Том 501, 2021

химия

Синтез и исследование теплофизических свойств полистиролов, полученных в присутствии сопряженных α-динитронов на основе глиоксаля	
А. Б. Алыева, Е. В. Колякина, С. А. Стахи, С. С. Сологубов, А. В. Маркин, Д. Ф. Гришин	5
Синтез и кристаллическая структура комплексов железа (II) и кобальта (III) с гетарилгидразоном на основе <i>о</i> -дифенилфосфинобензальдегида и 1-гидразинофталазина	
Л. Д. Попов, С. А. Бородкин, В. В. Ткачев, А. Н. Утенышев, И. Н. Щербаков, С. М. Алдошин	14
Синтез, свойства и применение гомополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты	
А. В. Чучалов, Б. А. Байминов, Ю. В. Биличенко, А. Ф. Косолапов, С. Л. Семенов, Е. Г. Кононова, М. И. Бузин, Е. М. Чайка, Е. С. Афанасьев, Д. А. Сапожников, Я. С. Выгодский	20
Получение наночастиц диоксида титана (анатаза и рутила) на поверхности восстановленного оксида графена	
Ю. В. Иони, Ю. А. Грошкова, Е. Ю. Буслаева, С. П. Губин	27
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
Теоретико-экспериментальный анализ изменения дисперсного состава частиц твердой фазы в технологических аппаратах	
В. П. Мешалкин, О. М. Флисюк, Н. А. Марцулевич, А. В. Гарабаджиу	32
Компьютерное моделирование комбинированного химико-технологического процесса водоизоляции пористых обводненных нефтяных пластов	
В. П. Мешалкин, Р. Н. Якубов, Л. Е. Ленченкова, В. В. Челноков	37
Синтез керамики Ta ₄ HfC ₅ с субмикронной структурой методом электротеплового взрыва под давлением	
В. А. Щербаков, А. Н. Грядунов, И. Е. Семенчук, Д. Ю. Ковалев, А. Е. Сычев, М. И. Алымов	43
Химически обработанные нановолокнистые углеродные материалы для суперконденсаторов	
A E Encomon D D Economica II II Independence II II Independence	

А. Е. Брестер, В. В. Головахин, О. Н. Новгородцева, Н. И. Лапекин, А. А. Шестаков, А. В. Ухина, И. Ю. Просанов, Е. А. Максимовский, М. В. Попов, А. Г. Баннов

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Разрушающее давление в микродефектах консолидированных материалов

Е. М. Морозов, М. И. Алымов

49

Получение и изучение свойств нового биокомпозита хитозана и 5,7-бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-оксихинолина	
И. С. Чащин, Е. И. Перепелкин, В. И. Дяченко	59
Термодинамика парообразования GeO ₂ по данным высокотемпературной масс-спектрометрии	
А. С. Смирнов, К. Г. Сморчков, Н. А. Грибченкова, А. С. Алиханян	65
Правила для авторов	73

Том 501, 2021

CHEMISTRY

PHYSICAL CHEMISTRY

Fracture Pressure in Microdefects of Consolidated Materials

E. M. Morozov and M. I. Alymov

_

_

Preparation and Studying of Properties of New Chitosan and 5,7-Bis-(1-hydroxy-1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl)-8-hydroxyquinoline Biocomposite	
I. S. Chaschin, E. I. Perepelkin, V. I. Dyachenko	59
Vaporization Thermodynamics of GeO_2 By High-Temperature Mass Spectrometry	
A. S. Smirnov, K. G. Smorchkov, N. A. Gribchenkova, A. S. Alikhanyan	65
For Authors	73

_____ ХИМИЯ ____

УДК 66.095.26:547.538.141:536.54

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИСТИРОЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ В ПРИСУТСТВИИ СОПРЯЖЕННЫХ а-ДИНИТРОНОВ НА ОСНОВЕ ГЛИОКСАЛЯ

© 2021 г. А. Б. Алыева¹, Е. В. Колякина¹, С. А. Стахи¹, С. С. Сологубов¹, А. В. Маркин¹, член-корреспондент РАН Д. Ф. Гришин^{1,*}

Поступило 16.07.2021 г. После доработки 26.10.2021 г. Принято к публикации 01.11.2021 г.

Предложен одностадийный конвергентный метод синтеза разветвленных макромолекул в присутствии сопряженных динитронов (N,N-диметилглиоксальдинитрона, N,N-ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрона и N,N-дифенилглиоксальдинитрона) в условиях радикального инициирования. Установлено, что в отличие от линейных аналогов разветвленные макромолекулы полистирола, синтезированные с участием α -динитронов, характеризуются более низкими значениями температуры стеклования. Разработаны методики модификации полимеров, содержащих в своем составе алкоксиаминовые фрагменты, позволяющие повысить термостойкость синтезированных макромолекул.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, полистирол, нитроксильные радикалы, температура стеклования, термическая стабильность

DOI: 10.31857/S2686953521060029

В последние годы контролируемая радикальная полимеризация стала важным и надежным инструментом синтеза полимеров и макромолекулярного дизайна, органично сочетающим преимущества традиционной свободно-радикальной полимеризации и "живой" ионной полимеризации [1, 2]. При этом полимеризация с участием стабильных нитроксильных радикалов в условиях обратимого ингибирования относится к числу наиболее изученных и эффективных направлений контролируемого синтеза макромолекул (схема 1) [3, 4].

Один из вариантов проведения процесса обратимого ингибирования связан с формированием нитроксильных радикалов непосредственно в полимеризационной среде (*in situ*), в том числе с участием коммерчески доступных соединений, например, нитронов [4, 5]. Благодаря использованию этой методики, возможен синтез полимеров сложной топологии, включая дендритные, щетко- и звездообразные, а также гиперразветвленные [6–8], которые в ряде случаев существенно отличаются по химическим и физическим свойствам от их линейных аналогов [9].

Целью настоящей работы является синтез разветвленных полимеров на основе стирола, полученных с участием сопряженных динитронов (ДН) (рис. 1), а также сравнительный анализ теплофизических свойств указанных полимеров с их модифицированными и линейными аналогами.

Синтез линейных и разветвленных образцов полистирола (ПС) с участием ДН проводили в широком температурном интервале 70–130°С в присутствии радикального инициатора динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК). Подготовку образцов к полимеризации проводили в соответствии с прописью [10]. Показано, что ДН способны выступать в качестве регуляторов кинетики

$$\begin{array}{c} R^{1} & \stackrel{+M}{\underset{k_{d}}{\overset{k_{c}}{\leftarrow}}} \\ R^{2} & N - O + P \end{array} \xrightarrow{k_{c}} \begin{array}{c} R^{1} \\ \overbrace{k_{d}}{\overset{k_{c}}{\leftarrow}} \end{array} \\ R^{2} & N - O - P \end{array}$$

R¹, R² – углеводородные радикалы Р[•] – радикал роста

 $k_{\rm p}, k_{\rm c}, k_{\rm d}$ — константы скорости роста, обрыва и диссоциации соответственно

Схема 1

¹ Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, 603950 Нижний Новгород, Россия

^{*}*E-mail: grishin@ichem.unn.ru*



R = Me: *N*,*N*-диметилглиоксальдинитрон (МДН)
R = *t*-Bu: *N*,*N*-ди-*трет*-бутилглиоксальдинитрон (БДН)
R = Ph: *N*,*N*-дифенилглиоксальдинитрон (ФДН)

Рис. 1. Динитроны глиоксалевого ряда.

полимеризации и молекулярно-массовых характеристик (ММХ) полимеров. На первоначальном этапе полимеризации ДН акцептируют активные радикалы роста с образованием нитроксильных раликалов, которые в последующем выступают медиаторами полимеризации (схема 1). На возможность осуществления полимеризации в контролируемом режиме влияет не только структура ДН, но и температурные параметры процесса. Так, в случае наименее пространственно-затрудненного МДН наилучший контроль ММХ наблюдается при 130°С (табл. 1). Наличие в структуре ДН более объемных заместителей (БДН и ФДН) позволяет осуществлять процесс обратимого ингибирования и регулировать ММХ в более низкотемпературных режимах (табл. 1). Отличительной особенностью ДН является тот факт, что их структура позволяет синтезировать как линейные, так и разветвленные трех- и четырехлучевые полимеры (схема 2).

Для оценки конформации макромолекулы, а именно наличия разветвленной структуры, используют ряд гидродинамических параметров полимеров [11]. Наиболее распространенным из них является форм-фактор, характеризующий степень "асимметричности" макромолекулы в растворе. Форм-фактор определяется из соотношения диффузионного гидродинамического радиуса R_{h-D} и радиуса инерции R_{g} макромолекулы по формуле $\rho = R_{g}/R_{h-D}$. Для гауссова клубка линейного полимера в θ -растворителе $\rho = 1.73$, а в хоро-

шем растворителе $\rho = 2.05$ [11]. В случае разветвленных структур указанный параметр уменьшается: для полидисперсных четырехлучевых звездообразных полимеров в θ -растворителе $\rho = 1.53$. Увеличение числа лучей или разветвлений в макромолекуле приводит к еще большему снижению значения ρ .

Гидродинамические радиусы и R_{g} определяли методом светорассеяния. Рассчитанные значения форм-фактора для ПС, синтезированного с участием ДН в различных концентрациях. приведены в табл. 2. С теоретической точки зрения наиболее вероятно формирование более разветвленных структур при низкой концентрации ДН (0.5 мол. %). Действительно, в присутствии 0.5 мол. % МДН и ФДН значение форм-фактора близко к значению твердой сферы или высокоразветвленных полимеров (р = 0.778). Увеличение значения форм-фактора в случае избытка МДН и ФДН (3 мол. %) свидетельствует об образовании наряду с разветвленными структурами и линейных макромолекул (схема 2). В случае БДН разветвленные структуры образуются при более высокой концентрации – 3 мол. % (табл. 2). Указанный факт обусловлен стабильностью мононитроксильных радикалов (схема 3), полученных на основе БДН (1), которые способны распадаться с образованием 2-метил-2-нитрозопропана (МНП) и трет-бутилвинилнитроксилов (2) [12]. Наличие в системе МНП приводит к формирова-

№ пп	ДН	<i>T</i> , °C	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \times 10^{-3}$, кДа	M_w/M_n
1	МДН	70	140	24	6.8	6.9
2		90	140	46	10.6	3.4
3		130	24	87	13.5	1.7
4	БДН	70	100	26	5.8	1.4
5		90	100	44	5.9	1.6
6		130	73	76	7.4	2.4
7	ФДН	70	63	99	35.4	2.3
8		90	80	80	14.0	2.1
9		130	32	81	13.7	3.0

Таблица 1. ММХ образцов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК, при различных температурах



Линейные структуры

Разветвленные структуры

$$R = Me, t-Bu, Ph$$

Схема 2

нию макромолекул с линейной конформацией и увеличению значения р.

В целом анализ гидродинамических характеристик показал, что разработанная методика синтеза ПС с участием ДН позволяет получать разветвленные трех- и четырехлучевые звездообразные полимеры. Наличие в составе полимеров, синтезируемых по механизму обратимого ингибирования, лабильных связей С–ON< может быть причиной ухудшения термической стабильности макромолекул [13]. С целью повышения стабильности полимеров нами предложена одностадийная методика модификации высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезируемых на основе ДН, с

	, , ,		-		
N⁰	ДН (мол. %)	$M_w^{\ a} imes 10^{-3}$, кДа	R_{g} , нм	<i>R_{h - D}</i> , нм	$\rho = R_g/R_{h-D}$
1	МДН (0.5)	72.7	6.6	8.5	0.78
2	МДН (3.0)	38.8	8.4	6.1	1.38
3	БДН (0.5)	27.3	10.1	5.4	1.87
4	БДН (1.5)	26.0	8.8	5.4	1.65
5	ФДН (0.5)	49.6	9.0	9.0	0.96
6	ФДН (3.0)	33.1	9.6	6.5	1.48

Таблица 2. Гидродинамические характеристики ПС

^{*а*} Определено методом статического светорассеяния.



R – радикал роста

Схема 3



 ${f R}^1,\,{f R}^2$ – углеводородные радикалы $k_{
m c},\,k_{
m d}$ – константы скорости обрыва и диссоциации $k_{
m tr}\,{
m SH},\,k_{
m tr}\,{
m Br}$ – константы скорости передачи на ${f C}_{12}{f H}_{25}{
m SH}$ и ${
m CBr}_4$

Схема 4

участием CBr₄ и меркаптана (C₁₂H₂₅SH) (схема 4). В процессе модификации происходит замена лабильного нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода соответственно. Энергия связи C–ON< в алкоксиамине составляет ~30 кДж моль⁻¹, а для связей C–Br и C–H равна 293 и 435 кДж моль⁻¹ соответственно [14, 15]. В этой связи, несомненно, следует ожидать повышения термической стабильности модифицированных макромолекул.

Экспериментальные данные подтвердили это предположение. Исследование термического поведения образцов полистирола, синтезированных в присутствии МДН и БДН, а также модифицированных полимеров проводили методом термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием термомикровесов TG 209 F1 Netzsch Gerätebau (Германия) в атмосфере аргона в интервале температур 300–850 К. Средняя скорость нагрева тигля с веществом 5 К мин⁻¹. Установлено, что для образцов ПС, полученных на основе БДН и модифицированных как в присутствии CBr₄, так и меркаптана, потери массы

наблюдаются при более высоких температурах (табл. 3).

На примере образца ПС, полученного в присутствии БДН с $M_n = 23$ кДа, приведены полные интегральные – ТГА- (рис. 2а) и дифференциальные – ДТГ-термограммы (рис. 2б). Как следует из представленных данных, термическая стабильность ПС, модифицированного в присутствии СВг₄ и меркаптана, значительно увеличилась, при этом максимальная скорость разложения ПС, синтезированного в присутствии ДН, достигалась при температуре 391°С. В случае модифицированных образцов максимальная скорость наблюдалась при более высокой температуре – 396 и 397°С.

При исследовании ПС, полученного в присутствии МДН, наблюдались идентичные закономерности стабилизации полимеров при их модификации в присутствии CBr₄, а именно, повышение температуры 50- и 90%-й потери массы ПС (табл. 3). Однако температура 10%-й потери массы модифицированного образца значительно

8

N⁰	ДН	Компоненты	$M_n \times 10^{-3}$, кДа	M_w/M_n	<i>T</i> _{10%} ,°C	<i>T</i> _{50%} ,°C	<i>T</i> _{90%} ,°C
1	МДН	Исходный	7.1	1.7	343	381	405
2		$\mathbf{CBr_4}, \mathbf{C_6H_6}$	4.2	1.6	303	380	408
3	БДН	Исходный	23.0	2.3	335	378	403
4		$\mathbf{CBr_4}, \mathbf{C_6H_6}$	14.6	2.9	358	390	413
5		$\mathbf{C_{12}H_{25}SH}, \mathbf{C_6H_6}$	17.5	2.4	363	393	416

Таблица 3. ММХ и теплофизические свойства продуктов модификации ПС, синтезированного в присутствии 1 мол. % ДАК и 0.5 мол. % ДН

снижается. Вероятно, это связано с низкими значениями молекулярной массы (ММ) модифицированного продукта. Так, в работе [16] показано, что термическая стабильность полимеров зависит от ММ полимеров. Низкомолекулярные полимеры разлагаются в более широком интервале температур, при этом температура начала разложения полимера более низкая, но полное разложение достигается при более высокой температуре, по сравнению с высокомолекулярными образцами.

Кроме того, модификация синтезированных образцов ПС (3-7) с заменой нитроксильного фрагмента на атомы брома и водорода позволила установить структуры высокомолекулярных алкоксиаминов, синтезируемых in situ в процессе полимеризации (табл. 4). В случае ПС на основе ДН наблюдается снижение ММ образцов при модификации. Изменение ММ анализировали на основе средневесовой ММ (М_w) как наименее подверженной ошибке эксперимента. Указанный факт подтвердил образование высокомолекулярных алкоксиаминов, содержащих лабильные связи C-ON< внутри цепи. Доказательством присутствия в составе ПС алкоксиаминовых групп является наличие в спектре ¹Н ЯМР образцов, синтезированных с участием исследуемых ДН, сигналов атомов водорода, связанных с алкоксиаминовым фрагментом. На рис. 3 представлен спектр ¹Н ЯМР ПС, полученного в присутствии МДН. Пик (g) в области 3.5 м. д. относится к атомам водорода метинового фрагмента ДН, а сигналы (h), лежашие в области 4.5–4.7 м. д., характерны для атомов водорода метинового фрагмента стирола, непосредственно связанных с нитроксильной группой.

Отметим, что изменение значений MM обоих осколочных фрагментов, образующихся при модификации образцов ПС различной конверсии, косвенно указывает на возможность получения звездообразных структур (табл. 4). Так, в случае МНД-содержащих ПС (3, 4) наблюдается изменение MM обоих осколочных фрагментов (табл. 4, колонки M_w и ΔM_w , строки 2 и 4). Данный факт свидетельствует о формировании линейных полимеров на низких степенях превращения мономера и их преобразовании в ходе процесса в разветвленные структуры (схема 2). Аналогичные закономерности наблюдаются и в случае БДНсодержащего ПС – **5**, **6** (табл. 4, колонки M_w и ΔM_w , строки 7 и 9).



Рис. 2. ТГА (а) и ДТГ (б) кривые образца ПС с $M_n = 23$ кДа, синтезированного в присутствии БДН (*1*) и модифицированного в присутствии CBr₄ (*2*), C₁₂H₂₅SH (*3*).

АЛЫЕВА и др.

№ п.п.	Система ^а	<i>T</i> , °C	$M_w imes 10^{-3}$, кДа	M_w/M_n	$\Delta M_w \times 10^{-3}$, кДа
1	<i>Исходный</i> 3 , МДН, <i>P</i> = 24%	90	9.3	2.5	_
2	3 , CBr ₄ , ΤΓΦ	130	5.5	1.5	3.8
3	Исходный 4 , МДН, <i>P</i> = 43%	90	47.2	4.5	—
4	$4, \mathbf{CBr}_{4}, \mathbf{C}_{6}\mathbf{H}_{6}$	130	30.6	3.6	17.0
5	$4, \mathbf{C_{12}H_{25}SH}, \mathbf{C_{6}H_{6}}$	130	36.1	3.5	11.1
6	<i>Исходный</i> 5 , БДН, <i>P</i> = 44%	90	14.8	1.7	-
7	5, \mathbf{CBr}_4 , ΤΓΦ	130	12.5	1.6	2.3
8	Исходный 6, БДН, <i>P</i> = 67%	90	20.5	1.9	
9	6, CBr ₄ , C ₆ H ₆	110	16.2	2.1	4.3
10	$6, C_{12}H_{25}SH, C_6H_6$	110	16.3	1.7	4.2
11	Исходный 7, Φ ДН ⁶ , $P = 93\%$	90	28.8	2.1	_
12	7 , CBr ₄ , C ₆ H ₆	90	27.4	2.0	1.4
13	$7, C_{12}H_{25}SH, C_6H_6$	90	26.9	2.0	1.9

Таблица 4. ММХ продуктов модификации ПС (**3**–**7**), синтезированных в присутствии 0.5 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК. Время модификации: 90 и 110°С – 20 ч, 130°С – 7 ч

 $\overline{}^{a}$ *P* – конверсия, $\overline{}^{b}$ – концентрация ФДН – 3 мол. %.

Химический состав, строение цепи полимера, а также топология и наличие функциональных групп в составе макромолекул влияют на значения температур стеклования T_g [9, 17]. Наряду с вышеперечисленными факторами на T_g однотипных макромолекул существенное влияние оказы-



Рис. 3. Спектр ¹Н ЯМР образца ПС (M_n = 3800 Да, M_w/M_n = 2.5), синтезированного в присутствии 3 мол. % МДН и 1 мол. % ДАК при T = 90°С (на вставке – увеличенная область 3.0–5.5 м. д.). Регистрацию спектров проводили на спектрометре Agilent DD2 400 с рабочей частотой 400 МГц, растворитель CDCl₃.

Nº	ДН	T, °C	<i>M_n</i> × 10 ^{−3} , кДа	M_w/M_n	T _g , °C	$T_{g\infty}{}^{a}$, °C	$K^a \times 10^{-5},$ К г моль ⁻¹	$T_{g\infty}^{\ \ \ \delta}, {}^{\circ}\mathrm{C}$	$K^{\circ} \times 10^{-5},$ К г моль ⁻¹
1	—	90	7.0	2.7	94	112	1.28	110	1.65
2			8.4	2.3	95				
3			8.9	3.7	98				
4			9.5	1.8	99				
5			12.4	2.6	103				
6			17.6	3.7	105				
7	МДН	130	7.5	3.0	88	111	1.73	105	1.74
8			9.8	2.7	92				
9			12.5	1.9	98				
10			13.5	1.7	97				
11	БДН	90	5.4	1.6	85	110	1.43	107	1.67
12			6.3	1.6	86				
13			7.1	1.6	90				
14			7.9	1.6	93				
15			9.2	1.7	95				
16	ФДН	90	9.5	1.7	74	107	2.87	105	3.71
17			11.5	1.8	79				
18			14.2	2.1	91				
19			15.0	2.1	92				
20			15.9	2.1	92				

Таблица 5. ММХ и T_g образцов ПС, синтезированных в присутствии 3 мол. % ДН и 1 мол. % ДАК

^{*a*} $T_{g\infty}$, *K* – рассчитаны по уравнению (1), ^{*б*} $T_{g\infty}$, *K* – рассчитаны по уравнению (2).

вают и их MMX [17]. Зависимость T_g от MM макромолекул для узкодисперсных образцов описывается общепринятой эмпирической моделью Фокса и Флори (уравнение 1), а в случае полидисперсных полимеров — скорректированным уравнением 2 [18, 19]:

$$T_{\rm g} = T_{\rm g\infty} + \frac{K}{M_n} \tag{1}$$

$$T_{\rm g} = T_{\rm g\infty} + \frac{K}{\sqrt{M_n M_w}} \tag{2}$$

где $T_{\rm g}$ – абсолютная температура стеклования полимера данной MM; $T_{\rm g\infty}$ – предельное значение температуры стеклования, которое достигается при бесконечно большой длине цепи; K – эмпирический параметр, связанный со свободным объемом в образце полимера [18].

В связи с этим методом ДСК на приборе DSC 204 F1 Phoenix Netzsch Gerätebau (Германия) были определены значения T_g линейных и разветвленных ПС, которые синтезированы в присутствии 3 мол. % ДН и выделены на различных степенях превращения мономера (табл. 5). С целью исключения влияния ММХ на указанный параметр исследовались образцы в широком диапазоне ММ. Полученные данные представлены в табл. 5, а также на рис. 4, на котором приведены зависимости T_g от среднечисленной ММ (M_n) в различных координатах. Как и следовало ожидать, T_g для всех образцов увеличиваются с ростом M_n (рис. 4а). Причем ее значения для линейных образцов, синтезированных на ДАК, выходят на насыщение при M_n порядка 10 кДа, т.е. выше этих ММ можно считать, что термодинамические свойства ПС, в частности T_g , практически не зависят от ММ. Образцы, полученные с участием ДН с молекулярной массой до 10 кДа, характеризуются более низкими значениями T_g .

11

Значения $T_{g^{\infty}}$ и *К* определяли исходя из линейной зависимости T_g от $1/M_n$ или $1/(M_n \times M_w)^{0.5}$ соответственно (табл. 5). Как видно из таблицы, $T_{g^{\infty}}$ как для линейных, так и разветвленных образцов лежат в интервале 107-112°C. Отметим, что значения $T_{g^{\infty}}$, рассчитанные по уравнению (2), несколько ниже по сравнению с параметрами, рассчитанными по уравнению Флори–Фокса, и более соответствуют литературным данным по температурам стеклования ПС, определенным различными методами [17, 19].



Рис. 4. Зависимость T_g образцов ПС от M_n : точки – экспериментальные результаты; сплошные кривые – результаты, вычисленные по уравнению (1) (а). Зависимость T_g образцов ПС от $1/M_n$ (б). Условия синтеза ПС приведены в табл. 5. 1 - в отсутствие ДН, 2 - MДН, 3 - БДН, $4 - \Phi$ ДН.

О кинетической гибкости цепи полимера можно судить по ММ, при которой кривая функции $T_{\rm g} = f(M_n)$ выходит на плато, т.е. достигается предельная температура стеклования $T_{g\infty}$ [20]. Полимеры с разветвленной конформацией имеют большее количество коннов цепей. слеловательно, более подвижные сегменты при одной и той же ММ [20]. Так, ММ, при которой $T_{g\infty}$ достигает постоянного значения для линейного ПС, синтезированного в условиях традиционной радикальной полимеризации, составляет около 10 кДа (рис 4, табл. 5). Разветвленные образцы ПС, синтезированные с участием ДН, обладают большей кинетической гибкостью цепи и, как следствие, более низкими $T_{\rm g}$ и более высокими MM, при которых достигается T_{gx}: для МДН и БДН это 13 кДа, а для ФДН – 14 кДа (рис. 4). В целом анализ Т_в ПС, синтезированных с участием ДН глиоксалевого ряда, дополнительно подтверждает возможность синтеза полимеров с разветвленной структурой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена методика синтеза и модификации полистирола, содержащего в своем составе алкоксиаминовые фрагменты, которая позволяет повысить термостойкость макромолекул. Сравнительный анализ теплофизических свойств линейных образцов полистирола и разветвленных макромолекул, полученных в присутствии динитронов глиоксалевого ряда, показал, что звездообразные макромолекулы характеризуются более низкими значениями температуры стеклования.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00150).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Grishin D.F., Grishin I.D. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 90. P. 231–264. https://doi.org/10.1070/RCR4964
- Corrigan N., Jung K., Moad G., Hawker C.J., Matyjaszewski K., Boyer C. // Prog. Polym. Sci. 2020. V. 111. P. 101311. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101311
- 3. Lamontagne H.R., Lessard B.H. // ACS Appl. Polym. Mater. 2020. V. 2. № 12. P. 5327–5344. https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00888
- Kolyakina E.V., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2009.
 V. 78. № 6. P. 535–568. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n06ABEH004026
- Sciannamea V, Jérôme R., Detrembleur C. // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 1104–1126. https://doi.org/10.1021/cr0680540
- Xia K., Rubaie A.J., Johnson B.P., Parker S.A., Tillman E.S. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2019. V. 57. № 20. P. 2113–2120. https://doi.org/10.1002/pola.29482
- Blackburn C.S., Myers K.D., Tillman E.S. // Polymer. 2015. V. 68. P. 284–292. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.05.021
- Kolyakina E.V., Shoipova F.H., Alyeva A.B., Grishin D.F. // Russ. Chem. Rev. 2021. V. 70. № 9. P. 1736–1745. https://doi.org/10.1007/s11172-021-3278-0
- Luo X., Xie S., Huang W., Dai B., Lu Z., Yan D. // Chin. J. Polym. Sci. 2016. V. 34. № 1. P. 77–87. https://doi.org/10.1007/s10118-016-1730-7

- Kolyakina E.V., Alyeva A.B., Sazonova E.V., Zakharychev E.A., Grishin D.F. // Polym. Sci., Ser. B. 2020. V. 62. № 4. P. 328–342. https://doi.org/10.1134/S1560090420040077
- 11. Burchard W. Adv. Polym. Sci. 1999. V. 143. P. 113–194. https://doi.org/10.1007/b136243
- Rehorek D., Janzen E.G. // J. Prakt. Chem. 1985. V. 327. P. 968–982. https://doi.org/10.1002/prac.19853270615
- Roland I., Schmidt-Naake G. // J. Anal Appl. Pyrolysis. 2001. V. 58–59. P. 143–154. https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00158-3
- Megiel E., Kaim A., Cyrański M. // J. Phys. Org. Chem. 2010. V. 23. № 12. P. 1146–1154. https://doi.org/10.1002/poc.1685
- Bibiao J., Jianbo F., Yang Y., Qiang R., Wenyun W., Jianjun H. // Eur. Polym. J. 2006. V. 42. № 1. P. 179– 187. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.07.016

- Nishizaki H., Yoshida K. // J. Appl. Polym. Sci. 1981.
 V. 26. № 10. P. 3503–3504. https://doi.org/10.1002/app.1981.070261029
- 17. Smirnova N.N., Kolyakina E.V., Kulagina T.G., Grishin D.F. // Russ. Chem. Bull. 2013. V. 62. № 10. P. 2251–2257. https://doi.org/10.1007/s11172-013-0325-5
- Fox T.G., Flory P.J. // J. App. Phys. 1950. V. 21. № 6. P. 581–591. https://doi.org/10.1063/1.1699711
- 19. Alhilfi T., Chambon P., Rannard S.P. // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. № 10. P. 1426–1438. https://doi.org/10.1002/pol.20200143
- Huang W., Gu W., Yang H., Xue X., Jiang B., Zhang D., Fang J., Chen J., Yang Y., Guo J. // Polymers. 2017. V. 9. № 1. P. 14–24. https://doi.org/10.3390/polym9010014

SYNTHESIS AND STUDY OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF POLYSTYRENES OBTAINED IN THE PRESENCE OF CONJUGATED α-DINITRONES BASED ON GLYOXAL

A. B. Alyeva^{*a*}, E. V. Kolyakina^{*a*}, S. A. Stakhi^{*a*}, S. S. Sologubov^{*a*}, A. V. Markin^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS D. F. Grishin^{*a*,#}

^a National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603950 Nizhny Novgorod, Russian Federation [#]E-mail: grishin@ichem.unn.ru

The glass transition temperature was determined by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis, and the thermal stability of linear polystyrene samples obtained in the presence of 2,2'-azobisisobutyronitrile, as well as branched macromolecules synthesized in the presence of conjugated dinitrones (*N*,*N*-dimethylglyoxaldinitrone, *N*,*N*-di-*tert*-butylglyoxaldinitrone and *N*,*N*-diphenylglyoxaldinitrone). It was found that, in contrast to linear analogs, polystyrene macromolecules synthesized with the participation of α -dinitrones and having a branched structure are characterized by lower glass transition temperatures. Methods for the modification of polymers containing alkoxyamine fragments in the presence of carbon tetrabromide and dodecyl mercaptan, which make it possible to increase the thermal stability of macromolecules, have been proposed.

Keywords: radical polymerization, polystyrene, nitroxyl radicals, glass transition temperature, thermal stability

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 14–19

——— ХИМИЯ ———

УДК 541.49+547.556.93+539.261

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА (II) И КОБАЛЬТА (III) С ГЕТАРИЛГИДРАЗОНОМ НА ОСНОВЕ *о*-ДИФЕНИЛФОСФИНОБЕНЗАЛЬДЕГИДА И 1-ГИДРАЗИНОФТАЛАЗИНА

© 2021 г. Л. Д. Попов^{1,*}, С. А. Бородкин¹, В. В. Ткачев², А. Н. Утенышев², И. Н. Шербаков¹, академик РАН С. М. Алдошин²

Поступило 21.09.2021 г. После доработки 15.11.2021 г. Принято к публикации 19.11.2021 г.

Взаимодействием 1-фталазинилгидразона *о*-дифенилфосфинобензальдегида (**HL**) с перхлоратами Fe(II) и Co(II) получены комплексы разного состава и строения: $[Fe(HL)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ (**1**) и $[CoL_2](ClO_4) \cdot H_2O$ (**2**), несмотря на то, что использовались соли с одинаковым анионом. Причем при комплексообразовании происходит окисление иона Co²⁺ до Co³⁺. Строение комплексов установлено при помощи ЯМР-спектроскопии в растворе и РСА в кристалле. Как показал РСА, ионы металлов-комлексообразователей имеют октаэдрическое строение. Соединение **2** образует две независимые молекулы в кристалле.

Ключевые слова: гидразоны, рентгеноструктурный анализ, ЯМР-спектроскопия, металлокомплексы **DOI:** 10.31857/S2686953521060108

Гетарилгидразоны — продукты конденсации гетероциклических гидразинов и карбонильных соединений — являются популярными полифункциональными системами в современной бионеорганической медицинской, координационной, аналитической химии [1]. Они обладают разнообразной биологической активностью [2], высокой комплексообразующей способностью [3], сенсорными [4], электрохимическими свойствами [5] и т.д.

Гидралазин — гидрохлорид 1-гидразинофталазина — хорошо известен в качестве гипотензивного препарата, снижающего артериальное давление [6]. Гидразоны 1-гидразинофталазина также обладают выраженной биологической активностью [7] и способны образовывать моно- и полиядерные металлокомплексы [8—10]. В настоящей работе в качестве карбонильной компоненты для синтеза гидразона был выбран *о*-дифенилфосфинобензальдегид, производные которого с N-нуклеофилами образуют устойчивые комплексы, используемые в катализе [11]. Координационные соединения железа (II) и кобальта (II) обладают

1 Южный федеральный университет,

Ростов-на-Дону, 344006 Россия

интересными магнитными свойствами и спинкроссовером [12, 13]. В связи с этим цель работы заключалась в исследовании комплексообразующей способности продукта конденсации *о*-дифенилфосфинобензальдегида и 1-гидразинофталазина (**HL**) по отношению к ионам железа (II) и кобальта (II).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии *о*-дифенилфосфинобензальдегида с хлоргидратом 1-гидразинофталазина в этаноле при кипячении в присутствии ацетата натрия образуется гидразон (**HL**) [11] (схема 1).

Реакция гексагидратов перхлоратов железа (II) и кобальта (II) с HL в метаноле (схема 1) ведет к формированию комплексных соединений 1 и 2. ВИК-спектре комплекса 1, по сравнению со спектром лиганда, происходит небольшое смещение полосы поглощения валентных колебаний N-H-группы (приблизительно на 50 см⁻¹ в высокочастотную область), что свидетельствует об образовании молекулярного комплекса. Наличие широкой высокоинтенсивной полосы поглощения в области 1050-1150 см⁻¹ указывает на присутствие в комплексе 1 перхлорат-иона, а присутствие молекул воды подтверждается наличием широкой полосы поглощения в области ~3500 см⁻¹. ИК-спектр комплекса 2 аналогичен спектру комплекса 1, за исключением отсутствия полосы по-

² Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^{*}E-mail: ldpopov@mail.ru



Схема 1

глощения, соответствующей валентным колебаниям N-H-группы.

Образование молекулярного комплекса 1 подтверждается и данными ¹Н ЯМР-спектроскопии: в спектре присутствует сигнал от NH-протона в области 13.66 м. д. (сигнал сдвинут на 1.74 м. д. в область слабого поля, по сравнению со спектром лиганда) в виде широкого синглета, что свидетельствует о его вовлечении в образование водородной связи. В ¹Н ЯМР-спектре кобальтового комплекса 2 сигнал от NH-протона отсутствует, а узкие сигналы свидетельствуют об образовании низкоспинового комплекса Со в степени окисления 3+. Возможность исследовать комплексы 1 и 2 методом ¹Н ЯМР-спектроскопии свидетельствует об их диамагнетизме.

Строение комплексов 1 и 2 установлено на основании данных РСА. Общий вид комплексов железа и кобальта (две независимые молекулы) представлены на рис. 1 и 2 соответственно.

Ионы металлов железа и кобальта имеют октаэдрическое строение, представленное на рис. 3. В структурах обоих комплексов присутствует π -стэкинговое взаимодействие ароматических колец с реализацией расстояний между ближайшими атомами углерода соседних колец в интервале расстояний 3.60–3.66 Å. Основные геометрические параметры координационных узлов **1** и **2** приведены в табл. 1.

В кристаллической структуре комплекса 1 предполагаемые молекулы кристаллизационной воды возможно образуют сложную систему межмолекулярных связей типа O–H...O, представленных на рис. 4. При этом молекула воды O(5A)H₂ участвует в образовании двух таких межмолекулярных водородных связей с двумя молекулами кристаллизационной воды O(6A)H₂ и O(6B)H₂. Расстояние между атомами O(5A)...O(6A) равно 2.507(8) Å. В свою очередь возможные молекулы кристаллизационной воды O(6A)H₂ и O(6B)H₂ участвуют в межмолекулярных водородных связях с атомами кислорода двух перхлоратных групп соответственно: O(2A)...O(6B) = 2.921(7) Å.

Таблица 1. Основные геометрические параметры координационных полиэдров металла-комплексообразователя для 1 и 2

1		2	la	26		
Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	Связь	Длина связи, Å	
Fe(1)-N(4)	1.936(10)	Co(1)-N(5)	1.906(6)	Co(2)-N(105)	1.919(7)	
Fe(1) - N(2)	2.005(10)	Co(1)-N(1)	1.913(6)	Co(2)-N(107)	1.922(6)	
Fe(1) - P(1)	2.269(4)	Co(1)-N(3)	1.914(6)	Co(2)-N(101)	1.928(6)	
		Co(1)-N(7)	1.930(6)	Co(2)-N(103)	1.959(6)	
		Co(1) - P(1)	2.2664(19)	Co(2)-P(4)	2.278(2)	
		Co(1)-P(2)	2.2839(19)	Co(2)-P(3)	2.282(2)	



Рис. 1. Общий вид комплекса 1 (атомы водорода опущены для ясности).



Рис. 2. Общий вид двух независимых молекул комплекса **2**: **2a** и **26** (атомы водорода опущены для ясности). В комплексе **2a** одно из бензольных колец разупорядочено (разупорядоченный фрагмент изображен прозрачными связями).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Комплекс **1**. К кипящей суспензии 0.100 г (0.23 ммоль) **HL** [11] в 5 мл метанола приливали раствор 0.061 г (0.23 ммоль) гексагидрата перхлората железа (II) в 5 мл метанола. Полученный рас-

твор темно-коричневого цвета кипятили 3 ч. Выпавший кристаллический продукт красного цвета отфильтровали, промыли метанолом и высушили в вакууме. Выход 0.070 г (54.0%). ИК-спектр, (v, см⁻¹): 3498 ш. с, 3284 ср, 1620 ср, 1577 с, 1539 ср, 1504 ср, 1481с, 1263 с, 1238 ср, 1172 ср, 1050–

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 501 2021





Рис. 3. Октаэдрическое строение координационного полиэдра металла-комплексообразователя в **1** и двух независимых молекулах **2а,б**.

1150 ш. о.с, 998 с, 931 ср, 855 сл, 809 сл, 752 с, 698 с, 662 сл, 627 с, 602 ср, 532 ср, 503 сл. ¹Н ЯМР (δ , м. д.): 13.66 (ш. с, 1H, NH), 9.74 (с, 1H, CH=N), 8.87 (с, 1H, H_{аром}), 8.18–6.43 (м, 18H). Найдено, %: С 57.30; Н 3.80; Cl 6.00; Fe 5.10; N 10.00; P 5.70. Вычислено для C₅₄H₄₄Cl₂FeN₈O₉P₂, %: C 57.01; Н 3.90; Cl 6.23; Fe 4.91; N 9.85; P 5.45.

Комплекс **2**. К кипящей суспензии 0.100 г (0.23 ммоль) **HL** в 5 мл метанола приливали раствор 0.084 г (0.23 ммоль) гексагидрата перхлората



Рис. 4. Фрагмент кристаллической структуры 1 с предполагаемой системой межмолекулярных водородных связей.

кобальта (II) в 5 мл метанола. Полученный раствор темно-коричневого цвета кипятили 3 ч. Выпавший кристаллический продукт темно-зеленого цвета отфильтровали, промыли метанолом и высушили в вакууме. Выход 0.084 г (71.1%). ИК (v, см⁻¹): 3522 ш. с, 1625 ср, 1586 ср, 1552 ср, 1502 с, 1484 с, 1315 ср, 1257 с, 1234 ср, 1169 ср, 1050–1150 ш. о.с, 1002 с, 927 ср, 853 сл, 756 с, 700 с, 663 сл, 623 с, 599 ср, 534 с, 490 ср. ¹Н ЯМР (δ , м. д.): 9.33 (с, 1H, CH=N), 8.26–6.62 (м, 19H). Найдено, %: С 62.10; H 4.00; Cl 3.50; Со 6.00; N 11.10; P 5.80. Вычислено для C₅₄H₄₂ClCoP₂N₈O₅, %: С 62.41; H 4.07; Cl 3.41; Со 5.67; N 10.78; P 5.96.

Параметры элементарных ячеек кристаллов и трехмерный набор интенсивностей для соединений 1 и 2 получены на автодифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор; Нидерланды). Структуры расшифрованы прямым методом и уточнены полноматричным методом наименьших квадратов относительно F^2 по программе SHELXL-97 [14] в анизотропном приближении для неводородных атомов.

Положения атомов водорода молекулярных комплексов были рассчитаны геометрически и далее уточнялись по модели "наездника". Атомы водорода молекул кристаллизационной воды не локализованы, и поэтому обсуждаются образование и геометрия предполагаемых водородных связей (табл. 2).

Кристаллические структуры депонированы в Кембриджской Базе Структурных Данных, № ССDС 2090270 (1), 2090345 (2) и эти данные могут быть свободно получены по запросу на интернет-сайте: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Элементный анализ выполнен на приборе Perkin–Elmer 240C (США).

Соединение]	l	2	
Формула	C ₂₇ H ₂₁ ClFe _{0.5} N ₄ O ₅ P		$C_{54}H_{40}ClCoN_8O_{4.75}P_2$	
Номер ССДС	2090	0270	2090	0345
Молекулярный вес	575	5.82	103	3.26
Температура, К	15	50	1:	50
Длина волны	0.71	.073	0.71	073
Сингония, простр. гр.	Моноклинн	ая, С 1 2/с 1	Триклин	ная, <i>P</i> -1
Параметры элементарной ячейки	a = 18.013(3)	$\alpha = 90$	a = 15.7266(8)	$\alpha = 70.488(4)$
a, b, c (Å),	b = 18.358(3)	$\beta = 107.96(2)$	b = 17.2391(7)	$\gamma = 79.025(4)$
α, β, γ (град.)	c = 16.205(3)	$\gamma = 90$	c = 19.2565(8)	$\beta = 76.027(4)$
$V, Å^3$	5097.	7(16)	4740.8(4)	
<i>Z</i> ; <i>d</i> _c , г см ⁻³	8, 1	.501	1, 1.450	
Коэффициент поглощения	0.5	533	0.546	
<i>F</i> (000)	23	68	2134	
Форма кристалла; размер, мм	Призма; 0.25	$\times 0.21 \times 0.15$	Призма; 0.22 × 0.17 × 0.14	
Область сканирования, град.	2.96-	26.07	2.83-26.07	
Интервалы индексов	$-22 \le h \le 21, -22 \le$	$k \le 18, -18 \le l \le 20$	$-18 \le h \le 19, -21 \le$	$k \le 21, -19 \le l \le 23$
Независимых отражений; <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	8585/4904 [<i>R</i>	(int) = 0.1500]	35215/18659 [<i>1</i>	R(int) = 0.0711]
Число уточняемых параметров	4904/0/353		18659/	6/1273
GOOF	1.035		1.0	942
Финальный <i>R</i> -фактор	R1 = 0.1541, wR2 = 0.2912		R1 = 0.0970,	wR2 = 0.1935
Остаточная электронная плотность (min/max), $e Å^{-3}$	0.730/-	-0.599	1.079/-0.814	

Таблица 2. Основные кристаллографические данные и характеристики эксперимента для соединений 1 и 2

Спектры ЯМР зарегистрированы на спектрометрах Bruker Avance 300 и 600 (рабочие частоты по ядрам ¹H – 300.13 МГц и 600.22 МГц; Германия). Значения химических сдвигов (б, м. д.) определяли относительно остаточного сигнала растворителя дейтерированного ДМСО (¹H 2.50 м. д.).

ИК-спектры регистрировали на приборе Varian Scimitar 1000 FT-IR (США) в вазелиновом масле в области 400–4000 см⁻¹.

Таким образом, путем взаимодействия гетарилгидразона **HL** с перхлоратами железа (II) и кобальта (II) были получены диамагнитные соединения молекулярного (1) и внутрикомплексного (2) типов с октаэдрическим строением хелатного узла. В процессе образования комплекса 2 происходит окисление иона Co²⁺, скорее всего, за счет лигандной системы.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Элементный анализ выполнен в лаборатории микроанализа Южного федерального университета.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Структурная часть данного исследования выполнена в соответствии с государственным заданием, государственная регистрация "Институт проблем химической физики Российской академии наук № АААА-А19-119092390076-7" (В.В. Ткачев, А.Н. Утенышев, С.М. Алдошин).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Shakdofa M.M.E., Shtaiwi M.H., Morsy N., Abdel-Rassel T.M.A. // Main Group Chem. 2014. V. 13. P. 87–218. https://doi.org/10.3233/MGC-140133
- Suvarapu L.N., Seo Y.K., Baek S.O., Ammireddy V.R. // E-J. Chem. 2012. V. 3. № 9. P. 1288–1304. https://doi.org/10.1155/2012/534617
- Попов Л.Д., Морозов А.Н., Щербаков И.Н., Туполова Ю.П., Луков В.В., Коган В.А. // Усп. хим. 2009. Т. 78. № 7. С. 697-713. https://doi.org/10.1070/RC2009v078n07ABEH003890
- Su X., Aprahamian I. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 6. P. 1963–1981. https://doi.org/10.1039/C3CS60385G

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ

19

- 5. *Lygaitis R., Getautis V., Grazulevicius J.V.* // Chem. Soc. Rev. 2008. V. 37. № 4. P. 770–788. https://doi.org/10.1039/B702406C
- Brunton L.L., Lazo J.S., Parker K. Goodman and Gilmans. The Pharmacological basis of therapeutics. New York, 2005. P. 860–862.
- Hollo B., Magyari J., Živković-Radovanović V., Vučković G., Tomić Z.D., Szilágyi I.M., Pokol G., Szécsényi K.M. // Polyhedron. 2014. V. 80. P. 142–150. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.03.007
- Попов Л.Д., Левченков С.И., Щербаков И.Н., Александров Г.Г., Старикова З.А., Луков В.В., Коган В.А. // ЖСХ. 2015. Т. 56. № 1. С. 109–114. https://doi.org/10.1134/S002247661501014X
- Линко Р.В., Сокол В.И., Полянская Н.А., Рябов М.А., Страшнов П.В., Давыдов В.В., Сергиенко В.С. // ЖНХ. 2014. Т. 59. № 1. С. 28–36. https://doi.org/10.1134/S0036023614010094

- Бурлов А.С., Власенко В.Г., Чальцев Б.В., Кощиенко Ю.В., Левченков С.И. // Коорд. химия. 2021. Т. 47. № 7. С. 391-423. https://doi.org/10.1134/S1070328421070010
- Milenković M., Shcherbakov I.N., Popov L.D., Levchenkov S.I., Borodkin S.A., Alexandrov G.G. // Polyhedron. 2017. V. 121. P. 278–284. https://doi.org/10.1016/j.poly.2016.10.020
- Pavlov A.A., Denisov G.L., Kiskin M.A., Nelyubina Yu.V., Novikov V.V. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 24. P. 14759–14762. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b02649
- Tupolova Y.P., Shcherbakov I.N., Korchagin D.V., Tkachev V.V., Lebedev V.E., Popov L.D., Zakharov K.V., Vasiliev A.N., Palii A.V., Aldoshin S.M. // J. Phys. Chem. C. 2020. V. 124. № 47. P. 25957–25966. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07552
- 14. Sheldrick G. // Acta Cryst. Sect. A. 2008. V. 64. P. 112–122. https://doi.org/10.1107/S0108767307043930

том 501

2021

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF IRON (II) AND COBALT (III) COMPLEXES WITH GETARYLHYDRAZONE BASED ON *o*-DIPHENYLPHOSPHINOBENZALDEHYDE AND 1-HYDRAZINOPHTHALAZINE

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ

L. D. Popov^{*a*,#}, S. A. Borodkin^{*a*}, V. V. Tkachev^{*b*}, A. N. Utenyshev^{*b*}, I. N. Shcherbakov^{*a*}, and Academiciam of the RAS S. M. Aldoshin^{*b*}

 ^a Southern Federal University, 344006 Rostov-on-Don, Russian Federation
 ^b Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Moscow region, Russian Federation
 [#]E-mail: ldpopov@mail.ru

By the interaction of 1-phthalazinylhydrazone *o*-diphenylphosphinobenzaldehyde (**HL**) with Fe(II) and Co(II) perchlorates, complexes of different composition and structure were obtained: $[Fe(HL)_2](ClO_4)_2 \cdot H_2O(1)$ and $[CoL_2](ClO_4) \cdot H_2O(2)$, despite the fact that salts with the same anion were used. Moreover, during complexation, the oxidation of the Co²⁺ ion to Co³⁺ occurs. The structure of the complexes was established using NMR spectroscopy in solution and single crystal X-ray diffraction. As shown by the X-ray diffraction analysis, the ions of complexing metals have an octahedral structure. Compound **2** forms two independent molecules in the crystal.

Keywords: hydrazones, X-ray diffraction analysis, NMR spectroscopy, metal complexes

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 20-26

УДК 541.64:542.954

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ГОМОПОЛИИМИДОВ НА ОСНОВЕ 3,5-ДИАМИНОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ[§]

© 2021 г. А. В. Чучалов^{1,2,*}, Б. А. Байминов¹, Ю. В. Биличенко², А. Ф. Косолапов³, С. Л. Семенов³, Е. Г. Кононова¹, М. И. Бузин¹, Е. М. Чайка¹, Е. С. Афанасьев¹, Д. А. Сапожников¹, Я. С. Выгодский¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 15.11.2021 г. Поступило 30.09.2021 г. После доработки 12.11.2021 г. Принято к публикации 15.11.2021 г.

Методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации в *N*-метил-2-пирролидоне получены карбоксилсодержащие гомополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и диангидридов различных тетракарбоновых кислот. Изучено влияние строения диангидрида на свойства формируемых полимеров и показана возможность их применения *in situ* при изготовлении высокотермостабильных первичных покрытий кварцевых световодов.

Ключевые слова: полиимиды, 3,5-диаминобензойная кислота, покрытия световодов **DOI:** 10.31857/S2686953521060054

введение

Ароматические полиимиды (ПИ) обладают качествами, востребованными в современных высокотехнологичных областях: термостойкостью, высокими механическими характеристиками при повышенных и пониженных температурах (вплоть до криогенных), радиационной стойкостью, а доступность сырьевой базы делает их одними из наиболее перспективных термостойких полимеров. На основе полиимидов изготавливают лаки и пленки электроизоляционного назначения (пазовая изоляция, изоляция проводов и кабелей, ленточные провода и кабели и т.п.). Они используются также в качестве мембран, пен, связующих в производстве стекло- и углепластиков, высокомодульных композиционных

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия материалов и т.д. ПИ также находят все большее применение и в роли защитных покрытий световодов [1–6].

Ранее была показана возможность применения органорастворимых ПИ в качестве защитных покрытий световодов [4, 5, 7, 8]. Для достижения необходимой адгезии ПИ-покрытия к поверхности световода и его стабильности во время термических и механических испытаний в раствор ПИ добавляют аппрет, однако раствор с аппретом нестабилен и образует гель через непродолжительное время [9].

Другим известным способом улучшения адгезии является введение в полимер дополнительных функциональных групп, формирующих, например, водородные связи с субстратом. Показано [8–10], что использование 3,5-диаминобензойной кислоты (ДАБК) позволяет добиться удовлетворительной адгезии ПИ к поверхности кварцевого световода без добавления аппрета. Однако в данных работах описываются, как правило, сополиимиды на основе дорогостоящих кардовых и других мономеров, а ДАБК используется как сомономер.

Перспективность карбоксилсодержащих полиимидов (КПИ) не ограничивается их применением в роли защитных покрытий. Они представляют значительный интерес для газоразделения [11, 12], электрохимических устройств [13, 14], аэрогелей [15] и создания композиционных материалов различного назначения [16–18]. Основным способом синтеза КПИ в указанных публи-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

³ Научный центр волоконной оптики

им. Е.М. Дианова РАН — обособленное подразделение Федерального исследовательского центра "Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119333 Москва, Россия

^{*}E-mail: soul551@rambler.ru

кациях является двухстадийный метод, имеющий ряд существенных недостатков [7].

Настоящая работа посвящена одностадийному синтезу гомополиимидов на основе 3,5-диаминобензойной кислоты и диангидридов различных тетракарбоновых кислот, в том числе недорогих и многотоннажных, в N-метил-2-пирролидоне, изучению их свойств и исследованию возможности применения полученных растворов КПИ *in situ* в изготовлении защитных покрытий кварцевых световодов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные соединения очищали сублимацией в вакууме (20 Па) при температуре, близкой к температуре плавления (в скобках приведены значения *T*_{пл} по данным каталога Aldrich): 3,5-диаминобензойная кислота $T_{\pi\pi} = 235 - 238^{\circ}C (235 - 238^{\circ}C);$ 2,2-бис-(3,4-дикарбоксифенил)диангидриды 1,1,1,3,3,3-гексафторпропана $T_{III} = 244-245^{\circ}C$ (244–247°С), бензофенон-3,3',4,4'-тетракарбоно-вой кислоты $T_{\pi\pi} = 218-221$ °С (218–222°С), бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты $T_{\text{пл}}$ 3,3',4,4'-тетра- $= 218 - 221^{\circ}C$ (218–222°C), карбоксидифенилоксида $T_{\pi\pi} = 229 - 230^{\circ}$ C (225-229°С) и 3,3-бис-(3,4-дикарбоксифенил)фталида $T_{\text{TIT}} = 259 - 260^{\circ} \text{C} (260 - 261^{\circ} \text{C}).$

N-метил-2-пирролидон (N-МП) перегоняли над CaH₂ в вакууме. *N*,*N*-Диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), хлороформ (ХЛФ) и циклогексанон (ЦГН) использовали без предварительной очистки.

Синтез полиимидов. (Со)полиимиды синтезировали высокотемпературной поликонденсацией эквимольных количеств диангидридов тетракарбоновых кислот и 3,5-диаминобензойной кислоты в N-MП. Концентрация полимера в растворе 0.25 г мл⁻¹. Реакцию проводили при 180°С в течение 5–6 ч в среде аргона. Полимеры выделяли осаждением из полученных после синтеза растворов в метанол. Образцы полимеров промывали метанолом в приборе Сокслета в течение двух дней, после чего сушили в вакууме при 200°С до постоянной массы. Выход ПИ близок к количественному.

Изготовление пленок и покрытий. Пленки полимеров получали поливом растворов в N-МП на стеклянную подложку и нагревании при 50– 70°С. Полученные образцы толщиной 20–30 мкм сушили в вакууме при 200°С.

Полиимидные покрытия световодов формовали из растворов полимеров в N-MП (C = 0.25 г мл⁻¹) на 9 м вытяжной башне по описанной ранее методике [4, 5]. *Методы исследования*. Логарифмическую вязкость η_{ln} растворов 0.05 г полимера в 10.0 мл N-МП определяли в вискозиметре Оствальда при 25°С.

ИК-спектры снимали на спектрометре BRUKER "Tensor 37" (Германия), образцы прессовали с KBr.

Термостойкость полимеров определяли методом динамического термогравиметрического анализа на воздухе при скорости нагревания 5° С мин⁻¹ на дериватографе Q1500 (фирма MOM, Венгрия) на образцах массой ~15 мг.

Термомеханические кривые снимали на приборе ТА Instruments ТМА Q400 (США): диаметр зонда 2.54 мм, сила нагружения 1Н (100 г), скорость нагревания 5°С мин⁻¹.

Деформационно-прочностные испытания пленок проводили на динамометре типа "Поляни" (Венгрия). Форма образцов – полоски. Размер рабочего участка: 10 × 2.2 мм, толщина 30–50 мкм. Скорость растяжения 0.0186 мм сек⁻¹.

Прочность кварцевых световодов с полиимидным покрытием измеряли методом двухточечного изгиба [19].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С целью установления влияния природы диангидрида тетракарбоновой кислоты на свойства КПИ методом одностадийной высокотемпературной поликонденсации синтезированы полимеры различного строения (рис. 1).

Выбор исходного диангидрида был обусловлен стремлением придать полимеру повышенную тепло- и термостойкость, гибкость или жесткость, органорастворимость, коммерческую доступность и т.д. Синтез КПИ проводили в *N*-метил-2-пирролидоне без традиционно используемого при одностадийном способе катализатора кислотного или основного типа с целью дальнейшего применения раствора ПИ in situ, минуя энерго- и трудозатратные стадии выделения и очистки полимера. Строение синтезированных полимеров подтверждали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных КПИ присутствуют характерные для полиимидов полосы поглощения в области 1760 и 1710 см⁻¹, отвечающие анти- и симметричным колебаниям карбонильной группы имидного цикла, а также полосы в области 720 и 1380 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связи N-C имидного цикла.

КПИ-1 и КПИ-2 на основе наиболее коммерчески доступных диангидридов бензол-1,2,4,5тетракарбоновой кислоты и бензофенон-3,3',4,4'тетракарбоновой кислоты выпадали в осадок на начальной стадии синтеза и нерастворимы в N-МП, *м*-крезоле, диметилсульфоксиде, диметилформамиде, циклогексаноне и хлороформе (табл. 1).



Рис. 1. Строение синтезированных КПИ.

Одним из способов улучшения растворимости ПИ является введение мостиковых "шарнирных" групп в основную цепь макромолекул. Так, включение простой эфирной связи в **КПИ-3** придает полимеру растворимость в N-МП. Однако при хранении раствор **КПИ-3** склонен к гелеобразованию (рис. 2а), что, по-видимому, связано с ориентацией макромолекул и созданием физической сетки зацеплений. При этом образующийся гель не разрушается при продолжительном нагревании или охлаждении. Выделенный после синтеза **КПИ-3** сохраняет растворимость в N-МП (табл. 1). Полученный **КПИ-3** обладает логарифмической вязкостью $\eta_{ln} = 1.0 \text{ дл } \text{г}^{-1}$ и характеризуется высокими значениями температуры стеклования и температуры 10%-й потери массы ($T_c = 330^{\circ}\text{C}$, $T_{10\%} = 520^{\circ}\text{C}$), а также образует прочные пленки с весьма высокой деформируемостью ($\sigma = 140 \text{ МПа}$, E = 1.2 ГПа, $\varepsilon = 15\%$), что важно при изготовлении покрытий световодов.

На основе 4,4'-(4,4'-изопропилидендифенокси)-*бис*-(фталевого ангидрида) синтезирован КПИ-4. Такой полимер растворим уже в широком круге органических растворителей: N-MП, *N*,*N*-диметилформамиде, диметилсульфоксиде, циклогексаноне и хлороформе. Однако получен-

Полимер	Растворитель						
полимер	N-МП	ДМСО	ДМФА	Циклогексанон	Хлороформ		
КПИ-1	a	—	—	—	—		
КПИ-2	—	—	—	—	—		
КПИ-3	$+^{\delta}$	—	—	—	—		
КПИ-4	+	+	+	+	+		
КПИ-5	+	+	+	+	+		
КПИ-6	+	+	+	+	—		

Таблица 1. Растворимость КПИ

 a Не растворяется при комнатной температуре; $^{\textit{6}}$ растворяется.



Рис. 2. Фотографии геля на основе **КПИ-3** (а) и стабильного раствора **КПИ-4** в N-МП (б).

ный высокомолекулярный КПИ-4 ($\eta_{ln} = 0.6 \text{ дл r}^{-1}$) характеризуется меньшими значениями тепло- и термостойкости ($T_c = 270^{\circ}$ С, $T_{10\%} = 470^{\circ}$ С), по сравнению с КПИ-3, что, очевидно, обусловлено наличием в основной цепи макромолекул значительной доли алифатических фрагментов и простых эфирных связей. При этом относительно невысокая T_c и хорошая растворимость позволяют существенно облегчить его переработку.

Для улучшения термических характеристик и сохранения растворимости синтезирован **КПИ-5** на основе диангидрида 2,2-*бис*-(3,4-дикарбоксифенил)-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана. Полиимид имеет более высокую теплостойкость ($T_c = 340^{\circ}$ С, $T_{10\%} = 470^{\circ}$ С), чем **КПИ-4**, а благодаря объемным гексафторизопропилиденовым группам, растворим в широком круге органических растворителей (табл. 1). Механические свойства формируемых **КПИ-5** пленок оказались ниже, чем у других карбоксилсодержащих полиимидов. Вероятно, это является следствием невысокого значения логарифмической вязкости полученного **КПИ-5**,

которая составила 0.4 дл г⁻¹. Отметим, что более высокомолекулярный **КПИ-5** можно получить в среде *м*-крезола ($\eta_{ln} = 0.6$ дл г⁻¹). Однако такой полимер все равно формирует пленки с невысоким разрывным удлинением ($\sigma = 60$ МПа, E = 0.9 ГПа, $\varepsilon = 7\%$), что исключает его использование в качестве покрытий.

Синтезирован **КПИ-6**, который растворим в органических растворителях (табл. 1) за счет объемной фталидной группы в ангидридном фрагменте и, как и **КПИ-5**, обладает высокой теплостойкостью ($T_c = 340^{\circ}$ С), а также термостойкостью, превышающей другие исследованные КПИ ($T_{10\%} = 520^{\circ}$ С). Однако невысокая прочность и хрупкость формируемых им пленок препятствуют его применению.

Согласно данным табл. 1, КПИ-3 и КПИ-4 с гибкой простой эфирной связью формируют более деформируемые и прочные пленки. Поэтому полученные после синтеза растворы КПИ-З и КПИ-4 использовали для нанесения покрытий на кварцевые световоды (рис. 3) [4, 5, 8]. Результаты измерений прочности световодов до и после испытаний представлены в виде графиков Вейбулла на рис. 4. Каждая точка на графике соответствует прочности на изгиб отдельного участка световода, а количество точек отвечает числу проведенных испытаний для каждого образца [19]. Термические испытания световодов с первичными защитными покрытиями необходимы для оценки возможности изготовления вторичного высокотемпературного кожуха и прогнозирования срока службы световода [20].

Наилучшие результаты были достигнуты для световода с покрытием из **КПИ-4** (рис. 3, 4): усредненная исходная прочность световода равна 5.6 ± 0.1 ГПа, после выдержки при 300°С в течение 72 ч прочность световода возросла на 5% (рис. 4а), что обусловлено удалением остаточного растворителя [4].

Полимер	η _{ln} , дл г ⁻¹ (N-МП)	$T_{\rm c}, {}^{\circ}{\rm C}$	<i>T</i> _{10%} , °С (на воздухе)	Свойства пленок		
				σ, МПа	<i>Е</i> , ГПа	ε, %
КПИ-3	1.0	330	520	140	1.2	15
КПИ-4	0.6	270	470	100	0.9	14
КПИ-5	0.4	340	470	хрупкая		
КПИ-5	0.6	340	470	60	0.9	7
(<i>м</i> -крезол) ^{<i>a</i>}						
КПИ-6	0.4	370	520	70	0.9	7

Таблица 2. Свойства ПИ

η_{ln} – логарифмическая вязкость; *T*_c – температура стеклования; *T*_{10%} – температура 10%-ной потери массы; σ – прочность на разрыв, *E* – модуль упругости при растяжении, ε – относительное удлинение при разрыве. ^{*a*} Свойства **КПИ-5**, синтезированного в *м*-крезоле.



Рис. 3. Кварцевый световод с покрытием из КПИ-4.



Рис. 4. Прочность образцов световодов с покрытием из **КПИ-4** до и после термических испытаний при 300°С (а) и 350°С (б), а также до и после гидролитических испытаний (в) в виде графиков Вейбулла. *F* – накопленная вероятность разрушения световода.

Несмотря на невысокую T_c КПИ-4, равную 270°С, световод с покрытием из него способен длительно (72 ч) выдерживать температуру 300°С (рис. 4а). Появление дефектов в покрытии, при-

водящее к значительному снижению прочности световода, зафиксировано после 1 ч выдержки при 350°С (рис. 4б). Кроме того, покрытие на основе данного КПИ проявляет гидролитическую

устойчивость и сохраняет высокую прочность после 7 сут выдержки в воде (рис. 4в).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показано, что гомополиимиды на основе 3,5-диаминобензойной кислоты могут быть как нерастворимыми при применении диангидридов тетракарбоновых кислот, формирующих жесткоцепную структуру полимера, так и растворимыми в различных органических растворителях при использовании диангидридов тетракарбоновых кислот, содержащих мостиковые "шарнирные" или объемные "кардовые" фрагменты. Исследовано влияние строения КПИ на их свойства и свойства получаемых из них покрытий. Установлена значительная термическая устойчивость покрытия световода, изготовленного из карбоксилированного полиимида на основе 3.5-диаминобензойной кислоты и 4.4'-(4.4'-изопропилидендифенокси)-бис-(фталевого ангидрида) (72 ч при 300°С без потери прочности световодом). Полученные покрытия имеют сопоставимую с коммерческим аналогом CeramOptecTM (Латвия) термостабильность и превосходят его по гидролитической устойчивости [4, 7].

БЛАГОДАРНОСТИ

Часть аналитических исследований выполнена с использованием научного оборудования ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА. Диангидрид 3,3-бис-(3,4дикарбоксифенил)фталида предоставлен ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-29-17035 мк. Исследования свойств полимеров были выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Chang K.-C., Hsu C., Lu H., Ji W., Chang C., Li W., *Chuang T., Yeh J., Liu W., Tsai M.* // Express Polym. Lett. 2014. V. 8. № 4. P. 243–255. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2014.28
- Mater. 2004. V. 52. № 2. P. 475-486. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2003.09.031
- 3. Chang C.-C., Chen W.-C. // Chem. Mater. 2002. V. 14. № 10. P. 4242–4248. https://doi.org/10.1021/cm0202310
- 2. Yu Y.-H., Yeh J.-M., Liou S.-J., Chang Y.-P. // Acta
- 4. Косолапов А., Пластинин Е., Семенов С., Байминов Б.,

- 5. Семенов С.Л., Сапожников Д.А., Ерин Д.Ю., Забегаева О.Н., Куштавкина И.А., Нищев К.Н., Выгодский Я.С., Дианов Е.М. // Квантовая электроника. 2015. V. 45. № 4. P. 330-332.
- 6. Zhang Y., Qu L., Liu J., Wu X., Zhang Y., Zhang R., Qi H., Zhang X. // J. Coat. Technol. Res. 2019. V. 16. № 2. P. 511-520. https://doi.org/10.1007/s11998-018-0129-5
- 7. Сапожников Д., Байминов Б., Чучалов А., Семенов С., Косолапов А., Забегаева О., Выгодский Я. // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2020. V. 62. № 1. Р. 44-52. https://doi.org/10.31857/S2308113920010076
- 8. Сапожников Д., Байминов Б., Выгодский Я. // Высокомолек. соед. Сер. С. 2020. V. 62. № 2. Р. 166-173. https://doi.org/10.31857/S2308114720020132
- 9. Sapozhnikov D.A., Bavminov B.A., Zabegaeva O.N., Alexeeva D.D., Semjonov S.L., Kosolapov A.F., Plastinin E.A., Buzin M.I., Vygodskii Y.S. // High Perform. Polym. 2017. V. 29. № 6. P. 663–669. https://doi.org/10.1177/0954008317696567
- 10. Сапожников Д., Чучалов А., Байминов Б., Шибаева П., Чайка Е., Бузин М., Косолапов А., Семенов С., Выгодский Я. // Изв. АН. Сер. хим. 2020. № 8. Р. 1486-1491.
- 11. Liu Z., Liu Y., Qiu W., Koros W.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2020. V. 59. № 35. P. 14877-14883. https://doi.org/10.1002/anie.202003910
- 12. Liu Y., Liu Z., Liu G., Qiu W., Bhuwania N., Chinn D., Koros W.J. // J. Membr. Sci. 2020. V. 593. P. 117430. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117430
- 13. Panangala S.D., Karunaweera C., Jayawickramage R., Balkus K.J. Jr., Ferraris J.P. // ACS Appl. Polym. Ma-ter. 2019. V. 1. № 11. P. 3203–3209. https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00873
- 14. *Pham H.Q., Kim G., Jung H.M., Song S.W.* // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. № 2. P. 1704690. https://doi.org/10.1002/adfm.201704690
- 15. Pei X., Zhai W., Zheng W. // Langmuir. 2014. V. 30. № 44. P. 13375–13383. https://doi.org/10.1021/la5026735
- 16. Zheng X., Liu J., Wang K., Liu R., Yuan Y., Liu X. // Prog. Org. Coat. 2018. V. 124. P. 122-128. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.002
- 17. Huang F., Rad A.T., Zheng W., Nieh M.-P., Cornelius C.J. // Polymer. 2017. V. 108. P. 105-120. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.11.046
- 18. Huang F., Cornelius C.J. // J. Membr. Sci. 2017. V. 542. P. 110-122. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.003
- 19. Matthewson M.J., Kurkjian C.R., Gulati S.T. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. № 11. P. 815-821. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb07366.x
- 20. Stolov A.A., Simoff D.A. // J. Therm. Anal. Calorim. https://doi.org/10.1007/s10973-020-10146-7

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF HOMOPOLYIMIDES BASED ON 3,5-DIAMINOBENZOIC ACID

A. V. Chuchalov^{a,b,#}, B. A. Bayminov^a, Y. V. Bilichenko^b, A. F. Kosolapov^c, S. L. Semjonov^c, E. G. Kononova^a, M. I. Buzin^a, E. M. Chaika^a, E. S. Afanasyev^a, D. A. Sapozhnikov^a, and Y. S. Vygodskii^a

^a Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation ^b Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation ^c Fiber Optics Research Center, Russian Academy of Sciences, 119333 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: soul551@rambler.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 15.11.2021

Carboxyl-containing homopolyimides based on 3,5-diaminobenzoic acid and various tetracarboxylic acid dianhydrides were synthesized by one-step high-temperature polycondensation in *N*-methyl-2-pyrrolidone. Effect of the dianhydride structure on the obtained polymers properties has been studied. The possibility of their use *in situ* in manufacture of the highly thermostable primary coatings of silica fibers has been shown.

Keywords: polyimides, 3,5-diaminobenzoic acid, optical fiber coatings

_____ ХИМИЯ ____

УДК 546.26+546.82+546.05

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ТИТАНА (АНАТАЗА И РУТИЛА) НА ПОВЕРХНОСТИ ВОССТАНОВЛЕННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА[§]

© 2021 г. Ю. В. Иони^{1,2,*}, Ю. А. Грошкова³, Е. Ю. Буслаева¹, С. П. Губин¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 09.12.2021 г. Поступило 29.09.2021 г. После доработки 07.12.2021 г. Принято к публикации 09.12.2021 г.

принято к пуоликации 09.12.2021 г.

Разработан метод синтеза композитов наночастиц оксида титана (анатаз и рутил) на поверхности чешуек восстановленного оксида графена в сверхкритическом изопропаноле. Сверхкритический изопропанол выступает в процессе синтеза не только в качестве восстановителя, но и среды для проведения реакции, восстанавливая при этом оксид графена. Наночастицы анатаза и рутила после обработки в сверхкритическом изопропаноле осаждаются на графеновую поверхность, сохраняя дисперсность и незначительно увеличиваясь в размерах. Полученные нанокомпозиты охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии. Средний размер наночастиц диоксида титана на поверхности оксида графена составляет 7–9 нм в случае анатаза и 200–220 нм в случае рутила.

Ключевые слова: графен, восстановленный оксид графена, наночастицы, диоксид титана, сверхкритический изопропанол

DOI: 10.31857/S2686953521060066

Графен – это плоский монослой атомов углерода в *sp*²-гибридизованном состоянии. В последние два десятилетия получению и исследованию графена посвящено большое количество работ, при этом потенциальные возможности применения графена в различных областях привлекают пристальное внимание из-за его уникальных свойств [1, 2]. Однако существует значительная проблема в масштабировании произволства графена. Известные методы, такие как механическое расслоение графита или осаждение из газовой фазы, являются трудоемкими и дорогостоящими [3, 4]. В качестве альтернативы применяется восстановление его производного – оксида графена (ОГ), представляющего собой графеновую поверхность, покрытую большим количеством кислородсодержащих функциональных групп [5]. Для отличия графена, получаемого физическими

¹ Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, 119991 Москва, Россия

² Московский авиационный институт

методами, от графена, полученного термическим или химическим восстановлением из оксида графена, был введен термин "восстановленный оксид графена" (ВОГ). Последний, благодаря остаточным карбоксильным и гидроксильным группам, как оказалось, является прекрасным носителем для наночастиц различного состава [6, 7]. При нанесении наночастиц на поверхность ВОГ формируются композиты, имеющие уникальные электронные, оптические и каталитические свойства, которые могут быть использованы при создании устройств биологического зондирования, фотокатализа, оптоэлектроники и электрохимии [8, 9].

Наночастицы (НЧ) ТіО₂ привлекают большое внимание благодаря их высокой фотоэффективности [10]. ТіО₂ может образовывать фотоиндуцированные электронно-дырочные пары под действием ультрафиолетового облучения. Фотокаталитические свойства TiO₂ могут быть дополнительно улучшены, если рекомбинация фотоиндуцированных электронно-дырочных пар будет эффективно подавлена. Поэтому нанокомпозиты "графен-TiO₂" являются многообещающими фотокаталитическими материалами, поскольку графен (восстановленный оксид графена) может действовать как канал переноса электронов, что приводит к повышению эффективности фотопреобразования [11]. Однако, чтобы достигнуть таких свойств, наночастицы должны быть как

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые Российской академии наук".

⁽национальный исследовательский университет), 125993 Москва, Россия

³ ООО "НПО "Графеника", 107143 Москва, Россия

^{*}E-mail: Acidladj@mail.ru

можно более равномерно распределены на поверхности графена, поэтому контроль образования и распределения наночастиц на восстановленном оксиде графена весьма важен. В ряде работ уже описаны методы получения композитов "НЧ TiO_2 -восстановленный оксид графена": в большинстве случаев происходит восстановление оксида графена и соединений титана гидротермальными методами синтеза либо при помощи восстановителей [12–16]. Стоит отметить, что в полученных соединениях степень восстановления оксида графена в основном не превышает 70% из-за невысокой температуры синтеза или степени эффективности используемых восстановителей.

В данной работе были получены наночастицы диоксида титана, равномерно распределенные на поверхности восстановленного оксила графена. при использовании сверхкритического изопропанола (СКИ), который является более экологически безопасным, чем традиционно используемые восстановители, и обладает высокой восстановительной способностью по отношению к кислородсодержащим функциональным группам на поверхности оксида графена [17, 18]. Основным преимуществом применяемого метода является то, что для создания композитов использовались заранее полученные наночастицы TiO₂ с известным распределением по размерам, которые диспергировали в изопропаноле совместно с оксидом графена и далее обрабатывали в сверхкритических условиях.

Оксид графена был получен по модифицированному методу Хаммерса [18] из природного графита. Синтез наночастиц TiO₂ проводили по методике [19] реакцией гидролиза изопропоксида титана. Полученный порошок НЧ ТіО₂ на завершающей стадии разделили на две части: первую часть отжигали в течение 2 ч при температуре 250°С для получения анатаза; вторую порцию отжигали при температуре 800°C для получения рутила. К 10 мг наночастиц ТіО₂ (анатаз или рутил) добавляли 100 мг порошка оксида графена и 5.8 мл изопропанола, далее дисперсию обрабатывали при помощи мощного ультразвука (удельная мощность 1 Вт см⁻³) в течение 1 ч. Для получения нанокомпозита "TiO₂-восстановленный оксид графена" дисперсию помещали в автоклавы и выдерживали при 280°С в течение 24 ч. Выпавший осадок черного цвета промывали изопропанолом на центрифуге и высушивали при комнатной температуре до постоянного веса.

Полученные композиты были исследованы методами порошковой рентгеновской дифракции (Bruker D8 Advance, Германия; режим отражения, Cu K_{α} -излучение, 35 кB, 30 мA, $\lambda = 1.54056$ Å), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (JEOL JEM 1011, Япония; ускоряющее на-

пряжение 80-100 кВ) и атомно-силовой микроскопии (ACM) (Nanoscope III, Digital Instruments, США; частота сканирования 1-3 Гц).

Рентгенограммы исходных НЧ ТіО₂ представлены на рис. 1а,б (кривые 1 и 3). Установлено, что после отжига при 250°С формируется структура анатаза; после выдержки при 800°С - структура рутила. В образцах присутствуют рефлексы, соответствующие фазам TiO₂-анатаз (JCPDS # 84-1280) и TiO₂-рутил (JCPDS # 86-0147). На дифрактограмме рутила рефлексы заужены, что свидетельствует о сравнительно больших размерах исследуемых частиц. По формуле Дебая-Шеррера был рассчитан средний размер частиц: 5 нм для анатаза и 180 нм для рутила. Оксид графена имеет характерный рефлекс в области $2\theta = 12^{\circ}$ (рис. 1в), при восстановлении оксида графена до графена этот рефлекс полностью исчезает и регистрируется сильно уширенный пик в области $2\theta = 24-26.5^{\circ}$.

После обработки в СКИ на дифрактограммах дисперсий полученных образцов (рис. 1а,6, кривые 2 и 4) присутствуют рефлексы, соответствующие фазе TiO₂, и отсутствует рефлекс в области $2\theta = 12^{\circ}$, соответствующий фазе оксида графена, что свидетельствует о полном восстановлении ОГ. Рефлексы, соответствующие анатазу, сильно уширены, что говорит о малых размерах частиц в исследуемом образце. Рассчитанный размер частиц анатаза составил ~8 нм. После обработки в СКИ размер наночастиц рутила увеличился до 240 нм.

Микрофотографии образцов исходных наночастиц и полученных нанокомпозитов представлены на рис. 2. Исходные НЧ анатаза (рис. 2а) имеют форму, близкую к сферической, а их кристаллическая структура является достаточно однородной. Средний размер НЧ анатаза составил 5 нм, что совпадает с данными рентгенофазового анализа. В случае рутила (рис. 26) были получены частицы со средним размером 180 нм. После обработки в СКИ на микрофотографии "НЧ ТіО₂ (анатаз)-ВОГ" (рис. 2в) можно увидеть, что частицы ТіО₂ иммобилизированы только на поверхности графена с достаточно однородным распределением без агрегации. Согласно гистограмме распределения частиц по размерам их средний размер составляет 7 нм. Этот эффект наблюдается и для композита "TiO₂ (рутил)-ВОГ" (рис. 2г) со средним размером НЧ ТіО₂ 200 нм. Наночастицы расположены только на поверхности ВОГ.

Толщину нанокомпозитов устанавливали методом ACM. Анализ полученных изображений композитов анатаз—ВОГ (рис. 3а) и рутил—ВОГ (рис. 3б) подтвердил, что наночастицы диоксида титана находятся только на поверхности чешуек графена. Средняя высота их равна 10 нм в случае анатаза и 180 нм для рутила. Толщина слоев восстановленного оксида графена, согласно профи-



Рис. 1. Дифрактограммы (а) НЧ анатаза (*1*) и композита НЧ TiO₂ (анатаз)–ВОГ (*2*); (б) НЧ рутила (*3*) и композита НЧ TiO₂ (рутил)–ВОГ (*4*); (в) дифрактограммы исходного оксида графена (ГО) и восстановленного оксида графена (ВОГ).

лю поверхности вдоль линии сканирования, составила 1-1.5 нм, а их латеральный размер варьируется от 150 нм до 1 мкм (вкладки на рис. 3a,6).

Ультразвуковая обработка дисперсии НЧ TiO₂ и оксида графена в изопропаноле приводит к координационному взаимодействию наночастиц с кислородсодержащими функциональными группами на поверхности оксида графена. Сверхкритический изопропанол восстанавливает большинство таких функциональных групп [17], однако не приводит к их полному удалению, поэтому НЧ остаются на поверхности оксида графена. Кроме того, ВОГ – это протяженная π -система, которая взаимодействует с наночастицами (кислородными вакансиями на их оболочке). При этом происходит агрегация наночастиц, что выражается в некотором увеличении размеров частиц ТіО₂ в обоих случаях. Поверхность листов ВОГ является макролигандом для осаждаемых на него наночастиц, так как частицы распределены на ней обособленно, а не в виде агломератов.

Таким образом, было показано, что обработка дисперсии оксида графена и наночастиц диоксида титана в СКИ приводит к получению композита, представляющего собой восстановленный оксид графена, на поверхности которого находятся НЧ ТіО₂ размером 7—9 нм в случае анатаза и 200— 220 нм — в случае рутила. Фазовая чистота композитов подтверждена данными порошковой рент-



Рис. 2. ПЭМ изображения НЧ анатаза (а) и рутила (б); композитов НЧ TiO_2 (анатаз)-ВОГ (в) и НЧ TiO_2 (рутил)-ВОГ (г).



Рис. 3. АСМ и профиль поверхности вдоль линии сканирования образцов НЧ TiO₂ (анатаз)-ВОГ (а) и НЧ TiO₂ (рутил)-ВОГ (б).

геновской дифракции; размер частиц определен на основании уширения пиков рентгенограмм и по изображениям ПЭМ. Полученные композиты перспективны для создания фотокаталитических материалов.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят к.б.н. С.В. Краевского за проведение АСМ исследований. Испытания всех образцов выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН и ЦКП НИЦ "Курчатовский институт" – ИРЕА.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Balandin A.A., Ghosh S., Bao W.Z., Calizo I., Teweldebrnan D., Miao F., Lau C.N. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 902–907. https://doi.org/10.1021/nl0731872
- Lee X.J., Hiew B.Y. Z., Lai K.C., Lee L.Y., Gan S. // J. Taiwan Inst. Chem. Engin. 2019. V. 98. P. 163–180. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2018.10.028

- Zhang Y., Zhang L., Zhou C. // Acc. Chem. Res. 2013. V. 46. P. 2329–2339. https://doi.org/10.1021/ar300203n
- 4. Yi M., Shen Z. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 11700–11715. https://doi.org/10.1039/C5TA00252D
- Singh R.K., Kumar R., Sing D.P. // RSC Adv. 2016. V. 6. P. 64993–65011. https://doi.org/10.1039/C6RA07626B
- Soloveva A.Y., Ioni Y.V., Gubin S.P. // Mend. Comm. 2016. V. 26. P. 38–39. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.01.015
- Ioni Y.V., Kraevsky S.V., Groshkova Y.A., Buslaeva E.Y. // Mend. Comm. 2021. V. 31. P. 718–720. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.042
- Giampiccolo A., Tobaldi D.M., Leonardi S.G., Murdoch B., Seabra P., Ansell M., Neri G., Ball R. // Appl. Cat. B: Environmental. 2019. V. 243. P. 183–194. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.032
- Lakshmi V., Chen Y., Mikhaylov A.A., Medvedev A.G., Sultana I., Rahman M.M., Lev O., Prikhodchenko P.V., Glushenkov A.M. // Chem. Comm. 2017. V. 53. № 59. P. 8272–8275. https://doi.org/10.1039/C7CC03998K
- Fischer K., Gawel A., Rosen D., Krause M., Latif A.A., Griebel J., Prager A., Schulze A. // Catalysts. 2017. V. 7. № 7. P. 209–222. https://doi.org/10.3390/catal7070209
- Li X., Yu J., Wageh S., Al-Ghamdi A.A., Xie J. // Small. 2016. V. 12. P. 6640–6696. https://doi.org/10.1002/smll.201600382

- Alamelu K., Raja V., Shiamala L., Jaffar Ali B.M. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 430. P. 145–154. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.054
- Ruidiàz-Martinez M., Àlvarez M.A., Lòpez-Ramòn M.V., Cruz-Quesada G., Rivera-Utrilla J., Sànchez-Polo M. // Catalysts. 2020. V. 10. № 5. P. 520–575. https://doi.org/10.3390/catal10050520
- Rommozzi E., Zannotti M., Giovannetti R., D'Amato C.A., Ferraro S., Minicucci M., Gunnella R., Di Cicco A. // Catalysts. 2018. V. 8. № 12. P. 598. https://doi.org/10.3390/catal8120598
- 15. *Tan L.-L.*, *Ong W.-J.*, *Chai S.-P.*, *Mohamed A.* // Nanoscale Res. Let. 2013. V. 8. № 1. P. 465–474. https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-465

- 16. *Shoyiga H.O., Martincigh B.S., Nyamori V.O.* // Int. J. Energy Res. 2021. V. 5. № 45. P. 7293–7314. https://doi.org/10.1002/er.6313
- Ткачев С.В., Буслаева Е.Ю., Наумкин А.В., Котова С.Л., Лауре И.В., Губин С.П. // Неорг. матер. 2012. Т. 48. № 8. С. 909–915.
- Иони Ю.В., Грошкова Ю.А., Буслаева Е.Ю., Губин С.П. // Журн. неорг. химии. 2021. Т. 66. № 6. С. 843-848. https://doi.org/10.31857/S0044457X21060118
- Mahshid S., Askari M., Sasani Ghamsari M. // J. Mater. Technol. 2007. V. 189. P. 296–300. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.01.040

PREPARATION OF TITANIUM DIOXIDE NANOPARTICLES (ANATASE AND RUTILE) ON THE SURFACE OF REDUCED GRAPHENE OXIDE

Yu. V. Ioni^{*a,b,#*}, Yu. A. Groshkova^{*c*}, E. Yu. Buslaeva^{*a*}, and S. P. Gubin^{*a*}

^a N.S. Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation

^b Moscow Aviation Institute (National Research University) 125993 Moscow, Russian Federation ^c OOO "NPO "Grafenika", 107143 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: Acidladj@mail.ru

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 09.12.2021

A method for the synthesis of composites of titanium oxide nanoparticles (anatase and rutile) on the surface of reduced graphene oxide flakes in supercritical isopropanol has been developed. Supercritical isopropanol is not only as a reducing agent, but also as a medium for conducting the reaction, while reducing graphene oxide. The obtained nanocomposites were characterized by X-ray phase analysis, transmission electron microscopy, atomic force microscopy. The average size of titanium dioxide nanoparticles on the graphenic surface is 7–9 nm in the case of anatase and 200–220 nm in the case of rutile.

Keywords: titanium oxide, graphene oxide, reduced graphene oxide, supercritical isopropanol

УДК 66.02

ТЕОРЕТИКО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ЧАСТИЦ ТВЕРДОЙ ФАЗЫ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин¹, О. М. Флисюк¹, Н. А. Марцулевич^{1,*}, А. В. Гарабаджиу¹

Поступило 06.08.2021 г. После доработки 05.11.2021 г. Принято к публикации 06.11.2021 г.

Разработана математическая модель изменения дисперсного состава частиц твердой фазы, в соответствии с которой скорость изменения распределения частиц по их размеру (массе) для сложного процесса можно представить в виде суперпозиции скоростей для менее сложных процессов, таких как коагуляция, дробление, истирание др. Предложенный подход позволяет определить функцию распределения частиц конечного продукта как для непрерывного, так и для периодического процессов. Приведены примеры использования предложенного подхода для решения конкретных практически важных задач, свидетельствующие о его эффективности.

Ключевые слова: процессы с твердой фазой, дисперсный состав, распределение частиц по размерам **DOI:** 10.31857/S2686953521060078

Большое число химико-технологических процессов с участием твердой фазы протекает с изменением размера дисперсных частиц за счет таких процессов, как агломерация, дробление, истирание, растворение и др. Изменение дисперсного состава с течением времени, несомненно, сказывается на протекании тепло-массообменных процессов, что необходимо учитывать при их расчете. В условиях интенсивных гидродинамических режимов указанные процессы имеют стохастическую природу и не могут быть количественно описаны на уровне отдельной частицы. Поэтому при разработке математического описания изменения дисперсного состава частиц представляется естественным использовать аппарат теории вероятностей. Ранее [1-7] такой подход убедительно доказал свою эффективность при моделировании процессов различной физической природы с учетом их специфики. Однако предложенные в этих работах математические модели не являются универсальными и носят частный характер. Как следствие, отсутствуют надежные методики количественной оценки изменения дисперсного состава частиц и его влияния на основной процесс.

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013 Санкт-Петербург, Россия *E-mail: tohm1950@mail.ru В настоящей работе предлагается методология математического моделирования изменения дисперсного состава твердой фазы с учетом специфики явлений (коагуляции, дробления, истирания и др.), влияющих на размер частиц.

Для количественного описания изменения дисперсного состава частиц, обусловленного несколькими явлениями различной физической природы, можно воспользоваться принципом суперпозиции. В этом случае скорость изменения функции распределения числа частиц по их массам равна сумме скоростей отдельных процессов:

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \sum_{i=1}^{k} \left(\frac{\partial F}{\partial t} \right)_{i}$$

Такой подход к математическому моделированию процессов, выраженных линейными и квазилинейными дифференциальными и интегродифференциальными уравнениями, позволяет описать сложный составной процесс с помощью кинетических уравнений для отдельных более простых процессов.

На основе такого подхода, в общем случае, изменение дисперсного состава твердой фазы в аппарате непрерывного или периодического действия можно описать уравнением [1]:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(\overline{w} - D_p \overline{\nabla}) f + \frac{\partial}{\partial m} \left(u - \frac{\partial}{\partial m} D_m \right) f =$$
(1)
= $I^+ - I^-$,

которое по существу представляет собой уравнение материального баланса, где $\vec{\nabla} f(\vec{r}, m, t)$ – градиент функции распределения частиц по их массе т. По физическому смыслу функции распределения выражение $f(\vec{r}, m, t)dm$ задает среднее число частиц (математическое ожилание) с массой из диапазона (m, m + dm) в единице рабочего объема аппарата в окрестности точки с радиусвектором \overline{r} в момент времени t. В уравнении (1) \overline{w} – средняя скорость движения твердой фазы, $D_{\rm p}$ – коэффициент перемешивания твердой фазы, $u(\vec{r}, m, t)$ — суммарная средняя скорость непрерывного роста частиц, который может происходить как за счет налипания мелких частиц на крупные, так и за счет отложения на их поверхности твердой фазы из растворов. Коэффициент D_m (коэффициент диффузии в пространстве масс) учитывает тот факт, что скорость роста отдельных частиц может быть различной. Слагаемые I^+ и $I^$ в правой части уравнения отвечают за изменение размера частиц за счет коагуляции и дробления соответственно. Если через $k(t, \overline{r}, m, s)$ обозначить плотность вероятности агломерации двух частиц с массами *т* и *s* в единицу времени, а через $g(t, \overline{r}, m, m-s, s)$ – плотность вероятности дробления частицы массой т на два осколка с массами (m - s) и s, то величины I^+ и I^- имеют вид [1]:

$$I^{+} = \frac{1}{2} \int_{0}^{m} k(t, \vec{r}, m - s, s) f(\vec{r}, m - s, t) f(\vec{r}, s, t) ds +$$

$$+ \int_{m}^{\infty} g(t, \vec{r}, s; s - m, m) f(\vec{r}, s, t) ds,$$

$$I^{-} = \left[\frac{1}{2} \int_{0}^{m} g(t, \vec{r}, m; m - s, s) ds + \right]$$

$$+ \int_{0}^{\infty} k(t, \vec{r}, m, s) f(\vec{r}, s, t) ds \left[f(\vec{r}, s, t) ds \right] f(\vec{r}, s, t) ds$$
(3)

Уравнения (1)—(3) носят общий характер и могут быть применены для количественного описания изменения дисперсного состава твердой фазы для многих химико-технологических процессов (ХТП) в конкретных условиях их проведения. Проиллюстрируем сказанное на ряде примеров.

Одним из важных технологических процессов, имеющих широкое распространение в промышленности, является гранулирование из растворов и суспензий во взвешенном слое. С точки зрения математического моделирования это сложный процесс, который складывается из более простых, таких как непрерывный рост за счет коагуляции крупных гранул с мелкими каплями раствора, дробления гранул, их истирания. Применим предложенный нами подход к анализу процесса гранулирования в проточном аппарате идеального перемешивания по твердой фазе. Пусть формирование новых центров образования гранул происходит за счет дробления частиц, обусловленного, например, их столкновением или термическими напряжениями, а коагуляция и истирание практически отсутствуют. Такие условия близки к условиям проведения непрерывного процесса обезвоживания растворов и суспензий в псевдоожиженном слое. При этом для стационарного режима уравнение (1) существенно упростится:

$$\frac{d}{dm}u\varphi + \left[\frac{1}{T} + \frac{1}{2}\int_{0}^{m}g(m, m - s, s)ds\right]\varphi(m) =$$

$$= \int_{0}^{\infty}g(s; s - m, m)\varphi(s)ds$$
(4)

Здесь $\varphi(m)$ – плотность распределения частиц по массе: $\varphi = \frac{f(m)}{N}, \int_0^{\infty} \varphi(m) dm = 1, N$ – число частиц в аппарате; T – среднее время их пребывания в рабочем объеме. Естественно предположить, что вероятность дробления частицы пропорциональна ее массе, поскольку с увеличением размера частицы увеличиваются и неоднородности внутри нее. Тогда плотность вероятности дробления постоянна: $g(t, \bar{r}, m, m - s, s) = g_0 = \text{const. В этом случае уравнение (4) можно записать следующим образом:$

$$\frac{d}{dm}u\varphi + \frac{1}{T}\varphi(m) + \frac{1}{2}mg_0\varphi(m) = g_0\int_m^{\infty}\varphi(s)ds \qquad (5)$$

Экспериментальными исследованиями установлено, что при гранулировании из растворов в псевдоожиженном слое скорость u(m) роста частиц может быть аппроксимирована соотношением:

$$u = \frac{dm}{dt} = Am^n,\tag{6}$$

в котором константа *A* определяется экспериментально, а показатель *n* в зависимости от организации движения твердой фазы в аппарате принимает значения от 0 до 1. В частности, n = 2/3 для кипящего слоя и n = 1 - для фонтанирующего. С учетом зависимости (6) уравнение (5) может быть решено численно. Однако оно допускает аналитическое решение для обоих крайних случаев: n = 0 и n = 1. Явный вид таких решений позволяет судить о предельном поведении функций распределения частиц в реальных процессах. При n = 0 решением уравнения (5), удовлетворяющим условию $\phi(0) = 0$, является функция:

$$\varphi(m) = g_0 T\left(\xi + \frac{\xi^2}{2}\right) \exp\left[-\left(\xi + \frac{\xi^2}{2}\right)\right], \quad (7)$$

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 501 2021

где $\xi = \frac{m}{\overline{m}} = \frac{m}{uT}$ — безразмерный параметр, \overline{m} — средняя масса частиц. Соотношение (7) позволяет определить любые параметры распределения частиц твердой фазы на выходе из аппарата, что на практике является основной целью расчета любого технологического процесса.

При n = 1, когда скорость роста частиц пропорциональна их размеру (u = Am), решение уравнения (5), очевидно, имеет вид:

$$\varphi(m) = \frac{g_0}{2A} \exp\left[-\frac{g_0}{2A}m\right]. \tag{8}$$

Другим показательным примером эффективности уравнения (1) при анализе процессов, сопровождающихся изменением дисперсного состава твердой фазы, может служить использование этого уравнения для изучения коагуляции частиц при обработке порошкообразных материалов. При коагуляции частиц в проточном аппарате идеального перемешивания уравнение (1) упрощается и может быть записано следующим образом:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{T}f + f\int_{0}^{\infty} k(m,s)f(s,t)ds =$$

$$= \frac{1}{T}f_{0}(m,t) + \frac{1}{2}\int_{0}^{m} k(m-s,s)f(m-s,t)f(s,t)ds,$$
(9)

где $f_0(m, t)$ — плотность функции распределения входящего потока частиц. Если плотность вероятности коагуляции двух частиц считать постоянной $k(m, s) = k_0 = \text{const}$, то решение (9) для установившегося режима может быть представлено в следующей форме:

$$f(m) = \frac{N_0}{\sqrt{1 + 2Tk_0 N_0}} \times \\ \times \sum_{i=1}^{\infty} \left(\frac{2Tk_0 N_0}{1 + 2Tk_0 N_0} \right)^{i-1} \frac{2\Gamma\left(i + \frac{1}{2}\right)}{\sqrt{\pi}(2i - 1)\Gamma(i + 1)}$$
(10)

Здесь N_0 — число частиц, поступающих в аппарат в единицу времени; $\Gamma(x)$ — гамма-функция. Выражение (10) позволяет вычислить, в частности, число частиц в аппарате в зависимости от среднего времени их пребывания в рабочем объеме, их среднюю массу, а также оценить степень полидисперсности коагулирующей системы частиц. Последняя характеристика определяется относительной дисперсией, которая в рассматриваемом случае равна:

$$\left(\frac{\sigma}{\overline{m}}\right)^2 = \frac{2N_0}{N} - 3 + \frac{N}{N_0} \left[\left(\frac{\sigma_0}{\overline{m}_0}\right)^2 + 1 \right],\tag{11}$$

где индекс "0" относится к потоку поступающих в аппарат частиц. Из этого выражения следует,

что с увеличением вероятности коагуляции частиц (т.е. с уменьшением числа частиц N) степень полидисперсности коагулирующей системы возрастает.

Приведенные примеры иллюстрируют возможность аналитических решений уравнения (1) в тех случаях, когда изменение дисперсного состава частиц твердой фазы обусловлено в основном либо дроблением, либо коагуляцией. Однако многие процессы осложнены коагуляцией и дроблением частиц твердой фазы, происходящими одновременно. Такая ситуация может иметь место, например, в проточном аппарате идеального вытеснения при проведении в нем процесса гранулирования. В этом случае уравнение (1) принимает вид [8]:

$$\frac{\partial f(m,l,t)}{\partial t} + w \frac{\partial f(m,l,t)}{\partial z} + f(m,l,t) \int_{0}^{\infty} k(m,s) f(s,l,t) ds + + \frac{1}{2} f(m,l,t) \int_{0}^{m} g(m-s,s) ds = = \frac{1}{2} \int_{0}^{m} k(m-s,s) f(m-s,l,t) f(s,l,t) ds + + \int_{m}^{\infty} g(s-m,m) f(s,l,t) ds,$$
(12)

где z — продольная координата. Уравнение (12) необходимо дополнить выражениями для вероятностей коагуляции k(m, s) и дробления g(m - s, s). Выражение для вероятности коагуляции двух частиц с массами *m* и *s* в единицу времени должно учитывать тот факт, что образование больших частиц маловероятно, в то время как столкновение двух очень мелких частиц при достаточном количестве связующего вещества, почти наверняка, приведет к их слипанию. С учетом этого предположения ядро интегрального преобразования для коагуляции можно аппроксимировать выражением:

$$k(m,s) = e^{-B(m+s)}$$
 (13)

Коэффициент *B* в этом выражении зависит от условий проведения процесса, в том числе от количества связующего. Вероятность дробления частицы, очевидно, возрастает с увеличением ее массы, так как при этом увеличивается число неоднородностей внутри нее, количество микротрещин, локальных внутренних напряжений и т.п. В силу этого ядро интегрального преобразования для дробления g(m - s, s) можно представить следующим выражением:

$$g(m-s,s) = s(m-s)(1-e^{-Cm}), \quad s < m$$

$$g(m-s,s) = 0, \quad s > m$$
(14)

Коэффициенты *B* и *C* при расчете конкретного процесса могут быть найдены экспериментально по результатам специально проведенных опытов.

Решение уравнения (12) относительно f(m, z, t) позволяет определить динамику изменения массы (размера) частиц по ходу движения обрабатываемого материала в условиях конкурирующего действия двух процессов: коагуляции и дробления. При этом для непрерывного установившегося процесса изменения дисперсного состава явный вид зависимости f(m, z) дает возможность найти сечение аппарата, в котором дробление начинает преобладать над коагуляцией. Для периодического процесса в условиях идеального перемешивания по явному виду зависимости f(m, t)нетрудно определить момент времени, когда установится динамическое равновесие между процессами коагуляции и дробления. При этом производная $\frac{\partial f(m,t)}{\partial t}$ обращается в ноль, и уравнение (12) может быть представлено в виде:

$$f(m) = \frac{\frac{1}{2}\int_{0}^{m} k(m-s,s)f(m-s)f(s)ds + \int_{m}^{\infty} g(s-m,m)f(s)ds}{\int_{0}^{\infty} k(m,s)f(s)ds + \frac{1}{2}\int_{0}^{m} g(m-s,s)ds},$$
(15)

который допускает использование метода последовательных приближений при отыскании равновесной функции f(m). Решение этого уравнения позволяет найти конечный дисперсный состав частиц в периодическом процессе и его зависимость от параметров процесса.

Приведенный пример использования уравнения (1) показывает, что оно является приемлемой основой для анализа процессов, в которых одновременно происходят и коагуляция, и дробление твердых частиц. При этом аппроксимации (13) и (14) могут быть использованы для вероятностной оценки коагуляции и дробления частиц в течение всего времени процесса. Зависимость f(m) = $= N_{n}(t)A^{2}me^{-Am}$ является вполне гибкой, чтобы с лостаточной точностью соответствовать реальной динамике изменения дисперсного состава в периодическом режиме работы аппарата, либо в непрерывном процессе при условии, что конструкция аппарата обеспечивает режим движения материала, близкий к идеальному вытеснению.

Большой практический интерес представляет моделирование непрерывного роста крупных частиц только за счет частиц мелкой фракции, при отсутствии коагуляции или дробления крупных частиц. Такой случай часто имеет место при гранулировании из растворов, или нанесении покрытия на частицы. В этом случае правая часть уравнения (1) равна нулю и для описания такого процесса оно примет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \operatorname{div}(\overline{w} - D_p \vec{\nabla})f + \frac{\partial}{\partial m} \left(u - \frac{\partial}{\partial m} D_m \right) f = 0 \quad (16)$$

Для аппаратов с идеальным перемешиванием твердой фазы это уравнение будет включать среднее время пребывания частиц *T* в рабочей зоне:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{1}{T}f + \frac{\partial}{\partial m}uf = \frac{1}{T}f_0(m,t) + \frac{\partial^2}{\partial m^2}D_mF \qquad (17)$$

В условиях установившегося режима последнее уравнение имеет точное решение

$$f(m) = \frac{1}{Tu(m)} \int_{m_0}^m f_0(\zeta) \exp\left(-\int_{\zeta}^m \frac{d\eta}{Tu(\eta)}\right) d\zeta, \qquad (18)$$

которое справедливо в том случае, когда диффузией в пространстве масс можно пренебречь, т.е. считать скорость роста частиц постоянной. Можно показать, что это имеет место при выполнении условия: $Tu \gg m_0$, где m_0 – масса частицы мелкой фракции.

В заключение подчеркнем, что математическое моделирование изменения дисперсного состава частиц твердой фазы на основе интегродифференциального уравнения (1) представляется эффективным для большого класса процессов, в которых изменение размеров частиц заметно влияет на их интенсивность. Адекватность полученных решений для всех рассмотренных случаев подтверждена экспериментально [4, 8].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при поддержке гранта РНФ (проект № 21-79-30029).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Фролов В.Ф., Флисюк О.М.* Гранулирование во взвешенном слое. СПб.: Химиздат, 2007. 279 с.
- Бобков В.И., Борисов В.В., Дли М.И., Мешалкин В.П. // Теорет. основы хим. технологии. 2015. Т. 49. № 2. С. 182–188. https://doi.org/10.7868/S0040357115020025

- 3. Мешалкин В.П., Бобков В.И., Дли М.И., Ходченко С.М. // Докл. АН. 2017. Т. 477. № 6. С. 667. https://doi.org/10.7868/S0869565217360099
- Flisyuk O.M., Martsulevich N.A., Krukovskii O.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 5. P. 800–804. https://doi.org/10.1134/S1070427216050189
- Abbas A., Farizhandi K., Zhao H., Lau R. // Chem. Eng. Sci. 2016. V. 155. P. 210–220. https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.08.015
- Vesjolaja L., Glemmestad B., Lie B. // Linköping Electronic Conference Proceedings. 2018. V. 153. P. 95–102. https://doi.org/10.3384/ecp1815395
- Wildeboer W.J., Litster J.D., Cameron I.T. // Chem. Eng. Sci. 2005. V. 60. P. 3751–3761. https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.02.005
- 8. Флисюк О.М., Мариулевич Н.А., Шининов Т.Н. // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 4. С. 489-494.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL ANALYSIS OF CHANGE IN THE DISPERSED COMPOSITION OF SOLID PHASE PARTICLES IN PROCESS APPARATUS

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^a, O. M. Flisyuk^a, N. A. Martzulevich^{a,#}, and A. V. Garabadjiu^a

^a Saint Petersburg State Institute of Technology (Technical University), 190013 Saint Petersburg, Russian Federation [#]E-mail: tohm1950@mail.ru

A mathematical model has been developed for the change in the dispersed composition of solid phase particles, according to which the rate of change in the density of the distribution function of the number of particles by their masses for a complex process can be represented as a superposition of speeds for less complex processes such as coagulation, crushing, abrasion, etc. The proposed approach allows determine the distribution function of solid phase particles by their masses as a result of one or another process of changing the dispersed composition of the solid phase. Examples of using the proposed approach for solving specific, practically important problems are given, indicating its effectiveness.

Keywords: solid phase processes, dispersed composition, distribution function of particles size
ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 37-42

УДК 66.021.3:532.546

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМБИНИРОВАННОГО ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОДОИЗОЛЯЦИИ ПОРИСТЫХ ОБВОДНЕННЫХ НЕФТЯНЫХ ПЛАСТОВ

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, Р. Н. Якубов^{3,*}, Л. Е. Ленченкова³, В. В. Челноков¹

Поступило 27.07.2021 г. После доработки 25.10.2021 г. Принято к публикации 27.10.2021 г.

Разработана трехмерная компьютерная модель комбинированного химико-технологического процесса водоизоляции обводненного нефтяного пласта при заданных геофизических характеристиках околоскважинной зоны и значениях скорости и объема водоизолирующего закачиваемого в пласт раствора. Модель позволяет определить параметры заполнения водоизолирующим раствором пор пласта, которые необходимы для расчета дебитов скважины по нефти и воде. Проведена проверка адекватности разработанной математической модели по результатам сравнительного анализа рассчитанных значений обводненности и дебита по нефти с фактическими показателями эксплуатации скважины после проведения водоизоляции: средняя абсолютная ошибка по дебиту нефти составила 0.5 т/сут, а по обводненности — 0.9%.

Ключевые слова: химико-технологический процесс, моделирование, добыча нефти, водоизоляция, околоскважинная зона пласта, обводненность

DOI: 10.31857/S268695352106008X

Задача повышения энергоресурсоэффективности и рационального извлечения нефти весьма важна для нефтедобывающих компаний. Основной проблемой является высокая обводненность добываемой из пласта продукции. Так, в последнее десятилетие средняя обводненность в России составляет 84%, а в мире – 75%. Это означает, что в России с каждой тонной нефти добывается 5.25 т воды, а в мире – 3 т [1]. Для решения этой проблемы применяются различные технологии водоизоляционных работ, заключающиеся в закачке водоизолирующих составов в призабойную зону (ПЗП) обводненных неоднородных пластов [2]. Проведение таких операций требует остановки скважины, привлечения бригад капитального ремонта скважин и закачки дорогостоящих химических реагентов. Одним из инструментов повышения энергоресурсоэффективности технологических процессов во всех отраслях промышленности является компьютерное моделирование [3, 4]. Поэтому актуальной теоретической и приклад-

¹ РХТУ им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

ной задачей является математическое и компьютерное моделирование комбинированного химико-технологического процесса водоизоляции нефтяного пласта [5, 6]. На рис. 1а представлена схема объекта моделирования.

Задача математического моделирования процесса закачки и размещения водоизолирующих составов в призабойной зоне пласта с целью блокирования обводненных интервалов, выравнивания профиля притока нефти и воды, перераспределения фильтрационных потоков в околоскважинной зоне нефтяного пласта имеет множество вариантов содержательной постановки и решений, определяемых значительным количеством физико-химических процессов, происходящих в околоскважинной зоне пласта при фильтрации в ней пластовых флюидов и водоизолирующих композиций.

Необходимо учитывать, что процессы фильтрации флюидов в ПЗП и межскважинном пространстве значительно отличаются в силу различия гидродинамических условий потоков. По этой причине содержательная постановка задачи моделирования процессов водоизоляции также будет отличаться от процессов разработки пласта.

Комбинированный химико-технологический процесс водоизоляции обводненного нефтяного пласта представляет собой совокупность следующих процессов (рис. 1): гидродинамический про-

² ИОНХ им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450064 Уфа, Россия

^{*}E-mail: rnyakubov@gmail.com



Рис. 1. Упрощенная схема околоскважинной зоны обводненного нефтяного пласта и комбинированного химико-технологического процесса водоизоляции: (а) закачка водоизолирующего раствора; (б) физико-химический процесс гелеобразования раствора и фильтрации нефти и воды с учетом вертикальных потоков. $r_{\rm c}$ – радиус скважины, м; $R_{\rm 3}$ – радиус околоскважинной зоны пласта, м; h – толщина пласта, м; ϕ – пористость, д. ед.; k – проницаемость, мкм²; $\rho_{\rm w}$, $\rho_{\rm o}$ – плотность воды и нефти соответственно, кг м⁻³; $\mu_{\rm w}$, $\mu_{\rm o}$ – вязкость воды и нефти соответственно, мПа с.

цесс закачки органоминерального раствора, физико-химический процесс гелеобразования органоминерального раствора, процесс двухфазной фильтрации нефти и воды с учетом вертикальных потоков.

Для обоснования методики математического моделирования процессов водоизоляции с применением органоминеральных полимеров и процессов фильтрации жидкостей в околоскважинной зоне пласта необходимо принять ряд предпосылок:

1. Для описания процессов закачки растворов водорастворимых полимеров в призабойную зону пласта необходимо и достаточно использование модели двухфазной фильтрации (водная и нефтяная фазы), что позволит учесть влияние вязкости фаз на процесс закачки гелеобразующего агента и выполнять прогнозные расчеты изменения показателей эксплуатации скважины (обводненность, дебиты по нефти, по воде) после проведения водоизоляционных работ.

2. Моделирование слоистой неоднородности несколькими пропластками с различными фильтрационно-емкостными свойствами.

3. Учет вертикальной анизотропии проницаемости, а следовательно, и расчет вертикальных фильтрационных потоков между пропластками различной проницаемости. Благодаря этому появляется возможность не только качественно, но и количественно оценить изменение направления потоков нефти и воды в околоскважинной зоне пласта после проведения водоизоляционных работ.

4. Реализация модели на трехмерной расчетной сетке, что необходимо для учета неоднородности пласта по проницаемости.

При этом разработка математической модели выполнена без учета:

 сжимаемости рассматриваемых флюидов и упругости пористой среды пласта;

– гравитационной составляющей поля градиентов давления, что обусловлено малой продолжительностью процесса закачки технологических жидкостей и небольшими значениями градиентов давления, которые создаются гравитационными силами в сравнении с существующими фильтрационными градиентами в ПЗП в течение всего технологического процесса водоизоляции;

 капиллярных давлений, так как существующие градиенты давления в призабойной зоне пласта в процессах закачки технологических жидкостей и последующей после мероприятия работе скважины существенно их превосходят.

Обобщенная блок-схема математической модели представлена на рис. 2.

Математическая модель процесса фильтрации состоит из следующих основных уравнений:

1. Уравнения сплошности потока (для водной и нефтяной фазы) [7]:

$$\frac{d\left(\varphi\rho_{\alpha}S_{\alpha}\right)}{dt} = -\operatorname{div}\left(\rho_{\alpha}u_{\alpha}\right) + q_{\alpha} \tag{1}$$

2021



Рис. 2. Упрощенная блок-схема математической модели химико-технологического процесса водоизоляции нефтяного пласта. X(t) – входные параметры (характеристики технологического процесса); Y(t) – выходные параметры (результаты расчета); Z(t) – функции расчета дополнительных параметров, характеризующих эффективность мероприятия.

где $\alpha = w$, о — индекс, соответствующей определенной фазе: w — вода (*water*), о — нефть (*oil*); ρ_{α} — плотность фазы α , кг м⁻³; ϕ — коэффициент открытой пористости, д. ед.; *t* — время процесса, с; S_{α} — насыщенность фазы α , д. ед.; u_{α} — фазовая скорость фильтрации, м с⁻¹; q_{α} — массовая плотность стока или источника фазы α , кг м⁻³ с⁻¹:

$$q_{\alpha} = \frac{Q_{\alpha}}{V} \tag{2}$$

где Q_{α} – расход стока или источника, кг с⁻¹; *V* – геометрический объем ячейки, м³.

2. Закон линейной фильтрации Дарси:

$$u_{\alpha} = -\frac{k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} K \left(\nabla P - \rho_{\alpha} g \nabla z \right)$$
(3)

где $k_{r\alpha}$ – относительная фазовая проницаемость, д. ед.; μ_{α} – коэффициент динамической вязкости, мПа с; *K* – тензор коэффициента абсолютной проницаемости пористой среды, мкм²; *P* – давление, Па; *g* – ускорение свободного падения, м с⁻²; *z* – вертикальная координата, м.

3. Уравнение нормирования насыщенностей порового пространства:

$$S_{\rm w} + S_{\rm o} = 1 \tag{4}$$

Как отмечалось ранее, в рассматриваемой постановке задачи не учитываются сжимаемости пласта и флюидов, тогда уравнение (1) упрощается:

$$\varphi \frac{dS_{\alpha}}{dt} = -\operatorname{div}\left(u_{\alpha}\right) + q_{\nu\alpha} \tag{5}$$

где $q_{v\alpha}$ — объемная плотность источника или стока фазы α , с⁻¹:

$$q_{\rm v\alpha} = \frac{q_{\alpha}}{\rho_{\alpha}} \tag{6}$$

Закон фильтрации Дарси (3) упрощается ввиду игнорирования влияния гравитационных сил:

$$u_{\alpha} = -\frac{k_{r\alpha}}{\mu_{\alpha}} K \operatorname{grad} P \tag{7}$$

После обоснования системы дифференциальных уравнений (5), (7), (4), описывающей моделируемый процесс, необходимо задать граничные и начальные условия, выбрать способ численного решения этой системы. В качестве граничного условия на скважине принимается постоянное забойное давление, как и на удаленной границе.

Для численного решения обоснованной системы уравнений математической модели (4), (5), (7) применяется неявный по давлению и явный по насыщенности метод решения IMPES (*Implicit Pressure Explicit Saturations*) [7, 8], который подразумевает последовательное решение неявным методом уравнения для давления и явным методом уравнения для насыщенности. Дискретизация дифференциальных уравнений выполняется методом конечных разностей.

Уравнение по давлению можно получить, если исключить из уравнений неразрывности обеих фаз (5) слагаемые с соответствующими насыщенностями. В нашем случае этого можно добиться сложением уравнений (5), записанных отдельно для нефти и воды, с учетом уравнения (4):

$$0 = -\operatorname{div}(u_{w} + u_{o}) + q_{vo} + q_{vw}$$
(8)

Учитывая закон линейной фильтрации Дарси (7) в записанном уравнении (8), получим:

$$-\frac{\partial}{\partial x}\left[k_{x}\left(\frac{k_{\rm rw}}{\mu_{\rm w}}+\frac{k_{\rm ro}}{\mu_{\rm o}}\right)\frac{\partial P}{\partial x}\right]-\frac{\partial}{\partial y}\left[k_{y}\left(\frac{k_{\rm rw}}{\mu_{\rm w}}+\frac{k_{\rm ro}}{\mu_{\rm o}}\right)\frac{\partial P}{\partial y}\right]- (9)$$
$$-\frac{\partial}{\partial z}\left[k_{z}\left(\frac{k_{\rm rw}}{\mu_{\rm w}}+\frac{k_{\rm ro}}{\mu_{\rm o}}\right)\frac{\partial P}{\partial z}\right]=q_{\rm vo}+q_{\rm vw},$$

где k_x , k_y , k_z – абсолютные проницаемости по направлениям *x*, *y* и *z* соответственно, мкм².

Полученное уравнение (9) включает в себя только одно неизвестное – давление P, поэтому после дискретизации будет решено неявным методом. Система конечно-разностных уравнений для давления имеет упорядоченную ленточную семидиагональную информационную структуру и в рассматриваемой постановке (трехмерная область моделирования разбита на $40 \times 40 \times 4$ ячеек) состоит из совокупности 6400 уравнений, решение которой осуществлено на языке программирования МАТLAB.

На следующем этапе с учетом нового поля давлений *P* рассчитывается поле суммарных скоростей фильтрации $u_t = u_0 + u_w$ по формуле (7).

С учетом пересчитанного поля скоростей решается уравнение для насыщенности (5) уже явным методом:

$$\frac{dS_{\rm w}}{dt} = -\frac{1}{\varphi} {\rm div}\left(u_t f_{\rm w}\right) + \frac{1}{\varphi} q_{\rm vw} \tag{10}$$

Необходимым и достаточным для устойчивости и сходимости условием решения рассмотренной численной схемы является выполнение критерия Куранта—Фридрихса—Леви (*CFL* < 1) [9]:

$$\frac{\Delta t}{\varphi} \left(\frac{u_x}{\Delta x} \frac{df_w}{dS_w} + \frac{u_y}{\Delta y} \frac{df_w}{dS_w} + \frac{u_z}{\Delta z} \frac{df_w}{dS_w} \right) = CFL, \quad (11)$$

где $\frac{df_{\rm w}}{dS_{\rm w}}$ — производная функции Баклея—Леве-

ретта по насыщенности.

Сама функция Баклея–Леверетта [10] f_w , определяется по формуле:

$$f_{\rm w} = \frac{\frac{k_{\rm rw}}{\mu_{\rm w}}}{\frac{k_{\rm rw}}{\mu_{\rm w}} + \frac{k_{\rm ro}}{\mu_{\rm o}}}$$
(12)

Процесс закачки органоминеральной гелеобразующей композиции в призабойную зону пласта описывается уравнением неразрывности для активного компонента смеси:

$$\varphi \frac{d(CS_{\rm w})}{dt} = -\operatorname{div}\left(u_t f_{\rm w} C\right) + q_{\rm vw} C \tag{13}$$

где *С* — концентрация компонента водоизолирующего раствора в водной фазе, д. ед.

В этой работе физико-химическая модель процесса гелеобразования заключается в снижении абсолютной проницаемости в ячейках модели, заполненных водоизолирующим раствором, согласно следующей зависимости:

$$k'_{i,j,k} = \frac{k_{i,j,k}}{1 + (R - 1)C_{i,j,k}}$$
(14)

где $k'_{i,j,k}$ — проницаемость ячейки (i, j, k) после гелеобразования водоизолирующей композиции, мкм²; $k_{i,j,k}$ — естественная проницаемость ячейки (i, j, k), мкм²; R — остаточный фактор сопротивления, д. ед.; $C_{i,j,k}$ — концентрация водоизолирующего раствора, д. ед.

Фактор остаточного сопротивления *R* определяется по результатам фильтрационных исследований на образцах керна в лаборатории.

Как отмечалось ранее, предлагаемая математическая модель рассматривается на трехмерной декартовой регулярной сетке. Область моделирования представляет собой 1/4 часть призабойной зоны слоисто-неоднородного пласта (4 слоя различной проницаемости, размер ячеек — 1.5 × 1.5 × 1 м).

Для описания двухфазной фильтрации нефти и воды, согласно теории Баклея—Леверетта, необходимо задать относительные фазовые проницаемости k_{rw} и k_{ro} . В представленной работе применяется степенная зависимость Кори (Corey) [11]:

$$k_{\rm rw} = k_{\rm rw}^i (S_{\rm w}^*)^{n\rm w} \tag{15}$$

$$k_{\rm ro} = k_{\rm ro}^i (1 - S_{\rm w}^*)^{no}$$
(16)

$$S_{w}^{*} = \frac{S_{w} - S_{wc}}{1 - S_{wc} - S_{owc}}$$
(17)

где $k_{\rm rw}$, $k_{\rm ro}$ – относительные фазовые проницаемости по воде и нефти соответственно, д. ед.; $k_{\rm rw}^i$, $k_{\rm ro}^i$ – концевые точки относительных фазовых проницаемостей воды при остаточной нефтенасыщенности и нефти при связанной водонасыщенности соответственно, д. ед.; S^* – нормированная водонасыщенность, д. ед.; $S_{\rm w}$ – текущая водонасыщенность, д. ед.; $S_{\rm wc}$ – связанная водонасыщенность пласта, д. ед.; $S_{\rm owc}$ – остаточная нефтенасыщенность пласта, д. ед.

Представленная математическая модель и численная схема ее решения были реализованы в программном коде на языке программирования MATLAB. Выбор этого языка программирования объясняется его ориентацией на скорость работы с матрицами, что крайне полезно при численном решении систем дифференциальных уравнений в частных производных.

На этапе верификации была установлена верность логической структуры модели, реализована комплексная отладка, в ходе которой проверялась правильность реализации моделирующего алгоритма. Последующий этап валидизации (подтверждения адекватности) предложенной компьютерной модели заключался в выполнении прогнозных расчетов эффективности проведения водоизоляционных работ с применением гелеобразующего состава (технология авторов) для реального объекта – скважины С1 нефтяного месторождения М – и определение метрики качества (средняя абсолютная ошибка). На этой скважине были проведены опытно-промысловые испытания рассматриваемой технологии. В компьютерную модель были заложены реальные геолого-физические характеристики объекта и технологические параметры обработки скважин. Следует отметить, что проводилось моделирование технологического процесса водоизоляции с применением пакера (рис. 1), однако представленная авторами модель позволяет моделировать процесс закачки и без установки пакера в стволе скважины в нефтенасыщенном интервале пласта, что зависит от геолого-технологических условий эксплуатании скважины.

На рис. 3 представлены графики подтверждения адекватности модели – динамика фактических и прогнозных показателей эксплуатации скважины С1 (обводненность продукции и дебит по нефти) после проведения на ней водоизоляционных работ. В процессе моделирования шаг расчета по времени определялся согласно критерию Куранта-Фридрихса-Леви и, учитывая малые размеры ячеек модели $(1.5 \times 1.5 \times 1 \text{ м})$ и высокие скорости фильтрации в околоскважинной зоне пласта, составлял от десятков до сотен секунд, однако промысловые данные представляются в виде зависимости среднемесячного дебита от времени. По этой причине сравнение модельных расчетов с фактическими данными проводилось по месяцам. Для оценки метрики качества прогноза рассчитывалась средняя абсолютная ошибка (MAE, Mean Absolute Error): для дебита по нефти ее величина составила 0.5 т/сут, для обводненности – 0.9%.

Для сравнения результатов моделирования и промысловых данных был выбран промежуток времени, в течение которого по скважине наблюдался эффект по снижению обводненности (7 мес). Как видно из рис. 3, в 1-й месяц наблюдается значительное отклонение результатов моделирования от фактических показателей, связанное с тем, что оценка дополнительной добычи нефти от реализуемого мероприятия осуществлялась после процедуры вывода скважины на режим (стабилизация показателей работы скважины после запуска эксплуатацию, длительностью до месяца). в На прогноз величины дополнительной добычи нефти это не влияет, и в дальнейшем при увеличении объема внедрения данного водоизолирующего состава модель будет адаптирована и вали-



Рис. 3. Сравнение фактических и расчетных значений дебита нефти и обводненности после проведения водоизоляции.

дизирована для большого количества объектов и этот вопрос будет уточнен. Таким образом, сравнение расчетов модели, обоснованной авторами для конкретных условий и с применением экспериментально разработанного состава, с фактическими данными позволило оценить степень сходимости и отразить успешность достигнутых результатов в ходе опытно-промысловых испытаний технологии водоизоляции.

В результате проведенных исследований разработаны математическая и компьютерная модели комбинированного химико-технологического процесса водоизоляции преждевременно обводненных нефтяных пластов, отличающиеся формализованным отображением в виде системы дифференциальных уравнений в частных производных процесса двухфазной фильтрации и учетом вертикального течения в околоскважинной зоне пласта нефти и воды и реологических свойств закачиваемого состава. позволяющие рассчитать геометрические параметры размещения водоизолирующего состава в пласте, что необходимо для дальнейшего расчета дебитов скважины по нефти и воде, прогнозирования технологической эффективности процесса.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-24086 мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Нефтедобыча: запасы и КИН. Добыча. Neftegaz.RU [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://neftegaz.ru/science/booty/331859-neftedobycha-zapasy-i-kin/ (Ссылка активна на 05.11.2021).

- Seright R., Brattekas B. // Pet. Sci. 2021. V. 18. № 2. P. 450–478. https://doi.org/10.1007/s12182-021-00546-1
- 3. Meshalkin V.P., Menshikov V.V., Panchenko S.V., Pan-
- *chenko D.S., Kazak A.S.* // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. № 5. P. 606–611. https://doi.org/10.1134/S004057951505022X
- 4. Мешалкин В.П., Дли М.И., Панченко С.В., Панченко Д.С. // Теор. осн. хим. технол. 2018. № 2. С. 141– 149. https://doi.org/10.7868/S0040357118020021
- Alfarge D., Wei M., Bai B., Almansour A. // J. Pet. Sci. Eng. 2018. V. 171. P. 818–834. https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.07.082
- 6. Якубов Р.Н., Ленченкова Л.Е., Акчурин Х.И., Шадрина П.Н. Применение элементов гидродинамического моделирования в процессах интенсификации добычи нефти из сложнопостроенных нефтяных коллекторов. XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и

прикладной механики. Сборник трудов в 4-х томах. 2019. Т. 4. С. 419-421.

- 7. *Азиз Х., Сеттари Э.* Математическое моделирование пластовых систем. (Пер. с англ.) М.: Недра, 1982. 407 с.
- 8. *Каневская Р.Д.* Математическое моделирование гидродинамических процессов разработки месторождений углеводородов. Москва, Ижевск: Институт компьютерных исследований. 2019. 128 с.
- 9. Sanz-Serna J., Spijker M. // Numer. Math., 1986. V. 49. P. 319–329. https://doi.org/10.1007/BF01389633
- Басниев К.С., Дмитриев Н.М., Каневская Р.Д., Максимов В.М. Подземная гидромеханика. М.: Институт компьютерных исследований, 2006. 488 с.
- Lomeland F, Ebeltoft E., Thomas W. A New Versatile Relative Permeability Correlation. Proceedings of the International Symposium of the Society of Core Analysts. Toronto, Canada, 21–25 August 2005. Paper SCA 2005-32.

THE COMPOSITE CHEMICAL-TECHNOLOGICAL PROCESS OF POROUS HIGH WATERCUT OIL RESERVOIRS WATER SHUTOFF COMPUTER SIMULATION

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{a,b}, R. N. Yakubov^{c,#}, L. E. Lenchenkova^c, and V. V. Chelnokov^a

 ^a Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Russian Federation
 ^b Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation
 ^c Ufa State Petroleum Technological University, 450064 Ufa, Russian Federation
 [#]E-mail: rnvakubov@gmail.com

A three-dimensional computer model of the high watercut oil reserves water shutoff composite chemicaltechnological process has been developed for the given geophysical characteristics of the near-wellbore zone and the values of the velocity and volume of the water shutoff solution injected into the reservoir The model makes it possible to determine the parameters of filling the reservoir pores with a water shutoff solution, which are necessary for calculating well oil and water production rates. The adequacy of the developed mathematical model was checked based on the results of the calculated values of water cut and oil production rate with field for well operation after water shutoff data comparative analysis: the mean absolute error for oil production rate was 0.5 t/day and for water cut -0.9%.

Keywords: chemical-technological process, simulating, oil production, water shutoff, near-wellbore formation zone, water cut

УДК 621.762:621.777

СИНТЕЗ КЕРАМИКИ Та₄HfC₅ С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Щербаков^{1,*}, А. Н. Грядунов¹, И. Е. Семенчук¹, Д. Ю. Ковалев¹, А. Е. Сычев¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 11.08.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принято к публикации 11.11.2021 г.

Методом электротеплового взрыва под давлением из порошковой смеси 4Ta + Hf + 5C получена ультратугоплавкая керамика Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой. Исследовано влияние длительности механической активации смеси порошков 4Ta + Hf на структуру образующегося прекурсора. Показано, что при механической активации в гексане в течение 40–60 мин происходит аморфизация металлов и зарождение кристаллитов карбидной фазы с кубической структурой. Это позволило в процессе электротеплового взрыва синтезировать однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния с субмикронной структурой.

Ключевые слова: экзотермический синтез, электротепловой взрыв, механоактивация, твердый раствор, карбидная керамика Ta₄HfC₅

DOI: 10.31857/S2686953521060121

введение

Карбиды тантала и гафния, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокой прочностью, представляют интерес для использования в аэрокосмической, ядерной, металлообрабатывающей промышленности и др. Характерная особенность этих карбидов – образование непрерывного ряда твердых растворов, физико-механические свойства которых превосходят характеристики монокарбидов [1]. К данному классу ультратугоплавких керамик относятся твердые растворы на основе системы TaC-HfC [2, 3]. В работах [3-5] установлено, что максимальная температура плавления твердого раствора Та₄HfC₅ составляет ~3990°С. Высокая тугоплавкость, электрохимическая активность и стабильность твердого раствора TaC-HfC позволяют использовать его в аэрокосмической технике, энергетике и катализе [6, 7].

Керамические материалы на основе твердых растворов карбидов получают в основном методом горячего изостатического прессования (ГИП) [3, 8, 10], искровым плазменным спеканием (ИПС) [1, 2, 10], комбинированным методом

и проблем материаловедения Российской академии наук им. А.Г. Мержанова, 142432 Черноголовка, самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) ИПС [10, 11] и золь-гель методом [12]. Все эти методы являются энергозатратными и требуют сложного оборудования. Ранее был разработан эффективный одностадийный метод получения ультратугоплавких керамик [13], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. При ЭТВ происходит нагрев реакционной смеси за счет пропускания тока. При достижении температуры воспламенения инициируется экзотермическое взаимодействие реагентов в объеме смеси. Одновременно с воспламенением смеси к образцу прикладывается давление, в результате которого происходит консолидация горячего продукта. Метод обладает высокой эффективностью, так как позволяет исключить промежуточные стадии синтеза монокарбидов, их измельчения и фракционирования с последующим горячим прессованием или искровым плазменным спеканием.

Особенностью этого процесса является практически безынерционный нагрев синтезируемого продукта до температуры, обеспечивающей полное превращение исходных реагентов в конечный продукт равновесного состава и его эффективную консолидацию. Ранее этот метод использовали для синтеза двойных карбидов Ta₄ZrC₅ и Hf₄ZrC₅ [13].

Цель работы заключалась в получении методом ЭТВ под давлением консолидированной уль-

¹ Институт структурной макрокинетики

Московская обл., Россия

^{*}E-mail: vladimir@ism.ac.ru



Рис. 1. Дифрактограммы смесей 4Ta + Hf, полученных при ручном смешивании и МА в планетарной мельнице.

тратугоплавкой керамики Ta_4HfC_5 с субмикронной структурой, включающей использование коммерческих металлов порошков, предварительно подвергнутых механоактивации (МА) в планетарной мельнице.

Реакционные смеси готовили с использованием коммерческих порошков тантала (марка ТаПМ-5Б, дисперсность <6 мкм; Россия), гафния (марка ГФМ-1, дисперсность 60–80 мкм; Россия) и сажи (марка П804-Т, дисперсность <0.2 мкм; Россия). Соотношение компонентов смеси рассчитывали исходя из реакции:

$$4(Ta + C) + (Hf + C) \rightarrow Ta_4HfC_5.$$
 (1)

Смешивание порошков проводили в две стадии. На первой стадии порошки Та и Нf смешивали в гексане в течение 5, 20, 40 и 60 мин в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Россия) при скорости вращения 2220 об. мин⁻¹. Материал мельничных барабанов – сталь 40Х13 (Россия), шаров – сталь ШХ-15 (Россия). В каждый барабан объемом 150 мл загружали 30 г смеси 4Та + Hf, 35 мл гексана и 240 г шаров диаметром 8 мм. На второй стадии к полученной смеси добавляли сажу в соответствии с реакцией (1) и дополнительно перемешивали 4 мин. Далее смесь сушили на воздухе в шкафу СНОЛ при 60°С в течение 2 ч.

Синтез карбидной керамики осуществляли на установке ЭТВ, описанной в [9]. Приготовленную шихту в количестве 30 г помещали в керамическую пресс-форму диаметром 21 мм. К ней прикладывали давление 100 МПа и нагревали пропусканием электрического тока для осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва. После завершения реакции синтезированный продукт выдерживали под давлением в течение 3 с. Микроструктуру образцов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия). Рентгенофазовый анализ (РФА) проб порошков, отбираемых в течение первого этапа смешивания, а также синтезированной керамики проводили на дифрактометре ДРОН-3 (Россия) на излучении Cu K_{α} . Для РФА синтезированных образцов использовали шлифы. Параметры элементарной ячейки карбидной фазы рассчитывали по 5 рефлексам, профиль которых аппроксимировался функцией псевдо-Фойгта.

Измерение микротвердости проводили на твердомере ПМТ-3 (Россия) по методу Виккерса при нагрузке 100 г согласно ГОСТ 2999-75. Плотность керамики определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 25281-82 на аналитических весах с точностью 1×10^{-4} г.

Содержание связанного углерода определяли методом окислительного плавления в керамическом тигле в индукционной печи по количеству выделившегося углекислого газа методом инфракрасной адсорбции с использованием прибора CS600 фирмы "LECO" (США). Точность анализа 0.01 мас. %.

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей 4Ta + Hf, полученных на первой стадии предварительной механической активации в сравнении со смесью, полученной при ручном смешивании в течение 10 мин. На дифрактограмме смеси без активационной обработки наблюдаются рефлексы Ta и Hf, а также гидридов гафния, которые присутствуют в порошке Hf.

На дифрактограммах смесей, полученных после 5 и 20 мин МА, рефлексы гафния отсутствуют, а интенсивность рефлексов Та существенно снижается, и их ширина увеличивается (рис. 1). Та-

44

Метод синтеза	Давление, МПа	Температура, °С	Время, мин	ρ _{отн} , %	<i>Hv</i> , ГПа	Ссылка
ИПС	32-55	2350	20	97.7	17.1	[1]
ИПС	60	1850	10	97.8	16.4	[2]
ГИП	105	1500	60	97.7	19	[3]
ГИП	50	2000	10	91	27.4	[10]
ИПС	50	2000	10	93	24	[10]
ИПС	80	1900	10	98.7	19.65	[17]
Золь-гель синтез + ИПС	80	1400-1500	10	98.7	19.8	[19]
ЭТВ	100	~3000	0.05	90	14.5	настоящая работа

Таблица 1. Параметры консолидации и характеристики керамики Та₄HfC₅

ким образом, в кристаллической форме в смеси присутствуют фазы Ta и HfH_2 , a Hf переходит в аморфное состояние.

Уширение рефлексов Та и HfH_2 указывает на дефектность их кристаллической структуры и уменьшение размера областей когерентного рассеяния. Очевидно, что изменение структурного состояния и фазового состава смеси металлов происходит в результате деформационного воздействия при высокоэнергетической обработке.

При МА более 40 мин происходит полная аморфизация кристаллической структуры исходных металлов. Рефлексы Та, Hf и HfH₂ исчезают, а вид дифрактограммы свидетельствует об отсутствии дальнего порядка структуры Та, Hf и HfH₂.

Вместе с тем на дифрактограмме смеси 4Ta + Hf после 60 мин MA в области углов 20 примерно 34.5°, 40° и 58° наблюдаются размытые рефлексы, интенсивность которых близка к фоновым. Угловое положение этих рефлексов соответствует положению рефлексов 111, 200 и 220 TaC, что указывает на формирование кристаллических зародышей карбидной фазы. Необходимо отметить, что на первом этапе MA смеси 4Ta + Hf проводили без добавления сажи.

Образование карбидной фазы на этой стадии можно объяснить взаимодействием тантала и гафния с углеродом, который выделяется при разложении гексана в процессе МА [14, 15]. Значительная погрешность определения углового положения рефлексов прекурсора не позволяет достоверно определить параметр элементарной ячейки карбида и оценить соотношение Ta/Hf по правилу Вегарда.

Образование карбида при МА смеси в гексане подтверждается данными химического анализа. Показано, что при МА в течение 60 мин содержание связанного углерода $C_{\rm cB}$ достигает 1.6 мас. %, что соответствует 25% превращению металлов в карбидную фазу. Таким образом, можно заклю-

чить, что в результате 60 мин МА смеси 4Ta + Hf в гексане формируется прекурсор, содержащий аморфную металлическую фазу и кристаллиты карбидной фазы.

Объемное воспламенение осуществляли пропусканием через образец электрического тока. Процесс включает стадии предвзрывного нагрева и теплового взрыва. Стадия предвзрывного нагрева завершается при достижении температуры воспламенения. На стадии теплового взрыва происходит экзотермическое взаимодействие реагентов с резким ростом температуры. Длительность первой стадии составляет несколько секунд, а второй — несколько десятков миллисекунд. Адиабатическая температура горения смеси 4Ta + Hf + C, рассчитанная по программе "THERMO" [16], составляет около 3000°С.

В табл. 1 представлены параметры консолидации и физико-механические характеристики карбидной керамики, полученные в настоящей работе и известные в литературе [1–3, 10, 17, 19]. Относительная плотность синтезированной карбидной керамики составила 90%, что уступает керамике Ta_4HfC_5 , полученной горячим изостатическим прессованием и электроискровым спеканием.

Вследствие высокой остаточной пористости микротвердость синтезированной керамики составляет ~14.5 ГПа. Высокая пористость синтезированной керамики обусловлена недостаточным временем выдержки образца под давлением, которое в условиях эксперимента составляло около 3 с.

Отметим, что небольшое время консолидации, составляющее при ЭТВ несколько секунд по сравнению с методами ГИП и ИПС, является существенным преимуществом. Для уменьшения остаточной пористости образцов необходимо уменьшить теплоотвод, что приведет к увеличению времени нахождения материала в пластич-



Рис. 2. Дифрактограммы карбидной керамики, полученной при ЭТВ смесей 4Ta + Hf + 5C с различной длительностью MA.

ном состоянии и позволит увеличить время консолидации.

РФА образцов консолидированной керамики после ЭТВ показал, что предварительная МА смеси металлов в гексане обеспечила формирование однофазного материала. На всех дифрактограммах керамики (рис. 2), полученной из МА смесей, присутствуют рефлексы карбидной фазы, кристаллическая структура которой относится к кубической сингонии (пространственная группа Fm-3m).

Дифракционные рефлексы карбида существенно уширены, что может быть связано как с малым размером областей когерентного рассеяния, так и с искаженностью кристаллической структуры $Ta_{1-x}Hf_xC$, вызванной различием атомных радиусов Hf (0.167 нм) и Ta (0.149 нм).

С увеличением длительности MA от 5 до 60 мин на дифрактограммах отмечается рефлекс 110 α -Fe, появление которого связано с намолом железа от стенок барабанов и мелющих шаров.

Дифрактограмма карбидной керамики, полученной из смеси ручного приготовления, принципиально отличается от дифрактограмм керамик, полученных из предварительно МА смесей (рис. 3). В первом случае синтезированная керамика не является однофазной. Она содержит фазы, параметры которых близки к параметрам элементарной ячейки монокарбидов TaC и HfC



Рис. 3. Влияние стехиометрии твердого раствора $Ta_{1-x}Hf_xC$ на параметр его элементарной ячейки. • – экспериментальные и • – литературные данные.

(табл. 2). Кроме того, наличие размытых рефлексов в угловых интервалах между узкими рефлексами TaC и HfC свидетельствует о частичном формировании твердого раствора карбидов $Ta_{1-x}Hf_xC$.

Параметры элементарной ячейки однофазной карбидной керамики в зависимости от времени МА и литературные данные представлены в табл. 2.

Полученные значения параметров ячеек близки к известным параметрам твердого раствора $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ [2, 3, 10, 18–20]. Изменение метрики элементарной ячейки в ряду твердых растворов TaC-HfC линейно, т.е. подчиняется правилу Вегарда (рис. 3).

На основе полученных данных можно заключить, что в процессе ЭТВ предварительной МА порошковых смесей металлов синтезирован однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния, состав которого соответствует формуле Ta_4HfC_5 .

Результаты РФА согласуются с данными микроструктурного анализа. На рис. 4 представлена микроструктура карбидной керамики, полученной при ЭТВ из реакционной смеси, подвергнутой МА в течение 64 мин. Размер частиц карбида менее 500 нм, причем они имеют характерную для кубической кристаллической структуры огранку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, впервые методом электротеплового взрыва под давлением из порошковой смеси 4Ta + Hf + 5C получена консолидированная ультратугоплавкая керамика Ta_4HfC_5 на ос-

Фаза	Фаза Время МА, мин		Ссылка
TaC	TaC 0		настоящая
HfC		4.6323(7) ^a	работа
$Ta_{1-x}Hf_xC$	5	4.4892(5)	
	20	4.4803(6)	
	40	4.4796(9)	
	60	4.4951(8)	
Ta	ıC	4.4547	PDF2 #35-0801
Ta _{0.8} H	Hf _{0.2} C	4.486	[2]
		4.4730	[3]
		4.487	[10]
		4.4680	[18]
		4.4854	[19]
		4.49018	[20]
Ta _{0.5} Hf _{0.5} C		4.5430	PDF2 #65-8216
HfC		4.6376	PDF2 #39-1491

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки карбидов $Ta_{1-x}Hf_xC$

^{*а*} Параметры элементарных ячеек фаз, близких по составу к монокарбидам TaC и HfC.

нове однофазного твердого раствора с субмикронной структурой. Для синтеза однофазной карбидной керамики использовали смесь металлов Та и Нf после предварительной MA в планетарной мельнице. Показано, что время MA смеси порошков 4Ta + Hf существенно влияет на структуру образующегося прекурсора. МА приводит к изменению структурного состояния и фазового состава смеси металлов в результате деформационного воздействия. При MA в гексане в течение 40–60 мин происходит аморфизация металлов и зарождение кристаллитов карбидной фазы с ку-



Рис. 4. Микроструктура керамики Ta₄HfC₅.

бической структурой. Формирование карбида связано с взаимодействием Та и Hf с углеродом, образующимся в результате разложения гексана. При ЭТВ реакционной смеси, содержащей прекурсор и необходимое количество сажи, формируется однофазный твердый раствор карбидов тантала и гафния. Параметр элементарной ячейки карбида в зависимости от времени МА металлов составил 4.4796(9)—4.4951(8) Å и соответствует параметру ячейки карбида $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$. Синтезированная керамика характеризуется субмикронной структурой, твердость по Виккерсу составляет 14.5 ГПа при пористости 10%.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-01085 А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cedillos-Barraza O., Grasso S., Al Nasiri N., Jayaseelan D.D., Reece M.J., Lee W.E. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 7. P. 1539–1548. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009
- Zhang C., Gupta A., Seal S., Boesl B., Arvind Agarwal A. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. № 5. P. 1853–1862. https://doi.org/10.1111/jace.14778
- Gaballa O., Cook B.A., Russell A.M. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 293–299. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.04.018
- Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2013. V. 41. P. 180–184.

https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.009

- 5. Гусев А.И. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 3. С. 579–584.
- Valencia D.P., Yate L., Aperador W., Yanguang Li Y., Coy E. // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 44. P. 25433–25440. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b08123
- Coy E., Babacic V., Yate L., Załęski K., Kim Y., Reparaz J.S., Dörling B., Graczykowski B., Iatsunsky I., Siuzdak K. // Chem. Eng. J. 2021. V. 415. 128987. https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128987
- 8. *Guo S.* // Adv. Appl. Ceram. 2021. V. 120. № 2. P. 117– 126.

https://doi.org/10.1080/17436753.2021.1892363

9. *Ghaffari S.A., Faghihi-Sani A., Golestani-Fard F., Mandal H.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2013. V. 33. № 8. P. 1479– 1484.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.01.017

10. *Kurbatkina V.V., Patsera E.I., Levashov E.A., Timofeev A.N.* // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 4. P. 4320–4329. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.024

- 11. Пацера Е.И., Курбаткина В.В., Левашов Е.А., Тимофеев А.Н. // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 2. С. 55–63. https://doi.org/10.17073/1997-308X-2017-2-55-63
- Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Петричко М.И., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 11. С. 1127–1135. https://doi.org/10.1134/S0044457X19110199
- 13. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Вадченко С.Г., Алымов М.И. // Докл. АН. 2019. Т. 488. № 2. С. 153–156. https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156
- Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухгалин В.В., Ладьянов В.И. // Физ. тв. тела. 2017. Т. 59. № 11. С. 2206-2217. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45063.015
- 15. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Калюжный Д.Г., Коныгин Г.Н. // ЖНХ. 2018. Т. 63.

№ 10. C. 1257-1265.

https://doi.org/10.1134/S0044457X18100069

- 16. *Shiryaev A.A.* // Int. J. Self-Propag. High-Temp. Synth. 1995. V. 4. № 4. P. 351–362.
- Ha D., Kim J., Han J., Kang S. // Ceram. Int. 2018.
 V. 44. № 16. P. 19247–19253. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.149
- Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 1967. V. 6. № 1. P. 65–67. https://doi.org/10.1007/BF00773385
- Simonenko E.P., Ignatov N.A., Simonenko N.P., Ezhov Yu.S., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russ. J. Inorg. Chem. 2011. V. 56. № 11. P. 1681–1687. https://doi.org/10.1134/S0036023611110258
- Jiang J., Wang S., Li W. // J. Am. Ceram. Soc. 2016.
 V. 99. № 10. P. 3198–3201. https://doi.org/10.1111/jace.14436

SYNTHESIS OF Ta₄HfC₅ CERAMICS WITH A SUBMICRON STRUCTURE BY ELECTRO-THERMAL EXPLOSION UNDER PRESSURE

V. A. Shcherbakov^{*a*,#}, A. N. Gryadunov^{*a*}, I. E. Semenchuk^{*a*}, D. Y. Kovalev^{*a*}, A. E. Sychev^{*a*}, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^{*a*}

^a Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences (ISMAN), 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation [#]E-mail: vladimir@ism.ac.ru</sup>

The ultra-high-temperature ceramic (UHTC) Ta_4HfC_5 with a submicron structure was obtained from a powder mixture of 4Ta + Hf + 5C by the method of an electro-thermal explosion (ETE) under pressure. The effect of the duration of high-energy ball milling (HEBM) of starting Ta-Hf-C powder mixtures on the structure of the formed precursor was studied. It was shown that at 40–60 min of mechanical activation in hexane, amorphization of metals and the nucleation of crystallites of the carbide phase with a cubic structure occurs. This made it possible to synthesize a single-phase solid solution of tantalum and hafnium carbides with a submicron structure during an electro-thermal explosion.

Keywords: exothermic synthesis, electro-thermal explosion, mechanical activation, solid solution, carbide ceramics Ta_4HfC_5

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 49-55

УДК 544.65

ХИМИЧЕСКИ ОБРАБОТАННЫЕ НАНОВОЛОКНИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ[§]

© 2021 г. А. Е. Брестер^{1,*}, В. В. Головахин¹, О. Н. Новгородцева^{1,2}, Н. И. Лапекин¹, А. А. Шестаков¹, А. В. Ухина², И. Ю. Просанов², Е. А. Максимовский³, М. В. Попов^{1,4}, А. Г. Баннов¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 27.10.2021 г. Поступило 12.07.2021 г. После доработки 22.10.2021 г. Принято к публикации 27.10.2021 г.

Нановолокнистый углерод, полученный каталитическим разложением метана в реакторе с виброожиженным слоем, подвергали химической обработке для повышения удельной емкости в суперконденсаторах. Полученный материал иследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, циклической вольтамперометрии. Обработку материала проводили в различных средах (H₂SO₄, HNO₃, H₂Cr₂O₇, HCl) при 80°C в течение 6 ч. Установлено, что химическая обработка приводит к существенной потере массы (14–67 мас. %) и окислению материала. Было установлено, что обработка в разбавленной азотной кислоте скорее способствует переходу поверхностных слоев разупорядоченного углерода в раствор и удалению при отмывке, в то время как обработка в концентрированной кислоте более способствует окислению поверхности материала. Наибольшая удельная емкость (50.6 Φ г⁻¹ при 2 мВ с⁻¹) в 3.5 M H₂SO₄ электролите была достигнута при обработке нановолокнистого углерода в H₂Cr₂O₇.

Ключевые слова: углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, суперконденсаторы, циклическая вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S2686953521060030

ВВЕДЕНИЕ

Суперконденсаторы — это устройства, занимающие промежуточное место между батареями и конденсаторами. В отличие от батарей они имеют высокую скорость заряда—разряда и большую удельную энергию по сравнению с конденсаторами. В связи с быстрым ростом числа гибридных автомобилей и электромобилей суперконденсаторы имеют огромный потенциальный рынок сбыта, что делает актуальным поиск новых мате-

³ Институт неорганической химии

риалов и путей их модифицирования для использования в суперконденсаторах.

Традиционно конденсаторы изготавливают в виде набора параллельных проводящих пластин, разделенных диэлектриком. Емкостный заряд противоположного знака накапливается на соответствующих пластинах в ответ на разницу напряжений между ними. В суперконденсаторах используют углеродные материалы с высокой удельной площадью поверхности [1, 2]. В этих устройствах имеет значение емкость двойного электрического слоя и поэтому они часто упоминаются как электрохимические двухслойные конденсаторы. Заряд накапливается в двойном электрическом слое на границе раздела раствора вблизи поверхности углерода [3, 4].

Во многих работах углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна рассматриваются как перспективные электродные материалы для суперконденсаторов [1, 5–7]. Для улучшения характеристик углеродных материалов используют различные методы модификации: химический метод [8–11], плазменное окисление [12, 13], газофазное окисление [14], высокоэнергетическое из-

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

¹ Новосибирский государственный технический университет, 630087 Новосибирск, Россия

² Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, 630128 Новосибирск, Россия

им. А.В. Николаева Сибирского отделения

Российской академии наук, 630090 Новосибирск, Россия ⁴ Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского

Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

^{*}E-mail: brester94@gmail.com

мельчение [15], электрохимический метод [16, 17] и другие.

Одним из достаточно перспективных материалов для практического применения является нановолокнистый углерод (НВУ), состоящий из плотных клубков углеродных нановолокон, формирующих гранулы [10]. Данный материал может использоваться в качестве наполнителя полимерных композитов [18], для получения тугоплавких соединений [19, 20] и многих других областях. Такой материал получают в гранулированном виле на высокопроцентных катализаторах. Гранулы сформированы углеродными нановолокнами, плотно переплетенными между собой. Для ряда применений (например, суперконленсаторы. сорбенты, газовые сенсоры) необходимо обеспечить высокую концентрацию поверхностных функциональных групп в НВУ. Однако исходный НВУ облалает высокой степенью графитации и на его поверхности практически не содержится кислородсодержащих функциональных групп. Вопрос применения данных материалов в суперконденсаторах остается открытым, поскольку их удельная емкость при использовании в необработанном виде сравнительно низкая, и для ее повышения требуется дополнительная обработка. Из вышеперечисленных методов модификации углеродных материалов наиболее простым и часто используемым является химическая модификация. Данный метод основан на окислении углеродных материалов различными окислителями, что приводит к образованию функциональных групп на поверхности углеродных материалов. При этом наличие функциональных групп (например, карбоксильных, карбонильных, фенольных) на поверхности НВУ будет вносить вклад в псевлоемкость.

В работе [21] показано, что чаще всего функционализация приводит к образованию гидроксильных, карбонильных, лактонных и карбоксильных групп. Эффективность процесса окисления оценивают с помощью количественного соотношения функциональных групп к общей массе. Для окисления могут применяться различные окислители, но чаще всего используют минеральные кислоты [22]. При этом вопрос выбора способов окисления, параметров окисления (продолжительность обработки, температура, режим перемешивания, концентрация реагента) остается открытым. Перспективным с точки зрения изучения физико-химических закономерностей является получение данных об эффективности окисления углеродных наноматериалов в новых реагентах. Например, данные о поведении углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон при их обработке в бихромовой кислоте полностью отсутствуют.



Рис. 1. Микроснимок НВУ-1, полученный методом просвечивающей электронной микроскопии.

Настоящая статья посвящена исследованию химической модификации нановолокнистого углерода с целью увеличения удельной емкости суперконденсаторов. НВУ отличается от типичных многостенных углеродных нанотрубок или углеродных нановолокон тем, что он представляет собой гранулы, а не порошок. Поведение НВУ при обработке различными окислителями представляет значительный интерес с точки зрения практической реализации процесса, но данные о его использовании в суперконденсаторах полностью отсутствуют, в отличие от классических "порошковых" углеродных материалов. В задачи работы входили подбор оптимального окислителя для химической обработки НВУ, оценка выходов окисленных материалов и непосредственное определение удельной емкости электродного материала. В работе впервые использовалась обработка НВУ бихромовой кислотой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе проводилось исследование модификации (окисления) поверхности нановолокнистого углерода (рис. 1) со структурой "вложенных конусов" (маркировка HBУ-1) с помощью химической обработки. Образец HBУ-1 синтезировали в реакторе с виброожиженным слоем каталитическим разложением метана на никелевом катализаторе, с выходом по HBУ-1 100 г (г кат.)⁻¹ [23]. Удельная площадь поверхности HBУ составляла 107 м² г⁻¹.

Для обработки использовали материал, который прошел через сито с размером ячейки 100 мкм. Окисление поверхности HBУ-1 проводили в разбавленных и концентрированных растворах кислот HNO₃, H_2SO_4 , $H_2Cr_2O_7$ и HCl. Образцы обрабатывали в течение 6 ч при температуре раствора

Окислитель	Элементн	ый состав	Потери мас %	Удельная емкость,	
(концентрация)	Кислород, ат. %	Металл, ат. %	Потери, мас. 70	Φ r ⁻¹	
-	0	Ni - 0.4	—	0.5	
H ₂ SO ₄ (конц.)	0.19	Ni – 0.12	27.7	0.2	
H ₂ SO ₄ (6 M)	0	Ni – 0.12	56.9	5.6	
HNO ₃ (конц.)	4.34	Ni – 0.07	14.1	9.8	
HNO ₃ (6 M)	0	Ni – 0.1	14.4	16.7	
HNO ₃ (0.1 M)	0	Ni – 0.13	11.8	0.5	
H ₂ Cr ₂ O ₇ (3.25 M)	2.69	Cr – 0.19	66.6	50.6	
HCl (6 M)	1.71	Ni – 0.1	25.7	18.8	

Таблица 1. Основные характеристики исследуемых образцов: исходного HBУ-1 (первая строка) и обработанного разными окислителями

80°С. Для равномерной обработки образца в растворе смесь интенсивно перемешивали с помощью магнитной мешалки. По завершению обработки образцы НВУ декантировали и промывали дистиллированной водой. Далее образцы сушили при 100°С в течение 12 ч.

Потери массы образца после обработки по сравнению с исходным образцом определяли путем отношения разницы массы исходного и обработанного образцов к массе исходного образца. Данная характеристика во многом соотносится с эффективностью окисления поверхности углеродного наноматериала при воздействии кислот.

Структуру углеродных нановолокон изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (микроскоп JEM-2010, JEOL, Япония; ускоряющее напряжение 200 кВ). Энергодисперсионную спектроскопию проводили на растровом электронном микроскопе (микроскоп S-3400N, Hitachi, Япония) с приставкой для энергодисперсионной спектроскопии (Oxford Instruments, Англия).

Качественный состав функциональных групп определяли с помощью ИК-Фурье спектрометра ФТ-801 ("СИМЕКС", Россия).

Для расчета удельной емкости исследуемых образцов были проведены измерения методом циклической вольтамперометрии при различной скорости развертки потенциала (2, 5, 10 мВ с⁻¹). Вольтамперные кривые регистрировали с использованием потенциостата IPC-compact (Россия). Для измерений использовали трехэлектродную схему. Вспомогательный электрод – Pt, электрод сравнения – Ag/AgCl (насыщенный KCl). Потенциалы в работе приведены относительно хлор-серебряного электрода Ag/AgCl. Удельную емкость исследуемых углеродных материалов определяли по формуле:

$$C_{\rm yg} = \frac{J}{vm} \tag{1}$$

где C_{yg} — удельная емкость, Ф г⁻¹; J — сумма катодного и анодного токов ($J = J_{\kappa} + J_{a}$) при 500 мВ, мА; m — масса материала, г; v — скорость развертки, мВ с⁻¹.

51

В качестве индикаторного электрода использовали модифицированный HBУ-1, подготовленный по следующей методике. Образец HBУ-1 смешивали с 10-15%-й ацетиленовой сажи (Alfa Aesar, Россия), отбирали 0.01 г полученного композита и смешивали с 10%-м вазелинового масла (Россия) до пастообразного состояния. Полученную массу равномерно наносили на графитовый электрод ($S = 1 \text{ см}^2$). Далее электроды погружали в 3.5 М раствор серной кислоты и с помощью прямой вольтамперметрии регистрировали циклические вольтамперные кривые при изменении электрического потенциала на рабочем электроде от 0 до 1 В.

ОБСУЖДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Обработка углеродных наноматериалов в большинстве случаев приводит к значительным потерям массы, поскольку они хорошо окисляются вплоть до разрыва С-С-связей, как правило, с образованием СО или СО₂. По данным выходов материала после обработки (табл. 1) видно, что значения потерь варьировались в диапазоне от 11.8 до 66.6%, что в большей степени связано с окислением исходного материала, при этом наибольшие потери массы наблюдались при обработке в серной и бихромовой кислотах. Несмотря на то что при обработке 6 М серной кислотой происходит значительная потеря материала (59.6%), удельная емкость НВУ-1 сильно не отличается. Интересны значения потерь массы после обработки НВУ-1 в НNО₃ (конц.) и НNO₃ (6 М). Потери были практически одинаковыми, но в то же время по данным энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) образец, обработанный кон-



Рис. 2. ИК-Фурье спектры исходного образца НВУ-1 и образцов химически обработанного НВУ-1: (a) HNO₃ (6 M) – *1*; H₂SO₄ (6 M) – *2*; HNO₃ (0.1 M) – *3*; исходный HBУ-1 – *4*; H₂SO₄ (конц.) – *5*; (б) HCl (6 M) – *1*; H₂Cr₂O₇ (3.25 M) – *2*; HNO₃ (конц.) – *3*; исходный HBУ-1 – *4*.

центрированной HNO₃, содержал кислорода 4.34 ат. %, а второй образец — 0 ат. % соответственно. Стоит предположить, что обработка в разбавленной азотной кислоте скорее способствует переходу поверхностных слоев разупорядоченного углерода в раствор и удалению при отмывке, в то время как обработка в концентрированной кислоте более способствует окислению поверхности материала без значительной эрозии. При анализе результатов энергодисперсионной спектроскопии можно заметить, что в некоторых обработанных образцах HBУ-1 кислород либо отсутствует, либо присутствует в очень малых количествах (табл. 1). Данное явление связано с тем, что с поверхности углеродного материала вытравливается часть разупорядоченного углерода, образующегося в результате обработки. Наличие же кислорода указывает на присутствие



Рис. 3. Циклические вольтамперограммы HBУ-1, обработанного в $H_2Cr_2O_7$ (3.25 M), полученные в сернокислом электролите (3.5 M раствор H_2SO_4) при различных скоростях развертки по трехэлектродной схеме (на вставке представлены ЦВА исходного образца HBУ-1).

различных функциональных групп. Так, например, для образца, обработанного в $H_2Cr_2O_7(3.25 \text{ M})$, потери массы которого наибольшие, содержание кислорода составило ~2.6 ат. %. Для образцов, обработанных в HNO₃ (конц.), содержание кислорода наибольшее и составляет ~4.5 ат. %. Согласно данным ЭДС в образцах НВУ до и после обработки содержался никель (за исключением образца, обработанного в $H_2Cr_2O_7$). В составе исходного НВУ-1 содержалось 0.4 ат. % Ni, который представлен наночастицами катализатора, используемого для синтеза материала. Все виды обработки приводили к снижению содержания никеля в материале как результат его взаимодействия с кислотами, но полное удаление не достигалось. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), частицы никеля покрыты углеродным чехлом. При обработке кислотами

этот чехол окисляется и делает металлические частицы доступными для окисления.

Кроме того, наличие функциональных групп, образовавшихся на поверхности модифицированного материала, определяли с помощью ИК-Фурье спектроскопии. На рис. 2 показан сглаженный ИК-Фурье спектр образца обработанного в $H_2Cr_2O_7$ (3.25 М), который показывает четыре основные полосы поглощения при 1107, 1360, 1622 и 1772 см⁻¹, соответствующие колебаниям групп RCO–OH, C–O/OH, C=C и C=O соответственно. Результаты ИК-Фурье спектроскопии подтверждают, что полученный образец содержит различные функциональные группы.

Наибольшее значение удельной емкости, рассчитанной по данным циклических вольтамперограмм (рис. 3), получено для образца, обработанного в бихромовой кислоте в течение 6 ч (59.5 Φ г⁻¹). Это значение удельной емкости сопоставимо со значениями, полученными на оксидах графита [24]. В то же время содержание кислорода в оксидах графита было достаточно высоким (37– 38 мас. %) и существенно выше по сравнению с модифицированным HBУ, исследуемым в данной работе. На рис. 3 видно, что на вольтамперной кривой наблюдаются участки фарадеевского тока, возникающие за счет наличия активного кислорода на поверхности HBУ-1. На кривых присутствует пик в области 510–530 мB, соответствующий редокс-процессам трансформации функциональных групп – CHO \leftrightarrow – COH [25].

Ранее было показано [9, 26], что при химической модификации на поверхности углеродных материалов образуются кислородсодержащие группы, выступающие в роли активных центров. Согласно [27] карбоксильные и карбонильные группы преимущественно вносят вклад в псевдоемкостные процессы. В то время как гидроксильные группы в значительной мере не оказывают такого влияния. То есть увеличение числа поверхностных кислородсодержащих групп при химической модификации способствует повышению удельной емкости нановолокнистого углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что химическая обработка приводит к существенному окислению нановолокнистого углерода и значительным потерям (14–67 мас. %), но не всегда ведет к росту его удельной емкости. Установлено, что при модификации HBV-1 наибольшая потеря массы происходит при использовании в качестве окислителя 3.25 М раствора $H_2Cr_2O_7$. Данный образец обладает наибольшей удельной емкостью. Установлено, что повышение удельной емкости при обработке нановолокнистого углерода, главным образом, связано с участием функциональных групп в окислительно-восстановительных процессах.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки (код FSUN-2020-0008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pandolfo A.G., Hollenkamp A.F.* // J. Power Sources. 2006. V. 157. № 1. P. 11–27. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065
- Yang Z., Tian J., Yin Z., Cui C., Qian W., Wei F. // Carbon. 2019. V. 141. P. 467–480. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.010
- Azwar E., Mahari W.A.W., Chuah J.H., Vo D.V.N., Ma N.L, Lam W.H., Lam S.S. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 45. P. 20811–20821. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.111

- Deng L., Zhong W., Wang J., Zhang P., Fang H., Yao L., Liu X., Ren X., Li Y. // Electrochim. Acta. 2017. V. 228. P. 398–406. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.099
- Pan H., Li J., Feng Y.P. // Nanoscale Res. Lett. 2010.
 V. 5. № 3. P. 654–668. https://doi.org/10.1007/s11671-009-9508-2
- 6. *Du J., Liu L., Wua H., Chen A.* // Nanoscale. 2019. V. 11, № 47. P. 22796–22803. https://doi.org/10.1039/C9NR07428G
- 7. *Zhou H., Zhi X., Zhai H.J.* // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 39. P. 18339–18348. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.07.168
- Bannov A.G., Varentsov V.K., Chukanov I.S., Gorodilova E.V., Kuvshinov G.G. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2012. V. 48. № 2. P. 199–206. https://doi.org/10.1134/S2070205112020037
- Uvarov N.F., Mateyshina Y.G., Ulihin A.S., Yusin S.I., Varentsova V.I., Varentsov V.K. // ECS Trans. 2010. V. 25. № 21. P. 11. https://doi.org/10.1149/1.3299286
- 10. Aslam M.M.A., Kuo H.W., Den W., Usman M., Sultan M., Ashraf H. // Sustain. 2021. V. 13. № 10. P. 1–54. https://doi.org/10.3390/su13105717
- Suri A., Yadav S.K., Dasari A. // J. Mater. Sci. 2016.
 V. 51. № 24. P. 10775–10781. https://doi.org/10.1007/s10853-016-0289-6
- Kolacyak D., Ihde J., Merten C., Hartwig A., Lommatzsch U. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 359. № 1. P. 311–317. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.03.069
- Naseh M.V., Khodadadi A.A., Mortazavi Y., Pourfayaz F., Alizadeh O., Maghrebi M. // Carbon. 2010. V. 48. № 5. P. 1369–1379. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.12.027
- Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. // Carbon. P2009. V. 47. № 3. P. 919–922. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.12.026
- Bannov A.G., Uvarov N.F., Ukhina A.V., Chukanov I.S., Dyukova K.D., Kuvshinov G.G. // Carbon. 2012. V. 50. № 3. P. 1090–1098. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.10.018
- Senokos E., Rana M., Santos C., Marcilla R., Vilatela J.J. // Carbon. 2019. V. 142. P. 599–609. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.10.082
- Khantimerov S.M., Togulev P.N., Kukovitsky E.F., Lyadov N.M., Suleimanov N.M. // J. Nanotechnol. 2016. V. 2016. P. 1–5. https://doi.org/10.1155/2016/8034985
- Bannov A.G., Uvarov N.F., Shilovskaya S.M., Kuvshinov G.G. // Nanotechnol. Russia. 2012. V. 7. № 3–4. P. 167–177. https://doi.org/10.1134/S1995078012020048
- Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Antonova E.V., Sokolov V.V., Pichugin A.Yu., Maksimovskii E.A., Krutskaya T.M., Netskina O.V., Bataev I.A. // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 3. P. 3212–3217. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.146
- Krutskii Yu.L., Bannov A.G., Sokolov V.V., Dyukova K.D., Shinkarev V.V., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Pichugin A.Yu., Solov'ev E.A., Krutskaya T.M., Kuvshinov G.G. // Nanotechnol. Russia. 2013. V. 8. № 3–4.

P. 191–198.

https://doi.org/10.1134/S1995078013020109

- Chawla S., Rawal R., Pundir C.S. // J. Biotechnol. 2011. Vol. 156. № 1. P. 39–45. https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2011.08.008
- Lin T., Bajpai V., Ji T., Dai L. // Australian J. Chem. 2003. V. 56. № 7. P. 635–651. https://doi.org/10.1071/CH02254
- 23. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Y.I., Kuvshinov D.G. // Catal. Today. 1998. V. 42. № 3. P. 357–360. https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00115-1
- Bannov A.G., Timofeeva A.A., Shinkarev V.V., Dyukova K.D., Ukhina A.V., Maksimovskii E.A., Yusin S.I. // Prot. Met. Phys. Chem. Surfaces. 2014. V. 50. № 2.

P. 183–190. https://doi.org/10.1134/S207020511402004X

- Kobets A.A., Iurchenkova A.A., Asanov I.P., Okotrub A.V., Fedorovskaya E.O. // Phys. Status Solidi Basic Res. 2019. V. 256. № 9. P. 1–7. https://doi.org/10.1002/pssb.201800700
- Shibaev A.A., Yusin S.I., Maksimovskii E.A., Ukhina A.V., Bannov A.G. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 5. P. 793–745. https://doi.org/10.1134/S1070427216050098
- 27. *Li L.X., Li F.* // New Carbon Mater. 2011. V. 26. № 3. P. 224–228. https://doi.org/10.1016/S1872-5805(11)60078-4

CHEMICALLY TREATED NANOFIBER CARBON MATERIALS FOR SUPERCAPACITORS

A. E. Brester^{a#}, V. V. Golovakhin^a, O. N. Novgorodtseva^{a,b}, N. I. Lapekin^a, A. A. Shestakov^a, A. V. Ukhina^b, I. Yu. Prosanov^b, E. A. Maksimovskii^c, M. V. Popov^{a,d}, and A. G. Bannov^a

^a Novosibirsk State Technical University, 630087 Novosibirsk, Russian Federation

^b Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630128 Novosibirsk, Russian Federation

^c Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 630090 Novosibirsk, Russian Federation

^d N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: brester94@gmail.com

Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 27.10.2021

Nanofiber carbon obtained by catalytic decomposition of methane in a vibro-fluidized bed reactor was chemically treated to increase the specific capacity in supercapacitors. Transmission electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, FTIR spectroscopy, cyclic voltammetry were used to study the material. The material was processed in various media (H₂SO₄, HNO₃, H₂Cr₂O₇, HCl) at 80°C for 6 h. It was found that chemical treatment led to a significant weight loss (14–67 wt. %) and oxidation of the material. Treatment in dilute nitric acid rather promoted the transition of surface layers of disordered carbon into solution and removal during washing, while treatment in concentrated acid was more conducive to oxidation of the surface of the material. The highest specific capacity (50.6 F g⁻¹ at 2 mV s⁻¹) was achieved in 3.5 M H₂SO₄ electrolyte when processing nanofibrous carbon in H₂Cr₂O₇.

Keywords: carbon nanofibers, multi-walled carbon nanotubes, supercapacitors, cyclic voltammetry

———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ———

УДК 621.762:621.777

РАЗРУШАЮЩЕЕ ДАВЛЕНИЕ В МИКРОДЕФЕКТАХ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2021 г. Е. М. Морозов¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов^{1,*}

Поступило 09.08.2021 г. После доработки 30.11.2021 г. Принято к публикации 30.11.2021 г.

В работе приведены результаты исследования влияния внутреннего давления газа в поре или в трещиновидном дефекте на величину критического напряжения разрушения. В качестве метода исследования использованы подходы механики разрушения. Получено аналитическое выражение зависимости критического напряжения разрушения от внутреннего давления газа в трещине. Результаты исследования могут быть использованы в области порошковой металлургии и при разработке аддитивных технологий создания новых материалов.

Ключевые слова: микродефект, трещина, пора, внутреннее давление газа, напряжение разрушения **DOI:** 10.31857/S2686953521060091

Макродефекты (трещины, поры) влияют на физико-механические, физико-химические, тепло- и электрофизические, магнитные, спектрально-оптические и другие свойства кристаллических и аморфных материалов [1–3, 5]. Особенно значительное влияние макродефекты оказывают на прочность материалов, полученных методами аддитивных технологий [6-8], литья [9, 10], после радиационного воздействия на материалы [11] и сварки взрывом [12]. Давление в трещине оказывает значительное влияние на процессы гидроразрыва породы при добыче нефти [13]. Явление перепрессовки порошковых компактов, приводящее к формированию в прессовках мелких трещин, которые резко проявляются при спекании, обусловлено превышением оптимального давления прессования.

Цель работы — получение аналитического выражения для оценки влияния внутреннего давления газа в трещине на величину критического (разрушающего) напряжения.

Рассмотрим энергетический критерий начала распространения трещины (критерий разрушения) Гриффитса [14, 15]. Пусть имеется идеально упругое тело (в виде плоскости единичной толщины t=1) с начальным разрезом длиной 2l (рис. 1) под действием растягивающего напряжения σ и внутреннего давления p.

Для того чтобы этот разрез стал распространяться (в обе стороны, каждая сторона разреза увеличивается на δl), требуется израсходовать энергию, равную по величине работе, которую надо затратить, чтобы нарушить целостность материала перед кромкой (фронтом) разреза (и образовать новую поверхность трещины площадью $\delta S = 2\delta l \cdot 1$). Эту работу называют удельной работой разрушения $\delta \Gamma = 2\gamma \delta S$, где γ по Гриффитсу – удельное поверхностное натяжение (наличие коэффициента 2 обусловлено образованием двух свободных поверхностей или вязкостью разруше-



Рис. 1. Начало распространения трещины.

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова, Российской академии наук, 142432 Черноголовка, Московская область, Россия

^{*}E-mail: alymov@ism.ac.ru

ния $G_{\rm C}$ или $G_{\rm IC}$ [15], в которую включена и работа на пластических деформациях, возникающих у фронта трещины).

В процессе образования новой свободной от нагрузок поверхности в объеме тела, окружающем трещину, уменьшаются деформации и напряжения, происходит уменьшение потенциальной энергии деформации пластинки W и соответствующее уменьшение упругой энергии, которая целиком тратится на разрушение (т.е. на образование трещины). Разность потенциальных энергий плоскости с трещиной и без нее получена Гриффитсом на основании решения Инглиса [16]. Этот же результат можно получить из следующих соображений. Принимая, что область снизившихся до нуля напряжений имеет форму эллипса с полуосями, равными длине трещины 21 и половине длины трещины *l*, находим эту разницу

энергий $W = \pi l^2 \frac{\sigma^2}{E}$. Для дальнейшего удобно вве-сти поток энергии в вершину трещины $G = \frac{1}{t} \left| \frac{dW}{dl} \right|$.

Кроме того, следует учесть приток энергии δO за счет специфических макроскопических поверхностных взаимодействий газа, находящегося под давлением в поре, с материалом поверхности поры [17]. Будем считать, что $\delta O = kp\delta S$, где k – размерный эмпирический коэффициент, *p* – давление газа в поре.

На основании закона сохранения энергии, пренебрегая иными возможными потоками энергии, при увеличении свободной поверхности трещины на величину δS выполняется энергетическое равенство:

$$\delta \Gamma = \delta W + \delta Q$$
 или $\delta \Gamma - \delta Q = G \delta S.$ (1)

Это равенство относится не к самим энергиям, а к их вариациям, возникающим в результате вариации площади трещины $\delta = \frac{d}{dS}\delta S$. Видно, что трещина начнет распространяться, когда приращение поверхностной энергии компенсируется соответствующим выделением потенциальной энергии деформации и равенство (1) имеет место. Если же потока энергии не хватает для роста трещины, т.е. правая сторона оказывается меньше левой, то трещина не растет. В итоге после подстановки в уравнение (1) всех известных составляюших имеем:

$$2\gamma - \frac{\pi\sigma^2 l}{E} - kp = 0.$$

Отсюда получаем модернизированную формулу Гриффитса для критического напряжения при плоском деформированном состоянии:

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{2E(\gamma - kp)}{(1 - \nu^2)\pi l}},$$
(2)

где *Е* – модуль Юнга материала, v – коэффициент Пуассона.

При отсутствии внутреннего давления (p = 0) формула (2) совпадает с формулой Гриффитса. Наличие внутреннего давления в трещине (поре) приводит к снижению критического напряжения разрушения. Из формулы (2) видно, что внутреннее давление не может превышать некоторого критического значения $p_{\rm kp}$, при котором происходит разрушение материала:

$$p_{\rm Kp} = \frac{\gamma}{k} \tag{3}$$

Полученное выражение позволяет объяснить некоторые явления, например, перепрессовку порошков и наличие дефектов в материалах, полученных методами аддитивных технологий. Чрезмерно высокое давление и скорость прессования, а также наличие захваченного воздуха в порах приводит к появлению в спрессованных изделиях трещин. Предварительная дегазация порошков и прессование в вакууме могут предотвратить образование таких дефектов [18]. Появление макродефектов в материалах, полученных методами аддитивных технологий, может быть обусловлено тем, что при термическом воздействии на порошки происходит интенсивное выделение газов, адсорбированных на поверхности частиц, и после оплавления в закрытых порах находится газ под высоким давлением.

Таким образом, впервые получено аналитическое выражение зависимости критического напряжения разрушения от внутреннего давления газа в трещине. Если в закрытых порах находится газ под большим давлением, то закрытая пористость может привести к большему снижению прочности, чем открытая пористость. Для разрушения материала может быть достаточно и одной закрытой поры с большим внутренним давлением. Не исключено, что установка 3D-принтера в камеру с переменным давлением (высокое, низкое) позволит получить изделия, обладающие нужными прочностными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику. М.: Наука, 1993. 112 с.
- 2. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 192 с.
- 3. Баринов С.М., Шевченко В.Я. Прочность технической керамики. М.: Наука, 1996. 157 с.
- 4. Ternero F., Guerra L.R., Urban P., Manuel J.M., Cuevas F.G. // Metals. 2021. Vol. 11. № 5. P. 730. https://doi.org/10.3390/met11050730

- 5. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. М.: Энергоатомиздат, 1990. 376 с.
- Mathe N.R., Tshabalala L.C., Hoosain S., Motibane L., du Plessis A. // Int. J. Adv. Manuf. Technol. 2021. V. 115. P. 3589–3597. https://doi.org/10.1007/s00170-021-07326-6
- Sola A., Nouri A. // J. Adv. Manuf. Process. 2019. V. 1. № 3. e10021. https://doi.org/10.1002/amp2.10021
- Slotwinski J.A., Garboczi E.J., Hebenstreit K.M. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2014. V. 119. P. 494– 528. https://doi.org/10.6028/jres.119.019
- 9. Никитин К.В., Соколов А.В., Никитин В.И., Дьячков В.Н. Инновации в литье по выплавляемым моделям. Самара: СамНЦ РАН, 2017. 144 с.
- Yang Hm., Guo Zp., Yang Hz., Fu Zh., Pu Zm., Xiong Sm. // China Foundry. 2019. V. 16. P. 232–237. https://doi.org/10.1007/s41230-019-9036-3

- Ганченкова М.Г., Григорьев Е.Г., Калин Б.А., Соловьев Г.И., Удовский А.Л., Якушин В.Л. Физическое материаловедение. Том 4. Радиационная физика твердого тела. Компьютерное моделирование. М.: МИФИ, 2021. 624 с.
- 12. Бердыченко А.А., Первухин Л.Б., Первухина О.Л. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2009. № 10. С. 19-24.
- 13. Каракин А.В. // Физика Земли. 2006. № 8. С. 27-42.
- 14. Griffith A.A. // Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. 1921. V. 221. P. 163–198. https://doi.org/10.1098/rsta.1921.0006
- 15. Партон В.З., Морозов Е.М. Механика упругопластического разрушения. М.: Наука, 1985. 502 с.
- Inglis C.E. // Proc. Inst. Naval Architects. 1913. V. 137. P. 3–17.
- 17. Даль Ю.М. // ФТТ. 2005. Т. 47. № 5. С. 827-829.
- Кингери У.Д. Введение в керамику. Москва: Стройиздат, 1967. 499 с.

FRACTURE PRESSURE IN MICRODEFECTS OF CONSOLIDATED MATERIALS

E. M. Morozov^a and Corresponding Member of RAS M. I. Alymov^{a,#}

^a Merzhanov's Institut of Structural Makrokinetics and Materials Science of Russian Academy of Sciences, 142432 Chernogolovka, Russian Federation

[#]E-mail: alymov@ism.ac.ru

The aim of the work is to study the effect of the internal gas pressure in a pore or in a crack-like defect on the value of the critical fracture stress. The approaches of fracture mechanics were used as a research method. An analytical expression of the dependence of the critical fracture stress on the internal gas pressure in the crack and the crack opening was obtained. The results of the research might be used in the field of powder metal-lurgy and in the development of additive technologies for creating new materials.

Keywords: microdefect, crack, pore, internal gas pressure, fracture stress

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ, 2021, том 501, с. 59-64

——— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 544.03

ПОЛУЧЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НОВОГО БИОКОМПОЗИТА ХИТОЗАНА И 5,7-БИС-(1-ГИДРОКСИ-1-ТРИФТОРМЕТИЛ-2,2,2-ТРИФТОРЭТИЛ)-8-ОКСИХИНОЛИНА

© 2021 г. И. С. Чащин^{1,*}, Е. И. Перепелкин², В. И. Дяченко¹

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 30.08.2021 г. Поступило 30.08.2021 г. После доработки 08.11.2021 г. Принято к публикации 17.11.2021 г.

Импрегнацией 5,7-бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-оксихинолина (ФОХ) в хитозан в 60%-й уксусной кислоте получен новый биоорганический композит. Показано, что полученный комплекс обладает высокой стабильностью за счет водородных связей между аминогруппами хитозана и обладающими повышенной кислотностью ОН-группами ФОХ. Установлено, что данный композит в значительно большей степени, чем сам хитозан, ингибирует рост грамположительных и грамотрицательных бактерий. Ожидается, что полученный биокомпозит может быть использован в качестве антибактериального покрытия с пролонгированным сроком действия для коллагеновых матриксов, используемых в кардиопротезировании.

Ключевые слова: биопротезы, хитозан, производные 8-оксихинолина, антимикробность, биокомпозиты

DOI: 10.31857/S2686953521060042

В кардиохирургической практике широко применяются ксеногенные биологические протезы, основу которых составляет бычий или свиной перикард, сшитый глутаровым альдегидом [1]. Однако не задействованные в сшивке коллагеновых фибрилл его альдегидные группы являются инициаторами кальциноза, в значительной степени сокращающего функциональный срок службы кардиопротезов [2]. В этой связи для увеличения продолжительности срока службы и улучшения механических характеристик кардиопротезов применяют концепцию создания "защитного экрана", связывающего свободные альдегидные группы [2].

Оказалось, для создания защитного экрана на коллагеновом биоматриксе по многим характеристикам подходит полимер природного происхождения — хитозан [3]. Хитозановое покрытие, нанесенное на коллагеновую матрицу, имеет высокую стабильность вследствие ковалентного связывания аминогрупп хитозана со свободными (остаточными) альдегидными группами глутарового альдегида [4]. Хитозановое покрытие, нанесенное из растворов в угольной кислоте под давлением, эффективно решает проблему кальцификации ксеногенной коллагеновой ткани [5].

Другим фактором преждевременной деградации биопротезов является развитие инфекционного эндокардита в области имплантации [6]. Для предотвращения этих патогенных процессов прибегают к приданию антимикробных свойств как самой коллагеновой ткани протеза, так и ее хитозановому покрытию. Как правило, это достигается за счет нанесения и внедрения в них антимикробных веществ (антибиотики, наночастицы серебра и т.п.) [7–12]. Несмотря на значительные успехи в этом направлении, инфекционный эндокардит до сих пор остается насущной проблемой.

Целью настоящей работы является разработка метода получения комплекса хитозана с 5,7-бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-гидроксихинолином, обладающим высоким антимикробным действием, а также изучение стабильности, физико-химических и антибактериальных свойств этого комплекса.

Для длительного сохранения антибактериальных свойств хитозанового покрытия традиционные антибиотики не пригодны вследствие их малой стабильности. Гидролиз амидных, сложно-

¹ Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

^{*}*E*-mail: chaschin@polly.phys.msu.ru



Рис. 1. Структурная формула 5,7-бис-(1-гидрокси-1трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-гидроксихинолина (ФОХ).

эфирных, гликозидных связей, ацетальных и кетальных групп, имеющихся в составе сложных молекул высокоэффективных антибиотиков, приводит к изменению их структуры и конформации и, как следствие, потере активности [13]. В этой связи поиск пригодных для этих целей веществ должен вестись среди относительно простых по структуре соединений, не имеющих лабильных легко гидролизуемых связей. К тому же они должны быть устойчивы к окислению и обладать сильным антибактериальным эффектом. Для создания антибактериального хитозанового покрытия с длительным сроком действия был взят 5.7бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-гидроксихинолин (ФОХ) (рис. 1), превышающий по активности в отношении грамположительных бактерий и споровых культур применяемый в клинической практике нитроксолин (5-НОК) [14] (табл. 1). Помимо этого, данное соединение обладает низкой токсичностью, его ЛД₅₀ превышает 2000 мг кг⁻¹ массы тела животных [15].

Важным фактором структурного строения ФОХ, имеющим значение для его ассоциации в межполимерных цепях хитозана, является наличие в положениях 5 и 7 молекулы двух стерически объемных гексафторизопропанольных групп. Отрицательный индукционный эффект СF₃-групп значительно повышает кислотность третичных спиртовых ОН-групп ФОХ, что, в свою очередь, приводит к сильной сольватации ими NH₂-групп β-D-глюкозаминовых полимерных цепей хитозана (рис. 2). По-видимому, эти особенности стро-



Рис. 2. Сольватационно-конформационные взаимодействия ФОХ и хитозана в полимерном композите.

ения ФОХ в значительной степени препятствуют его эмиссии из хитозановой матрицы.

5,7-Бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2трифторэтил)-8-гидроксихинолин был получен реакцией гексафорацетона и 8-гидроксихинолина с выходом 94% ранее описанным методом [14]. Спектры ¹Н и ¹⁹F ЯМР соединения регистрировали в CDCl₃ на спектрометре "Bruker Avance-400" ("Bruker", США) с рабочими частотами 400 и 376 МГц соответственно. Величины химических сдвигов в спектрах ¹Н ЯМР приведены относительно ТМС (внутренний стандарт). в ¹⁹F ЯМР спектрах приведены относительно CF₃CO₂H (внешний стандарт). Константы спин-спинового взаимодействия приведены в Гц. ¹Н ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м. д., *J*, Гц): 13.01 (уш. с, 1H, OH), 9.65 (д, 1Н, Н⁴, ³J_{H-H} 8), 9.18 (с, 1Н, ОН), 8.93 (д, 1H, H², *J*_{H-H} 4), 8.01 (дд, 1H, H³, ³J_{H-H} 8, ³ *J*_{H-H} 4), 7.90 (с, 1H, H⁶), 3.66 (уш. с, 1H, OH). ¹⁹F ЯМР (ДМСО-*d*₆, δ, м. д.): -3.67 (с, 6F, 2CF₃), -0.85 (с, 6F, 2CF₃). Масс-спектры получены на квадрупольном масс-спектрометре FINNIGAN MAT

Таблица 1. Антимикробные свойства ФОХ в сравнении с нитроксолином (5-НОК)

Соединение	Минимальная подавляющая концентрация, мкг мл ⁻¹				Минимальная бактерицидная концентрация, мкг мл ⁻¹			
	S. aureus	S. faecalis	M. luteus	B. anthracis	S. aureus	S. faecalis	M. luteus	B. anthracis
ФОХ	1.00	0.83	0.062	0.19	1.50	2.60	0.125	1.00
Эталон:								
5-HOK	3.13	3.13	0.78	2.55	7.00	8.30	5.21	3.80

INCOS 50 ("Scientific Instrument Services", США); прямой ввод, электронный удар, энергия ионизации 70 эВ. Масс-спектр, m/z (%): 477 (18) [M⁺], 408 (100), 338 (36), 268 (10), 268 (12), 241 (12), 99 (17), 69 (93), 28 (12), 18 (27). Найдено, %: С, 37.76; H, 1.42; N, 3.14; F, 47.95. Вычислено для C₁₅H₇F₁₂NO₃, %: С, 37.74; H, 1.48; N, 3.02; F, 47.80.

Для получения полимерного композита использовали низкомолекулярный хитозан (#448869, $M_w \sim 210$ кг моль⁻¹, СД = 84%, "Sigma-Aldrich", США).

Комплекс моделировали таким образом, чтобы на одну молекулу ФОХ приходилось около 20 звеньев D-глюкозаминовых звеньев полимерной цепи хитозана. Подобрана концентрация водной уксусной кислоты (60%), в которой растворялись оба компонента композита. При этом объем растворителя, значения pH среды и температуры должны быть таковы, чтобы полимерные цепи были как можно меньше ассоциированы и ФОХ мог равномерно между ними распределиться.

Получение композита хитозана и ΦOX . В стеклянную круглодонную коническую колбу объемом 50 мл, снабженную магнитной мешалкой с подогревом, помещали 10 мг ФОХ и 2 мл 99%-й уксусной кислоты. В полученный раствор при перемешивании и температуре 45°С прибавляли 90 мг хитозана. После перемешивания в этих условиях в течение 10 мин образовалась однородная эмульсия. Для получения гомогенной системы в раствор добавили по каплям еще 4 мл 99%-й уксусной кислоты, затем 4 мл воды. При этом наблюдалось полное растворение хитозана с образованием прозрачного гелеобразного раствора желтого цвета. Реакционную массу перемешивали еще 30 мин при 45°С. Затем нагрев отключали и давали реактору самопроизвольно охладиться до 20°С. Раствор упаривали на роторном испарителе до постоянного веса при пониженном давлении и температуре водяной бани ≤45°С. На внутренней поверхности колбы получили целевой композит в виде пленки желтого цвета.

Строение образцов композитных пленок изучали на основании ИК-спектров нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Исследования проводили с помощью прибора Thermo Nicolet IS5 FT-IR" ("Thermo Fisher Scientific", США) с приставкой ID5 ATR (алмазный кристалл). На спектре комплекса (рис. 3в) отчетливо идентифицируются характеристические полосы поглощения хитозана при 1655 и 1565 см⁻¹ (N-H) [16], которые сдвинуты относительно полос пленки из чистого полимера (рис. 3а; 1640 и 1555 см⁻¹), что свидетельствует об образовании водородных связей и донорно-акцепторном взаимодействии между аминогруппами хитозана и гидроксильными группами ФОХ [17]. Кроме того, на спектре комплекса проявляется система пиков в области 725-835 см⁻¹ (С-Н, ароматические углеводоро-



Рис. 3. ИК НПВО спектры: (а) хитозана, (б) ФОХ, (в) комплекса хитозана и ФОХ.

ды), присутствующих на спектре чистого ΦOX (рис. 3б) и пик при 1205 см⁻¹ (С–F), который также является характерным для антибактериального агента. Следует отметить сигналы водородных связей в области 3300 и 2900 см⁻¹ Интенсивность данных пиков на ИК-спектре комплекса увеличивается в несколько раз в сравнении со спектрами составляющих композит индивидуальных веществ, что говорит об образовании многочисленных водородных связей между хитозаном и ΦOX .

Масс-спектральный анализ полученного комплекса, выполненный методом прямого ввода, показал, помимо характерных фрагментов разложения D-глюкозамина хитозана, присутствие следов разложения ФОХ. Об этом свидетельствует наличие фрагмента с массой 408, образованного отщеплением от молекулы ФОХ трифторметильной группы [M⁺–CF₃], а также фрагмента с массой 338, образовавшегося вследствие отщепления двух CF₃-групп. В масс-спектре биокомпозита также присутствует ион с массой 69, принад-



Рис. 4. Спектры ¹⁹F ЯМР: (а) ФОХ, (б) комплекса хитозана и ФОХ.

лежащий трифторметильной группе. Следует отметить, эти же ионы присутствуют и в массспектре самого ФОХ.

Наличие взаимодействий между составляющими биокомпозита хитозаном и ФОХ частично подтверждается и данными ¹⁹ F ЯМР-спектроскопии. Действительно, сигналы ядер ¹⁹F трифторметильных групп двух гексафторизопропанольных заместителей ФОХ в спектре, снятом в 60%-й уксусной кислоте, зарегистрированы в области -6.38 и -3.89 м. д. соответственно. В тоже время в спектрах ¹⁹ F ЯМР сигналы гексафторизопропанольных заместителей ФОХ в комплексе, снятых в этих же условиях, регистрируются в области -6.38 и -3.83 м. д. Смещение одного из сигналов гексафторизопропанольного заместителя на 0.06 м. д. в область слабого магнитного поля свидетельствует о том, что входящая в его состав ОН-группа более ассоциирована с D-глюкозаминовыми звеньями хитозана (рис. 4).

Исследование антимикробных свойств композита хитозана и ΦOX . Для изучения антимикробной активности были проведены сравнительные исследования модифицированной ΦOX композитной пленки хитозана и пленки из чистого хитозана в качестве контрольного образца, полученных методом полива из раствора уксусной кислоты. Антимикробную активность оценивали по зоне лизиса вокруг образцов пленок размером 1×1 см², помещенных на плотную питательную среду с газоном музейных штаммов тест-культур *S. aureus* и *E. faecalis.* Количественная оценка эффективности антимикробной активности проведена методом сравнительного анализа зоны лизиса опытных и контрольных пленок согласно соотношению (1):

$$I \cong \left(\frac{\delta_{o}}{\delta_{\kappa}} - 1\right) \times 100\%, \tag{1}$$

где I — индекс антимикробной активности, δ_0 — расстояние от образца до границы зоны лизиса опытного образца, δ_{κ} — расстояние от образца до границы зоны лизиса контрольного образца. Расстояния от границ образцов до границ зон лизиса вычисляли с помощью программного обеспечения "Gwyddion" (Czech Metrology Institute, Чехия). Все данные были представлены в виде $M \pm m$ (среднее \pm стандартное отклонение) для n = 20 независимых измерений и представлены для дисперсионного анализа (ANOVA) с использованием программного обеспечения "Origin Lab Corporation", США). Статистические различия считались значимыми при p < 0.05.

Для модифицированной пленки ФОХ наблюдали существенное подавление роста как грамположительных (*S. aureus*), так и грамотрицательных (*E. coli*) типов бактерий (табл. 2). Очевидно, что комплекс обладает выраженной антимикроб-

Референс- штамм	Расстояние от образца биокомпозита хитозана с ΦΟΧ до границы зоны лизиса δ ₀ , мм	Расстояние от контрольного образца хитозановой пленки до границы зоны лизиса δ _к , мм	Индекс антимикробной активности <i>I</i> , %
S. aureus ATCC 2913	1.00 ± 0.10	0.70 ± 0.10	43 ± 7
<i>E. coli</i> ATCC 2913	1.20 ± 0.15	0.85 ± 0.10	70 ± 10

Таблица 2. Результаты исследования антимикробной активности по отношению к штаммам *S. aureus* ATCC 2913 и *E. coli* ATCC 2913 полученного комплекса ФОХ и хитозана путем определения размеров зон лизиса бактерий, инкубированных в питательной среде

ной активностью. Рассчитанный инлекс антимикробной активности для композита хитозан- Φ OX составил 43 ± 7% относительно *S. au*reus и 70 \pm 10% относительно *E. coli* (табл. 2). Следует отметить, умеренные показатели антимикробной активности полученного композита объясняются медленной эмиссией бактерицидного агента из хитозанового комплекса (табл. 2). Именно наличие многочисленных водородных связей между составляющими композита (рис. 1) является препятствующим фактором быстрого высвобождения ФОХ из биополимера. В свою очередь это может свидетельствовать в пользу его пролонгированного действия в отношении патогенных бактерий и споровых культур, вызывающих патогенез.

Таким образом, на основе хитозана и 5,7бис(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2-трифторэтил)-8-оксихинолина получен новый полимерный биокомпозит. Методом ¹⁹F ЯМР, ИК- и масс-спектрометрии изучено его строение. Показано, что стабильность данного биополимерного комплекса достигается благодаря наличию водородных связей между ОН-группами ФОХ и NH₂группами хитозана, а также конформационностерическим эффектам его составляющих.

Методом сравнительного анализа зон лизиса вокруг образцов пленок показана более высокая антибактериальная активность ФОХ-содержащего хитозанового композита, чем самого хитозана.

Таким образом, полученный на основе хитозана и 5,7-бис-(1-гидрокси-1-трифторметил-2,2,2трифторэтил)-8-гидроксихинолина биокомпозит обладает ярко выраженными антибактериальными свойствами и может быть использован при создании покрытий для биопротезов и других медицинских устройств.

БЛАГОДАРНОСТЬ

ЯМР-, ИК- и масс-спектральные исследования проведены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 20-03-00468 "а"). ЯМР-, ИК- и массспектральные исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jana S., Tefft B.J., Spoon D.B. // Acta Biomat. 2014. V. 10. P. 2877–2893. https://doi.org/10.1016/j.actbio.2014.03.014
- Schoen F.J., Levy R.J. // Ann. Thorac. Surg. 2005. V. 79. P. 1072–80. https://doi.org/10.1016/j.athoracsur.2004.06.033
- Wenjie W., Changhu X., Xiangzhao M. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 164. P. 4532–4546. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.042
- Kildeeva N.R., Perminov P.A., Vladimirov L.V., Novikov V.V., Mikhailov S.N. // Russ. J. Bioorg. Chem. 2009. V. 35. P. 360–369. https://doi.org/10.1134/S106816200903011X
- Chaschin I.S., Badun G.A., Chernysheva M.G., Grigoriev T.E., Krasheninnikov S.V., Anuchina N.M., Bakuleva N.P. // J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 2019. V. 94. P. 213–221. https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2019.03.012
- Bruun N.E., Habib G., Thuny F., Sogaard P. // Eur. Heart J. 2014. V. 35. P. 624–632. https://doi.org/10.1093/eurheartj/eht274
- Govender S., Pillay V., Chetty D.J., Essak S.Y., Dangor C.M., Govender T. // Int. J. Pharm. 2005. V. 306. P. 24–40. https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.07.026
- Kausar R., Khan A.-U., Jamil B., Shahzad Y., ul-Haq. I. // Carbohydr. Polym. 2021. V. 265. P. 117565. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117565
- El-Alfy E.A., El-Bisi M.K., Taha G.M., Ibrahim H.M. // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 161. P. 1247–1260. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.118
- Patel G., Yadav B.K.N. // Recent Patents on Nanotech. 2020. V. 14. P. 210–224. https://doi.org/10.2174/1872210513666190702165556
- Brkich L.L., Pyatigorskaya N.V., Brkich G.E., Belov A.A., Krasnyuk I.I. // J. Pharm. Sci. Res. 2018. V. 10. P. 2027–2029.
- 12. Janes K.A., Fresneau M.P., Marazuela A., Fabra A., Alonso M.J. // J. Controlled Release. 2001. V. 73.

64

P. 255-267.

https://doi.org/10.1016/S0168-3659(01)00294-2

- 13. *Kümmerer K.* // Chemosphere. 2009. V. 75. P. 417–434. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.11.086
- 14. Дяченко В.И., Коломиец А.Ф., Фокин А.В., Александрова Г.А., Рычкова М.И. // Бюл. изобретений. Полезные модели. 2007. № 18. А. с. СССР № 1793687.
- 15. Саноцкий И.В., Уланова И.П. Критерии вредности в гигиене и токсикологии при оценке опасности

химических соединений. М.: Медицина, 1975. 328 с.

- 16. *Theapsak S., Watthanaphanit A., Rujiravanit R. //* ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 2474–2482. https://doi.org/10.1021/am300168a
- Akhil Kumar M.M., Biju V.M. // New J. Chem. 2020.
 V. 44. P. 8044–8054. https://doi.org/10.1039/d0nj01757d

PREPARATION AND STUDYING OF PROPERTIES OF NEW CHITOSAN AND 5,7-BIS-(1-HYDROXY-1-TRIFLUOROMETHYL-2,2,2-TRIFLUOROETHYL)-8-HYDROXYQUINOLINE BIOCOMPOSITE

I. S. Chaschin^{*a*,#}, E. I. Perepelkin^{*b*}, and V. I. Dyachenko^{*a*}

^a A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation ^b D. Mendeleev University of Chemical Technology, 125047 Moscow, Russian Federation [#]E-mail: chaschin@pollv.phvs.msu.ru

"E-mail: cnascnin@polly.pnys.msu.ru

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov 30.08.2021

A new bioorganic composite was obtained by impregnation of 5,7-bis-(1-hydroxy-1-trifluoromethyl-2,2,2-trifluoroethyl)-8-hydroxyquinoline (FOQ) in a solution of 60% acetic acid into chitosan. It was shown that the resulting complex is stable due to the formation of hydrogen bonds between the amino groups of chitosan and the OH groups of FOQ, which have high acidity. It was found that this composite, to a much greater extent than chitosan itself, inhibits the growth of gram-positive and gram-negative bacteria. It is expected that the resulting composite might be used as an antibacterial coating with a prolonged validity period for collagen matrices used in cardioprosthetics.

Keywords: bioprostheses, chitosan, 8-hydroxyquinoline derivates, antimicrobiality, biocomposites

= ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ===

УДК 544.332.2.031, 544.332.2, 544.31.031, 544.032.4, 546.289

ТЕРМОДИНАМИКА ПАРООБРАЗОВАНИЯ GeO₂ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ[§]

© 2021 г. А. С. Смирнов^{1,*}, К. Г. Сморчков¹, Н. А. Грибченкова¹, А. С. Алиханян¹

Представлено академиком РАН М.П. Егоровым 03.12.2021 г. Поступило 29.09.2021 г. После доработки 02.12.2021 г. Принято к публикации 05.12.2021 г.

Эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы исследованы процессы парообразования GeO₂ (тетрагональной и гексагональной кристаллических модификаций) в интервале температур 1250–1370 К. Установлено, что насыщенный пар над GeO₂ состоит из молекул GeO и O₂. Найдены парциальные давления компонентов равновесного пара и их зависимости от температуры. По 2-му и 3-му законам термодинамики определены стандартная энтальпия гетерофазной реакции GeO_{2(тв)} = GeO_(г) + 1/2O_{2(г)} и стандартная энтальпия образования $\Delta_{f} H_{298}^{\circ}$ (GeO_(г)) = -41.7 ± 17.6 кДж моль⁻¹.

Ключевые слова: GeO₂, GeO, высокотемпературная масс-спектрометрия, процессы парообразования, стандартная энтальпия образования

DOI: 10.31857/S2686953521060133

ВВЕДЕНИЕ

Оксид германия является перспективным материалом в передовых оптоэлектронных устройствах благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств. GeO_2 — это полупроводник со сверхширокой запрещенной зоной (~6 эВ) и высокой подвижностью носителей зарядов, что дает возможность рассматривать его в качестве компонента МОП-транзисторов [1]. Для получения тонкопленочных функциональных оксидных материалов используют методы вакуумного напыления, поэтому состав газовой фазы и абсолютные величины парциальных давлений имеют ключевое значение при выборе условий осаждения вещества на подложку [2].

При стандартном давлении GeO₂ существует в виде двух кристаллических модификаций – тетрагональной GeO_{2(t)} (структурный тип рутила, $P4_2/mnm$), устойчивой в интервале температур 0– 1308 K, гексагональной GeO_{2(h)} (структурный тип α-кварца, *P*3₂21), устойчивой в интервале температур 1308–1388 К, – и в виде стекла [3].

Сублимацию оксида германия эффузионным методом Кнудсена исследовали ранее [4-7]. В работах использовали эффузионные камеры, изготовленные из кварца [4, 5] и сплава 90% Pt + 10% Rh [6, 7]. Согласно анализу с точки зрения термодинамики, проведенному в [8], и сравнению с величинами, рассчитанными на основе данных термодинамической базы [9], определенные в работе [5] значения парциальных давлений компонентов газовой фазы существенно занижены и не соответствуют равновесным. Полученные в работе [4] величины энтальпии парообразования GeO₂, рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики, различаются примерно на 200 кДж моль⁻¹. Низкие давления в работах [5] и [7] (рис. 1) и различие в значениях энтальпии в работе [4] (табл. 1), по-видимому, обусловлены двумя причинами: взаимодействием GeO₂ с материалом эффузионной камеры (SiO₂) и ненасыщенным паром над GeO₂, т.е. отсутствием равновесия в эффузионной камере. В работе [10] было установлено, что при исследуемых температурах (1160-1370 К) GeO2 и SiO2 образуют протяженную область твердого раствора. Следовательно, активность GeO₂ может значительно меняться в течение экспериментов с использованием кварцевой эффузионной камеры при высоких температурах. Отсутствие равновесия в эффузионной камере может

[§] Работа представлена в виртуальный выпуск "Молодые ученые РАН".

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, Россия

^{*}E-mail: prostreet02@rambler.ru



Рис. 1. Температурные зависимости парциального давления p (Па) GeO_(г) над GeO_{2(тв)} в сравнении с данными работ [4, 5, 7].

быть обусловлено низкой скоростью испарения вещества, что нередко наблюдается для труднолетучих оксидов. В работе [11], посвященной исследованию системы B_2O_3 -GeO₂, выполненной методом высокотемпературной масс-спектрометрии, был определен коэффициент испарения расплава GeO₂ из платиновой эффузионной камеры, который составил 0.064 при температуре плавления оксида германия.

Необходимо подчеркнуть, что в упомянутых выше работах [4–7] была исследована только гексагональная кристаллическая модификация GeO₂, которая является метастабильной в интервале температур до 1308 К. Следует заметить, что коммерческие препараты оксида германия представляют собой именно гексагональную модификацию, иногда с незначительной примесью тетрагональной. Фазовый переход из гексагональной в термодинамически стабильную тетрагональную фазу значительно затруднен кинетически и, повидимому, имеет высокий потенциальный барьер, что обусловливает отсутствие полноты трансформации с образованием равновесного GeO_{2(t)} даже при относительно длительном отжиге: получаемые препараты содержат до 10 мол. % GeO_{2(t)} [12]. Данной проблеме посвящено большое количество работ, выполненных различными методами. В том числе было установлено, что полиморфному превращению GeO_{2(h)} в GeO_{2(t)} способствуют использование катализаторов при отжиге и применение высокого давления [12]. Таким образом, состав и парциальные давления компонентов пара над тетрагональной фазой оксила к настояшему времени определены не были. Исключение составляет единственная работа по масс-спектральному анализу продуктов испарения тетрагональной фазы GeO₂, на которую дана ссылка в справочнике ТСИВ [9] (внутренняя ссылка [344а], на момент выхода справочника работа готовилась к публикации), и которая, повидимому, так и не была опубликована: поиск данной работы среди открытых источников литературы не дал результатов. Таким образом, невозможно было уточнить детали работы и провести анализ и оценку полученных данных.

Настоящая работа была проведена с целью получения достоверной информации о термодинамике испарения оксида германия методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали коммерческий препарат GeO₂ (99.99%, Merck, Германия), который был представлен в основном гексагональной фазой с незначительной примесью тетрагональной. Тетрагональную кристаллическую модификацию синтезировали с использованием в качестве катализатора CsNO₃ в соответствии с методикой, представленной в работе [13]. Полноту протекания фазового превращения контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) (Bruker D8 ADVANCE, Германия; Си K_{α} -излучение). Полученный таким образом GeO_{2(t)} последовательно отжигали в платиновом тигле в вакууме (1173 К, 12 ч) для удаления примеси оксида цезия, а затем на воздухе (1173 К, 12 ч) для устранения возможного отклонения от стехиометрии по кислороду. В результате, согласно данным РФА (рис. 2), был получен однофазный образец GeO₂ тетрагональной модификации. Отсутствие в масс-спектре пара над образцами ионов Cs⁺ свидетельствовало о чистоте полученной фазы.

Непосредственно перед эффузионным экспериментом образцы оксидов германия отжигали в платиновых тиглях на воздухе (1073 К, 8 ч) для удаления адсорбированных газов и воды. Фазо-

Т. К	Кристаллическая	$\Delta_r H^\circ_{298},$ Дж моль $^{-1}$			$\Delta_{f}\!H^{\circ}_{298}$ (GeO, г), Дж моль $^{-1}$			Ссылка
модификация		2-й закон	3-й закон		2-й закон	3-й закон		C C Darrina
1250-1300	Тетрагональная	674.5 ± 68.4	585.9 ± 14.2	542.2 ± 18.2^{6}	94.3 ± 68.4	5.7 ± 14.3	-38.0 ± 18.2^{6}	Данная
1320-1370	Гексагональная	639.3 ± 28.1	560.3 ± 14.2	514.0 ± 18.2^{6}	80.6 ± 28.1	1.8±14.3	-44.7 ± 18.2^{6}	работа Данная работа
1160-1350	Гексагональная	325.3 ± 70.6	516.5	± 16.2	-254.9 ± 70.6	-42.2	± 16.3	[4]
1310-1370	Гексагональная	752.8 ± 87.5	571.4 :	± 14.4	194.1 ± 87.5	12.7	± 14.4	[5]
1290-1360	Гексагональная	642.1 ± 161.7	554.5	± 14.7	83.4 ± 161.7	-4.2	± 14.7	[7]
Рекомендованное значение				-41.7 ^c	± 17.6			
ТСИВ [9]	Тетрагональная	542.5 ± 13.9			-37.7	± 4.0		
	Гексагональная	521.0 ± 13.9						

Таблица 1. Стандартные энтальпии гетерофазной реакции (1) и энтальпия образования GeO_(г), рассчитанные по 2-му и 3-му законам термодинамики^{*a*}

^{*a*} Энтальпии реакций и энтальпии образования рассчитаны на основании экспериментальных данных работ [4, 5, 7] с использованием термодинамических функций TCИВ [9]. Погрешности термодинамических функций взяты в соответствии с классом точности таблиц, приведенных в справочнике. ^{*б*} Значения энтальпии, рассчитанные на основании рекомендованных величин парциальных давлений. Погрешность значения получена с учетом ошибки в коэффициенте испарения 100%. ^{*с*} Рекомендованное значение вычислено как среднее арифметическое между величинами, полученными по 3-му закону термодинамики в данной работе и работе [4].

вый и элементный состав отожженных оксидов и образцов после эффузионного эксперимента, определяли методами РФА и рентгенофлуоресцентного (РФлА) (Bruker M4 Tornado, Германия) анализа.

Парообразование GeO₂ исследовали эффузионным методом Кнудсена с масс-спектральным анализом газовой фазы на приборе MC-1301 (СКБ АП АН, СССР). Испарение порошка оксида германия проводили из алундовой камеры, в которой отношение площади сублимации к площади эффузии составляло ~100. Площадь сублимации принимали равной площади поперечного сечения эффузионной камеры. Камеру Кнудсена нагревали печью сопротивления, температуру в которой поддерживали в пределах ± 1 К. Температуру измеряли термопарой Pt—Pt/Rh (10%), калиброванной по температуре плавления серебра. Значение температурной поправки составило $\pm 20.0 \pm 2.5$ К.

Эффузионный эксперимент по исследованию зависимостей ионных токов от температуры и времени проводили в температурном диапазоне 1250—1370 К. Константу чувствительности прибора k определяли непосредственно в эксперименте по испарению оксида германия, используя уравнение Герца—Кнудсена. Максимальная относительная погрешность в значении константы чувствительности $U_r(k)$ составила 30%. При расчете $U_r(k)$, согласно методикам, рекомендованным в [14, 15], были учтены погрешности в определении площади отверстия эффузионной камеры, коэффициента Клаузинга, массы образца, ионного тока, температуры (величины расположены в порядке убывания) [14, 15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведение высокотемпературных масс-спектральных экспериментов в алундовой эффузионной камере в данной работе было обусловлено доступностью камеры и принципиальной возможностью ее использования на основании известных фазовых равновесий в системе Al₂O₃-GeO₂ [16]. Согласно равновесной фазовой диаграмме, в данной системе имеется гетерогенная область $[GeO_{2(TB)} + 2GeO_{2(TB)} \cdot 3Al_2O_{3(TB)}]$ и отсутствует заметная растворимость оксида алюминия в $GeO_{2(TB)}$, т.е. термодинамическая активность оксида германия практически равна единице. Таким образом, даже при наличии взаимодействия на поверхности контакта образца и камеры в эффузионном эксперименте, давления компонентов газовой фазы GeO₂ будут соответствовать равновесным. Тем не менее для исключения влияния возможного взаимодействия на величину определяемого коэффициента чувствительности по методу изотермического испарения [17] в предварительных и основном экспериментах проводили исследование образцов оксида германия, извлеченного из эффузионной камеры после высокотемпературного эксперимента по неполному испарению навески методами РФА и РФлА (рис. 2, табл. 2). На полученных дифрактограммах отсутствуют отражения примесных фаз, элементный анализ также не выявил примеси алюминия. Отсутствие заметного

Рис. 2. Дифрактограммы образцов GeO₂ (а) исходного коммерческого препарата, прокаленного в течение 8 ч при 1073 К на воздухе; (б) тетрагональной модификации, полученной в данной работе; (в) после масс-спектрального экс-перимента. h – отражения гексагональной модификации (номер карточки JCPDS [83-543]), t – отражения тетрагональной модификации (номер карточки JCPDS [71-651]).

растворения GeO₂ в материале камеры было установлено по постоянству массы эффузионной камеры, которую взвешивали на аналитических веcax (Kern ABS 80-4, Германия) с точностью до 0.1 мг после каждого эксперимента. Согласно полученным результатам, взаимодействие GeO₂ с алундом не происходило, что, вероятно, обусловлено кинетическими факторами, такими как скорости диффузии, скорость твердофазной реакции, состоянием и площадью контактной поверхности – поверхность алундовой камеры имеет низкую шероховатость и высокую плотность, как следствие, низкую реакционную способность. Результатом действия совокупности этих факторов было отсутствие сторонних фаз и загрязнений исследуемых образцов и камеры в количестве, обнаруживаемом использованными методами анализа. Таким образом, в данном случае взаимодействием GeO₂ с материалом камеры можно обоснованно пренебречь.

Навеску полученного нами чистого порошка GeO_{2(t)} после отжига помещали в эффузионную камеру для исследования процессов парообразования GeO₂. Эффузионный эксперимент состоял из нескольких стадий. На первой стадии исследовали температурные зависимости парциальных давлений (ионных токов масс-спектра) газовой фазы GeO_{2(t)} в интервале 1250-1300 К. Затем температуру повышали до 1370 К и проводили изотермическую выдержку. На этой стадии происходило образование гексагональной кристаллической модификации. Стабилизация сигнала ионного тока свидетельствовала о завершении процесса полиморфного превращения. На третьей стадии исследовали температурные зависимости парциальных давлений компонентов пара над GeO₂ гексагональной модификации. Таким образом, было получено двенадцать температурных зависимостей — шесть для тетрагональной и шесть для гексагональной модификации. Константу чувствительности прибора определяли по массе испарившейся навески за время всего эффузионного эксперимента. РФА остатков после эффузионного эксперимента показал наличие закаленной высокотемпературной гексагональной модификации GeO₂ (рис. 2). Что согласуется с данными работ о полиморфизме GeO₂.

В масс-спектре газовой фазы над GeO_{2(h)} при *T* = 1374 К и энергии ионизирующих электронов 75 эВ были обнаружены ионы Ge^+ (0.3), GeO^+ (1.0), GeO_2^+ (0.001) и O_2^+ (в скобках приведены относительные интенсивности ионных токов). Ионный ток GeO⁺ был зафиксирован только при наивысшей температуре измерений и отсутствовал в измеряемом масс-спектре при более низких температурах. Поскольку для оксидов не характерно отсутствие молекулярных ионов (образованных в результате прямой ионизации соответствующего молекулярного предшественника), в масс-спектре при наличии только осколочных ионов (образованных путем диссоциативной ионизации молекул) [17] считали, что весь ионный ток GeO⁺ обусловлен прямой ионизацией молекул GeO. Методом исчезающего ионного тока была определена энергия появления ионов Ge⁺ $(14.4 \pm 0.2 \text{ эВ})$ и GeO⁺ $(10.2 \pm 0.2 \text{ эВ})$, в качестве стандарта использовали ион Hg^+ (10.4 \pm 0.2 3B). Полученная величина энергии появления иона Ge⁺ значительно превосходит энергию ионизации атома Ge ($7.9 \pm 0.1 \Rightarrow B$) [18], следовательно, ион Ge⁺ является осколочным и образуется в результате диссоциативной ионизации молекул GeO_(г). Таким образом, была проведена расшифровка регистрируемых масс-спектров газовой фазы GeO_{2(h)} и аналогично – для GeO_{2(t)}. В соответствии с этим газовая фаза над обеими модификациями GeO_{2(тв)} представлена молекулами GeO, O₂ и незначительным количеством GeO₂.

Постоянство ионных токов при изотермической выдержке и отсутствие нелетучего остатка в предварительных экспериментах по полному изотермическому испарению $\text{GeO}_{2(t)}$ и $\text{GeO}_{2(h)}$ соответствовали конгруэнтному характеру парообразования оксида германия главным образом по реакции (1), что согласуется с данными работ [5–8].

$$GeO_{2(TB)} = GeO_{(r)} + 0.5O_{2(r)}$$
 (1)

Парциальное давление GeO было рассчитано по формуле:

$$p(\text{GeO}) = k(\gamma_{\text{GeO}^{+}}^{-1}I_{\text{GeO}^{+}} + \gamma_{\text{Ge}^{+}}^{-1}I_{\text{Ge}^{+}})T, \qquad (2)$$

где k — константа чувствительности прибора, I_{GeO^+} и I_{Ge^+} — измеренные ионные токи GeO⁺ и Ge⁺, γ_{GeO^+} и γ_{Ge^+} — коэффициенты умножения ионов GeO⁺ и Ge⁺, T — температура. Парциаль-

Таблица 2. Результаты РФлА образца GeO₂ после высокотемпературного масс-спектрального эксперимента с использованием алундовой камеры Кнудсена

Номер пробы	Содержание, мас. %				
помер проов	Ge	Fe			
1	99.98	0.02			
2	99.96	0.04			
3	99.98	0.02			
4	99.98	0.02			
5	99.98	0.02			
6	99.97	0.03			
7	99.98	0.02			
8	99.98	0.02			
9	99.97	0.03			
10	99.96	0.04			
Среднее значение	99.97 ± 0.01	0.03 ± 0.01			

ное давление O_2 , не измеряемое из-за конструкционных особенностей прибора, определяли из условия конгруэнтной сублимации в эффузионном эксперименте [17]:

$$(p_{\rm GeO}/\sqrt{M_{\rm GeO}})/(p_{\rm O_2}/\sqrt{M_{\rm O_2}}) = 2.$$
 (3)

В табл. 3 представлены величины парциальных давлений компонентов в условиях эффузии и в минимуме общего давления.

В результате линейной аппроксимации и усреднения были получены уравнения температурных зависимостей парциальных давлений компонентов газовой фазы, равновесной с различными модификациями GeO₂.

GeO_{2(t)}, 1250-1300 K:

$$lg p_{GeO} = -(22860 \pm 2384)/T + (21.71 \pm 1.87)$$

$$lg p_{O_2} = -(22860 \pm 2384)/T + (21.19 \pm 1.87)$$

$$GeO_{2(h)}, 1320-1370 \text{ K:}$$

$$lg p_{GeO} = -(21577 \pm 979)/T + (20.73 \pm 0.72)$$

$$\lg p_{O_2} = -(21577 \pm 979)/T + (20.21 \pm 0.72)$$

Энтальпии сублимации тетрагональной и гексагональной кристаллических модификаций GeO₂ были найдены по 2-му и 3-му законам термодинамики (табл. 1, 4).

Следует пояснить, что расчет по 3-му закону основывается на уравнении Вант-Гоффа для химического равновесия [9, 17]:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T \Delta S_T^0 = -RT \ln K_p.$$
(4)

Экспериментально полученные температурные зависимости константы равновесия реакции (1) позволили выполнить расчет энтальпии реакции

	<i>Т</i> , К		Давление р, Па							
Кристаллическая модификация		Условие сублимации	Эксперимент			Рекомендованные значения ^а				
-			GeO	O ₂	общее	GeO	O ₂	общее		
Тетрагональная	1274	Эффузия	0.061	0.018	0.079	0.953	0.286	1.240		
		Минимум	0.051	0.026	0.077	0.804	0.402	1.206		
Гексагональная	1334	Эффузия	0.365	0.110	0.475	5.703	1.714	7.417		
		Минимум	0.308	0.154	0.462	4.813	2.406	7.219		
Гексагональная	1375	Эффузия	1.041	0.313	1.354	16.266	4.887	21.153		
		Минимум	0.879	0.439	1.318	13.726	6.863	20.589		

Таблица 3. Парциальные и общее давления компонентов газовой фазы над GeO₂ в условиях эффузионного эксперимента и минимума общего давления

^{*а*} Парциальные давления вычислены на основании экспериментальных данных с использованием коэффициента испарения, определенного в работе [11].

парообразования GeO₂ по 2-му закону, в соответствии с уравнением:

$$\frac{\partial \ln K_p}{\partial T} = \frac{\Delta H_T^\circ}{RT^2}.$$
 (5)

Для пересчета найденных значений энтальпий к температуре 298 К были использованы справочные данные ТСИВ [9]. Существенное отличие полученных значений энтальпии реакции (1) с величинами, рассчитанными по данным базы ТСИВ (табл. 1), было интерпретировано нами как результат установления в камере не равновесного, а стационарного состояния, обусловленного низкой скоростью испарения GeO₂. То есть, измеренные в экспериментах давления компонентов

Таблица 4. Пример расчета энтальпии реакции парообразования GeO_{2(t)} по 3-му закону в температурной зависимости № 3

<i>Т</i> , К	K_p°	$-\Delta rac{G_T^\circ - H_{298}^\circ}{T},$ Дж моль $^{-1}~{ m K}^{-1}$	$\Delta_r H_{298}^\circ,$ Дж моль $^{-1}$
1299.1	4.64×10^{-8}	271.12	540.47
1289.1	2.98×10^{-8}	271.20	541.19
1279.0	1.83×10^{-8}	271.28	542.29
1268.9	1.12×10^{-8}	271.36	543.33
1258.9	6.84×10^{-9}	271.43	544.36
1253.9	5.38×10^{-9}	271.47	544.76
1263.9	9.20×10^{-9}	271.40	543.35
1274.0	1.42×10^{-8}	271.32	542.91
1284.0	2.35×10^{-8}	271.24	541.69
1294.1	3.54×10^{-8}	271.16	541.38
	542.57 ± 1.01		

газовой фазы имели заниженные по сравнению с равновесными значения. Поэтому полученные данные были пересчитаны к равновесным условиям на основании уравнения Мотцфельда [19] и определенного в работе [11] коэффициента испарения α GeO₂. При этом принимали α независимым от температуры и полагали относительную погрешность $u(\alpha) = 100\%$. Полученные значения парциальных давлений считали рекомендованными (табл. 3). Сравнение энтальпий реакции (1), рассчитанных на основании экспериментального и рекомендованного наборов давлений по 2-му и 3-му законам термодинамики, приведены в табл. 1. Следует отметить, что принятое в нашей работе приближение независимости α GeO₂ от температуры приводит к сохранению наклонов линейных функций $\ln(K_n)$ от 1/T, и, следовательно, применяемая коррекция давлений не сказывается на величинах энтальпии реакции (1), рассчитанных по 2-му закону термодинамики. При этом из данных табл. 1 видно, что энтальпии реакции (1), рассчитанные с использованием рекомендованных давлений по 3-му закону термодинамики, хорошо согласуются со справочными данными [9], что делает оправданной проведенную коррекцию давлений. Таким образом, только энтальпии, рассчитанные по 3-му закону термодинамики, были приняты рекомендованными в данной работе.

Энтальпия полиморфного превращения GeO₂, рассчитанная по 2-му и 3-му законам термодинамики при 298 K, составила 35.1 ± 73.9 и 25.7 ± 20.1 кДж моль⁻¹ (рекомендованное значение) соответственно. Рекомендованное значение энтальпии фазового перехода удовлетворительно согласуется со справочным значением (21.5 ± 1.7 кДж моль⁻¹) [9].

На основании величин стандартной энтальпии реакции (1) были вычислены значения энтальпии образования GeO_(г) (табл. 1). Полученные значения были объединены с данными из [4, 5, 7] и подвергнуты процедуре оценки грубых промахов по критерию Граббса [20]. В результате величины из работ [5] и [7] были исключены из выборки, и рассчитано рекомендованное среднее значение, которое удовлетворительно согласуется со справочными данными ТСИВ (табл. 1).

Достигнутое согласование энтальпий рассматриваемых реакций с величинами термодинамической базы ТСИВ в результате проведенного пересчета парциальных давлений компонентов газовой фазы GeO_2 к равновесным условиям подчеркивает исключительную важность обеспечения насыщения пара в эффузионной камере. Главным недостатком примененного подхода является принятие независимости коэффициента испарения от температуры. На примере данной работы продемонстрирована настоятельная потребность в исследованиях скоростей парообразования и определения коэффициентов испарения для труднолетучих оксидов в широких температурных интервалах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые в рамках одного высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента последовательно изучены низкотемпературная и высокотемпературная полиморфные модификации оксида германия. В результате проведенного исследования были определены состав газовой фазы и абсолютные значения парциальных давлений компонентов пара над тетрагональной и гексагональной кристаллическими модификациями GeO₂. Рассчитаны равновесные парциальные давления с привлечением литературных данных по коэффициенту испарения GeO₂. На основании полученной по 3-му закону термодинамики стандартной энтальпии парообразования GeO₂ рассчитаны стандартная энтальпия полиморфного превращения GeO₂ и стандартная энтальпия образования GeO_(г). Найденные значения удовлетворительно согласуются с результатами некоторых экспериментальных работ данными термодинамической базы ТСИВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проводили с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 21-13-00086).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Murad S.N.A., Baine P.T., McNeill D.W., Mitchell S.J.N., Armstrong B.M., Modreanu M., Hughes G., Chellappan R.K. // Solid-State Electron. 2012. V. 78. P. 136. https://doi.org/10.1016/j.sse.2012.05.048
- Choudhury A., Dalal A., Dwivedi S.M.M.D., Ghosha A., Halder N., Das S., Mondal A. // Mater. Res. Bull. 2021. V. 142. P. 111397. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2021.111397
- 3. *Micoulaut M., Cormier L., Henderson G.S.* // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. № 45. P. R753. https://doi.org/10.1088/0953-8984/18/45/R01
- 4. Давыдов В.И. // ЖНХ. 1957. Т. 2. С. 1460.
- Shimazaki E., Matsumoto N., Niwa K. // N. Bull. Chem. Sot. Jpn. 1957. V. 30. P. 969. https://doi.org/10.1246/bcsj.30.969
- Sasamoto T., Kobayashi M., Sata T. Characterization of High Temperature Vapors and Gases. In: Hastie J.W. (Ed.) Proceedings of the 20th Materials Research Symposium Held at the National Bureau of Standards, September 18–22, 1978, Gaithersburg, Maryland. Issued October 1979. V. 1. P. 283.
- Sasamoto T., Kobayashi M., Sata T. // Shitsuryo Bunseki. 1981. V. 29. № 3. P. 249. https://doi.org/10.5702/massspec.29.249
- Drowart J., Degrève F., Verhaegen G., Colin R. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1965. V. 61. P. 1072. https://doi.org/10.1039/TF9656101072
- Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т. 2. Кн. 1, 2. М.: Наука, 1979.
- Baret G., Madar R., Bernard C. // J. Electrochem. Soc. 1991. V. 138. № 9. P. 2830. https://doi.org/10.1149/1.2086066
- Столярова В.Л., Амброк А.Г., Николаев Е.Н., Семенов Г.А. // Физика и химия стекла. 1977. Т. 3. № 6. С. 635.
- Bielz T., Soisuwan S., Kaindl R., Tessadri R., Többens D.M., Klötzer B., Penner S. // J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. № 19. P. 9706. https://doi.org/10.1021/jp202457b
- Kamitsos E.I., Yiannopoulos Y.D., Karakassides M.A., Chryssikos G.D., Jain H. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 28. P. 11755. https://doi.org/10.1021/jp960434+
- 14. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683. https://doi.org/10.1351/pac200577040683
- Roki F.Z., Chatillon C., Ohnet M.N., Jacquemain D. // J. Chem. Thermodynamics. 2008. V. 40. № 3. P. 401. https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.09.013

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 501 2021

- 16. *Miller J.L. jr., McCormick G.R., Ampian S.G.* // J. Am. Ceram. Soc. 1967. V. 50. № 5. P. 268. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15102.x
- 17. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Массспектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
- 18. Kessler T., Brück K., Baktash C., Beene J.R., Geppert Ch., Havener C.C., Krause H.F., Liu Y., Schultz D.R., Stracener D.W., Vane C.R., Wendt K. // J. Phys. B: At. Mol.

Opt. Phys. 2007. V. 40. P. 4413. https://doi.org/10.1088/0953-4075/40/23/002

- 19. *Евсеев А.М., Воронин Г.Ф.* Термодинамика и структура жидких металлических сплавов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1966. 131 с.
- 20. *Grubbs F.E., Beck G.* // Technometrics. 1972. V. 14. № 4. P. 847. https://doi.org/10.2307/1267134

VAPORIZATION THERMODYNAMICS OF GeO₂ BY HIGH-TEMPERATURE MASS SPECTROMETRY

A. S. Smirnov^{a,#}, K. G. Smorchkov^a, N. A. Gribchenkova^a, and A. S. Alikhanyan^a

 ^a Kurnakov Institute of General and InorganicChemistry of the Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation
 [#]E-mail: prostreet02@rambler.ru
 Presented by Academician of the RAS M.P. Egorov 03.12.2021

Vaporization of GeO₂ (tetragonal and hexagonal) was studied by the Knudsen effusion technique with mass spectral analysis of the gas phase in the temperature range 1250-1370 K. It was determined that the saturated vapor over GeO₂ consists of GeO and O₂ molecules. Partial pressures of the equilibrium vapor components and their temperature dependences were found. The standard enthalpy of the heterogeneous reaction GeO_{2(s)} =

= $\text{GeO}_{(g)} + 1/2\text{O}_{2(g)}$ and the standard enthalpy of formation of $\text{GeO}_{(g)} (\Delta_f H_{298}^\circ(\text{GeO}_{(g)}) = -41.7 \pm 17.6 \text{ kJ mol}^{-1})$ were obtained by the second- and third-law calculations.

Keywords: GeO₂, GeO, high-temperature mass spectrometry, vaporization processes, standard enthalpy
ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ

DOI: 10.31857/S268695352106011X

"Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах" (далее "Журнал") публикуют оригинальные, нигде ранее не опубликованные сообщения и краткие обзоры в области химии, химической технологии или физической химии, в авторский состав которых входят действительные члены (академики), члены-корреспонденты и иностранные члены Российской академии наук.

Журнал публикует также работы других авторов, представленные действительными членами и иностранными членами Российской академии наук по соответствующей специальности. Такое представление может быть получено автором самостоятельно до направления статьи в редакцию или с помощью редколлегии Журнала после ее поступления. В последнем случае работа, удовлетворяющая требованиям Журнала, может быть рекомендована к публикации академиком РАН — членом редколлегии или представлена другим академиком РАН специалистом в данной области, к которому редакция обратится с просьбой дать заключение о статье.

Назначение "Докладов Российской академии наук" заключается прежде всего в публикации сообщений о крупных научных исследованиях, имеющих приоритетный характер. Предлагаемое сообщение после изложения постановки задачи должно содержать краткую формулировку, суммирующую основной результат работы, который, по мнению авторов, удовлетворяет указанному условию и определяет целесообразность публикации в Журнале.

Направляя рукопись в Журнал, автор гарантирует, что соответствующий материал (в оригинале или в переводе на другие языки или с других языков) ранее нигде не публиковался и не находится на рассмотрении для публикации в других издательствах.

В Журнале не публикуются работы полемические, классификационные и узкоспециальные; содержащие решения стандартных задач; статьи описательные и методические (если метод не является принципиально новым); статьи, излагающие обобщения и предположения, непосредственно не вытекающие из публикуемого оригинального фактического материала; статьи серийные и излагающие отдельные этапы исследований, содержащие материал, явным образом разделенный на несколько последовательных публикаций; статьи о рядовых исследованиях, не представляющие интереса для международного научного сообщества. Рукописи, поступившие в редакцию, проходят экспертизу членов редколлегии и затем направляются на внешнее рецензирование.

Сообщения публикуются по мере поступления. Единственным поводом для внеочередной публикации является исключительная важность сообщения или соображения приоритета.

Возвращение рукописи автору на доработку не означает, что она принята к печати. После получения доработанного текста рукопись вновь рассматривается редколлегией. Доработанный текст представляется в редакцию вместе с ответом на все замечания и описанием сделанной правки.

Все тексты в обязательном порядке проходят проверку на заимствования. Работы, не прошедшие проверку на заимствования, не рассматриваются редколлегией.

Решением редакционной коллегии рукопись может быть отклонена без рецензирования, если она не удовлетворяет требованиям Журнала.

Рукописи, отклоненные редколлегией, повторно не рассматриваются.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА

Редакция Журнала просит авторов руководствоваться приводимыми ниже правилами, что значительно сокращает время работы с рукописью и ускоряет ее публикацию.

Работы, оформленные без соблюдения этих правил, возвращаются без рассмотрения.

1. Рукопись и сопроводительные документы загружаются в электронной форме на сайте Журнала: https://sciencejournals.ru/journal/dankhim/ либо по электронной почте на адрес редакции: dan.chemistryoffice@gmail.com

Материалы в распечатанном виде предоставлять в редакцию не требуется.

При необходимости редакцией могут быть запрошены оригиналы документов.

2. Публикуемые работы могут иметь представление действительного члена Российской академии наук, полученное Автором самостоятельно. В случае его отсутствия редколлегия рассматривает возможность обратится за представлением к академику РАН, специалисту в данной области, на свой выбор. 3. Авторам необходимо определить раздел, в который следует поместить сообщение (Химия, Химическая технология, Физическая химия), и дать индекс по Универсальной десятичной классификации (УДК).

4. В конце рукописи нужно указать полные название и адрес учреждения в соответствии с Уставом организации, в котором выполнено исследование, фамилии, имена и отчества всех авторов, номер контактного телефона и электронная почта каждого соавтора.

Необходимо также указать лицо, с которым редакция будет вести переписку и переговоры.

5. Краткие обзоры принимаются на рассмотрение по приглашению главного редактора Журнала.

Авторы могут предоставить в редакцию предварительную заявку на написание обзора по электронной почте (dan.chemistryoffice@gmail.com), включающую:

- раздел Журнала;
- название обзора;
- имена авторов;
- список организаций;
- аннотацию;
- оглавление с кратким комментарием;
- предположительное число ссылок;

- ориентировочный срок подачи материала.

Редколлегия настоятельно рекомендует приступать к подготовке обзора только после получения информации о том, что заявка одобрена и материал можно подавать на рассмотрение.

Одобрение заявки не означает, что обзор принят к публикации. Все обзоры направляются на рецензирование.

6. Датой поступления доработанной рукописи считается день получения редакцией окончательного варианта.

СПИСОК ДОКУМЕНТОВ

1. Файл с текстом рукописи, содержащий всю информацию (включая изображения, таблицы и т.д.), предназначенную к опубликованию, в форматах *.doc или *.docx.

2. Файл с текстом рукописи, содержащий всю информацию (включая изображения, таблицы и т.д.), предназначенную к опубликованию, в формате *.pdf.

3. Файлы изображений с разрешением не менее 600 dpi в форматах *.tiff, *.png, *.jpg; векторные изображения следует направлять в формате *.eps.

4. Представление действительного члена Российской академии наук с его подписью, если оно требуется (см. выше). 5. Отсканированное направление от организации.

6. Отсканированное экспертное заключение, которое содержит заключение комиссии Вашего научного учреждения о возможности открытого опубликования рукописи (т.е. об отсутствии в ней сведений, содержащих государственную тайну). Если информация об отсутствии в рукописи сведений, содержащих государственную тайну, включена в сопроводительное письмо, то наличие на отдельном бланке экспертного заключения не является обязательным.

7. Лицензионный договор, подписанный всеми авторами.

8. Для переводной версии Журнала Договор о передаче авторских прав, подписанный всеми авторами.

9. Для принятых к публикации обзоров: paspeшение на воспроизведение графического материала, опубликованного ранее в международных изданиях.

10. Авторы по желанию могут приложить список желательных/нежелательных рецензентов с указанием их полных ФИО, места работы и контактных данных.

11. Опись предоставляемых документов.

Шаблоны договоров о передаче авторского права издательствам, которые необходимо сдать в редакцию вместе с рукописью, размещены на сайте Журнала https://sciencejournals.ru/journal/dankhim/.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСИ

1. Журнал принимает к рассмотрению сообщения объемом не более 20 000 знаков; обзоры не более 80 000 знаков. Объем резюме не более 1000 знаков. Количества знаков указаны с учетом пробелов, знаков препинания, цифр. Количество ключевых слов — от 2 до 10.

2. Структура файла рукописи:

 – раздел журнала (Химия, Химическая технология, Физическая химия);

- УДК;
- заголовок статьи;

 – авторы (И. О. Фамилия) через запятую; звездочкой (*) обозначается автор, с которым будет вестись переписка;

название организации;

 – электронный адрес автора, с которым будет вестись переписка;

- аннотация;
- ключевые слова;
- текст публикации;

- благодарности (если есть);

- источники финансирования (если есть);

 – список литературы (в одной ссылке указывается только один источник);

 – заголовок статьи, ФИО авторов, название организации, аннотация, ключевые слова на английском языке;

список литературы на английском языке;

- подписи к рисункам;

- рисунки;

 – полное название учреждения, в котором выполнено исследование;

– сведения об авторах: фамилии, имена и отчества всех авторов, номер контактного телефона для экстренной связи и адрес электронной почты каждого соавтора.

3. Текст печатается шрифтом Times New Roman (размер шрифта 14 pt.) через полтора интервала; страницы должны быть пронумерованы.

4. Графический материал должен быть выполнен четко (разрешение не менее 600 dpi), в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей. Каждые рисунок, схема или таблица должны быть пронумерованы и сопровождаться подписью независимо от того, имеется ли в тексте их описание.

Редакция обращает внимание авторов на то, что электронная версия журнала выходит в цвете. Редколлегия Журнала рекомендует Авторам делать материал максимально наглядным.

5. Все сообщения, публикуемые в Журнале, одновременно выходят в англоязычном варианте в отдельных сборниках по химии и химической технологии (Doklady Chemistry), физической химии (Doklady Physical Chemistry). Качество их перевода зависит от ясности и четкости изложения материала на русском языке, а также использования адекватной терминологии. Редколлегия рекомендует прикладывать к исходной рукописи список английских терминов, которые они считают необходимым использовать, и другие пояснения переводчику. Авторы могут также приложить свою версию перевода статьи на английский язык.

6. При описании методики исследования следует ограничиваться оригинальной ее частью. При упоминании названий и марок приборов в скобках указывается страна-производитель.

При выборе единиц измерения рекомендуется придерживаться международной системы единиц СИ. 7. При упоминании иностранных фамилий в тексте в скобках дается их оригинальное написание (за исключением общеизвестных имен, встречающихся в энциклопедии, и имен, на которые даются ссылки в списке литературы).

При упоминании иностранных учебных заведений, фирм, фирменных продуктов и т.д. в русской транслитерации в скобках должно быть дано их оригинальное написание.

8. Оформление ссылок.

При составлении списка литературы следует приводить сбалансированное описание и избегать избыточного самоцитирования (ориентировочно количество ссылок на свои работы не должно превышать 30% от общего количества ссылок).

Ссылки в тексте на цитированную литературу даются в квадратных скобках, например, [1].

При подготовке списка литературы (References) для переводной версии Журнала при написании ссылок на русскоязычные источники (и на иных, не использующих латинский алфавит, языках) в зависимости от ситуации следует либо проводить транслитерацию (писать исходные неанглоязычные слова буквами латинского алфавита), либо указывать официальный перевод на английский язык информации о первоисточниках.

Ссылки на неопубликованные работы не допускаются.

ОФОРМЛЕНИЕ СПРАВОЧНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Вся справочная информация к статье должна быть оформлена в следующих разделах:

БЛАГОДАРНОСТИ

Общая информация о любой помощи в проведении работы и подготовке статьи:

 – сообщения о полезных обсуждениях и дискуссиях, благодарности коллегам и рецензентам (в особых случаях);

 сообщения о предоставлении материалов, научных данных, компьютерного оборудования, приборов во временное пользование;

 информация о проведении исследований в центрах коллективного пользования;

- помощь в технической подготовке текста;

 все остальное, что оценивается как полезная помощь, но не является достаточным, чтобы считаться вкладом в авторство работы.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Информация о грантах и любой другой финансовой поддержке исследований. Просим не использовать в этом разделе сокращенные названия институтов и спонсирующих организаций.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Чтобы оформить в статье необходимую информацию, связанную с соблюдением этических стандартов, необходимо:

- указать источники финансирования;

 указать информацию о конфликтах интересов;

 – указать информацию о соблюдении стандартов работы с животными;

— указать информацию об исследованиях, где в качестве объектов выступают люди.

Подробнее с информацией о соблюдении этических стандартов можно ознакомится по ссылке: https://www.pleiades.online/ru/authors/guidlines/ethics-statements/

ПУБЛИКАЦИОННАЯ ЭТИКА

Стандарты публикационной этики разработаны для обеспечения высокого качества научных публикаций, сохранения доверия общества к научным открытиям, а также для того, чтобы люди получали признание за свои идеи.

Важно избегать перечисленных нарушений публикационной этики.

1. Фабрикация и фальсификация данных

Фабрикация данных означает, что исследователь фактически не проводил исследования, а подделал данные. Фальсификация данных означает, что исследователь провел эксперимент, но затем изменил некоторые данные.

2. Плагиат

Брать идеи и работу других ученых, не указывая их авторства и не отдавая им должного, несправедливо и нечестно. Копирование хотя бы одного предложения из чужой или даже вашей собственной ранее опубликованной рукописи, без надлежащего цитирования, считается плагиатом. Копирование рисунков и таблиц без надлежащего разрешения также считается плагиатом.

3. Многократная подача рукописи

Неэтично подавать одну и ту же рукопись в несколько журналов одновременно. Это приводит к потере времени редакторов и рецензентов и может нанести ущерб репутации авторов и журналов, поскольку более поздние публикации придется отозвать.

4. Избыточные публикации

Это означает публикацию многих очень похожих рукописей, основанных на одних и тех же экспериментах.

5. Неподобающее указание/атрибуция авторства

Все указанные в рукописи авторы должны внести существенный научный вклад в исследование, описанное в рукописи, и одобрить содержание рукописи.

ШАБЛОН ОФОРМЛЕНИЯ ФАЙЛА РУКОПИСИ

РАЗДЕЛ ЖУРНАЛА

УДК 123.45.678

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ

П. П. Петров¹*, академик РАН К. К. Кузнецов² (фамилии авторов через запятую, звездочкой помечается автор для переписки)

¹ Место работы первого автора (Полное название учреждения, без сокращений. После названия учреждения через запятую необходимо написать индекс, город, страна)

² Место работы второго автора (Полное название учреждения, без сокращений. После названия учреждения через запятую необходимо написать индекс, город, страна)

*E-mail: эл. почта автора, с которым будет вестись переписка

Поступила 00.00.20ХХ г.

После доработки 00.00.20ХХ г.

Принято к публикации 00.00.20ХХ г.

Аннотация. Краткая аннотация не более 1000 знаков (один абзац). Не рекомендуется использование сокращений, аббревиатур, формул; не допускается использование ссылок на формулы и литературу.

Ключевые слова: (от 2 до 10 слов, способствующих индексированию статьи в поисковых системах)

ТЕКСТ СТАТЬИ

Текст печатается шрифтом Times New Roman (размер шрифта 14 pt) через полтора интервала, страницы должны быть пронумерованы.

Текст должен включать следующие части: введение, эксперимент (может быть расположен до или после обсуждения результатов), обсуждение результатов, выводы/заключение.

Графический материал должен быть выполнен четко (разрешение не менее 600 dpi), в формате, обеспечивающем ясность передачи всех деталей.

Каждые рисунок, схема или таблица должны быть пронумерованы и сопровождаться подписью независимо от того, имеется ли в тексте их описание.

ПРАВИЛА ДЛЯ АВТОРОВ



Рис. 1. Морфология порошка шпинели $Ni_{0.6}Co_{0.6}Mn_{1.8}O_4$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Общая информация о любой помощи сотрудников, не вошедших в авторский коллектив, или организаций в проведении работы и подготовке статьи.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Информация о грантах и любой другой финансовой поддержке исследований. Просим не использовать в этом разделе сокращенные названия институтов и спонсирующих организаций.

При необходимости добавить информацию об отсутствии конфликта интересов и/или о соблюдении стандартов работы с людьми или животными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

При подборе литературных источников желательно избегать ссылок на материалы конференций, диссертации. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

Примеры оформления цитируемой литературы.

Статья в журнале (фамилия и инициалы автора, название журнала, год издания, том, номер, первая и последняя страницы статьи. Для всех публикаций, имеющих уникальный идентификатор цифрового объекта (DOI), его значение приводится в конце каждой ссылки литературы):

[1] *Ma Y., Bahout M., Peña O., Durán P., Moure C. //* Bol. Soc. Esp. Ceram. 2004. V. 43. № 3. P. 663–667. https://doi.org/10.3989/cyv.2004.v43.i3.472

Книга (авторы, название книги, том, город, издательство, год издания, страницы):

[2] Геращенко А.Н., Постников В.А., Самсонович С.Л. Пневматические, гидравлические и электрические приводы летательных аппаратов на основе волновых исполнительных механизмов. М.: Издво МАИ-Принт, 2010. 547 с.

Ссылки на книги, переведенные на русский язык, должны сопровождаться ссылками на оригинальные издания с указанием выходных данных.

Патент (авторы, название, номер, год):

[3] Лайнер Ю.А., Сурова Л.М., Гашков Г.И., Вольфсон Г.И. Способ получения активного гидроксида алюминия. Патент РФ № 2175951. 2000.

Материалы конференций (авторы, название тезиса, название конференции, место проведения, даты, номер и страницы тезиса):

[4] Ахметова Г.З., Магадилова С.У., Шестакова О.О. Об эффективном управлении затратами предприятия // Экономика: теория и практика: Материалы Международной научно-практической конференции. 3–8 ноября 2014. Саратов. ОЗ8. С. 41–42.

[5] Борзенко С.В., Замана Л.В., Букаты М.Б. // Гидрогеохимия осадочных бассейнов: Труды Российской научной конференции, Томск, 13–17 ноября 2007 г. Томск: Изд-во НТЛ, 2007. С. 235–239.

Диссертация:

[6] Ким Е.Г. Разработка комплексной методики подтверждения соответствия требований к безопасности систем автоматической посадки самолета нормам летной годности. Дис. ... канд. техн. наук. М, 2008. 195 с.

Интернет-ресурс:

[7] NIST Chemical Kinetics Database // https://kinetics.nist.gov/kinetics/citation.jsp (ссылка активна на $00.00.0000 - \partial ama$).

TITLE

© 2021 г. Р. Р. Petrov^{a#}, Academician of the RAS K. K. Kuznetsov^b

^a Affiliation

^b Affiliation

#E-mail: xxxx@gmail.com

Abstract –

Keywords:

ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

Рис. 1. ¹Н ЯМР-спектры соединений 1 и 2.

Схема 1. Схема синтеза соединения 3.

РИСУНКИ (если не вставлены в текст рукописи)

REFERENCES (для переводной версии статьи)

[1]

[2]

ОРГАНИЗАЦИЯ, В КОТОРОЙ БЫЛО ВЫПОЛНЕНО ИССЛЕДОВАНИЕ

1. Институт первого автора. ПОЛНОЕ название учреждения, без сокращений.

Адрес: полностью.

2. Институт второго автора. ПОЛНОЕ название учреждения, без сокращений.

Адрес: полностью.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

1. Петров Петр Петрович (автор для переписки) — ФИО первого автора

Petrov Petr Petrovich – ФИО латиницей

Место работы: название учреждения, адрес Ученая степень, должность Контактный телефон, *e-mail:*2. Кузнецов Кирилл Кириллович – ФИО второго автора
Киznetsov Kirill Kirillovich – ФИО латиницей Место работы: название учреждения, адрес Ученая степень, должность Контактный телефон, *e-mail:*