соответствует степени полимеризации  $N$  порядка 4300 и контурной длине макромолекулы  $L = 1100\text{ нм}$ ) [18]:

$$R = l_k n_k^{3/5} = 76\text{ нм},$$

где  $n_k = L/l_k \approx 800$  — количество куновских сегментов в цепи. Гидродинамический радиус такой макромолекулы [19]

$$R_h = (3\pi/128)^{1/2} R \approx 21\text{ нм}.$$

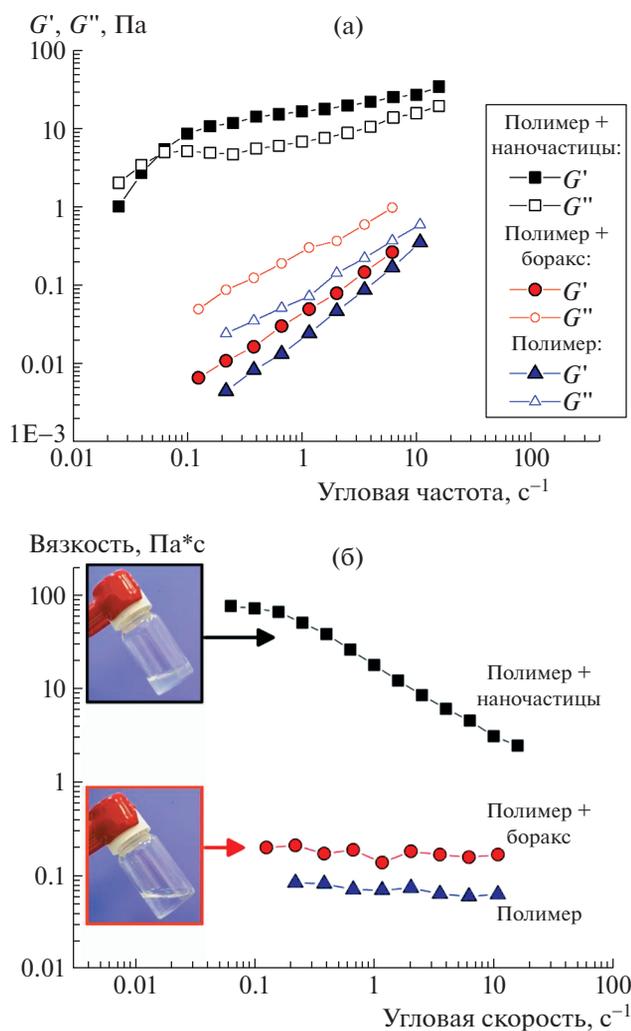
Объем вокруг наночастицы радиуса  $r = 10\text{ нм}$ , занимаемый полимерными цепями, которые могут иметь контакт с поверхностью наночастицы (рис. 5), составляет  $V = 4/3\pi[(2R_h + r)^3 - r^3]$ . Можно приближенно оценить (считая, что полимерные клубки вблизи поверхности наночастицы не перекрываются), что количество полимерных цепей, которые могут прикрепиться к одной наночастице, составляет порядка  $n_a = V/V_1 = 15$ , где  $V_1 = 4/3\pi R_h^3$  — гидродинамический объем одного полимерного клубка. Таким образом, нескольких десятков фенолбороновых групп на поверхности

наночастицы достаточно для того, чтобы сшить цепи ПВС.

Более того, слишком близкое расположение групп фенолбороновой кислоты на поверхности частиц может способствовать “наматыванию” фрагмента полимерной цепи на наночастицу и препятствовать взаимодействию этой наночастицы с другими макромолекулами, тем самым не позволяя наночастице выполнить роль сшивателя.

**Сшивание ПВС наночастицами.** Для получения гелей, сшитых модифицированными наночастицами, использовали ПВС с молекулярной массой  $195\,000\text{ г моль}^{-1}$  (Sigma Aldrich). Концентрация ПВС была фиксированной и равной 3.75 вес. %, что выше концентрации перекрывания  $C^*$ , составляющей для данного полимера порядка 0.8 вес. %. При концентрациях наночастиц от 0 до 20 вес. % смеси ПВС/наночастицы оставались однофазными и гомогенными. По всей видимости, наночастицы не агрегируют и не выпадают в осадок вследствие взаимодействия с полимерными цепями и включения их в сетчатую структуру геля.

Реологические свойства гелей исследовали на ротационном реометре Anton Paar Physica MCR 301 (Австрия) в режимах ротационного и осцилляционного воздействия [19]. Как видно из рис. 6, в отсутствие наночастиц водные растворы ПВС представляют собой низковязкие жидкости (вязкость порядка 0.1 Па с), а при добавлении 10 вес. % модифицированных наночастиц вязкость возрастает до 100 Па с и наблюдаются характерные для вязкоупругой жидкости частотные зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  с высокочастотным плато на зависимости  $G'$  от частоты [20], подтверждающим наличие сшитой сетки, а также точкой пересечения  $\omega_0$  между кривыми  $G'$  и  $G''$ , показывающей характерное время обратимого разрыва сшивков. Характерное время релаксации для систем ПВС/наночастицы, определенное как  $\tau = 1/\omega_0$ , составляет 18 с. Таким образом, введение наночастиц вызывает повышение вязкости на 3 порядка величины и появление выраженных вязкоупругих свойств. Наибольший эффект увеличения вязкости и модуля упругости достигается при концентрации наночастиц около 10 вес. %, которая соответствует примерно одной наночастице, приходящейся на две макромолекулы. Учитывая, что каждая наночастица содержит около 40 фенолбороновых групп, это может означать, что сразу несколько 1,2-*цис*-диольных групп одной макромолекулы связываются с наночастицей, что делает связь макромолекулы с наночастицей достаточно прочной. При этом сшивки являются динамическими, что подтверждается вязкоупругим поведением раствора и наличием режима течения при малых скоростях сдвига, выражающегося в плато на графике зависимости вязкости от скорости сдвига при малых скоростях



**Рис. 6.** Зависимости модуля накоплений  $G'$  и модуля потерь  $G''$  от частоты (а); зависимости вязкости от скорости сдвига (б) для водных растворов, содержащих 3.75 вес. % ПВС (0.19 мМ полимерных молекул). В отсутствие сшивателя (синие треугольники) и в присутствии сшивателей: 0.2 мМ борат-ионов (боракс; красные кружки) и 10 вес. % (0.1 мМ) наночастиц диоксида кремния (размер 10 нм), модифицированных фенилбороновыми группами (черные квадраты).

(рис. 6б). Эти два факта свидетельствуют о возможности релаксации механического напряжения за счет способности сшивков к обратимому разрыву и рекомбинации.

Важно отметить, что эффект от наночастиц существенно выше, чем от одинарных сшивков борат-ионами в аналогичных условиях. При использовании в качестве сшивателя тетраборат-ионов вместо наночастиц (в количестве, вдвое большем, чем количество наночастиц, так как одна молекула тетрабората может сшить две цепи ПВС, а одна наночастица – четыре) растворы не проявляли вязкоупругого поведения (рис. 6) и имели низкую вязкость (порядка 0.2 Па с). Это

свидетельствует о том, что при данных концентрациях тетраборат не сшивает молекулы ПВС в сетку. Таким образом, наночастицы являются гораздо более эффективными сшивателями для молекул ПВС. Это можно объяснить кооперативным взаимодействием нескольких групп полимера с одной и той же наночастицей: для отсоединения макромолекулы от наночастицы требуется одновременно разорвать несколько связей, в отличие от системы с тетраборатом натрия, где для разрушения сшивки необходим разрыв только одной связи.

Отметим, что при использовании немодифицированных наночастиц диоксида кремния, на поверхности которых находятся ОН-группы, загущения растворов ПВС не происходит, и их вязкость (0.09 Па с) остается близкой к вязкости раствора без частиц (0.1 Па с). В этом случае возможно образование водородных связей между макромолекулами ПВС и поверхностью наночастиц. Так, например, в работе [8] описаны гели ПВС, в которых полимерные цепи связаны друг с другом водородными связями между ОН-группами полимера и поверхностью магнитных наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Однако, по всей видимости, в настоящей работе наличие лишь водородных связей между немодифицированными наночастицами диоксида кремния и ПВС не приводит к образованию прочной сетки, так как отсутствует заметное увеличение вязкости и модуля упругости, которое наблюдается в смесях модифицированных частиц и полимера. Поэтому можно полагать, что именно образование динамических ковалентных связей между боронатными группами на поверхности частиц и макромолекулами является причиной повышения вязкости и появления вязкоупругого отклика.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, добавление к ПВС наночастиц, модифицированных фенилбороновой кислотой, приводит к образованию сетчатой структуры вследствие сшивания макромолекул друг с другом. Процесс сопровождается увеличением вязкости и появлением вязкоупругих свойств, причем мультифункциональные сшивки наночастицами оказываются существенно более эффективными, чем одиночные сшивки тетраборат-ионами. Научная значимость такого подхода состоит в перенесении положительных свойств “лабильных” одиночных сшивков на мультифункциональные сшивки, обеспечивающие значительное упрочнение сетчатой структуры геля.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20133).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liu Y., Hsu S. // *Front. Chem.* 2018. V. 6. 449. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00449>
2. Li J., Zhang Z., Cao X., Liu Y., Chen Q. // *Soft Matter*. 2018. V. 14. P. 6767–6773. <https://doi.org/10.1039/c8sm01019f>
3. Bishop M., Shahid N., Yang J., Barron A.R. // *Dalton Trans.* 2004. P. 2621–2634. <https://doi.org/10.1039/B406952H>
4. Al-Muntasheri G.A. // *SPE Prod. & Oper.* 2014. V. 29. P. 243–260. <https://doi.org/10.2118/169552-PA>
5. Lee P.I. Production of borate crosslinked polyvinyl alcohol contact lenses. Pat. US4559186, publication date 17.12.1985.
6. Thoniyot P., Tan M.J., Karim A.A., Young D.J., Loh X.J. // *Adv. Sci.* 2015. V. 2. 1400010. <https://doi.org/10.1002/advs.201400010>
7. da Silva M.A., Dreiss C.A. Soft nanocomposites: nanoparticles to tune gel properties // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 268–279. <https://doi.org/10.1002/pi.5051>
8. Булатова Р.Р., Бакеева И.В. // *Вестник МИТХТ.* 2011. Т. 6. С. 3–21.
9. Qin H., Zhang T., Li H.-N., Cong H.-P., Antonietti M., Yu S.-H. // *Chem.* 2017. V. 3. P. 691–705. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.07.017>
10. Li Q., Barret D.G., Messersmith P.B., Holten-Andersen N. // *ACS Nano.* 2016. V. 10. P. 1317–1324. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b06692>
11. Барабанова А.И., Шевнин П.Л., Пряхина Т.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Завин Б.Г., Выгодский Я.С., Аскадский А.А., Филиппова О.Е., Хохлов А.Р. // *Высокомолек. соед., Сер. А.* 2008. Т. 50. С. 1242–1254.
12. Barabanova A.I., Pryakhina T.A., Afanas'ev E.S., Zavin B.G., Vygodskii Ya.S., Askadskii A.A., Philippova O.E., Khokhlov A.R. // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 3168–3172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.057>
13. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / М.: Изд-во Ин. лит., 1963.
14. [https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN\\_206658-89-1\\_1HNMR.htm](https://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_206658-89-1_1HNMR.htm) (Ссылка активна на 03.03.2021)
15. De Buyl F., Kretschmer A. // *J. Adhesion.* 2008. V. 84. P. 125–142. <https://doi.org/10.1080/00218460801952809>
16. Pletneva V.A., Molchanov V.S., Philippova O.E. // *Langmuir.* 2015. V. 31. P. 110–119. <https://doi.org/10.1021/la504399e>
17. Kanaya T., Takahashi N., Takeshita H., Ohkura M., Nishida K., Kaji K. // *Polym. J.* 2012. V. 44. P. 83–94. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.88>
18. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул / М.: Наука. 1989.
19. Shibaev A.V., Philippova O.E. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics.* 2017. V. 8. P. 732–739. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2017-8-6-732-739>
20. Shibaev A.V., Ospennikov A.S., Kuklin A.I., Arkharova N.A., Orekhov A.S., Philippova O.E. // *Coll. Surf. A.: Phys. Chem. Asp.* 2020. V. 586. 124284. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124284>

## NANOCOMPOSITE HYDROGELS WITH MULTIFUNCTIONAL CROSS-LINKS

A. I. Barabanova<sup>a, b</sup>, A. V. Shibaev<sup>a, #</sup>, Academician of the RAS A. R. Khokhlov<sup>a</sup>, and O. E. Philippova<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Department of Physics, Lomonosov Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>b</sup> A. N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

<sup>#</sup> E-mail: shibaev@polly.phys.msu.ru

Nanocomposite hydrogels of polyvinyl alcohol have been obtained, in which multifunctional cross-links are silicon dioxide nanoparticles surface modified with phenylboronic groups. It is shown that such hydrogels possess pronounced viscoelastic properties, and their viscosity and elastic modulus are significantly higher than the corresponding values for gels with single borate ion cross-links.

*Keywords:* polymer gel, nanocomposite gel, cross-linking

УДК 544.72

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ОМНИФОБНЫХ СВОЙСТВ И СТЕПЕНИ НАБУХАНИЯ SLIPS-ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРНЫХ ГЕЛЕЙ

© 2021 г. П. С. Казарян<sup>1,\*</sup>, Е. П. Харитоновна<sup>1</sup>, С. В. Макаев<sup>2</sup>, А. А. Гулин<sup>3,4</sup>, М. С. Кондратенко<sup>1</sup>

Представлено академиком РАН А. Р. Хохловым 30.11.2020 г.

Поступило 26.11.2020 г.

После доработки 20.02.2021 г.

Принято к публикации 25.02.2021 г.

Настоящая работа посвящена анализу взаимосвязи омнифобных свойств покрытий на основе полимерных матриц, допированных жидкостями-лубрикантами (*Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces*, SLIPS), и степени набухания матриц в лубриканте. Предложен способ создания импрегнированных фторированными маслами матриц на основе поли(перфторалкилметакрилатов) с различным содержанием лубриканта путем одноэтапного синтеза в среде сверхкритического CO<sub>2</sub>. Исследована зависимость динамического гистерезиса краевых углов смачивания и углов скольжения капель воды и предельных углеводородов от степени набухания. Содержание лубриканта в матрицах установлено методами термогравиметрического анализа и эллипсометрии.

**Ключевые слова:** гистерезис краевого угла смачивания, омнифобные покрытия, SLIPS, сверхкритический диоксид углерода, тонкие полимерные пленки

DOI: 10.31857/S2686953521020059

### ВВЕДЕНИЕ

Создание омнифобных покрытий, эффективно отталкивающих как воду, так и жидкости с более низким поверхностным натяжением, является актуальной прикладной задачей. Одна из основных характеристик таких покрытий – угол скольжения капель тестовых жидкостей, тесно связанный с гистерезисом краевого угла смачивания (КУС):  $\Delta\theta = \theta_{\text{отс}} - \theta_{\text{нас}}$ , где  $\theta_{\text{отс}}$  и  $\theta_{\text{нас}}$  – отступающий и наступающий КУС соответственно. Если капля тестовой жидкости скользит по твердофазному покрытию, ключевым фактором, определяющим гистерезис КУС, оказываются неоднородности поверхности, химические или геометрические [1]. Согласно молекулярно-ки-

нетической теории, взаимодействие трехфазной линии контакта с дефектами поверхности можно рассматривать как возникновение потенциального энергетического барьера, который нужно преодолеть для скольжения капли по поверхности [2].

Снизить влияние таких зацеплений возможно благодаря внедрению жидкостей-лубрикантов с низким поверхностным натяжением в микроили наноструктурированные подложки. При этом дефекты поверхности оказываются скрыты под слоем лубриканта, и гистерезис КУС определяется наличием сил вязкого трения на границе контакта “тестовая капля–лубрикант” [3].

Вышеописанная импрегнация жидкостей с низким поверхностным натяжением в микропористые пленки является одним из перспективных подходов к созданию функциональных скользких покрытий с низким гистерезисом КУС (подход SLIPS, *Slippery Liquid-Infused Porous Surfaces*) [4]. За счет наличия жидкой фазы такие покрытия оказываются самовосстанавливающимися, в определенной степени устойчивыми к внешнему давлению, а также демонстрируют предельно низкие значения угла скольжения и гистерезиса КУС для капель тестовых жидкостей разной природы [5].

При этом многие вопросы, касающиеся взаимосвязи параметров полимерных SLIPS-покры-

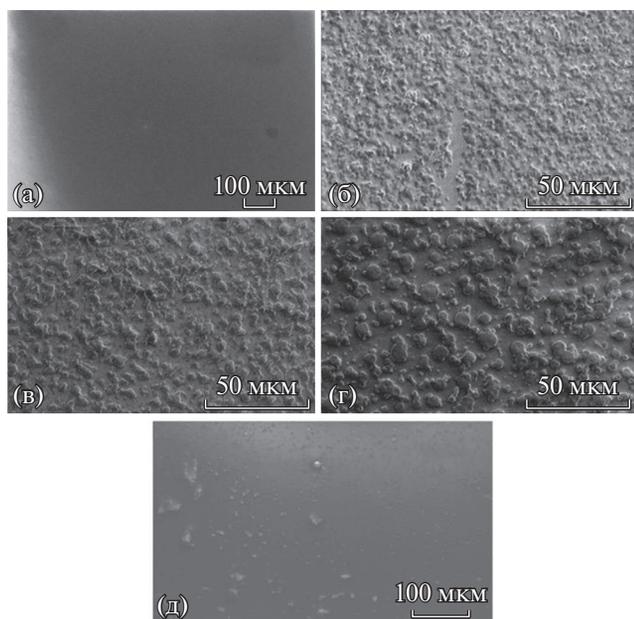
<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

<sup>4</sup> Институт химической физики имени Н.Н. Семенова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

\*E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru



**Рис. 1.** СЭМ микрофотографии общего, характерного для всех SLIPS-образцов, вида пленки (а); поверхностей полимерных матриц высушенных образцов геля SLIPS10 (б), SLIPS30 (в), SLIPS100 (г) при большем масштабе, а также полимерной матрицы без лубриканта (д).

тий с гистерезисом КУС, остаются практически неизученными. Существуют лишь единичные работы по этой теме [6, 7]. На данном этапе не предложено моделей и экспериментальных работ, связывающих степень набухания тонких полимерных пленок в лубриканте с гистерезисом КУС. Эта задача является крайне важной как для дизайна SLIPS-покрытий на основе полимерных гелей, так и для предсказания их стабильности.

В настоящей работе экспериментально изучена взаимосвязь степени набухания тонких полимерных пленок в лубриканте и гистерезиса КУС.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Тонкие пленки полимерных гелей с различным содержанием лубриканта синтезировали на гладких стеклянных подложках. Морфология пленок изучена с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), измерены гистерезис КУС и углы скольжения капель воды и предельных углеводородов. Содержание лубриканта в матрицах контролировали методами термогравиметрического анализа и эллипсометрии. Однородные тонкие полимерные пленки, равномерно допированные лубрикантом, получали методом осаждения из растворов полимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (СК  $\text{CO}_2$ ). Этот метод позволяет наносить однородные тонкие пленки фторированных полимеров как на гладкие под-

ложки, так и на поверхности со сложной морфологией, в том числе на ткани [8, 9].

Гелевые покрытия на основе сополимеров перфторгексилэтилметакрилата (ПФГЭМ) (Capstone 62-MA, Chemours, США) и гидроксипропилметакрилата (ГПМ) (Sigma-Aldrich) (ПФГЭМ-ГПМ) и масла полиоксаперфторбутилбромида (ПОПФББ) наносили на гладкие стеклянные подложки из растворов СК  $\text{CO}_2$ . Сополимеры ПФГЭМ-ГПМ с 10%-м молярным содержанием мономерных звеньев ГПМ и средневесовой молекулярной массой около 60 кг моль<sup>-1</sup> были получены согласно методике [8]. Синтез лубриканта полиоксаперфторбутилбромида ( $\text{BrCF}_2\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_4\text{C}_2\text{F}_5$ , ПОПФББ) с динамической вязкостью 1.8 мПа с и температурой кипения 250°C подробно описан в патенте [10].

Подготовку стеклянных подложек (ООО “МиниЛаб”, Россия) размером  $1.8 \times 1.8 \text{ см}^2$  к нанесению гелевых покрытий проводили в ультразвуковой ванне с деионизованной водой в течение 20 мин. Затем подложки выдерживали в растворе “пираньи” ( $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2$  (20%) = 3 : 1 (об.)) при 120°C в течение 30 мин. После этого гидрофилизованное стекло промывали изопропанолом и сверхочищенной водой (Simplicity UV, Merck (Millipore), Германия) для удаления остатков чистящего раствора и сушили в вакуумной печи при 80°C в течение 1 ч.

Для осаждения покрытий стеклянную подложку, 1 мг сополимера ПФГЭМ-ГПМ, 100, 30, 10 или 0 мкл (образцы SLIPS100, SLIPS30, SLIPS10, “Матрица” соответственно) ПОПФББ и 5 мкл сшивающего агента гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) (Sigma-Aldrich) загружали в автоклав объемом 10 мл и заполняли  $\text{CO}_2$  насосом высокого давления до тех пор, пока давление не достигало 150 бар при комнатной температуре. После этого автоклав помещали в печь Bruker (Германия) при 80°C на 3 ч. После установления теплового равновесия давление в ячейке достигало 520 бар. Декомпрессию реактора проводили со скоростью около 5 бар мин<sup>-1</sup>.

Морфологию полученных покрытий изучали с помощью растровой (сканирующей) электронной микроскопии автоэмиссионным сканирующим электронным микроскопом высокого разрешения Zeiss Supra 40 (Германия) и микроскопа Prisma E (Thermo Scientific, Нидерланды) (рис. 1). Перед проведением исследования образцы SLIPS-покрытий на стекле выдерживались в вакуумной камере при давлении  $1 \times 10^{-4}$  Па в течение 24 ч.

Содержание масла ПОПФББ и массу полимерной матрицы в полученных гелевых покрытиях определяли по результатам термогравиметрического анализа с использованием прибора

NETZSCH STA 449C (Германия) (рис. 2). Точность приборных весов  $1 \times 10^{-7}$  г. Измерения проводили в алюминиевых тиглях при температуре до  $600^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха. Скорость нагрева  $5^\circ\text{C мин}^{-1}$ .

Степень набухания гелевого покрытия оценивали по результатам ТГА как  $\alpha_{\text{TGA}} = \frac{V_p + V_l}{V_p}$ , где  $V_p$  – объем полимерной матрицы,  $V_l$  – объем лубриканта, принимая плотность сшитой полимерной пленки за  $1.2 \text{ г см}^{-3}$  (плотность ПММА пленки с аналогичной степенью сшитости [13]) и плотность ПОПФББ за  $1.8 \text{ г см}^{-3}$  [10]. Ковалентное сшивание полимерных цепей друг с другом и с гидрофилизированной поверхностью стекла при добавлении ГМДИ происходит за счет наличия гидроксильных звеньев в структуре полимера. В такой сшитой тонкой пленке относительным изменением латеральных размеров геля можно пренебречь и считать, что набухание происходит только в направлении, перпендикулярном поверхности стекла, и степень набухания может быть записана как  $\alpha = \frac{h}{h_0}$ , где  $h_0$  и  $h$  – толщина полимерной пленки с и без лубриканта соответственно.

Зависимость толщины получаемого гелевого покрытия и степени набухания  $\alpha_{\text{эллипс.}} = \frac{h}{h_0}$  от загрузки масла ПОПФББ при одноэтапном синтезе SLIPS-покрытий на стекле контролировали методом спектроскопической эллипсометрии. Измерения производили на спектроскопическом эллипсометре Angstrom Sun SE200BM (США). Абсолютные значения толщины  $h$  определялись построением оптической модели системы по экспериментально измеренным параметрам (амплитуда, угол наклона, сдвиг фаз) эллипса, полученного при поляризации света после взаимодействия со средой образца. Зависимости показателя преломления и коэффициента экстинкции покрытий от длины волны света аппроксимировали распределением Коши [11]. Начальные значения для показателя преломления  $n$  оценивались по уравнению Лоренца–Лоренца [12]:

$$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2\rho},$$

где  $R$  – удельный показатель преломления, рассчитываемый из атомных и групповых вкладов,  $\rho$  – плотность образца, а индекс  $D$  означает, что значения измерены для длины волны  $589.26 \text{ нм}$ . Показатель преломления  $n$  рассчитывали для каждого компонента системы: полимера, лубриканта и сшивающего агента. Дефекты на поверхности полимерной матрицы вносили вклад в виде

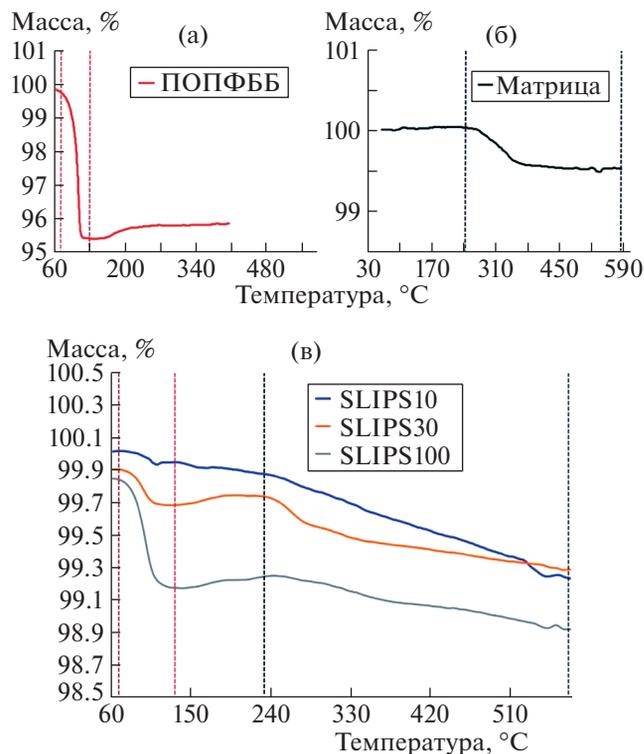


Рис. 2. Термограммы образцов на стекле: слоя масла ПОПФББ (а); полимерной пленки, нанесенной из раствора СК  $\text{CO}_2$ , (б); органогелей, нанесенных из растворов СК  $\text{CO}_2$  с варьирующей загрузкой ПОПФББ (10, 30 и 100 мкл) в реактор (в).

увеличения шума и снижения интенсивности отраженного от образца луча, что приводило к увеличению коэффициента экстинкции. Перед аппроксимацией полученные экспериментальные зависимости предварительно сглаживали методом скользящего среднего.

Углы скольжения и гистерезис КУС определяли гониометром (ThorLabs, США). На подставку помещали стекло с гелевым покрытием и каплю исследуемой жидкости объемом 10 мкл. Для определения минимального угла, при котором капля начинала скользить по поверхности, наклон подставки гониометра регулировали микрометрическим винтом. Момент начала скольжения фиксировали с помощью цифровой камеры и ПО от прибора Kruss DSA25 (Германия). Наступающие и отступающие КУС тестовой капли определялись во время обработки цифровых изображений программой ImageJ с использованием метода DropSnake. Для каждого типа тестовой жидкости было выполнено усреднение по 5 измерениям. Исследованы угол скольжения и гистерезис КУС как функция содержания ПОПФББ в покрытии для воды ( $72.4 \text{ мН м}^{-1}$ ),  $n$ -тетрадекана ( $26.7 \text{ мН м}^{-1}$ ) и  $n$ -гексадекана ( $27.3 \text{ мН м}^{-1}$ ).

**Таблица 1.** Результаты термогравиметрического анализа для образцов пленки ПОПФББ, полимерной матрицы и образцов органогелей на поверхности стекла

Образец	Содержание ПОПФББ в геле, мкл см <sup>-2</sup>	Потеря массы <sup>a</sup> , %	Потеря массы <sup>b</sup> , %
ПОПФББ	—	4.50	—
Матрица	0	—	0.50
SLIPS10	0.02	0.07	0.64
SLIPS30	0.06	0.22	0.44
SLIPS100	0.17	0.66	0.34

<sup>a</sup> Потеря массы в диапазоне 70–129°C. <sup>b</sup> Потеря массы в диапазоне 238–590°C.

**Таблица 2.** Сопоставление значений степени набухания полученных покрытий, определенные по результатам термогравиметрического и эллипсометрического анализа, при одноэтапном синтезе покрытий в СК СО<sub>2</sub>

Образец	Степень набухания		Толщина геля <sup>a</sup> , нм
	$\alpha_{\text{TGA}}$	$\alpha_{\text{эллипс.}}$	
Матрица	—	—	180
SLIPS10	1.07	1.04	187
SLIPS30	1.33	1.22	220
SLIPS100	2.3	2.50	451

<sup>a</sup> По результатам эллипсометрии.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Были получены тонкие, равномерно распределенные по подложке полимерные пленки (рис. 1а). При увеличении изображения на поверхности всех образцов полимерных пленок наблюдаются равномерно распределенные, вытянутые неоднородности размером порядка нескольких микрон (рис. 1б–1г). Добавление лубриканта привело к более равномерному распределению неоднородностей на поверхности, уменьшило размер дефектов. При этом форма неоднородностей зависела от содержания лубриканта. Появление этих дефектов можно связать со способом нанесения покрытия. В процессе синтеза концентрация растворенного полимера невысокая, и в объеме реактора происходит лишь частичное сшивание отдельных полимерных цепей, не приводящее к образованию осадка. При декомпрессии растворимость полимера постепенно снижается, и ос-

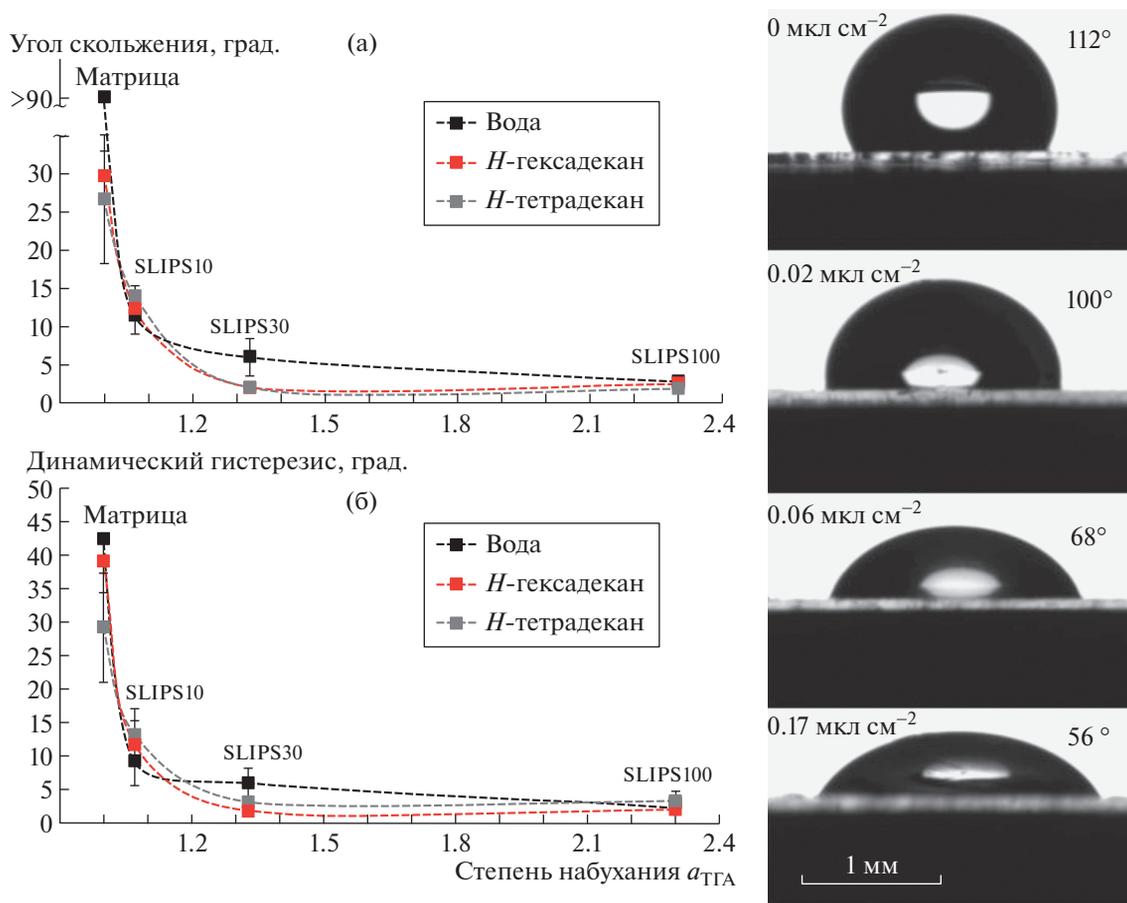
новная масса полимера осаждается на подложку и стенки по всему объему реактора. Снижение растворимости ведет к фазовой сегрегации, и в объеме реактора появляется фаза, обогащенная исследуемым полимером. Капли этой фазы высасываются на поверхности подложки, формируя неоднородности на поверхности покрытия.

Образцы полимерной матрицы без лубриканта и пленки масла ПОПФББ, нанесенной дозатором на стекло, были подготовлены для соотношения областей потери массы с фазой геля методом ТГА (рис. 2а, 2б). На термограммах гелевых покрытий на стекле можно выделить две области потери массы (рис. 2в). Область потери массы в диапазоне от 70 до 129°C соответствует ПОПФББ, а область в диапазоне от 238 до 590°C – полимерной матрице (табл. 1). Для образцов SLIPS10, SLIPS30 и SLIPS100 масса полимерной матрицы составила  $0.5 \pm 0.1\%$  от массы всего образца на стеклянной подложке. Это свидетельствует о воспроизводимости содержания полимера в геле независимо от загрузки ПОПФББ. В то же время при увеличении загрузки масла в реактор наблюдается характерный рост содержания лубриканта в полученном покрытии.

Значения коэффициента набухания гелей, полученные на основании данных эллипсометрии и термогравиметрии, коррелируют друг с другом (табл. 2). Степень равновесного набухания покрытия  $\alpha_{\text{равн.}}$  в хорошем растворителе можно оценить из теории

Флори–Ренера как  $\alpha_{\text{равн.}} \approx (\varphi_0 N_c)^{\frac{1}{3}}$ , где  $\varphi_0$  – объемная доля сшитой полимерной матрицы в начальном состоянии,  $N_c$  – число сегментов между сшивками в матрице [14]. Предполагая для сильно сшитой полимерной матрицы ПФГЭМ–ГПМ  $\varphi_0 \approx 1$  и рассчитывая  $N_c$  с учетом 10%-го молярного содержания сшивков (соответствует количеству гидроксильных звеньев в полимере),  $\alpha_{\text{равн.}} \approx 2.2$ . Полноту протекания реакции сшивания оценивали по отсутствию полос поглощения валентных колебаний ОН-связей в ИК-спектрах гелей SLIPS10 и SLIPS100, нанесенных на подложки КВг. При загрузке 10 и 30 мкл ПОПФББ в реактор количества лубриканта в матрице оказывалось недостаточным для достижения равновесной степени набухания. В случае образца SLIPS100 завышенное значение степени набухания может свидетельствовать об избытке лубриканта: гель достиг равновесного состояния, при этом избыток ПОПФББ образует тонкий слой на поверхности геля. В этом случае толщину слоя ПОПФББ на геле можно оценить как  $h_{\text{ПОПФББ}} = h_{\text{SLIPS100}} - \alpha_{\text{равн.}} h_0 \approx 50$  нм.

Результаты исследования омнифобных свойств одноэтапно полученных покрытий показаны на рис. 3.



**Рис. 3.** Графики зависимости угла скольжения (а) и гистерезиса КУС (б) от степени набухания гелевых SLIPS-покрытий для капель воды, *n*-гексадекана и *n*-тетрадекана. Справа на фотографиях сверху вниз: значения КУС для капли воды на покрытиях с разным содержанием ПОПФББ в геле (см. табл. 1). Объем капли 10 мкл.

Варьирование микросодержаний лубриканта в полимерной матрице позволило проследить зависимость гистерезиса КУС от степени набухания геля. Повышение содержания ПОПФББ в матрице значительно улучшало скользкие свойства покрытия. Добавление всего лишь 10 мкл ПОПФББ снизило значение угла скольжения более чем в 9 раз для капель воды и более чем в 2 раза для гекса- и тетрадекана. При этом для образца SLIPS10 гистерезис КУС снизился в 6 раз для капль воды и более чем в 3 раза для гекса- и тетрадекана. Гистерезис КУС тестовой капли на поверхности изучаемых гелей может определяться двумя факторами. Во-первых, это диссипации энергии из-за вязкого взаимодействия ПОПФББ с каплей вдоль границы области контакта “капля–лубрикант”. Во-вторых, значительный вклад вносит взаимодействие трехфазной линии с дефектами поверхности, выступающими над слоем лубриканта [7]. Повышение загрузки лубриканта ведет к росту содержания ПОПФББ в матрице, что выражается в увеличении степени набухания тонких пленок. В случае 10 и 30 мкл загрузки

ПОПФББ в реактор гелевое покрытие не достигает равновесной степени набухания и на его поверхности не образуется стационарного слоя лубриканта, скрывающего дефекты поверхности. Однако при скольжении капли по такому покрытию поверхность тестовой жидкости увлекает за собой капли ПОПФББ, в результате чего образуется масляная прослойка между гелем и каплей (эффективное снижение площади контакта “тестовая капля–дефекты”). В случае SLIPS100 на поверхности образца изначально присутствует слой лубриканта, сильно снижающий долю дефектов на поверхности,  $\alpha_{SLIPS100} > \alpha_{равн.}$ . При дальнейшем увеличении содержания лубриканта ключевым фактором, влияющим на гистерезис КУС, оказываются силы вязкого трения на границе раздела “ПОПФББ–капля”. Уменьшение площади контакта на границе “тестовая капля–дефекты матрицы” сопровождается растеканием капли, как видно на фотографиях рис. 3. Минимальные полученные значения гистерезиса КУС и угла скольжения для *n*-гексадекана, *n*-тетрадекана и воды составили около 2°–3°.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлена зависимость омнифобных свойств (гистерезиса КУС и угла скольжения для воды и предельных углеводородов) SLIPS-покрытий на основе тонких пленок полимерных гелей от степени набухания гелей в процессе их синтеза СК  $\text{CO}_2$ . Синтез в СК  $\text{CO}_2$  позволил получить тонкие, однородные полимерные пленки с малым содержанием лубриканта, что затруднительно реализовать традиционными жидкофазными методами получения тонких пленок. Впервые получена экспериментальная зависимость динамического КУС и угла скольжения от степени набухания тонких пленок полимерных гелей в лубриканте. Показано, что увеличение количества жидкой фазы в геле ведет к резкому снижению значений угла скольжения и динамического гистерезиса КУС за счет преобладания сил вязкого трения и снижения вклада зацеплений за дефекты матрицы в адгезию тестовой капли. На основании полученных данных возможно построение теоретической модели зависимости гистерезиса КУС тонких пленок полимерных гелей от степени набухания.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН. Работы на электронном микроскопе были выполнены на оборудовании ЦКП АХБС ФИЦ ХФ РАН (№ 506694).

## ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 17-13-01359-П. П.С. Казарян является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики “Базис”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R., Velling S.J., Aizenberg J. Oleoplaning droplets on lubricated surfaces // *Nat. Phys.* 2017. V. 13. P. 1020–1025. <https://doi.org/10.1038/nphys4177>
2. Snoeijer J.H., Andreotti B., Moving Contact Lines: Scales, Regimes, and Dynamical Transitions, *Annu. Rev. Fluid Mech.* 2013. V. 45. P. 269–292. <https://doi.org/10.1146/annurev-fluid-011212-140734>
3. Landau L., Levich B. Dragging of a Liquid by a Moving Plate. In: *Dynamics of Curved Fronts* / Elsevier: Academic Press, 1988. pp. 141–153. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-092523-3.50016-2>
4. Li J., Ueda E., Paulssen D., Levkin P.A., Slippery Lubricant-Infused Surfaces: Properties and Emerging Applications // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. 1802317. <https://doi.org/10.1002/adfm.201802317>
5. Wong T.-S., Kang S.H., Tang S.K.Y., Smythe E.J., Hatton B.D., Grinthal A., Aizenberg J. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity // *Nature*. 2011. V. 477. P. 443–447. <https://doi.org/10.1038/nature10447>
6. Sotiri I., Tajik A., Lai Y., Zhang C.T., Kovalenko Y., Nemr C.R., Ledoux H., Alvarenga J., Johnson E., Patanwala H.S., Timonen J.V.I., Hu Y., Aizenberg J., Howell C. Tunability of liquid-infused silicone materials for bio-interfaces // *Biointerphases*. 2018. V. 13. 06D401. <https://doi.org/10.1116/1.5039514>
7. Daniel D., Timonen J.V.I., Li R., Velling S.J., Kreder M.J., Tetreault A., Aizenberg J. Origins of Extreme Liquid Repellency on Structured, Flat, and Lubricated Hydrophobic Surfaces // *Phys. Rev. Lett.* 2018. V. 120. 244503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.244503>
8. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. Durable crosslinked omniphobic coatings on textiles via supercritical carbon dioxide deposition // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.020>
9. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Kondratenko M.S., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Blagodatskikh I.V., Khokhlov A.R. Superhydrophobic coatings on textiles based on novel poly(perfluoro-tert-hexylbutyl methacrylate-co-hydroxyethyl methacrylate) copolymer deposited from solutions in supercritical carbon dioxide // *J. Supercrit. Fluids*. 2019. V. 149. P. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2019.03.018>
10. Igumnov S.M., Sterlin S.R., Tyutyunov A.A., Mikhailova Z.A. Oxa- and polyoxaperfluoroalkylbromides and method of their obtaining, RU2497801C1, 10.11.2013. Byul. № 31. Available at: <https://patents.google.com/patent/RU2497801C1/en>. Accessed: 01.03.2021. (In Russ.)
11. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications* / Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons. Ltd., 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470060193>
12. Dean J.A. *Lange's Handbook Of Chemistry* / New York, N. Y. : McGraw-Hill, 1999.
13. Barszczewska-Rybarek I.M., Korytkowska-Walach A., Kurcok M., Chladek G., Kasperski J. DMA analysis of the structure of crosslinked poly(methyl methacrylate)s // *Acta Bioeng. Biomech.* 2017. V. 19. P. 47–53. <https://doi.org/10.5277/ABB-00590-2016-01>
14. Toomey R., Freidank D., Rühle J. Swelling behavior of thin, surface-attached polymer networks // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 882–887. <https://doi.org/10.1021/ma034737v>

## RELATIONSHIP BETWEEN THE OMNIPHOBIC PROPERTIES AND THE SWELLING DEGREE OF SLIPS COATINGS BASED ON THIN POLYMER GEL FILMS

**P. S. Kazaryan<sup>a,#</sup>, E. P. Kharitonova<sup>a</sup>, S. V. Makaev<sup>b</sup>, A. A. Gulin<sup>c,d</sup>, and M. S. Kondratenko<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>b</sup> *A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>c</sup> *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>d</sup> *Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

<sup>#</sup> *E-mail: kazaryan@polly.phys.msu.ru*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov November 30, 2020

This work is devoted to the analysis of the relationship between the omniphobic properties of SLIPS coatings based on polymer matrices doped with lubricant and the swelling degree of such organogels. The one-stage method for the creation of matrices based on poly (perfluoroalkyl methacrylates) impregnated with fluorinated oils with different lubricant content in supercritical (SC) CO<sub>2</sub> medium is proposed. The dependence of the dynamic contact angle hysteresis and the sliding angle on the organogel swelling degree has been studied for water and saturated hydrocarbons droplets. Thermogravimetric analysis and ellipsometry were used to measure the lubricant content in the matrices.

*Keywords:* contact angle hysteresis, omniphobic coatings, SLIPS, supercritical carbon dioxide, thin polymer films

---

---

ПОПРАВКИ

---

---

**ИСПРАВЛЕНИЕ К СТАТЬЕ:**

*П. А. Тихонов, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров.*

**Многолучевые звездообразные полимеры, фундаментальные аспекты,  
опубликованной в ДАН. Химия, науки о материалах. 2021. Т. 496. С. 3–20**

DOI: 10.31857/S2686953521020102

Правильно читать:

– стр. 3 (левая колонка, 1 абз, строки 7–10)

“...приближает их по свойствам к частицам [1, 2].”;

– стр. 11 (левая колонка, последняя строка):

“...71–72 кДа...”;

– стр. 13 (правая колонка, 2 абз., строка 12):

“... = 53°C...”.