СОДЕРЖАНИЕ

Неорганический синтез и технология неорганических производств

Шестаков К. В., Лазарев С. И., Полянский К. К., Игнатов Н. Н.	
Восстановление железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа	547
Седов В. П., Борисенкова А. А., Фомин С. В., Суясова М. В., Орлова Д. Н., Фокин Н. С., Криворотов А. С.	
Переработка металлсодержащих гальванических шламов в смесевые водорастворимые металлоуглеродные	
структуры	553

Органический синтез и технология органических производств

<i>Терехов А. В., Мельчаков И. С., Занавескин Л. Н., Максимов А. Л.</i> Алкилирование фенола <i>трет</i> -бутанолом в реакторе со стекающей пленкой	562
Темердашев З. А., Костина А. С., Руденко А. В., Колычев И. А., Васильев А. М. Каталитическая активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей в условиях конверсии метанола в диметиловый эфир	570
Голубев О. В., Чжоу Х., Караханов Э. А. Реактивная адсорбционная десульфуризация дибензотиофена в присутствии мезопористых адсорбентов	580

Сорбционные и ионообменные процессы

Радушев А. В., Никитина В. А., Батуева Т. Д.	
Гидразиды α-разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагенты ионов редкоземельных металлов из сульфатных сред	590
Пьянова Л. Г., Корниенко Н. В., Седанова А. В., Лавренов А. В. Адсорбция ализаринового красного на техническом углероде	596
Шашкова И. Л., Китикова Н. В., Иванец А. И. Особенности поведения сорбентов на основе фосфатов кальция и магния в воде и растворах электролитов	603

Мембранные процессы

Бахтин Д. С., Малахов А. О., Полевая В. Г., Куликов Л. А., Грехов А. М., Баженов С. Д., Волков А. В.	
Поведение композиционных мембран на основе политриметилсилилпропина при непрерывном	
и периодическом измерении газопроницаемости	612

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Тарасов А. Е., Родин М. Д., Евдокимов П. П., Перепелицина Е. О., Романова Л. Б., Рахимова М. А., Лапшина М. А.</i> Абсорбционные свойства полиуретановых гидрогелей на основе неполных нитратов β-циклодекстрина	
и полиэтиленгликоля	621
Земцова А. В., Соколова Н. Б. Фотостабилизирующее действие пиразолоновых азокрасителей на ИК-поглотители в полимерных пленках	631
<i>Тертышная Ю. В., Подзорова М. В.</i> Разрушение полимерных смесей полилактид-полиэтилен в водной среде	638
Ерофеев Д. А., Машляковский Л. Н., Хомко Е. В., Литосов Г. Э.	
Полиуретановые покрытия с низкой поверхностной энергией на основе акрилового сополимера	
и полиизоцианата, модифицированные кремнийорганическим блок-сополимером	646

Композиционные материалы

Зубова Н. Г., Герасимова В. М., Левкина Н. Л., Устинова Т. П.	
Оценка свойств и структурных характеристик модифицированных органосиланами химических волокон	655
и полимерных композитов на их основе	033
Бекешев А. З., Мостовой А. С., Кадыкова Ю. А.	
Исследование влияния магнезита на физико-химические и механические свойства модифицированных	
эпоксидных композитов	666
Перевислов С. Н.	
Получение плотных композиционных материалов Al ₂ O ₃ -SiC _w	674

= НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ —

УДК 66.087.97

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ И МЕДИ ИЗ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© К. В. Шестаков¹, С. И. Лазарев¹, К. К. Полянский², Н. Н. Игнатов¹

 ¹ Тамбовский государственный технический университет, 392000, г. Тамбов, ул. Советская, д. 106
² Воронежский филиал Российского экономического университета им. Г. В. Плеханова, 394036, г. Воронеж, ул. Карла Маркса, д. 67А E-mail: kostyanshestakov@mail.ru

> Поступила в Редакцию 29 января 2020 г. После доработки 15 марта 2021 г. Принята к публикации 15 марта 2021 г.

Статья посвящена восстановлению железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа. Объектами исследования являлись ионообменные мембраны PC Acid 60 (PCCell GmbH) и CM(H) RALEX® (MEGA) и модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ и анионы SO₄²⁻ и NO₃⁻. Получены зависимости коэффициентов задержания катионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ от времени, определена степень очистки растворов от анионов SO₄²⁻ и NO₃⁻, рассчитаны потоки и числа переноса ионов. Установлено, что при разделении растворов, содержащих одну и все три соли целевых металлов, коэффициенты задержания по катионам Ni²⁺ и Cu²⁺ значительно различаются. Значения коэффициентов задержания катионов Fe³⁺, наоборот, отличаются не более чем на 2–3%. Выявлено, что при разделении многокомпонентного раствора, содержащего сразу три соли, наблюдается снижение значений коэффициентов задержания катионов Ni²⁺ и Cu²⁺ по сравнению с соответствующими односолевыми растворов с целью дальнейшего восстановлено, что применение электродиализа для разделения многокомпонентных растворов с целью дальнейшего восстановления металлов наиболее эффективно по катионам Fe³⁺ и Cu²⁺.

Ключевые слова: электродиализ; сточные воды; ионообменная мембрана; катионы; анионы; железо; никель; медь

DOI: 10.31857/S0044461821050017

Применение электродиализа охватывает множество отраслей промышленности, Однако исследований электродиализного разделения промышленных растворов и сточных вод в области производства печатных плат проведено недостаточно [1, 2]. В частности, интерес представляет электродиализное разделение растворов, содержащих соединения железа(III), никеля(II) и меди(II), которые широко применяются на различных этапах производства печатных плат [3–5]. Цель работы — исследование восстановления железа, никеля и меди из сточных вод производства печатных плат методом электродиализа. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

— определение и сравнение коэффициентов задержания катионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ в процессе электродиализного разделения модельных растворов, аналогичных по компонентному составу реальным сточным водам производства печатных плат.

Мембрана Тип мембраны		Число переноса	Толщина, мм	Инертное связующее	Армирующая ткань	Источник			
PC Acid 60	Анионообмен- ная	>0.95 (KCl 0.1/0.5 M)	0.1	Полиэтилен	Полиэстер	[6]			
CM(H) RALEX®	Катионообмен- ная	>0.95 (KCl 0.1/0.5 M)	0.35	Полиэтилен	Полиэстер	http://www.mpline. ru/oborudovanie/ membrany/oborudo- vanie/17/114/			

Таблица 1 Характеристики мембран

— определение и сравнение степени очистки исходных модельных растворов от анионов SO_4^{2-} и NO_3^{-} в процессе электродиализного разделения.

— расчет потоков и чисел переноса ионов при электродиализном разделении модельных растворов, аналогичных реальным сточным водам производства печатных плат.

Экспериментальная часть

Объектами исследования были ионообменные мембраны PC Acid 60 (PCCell GmbH), CM(H) RALEX® (MEGA) и модельные растворы, содержащие ионы тяжелых металлов Fe^{3+} , Ni²⁺ и Cu²⁺ и анионы SO₄²⁻ и NO₃⁻. Мембраны PC Acid 60 и CM(H) RALEX® (табл .1) являются гетерогенными и предназначены для использования в электродиализных установках и электролизерах.

Для исследования процесса разделения и определения коэффициентов задержания катионов Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ было выбрано несколько модельных растворов. Данные растворы аналогичны по компонентному составу реальным сточным водам и промышленным растворам производства печатных плат. Раствор «Железо» — водный раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (ч., ООО «Полихром») концентрацией 1·10⁻⁵ моль·л⁻¹, «Никель» — водный раствор Ni(NO₃)₂·6H₂O (ч., ООО «Полихром») концентрацией 2·10⁻³ моль·л⁻¹, «Медь» — водный раствор CuSO₄·5H₂O (ч., ИП Кузмичева) концентрацией 1.10-2 моль.л-1. Раствор «Ж + Н + М» — многокомпонентный водный раствор Fe(NO₃)₃·9H₂O (1·10⁻⁵ моль·л⁻¹), Ni(NO₃)₂·6H₂O (2·10⁻³ моль·л⁻¹) и CuSO₄·5H₂O (1·10⁻² моль·л⁻¹). В каждый модельный раствор добавляли этилендиаминтетраацетат натрия (Na₂ЭДТА, ч., ООО «Компонент-Реактив») в мольном соотношении металл: Na₂ЭДТА = 1:1.2 и 2–3 капли 40%-ного водного раствора HNO₃ (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»). Это позволило предотвратить возможное выпадение солей металлов в осадок и механическое повреждение мембран. Для поддержания стабильных значений плотности тока в камере разделения более долгий промежуток времени в растворы добавляли NaNO₃ (ч., AO «ОХК «УРАЛХИМ») до концентрации $3 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot n^{-1}$.

Экспериментальные исследования проводили на лабораторной электродиализной установке (рис. 1), состоящей из электромембранной ячейки и четырех подключенных к ней независимых линий циркуляции растворов (по одной для дилюата и омывания электродов и две для концентрата). Электромембранную ячейку собирали из уложенных в определенном по-



Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

 электромембранная ячейка, 2 — емкость рабочего раствора (с охлаждающим кожухом), 3 — насос с производительностью 500 л·ч⁻¹, 4 — фильтр с пористостью 5 мкм, 5 — манометр, 6 — измеритель потока, 7 — контрольный клапан, 8 — краны для мытья и выпускных операций. рядке анионо- и катионообменных мембран с активной площадью 100 см², полимерных прокладок, двух плит корпуса с каналами ввода и вывода растворов, двух электродов, входных и выходных штуцеров.

Модельные растворы заливали в емкость дилюата. В емкость раствора, омывающего электроды, заливали водный раствор Na_2SO_4 (ч.д.а., безводный, ООО «Компонент-Реактив») концентрацией 0.5 моль $\cdot n^{-1}$. В две емкости концентрата перед началом эксперимента была залита деионизированная вода, полученная после предварительной обработки водопроводной воды. Обработка проводилась последовательно в два этапа на лабораторной обратноосмотической установке по методике, описанной в работе [7], и деионизаторе «Водолей» («НПП Химэлектроника»). Объем растворов в каждой из четырех емкостей составлял 5 л.

Напряжение к электромембранной ячейке подавали с помощью источника питания Genesys (TDK-Lambda). Рабочие параметры эксперимента: напряжение 0–30 В, сила тока 0–5 А, плотность тока 0–500 А·м⁻². Содержание ионов в образцах растворов в рабочих емкостях контролировали каждые 15 мин хроматографическим [на ионном хроматографе ICS-1100 (Dionex Corp.)] и атомно-адсорбционным методами [на атомно-абсорбционном спектрометре SpectrAA-55 (Varian)].

Коэффициент задержания мембран рассчитывали по уравнению

$$R = 1 - \left(\frac{c_{\rm f}}{c_{\rm in}}\right) \cdot 100\%,\tag{1}$$

где c_{in} и c_f — исходная и конечная концентрации вещества в дилюате соответственно (моль м⁻³).

Расчет плотности потока J_j каждого *j*-того типа ионов проводили по формуле^{*}

$$J_j = \frac{M}{S\tau},\tag{2}$$

где M — число перенесенных через мембрану молей *j*-того типа ионов, S — площадь активной поверхности ионообменной мембраны (м²), τ — время процесса (с).

Числа переноса t_j каждого *j*-того типа ионов при разделении растворов «Желез», «Никель» и «Медь» определяли по уравнению^{**}

$$t_j = \frac{z_j \mathbf{F} J_j}{i},\tag{3}$$

где z_j — заряд иона *j*-того типа, F — постоянная Фарадея (Кл·моль⁻¹), *i* — плотность тока (А·м⁻²).

Расчет чисел переноса t_j каждого *j*-того типа ионов при разделении многокомпонентного раствора «Ж + H + М» проводили по выражению^{***}

$$t_j = \frac{z_j F J_j}{i} / \sum \frac{z_j F J_j}{i}.$$
 (4)

Обсуждение результатов

Кривые зависимостей коэффициента задержания R от времени по катиону Fe³⁺ (рис. 2) при разделении растворов «Железо» и «Ж + H + М» (кривые 1 и 2 соответственно) идентичны по форме. Оба процесса разделения в первые 1800 с эксплуатации установки характеризовались незначительным уменьшением значений коэффициента задержания в пределах 5%, затем значения резко снижаются до итоговых 66.67 и 69% соответственно. Следует отметить, что значения коэффициента задержания при разделении многокомпонентного раствора «Ж + H + M» на 2-3% выше значений, полученных при разделении раствора «Железо», на протяжении всего времени эксперимента.

Характер снижения коэффициента задержания по катиону Ni²⁺ (рис. 2) при разделении растворов «Никель» и « \mathcal{K} + H + М» (кривые 3 и 4 соответственно) различен. На начальном периоде процесса разделения раствора «Ж + H + М» (первые 1500 с) снижения значений коэффициента задержания практически не наблюдалось, затем (в течение следующих 1200 с эксплуатации лабораторной установки) произошло резкое снижение этих значений до 37%. При разделении раствора «Никель» снижение коэффициента задержания по катиону Ni²⁺ наблюдалось с самого начала процесса разделения, его итоговое значение составило 78%. Эти результаты свидетельствуют о значительном снижении эффективности задерживания катионов Ni²⁺ при разделении многокомпонентного раствора.

Установлено, что задержание катионов Cu²⁺ при электродиализном разделении многокомпонентного раствора «Ж + H + М» менее эффективно по сравнению с разделением раствора «Медь». Так, коэффициент задержания от времени по катиону Cu²⁺ (рис. 2) при разделении раствора «Медь» (кривая 5) характеризуется высокими значениями (>95%) на всем протяжении процесса разделения. Разделение

^{*} Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 71.

^{**} Заболоцкий В. И., Никоненко В. В. Перенос ионов в мембранах. М.: Наука, 1996. С. 208.

^{***} Феттер К. Электрохимическая кинетика / Пер. с нем. под ред. Я. М. Колотыркина. М.: Химия, 1967. С. 70.



Рис. 2. Зависимость коэффициента задержания от времени по катионам Fe³⁺, Ni²⁺ и Cu²⁺ в емкости дилюата при разделении растворов.

«Железо», 2 — «Ж + Н + М» (по катиону Fe³⁺),
«Никель», 4 — «Ж + Н + М» (по катиону Ni²⁺), 5 — «Медь», 6 — «Ж + Н + М» (по катиону Cu²⁺).

раствора «Ж + H + М» характеризуется более интенсивным снижением значений коэффициента задержания по катиону Cu²⁺ (рис. 2, кривая 6). За время эксплуатации установки в течение 2700 с в емкости дилюата осталось около 84% от исходного количества катионов Cu²⁺.

Выявлено снижение значений коэффициента задержания катионов Ni²⁺ и Cu²⁺ при разделении раствора «Ж + H + М» по сравнению с разделением растворов «Никель» и «Медь». Вероятно, это связано с тем, что в результате конкуренции катионов нескольких металлов часть из них не образуют с анионами H_2Y^{2-} комплексные ионы и удаляются из емкости дилюата через катионообменную мембрану. Исключением являются катионы Fe³⁺, которые лучше задерживаются при разделении раствора «Ж + H + М».

Выявлено, что при разделении раствора «Железо» (рис. 3) степень его очистки от анионов NO_3^- высокая. Итоговая концентрация NO_3^- в емкости дилюата составила около 8% от исходного количества. Очистка от анионов NO_3^- при разделении раствора «Никель» менее эффективна по сравнению с раствором «Железо». Около 42% от их начального количества осталось в емкости дилюата. При разделении раствора «Медь» установлена относительно высокая степень очистки от анионов SO_4^{2-} — их концентрация в емкости дилюата после проведения эксперимента составляла немногим более 27%.

После эксплуатации лабораторной установки в течение 2700 с количество анионов SO₄^{2–} и NO₃[–] в



Рис. 3. Количество ионов, оставшихся в емкости дилюата после разделения растворов «Железо» (1, 2), «Никель» (3, 4) и «Медь» (5, 6).

$$1 - \text{Fe}^{3+}; 2, 4 - \text{NO}_{3^-}; 3 - \text{Ni}^{2+}; 5 - \text{Cu}^{2+}; 6 - \text{SO}_4^{2-}.$$

емкости дилюата составило 17 и 28% от начального количества соответственно (рис. 4), что позволило сделать вывод о достаточно хорошей степени очистки многокомпонентного раствора от анионов SO_4^{2-} и NO_3^- и целесообразности применения электродиализа.

Рассчитанные значения плотностей потока при разделении растворов «Железо», «Никель», «Медь» и «Ж + H + М» (табл. 2, 3) позволили установить, что разделение многокомпонентного раствора «Ж + H + М» характеризуется значительным увеличением значений плотности потока катионов всех целевых металлов через катионообменную мембрану по сравнению с разделением соответствующих растворов «Железо», «Никель» и «Медь». Значения чисел переноса ионов (табл. 2, 3) при разделении многокомпонентного раствора «Ж + H + М», наоборот, стали меньше.



$$1 - \text{Fe}^{3+}, 2 - \text{Ni}^{2+}, 3 - \text{Cu}^{2+}, 4 - \text{SO}_4^{2-}, 5 - \text{NO}_3^{-}.$$

Таблица 2

Электрокинетические характеристики процесса разделения растворов «Железо», «Никель», «Медь»

	Раствор							
Параметр	«Железо» Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O, 1·10 ⁻⁵ моль·л ⁻¹		«Никель» Ni 2·10 ⁻³ м	(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O, иоль · л ⁻¹	«Медь» CuSO ₄ ·5H ₂ O, 1·10 ⁻² моль·л ⁻¹			
	Fe ³⁺	NO ₃ -	Ni ²⁺	NO ₃ -	Cu ²⁺	SO4 ²⁻		
Плотность потока ионов J_j , моль м ⁻² ·c ⁻¹	8.223.10-8	3.407.10-7	$2.228 \cdot 10^{-5}$	$2.148 \cdot 10^{-5}$	2.704 ·10 ⁻⁵	3.388.10-4		
Число переноса ионов t _j	0.42	0.58	0.675	0.325	0.138	0.862		

Таблица 3

Электрокинетические характеристики процесса разделения многокомпонентного раствора «Ж + H + М» (концентрация солей в растворе равна их концентрации в растворах «Железо», «Никель», «Медь»)

Параметр	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	NO ₃ -	SO4 ²⁻
Плотность потока ионов J_j , моль·м ^{-2} ·с ^{-1}	8.49.10-6	9.605·10 ⁻⁵	6.21.10-5	2.376.10-3	3.23.10-4
Число переноса ионов t _j	0.008	0.057	0.037	0.706	0.192

Выводы

При разделении растворов, содержащих одну и все три соли целевых металлов, значения коэффициентов задержания по катионам Ni²⁺ и Cu²⁺ различаются. Исключением являются коэффициенты задержания катионов Fe³⁺, кривые зависимостей их значений от времени, полученные в обоих типах растворов, схожи по форме. Их значения различаются не более чем на 2-3%. В процессе разделения многокомпонентного раствора «Ж + H + М» на разных этапах наблюдается снижение коэффициентов задержания катионов Ni²⁺ и Cu²⁺ по сравнению с односолевыми растворами. Вероятно, это связано с тем, что в результате конкуренции катионов нескольких металлов часть из них не образуют с анионами H₂Y²⁻ комплексные ионы и удаляются из емкости дилюата через катионообменную мембрану.

Применение электродиализа при разделении многокомпонентных растворов и сточных вод производства печатных плат наиболее эффективно по катионам Fe³⁺ и Cu²⁺. В данном случае достигаются высокие показатели коэффициентов задержания целевых катионов металлов в совокупности с достаточно эффективной параллельной очисткой растворов от анионов SO_4^{2-} и NO_3^{-} . Это позволяет использовать электродиализ для предварительной или более глубокой очистки многокомпонентных растворов и сточных вод при производстве печатных плат с целью дальнейшего восстановления целевых металлов.

Благодарности

Выражаем отдельную благодарность профессору Антонио Комите и сотрудникам лаборатории 326 департамента «Химия и индустриальная химия» Университета г. Генуи за консультацию и помощь в выборе оптимальных рабочих параметров эксперимента, использованных при выполнении данной работы.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Шестаков Константин Валерьевич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3429-1139

- Лазарев Сергей Иванович, д.т.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0746-5161

Полянский Константин Константинович, д.т.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9959-6438 Игнатов Николай Николаевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2673-6863

Список литературы

[1] Шестаков К. В., Лазарев С. И., Хорохорина И. В., Лазарев Д. С. Возможности применения мембранных методов в процессе очистки промышленных сточных вод производства печатных плат // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. 2016. Т. 21. № 1. С. 290–296.

https://doi.org/10.20310/1810-0198-2016-21-1-290-296

- [2] Шестаков К. В., Лазарев С. И., Полянский К. К. Исследование кинетических и структурных характеристик мембран в процессе электродиализной очистки медьсодержащих растворов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2019. Т. 62. № 7. С. 65–71. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20196207.5827
- [3] *Медведев А*. Печатные платы. Процессы травления рисунка // Технологии в электрон. пром-сти. 2013. № 8. С. 28–32.
- [4] *Медведев А*. Печатные платы. Гальваническое осаждение функциональных покрытий // Технологии в электрон. пром-сти. 2013. № 6. С. 11–14.

- [5] *Капица М*. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат // Технологии в электрон. пром-сти. 2006. № 2. С. 20–24.
- [6] Erkmen J., Yapici S., Arzutug M., Aydın Ö., Ata O. N., Öner M. Hydrofluoric acid and sodium hydroxide production by bipolar membrane electrodialysis // Desalin. Water Treat. 2015. V. 57. P. 1–7. https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1107753.
- [7] Ковалева О. А., Лазарев С. И. Исследование процесса обратноосмотического разделения технологических растворов производств кукурузного крахмала // Техника и технология пищ. пр-в. 2016. № 4 (43). С. 110–115.

https://doi.org/10.21179/2074-9414-2016-4-110-115

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

УДК 661.66

ПЕРЕРАБОТКА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ В СМЕСЕВЫЕ ВОДОРАСТВОРИМЫЕ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ

© В. П. Седов¹, А. А. Борисенкова^{1,2}*, С. В. Фомин¹, М. В. Суясова^{1,3}, Д. Н. Орлова¹, Н. С. Фокин¹, А. С. Криворотов¹

 ¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», 188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, мкр. Орлова Роща, д. 1
² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
³ Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149

* E-mail: borisenkova aa@pnpi.nrcki.ru

Поступила в Редакцию 8 декабря 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 16 марта 2021 г.

Предложена технологическая схема, позволяющая получать из отходов гальванических производств с высоким выходом смесевые водорастворимые металлоуглеродные наноструктуры. Установлено, что из гальванических шламов (содержащих в основном железо или медь) могут быть получены металлфталоцианины, пиролизаты фталоцианинов, смесевые эндометаллофуллерены и их гидроксилированные производные, в состав которых входят все металлы исходного гальванического шлама.

Ключевые слова: гальваношлам; металлфталоцианин; пиролизат металлфталоцианина; эндометаллофуллерен; фуллеренол

DOI: 10.31857/S0044461821050029

В производственном цикле большинства машиностроительных, приборостроительных и других предприятий применяются гальванические процессы, в результате которых образуется большой объем жидких токсичных отходов (сточных вод, отработанных электролитов и различных концентратов). При переработке таких растворов образуются токсичные твердые отходы — гальванические шламы — пастообразная масса, характеризующаяся сложностью и нестабильностью состава, плотностью 1.16–1.24 г·см⁻³, влажностью от 60 до 85%, pH 3.2–7.9. В состав гальванических шламов наряду с малотоксичными соединениями железа и кальция входят соединения тяжелых металлов (хрома, меди, свинца, кадмия, никеля, марганца) [1].

Из промышленных отходов электролитического получения щелочных металлов (Li, Na, Rb) могут быть получены различные углеродные наноструктуры фуллероидного типа — смеси одно- и многостенных нанотрубок, нанобаррелей, нанолуковиц, наноконусов [2]. Данный способ переработки включает стадии размола и рассеивания с выделением порошка с размером зерен 80-100 мкм, обработку в смеси NaClO₃ и HNO₃ при температуре 110°С, водную отмывку углеродных фаз и окисление кислородом воздуха при температурах 550-600°С в течение 24-36 ч. В ходе такой переработки получают углеродный наноматериал, содержащий в зависимости от глубины травления от 20 до 90 мас% много- и однослойных нанотрубок. Известен также способ получения металлфталоцианинов из влажных шламов, при котором металлфталоцианин получают путем сплавления смеси фталевого ангидрида, мочевины, молибдата аммония и соли переходных металлов из отходов гальванических производств [3].

Однако разработанные технологии требуют применения многостадийных процессов с использованием большого числа разнообразных, в том числе токсичных реагентов (химические методы) [4] либо большого расхода энергии (электрохимические методы) [5], предназначены для переработки шлама постоянного состава конкретного производства и не могут быть применены при резких колебаниях химического состава шлама. Кроме того, реализация таких процессов не всегда рентабельна вследствие относительно невысокого количества шламов на отдельных предприятиях [4].

Цель работы — оценка возможности получения водорастворимых металлоуглеродных структур из влажных гальванических шламов по предлагаемой схеме.

Экспериментальная часть

Используемые реактивы: фталодинитрил (Acros Organics, 98%), *о*-ксилол (ос.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), CCl₄ (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), N,N-диметилформамид (ос.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), гидразин-гидрат (массовая доля гидразина 63.4%, каталог АО «ЛенРеактив», арт. 040115), ацетон (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), перекись водорода (х.ч., АО «ЛенРеактив»), изопропиловый спирт (х.ч., ЗАО «ЭКОС-1»), гептан (эталонный, ЗАО «ЭКОС-1»), азот газообразный (ос.ч., ООО «КСТ-Альянс») гелий газообразный (сжатый, марка А, ООО «КСТ-Альянс»), высокочистый графит (марка ISEM-1, ООО «Формула графита»).

Используемые в данном исследовании металлсодержащие гальванические шламы по составу металлов можно подразделить на железосодержащие (содержащие в основном железо, гальванический шлам № 1) и медьсодержащие (содержащие в основном медь, гальванический шлам № 2) (табл. 1).

Пример синтеза металлфталоиианина. 56.8 г гальванического шлама влажностью 80-85% сплавляли с 40 г фталодинитрила при температуре 230-250°С при перемешивании в течение 1.5-3 ч (до затвердевания плава) в металлическом стакане. Синтез металлфталоцианина проводится в расплаве избытка фталодинитрила, который одновременно является реакционной средой. После остывания полученный продукт (~55.6 г) выгружали из реакционного стакана и подвергали вакуумной термообработке в течение 1.5-2 ч при температуре 300-350°С в кварцевой ампуле для удаления непрореагировавшего фталодинитрила, который собирали и использовали при повторном синтезе металлфталоцианина. После проведения термообработки вес полученного продукта составил ~29.6 г. На данной стадии выход металлфталоцианинового пигмента составил ~50% от веса влажного шлама данного состава (из 1 г гальванического шлама в пересчете на сухое вещество получается ~3.5 г целевого продукта).

С целью получения металлоуглеродного материала, пригодного для синтеза металлсодержащих фуллеренов, был проведен пиролиз металлфталоцианинов. Установлено, что при пиролизе фталоцианинов в вакууме при температурах больше 600°С образуется пиролизат с брутто-формулой MeC_{32} [6, 7], металлсодержащая фракция которого (в случае железофталоцианина) состоит из нескольких железосодержащих фаз: α -Fe, γ -Fe, карбида железа [6], а углеродная фракция включает углеродные нано-



Схема переработки металлсодержащих гальванических шламов в металлоуглеродные структуры

№ электрода	Описание
1	Стандартный композитный электрод на основе трубки из высокочистого графита (наружный диаметр 10 мм; внутренний диаметр 6 мм). Заполнен пиролизатом фталоцианина железа. Содержание металла в электроде ~5 мас%
2	Трубка из низкосортного графита (наружный диаметр 15 мм; внутренний диаметр 8 мм)
3–5	Электрод № 2, заполненный железосодержащим пиролизатом. Содержание металла в электроде 2 мас%
6	Электрод № 2, заполненный железосодержащим пиролизатом, приготовленным с использованием гидрок- сида железа(III). Содержание металла в электроде 2 мас%
7	Электрод № 2, заполненный пиролизатом, приготовленным из железосодержащего гальванического шлама (№ 1). Содержание металла в электроде 2 мас%
8	Электрод № 2, заполненный пиролизатом, приготовленным из медьсодержащего гальванического шлама (№ 2). Содержание металла в электроде 2 мас%

Таблица 1 Характеристики металлсодержащих композитных электродов

трубки, частично содержащие во внутренней полости карбиды металлов, а также углеродные нанополиздры и рентгеноаморфный неграфитизированный углерод [7]. Следовательно, пиролизат является источником металла и одновременно источником углерода для образования металлсодержащих фуллеренов [8].

Использование металлфталоцианинов для изготовления композитного электрода, как показали предварительные эксперименты, невозможно вследствие того, что при электродуговом испарении происходит процесс пиролиза металлфталоцианина $C_{32}H_{16}N_8Me(Fe) \rightarrow MeC_{32} + 8H_2 + 4N_2$, сопровождающийся залповым газовыделением [9], приводящим к разрушению электрода.

Пример проведения процедуры пиролиза. Металлфталоцианиновый порошок запрессовывали в таблетки для предотвращения пылеуноса из-за газовыделения при деструкции молекулы металлфталоцианина. Кварцевую ампулу с таблетками, находящуюся под протоком гелия, помещали в трубчатую печь и при нагреве до 800°С наблюдали залповое газовыделение. Длительность нагрева составляла 1.5-2 ч для обеспечения полноты пиролиза и завершения деструкции металлфталоцианина. После охлаждения продукт извлекали из ампулы. Из 29.6 г синтезированного металлфталоцианина после пиролиза получали 19.5 г пиролизата с суммарным содержанием металлов 12.6 мас%. Для сравнения был проведен пиролиз фталоцианина железа, синтезированного по стандартной методике из кислородсодержащего соединения железа(III) [3].

Для оценки возможности синтеза смесевых металлоуглеродных структур были приготовлены композитные электроды различного состава, в том числе композитный электрод, заполненный пиролизатом фталоцианина железа, синтезированного из кислородсодержащей соли железа(III) (электрод № 1). Матрица электрода — графитовая трубка с наружным диаметром 10 мм и внутренним диаметром 6 мм, изготовленная из высокочистого графита.

В качестве матрицы композитных электродов (электроды № 7, 8), приготовленных с использованием пиролизатов металлфталоцианинов, полученных из гальванических шламов № 1 и 2 (состав указан в табл. 2), использовали трубки на основе низкосортного графита с наружным диаметром 10-15 мм и внутренним каналом диаметром 6-8 мм. В канал набивали тонкоизмельченный (фракция менее 200 мкм) пиролизат металлфталоцианина (из расчета содержания металлов ~2 мас%). Затем электрод подвергали отжигу в вакууме при температуре 1000°С в течение 3 ч для удаления следов влаги, органических примесей и абсорбированных газов, так как эти примеси резко снижают выход фуллеренов и эндометаллофуллеренов при электродуговом синтезе. После термообработки электрод взвешивали и по массе запрессованного пиролизата определяли содержание ключевого металла (например, железа) в композитном электроде.

В работе [10] установлено, что в случае введения железа в композитный электрод образуется сажа с повышенным содержанием фуллеренов. Следовательно, железо оказывает каталитическое воздействие на процесс образования фуллеренов при электродуговом испарении композитного электрода. Для проверки этого факта в данной работе для изготовления композитного электрода был использован стержень из низкосортного графита диаметром 15 мм, после

_	Содержание металлов в гальваношламах и металлфталоцианинах							
Мата ии	Массовая доля металла, %							
IVICIAJIJI	шлам № 1	металлфталоцианин из шлама № 1	шлам № 2	металлфталоцианин из шлама № 2				
Cr	1.5	1.5						
Fe	62.8	60.9	6	5.4				
Ni	1.3	1.6	1.2	1.0				
Cu	10.6	11.8	72.8	74.4				
Zn	23.8	24.2	20	19.2				

Таблица 2 Содержание металлов в гальваношламах и металлфталоцианинах

электродугового испарения которого образования фуллеренов практически не наблюдалось (электрод № 2). Электроды № 3–5 — композитные электроды на основе стержня из низкосортного графита с высверленным продольно осевым отверстием диаметром 8 мм, в которое был запрессован пиролизат железа, полученный из фталоцианина железа, синтезированного по стандартной методике из кислородсодержащей соли железа(III) [3].

Фуллеренсодержащую сажу получали электродуговым испарением композитных графитовых электродов. Предварительно было установлено, что зависимость выхода фуллеренов от давления газа носит сложный характер с двумя максимумами, поэтому для испарения было выбрано оптимальное давление гелия — 380 мм рт. ст. при токе электрической дуги 150-200 А, который обеспечивает приемлемое содержание фуллеренов и металлофуллеренов в фуллеренсодержащей саже и высокую производительность генератора по саже. Собранную после испарения сажу просеивали через сито и взвешивали. Определяли выход сажи по отношению к весу композитного электрода. По отношению веса депозитного остатка и фуллеренсодержащей сажи к длительности электродугового испарения оценивали среднюю скорость эрозии электрода. Методом термического анализа определяли среднее содержание металлов в полученной электродуговой саже и катодном депозите. Далее фуллеренсодержащую сажу несколько раз экстрагировали о-ксилолом (40 мл на 1 г сажи) для наиболее полного извлечения пустотелых фуллеренов.

Содержание фуллеренов в полученной электродуговой саже определяли по формуле

$$\frac{c_{\rm p}\cdot 40}{1000\cdot 0.836}$$
 ·100%,

где c_p — концентрация фуллеренов в анализируемом растворе (в растворе *о*-ксилольного фильтрата) (мг·мл⁻¹); 40 — объем анализируемого раствора (мл); 1000 — вес электродуговой сажи, отобранной для анализа (мг); 0.836 — доля фуллеренов, извлекаемых из сажи после одной экстракции *о*-ксилолом.

Для определения концентрации фуллеренов 0.2 мл раствора фуллеренов в *о*-ксилоле переносили в мерную колбу емкостью 50 мл, доводили объем раствора до метки четыреххлористым углеродом и перемешивали. Раствор сравнения готовили из 0.2 мл *о*-ксилола, разбавленного до 50 мл чистым четыреххлористым углеродом. Оптическую плотность растворов фуллеренов С₆₀ и С₇₀ в максимумах поглощения $\lambda = 331$ нм и $\lambda = 471$ нм, характерных для растворов фуллеренов в четыреххлористом углероде, определяли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ (ООО «ЭКРОСХИМ») по методике [11].

Состав экстракта пустотелых фуллеренов определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) (хроматограф LC-20 Prominence, Shimadzu) с использованием хроматографической колонки COSMOSIL Buckyprep 4.6 × 250 мм (Nacalai Tesque, INC) (неподвижная фаза — пиренилпропилсиликагель). Остаток сажи после экстрагирования о-ксилолом промывали ацетоном и сушили в вакууме для удаления остатков растворителя. После этого извлекали металлсодержащие фуллерены экстрагированием сажи N,N-диметилформамидом (40 мл на 1 г сажи) с добавлением небольшого количества (0.1-0.2 об%) гидразин-гидрата для увеличения выхода экстрагируемого материала [12]. Экстракцию проводили при комнатной температуре в течение 1 ч. Полученный экстракт отделяли от сажи центрифугированием. Жидкую фазу, представляющую собой раствор темно-коричневого цвета, дополнительно фильтровали через бумажный фильтр «желтая лента». Отфильтрованный раствор упаривали досуха на роторном испарителе, твердый кристаллический остаток высушивали и промывали горячей водой для удаления остатков N,N-диметилформамида.

Определяли выход диметилформамидного экстракта по отношению к весу сажи.

По результатам электродугового испарения композитных электродов вычисляли интегральный показатель Пме, характеризующий продуктивность электродугового испарения (табл. 3):

 $\Pi_{Me} = (Bыход сажи, \%) \times (Bыход экстракта, \%) \times$ × (Содержание металла в экстракте, %).

В соответствии с процедурой, описанной в работе [12], был проведен синтез водорастворимой смеси металлсодержащих фуллеренов, выделенной из сажи, полученной при испарении композитного электрода № 8 (табл. 3). 0.8 г экстракта металлофуллеренов перемешивали с 50 мл разбавленного пероксида водорода при температуре 40-45°С в течение ~3 ч. За это время суспензия черного цвета практически полностью переходила в раствор темно-коричневого цвета. Раствор отделяли центрифугированием от непрореагировавшего экстракта, жидкую фазу смешивали с 10-кратным избытком осадительной смеси (изопропиловый спирт:гептан = 70:30). Образовавшуюся взвесь фуллеренолов разделяли центрифугированием, осадок промывали 2 раза чистой осадительной смесью для удаления избытка H₂O₂ и сушили при температуре 60°С в течение 3 ч в вакууме. Получено 0.56 г гидроксилированных производных металлофуллеренов (70% от исходного) с растворимостью ~54.0 мг·мл⁻¹. Содержание металлов в водорастворимом продукте составило ~3.9 мас%.

Масса негидроксилированного остатка составила 0.093 г. Суммарное содержание металлов в нем — 22.9 мас%. Остаток обладает магнитной восприимчивостью, что свидетельствует о наличии в нем магнитных компонентов. Такой остаток также можно повторно использовать для подготовки металлсодержащих композитных электродов. УФ- и ИК-спектры гидроксилированных производных были получены с помощью УФ-спектрометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр») и ИК-Фурье-спектрометра ФСМ-1201 (ООО «Мониторинг») в интервале 4000–400 см⁻¹ с применением приставки многократного нарушенного полного внутреннего отражения горизонтального типа МНПВО36.

Содержание металлов в гальванических шламах, металлфталоцианинах, пиролизатах металлфталоцианинов, электродуговой саже, экстрактах металлофуллеренов и их водорастворимых производных определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа по линиям К-серии с помощью портативного сканирующего спектрометра с ручным управлением по рентгенооптической схеме Иоганссона СПАРК-1 (ЛНПО «Буревестник»). Для исследования готовили таблетки: на подложку, состоящую из 500 мг спрессованного полипропилена, напрессовывали смесь 150 мг исследуемого вещества и 250 мг тефлона.

параметры электродугового испарения и характе Эл	лектродо	DB		родуки	b nenap	спил ко	MIIOSPIT	IIDIA			
Показатель		№ электрода									
		2	3	4	5	6	7	8			
Ток дуги , А	180	150	150	180	200	180	180	180			
Скорость эрозии электрода, г.мин-1	0.30	0.14	0.07	0.11	0.14	0.14	0.22	0.19			
Выход сажи, мас%	66.0	32.0	52.0	48.0	57.0	45.1	38.1	38.0			
Содержание фуллеренов в саже, мас%	13.5	0.2	9.0	7.8	4.8	9.7	7.2	7.0			
Содержание металла,* мас%:	11.3	_	3.2	3.6	2.8	5.9	11.5	16.1			
сажа депозит	0.9	_	0.3	0.2	0.5	0.5	0.3	0.3			
Выход металлофуллеренового экстракта, мас%	37.8		31	23	30	27.0	16.5	19.7			
Содержание металла* в металлофуллереновом экс- тракте, мас%			1.2	1.7	1.8	3.8	5.7	4.8			
Продуктивный показатель П _{Ме}	19460		1934	1877	3078	4630	3580	3590			

Таблина 3

* Электроды № 1, 3–6 — содержание Fe; электрод № 7 — суммарное содержание Cr, Fe, Ni, Cu, Zn; электрод № 8 суммарное содержание Fe, Ni, Cu, Zn.

Обсуждение результатов

По данным рентгенофлуоресцентного анализа, состав металлфталоцианинового продукта по металлу по сравнению с гальваническим шламом практически не изменяется (табл. 2). Это свидетельствует о том, что при синтезе все металлы, входящие в состав гальванического шлама, образуют металлфталоцианиновые комплексы. Полученные соединения обладают высокой термической стабильностью и возгоняются без разложения в вакууме при нагревании до температуры 500°С.

Выход пиролизата (табл. 4) меньше стехиометрического вследствие пиролиза металлфталоцианина, сопровождающегося помимо образования газовой фазы уносом частиц фталоцианина вследствие залпового газовыделения, а также за счет образования неизвлекаемого налета продуктов разложения фталоцианина на стенках ампулы.

Чем выше показатель П_{Ме}, тем выше продуктивность процесса по целевому компоненту — металлсодержащим фуллеренам (табл. 3). При испарении электрода № 1 отмечается очень высокая продуктивность по железосодержащим фуллеренам, а также повышенный выход фуллеренов по сравнению с безметалльным электродом (~9–10 мас%).

Результаты, полученные при испарении электродов № 3–5, показали, что с увеличением тока дуги скорость испарения электродов возрастает, выход сажи слабо меняется, содержание фуллеренов в ней падает, выход металлсодержащего экстракта сравнительно высок, но ниже, чем у электрода № 1. Продуктивный показатель существенно ниже, чем для стандартного электрода № 1. Тем не менее следует отметить резкое повышение содержания фуллеренов в саже по сравнению с безметалльным электродом.

Для композитных электродов (электрод № 6), содержащих пиролизат фталоцианина железа, синтезированного из влажного чистого гидроксида железа(III), отмечается более высокая продуктивность по металлсодержащим фуллеренам и более высокое содержание фуллеренов в саже по сравнению с электродами № 3–5. Представленные данные показывают, что при использовании железосодержащих гальваношламов при электродуговом испарении происходит образование металлсодержащей фуллереновой фракции.

Исходя из полученных значений продуктивного показателя для композитных электродов с гальваническими шламами (электроды № 7, 8) можно предположить, что все металлы, входящие в состав гальванических шламов (такие, как медь, цинк, никель), также способствуют образованию фуллеренов. Результаты показывают, что оба вида исследованных гальваношламов могут быть использованы в качестве металлсодержащего сырья для последующего синтеза металлоуглеродных наноструктур.

Необходимо обратить внимание на то, что почти во всех случаях содержание металла в фуллеренсодержащей саже во много раз больше, чем в депозитной фракции, и существенно больше, чем в исходном электроде (табл. 3). Это означает, что пиролизат металлфталоцианинов, который входит в состав композитного электрода, практически полностью испаряется вместе с матричным графитом, участвуя в образовании фуллеренов при конденсации паров графита. Фуллеренсодержащую сажу, оставшуюся после проведения экстракций, можно повторно использовать в качестве металлоуглеродного сырья при изготовлении композитных электродов, что позволит заметно снизить затратную составляющую технологического процесса.

Состав экстрактов пустотелых фуллеренов, полученных при испарении композитных металлсодержащих электродов, несущественно отличается друг от друга (табл. 5). По-видимому, элементный состав гальванических шламов, входящих в электрод, незначительно влияет на состав пустотелых фуллеренов.

Исходное соединение для синтеза	Выход пи	иролизата, мас%	Содержание металла в пиролизате, мас%			
металлфталоцианинов	фактический	стехиометрический	фактическое	стехиометрическое		
Fe(OH) ₃	68.3		12.7	12.6		
Железосодержащий гальванический шлам № 1	65.9	77.4	12.6	12.6		
Медьсодержащий гальванический шлам № 2	71.3	77.8	14.3	14.2		

Таблица 4 Результаты пиролиза металлфталоцианинов

Состав экстракта фуллеренов, полученного экстрагированием о-ксилолом											
No	Усрелненное солержание										
электрода	ектрода С ₆₀ С ₆₀ О С ₇₀		C ₁₂₀ O	высшие фуллерены	фуллеренов в саже, мас%						
2	73.0	1.59	18.0	0.29	5.67	0.2					
1	79.73	1.12	14.29	0.35	4.07	9.0					
7	79.87	1.24	14.67	0.19	3.68	5.6					
8	79.13	1.09	14.85	0.17	4.58	7.0					

Таблица 5 Состав экстракта фуллеренов, полученного экстрагированием *о*-ксилолом



Водорастворимые производные металлофуллеренов, полученные при переработке медьсодержащего гальваношлама № 2, (табл. 6).

а — спектр поглощения в УФ- и видимой области (*c* = 0.01 мг·мл⁻¹), б — ИК-спектр, в — спектр рентгеновского характеристического излучения.

Распределение металлов гальванического шлама № 2 по углеродным фракциям											
	Содержание, мас%										
Элемент			углеродная	фракция							
	шлам	металло фталоцианин	экстракт металлофуллеренов	гидроксипроизводное экстракта металлофуллеренов							
Cu	72.8	74.4	88.0	75.5							
Zn	20	19.2	2.5	5.0							
Fe	6	5.4	7.8	16.5							
Ni	1.2	1.0	1.7	3.0							

Таблица 6 Распределение металлов гальванического шлама № 2 по углеродным фракциям

Спектр УФ-поглощения полученного водорастворимого продукта (см. рисунок, а) представляет собой ниспадающую линию и не содержит спектральных особенностей, что характерно для УФ-спектров фуллеренолов. ИК-спектр водорастворимого продукта (см. рисунок, δ) содержит основные полосы пропускания, соответствующие спектрам водорастворимых фуллеренолов [8]: полоса при 3400 см⁻¹ соответствует связи О-Н, пик при длине волны 1067 см⁻¹ — колебаниям связи С—О, а пик при длине волны 1564 см⁻¹ — связи С—С. Спектр рентгеновского характеристического излучения образца водорастворимого металлсодержащего фуллеренола (см. рисунок, в) содержит спектральные линий К-серий всех металлов, входящих в состав гальванического шлама № 2.

Содержание металлов в металлфталоцианинах и углеродных фракциях, по данным РФА, несколько отличается от состава исходного гальванического шлама № 2 (табл. 6).

Если все содержащиеся в гальваническом шламе № 2 металлы образуют комплексы с фталоцианином, то при электродуговом испарении не все металлы шлама количественно образуют металлофуллерены, по-видимому, для образования металлофуллеренов цинка необходимы специфические электродуговые режимы. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Выводы

Предложенная схема переработки гальванических шламов включает последовательные операции синтеза смесевого металлфталоцианинового пигмента, пиролиза металлфталоцианинов, синтеза фуллеренсодержащей сажи путем электродугового испарения композитных электродов, содержащих пиролизат металлфталоцианинов, экстракции из сажи фуллеренов и металлофуллеренов и синтеза их водорастворимых производных. Данная схема предполагает использование необезвоженных гальванических шламов, имеющих влажность 80—85%, без специальной подготовки. Переработка гальванических шламов по предложенной схеме позволит уже на первой стадии получать товарный продукт — металлфталоцианиновый пигмент, пригодный для окрашивания полимеров, бумаги, строительных материалов (наполнителей, цементов и т. д.).

Установлено, что все металлы, входящие в состав железосодержащих и медьсодержащих гальванических шламов, способны образовывать стабильные комплексы с фталоцианином и металлофуллерены (табл. 6). Содержащиеся в гальванических шламах металлы способствуют повышенному выходу фуллеренов. В случае применения пиролизатов металлфталоцианинов, синтезированных из гальванических шламов, при электродуговом синтезе металлофуллеренов возможно применение электродов, изготовленных из низкосортного графита, что экономически выгодно. При переработке гальванических шламов по предлагаемой схеме можно получать водорастворимые смесевые металлсодержащие фуллерены с количественным выходом, в состав которых входят все металлы исходного гальванического шлама.

Таким образом, результаты работы обладают практической значимостью, так как разработанная комплексная технология решает проблему обезвреживания отходов и сокращения их объемов путем переработки в товарную продукцию токсичных соединений тяжелых цветных металлов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Петербургского института ядерной физики им. Б. П. Константинова «Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

В. П. Седов — разработка эксперимента, написание текста статьи; А. А. Борисенкова — синтез водорастворимых металлсодержащих фуллеренолов, написание текста статьи; М. В. Суясова — проведение исследований методами УФ-спектрометрии (определение концентрации фуллеренов в электродуговой саже) и РФА; С. В. Фомин — электродуговой синтез фуллеренсодержащей сажи, синтез образцов пиролизатов металлфталоцианинов; Д. Н. Орлова — анализ и интерпретация результатов ИК-спектрометрии образцов металлфталоцианинов и их пиролизатов, исследование состава фуллеренсодержащей сажи методом ВЭЖХ; Н. С. Фокин — синтез образцов металлфталоцианинов; А. А. Криворотов — анализ и интерпретация результатов ИК- и УФ-спектрометрии водорастворимых производных металлофуллеренов, полученных при переработке гальваношламов.

Информация об авторах

Седов Виктор Петрович,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2960-8146

Борисенкова Алина Александровна, к.ф.-м.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7618-5617 Суясова Марина Вадимовна, к.ф.-м.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1901-9401 Фомин Сергей Витальевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2960-8146 Орлова Диана Николаевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4917-520X Фокин Никита Сергеевич,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3747-5918 Криворотов Александр Сергеевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8424-4536

Список литературы

- [1] Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 1998. С. 7–21.
- [2] Летенко Д. Г., Никитин В. А., Чарыков Н. А., Семенов К. Н., Пухаренко Ю. В. Получение углеродных наноструктур из отходов химических производств // Вестн. граждан. инженеров. 2010. № 1 (22). С. 108–118.

- [3] Пат. РФ 2065441 (опубл. 1993). Способ получения металлфталоцианинов.
- [4] Селиванова Н. В., Трифонова Т. А., Ширкин Л. А. Утилизация отходов гальванического производства // Изв. Самар. науч. центра РАН. 2011. Т. 13. № 1–8. С. 2085–2088.
- [5] Лавров Б. А., Удалов Ю. П., Козлов К. Б. Электротермическая переработка отходов гальванических производств // Зап. Горн. ин-та. 2005. Т. 165. С. 110–111.
- [6] Klinke C., Kern K. Iron nanoparticle formation in a metal-organic matrix: from ripening to gluttony // Nanotechnology. 2007. V. 18. N 21. P. 215601– 215604. https://doi:10.1088/0957-4484/18/21/215601
- [7] Козлов В. С., Семенов В. Г., Каратеева К. Г., Байрамуков В. Ю. Исследование пиролизата фталоцианина Fe методами мессбауэровской спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии // ФТТ. 2018. Т. 60. Вып. 5. С. 1018–1023. https://doi:10.21883/FTT.2018.05.45806.307 [Kozlov V. S., Semenov V. G., Karateeva K. G., Bairamukov V. Yu. A study of iron phthalocyanine pyrolyzate with Mössbauer spectroscopy and transmission electron microscopy // Phys. Solid State. 2018. V. 60. P. 1035–1040. https://doi.org/10.1134/S106378341805013X]
- [8] Пат. РФ 2664133 (опубл. 2018). Способ получения эндофуллеренов 3d-металлов.
- [9] Кирин И. С., Москалев П. Н., Мишин В. Я. Термографическое исследование фталоцианинов неодима, железа, кобальта, никеля // ЖОХ. 1966. Т. 37. № 5. С. 1065–1067.
- [10] Lian Y., Shi Z., Zhou X., He X., Gu Z. High-yield preparation of endohedral metallofullerenes by an improved dc arc-discharge method // Carbon. 2000. V. 38. P. 2117–2121.
- https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00070-1 [11] Седов В. П., Борисенкова А. А., Суясова М. В., Орлова Д. Н., Иванов А. В., Фомин С. В., Криво
 - *ротов А. С.* Исследование продуктов глубокого экстрагирования фуллеренсодержащей сажи полярным растворителем // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 4. С. 515–528.

https://doi.org/10.31857/S0044461820040064

[Sedov V. P., Borisenkova A. A., Suyasova M. V., Orlova D. N., Krivorotov A. S., Ivanov A. V., Fomin S. V. Deep extraction of fullerene-containing carbon black with a polar solvent: analysis of products // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 4. P. 527–539. https://doi.org/10.1134/S1070427220040072].

[12] Пат. РФ 2659972 (опубл. 2018). Способ получения водорастворимых гидроксилированных производных эндометаллофуллеренов лантаноидов.

= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 547.264:547.562.1:547.562.4:665.652.4

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА *трет*-БУТАНОЛОМ В РЕАКТОРЕ СО СТЕКАЮЩЕЙ ПЛЕНКОЙ

© А. В. Терехов, И. С. Мельчаков, Л. Н. Занавескин, А. Л. Максимов

Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29 E-mail: terekhov.av@ips.ac.ru

> Поступила в Редакцию 10 декабря 2018 г. После доработки 9 марта 2021 г. Принята к публикации 9 марта 2021 г.

Изучена реакция алкилирования фенола трет-бутанолом в реакторе вытеснения со стекающей пленкой на гетерогенном катализаторе — цеолите Бета. Определены оптимальные условия проведения процесса, обеспечивающие максимальный выход пара-трет-бутилфенола (мольное соотношение фенол:трет-бутанол (3–3.5):1, плотность орошения катализатора 1.0–1.5 м³·м^{-2·ц-1}, температура 100–110°С. Предложена схема, позволяющая проводить процесс со 100%-ной конверсией трет-бутанола и образующегося из него побочного изобутилена.

Ключевые слова: *фенол; пара-трет-бутилфенол; алкилирование; трет-бутанол; цеолит Бета* DOI: 10.31857/S0044461821050030

пара-трет-Бутилфенол используется в качестве полупродукта в органическом синтезе. На его основе производятся фенолальдегидные смолы, антиоксиданты, каучуки, краски и лаки, фармацевтические препараты.

Производство *пара-трет*-бутилфенола по технологии каталитического алкилирования фенола изобутиленом действует на ЗАО «Новокуйбышевская нефтехимическая компания». Процесс проводится в жидкой фазе в реакторе смешения в присутствии ионообменной смолы КУ-23 или смол Amberlyst различных марок. В работе [1] было отмечено, что одним из существенных недостатков действующей схемы является большой расход катализатора из-за его механического измельчения в результате трения частиц катализатора между собой и стенками аппарата, что приводит к его уносу с потоком реакционной массы на фильтр. Кроме того, в процессе эксплуатации наблюдается переход сульфокислот из катионитов в реакционную массу [2], что приводит к дезактивации катализатора. Снижение количества и активности катализатора требует его периодической замены. Выгрузка отработанного катализатора сопровождается значительным расходом фенола, необходимого для отмывки катализатора от реакционной массы и его транспортировки на полигон для захоронения.

В работе [1] представлены результаты испытаний ряда катализаторов, где в качестве алкилирующего реагента использовали *трет*-бутанол. Показано, что наиболее эффективным промышленным катализатором является цеолит Бета (BEA).

Если задача химической стабильности катализатора (вымывание сульфокислот) с выбором цеолита Бета была решена, то проблема его механического разрушения (истирания) при использовании реакторов смешения осталась. Поскольку по одному из возможных путей механизма реакции первой стадией алкилирования *трет*-бутанолом является дегидратация спирта с получением изобутилена [3], присутствие в реакционной массе газообразного продукта приведет к движению слоя катализатора и его истиранию. Механическое закрепление гетерогенного катализатора нужного эффекта не дает.

Таким образом, использование реакторов смешения для проведения процессов, протекающих в трехфазных системах (гетерогенный катализатор, жидкие и газообразные реагенты), всегда будет сопровождаться истиранием твердой фазы и ее потерей. В то же время известен способ проведения аналогичных процессов в реакторах вытеснения со стационарным слоем катализатора, в которых исключен процесс истирания катализатора независимо от того, в какой фазе подаются реагенты [4].

Цель работы — исследование реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом в реакторе вытеснения в пленочном режиме на катализаторе цеолит Бета, определение оптимальных условий процесса получения *пара-трет*-бутилфенола.

Экспериментальная часть

В работе использовали катализатор цеолит Бета (АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»). Вначале товарный цеолит был переведен в Н-форму ступенчатым прокаливанием от 100 до

450°С, затем из него были изготовлены таблетки методом прессования. Средний размер зерен катализатора составлял 2–3 мм.

Эксперименты по алкилированию фенола проводили в стеклянном реакторе колонного типа (высота реактора — 800 мм, диаметр — 10 мм) с рубашкой, заполненном катализатором (рис. 1). Порозность слоя катализатора составляла 0.39. Необходимую температуру обеспечивали подачей теплоносителя в рубашку реактора из термостата. В верхнюю часть аппарата непрерывно подавали нагретую до температуры реакции жидкую смесь фенола и *трет*-бутанола. Подача реагентов была организована таким образом, чтобы обеспечить их стекание по катализатору в виде пленки, исключая процессы зависания жидкости по длине аппарата или ее захлебывания.

Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии на хроматографе Цвет-800 с детектором по теплопроводности. При определении содержания воды использовали набивную колонку длиной 3 м, диаметром 2 мм, фаза Полисорб-1; при определении содержания органических компонентов — колонку аналогичного размера с фазой 20% полиэтиленгликольсукцината, 3% ди-(2-этилгексил)-себацината на Chromaton N-AW. Для обнаружения *мета-трет*-бутилфенола проводили пробоподготовку методом силирования [5].



Рис. 1. Схема лабораторной установки алкилирования фенола *трет*-бутанолом.

1 — термостат, 2 — реактор, 3 — перистальтический насос, 4 — емкость с раствором исходных веществ, 5 — газовый расходомер, 6 — приемник с продуктами реакции, 7 — обратный холодильник, 8 — спиральный теплообменник.

Обсуждение результатов

При проведении процесса алкилирования фенола *трет*-бутанолом на цеолитах образуются

пара-трет-бутилфенол и орто-трет-бутилфенол, а также 2,4-ди-трет-бутилфенол [6, 7] и фенил-трет-бутиловый эфир.





Кроме того, в реакционной массе может присутствовать диизобутилен и *пара*-изооктилфенол (1,1,3,3-тетраметилбутилфенол).



При алкилировании фенола при температурах до 80°С на цеолитах [6, 7] в составе продуктов *мета-трет*-бутилфенол не был обнаружен. Однако в работе [5] приводится информация о том, что при более жестких условиях (136°С, время контакта 170 мин) на макропористом сульфокатионите Amberlyst 36 Dry этот изомер образуется в количестве до 4.9%. Нами экспериментально показано, что на цеолите Бета при синтезе *пара-трет*-бутилфенола *мета*-изомер не образуется, или его концентрация не превышает 0.01 мас%.

Реактор алкилирования представляет собой аппарат колонного типа, заполненный одним или несколькими слоями катализатора, расположенными на опорных решетках. Над каждым слоем катализатора имеется распределительная тарелка, с помощью которой создается равномерное орошение слоя катализатора жидкой реакционной массой. При этом задается плотность орошения катализатора, обеспечивающая по всему объему слоя (царги реактора) пленочный режим стекания жидкого реагента. Второй, газообразный реагент может подаваться как в верхнюю, так и в нижнюю часть реактора. В случае необходимости возможна организация промежуточного отвода тепла реакции (с использованием, например, глухой тарелки) или изменение диаметра царги реактора (для обеспечения необходимой плотности орошения или линейной скорости движения газового потока). Следует отметить еще одно достоинство пленочных реакторов: они обеспечивают высокую движущую силу процесса благодаря малому продольному перемешиванию.

Плотность орошения (отношение объема подаваемой исходной смеси в единицу времени к площади сечения аппарата) является важнейшей характеристикой реакторов со стекающей пленкой. Оптимальная плотность орошения определяется гидравлическим сопротивлением аппарата и зависит от многих факторов, таких как размер и форма частиц катализатора и его удельная поверхность, вязкость жидких реагентов, скорость и направление газового потока и др. Для каждого типа катализатора плотность орошения, как правило, определяется экспериментально. Реакционная масса стекает по элементам катализатора в виде тонкой пленки, поэтому площадь поверхности контакта фаз примерно соответствует площади смоченной поверхности катализатора. При низкой плотности орошения реакционная масса стекает по катализатору струями, часть поверхности катализатора остается несмоченной. И только при достаточно большом потоке реакционной массы стекающая пленка займет практически всю внешнюю поверхность катализатора, в результате чего будут созданы условия для протекания процесса с максимальной скоростью. При увеличении плотности орошения может наступить такой момент, когда сила гидравлического сопротивления каталитического слоя будет больше величины располагаемого напора жидкости, что приведет к зависанию жидкости и в конечном счете к заполнению большей части колонны жидкими продуктами реакции.

При плотностях орошения $0.1-1.0 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ наблюдается интенсивное увеличение скорости реакции алкилирования фенола *трет*-бутанолом (рис. 2). При достижении величины плотности орошения 2.14 м³·м⁻²·ч⁻¹ в реакторе устанавливается режим зависания. В интервале плотностей орошения $1-2 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$ процесс алкилирования на катализаторе с размером частиц 2–3 мм протекает с максимальной скоростью без нарушения гидродинамических характеристик реактора.

Концентрация изобутилена во всем изученном интервале плотностей орошения невелика, количество *трет*-бутанола, превратившегося в изобутилен, не превышает 8%. Такой сравнительно небольшой выход изобутилена гарантирует невозможность работы реактора в режиме захлебывания: поток газообразного изобутилена очень низкий.

Для дальнейших исследований процесса на катализаторе с размером зерен 2–3 мм выбрана плотность орошения 1.0 м³·м⁻²·ч⁻¹. Величина плотности орошения в значительной степени зависит от размера зерен катализатора: при использовании катализатора



Рис. 2. Скорость образования *пара-трет*-бутилфенола (1) и изобутилена (2) в процессе алкилирования фенола *трет*-бутанолом в зависимости от величины плотности орошения (температура 90°С, высота слоя катализатора 15.5 см).

Таблица 1

Характеристики протекания процесса алкилирования фенола *трет*-бутанолом в зависимости от состава исходной смеси (плотность орошения 1.05–1.1 м³·м⁻²·ч⁻¹, высота слоя катализатора 40 см, температура 90°С)

Vanauranuar	Мольное соотношение фенол: <i>трет</i> -бутанол							
Характеристика	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1			
Конверсия, %:								
фенол	23.1	27.2	28.4	22.5	18.3			
трет-бутанол	47.7	79.0	95.3	96.6	96.7			
Селективность по фенолу, %:								
<i>пара-трет-</i> бутилфенол	83.6	85.5	86.5	86.9	87.1			
<i>орто-трет</i> -бутилфенол	8.9	9.1	9.3	9.8	10			
2,4-ди-трет-бутилфенол	3.9	3.1	2.3	1.9	1.6			
фенил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	0	0	0	0	0			
1,1,3,3-тетраметилбутилфенол	3.6	2.4	1.9	1.4	1.3			
Селективность по трет-бутанолу, %:								
изобутилен	23.2	11.4	2.6	0.9	0.5			

с частицами больших размеров (3–7 мм) величина плотности орошения может достигать 4–5 м³·м⁻²·ч⁻¹ и более.

Эксперименты по изучению влияния состава исходной смеси (табл. 1) на процесс алкилирования фенола показали, что при увеличении избытка фенола по отношению к количеству *трет*-бутанола с 1:1 до 3:1 наблюдается рост конверсии и спирта, и фенола. При дальнейшем увеличении содержания фенола в исходной смеси конверсия *трет*-бутанола практически не изменяется, а конверсия фенола пропорционально снижается (с 28.0 до 18.3%).

Во всем изученном интервале соотношений исходных веществ селективность образования *пара-* и *орто-*изомеров *трет-*бутилфенола остается практически постоянной: селективность по *пара-трет-*бутилфенолу достигает 84–87%, а мольное соотношение *пара-трет-*бутилфенол:*орто-трет-*бутилфенол в реакционной массе — (9.0–9.2):1.

При мольном соотношении фенол:*трет*-бутанол, равном (1–2):1, наблюдается сравнительно высокая селективность образования 2,4-ди-*трет*-бутилфенола и 1,1,3,3-тетраметилбутилфенола, составляющая 3.9 и 3.6% соответственно. Этому способствует высокая концентрация спирта в реакционной смеси. Ведение процесса при существенном избытке фенола снижает селективность образования 2,4-ди-*трет*-бутилфенола и 1,1,3,3-тетраметилбутилфенола более чем в 2 раза.

При незначительном избытке фенола селективность образования изобутилена высокая (23%). И хотя скорость образования изобутилена при дегидратации спирта в условиях эксперимента не изменяется, ведение процесса при соотношении фенол:*трет*-бутанол выше 4:1 приводит к тому, что практически весь образовавшийся изобутилен связывается фенолом.

В реакторе вытеснения со стационарным слоем катализатора проведение процесса алкилирования фенола *трет*-бутанолом при их мольном соотношении, равном 3:1, наиболее рационально, поскольку обеспечивает максимальную конверсию спирта и высокий выход *пара-трет*-бутилфенола. При этом нежелательный *мета*-изомер в составе продуктов реакции не обнаружен.

Увеличение температуры процесса с 70 до 100°С приводит к интенсивному росту конверсии исходных реагентов (табл. 2). За счет того что концентрация *трет*-бутанола в реакционной массе снижается (конверсия *трет*-бутанола при 100°С уже достигает 83%), дальнейшее повышение температуры не дает такого же эффекта.

Интенсивность увеличения скорости образования *пара-трет*-бутилфенола при изменении температуры от 70 до 120°С почти на 8% превышает интенсивность увеличения скорости образования *орто-трет*-бутилфенола. На основании этого можно сделать вывод о том, что энергия активации реакции образования *пара*-изомера выше, чем энергия активации реакции образования *орто*-изомера, и что проведение процесса алкилирования при высоких температурах способствует повышению выхода целевого продукта.

При увеличении температуры с 70 до 120°С в продуктах реакции наблюдается значительное снижение содержания изобутилена (селективность его образо-

	15.5 CM)								
Характеристика	Температура, °С								
Характеристика	70	80	90	100	110	120			
Конверсия, %:									
фенол	12.4	17.2	22.1	25.5	27.1	28.2			
<i>трет-</i> бутанол	41.1	56.5	70.5	82.4	89.6	94.0			
Селективность по фенолу, %:									
пара-трет-бутилфенол	85.9	85.4	85.2	84.2	83.3	83.3			
<i>орто-трет-</i> бутилфенол	9.7	9.7	9.4	9.5	9.0	8.9			
2,4-ди-трет-бутилфенол	0.9	1.2	1.7	1.8	2.4	3.1			
фенил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	3.2	3.0	2.4	2.3	1.2	0.4			
1,1,3,3-тетраметилбутилфенол	0.3	0.7	1.3	2.2	3.5	4.5			
Селективность по трет-бутанолу, %:									
изобутилен	5.5	4.7	3.5	3.0	2.7	2.3			

Таблица 2

Характеристики протекания процесса алкилирования фенола *трет*-бутанолом в зависимости от температуры (плотность орошения $1 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$, мольное соотношение фенол:*трет*-бутанол = 3:1, высота слоя катализатора 15.5 см)

вания снижается с 5.6 до 2.3%) и фенил-*трет*-бутилового эфира (снижение селективности с 3.2 до 0.38%). При низкой температуре, когда скорость алкилирования фенола еще сравнительно мала, а концентрация *трет*-бутанола в реакционной массе максимальна, высока доля побочных реакций образования изобутилена и эфира, что и наблюдается в экспериментах. Снижение содержания фенил-*трет*-бутилового эфира с ростом температуры, вероятнее всего, происходит за счет низкой энергии активации реакции этерификации. Зависимости конверсии и селективности от высоты слоя катализатора (табл. 3) по сути представляют собой зависимости указанных характеристик процесса от времени контакта реакционной массы с катализатором в реакторе вытеснения, работающего в пленочном режиме. Увеличение слоя катализатора с 5.5 до 21.5 см приводит к росту конверсии спирта от 53.8 до 93.6%. До величины слоя катализатора 15.5 см наблюдается рост выхода *трет*-бутилфенов, при этом во всем изученном интервале высот слоя катализатора соотношение *пара-трет*-бутил-

Таблица 3

Характеристики протекания процесса алкилирования фенола <i>трет</i> -бутанолом в зависимости от высоты слоя
катализатора (температура 90°С, плотность орошения 1 м ³ ·м ⁻² ·ч ⁻¹ , мольное соотношение
фенол: <i>трет</i> -бутанол = 3:1)

Vanauranuaruar	Высота слоя катализатора, см								
Характеристика	5.5	10.5	15.5	21.5	28.1	37.3	46.0		
Конверсия, %:									
фенол	12.0	17.6	22.8	25.1	26.9	27.5	28.4		
<i>трет-</i> бутанол	53.8	69.7	85.7	93.6	97.2	98.4	99.8		
Селективность по фенолу, %:									
<i>пара-трет</i> -бутилфенол	77.8	84.3	85.2	86.4	86.6	86.4	86.1		
<i>орто-трет</i> -бутилфенол	9.0	9.1	9.7	9.7	9.2	9.4	9.3		
2,4-ди- <i>трет</i> -бутилфенол	1.2	1.3	1.8	1.9	2.2	2.3	2.3		
фенил- <i>трет</i> -бутиловый эфир	0.0	0.6	1.3	1.4	1.8	1.9	2.3		
1,1,3,3-тетраметилбутилфенол	12.0	4.7	1.9	0.6	0.1	0.0	0.0		
Селективность по трет-бутанолу, %:									
изобутилен	14.4	7.2	3.5	2.5	2.0	1.8	0.8		

фенол: *орто-трет*-бутилфенол остается практически постоянным и равным 9.2.

При небольшой высоте слоя (5.5 см) катализатора наблюдается повышенный выход изобутилена (7.7%) и фенил-*трет*-бутилового эфира (6.5%). При увеличении слоя до 21.5 см выход изобутилена снижается до 2.3%, а фенил-*трет*-бутилового эфира — до 0.56% (более чем в 12 раз). Так как реакция этерификации является обратимой, то по мере накопления образующейся воды равновесие ее смещается влево, поэтому при высоте слоя более 20 см фенил-*трет*-бутиловый эфир в продуктах реакции практически отсутствует.

Эксперименты показали, что при размере частиц катализатора 2–3 мм оптимальной является высота его слоя около 20 см. При использовании катализатора с более крупными частицами процесс необходимо проводить при большей плотности орошения; соответственно увеличится высота слоя катализатора.

В продуктах реакции всегда присутствует изобутилен, что снижает выход целевых продуктов, усложняет технологическую схему за счет необходимости улавливания изобутилена, приводит к росту расходных коэффициентов сырья и энергоресурсов. Особенностью рассматриваемой схемы была подача смеси исходных реагентов в колонну на слой катализатора, где параллельно протекали две реакции: образование изобутилена из трет-бутилового спирта и алкилирование фенола. Часть изобутилена переходила в газовую фазу и выводилась из реактора. Для участия изобутилена в реакции алкилирования недостаточно только контакта его паров с фенолом, необходима его абсорбция фенолом и диффузия к поверхности катализатора. При невысоких температурах и небольшом времени контакта (высоте слоя катализатора) достичь 100% превращения изобутилена не удается.

Решением возникшей проблемы является разделение точек ввода фенола и *трет*-бутилового спирта по высоте реактора. Схема такого аппарата приведена на рис. 3. Реактор алкилирования разделен на две секции, заполненные катализатором. Каждая секция снабжена своей распределительной тарелкой. Фенол подается в верхнюю секцию и равномерно орошает находящийся в ней катализатор. Пройдя верхнюю секцию, фенол поступает на распределительную тарелку нижней секции, на которую подается заданное количество *трет*-бутилового спирта. В нижней секции протекает основной процесс алкилирования фенола. *пара-трет*-Бутилфенол и другие продукты реакции отводятся из нижней части



Рис. 3. Схема реактора алкилирования фенола *трет*-бутанолом в реакторе со стекающей пленкой.

реактора. Изобутилен, образовавшийся в нижней секции реактора, поступает в верхнюю его секцию, в которой полностью связывается фенолом в основном в *пара-трет*-бутилфенол. Экспериментально определено, что уже при высоте верхнего слоя катализатора 11.5 см конверсия изобутилена составляет 100%.

Выводы

Экспериментально показана возможность проведения процесса алкилирования фенола *трет*-бутанолом в непрерывном режиме в реакторе вытеснения, заполненном катализатором на основе цеолита Бета. Процесс осуществляется при орошении катализатора реакционной массой в количестве, обеспечивающем пленочный режим работы реактора. При сохранении размера зерна катализатора и установке соответствующей распределительной решетки гидродинамический режим стекающей пленки будет сохраняться при переходе от лабораторного реактора к промышленному. Подтверждением этого может являться процесс гидрирования дихлоруксусной кислоты в производстве монохлоруксусной кислоты, в котором такой переход осуществлен на практике [8]. При переходе от лабораторной установки к промышленной необходимо учитывать не только плотность орошения, но и высоту слоя катализатора, обеспечивающую равномерное смачивание катализатора. Для катализаторов с размером частиц 3–7 мм она, как правило, составляет около 2 м. Разработанная технология алкилирования фенола позволяет достичь 100% конверсии спирта, исключить проскок изобутилена и потери катализатора за счет его истирания, снизить расходный коэффициент по *трет*-бутанолу.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Терехов Антон Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6726-7354 *Мельчаков Илья Сергеевич*, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4888-877X *Занавескин Леонид Николаевич*, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7306-6164 *Максимов Антон Львович*, д.х.н., чл.-корр. РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9297-4950

Список литературы

[1] Терехов А. В., Занавескин Л. Н., Хаджиев С. Н. Выбор оптимального катализатора процесса получения пара-трет-бутилфенола алкилированием фенола трет-бутанолом // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 4. С. 543–456 [*Terekhov A. V., Zanaveskin L. N., Khadzhiev S. N.* Selecting an optimum catalyst for producing para-tertbutylphenol by phenol alkylation with tert-butanol // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 8. P. 714–717. https://doi.org/10.1134/S096554411708014X].

- [2] Воронин О. И., Нестерова Т. Н., Головин Е. В. Идентификация компонентов рециклового потока производства пара-трет-бутилфенола // Изв. СНЦ РАН. 2013. Т. 15. № 6–2. С. 331–334.
- [3] Jianzhou G., Hongyan B., Xiaohui C., Xiaotong Z., Zhide H., Zhaolin S. Selective alkylation of phenol with tert-butyl alcohol catalyzed by Brönsted acidic imidazolium salts // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2005. V 225. N 1. P. 27–31.

https://doi.org/10.1016/j.molcata.2004.08.026

- [4] Пат. РФ 2625318 (опубл. 2017). Способ получения золькеталя (варианты).
- [5] Воронин И. О., Нестерова Т. Н., Биленченко Н. В. Роль пара-мета-изомеризации в селективном получении пара-трет-бутилфенола в присутствии современных макропористых сульфокатионитов // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 237–244 [Voronin I. O., Nesterova T. N., Bilenchenko N. V. The Role of para-meta isomerization in the selective synthesis of para-tert-butylphenol in the presence of modern macroporous sulfonic cation-exchange resins // Kinet. Catal. 2016. V. 57. N 2. P. 243–250. https://doi.org/10.1134/S0023158416020178].
- [6] Dumitriu E., Hulea V. Effects of channel structures and acid properties of large-pore zeolites in the liquid-phase tert-butylation of phenol // J. Catal. 2003. N 218. P. 249– 257. https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00159-3
- [7] Krishnan A. V., Ojha K., Pradhan Na. C. Alkylation of phenol with tertiary butyl alcohol over zeolites // Org. Process Res. Dev. 2002. N 6. P. 132–137. https://doi.org/10.1021/op010077n
- [8] Занавескин Л. Н., Буланов В. Н., Куницын Д. Г., Ускач Я. Л., Мильготин И. М., Варшавер Е. В. Производство монохлоруксусной кислоты. Сообщение 2: Переработка побочной дихлоруксусной кислоты методом гидрирования в неподвижном слое катализатора // Катализ в пром-сти. 2003. № 4. С. 29–35.

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ СИЛИКАГЕЛЕЙ В УСЛОВИЯХ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР

© З. А. Темердашев¹, А. С. Костина¹, А. В. Руденко², И. А. Колычев², А. М. Васильев¹

 Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
² Краснодарский ЛПУМГ филиал ООО «Газпром трансгаз Краснодар», 350051, г. Краснодар, ул. Дзержинского, д. 36 E-mail: temza@kubsu.ru

> Поступила в Редакцию 20 октября 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 20 марта 2021 г.

Рассмотрены особенности конверсии метанола в диметиловый эфир с использованием адсорбентов на силикагелевой основе, модифицированных оксидом алюминия, различных марок (ACM, ACM BC, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS) и адсорбента марки НИАП-АОС, используемых в промышленных адсорбционных установках при очистке природного газа. Методами рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового анализа и низкотемпературной адсорбции азота охарактеризованы состав и структурные характеристики промышленных адсорбентов, которые сопоставлены с их каталитической активностью. Получены зависимости концентрации образующегося диметилового эфира от температуры протекания реакции и скорости потока газа-носителя на адсорбентах. В качестве побочных продуктов конверсии метанола на исследованных адсорбентах в реакционной смеси идентифицировали метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Результаты термокаталитических превращений метанола на адсорбентах показали перспективность применения модифицированного 4.6%-ным оксидом алюминия силикагеля марки ACM при очистке природного газа в промышленности, использование которого способствует сокращению выбросов метанола в атмосферу. При 290°C и скорости потока азота 1200 мл·мин⁻¹ с концентрацией метанола 197 ± 3 мг·л⁻¹ конверсия метанола на адсорбенте ACM 1 достигала 91 мас%, выход диметилового эфира — 49 мас%.

Ключевые слова: газ природный; конверсия метанола; модифицированные силикагелевые адсорбенты; оксид алюминия; диметиловый эфир

DOI: 10.31857/S0044461821050042

При добыче и транспортировке природного газа на внутренних стенках труб могут образовываться газовые гидраты, уменьшающие пропускную способность газопроводов [1]. Ввод метанола в системы газораспределения позволяет при низкой стоимости и доступности реагента достигнуть низкой температуры замерзания водных растворов и высокой активности ингибирования и является одним из эффективных вариантов предупреждения образования газовых гидратов [2]. Однако применение ингибиторов на основе метанола имеет и серьезные недостатки. Это прежде всего высокая токсичность и пожароопасность метанола, а также высокая упругость его паров [3]. На газодобывающих предприятиях при осушке газа очень актуальной становится возможность утилизации метанола путем его превращения в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах, обусловленная особенностями работы промышленных установок подготовки газа к транспорту.

Установка подготовки газа к транспорту работает в циклическом режиме адсорбция-регенерация-охлаждение. Стадия адсорбции протекает при 20°С и давлении 6.2 МПа, регенерации — при 280–290°С и давлении 6.2 МПа [4]. Технологически первоначально происходит очистка природного газа от влаги на модифицированных оксидом алюминия адсорбентах различных марок на основе диоксида кремния, составляющих защитный слой — силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS, адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС. Затем газ очищается от тяжелых углеводородов на адсорбентах основного слоя — силикагелевом микропористом ACM и силикагелевом BASF KC-Trockenperlen H. В ходе технологического процесса при нагревании модифицированного силикагеля на стадии регенерации создаются условия, когда адсорбент может выступать в роли катализатора, способствуя химическим превращениям углеводородов. Одним из продуктов таких термокаталитических превращений является диметиловый эфир, который образуется в результате конверсии метанола благодаря наличию окисных центров на поверхности алюмосиликатов [5]. При высокотемпературной регенерации адсорбентов различных марок, применяемых компанией ООО «Газпром» при сушке природного газа, важно также достигнуть условий наиболее эффективного протекания дегидратации метанола с образованием диметилового эфира, снижения количества образовавшегося на установке подготовки газа к транспорту метанола и объема вредных выбросов в атмосферу.

В настоящее время в качестве гетерогенных катализаторов для получения диметилового эфира из метанола используются у-Al₂O₃ [6, 7], гетерополикислоты [8], цеолиты различных типов (НР-СаА, ZSM-5, K-HZSM-5, NaX) [9-12], силикоалюмофосфаты [13, 14]. Наиболее подробно и информативно процессы с участием в качестве катализатора оксидов алюминия и предполагаемые механизмы их протекания обсуждены в обзоре [15], в котором активность кислотно-основных катализаторов в дегидратации простых спиртов объясняется кислотностью связанных с алюминием поверхностных гидроксильных групп, а также кристаллической структурой оксида алюминия. Авторы [16] изучили возможность протекания процессов конверсии метанола в диметиловый эфир в температурном интервале 200-400°С при атмосферном давлении на Al₂O₃, где его каталитическая активность в указанной реакции снижается в зависимости от фазового состояния в следующей последовательности: η -Al₂O₃ > γ -Al₂O₃ >> θ -Al₂O₃ >> $>> (\chi + \gamma)$ -Al₂O₃ $>> \delta$ -Al₂O₃ $> \alpha$ -Al₂O₃ $\approx \alpha$ -Al₂O₃. Отмечено, что конверсия метанола в диметиловый эфир на η-Al₂O₃ достигает максимума при 300°С, что составляет около 90%, а последние две формы фазового состояния практически не проявляют каталитической активности. При температурах выше 300°С на у-Al₂O₃ и цеолитах каталитическая активность

в синтезе диметилового эфира снижается, поскольку из-за их повышенной кислотности могут протекать реакции с образованием алканов и олефинов с последующим закоксовыванием адсорбента. Кроме того, выход диметилового эфира может снижаться в результате конкурентной адсорбции молекул спирта и кластеров спирт–вода на поверхности γ-Al₂O₃ [17].

Цель работы — изучение каталитической активности промышленных адсорбентов марок ACM, ACM BC, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, НИАП-АОС, используемых при очистке природного газа, в условиях конверсии метанола и установление наиболее эффективного катализатора термокаталитических превращений метанола.

Экспериментальная часть

В работе изучали промышленные образцы адсорбентов различных марок, применяемых при очистке природного газа: адсорбент силикагелевый микропористый АСМ из различных партий, различающихся содержанием оксида алюминия, СТО 61182334-004-2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»); адсорбент силикагелевый микропористый влагостойкий АСМ ВС, СТО 61182334-012-2012 (ООО «Салаватский катализаторный завод»); адсорбент силикагелевый водостойкий BASF KC-Trockenperlen WS (BASF Catalysts Germany GmbH) из различных партий, также различающихся содержанием оксида алюминия; адсорбент силикагелевый BASF KC-Trockenperlen H (BASF Catalysts Germany GmbH); адсорбент на основе оксида алюминия НИАП-АОС (ООО «Верхневолжский катализаторный завод «РЕАЛ СОРБ»), ТУ-2163-006-66684193-2013; отработанные промышленные образцы силикагелей марки АСМ, СТО 61182334-004-2011 (ООО «Салаватский катализаторный завод»), а также силикагелевый адсорбент, не модифицированный оксидом алюминия (ООО «СОРБИС ГРУПП»). Данные по содержанию оксида алюминия в исследуемых адсорбентах приведены в табл. 1. Изучение кинетики термокаталитических процессов осуществляли с использованием метилового спирта (метанола) х.ч., ГОСТ 6995-77 (АО «ВЕКТОН»).

Удельную поверхность и удельный объем пор исследуемых образцов определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77 К на анализаторе удельной поверхности Сорбтометр-М (ЗАО «КАТАКОН») по адсорбционным кривым. Диапазон измерений удельной поверхности на данном приборе составляет от 0.1 до 2000 м²·г⁻¹. Данные о характеристиках по-

572

t t t I	-1	I I I I I I I I I I I I I I I I I I I	the Provide Provid
Адсорбент, марка	<i>c</i> _{Al2O3} ,* %	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	Удельный объем пор, см ³ ·г ⁻¹
ACM 1	4.6 ± 1.0	624	0.35
ACM 2	4.3 ± 0.3	660	0.35
ACM 3	3.9 ± 0.3	646	0.34
ACM 4	3.6 ± 0.9	654	0.33
ACM BC	13.2 ± 0.4	752	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	681	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	684	0.34
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	687	0.33
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	594	0.28
НИАП-АОС	98 ± 1	328	0.07

Таблица 1 Содержание оксида алюминия и порометрические характеристики исследуемых адсорбентов

* Содержание Al₂O₃ приведено в пересчете на безводный образец.

ристой структуры изученных образцов представлены в табл. 1.

Концентрацию оксида алюминия в образцах адсорбентов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа. С этой целью формировали таблетки, для которых измельченный образец перед прессованием смешивали с борной кислотой (АО «ЛенРеактив») в соотношении 1:1. Анализ таблеток проводили на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EDX-800HS (Shimadzu).

Исследование фазового состава адсорбентов проводили методом рентгенофазового анализа на дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) ($\lambda_{Cu} = 1.5406$ Å). Идентификацию дифрактограмм проводили с помощью программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match, которые интегрированы в программно-аппаратный комплекс прибора.

Синхронный термический анализ адсорбентов проводили методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе STA-409 PC LUXX (Netzsch). Навеску образца массой 15 мг помещали в платиновые тигли, линейный нагрев образцов осуществлялся в атмосферах воздуха и аргона в интервале температур 30–1000 и 30–1100°С со скоростью 10 град.мин⁻¹ соответственно.

Каталитические свойства промышленных адсорбентов в конверсии метанола изучали на лабораторной установке проточного типа, подробная схема которой представлена в [18]. Предварительно высушенный до постоянной массы адсорбент помещали в термостатированный реактор, в который из поглотителя Рихтера со скоростью 400 и 800 мл·мин⁻¹ подавали газовый поток азота, насыщенный метанолом с концентрациями 102 ± 2 и 135 ± 2 мг·л⁻¹ соответственно. Каталитические исследования адсорбентов проводили в реакторе в интервале 120–290°С. Подача метанола в реактор из поглотителя Рихтера осуществлялась при комнатной температуре генератором азота LCMS 30-1 (Dominic Hunter), обеспечивающим стабильность содержания метанола в подаваемой смеси во времени и при различных скоростях потока газа. Исследования, связанные с влиянием изменения окружающей температуры, концентрации метанола в поглотителе, не проводились. Для сравнения также изучали каталитическую активность силикагеля, не модифицированного оксидом алюминия. Для обеспечения контроля протекающих процессов пробы газовой среды отбирали до и после реактора, остатки метанола улавливались в поглотительный сосуд.

Процесс конверсии метанола контролировали хроматографически на приборе Кристалл-2000 М (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × $\times\,0.32$ мм $\times\,0.50$ мкм с привитой фазой FFAP. Условия хроматографического разделения: температура колонки — 70°С, температура детектора — 230°С, температура испарителя — 200°С, скорость газа-носителя (азота) — 20 см \cdot с⁻¹, расход водорода — 25 мл \cdot мин⁻¹, расход воздуха — 250 мл·мин⁻¹. По результатам хроматографического анализа рассчитывали конверсию метанола (K) как отношение разности масс метанола, поступившего в реактор m_1 , и на выходе из реактора m_2 к исходной массе метанола m_1 . Выход диметилового эфира (В) определяли как отношение массы диметилового эфира, полученного в эксперименте $m_{\rm пр}$, к его массе по стехиометрическим расчетам *m*_{теор}.

Идентификацию и определение продуктов конверсии метанола осуществляли методом газо-

вой хроматомасс-спектрометрии на хроматографе Shimadzu GC-2010 с масс-спектрометрическим детектором GCMS-QP2010 Plus. Хроматомассспектрометрический анализ проводили на кварцевой капиллярной колонке HP ULTRA 1 (50 м × 0.20 мм × × 0.33 мкм). Температурный режим: 40°С (1 мин) — 3 град·мин⁻¹ — 100°С (9 мин). Температура ионного источника — 250°С, температура инжектора — 290°С. Объем вводимой пробы — 2 мкл. Идентификацию компонентов осуществляли сравнением масс-спектра определяемого соединения с библиотечным масс-спектром из компьютерных баз данных NIST.08L и WILEY8.

Обсуждение результатов

Все изученные образцы характеризуются большой удельной поверхностью и относительно одинаковыми значениями удельного объема пор, за исключением адсорбента НИАП-АОС (табл. 1). Исходя из результатов табл. 1 и данных обзора [15], можно предположить, что процесс конверсии метанола протекает за счет взаимодействия метанола с поверхностными гидроксильными группами, связанными с алюминием.

Фазовый состав силикагелей устанавливали методом рентгенофазового анализа. Пики на дифрактограммах адсорбентов защитного слоя НИАП-АОС и ACM BC (рис. 1) соответствовали кристаллическому бемиту с общей формулой AlO(OH), расшифровку дифрактограмм проводили по данным Международного центра дифракционных данных ICDD. Адсорбенты ACM, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS являются рентгеноаморфными, включая выработавший свой ресурс адсорбент марки ACM (рис. 1). Факт аморфности структуры адсорбента ACM подтверждается его дифрактограммой (рис. 1), фазовое состояние всех остальных образцов было идентично.

Каталитические свойства адсорбентов в условиях конверсии метанола изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в температурном интервале 120–290°С при скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹. Контроль протекания технологического процесса осуществляли путем отбора пробы газовой фазы до и после реактора объемом 200 мкл с интервалом 10 мин с последующим ее газохроматографическим анализом.

Компонентный состав газовых смесей, образующихся при 120, 160, 200, 240 и 290°С, изучали в реакторе на всех исследованных адсорбентах при скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹. В качестве побочных продуктов конверсии метанола на адсорбентах в реакционной смеси идентифицированы метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Типичная для всех хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе на всех исследованных адсорбентах, на примере адсорбента АСМ в начальной стадии нагрева приведена на рис. 2. Конверсия метанола при температурах до 150°С не протекает. С увеличением температуры со 160 до 290°С повышается конверсия метанола в реакторе на всех исследованных адсорбентах, также возрастают концентрации побочных продуктов. При 160, 200 и 240°С и всех скоростях



Рис. 1. Дифрактограммы адсорбентов марок АСМ, АСМ ВС и НИАП-АОС (І — бемит).



Рис. 2. Хроматограмма газовой смеси, образующейся в реакторе с адсорбентом АСМ в начальной стадии нагрева (до 20 мин) при 290°С и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 400 мл мин⁻¹.

потока азота, насыщенного метанолом, образование метаналя, диэтилового эфира, ацетона, метилацетата и этанола протекает в течение всего процесса. При 290°С и скоростях потока азота, насыщенного метанолом, 400 и 800 мл·мин⁻¹ побочные продукты в газовой среде образуются только на начальной стадии конверсии (табл. 2).

С повышением температуры конверсии снижается концентрация метанола с одновременным увеличением концентрации диметилового эфира. При 290°С и скорости потока 800 мл·мин⁻¹ конверсия метанола на силикагеле марки ACM 1 достигает максимального значения — 89 мас%, выход диметилового эфира составляет 40 мас%.

При получении низших олефинов по карбонийионному и метан-формальдегидному механизмам возможно образование этанола из метанола [19]. Появление на хроматограмме пика объясняется образованием диэтилового эфира в результате дегидратации этанола. Реализующийся бимолекулярный механизм может быть связан в данном случае как с рекомбинацией этоксигрупп на поверхности катализатора, так и взаимодействием поверхностной этоксигруппы с молекулой этанола из газовой фазы [20, 21].

Оценивали зависимость конверсии метанола и выхода продуктов термокаталитических превращений от концентрации оксида алюминия в адсорбентах, так как конверсия метанола в диметиловый эфир на кислотно-основных катализаторах обусловлена наличием поверхностных ОН-групп, связанных с алюминием [18] (табл. 2). В табл. 2 также включены данные по конверсии метанола на немодифицированном силикагеле.

С повышением скорости подачи реакционной смеси с 400 до 800 мл·мин⁻¹ и температуры с 160 до 290°С конверсия метанола увеличивалась и возрастал выход диметилового эфира (табл. 3). Конверсия метанола достигала максимального значения 4 мас% с выходом диметилового эфира 1 мас% при 290°С. При температурах ниже 160°С термокаталитиче-

			1							
		Конверсия	Содержание продуктов конверсии метанола, мас%							
Адсорбент, марка	$c_{Al_{2}O_{3}}, \%$	метанола, мас%	диметиловый эфир	диэтиловый эфир	этанол	ацетон	метил- ацетат	метаналь		
ACM 1	4.6 ± 1.0	88	37	18	13	12	4	1.3		
ACM 2	4.3 ± 0.3	82	34	19	11	10	6	1.2		
ACM 3	3.9 ± 0.3	78	32	15	12	11	7	1.0		
ACM 4	3.6 ± 0.9	75	29	15	12	10	7	1.3		
ACM BC	13.2 ± 0.4	61	14	17	11	9	8	0.5		
BASF KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	62	21	15	10	9	4	1.5		
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	61	21	12	9	11	5	0.9		
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	62	20	13	11	12	4	0.9		
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	43	17	9	8	5	3	0.8		
НИАП-АОС	98 ± 1	42	10	10	8	9	3	0.5		
Немодифицированный си-		4	1.1	1.4	1.3	0	0	0		
ликагель										

Таблица 2

Конверсия метанола и содержание продуктов конверсии на адсорбентах различных марок при 290°С и скорости потока азота 400 мл·мин⁻¹, насыщенного метанолом

конверсня метаноза на промышленных адеороентах											
		Конверсия метанола, мас%, при скорости потока, мл·мин ⁻¹									
Адсорбент, марка	$c_{Al_2O_3}, \%$	400	800	400	800	400	800	400	800	400	800
		120	0°C	160)°C	200)°C	240)°C	290°C	
ACM 1	4.6 ± 1.0	0	0	71	70	79	82	84	87	88	89
ACM 2	4.3 ± 0.3	0	0	69	73	75	77	78	85	83	88
ACM 3	3.9 ± 0.3	0	0	69	70	74	75	77	82	78	85
ACM 4	3.6 ± 0.9	0	0	67	69	70	73	74	76	75	77
ACM BC	13.2 ± 0.4	0	0	54	60	56	65	60	69	61	70
BASF KC-Trockenperlen H 1	3.2 ± 0.2	0	0	55	58	59	61	62	67	62	68
BASF KC-Trockenperlen H 2	3.1 ± 0.6	0	0	54	59	58	63	60	68	61	68
BASF KC-Trockenperlen H 3	3.1 ± 0.5	0	0	56	58	58	63	61	66	62	67
BASF KC-Trockenperlen WS	3.5 ± 0.9	0	0	38	35	40	39	42	42	43	42
НИАП-АОС	98 ± 1	0	0	37	36	40	37	42	42	42	42
Немодифицированный силика-		0		0.1		1.1		2.5		3.9	
гель											

Таблица 3 Конверсия метанола на промышленных адсорбентах

ская конверсия метанола практически не происходит. Полученные данные позволяют заключить, что каталитическая активность модифицированных и немодифицированных силикагелей в процессах конверсии метанола в диметиловый эфир обусловлена в первую очередь каталитическим действием оксида алюминия. Поскольку при температурах выше 300°С каталитическая активность адсорбентов в синтезе диметилового эфира снижается из-за возможности протекания реакций с образованием алканов и олефинов с последующим закоксовыванием адсорбента [15], верхний диапазон исследований по выбору температуры конверсии метанола ограничили 290°С. Каталитическая активность адсорбентов марок НИАП-АОС, АСМ ВС, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS, ACM и немодифицированного силикагеля в конверсии метанола существенно различается (рис. 3). Характер активности этих адсорбентов при других скоростях потока азота, насыщенного метанолом, идентичен. Немодифицированный адсорбент практически не обладает каталитической активностью, способствующей конверсии метанола. Адсорбенты защитного слоя АСМ ВС и НИАП-АОС, характеризующиеся кристалличностью, малоактивны, о чем свидетельствуют низкие концентрации образующего-



Рис. 3. Зависимость выхода диметилового эфира от температуры (150–290°С) на адсорбентах (скорость потока азота, насыщенного метанолом, 400 мл·мин⁻¹).

ся диметилового эфира. Здесь следует отметить, что разработчики этих адсорбентов создавали их для адсорбционной осушки и удаления из них углеводородных компонентов, способных в условиях транспорта перейти в жидкое состояние с образованием жидкостных пробок [22].

Выход диметилового эфира в процессе конверсии метанола также существенно зависит от скоростей потока азота, насыщенного метанолом (рис. 4). Максимальная конверсия метанола на адсорбенте ACM 1 наблюдается при 290°С и скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл·мин⁻¹.

Данные по активности адсорбентов марок НИАП-AOC, ACM BC, BASF KC-Trockenperlen H и BASF KC-Trockenperlen WS, ACM (рис. 3, табл. 3) и рентгенофазового анализа (рис. 1) показали, что каталитическая активность конверсии обусловлена более эффективным взаимодействием метанола с аморфной формой адсорбентов. Увеличение удельной поверхности и удельного объема пор (табл. 1, 2) также повышает каталитическую активность адсорбентов в конверсии метанола. Исследуемые промышленные адсорбенты «стареют» во времени в условиях конверсии метанола и технологической очистки природного газа при разных температурах и скоростях потока азота, насыщенного метанолом (табл. 4).

Каталитическая активность адсорбента по конверсии метанола во времени снижается (табл. 4), что может быть обусловлено возможностью протекания нежелательных процессов, приводящих к образованию побочных продуктов (алканов, олефинов) и закоксовыванию адсорбента [13]. Для изучения возможности протекания такого рода процессов и адсорбции из газа веществ проводили исследования исходного и промежуточных образцов адсорбента ACM 1 методами синхронного термического анализа (рис. 5).

Образцы теряют адсорбированную воду до 200°С с потерей массы около 9% (рис. 5, *a*). При дальнейшем нагревании на термогравиметрических кривых образцов наблюдается потеря массы, связанная,



Рис. 4. Зависимость выхода диметилового эфира от скорости потока азота, насыщенного метанолом (200–2000 мл·мин⁻¹), на силикагеле ACM 1 (температура 290°С).

по-видимому, с удалением побочных органических компонентов, которые сорбировались на адсорбентах в процессе их эксплуатации. Что касается фазового состояния адсорбента, то оно, по данным [18], остается стабильным до 400°С, и аморфная форма оксида алюминия сохраняется в условиях конверсии метанола. На дифференциальных термогравиметрических кривых при 950-1100°С наблюдается экзотермический эффект, обусловленный кристаллизацией основы адсорбента — оксида кремния. Остаточная масса адсорбентов возрастает с 86.0 до 88.4% при 1100°С за счет сорбции компонентов различной природы в ряду АСМ 1 исходный < АСМ 1 после 9 мес использования < АСМ 1 после 33 мес использования с увеличением времени их работы в установках подготовки газа к транспорту (рис. 5, а). Факт загрязнения адсорбента в установках подготовки газа к транспорту может быть связан с закоксовыванием его поверхности при высокотемпературной регенерации или иными компонентами, привносимыми газовым потоком. Дегидратация и (или) термолиз компонентов органического происхождения с адсорбентов подтверждается термограммами исходного и отработавшего в

Таблица 4

Конверсия метанола в зависимости от времени использования адсорбента ACM 1 на установках подготовки газа к транспорту при скорости потока азота, насыщенного метанолом, 1200 мл·мин⁻¹

<i>T</i> , °C	Конверсия метанола, мас%, при времени работы адсорбента на установках подготовки газа к транспорту, мес								
	1	9	33						
160	74	21	11						
200	85	22	14						
240	88	25	16						
290	90	26	16						



Рис. 5. Термограммы исходного и отработанного адсорбента АСМ (9 и 33 мес) в атмосфере аргона (а) и воздуха (б).

течение 9 и 33 мес адсорбентов АСМ в атмосфере воздуха (рис. 5, δ). Экзотермическая реакция с удалением компонентов органического происхождения протекает при температурах 250–660°С. Одним из установленных загрязнителей адсорбентов компонентами органического происхождения в процессе их работы на установке подготовки газа к транспорту является аэрозоль турбинного масла ТП-22С [23], попадающий в систему очистки газа через уплотнители нагнетателей газоперекачивающих агрегатов. Авторы [23] проанализировали ацетоновые экстракты с адсорбентов и обнаружили в них антиокислительные, антикоррозионные и деэмульгирующие присадки, которые входят в состав этого масла и не удаляются при высокотемпературной регенерации адсорбента, тем самым снижая его каталитическую активность.

По совокупности проведенных исследований можно заключить, что по выходу продуктов конверсии метанола наибольшую каталитическую активность из изученных промышленных образцов адсорбентов проявляет ACM 1, который очень эффективен при снижении концентрации метанола, образовавшегося при работе установки подготовки газа к транспорту.

Выводы

Каталитическую активность модифицированных оксидом алюминия силикагелей различных марок — ACM, ACM BC, BASF KC-Trockenperlen H, BASF KC-Trockenperlen WS и адсорбента марки НИАП-АОС, используемых при очистке природного газа, изучили на лабораторной установке проточного типа при атмосферном давлении, установили ее зависимость от температуры конверсии метанола и скорости потока газа-носителя (азота). Наиболее активным катализатором термокаталитических превращений метанола является адсорбент марки ACM 1 с аморфной структурой и содержанием оксида алюминия $4.6 \pm 1.0\%$, а кристаллические адсорбенты марок ACM BC и НИАП-АОС относительно инертны в данном процессе.

Побочными продуктами начальной стадии конверсии метанола на исследованных образцах адсорбентов в реакционной смеси идентифицированы метаналь, диэтиловый эфир, ацетон, метилацетат и этанол. Конверсия метанола на адсорбенте ACM 1 достигает максимального значения — 91 мас% с выходом диметилового эфира 49 мас% при 290°С и скорости потока азота 1200 мл·мин⁻¹, насыщенного метанолом. Термокаталитические свойства адсорбента ACM, проявленные в процессе конверсии метанола, показали перспективность его использования при очистке природного газа в промышленности, что обеспечит сокращение вредных выбросов метанола в атмосферу.

Благодарности

Исследования проводились в рамках выполнения госзадания Минобрнауки РФ, проект № FZEN-2020-0022, с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского госуниверситета.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

3. А. Темердашев выдвинул основные идеи, участвовал в написании статьи; А. С. Костина — экспериментальные исследования, обзор публикаций по теме статьи, обсуждение и систематизация полученных результатов, подготовка статьи к публикации; А. В. Руденко, И. А. Колычев участвовали в постановке задач исследования, проведении каталитических экспериментов, в обсуждении и систематизации данных; А. М. Васильев провел исследования адсорбентов методом термического, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа.

Информация об авторах

Темердашев Зауаль Ахлоович, д.х.н., проф., зав. кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5284-0317

Костина Анна Сергеевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4194-3681

Руденко Александр Валентинович, заместитель начальника Краснодарского ЛПУМГ филиала ООО «Газпром трансгаз Краснодар»,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3519-2324

Колычев Игорь Алексеевич, к.х.н., начальник химико-аналитической лаборатории Краснодарского ЛПУМГ филиала ООО «Газпром трансгаз Краснодар», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5174-1296

Васильев Александр Михайлович, к.х.н., с.н.с. ФГБОУ ВО «КубГУ»,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2696-867X

Список литературы

 Yang M., Zhao J., Zheng J.-N., Song Y. Hydrate reformation characteristics in natural gas hydrate dissociation process: A review // Appl. Energy. 2019. V. 256. ID 113878.

https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113878

- [2] Бешенцева С. А. Анализ методов предупреждения гидратообразования в трубопроводах // Вестн. кибернетики. 2012. № 11. С. 40–44.
- [3] Pohanka M. Toxicology and the biological role of methanol and ethanol: Current view // Biomed. Pap. Med. fac. Univ. Palacky Olomouc Czech. Repub. 2016. V. 160. N 1. P. 54–63. https://doi.org/10.5507/bp.2015.023
- [4] Ткаченко И. Г., Шабля С. Г., Шатохин А. А., Гераськин В. Г., Малахова О. В., Завалинская И. С. Химические превращения компонентов природного газа в процессе адсорбционной осушки силикагелями // Газ. пром-сть. 2017. Т. 747. № 1. С. 36–39.

- [5] Hattori H., Ono Y. Catalysts and catalysis for acidbase reactions. Metal oxides in heterogeneous catalysis. Elsevier, 2018. P. 133-209.
- [6] Aboul-Fotouh S. M. K. Effect of ultrasonic irradiation and/or halogenation on the catalytic performance of γ -Al₂O₃ for methanol dehydration to dimethyl ether // J. Fuel Chem. Technol. 2013. V. 41. N 9. P. 1077-1084. https://doi.org/10.1016/S1872-5813(13)60045-6
- [7] Sabour B., Peyrovi M. H., Hamoule T., Rashidzadeh M. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether (DME) over Al-HMS catalysts // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. N 1. P. 222-227.
 - https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.03.044
- [8] Peinado C., Liuzzi D., Ladera-Gallardo R. M., Retuerto M., Ojeda M., Peña M.A., Rojas S. Effects of support and reaction pressure for the synthesis of dimethyl ether over heteropolyacid catalysts // Sci. Rep. 2020. V. 10. N 1. P. 1-12. https://doi.org/10.1038/s41598-020-65296-3
- [9] Macina D., Piwowarska Z., Tarach K., Góra-Marek K., Ryczkowski J., Chmielarz L. Mesoporous silica materials modified with alumina polycations as catalysts for the synthesis of dimethyl ether from methanol // Mater. Res. Bull. 2016. V. 74. P. 425-435. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.11.018
- [10] Aloise A., Marino A., Dalena F., Giorgianni G., Migliori M., Frusteri L., Cannilla C., Bonura G., Frusteri F., Giordano G. Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration // Micropor. Mesopor. Mater. 2020. V. 302. N 110198. P. 1-8.

https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110198

- [11] Zeng L., Wang, Y., Mou J., Liu F., Yang C., Zhao T., Wang X., Cao J. Promoted catalytic behavior over γ -Al₂O₃ composited with ZSM-5 for crude methanol conversion to dimethyl ether // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. 45. N 33. P. 16500-16508. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.115
- [12] Catizzone E., Migliori M., Aloise A., Lamberti R., Giordano G. Hierarchical low Si/Al ratio ferrierite zeolite by sequential postsynthesis treatment: Catalytic assessment in dehydration reaction of methanol // J. Chem. 2019. P. 1–9. https://doi.org/10.1155/2019/3084356
- [13] Dai W., Kong W., Wu G., Li N., Li L., Guan N. Catalytic dehydration of methanol to dimethyl ether over aluminophosphate and silico-aluminophosphate molecular sieves // Catal. Commun. 2011. V. 12. N 6. P. 535-538.

https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.11.019

- [14] Elamin M. M., Muraza O., Malaibari Z., Ba H., Nhut J. M., Pham-Huu C. Microwave assisted growth of SAPO-34 on β-SiC foams for methanol dehydration to dimethyl ether // Chem. Eng. J. 2015. V. 274. P. 113–122. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.118
- [15] Батени Х., Эйбл Ч. Разработка гетерогенных катализаторов для процесса дегидратации метанола

в диметиловый эфир: обзор // Катализ в пром-сти. 2018. T. 18. № 4. C. 6-30.

https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-4-6-30 [Bateni H., Able C. Development of heterogeneous catalysts for dehydration of methanol to dimethyl ether: A review // Catal. Ind. 2019. V. 11. N 1. P. 7-33. https://doi.org/10.1134/S2070050419010045].

- [16] Sung D. M., Kim Y. H., Park E. D., Yie J. E. Correlation between acidity and catalytic activity for the methanol dehydration over various aluminum oxides // Res. Chem. Intermed. 2010. V. 36. N 6-7. P. 653-660. https://doi.org/10.1007/s11164-010-0201-y
- [17] Mandal A., Prakash M., Kumar R. M., Parthasarathi R., Subramanian V. Ab Initio and DFT studies on methanol-water clusters // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. N 6. P. 2250-2258. https://doi.org/10.1021/jp909397z

- [18] Темердашев З. А., Руденко А. В., Колычев И. А., Костина А. С. Утилизация метанола из природного газа на силикагелевом адсорбенте, модифицированном оксидом алюминия // Экология и пром-сть России. 2019. Т. 23. № 11. С. 4-9. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2020-8-17-21
- [19] Хаджиев С. Н., Магомедова М. В., Пересыпкина Е. Г. Механизм реакции синтеза олефинов из метанола и диметилового эфира на цеолитных катализаторах // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 243-269. https://doi.org/10.7868/S0028242114040054 [Khadzhiev S. N., Magomedova M. V., Peresypkina E. G. Mechanism of olefin synthesis from methanol and dimethyl ether over zeolite catalysts: A review // Petrol. Chem. 2014. V. 54. N 4. P. 245-269. https://doi.org/10.7868/S0028242114040054].
- [20] DeWilde J. F., Chiang H., Hickman D. A., Ho C. R., Bhan A. Kinetics and mechanism of ethanol dehydration on γ -Al₂O₃: The critical role of dimer inhibition // ACS Catal. 2013. V. 3. N 4. P. 798-807. https://doi.org/10.1021/cs400051k
- [21] Phung T. K., Busca G. Diethyl ether cracking and ethanol dehydration: Acid catalysis and reaction paths // Chem. Eng. J. 2015. N 272. P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.008
- [22] Кондауров С. Ю., Артемова И. И., Никишева М. И., Кручинин М. М., Шайхутдинов А. З., Золотовский Б. П. Пилотные испытания процесса адсорбционной осушки и отбензинивания природного газа на российских адсорбентах // Газ. пром-сть. 2011. № 12. C. 26–29.
- [23] Иванова Ю. А., Темердашев З. А., Колычев И. А., Руденко А. В. Аналитический контроль загрязненности силикагелевого адсорбента компонентами турбинного масла в процессе очистки природного газа // Аналитика и контроль. 2020. Т. 24. № 3. C. 195-200.

http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2020.24.3.002

РЕАКТИВНАЯ АДСОРБЦИОННАЯ ДЕСУЛЬФУРИЗАЦИЯ ДИБЕНЗОТИОФЕНА В ПРИСУТСТВИИ МЕЗОПОРИСТЫХ АДСОРБЕНТОВ

© О. В. Голубев, Х. Чжоу, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3 E-mail: olegolub@mail.ru

> Поступила в Редакцию 4 марта 2021 г. После доработки 5 апреля 2021 г. Принята к публикации 13 апреля 2021 г.

Исследован процесс реактивной адсорбционной десульфуризации модельного топлива — дибензотиофена — с использованием различных адсорбентов. Получены и охарактеризованы адсорбенты на основе мезопористого материала MCM-41 с нанесенными фазами Ni и ZnO. Проведено сравнение десульфуризационной активности с адсорбентами на основе оксида алюминия в проточном реакторе со стационарным слоем. Установлено, что адсорбент на основе материала MCM-41 значительно превосходит аналог на носителе Al_2O_3 по характеристике адсорбционной емкости в результате реактивной адсорбционной десульфуризации дибензотиофена при температуре реакции 350°C, давлении 2 МПа и объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

Ключевые слова: реактивная адсорбционная десульфуризация; сероочистка; мезопористые материалы; МСМ-41

DOI: 10.31857/S0044461821050054

Проблема удаления сернистых соединений из бензиновых и дизельных фракций остается чрезвычайно актуальной для современной нефтепереработки. На текущий момент основным промышленным процессом удаления серы из топлив является гидроочистка или гидрообессеривание. При использовании данного процесса для получения топлив со сверхнизким содержанием серы (менее 10 мг·кг⁻¹) существенно увеличиваются затраты на переработку, поскольку для десульфуризации таких молекул, как тиофен, бензо- и дибензотиофен, требуются довольно жесткие условия проведения процесса [1]. По причине этого исследователями проводится поиск и совершенствование альтернативных методов сверхглубокой сероочистки. Такими методами являются окислительное обессеривание, адсорбционная десульфуризация и реактивная адсорбционная десульфуризация. Преимущество метода окислительного обессеривания перед гидроочисткой заключается в удалении объемных молекул конденсированных тиофенов при более мягких условиях, поскольку скорость окисления в ряду тиофен < бензотиофен < дибензотифен возрастает [2] в

отличие от скорости гидрирования соединений этого же ряда (в случае гидроочистки), которая снижается. Увеличение скорости окисления объясняется возрастающей электронной плотностью на атоме серы [3]. Несмотря на указанное преимущество, процесс окислительного обессеривания имеет недостаток, выражающийся в необходимости введения дополнительной стадии процесса — отделения продуктов реакции — сульфоксидов и сульфонов. Для этого используют методы адсорбции [4] или экстракции [5], что приводит к снижению выхода углеводородов при экстракции или адсорбции образующихся окисленных сернистых соединений.

Метод реактивной адсорбционной десульфуризации получил распространение в промышленности относительно недавно. Компания ConocoPhillips внедрила процесс S-Zorb для сероочистки бензина каталитического крекинга [6]. Процесс заключается в следующем. В атмосфере водорода в сераорганической молекуле происходит разрыв связи С—S, а затем сера адсорбируется на оксиде цинка, входящем в состав адсорбента. Таким образом, не происходит
выделения коррозионно-активного и токсичного сероводорода в систему. Реактивная адсорбционная десульфуризация зачастую рассматривается как «мягкая гидродесульфуризация», поскольку деструкция сераорганических соединений протекает с использованием меньшего количества водорода (в сравнении с процессом гидроочистки). Одним из недостатков метода является низкая адсорбционная емкость адсорбента — необходима его постоянная регенерация. Более того, при использовании метода реактивной адсорбции для десульфуризации дизельной фракции требуется преодоление ограничений массопереноса объемных молекул к активным центрам адсорбента. В последнее время публикуется множество исследований, касающихся увеличения адсорбционной емкости. Так, эффективность адсорбента повышают введением дополнительных промоторов (Mn, Cu [7, 8]) или модификацией носителя [9].

Цель работы — увеличение адсорбционной емкости адсорбента и повышение эффективности десульфуризации дибензотиофена за счет использования в качестве носителей адсорбентов мезопористых структурированных материалов типа МСМ-41. Мезопористые материалы выступают крупнопористыми аналогами цеолитов, которые применяются во многих процессах нефтепереработки и нефтехимии [10]. Использование цеолитов сопряжено с диффузионными ограничениями в случае превращения объемных молекул. В отличие от цеолитов мезоструктурированные материалы позволяют преодолеть данные ограничения при удалении гетероатомных соединений из нефтяных дистиллятов [11].

Экспериментальная часть

Мезопористый материал МСМ-41 получили по следующей методике. В полипропиленовой колбе емкостью 1000 см³ растворили 9.1 г органического темплата цетилтриметиламмоний бромида (Merck, 98%) в 424 см³ дистиллированной воды. При интенсивном перемешивании добавили 35 см³ водного раствора аммиака (ООО «Сигма Тек», ч.д.а., водный раствор 25 мас%). Смесь перемешивали 30 мин при 30°С. К полученной смеси, по каплям, в течение 30 мин добавляли 37.2 см³ тетраэтилортосиликата (САS 78-10-4, Sigma-Aldrich, кат. номер 86578, 99%), затем перемешивали при комнатной температуре 4 ч и выдерживали полученную смесь 24 ч при комнатной температуре. Далее термостатировали при 100°С в течение 24 ч в сушильном шкафу. Полученный осадок отфильтровали, промыли 3 раза дистиллированной водой. Далее осадок сушили при комнатной температуре 24 ч и затем в сушильном шкафу по 2 ч при температуре 80, 90, 100, 110°С. Прокаливали в токе воздуха при 550°С в течение 4 ч (скорость нагрева 2 град мин⁻¹).

После прокаливания материал МСМ-41 формовали под давлением в таблетку, измельчали и просеивали для получения фракции 250-500 мкм. Затем носитель пропитывали растворами Zn(CH₃COO)₂ (Fluka, 99%) концентрацией c = 1.71 - 2.97 моль·л⁻¹ (в зависимости от влагоемкости носителя и необходимого содержания ZnO в готовом адсорбенте) и Ni(NO₃)₂ (AO «Вектон», ч.д.а.) концентрацией c = 0.59 - 0.68 моль·л⁻¹ в одну (для получения образца с содержанием ZnO 20 мас%) или две стадии (для получения образца с содержанием ZnO 30 мас%). Нанесение Ni на мезопористый носитель проводили в расчете на 5 мас%, нанесение ZnO — на 20 и 30 мас% в готовых адсорбентах. В качестве образцов сравнения приготовили адсорбенты, нанесенные на γ-Al₂O₃, полученный прокаливанием псевдобемита марки Sasol Pural SB.

Площадь поверхности и характеристики пор были определены с использованием оборудования Micromeritics Gemini VII 2390t. Перед измерениями образцы вакуумировали при 350°С в течение 6 ч. Для расчета площади поверхности использовался метод Брунауэра-Эммета-Теллера с данными адсорбции в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.04 - 0.20$. Объем и размер пор определяли по ветви адсорбции изотерм с использованием модели Баррета-Джойнера-Халенды. Удельный объем пор определяли по количеству адсорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Анализ методом просвечивающей электронной микроскопии проводили на микроскопе JEOL JEM-2100F с ускоряющим напряжением 200 кВ. Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 (Си_{Ка}-излучение) в диапазоне 1-100° 20 со скоростью вращения гониометра (Rigaku D/Max-RC) 1° 20/мин, шаг 0.04°. Идентификация рентгенограмм проводилась с помощью программного обеспечения MDI Jade 6.5 в сочетании с базой данных ICDD PDF-2. Содержание Ni, Zn, Si и Al определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием прибора Perkin Elmer AAnalyst 400. Образцы предварительно обрабатывали концентрированной H₂SO₄ (ООО «Сигма Тек», х.ч., 93.6 мас%) и концентрированной HNO₃ (ООО «НеваРеактив», х.ч., 65 мас%).

В качестве модельного сырья для реактивной адсорбционной десульфуризации использовали дибензотиофен (CAS 132-65-0, Sigma-Aldrich, кат. номер D32202, 98%), растворенный в гексадекане (CAS 544-76-3, Sigma-Aldrich, кат. номер Н6703, 99%). Содержание серы в модельной смеси составляло 2000 мг кг⁻¹ (0.2 мас%). Эксперименты по десульфуризации проводили в проточной лабораторной установке в реакторе с неподвижным слоем. Адсорбент в объеме 5.0 см³ загружали в реактор между двумя слоями инертного материала (кварц) (рис. 1). Кварц служит для эффективного теплообмена и равномерного распределения сырья по слою адсорбента. После загрузки адсорбент восстанавливали в среде водорода для перевода никеля из оксидной формы в металлический никель. Программа восстановления: подъем температуры до 250°С со скоростью 150 град·ч-1; выдержка в течение 1 ч при 250°С; подъем до 400°С со скоростью 50 град ч-1; выдержка в течение 3 ч при 400°С. Модельную смесь для процесса реактивной адсорбционной десульфуризации подавали в реактор при помощи поршневого насоса со скоростью подачи 0.083 мл·мин⁻¹, где она смешивалась с водородом в объемном соотношении Н₂/сырье = 500 нл/л (скорость потока водорода 41.5 см³·мин⁻¹). Жидкие продукты десульфуризации отбирали каждый час и определяли содержание серы в продукте.

Адсорбционную емкость адсорбента по сере рассчитывали по формуле

$$q = \frac{v}{1000m} \int_0^t (c_0 - c_t) \mathrm{d}t,$$

где q — масса серы, адсорбированной на 1 г адсорбента (мг·г⁻¹); c_0 — начальная концентрация серы в модельном топливе (мг·л⁻¹); c_t — концентрация серы в пробе (мг·г⁻¹) в момент времени t (мин); v — линейная скорость подачи сырья (мл·мин⁻¹); m — масса адсорбента. Момент времени t фиксировали при стабильном превышении концентрации серы в продукте реакции более 10 мг·кг⁻¹.

Содержание общей серы в жидких продуктах определяли с помощью энергодисперсионного рентгеновского флуоресцентного анализатора серы АСЭ-2 по методике ASTM D4294.

Обсуждение результатов

Полученные адсорбенты Ni-ZnO/MCM-41 (далее — 5-X-MCM, где 5 — массовая доля никеля, X — массовая доля ZnO), Ni-ZnO/Al₂O₃ (далее —



Рис. 1. Схема лабораторной проточной установки для реактивной адсорбционной десульфуризации.

5-X-Al, где 5 — массовая доля никеля, X — массовая доля ZnO) охарактеризовали физико-химическими методами анализа. По данным элементного анализа, содержание активных компонентов в адсорбентах близко к расчетному (табл. 1).

Адсорбенты на основе МСМ-41 характеризуются довольно высокой удельной площадью поверхности — значение характеристики в исходном мезопористом материале составляет 867 м²·г⁻¹ (табл. 2). Изотермы адсорбции образцов принадлежат к IV типу и имеют петлю гистерезиса, что характерно для мезопористых материалов (рис. 2) [12].

В образце MCM-41 наблюдается увеличение адсорбции азота при низком относительном давлении, что соответствует мультислойной адсорбции на стенках пор материала [13]. При нанесении металлических компонентов изотерма сглаживается одновременно со снижением удельной поверхности. Это свидетельствует о частичном блокировании пор частицами Ni и ZnO, что выражается также в изменении перегиба изотермы при увеличении содержания ZnO в материале.

На микрофотографиях (рис. 3) можно наблюдать упорядоченные каналы, что соответствует структуре мезопористого материала MCM-41. На снимках визуализируются точечные затемненные области, соответствующие частицам нанесенной фазы Ni и ZnO, распределенным по поверхности носителя. Нанесение активных металлов методом пропитки привело к их равномерному распределению по поверхности материала MCM-41 (рис. 4).

Наличие упорядоченной структуры в образцах на основе MCM-41 также подтвердили методом рентгенофазового анализа (рис. 5). При $2\theta = 1-6^{\circ}$ наблюдаются три дифракционных максимума, характерные для мезопористых упорядоченных материалов MCM-41. Это свидетельствует о том, что материал MCM-41 имеет упорядоченную гексагональную мезопористую структуру дальнего порядка [14]. На рент-

Таблица 1 Содержание компонентов в полученных адсорбентах

Образец	Ni, мас%	ZnO, мас%
5-20-A1	5.0	18.0
5-30-A1	5.4	31.2
5-20-MCM	4.9	19.4
5-30-MCM	4.7	29.7



Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота адсорбентов на основе МСМ-41.

генограмме образца 5-20-МСМ также наблюдается сигнал в области $2\theta = 2^{\circ}$, что свидетельствует о сохранении мезопористой структуры материала МСМ-41. Значительное снижение данного сигнала при повышении концентрации ZnO в образце 5-30-МСМ, по-видимому, связано с частичным блокированием упорядоченных пор частицами ZnO. При рассмотрении рентгенограмм образцов в области $2\theta = 10-90^{\circ}$ следует отметить, что сигнал, соответствующий фа-

Адсорбент (носитель)	Удельная площадь поверхности S _{уд} , м ² ·г ⁻¹	Объем пор $V_{\text{пор}}$, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор <i>d</i> _{пор} , Å
Al ₂ O ₃	245	0.42	69
5-20-A1	129	0.29	68
5-30-A1	109	0.25	53
MCM-41	867	0.68	28
5-20-MCM	590	0.53	22
5-30-MCM	446	0.40	30

Таблица 2 Текстурные характеристики исходных носителей (Al₂O₃, MCM-41) и адсорбентов на их основе



Рис. 3. Микрофотография восстановленного адсорбента 5-20-МСМ.

зе ZnO, не наблюдается на дифрактограммах обоих образцов (рис. 6, a, δ). По всей видимости, частицы ZnO столь малы, что проявляют рентгеноаморфные свойства, что приводит к уширению сигналов на дифрактограмме. Причина этому – равномерно нанесенный ZnO на поверхности MCM-41 (рис. 3). При этом отмечается усиление сигнала частиц NiO в адсорбенте 5-30-MCM, что, вероятно, связано с укрупнением кристаллитов при увеличении содержания ZnO. Это может быть связано со снижением удельной площади поверхности материала MCM-41 при нанесении



Рис. 4. Элементная карта адсорбента 5-20-МСМ.

большего количества ZnO и, следовательно, низкой дисперсии наносимого NiO.

Адсорбенты, нанесенные на Al_2O_3 (рис. 6, *в*, *г*), отличаются высокой степенью кристалличности, что свидетельствует о неравномерном распределении фаз NiO и ZnO на поверхности носителя.

Процесс десульфуризации проводили с использованием сырья с содержанием серы 2000 мг·кг⁻¹ при фиксированных температуре $T = 350^{\circ}$ С, давлении p = 2 МПа, объемной скорости подачи сырья 1 ч⁻¹, отношении H₂/сырье = 500 нл/л. Окончание процесса десульфуризации фиксировали по насыщению адсорбента, которое приводило к получению продукта с содержанием серы более 10 мг·кг⁻¹ (рис. 7).



Рис. 5. Малоугловые рентгенограммы образцов адсорбентов на основе МСМ-41.



Рис. 6. Дифрактограммы невосстановленных адсорбентов 5-20-МСМ (a), 5-30-МСМ (б), 5-20-Аl (e), 5-30-Al (c).



Рис. 7. Кривые реактивной адсорбционной десульфуризации адсорбентов 5-20-А1, 5-30-А1, 5-20-МСМ, 5-30-МСМ.

Таким образом, адсорбенты на основе MCM-41 значительно превосходят образцы с носителем из оксида алюминия по величине десульфуризации объема сырья на единицу массы адсорбента. Это свидетельствует о повышении адсорбционных характеристик адсорбентов при введении мезопористого материала в качестве носителя. Для количественного сравнения всех испытанных адсорбентов были рассчитаны значения соответствующих адсорбционных емкостей q (табл. 3).

Наиболее высоким значением адсорбционной емкости характеризуется адсорбент на основе мезопористого материала MCM-41 с содержанием ZnO 20 мас%. Величина адсорбционной емкости превышает более чем в 4 раза аналогичную характеристику образца на основе оксида алюминия. Следует отметить, что адсорбент 5-30-МСМ характеризуется сниженной величиной адсорбционной емкости по

Таблица 3						
Адсорбционная емкость адсорбентов на основе Al ₂ O ₂ и MCM-41	3					

Адсорбент	Адсорбционная емкость q, мг S/г адсорбента
5-20-A1	25
5-30-A1	60
5-20-MCM	111
5-30-MCM	91

Таблица 4 Текстурные характеристики адсорбента 5-20-МСМ

Адсорбент	Удельная площадь поверхности $S_{\rm yg}$, м ² ·г ⁻¹	Объем пор $V_{\text{пор}}$, см ³ ·г ⁻¹	Диаметр пор <i>d</i> _{пор} , Å
5-20-МСМ до реакции	590	0.53	22
5-20-МСМ после реакции (насыщенный)	381	0.35	31

сравнению с образцом 5-20-МСМ, несмотря на меньшее содержание ZnO в последнем. Адсорбционная емкость образцов на основе Al_2O_3 возрастает с повышением содержания ZnO. Для установления причин данного явления были проведены исследования отработанных (насыщенных) образцов 5-20-МСМ и 5-30-МСМ. По результатам анализа методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, удельная площадь поверхности и объем пор образца насыщенного сорбента 5-20-МСМ снижаются в ~1.5 раза (табл. 4). Это связано с образованием фазы ZnS в порах мезопористого материала, что установлено методом рентгенофазового анализа (рис. 8).

Сигнал в области $2\theta = 2^{\circ}$, фиксируемый на рентгенограммах образцов 5-20-МСМ и 5-30-МСМ, заметно снижается, что свидетельствует о блокировании упорядоченной мезопористой структуры материала МСМ-41. При исследовании образцов методом рентгенофазового анализа в области $2\theta = 10-80^{\circ}$ (рис. 9) наблюдается различие в составе сульфидных фаз. Так, в насыщенном адсорбенте 5-20-МСМ присутствует только фаза сульфида цинка, тогда как в образце 5-30-МСМ наблюдаются также фазы сульфидов

никеля Ni₃S₂ и Ni_xS₆. По всей видимости, частицы Ni и ZnO в исходном адсорбенте расположены на удаленном расстоянии друг от друга, что становится причиной неэффективного переноса серы от фазы Ni₃S₂ к фазе ZnO [15]. Это подтверждается дифрактограммой исходного адсорбента 5-30-МСМ (рис. 6, δ), на которой присутствует сильный сигнал NiO, свидетельствующий об агломерации частиц. Активность десульфуризации при агломерации частиц снижается, что приводит к проскоку сырья и повышению количества серы в продукте. Таким образом, агломерация частиц NiO в исходном адсорбенте является причиной сниженной адсорбционной емкости при повышении содержания ZnO в адсорбенте на основе мезопористого материала MCM-41.

Насыщенный адсорбент представляет собой крупные кристаллиты ZnS, расположенные на поверхности мезопористого материала MCM-41 (рис. 10, a-6). Следует отметить, что после окончания процесса мезоструктура исходного материала сохраняется (рис. 10, δ , c).

Данные элементного картирования подтверждают образование ZnS в результате десульфуриза-



Рис. 8. Малоугловые рентгенограммы образцов исходных и насыщенных адсорбентов на основе МСМ-41.



Рис. 9. Рентгенограммы образцов насыщенных адсорбентов 5-20-МСМ (*a*), 5-30-МСМ (*б*).



Рис. 10. Микрофотографии насыщенного адсорбента 5-20-МСМ.



Рис. 11. Элементная карта насыщенного адсорбента 5-20-МСМ.

ции дибензотиофена на мезопористом адсорбенте 5-20-МСМ (рис. 11). Образующиеся кристаллиты

характеризуются средним размером 20 нм, в некоторых случаях достигая 30 нм и более.

Выводы

Полученный адсорбент реактивной адсорбционной десульфуризации на основе мезопористого материала MCM-41 позволяет эффективно удалять серу из модельного сырья. При использовании мезопористого материала в качестве адсорбента достигается увеличение адсорбционной емкости по сере в сравнении с адсорбционной емкости по сере в сравнении с адсорбентами на основе оксида алюминия. При повышении количества ZnO, наносимого на MCM-41, адсорбционная емкость снижается, что, предположительно, связано с затрудненным переносом частиц S от фазы Ni₂S₃ к фазе ZnO.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудников ЦКП МГУ «Нанохимия и наноматериалы» за выполнение анализа образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Голубев Олег Владимирович,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8558-3094 Чжоу Хайчжоу,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9629-3781 Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4727-954X

Список литературы

- [1] Kampouraki Z. C., Giannakoudakis D. A., Triantafyllidis K. S., Deliyanni E. A. Catalytic oxidative desulfurization of a 4,6-DMDBT containing model fuel by metal-free activated carbons: The key role of surface chemistry // Green Chem. 2019. V. 21. P. 6685–6698. https://doi.org/10.1039/C9GC03234G
- [2] Есева Е. А., Акопян А. В., Анисимов А. В., Максимов А. Л. Окислительное обессеривание углеводородного сырья с использованием кислорода как окислителя (обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 5. С. 589–599.

https://doi.org/10.31857/S0028242120050093 [*Eseva E. A., Akopyan A. V., Anisimov A. V., Maximov A. L.* Oxidative desulfurization of hydrocarbon feedstock using oxygen as oxidizing agent (a review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 9. P. 979–990. https://doi.org/10.1134/S0965544120090091].

- [3] Shiraishi Y., Tachibana K., Hirai T., Komasawa I. Desulfurization and denitrogenation process for light oils based on chemical oxidation followed by liquid– liquid extraction // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. P. 4362–4375. https://doi.org/10.1021/ie010618x
- [4] Choi E. S., Roces S., Dugos N., Arcega A., Wan M.-W. Adsorptive removal of dibenzothiophene sulfone from fuel oil using clay material adsorbents // J. Clean. Prod. 2017. V. 161. P. 267–276. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.072
- [5] Maity U., Basu J. K., Sengupta S. Performance study of extraction and oxidation extraction coupling processes in the removal of thiophenic compounds // Fuel Process. Technol. 2014. V. 121. P. 119–124. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.01.012
- [6] Pat. US 6254766 B1 (publ. 2001). Desulfurization and novel sorbents for same.
- [7] Zhang Y., Yang Y., Lin F., Yang M., Liu T., Jiang Z., Li C. Improvement of adsorptive desulfurization performance of Ni/ZnO adsorbent by doping with Mn additive // Chin. J. Catal. 2013. V. 34. P. 140–145. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(11)60513-5
- [8] Liu Y., Pan Y., Wang H., Liu Y., Liu C. Ordered mesoporous Cu-ZnO-Al₂O₃ adsorbents for reactive adsorption desulfurization with enhanced sulfur saturation capacity // Chin. J. Catal. 2018. V. 39. P. 1543–1551.

https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63085-2

- [9] Ullah R., Bai P., Wu P., Liu B., Subhan F., Yan Z. Cation-anion double hydrolysis derived mesoporous mixed oxides for reactive adsorption desulfurization // Micropor. Mesopor. Mater. 2017. V. 238. P. 36–45. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2016.02.037
- [10] Наранов Е. Р., Дементьев К. И., Герзелиев И. М., Колесниченко Н. В., Ролдугина Е. А., Максимов А. Л. Роль цеолитного катализа в современной нефтепереработке: вклад отечественных разработок // Современные молекулярные сита. 2019. Т. 1. № 1. С. 1–14 [Naranov E. R., Dement'ev K. I., Gerzeliev I. M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E. A., Maksimov A. L. // The role of zeolite catalysis in modern petroleum refining: Contribution from domestic technologies // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 247–261.

https://doi.org/10.1134/S0965544121030105].

 [11] Naranov E., Golubev O., Zanaveskin K., Guseva A., Nikulshin P., Kolyagin Y., Maximov A., Karakhanov E.
 Ni-based nanoparticles on mesoporous silica supports for single-stage arsenic and chlorine removal during diesel fraction hydrotreating // ACS Omega. 2020.
 V. 5. N 12. P. 6611–6618.

https://doi.org/10.1021/acsomega.9b04373

[12] Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. P. 603–619.

http://dx.doi.org/10.1351/pac198557040603

- [13] Silvestre-Albero J., Sepúlveda-Escribano A., Rodríguez Reinoso F. Preparation and characterization of zinc containing MCM-41 spheres // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 113. P. 362–369. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.037
- [14] Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Nature. 1992. V. 359. P. 710–712. https://doi.org/10.1038/359710a0
- [15] Lyu. Y., Sun Z., Xin Y., Liu Y., Wang. C., Liu X. Reactivation of spent S-Zorb adsorbents for gasoline desulfurization // Chem. Eng. J. 2019. V. 374. P. 1109– 1117. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.06.010

= СОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 542.61:547.235:546.65

ГИДРАЗИДЫ α-РАЗВЕТВЛЕННЫХ ТРЕТИЧНЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ КАК ЭКСТРАГЕНТЫ ИОНОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ СУЛЬФАТНЫХ СРЕД

© А. В. Радушев, В. А. Никитина, Т. Д. Батуева

Институт технической химии УрО РАН филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: avradu@mail.ru

> Поступила в Редакцию 3 декабря 2019 г. После доработки 3 марта 2021 г. Принята к публикации 3 марта 2021 г.

Производные гидразина и α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракций C_{10} и C_{15} - C_{19} : 1,2-диацилгидразины C_{10} , гидразиды C_{15} - C_{19} , N',N-диметилгидразиды C_{15} - C_{19} , N',N'-диметилгидразиды C_{10} и гидразиды C_{10} — в виде 0.1–0.5 моль π^{-1} растворов в керосине протестированы в качестве экстрагентов ионов лантаноидов — Y, La, Ce, Sm, Er и Yb в кислых водных средах. Наилучшие экстракционные свойства проявил гидразид C_{15} - C_{19} . На примере La^{3+} определены условия и число ступеней экстракции (из растворов, содержащих 0.5 моль π^{-1} H₂SO₄) и реэкстракции (реэкстрагент — 5 M HCl) до насыщения реэкстракта (до 43 г· π^{-1} La³⁺). Рассчитаны константы распределения (D) и разделения (β) для перечисленных лантаноидов.

Ключевые слова: редкоземельные металлы; сульфатные среды; гидразид; а-разветвленные третичные карбоновые кислоты

DOI: 10.31857/S0044461821050066

В настоящее время основными процессами, применяемыми в схемах разделения редкоземельных металлов (P3M), являются экстракционные [1, 2]. В промышленной практике для разделения лантаноидов преимущественно используют трибутилфосфат, ди(2-этилгексил)фосфорную кислоту, карбоновые кислоты (нафтеновые, Versatic), соли аммониевых оснований, а также смеси (в том числе бинарные) экстрагентов. В ближайшие 3–5 лет увеличение производства РЗМ в России, по мнению ведущих специалистов, возможно при освоении технологии их попутного извлечения при переработке апатита (с использованием азотной и серной кислот для получения экстракционной фосфорной кислоты, фосфогипса и лопарита [3]). В работе [4] изучена переработка фосфогипса — многотоннажного отхода производства удобрений, содержащего 0.4–0.6 % РЗМ, серной кислотой, позволяющая выщелачивать редкоземельные металлы. Однако в доступной литературе не найдено сведений об эффективных экстрагентах для селективного извлечения лантаноидов в промышленных условиях из сернокислых растворов выщелачивания [5]. Поиск новых экстракционных реагентов, позволяющих получать суммарные редкоземельные концентраты из сернокислых растворов переработки и разделять их, весьма актуален.

В связи с этим особый интерес представляют гидразиды *орто*-гидроксибензойных [6] и ациклических карбоновых кислот, демонстрирующие высокую эффективность при жидкостной экстракции меди [7]. Будучи бидентатными лигандами, они способны в амидной форме взаимодействовать с переходными металлами в кислой среде с образованием координационных и сольватационных комплексов. Ранее учеными уже были синтезированы комплексы некоторых гидразидов карбоновых кислот с европием [8] и церием [9]. Однако продолжено исследование комплексов редкоземельных металлов с гидразидами не было.

Исследование производных гидразина и α-разветвленных третичных карбоновых кислот как экстрагентов ионов РЗМ из сернокислых сред представляет интерес ввиду наличия в α-положении к карбоксильной группе экранирующих разветвленных алкильных радикалов, повышающих устойчивость лигандов к гидролизу и окислению [10] по сравнению с гидразидами *орто*-гидроксибензойных [6] и ациклических карбоновых кислот [7]. Предположительно, α-положение алкильных радикалов может позволить эффективно использовать данные соединения для экстракции из водных сред, содержащих окислители.

Цель работы — поиск и исследование потенциальных экстрагентов редкоземельных металлов из кислых сульфатных растворов среди гидразидов α-разветвленных карбоновых кислот.

Экспериментальная часть

В работе использовали растворы нитратов P3M — La, Ce, Sm, Y, Er, Yb, приготовленные путем растворения соответствующих оксидов в 6 М HNO₃ с последующим выпариванием избытка кислоты и разбавлением дистиллированной водой. В ходе данных операций получали «концентраты» — концентрированные растворы нитратов P3M. Рабочие растворы готовили разбавлением концентратов растворы в качестве водной фазы при экстракции. В качестве органической фазы использовали 0.1–1.0 моль л⁻¹ растворы реагентов в осветительном керосине.

Объектами исследования служили пять peareнтов: производные гидразина и кислот Versatic, синтезированные и изученные ранее в Институте технической химии УрО РАН (табл. 1).

Для синтеза соединений использовали неодекановую кислоту Versatic10 (CAS 52 627-73-3) и неокислоты Versatic1019* (Momentiv Specialty Chemicals Inc.). Реагенты получали при взаимодействии гидразина и N',N'-диметилгидразина с ангидридами или хлорангидридами неокислот указанных фракций по методикам [11]. Чистоту реагентов подтверждали данными элементного анализа [анализатор Vario EL cube CHNS (Elementar)], хроматомасс-спектрометрии [хроматограф Agilent Technologies 6890N/5975В (колонка HP-5ms, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель — гелий, электронная ионизация, 70 Эв; диапазон сканирования 35–435 а. е. м.)], ИК-спектроскопии [Фурьеспектрометр Vertex 80V (Bruker); суспензия в вазелиновом масле, число сканирований 64, разрешающая способность 2 см⁻¹)]; ЯМР ¹Н спектрометрии [спектрометр Bruker Avance Neo (400 МГц; в CDCl₃, внутренний стандарт — гексаметилдисилазан (0.055 м. д.)].

Экстракционные равновесия изучали при температуре $20 \pm 3^{\circ}$ С при соотношениях объемов органической (V_{o}) и водной фаз (V_{B}) от 1:10 до 10:1. Продолжительность перемешивания составляла 5–30 мин, время расслаивания фаз — 3–5 мин. До и после экстракции содержание ионов лантаноидов и сопутствующих элементов в водной фазе определяли методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре PRODIGY 7 (Teledyne Leeman Labs).

Степень извлечения (E, %) ионов редкоземельных металлов оценивали методом введено-найдено по уравнению

$$E = \left(1 - \frac{c_{\rm H}V_{\rm H}}{c_{\rm B}V_{\rm B}}\right) \cdot 100,$$

где $c_{\rm B}$ — концентрация ионов редкоземельного металла в водной фазе до экстракции (г·л⁻¹), $c_{\rm H}$ — концентрация ионов редкоземельного металла в водной фазе после экстракции (г·л⁻¹), $V_{\rm B}$ — объем водной фазы до экстракции (л), $V_{\rm H}$ — объем водной фазы после экстракции (л).

Коэффициенты распределения (D) рассчитывали по уравнению

$$D = \frac{E\frac{V_{\rm B}}{V_{\rm o}}}{100 - E}$$

где E — степень экстракции металла (%), $V_{\rm B}$ и $V_{\rm O}$ — объемы водной и органической фаз (л).

Коэффициенты разделения (β) рассчитывали по уравнению

$$\beta = \frac{D_{\mathrm{Me}_1}}{D_{\mathrm{Me}_2}},$$

где $D_{\text{Me}_1}, D_{\text{Me}_2}$ — коэффициенты распределения ионов редкоземельных металлов.

^{*} Паспорт продукта: Versatic 1019 Acid. Material Safety Data Sheet. Re-issued by Momentive Specialty Chemicals B. V. Revision date 29.06.2011.

592

Обозначение	Общая формула	Молекулярная масса, г·моль ⁻¹	Название	Содержание				
ДАГ10	RC(O)NHNH(O)CR	346	1.2-Диацилгидразин кислоты Versatic10	98 мас%				
ГД1519	RC(O)NHNH ₂	~280	Гидразиды кислот Versatic1519	1.9 моль · л-1 в керосине				
ДМГД1519	RC(O)NHN(CH ₃) ₂	~300	N',N'-Диметилгидразиды кис- лот Versatic1519	1.9 моль л−1 в керосине				
ДМГД10	RC(O)NHN(CH ₃) ₂	217	N',N'-Диметилгидразид кисло- ты Versatic10	94 мас%				
ГД10	RC(O)NHNH ₂	189	Гидразид кислоты Versatic10	92 мас%				

Таблица 1 Характеристики использованных реагентов

Реэкстракцию проводили из экстракта 0.5 моль·л⁻¹ раствора ГД1519 в керосине, содержащего 4.75 г·л⁻¹ La³⁺, растворами HCl и NH₄Cl с концентрацией от 1 до 5 моль·л⁻¹. Водную фазу (реэкстракт) после перемешивания отделяли и определяли в ней равновесное содержание ионов La методом АЭС-ИСП.

Степень реэкстракции (*R*) рассчитывали по уравнению

$$R = \frac{c_{\rm p}V_{\rm p}}{c_{\rm o}V_{\rm o}} \cdot 100,$$

где c_0 — количество P3M(+3) в органической фазе (г·л⁻¹); c_p — количество ионов лантаноидов, найденное в реэкстракте (водной фазе) (г·л⁻¹); V_0 — объем органической фазы (л); V_p — объем реэкстракта (л).

Для определения максимально возможной концентрации ионов редкоземельных металлов в реэкстракте при постоянном соотношении фаз $V_0: V_B = 3:1$ многократно перемешивали один и тот же объем растворов 1 или 5 моль·л⁻¹ HCl со свежими порциями экстракта (0.5 моль·л⁻¹ ГД1519 в керосине с содержанием 5.7 г·л⁻¹ La³⁺). После расслаивания после каждого контакта определяли концентрацию La³⁺ в водной фазе методом АЭС-ИСП.

В работе использовали реактивы: La₂O₃, Sm₂O₃, Ce₂O₃, Y₂O₃, Yb₂O₃ (99.99%, OOO «ТДМ96»); Er₂O₃ (99.95%, OOO «ТДМ96»); HNO₃ (х.ч., 65%, OOO «РМ Инжиниринг»); H₂SO₄ (х.ч., 93.6–95.6%, OOO «СИГМАТЕК»); осветительный керосин марки КО-25 (ТУ-38.401-58-10–01, OOO «Синтез-пром»); HCl (х.ч., OOO «Компонент-Реактив»); NH₄Cl (х.ч., AO «Башкирская содовая компания»); гидразин (гидразин-гидрат с содержанием гидразина 64.16%, AO «Вектон»); N',N'-диметилгидразин (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер D161608).

Обсуждение результатов

Предварительные исследования экстракционной способности проводили, используя 0.1-0.5 М растворы реагентов в керосине (табл. 2). Для экстракции из сред H₂SO₄ наибольший интерес как экстрагент ионов редкоземельных металлов представляет ГД1519 при использовании его в виде 0.5 М раствора в керосине. Ионы легких РЗМ (La, Ce, Sm) извлекаются значительно лучше, чем ионы Y и тяжелые P3M (Er, Yb). В среде 2.0 М H₂SO₄ для легких P3М наблюдается увеличение степени извлечения ионов с ростом концентрации экстрагента, однако для У и тяжелых РЗМ такой зависимости не выявлено. Реагент ГД10, как и ГД1519, способен извлекать ионы лантаноидов в исследованных средах, но менее эффективно. Отсутствие экстракционной способности отмечено у реагентов ДМГД10, ДМГД1519 и ДАГ10.

На основании результатов предварительного исследования экстракционной способности реагентов по отношению к ионам РЗМ в сернокислых средах для дальнейших исследований был выбран гидразид фракции C₁₅–C₁₉ (табл. 3).

Независимо от содержания H_2SO_4 ионы легких P3M (La, Ce, Sm) извлекаются значительно лучше, чем ионы Y и тяжелых P3M (Er, Yb). Наибольшая степень извлечения наблюдается при экстракции лантаноидов из водной фазы, содержащей 0.5 моль·л⁻¹ H_2SO_4 . С увеличением содержания H_2SO_4 снижаются степени извлечения всех P3M. Длительность перемешивания фаз с 5 до 30 мин не приводит к росту степени извлечения. Выявлено, что при соотношении фаз $V_0:V_B = 1:5$ степень извлечения лантаноидов 0.5 M раствором ГД1519 в керосине примерно в 2 раза меньше степени извлечения при $V_0:V_B = 1:1$. Увеличение концентрации экстрагента до 1.0 моль·л⁻¹

	Степень извлечения, %, лантаноидов из 0.5 моль n^{-1} H ₂ SO ₄						
	Степень извле	ечения, %, ланта	ноидов из 2.0 м	оль∙л ⁻¹ H ₂ SO ₄			
La ³⁺	Ce ³⁺	Sm ³⁺	Y ³⁺	Er ³⁺	Yb ³⁺		
7.4 ± 3.8	6.2 ± 3.8	1.6 ± 1.1	2.8 ± 2.7	2.4 ± 1.8	3.8 ± 3.3		
$\overline{5.0\pm3.9}$	$\overline{4.3\pm3.6}$	$\overline{2.4 \pm 2.0}$	$\overline{2.0 \pm 1.4}$	$\overline{1.2\pm0.9}$	$\overline{2.5\pm2.0}$		
45.4 ± 2.2	45.9 ± 2.2	27.6 ± 3.0	2.7 ± 2.5	1.0 ± 0.7	2.5 ± 2.2		
$\overline{36.9\pm2.6}$	$\overline{38.4 \pm 2.5}$	$\overline{23.1 \pm 3.1}$	$\overline{7.5\pm3.8}$	$\overline{3.9\pm3.4}$	$\overline{6.6\pm3.8}$		
93.0 ± 0.3	91.2 ± 0.4	82.7 ± 0.7	21.8 ± 3.2	23.6 ± 3.1	18.1 ± 3.3		
$\overline{54.8 \pm 1.8}$	$\overline{57.1 \pm 1.8}$	41.5 ± 2.4	6.0 ± 3.8	5.3 ± 3.9	4.6 ± 3.8		
6.3 ± 3.8	6.7 ± 3.8	3.3 ± 3.1	3.7 ± 3.3	2.6 ± 2.3	3.4 ± 3.1		
13.3 ± 3.5	13.9 ± 3.5	10.0 ± 3.7	10.1 ± 3.7	9.4 ± 3.7	11.9 ± 3.6		
1.6 ± 1.1	1.6 ± 1.1	0.0	$\underline{0.3\pm0.2}$	0.0	$\underline{0.4\pm0.3}$		
3.6 ± 3.2	4.1 ± 3.5	2.0 ± 1.4	1.9 ± 1.3	1.4 ± 1.0	2.5 ± 2.2		
$\underline{45.5\pm2.2}$	$\underline{44.8\pm2.3}$	36.4 ± 2.6	12.1 ± 3.6	$\underline{10.8\pm3.6}$	$\underline{11.4\pm3.6}$		
16.0 ± 3.4	12.6 ± 3.6	13.0 ± 3.6	8.8 ± 3.7	7.0 ± 3.8	9.2 ± 3.7		
	$\begin{array}{r} La^{3+} \\ \hline 7.4 \pm 3.8 \\ \hline 5.0 \pm 3.9 \\ 45.4 \pm 2.2 \\ \hline 36.9 \pm 2.6 \\ 93.0 \pm 0.3 \\ \hline 54.8 \pm 1.8 \\ \hline 6.3 \pm 3.8 \\ \hline 13.3 \pm 3.5 \\ \hline 1.6 \pm 1.1 \\ \hline 3.6 \pm 3.2 \\ \hline 45.5 \pm 2.2 \\ \hline 16.0 \pm 3.4 \\ \end{array}$	$\begin{array}{c c} \hline & \hline $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $		

Таблица 2 Степень извлечения ионов лантаноидов 0.1 и 0.5 моль·л⁻¹ растворами органических реагентов в керосине из сернокислых срел

Примечание. Соотношение фаз $V_0: V_B = 1:1$, длительность встряхивания и расслаивания по 5 мин (P = 95%; n = 3); содержание ионов лантаноидов в водной фазе, г·л⁻¹: La³⁺ — 0.504, Ce³⁺ — 0.787, Sm³⁺ — 0.851, Y³⁺ — 0.756, Er³⁺ — 0.782, Yb³⁺ — 0.810.

в керосине при $V_0: V_B = 1:5$ приводит к повышению степени извлечения РЗМ только на 15–20%.

Для ионов лантаноидов, находящихся в растворах, содержащих H_2SO_4 0.5 моль $\cdot \pi^{-1}$, рассчитаны коэффициент распределения D и коэффициент разделения β (табл. 4). Коэффициенты распределения составили: La — 13.50 ± 0.59, Ce — 10.0 ± 0.45, Sm — 6.9 ± 0.32, Y — 0.37 ± 0.06, Er — 0.42 ± 0.06, Yb — 0.31 ± 0.05 — при соотношении $V_0:V_B = 1:1$. Представленные данные подтверждают, что при использовании ГД1519 в качестве экстрагента возможно разделение некоторых пар P3M, имеющих $\beta > 2$.

На примере La³⁺, хорошо извлекаемого ГД1519, определена емкость 0.5 моль π^{-1} ГД1519 в керосине (рис. 1), равная 5.4–5.7 г $\cdot\pi^{-1}$ и достигаемая за три ступени экстракции (при исходном содержании La³⁺ 1.0 г $\cdot\pi^{-1}$ и соотношении $V_{\rm B}$: $V_{\rm O}$ = 3:1). Использование более концентрированного раствора экстрагента (1.0 моль π^{-1} ГД1519 в керосине) не приводит к увеличению емкости, так как наблюдается гелеобразование смеси.

Если экстрагент обладает выраженными комплексообразующими свойствами, следствием являются трудности при реэкстракции. Пример — полиалкил-

Таблица 3

Степень извлечения лантаноидов 0.5 моль·л⁻¹ растворами гидразидов α-разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉ в керосине из сернокислых сред

Концентрация	Степень извлечения лантаноидов, %					
H ₂ SO ₄ , моль · л ⁻¹	La ³⁺	Ce ³⁺	Sm ³⁺	Y ³⁺	Er ³⁺	Yb ³⁺
0.1	74.2 ± 1.1	75.9 ± 1.0	68.2 ± 1.3	17.8 ± 3.4	30.6 ± 2.8	22.3 ± 3.2
0.5	93.1 ± 0.3	90.9 ± 0.4	87.3 ± 0.5	27.1 ± 3.0	29.7 ± 2.9	23.8 ± 3.1
1.0	75.9 ± 1.0	76.4 ± 1.0	63.1 ± 1.5	12.2 ± 3.6	13.4 ± 3.5	11.0 ± 3.6
1.5	66.2 ± 1.4	67.6 ± 1.3	52.3 ± 1.9	15.2 ± 3.5	15.4 ± 3.5	14.1 ± 3.5
2.0	54.4 ± 1.9	56.8 ± 1.8	37.6 ± 2.5	9.2 ± 3.7	9.5 ± 3.7	9.0 ± 3.7

Примечание. Соотношение фаз $V_0: V_B = 1:1$, длительность встряхивания и расслаивания по 5 мин; содержание в водной фазе, г·л⁻¹: La³⁺ — 0.551, Ce³⁺ — 0.789, Sm³⁺ — 0.638, Y³⁺ — 0.837, Er³⁺ — 0.848, Yb³⁺ — 0.873 (P = 95%, n = 3).

Таблица 4

Коэффициенты разделения (β) ионов редкоземельных металлов при экстракции 0.5 моль·л⁻¹ растворами гидразидов α-разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ в керосине из сред, содержащих 0.5 моль·л⁻¹ H₂SO₄

Ma	Me ₂						
Me	Ce	Sm	Y	Er	Yb		
La	1.30	2.00	36.30	32.00	43.20		
Ce		1.50	27.00	23.80	32.10		
Sm			18.50	16.30	22.00		



Рис. 1. Изотерма экстракции La³⁺ 0.5 моль·л⁻¹ раствором гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉ в керосине в среде 0.5 моль·л⁻¹ H₂SO₄; $V_{\rm B}$: $V_{\rm O}$ = 3:1.

фосфонитрильная кислота, извлекающая ионы лантаноидов из сульфатных сред [12]. Из-за прочности комплексов предложена твердофазная реэкстракция ионов редкоземельных металлов из органической фазы растворами карбоната аммония, которая приводит к гидролизу и потерям экстрагента.

Для гидразидов характерно образование координационных соединений с переходными металлами [7–9]. Молекулы гидразидов, в том числе ГД1519 (НА), способны протонироваться в кислых средах с образованием ионов H₂A⁺. В свою очередь ионы лантаноидов в сульфатных средах связываются в комплексы состава [Ln(SO₄)_n]^{3–n}, где n = 1-3. Таким образом, можно предположить, что механизм экстракции будет сольватационным или ионного обмена с образованием, например, комплексов [(LnSO₄·HSO₄)·*m*HA] или [(Ln(SO₄)₂⁻·(H₂A⁺)·*m*HA].

При реэкстракции растворами 1, 3 и 5 М NH₄NO₃ и 3 М HCl формировались устойчивые эмульсии, расслаивание в процессе экстракции отсутствовало. С 1, 3 и 5 М NH₄Cl и 1 и 5 М HCl расслаивание проходило легко (табл. 5).

Таблица 5

Степень реэкстракции La³⁺ Органическая фаза — 0.5 моль·л⁻¹ раствор гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉ в керосине с содержанием 4.75 г·л⁻¹ La³⁺

Реэкстрагент, моль · л-1	Степень рекстракции, %
H ₂ O	8.1 ± 0.3
HCl, 1	99.6 ± 4.1
HC1, 5	102.8 ± 4.4
NH ₄ Cl, 1	51.2 ± 2.1
NH ₄ Cl, 3	72.0 ± 2.9
NH ₄ Cl, 5	77.3 ± 3.2

Примечание. Соотношение $V_0: V_B = 1:1$, перемешивание и расслаивание фаз по 5 мин (P = 95%, n = 3).



Рис. 2. Содержание La³⁺ в растворах HCl после многократных промывок экстрактом — 0.5 моль $\cdot \pi^{-1}$ раствором гидразидов α -разветвленных *трет*-карбоновых кислот фракции C₁₅-C₁₉ в керосине с содержанием 5.7 г $\cdot \pi^{-1}$ La; соотношение $V_0:V_B = 3:1$, перемешивание и расслаивание по 5 мин.

Наиболее полно ионы La реэкстрагируются 5 M раствором HCl. За 3–4 контакта можно получить реэкстракт с содержанием La³⁺ порядка 43 г·л⁻¹. При использовании 1 M HCl содержание La³⁺ в реэкстракте не превышает 8 г·л⁻¹ (рис. 2).

Выводы

Проведенный анализ экстракционной способности производных гидразина и неокарбоновых кислот позволил определить наиболее перспективный экстрагент для извлечения лантаноидов из сернокислых сред — гидразид α -разветвленных третичных карбоновых кислот фракции C₁₅–C₁₉ (ГД1519). Из водных сред, содержащих H₂SO₄, растворами ГД1519 в керосине ионы легких РЗМ (La, Ce, Sm) экстрагируются лучше ионов тяжелых лантаноидов (Er, Yb) и Y, что также подтверждается коэффициентами разделения (β). Максимальные степени извлечения ионов легких РЗМ составляют 87–93%.

На примере экстракта, содержащего La³⁺, подобран наиболее эффективный реэкстрагент для ионов РЗМ — 5 М HCl, позволяющий концентрировать La³⁺ в водных растворах до 43 г ⋅ л⁻¹.

Благодарности

Исследование выполнено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра Уральского отделения Российской академии наук.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-03-00039.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Радушев Александр Васильевич, д.т.н., в.н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2044-0850 Никитина Вера Алексеевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4348-2746

Батуева Татьяна Дмитриевна, к.х.н., с.н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6708-7062

Список литературы

- [1] Белова В. В. Тенденции развития экстракционных процессов извлечения и разделения редкоземельных элементов // Хим. технология. 2016. Т. 17. № 5. С. 228–240 [Belova V. V. Development of solvent extraction methods for recovering rare earth metals // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 4. P. 599–609. https://www.doi.org/10.1134/S004057951605002X].
- [2] Kurysheva V. V., Ivanova E. V., Prohorova P. E. Extractants for rare earth metals // Chim. Techno. Acta. 2016. N 3 (2). P. 97–120. https://www.doi.org/10.15826/chimtech.2016.3.2.008

- [3] Косынкин В. Д., Трубаков Ю. М., Сарычев Г. А. Прошлое и будущее редкоземельного производства в России // Евразийское науч. объединение. 2015. Т. 1. № 6. С. 49–60.
- [4] Локшин Э. П., Тареева О. А., Елизарова И. Р. О комплексной переработке фосфогипса // ЖПХ. 2013.
 Т. 86. № 4. С. 497–502 [Lokshin E. P., Tareeva O. A., Elizarova I. R. On integrated processing of phosphogypsum // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 463–468.

https://doi.org/10.1134/S1070427213040010].
[5] Поляков Е. Г., Нечаев А. В., Смирнов А. В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлург-

- издат, 2018. С. 53–56. [6] Pat. France 2213271 (publ. 1973). Les selsde hydrazides, leus obtantion et application.
- [7] Радушев А. В., Ваулина В. Н., Чеканова Л. Г., Харитонова А. В., Трухинов Д. К. Экстракция меди из сульфатных растворов в присутствии сопутствующих металлов гидразидами высших кислот Versatic // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 490–495 [Radushev A. V., Vaulina V. N., Chekanova L. G., Kharitonova A. V., Trukhinov D. K. Extraction of copper from sulfate solutions with hydrazides of versatic higher acids in the presence of accompanying metals // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 560– 565. https://doi.org/10.1134/S1070427218040055].
- [8] Мачхошвилли Р. И., Гогититзе Д. А., Щелоков Р. Н., Шамилишвилли О. Х. Координационные соединения европия с гидразидами // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 8. С. 1833–1838.
- [9] Мачхошвилли Р. И., Гогититзе Д. А., Щелоков Р. Н., Шамилишвилли О. Х. Координационные соединения церия с гидразидами сульфатные и нитратные производные // ЖНХ. 1987. Т. 32. № 9. С. 2120– 2127.
- [10] Батуева Т. Д., Радушев А. В., Шавкунов С. П., Горбунов А. А., Катаев А. В. Гидразиды и N',N'диметилгидразиды трет-карбоновых кислот Versatic: физико-химические свойства // Хим. технология. 2014. № 11. С. 657–663.
- [11] Hinman R. L., Fulton D. The reactions of metylhidrazine and unsym-dime-thylhydrazine with anhydrides of carboxylic acids // JACS. 1958. V. 80. P. 1895–1900.

https://www.doi.org/10.1021/ja01541a029

[12] Косынкин В. Д., Шаталов В. В., Селивановский А. К., Смольный В. М., Тарасова Н. А., Федулова Т. Т. Попутное выделение редкоземельного концентрата при азотно- и сернокислотной переработке апатита на удобрения // Хим. технология. 2001. № 1. С. 27–36.

АДСОРБЦИЯ АЛИЗАРИНОВОГО КРАСНОГО НА ТЕХНИЧЕСКОМ УГЛЕРОДЕ

© Л. Г. Пьянова, Н. В. Корниенко, А. В. Седанова, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий Интситута катализа СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54 E-mail: medugli@rambler.ru

> Поступила в Редакцию 13 декабря 2019 г. После доработки 17 марта 2021 г. Принята к публикации 17 марта 2021 г.

Исследованы адсорбционные свойства образцов технического углерода марок N115, N339, OMCARB S820 по отношению к ализариновому красному С, выбранному в качестве модификатора технического углерода, позволяющего повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Изучены физико-химические свойства (текстурные характеристики, элементный состав, качественный состав кислородсодержащих групп) исходных образцов технического углерода. Установлено, что изотермы адсорбции ализаринового красного С на образцах технического углерода в области исследуемых концентраций при pH 2 описываются уравнением Генри, рассчитаны коэффициенты Генри. Установлено, что использование ализаринового красного С в качестве модификатора технического углерода позволяет повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Данный подход можно применить для создания новых пигментов на основе технического углерода.

Ключевые слова: технический углерод; ализариновый красный С; адсорбция; химическое модифицирование поверхности; полиоксибензол; физико-химические свойства DOI: 10.31857/S0044461821050078

Технический углерод — основной пигмент, применяемый для получения черных и серых атмосферостойких эмалей красок. Он представляет собой материал интенсивного черного цвета с высокой дисперсностью, способный поглощать световые лучи в видимой, инфракрасной и ультрафиолетовой областях. Полученные на основе технического углерода лакокрасочные материалы обладают повышенной термостойкостью, устойчивостью к воздействию света и многих химических соединений, отличаются высокой атмосферной стойкостью [1–3].

Разработка получения пигментированных лакокрасочных материалов на основе технического углерода является важной научно-технической и практической задачей. Это связано с тем, что производимый в России технический углерод предназначен преимущественно для производства пластмасс и резинотехнических изделий, но из-за низкого содержания на его поверхности кислородсодержащих групп не применяется в таких отраслях, как лакокрасочная, электротехническая промышленность, полиграфия и др. [4]. Существует несколько направлений по созданию новых пигментов на основе технического углерода: окисление минеральными кислотами, окисление озоном, в том числе и проведение химического модифицирования технического углерода путем адсорбции на его поверхности кислородсодержащих соединений [5].

Цель работы — исследование адсорбции ализаринового красного С на техническом углероде разных марок. Ализариновый красный С выбран в качестве модификатора с высоким содержанием кислородных групп [6, 7].

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны технический углерод марок N115, N339, OMCARB S820 (OOO «Омсктехуглерод»). Выбранные марки технического углерода широко применяются для производства пластмасс и резинотехнических изделий и ранее не рассматривались для целей создания пигментов на их основе. Модифицирование образцов технического углерода проводили полиоксобензолом — ализариновым красным С (CAS 130-22-9, A5533-25G, Sigma-Aldrich, ч.д.а.).

Ализариновый красный С был выбран в качестве модификатора как наиболее доступный и нетоксичный полиоксибензол. Его преимущества перед остальными полиоксибензолами: высокая растворимость в воде; pH водных растворов, близкое по значению к pH водных суспензий выбранных марок технического углерода (pH 7–9); возможность определения концентрации спектрофотометрическим методом [6–8].

Проведено исследование текстурных характеристик образцов методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота при температуре -195.7°С на анализаторе Gemini 2380 (Micromeritics). Образцы предварительно выдерживали в вакууме при температуре 300 (исходный образец) и 100°С (модифицированный образец) в течение 6-8 ч. Температура термообработки модифицированных образцов выбрана с учетом температуры плавления модификатора. Удельную поверхность определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (SBET, расчет в области значений $P/P_0 = 0.05 - 0.30$). В области относительных давлений паров азота *P*/*P*₀ = 0.005–0.96 рассчитывали суммарный объем пор V_{Σ} при значении P/P_0 , равном 0.96. Объем мезопор V_{мезо} определяли как разность: $V_{\Sigma} - V_{\text{микро}}$, где $V_{\text{микро}}$ — объем микропор (сравнительный t-метод).

Элементный CHNOS-анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL Cube Elementar. Образцы автоматически подавались в зону сжигания с помощью автосамплера, оборудованного шариковым краном. Содержание элементов определяли с использованием детектора по теплопроводности (катарометра). Параметры проведения анализа CHNOS: температура окислительной трубки — 1150°С, температура восстановительной трубки — 850°С, температура серной адсорбционной колонки во время адсорбции — 120°С, расход гелия — 230 мл·мин⁻¹, расход кислорода — 35–38 мл·мин⁻¹.

Титриметрическим методом Boehm H.P., основанным на селективной хемосорбции NaOH и Na₂CO₃, определено количество кислородсодержащих групп в образцах технического углерода [9].

Изучение адсорбционных свойств образцов по отношению к ализариновому красному С проводили спектрофотометрическим методом на приборе CECIL-1021 (Cecil Instruments Ltd (кювета с толщиной поглощающего слоя 10 мм, длина волны 255–265 нм).

В кислой среде ализариновый красный С существует в молекулярной форме H₃R. В сильнощелочной среде протекает ионизация гидроксильной группы в положении 2 и образование соответствующей анионной формы R^{3–} [10, 11] (см. схему).

Поскольку в кислой среде степень адсорбции ализаринового красного на углеродных материалах выше, чем в нейтральной или щелочной среде, адсорбционные свойства образцов технического углерода исследовали в кислой среде при рН 2 [10]. Концентрацию красителя в растворе до и после контакта с техническим углеродом определяли спектрофотометрическим методом. Для построения градуировочного графика использовали серию растворов



Схема диссоциации функциональных групп ализаринового красного С в водном растворе

ализаринового красного С концентрациями от 0.001 до 0.015 мг·мл $^{-1}.$

Адсорбцию исследовали в статических условиях при температуре 25 ± 2 °С. Изучение зависимости адсорбции веществ на образцах сорбента от времени контакта проводили согласно методике [11]. К навеске образца 5.0000 ± 0.0002 г добавляли 25.0 мл раствора модификатора различной концентрации (0.001, 0.002, 0.004, 0.005, 0.006, 0.010, 0.015 мг·мл⁻¹). Растворы ализаринового красного С готовили с использованием подкисленной дистиллированной воды: к 1 л дистиллированной воды при постоянном перемешивании постепенно добавляли 35 мл 1 М HCl до значения pH 2.

Концентрацию адсорбата в растворе измеряли по истечении определенного времени контакта (1, 2, 3, 4, 20, 24 ч). Статическую обменную емкость образца рассчитывали по формуле

$$a = \frac{(c_{\text{исх}} - c_{\text{равн}})V}{m}, \text{ M}\Gamma \cdot \Gamma^{-1}$$

где c_{ucx} и c_{pabh} — соответственно исходная и равновесная концентрации модификатора в растворе (мг·мл⁻¹), V — объем раствора модификатора (мл), m — масса навески образца технического углерода (г).

Степень извлечения определяли по формуле

$$\frac{c_{\rm ucx} - c_{\rm pabh}}{c_{\rm ucx}} \cdot 100\%,$$

где c_{ucx} и c_{pabh} — соответственно исходная и равновесная концентрации модификатора в растворе (мг·мл⁻¹).

Проведено модифицирование марок технического углерода раствором ализаринового красного С при

рН 2, при соотношении сорбент/раствор модификатора 1/5, температуре $20 \pm 2^{\circ}$ С, продолжительности 24 ч, концентрации раствора модификатора 0.015 моль·л⁻¹, без перемешивания (статические условия). После пропитки технического углерода суспензию технического углерода фильтровали и сушили при комнатной температуре $20 \pm 2^{\circ}$ С.

Обсуждение результатов

Проведено исследование исходных образцов технического углерода N115, N339, OMCARB S820 методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, в ходе которого было установлено, что для исследуемых образцов N115, N339, OMCARB S820 адсорбционные кривые, согласно принятой классификации изотерм адсорбции-десорбции ИЮПАК, относятся к IV типу изотерм и описывают материалы с мезопористой структурой (табл. 1). Изотермы образцов технического углерода характеризуются различной формой петель гистерезиса: петля гистерезиса на изотерме адсорбции-десорбции, полученной для образца N115, относится к типу H1, а для образцов N339 и OMCARB S820 — к типу Н4. Пористая структура материала характеризуется типом петли гистерезиса на изотерме адсорбциидесорбции. Петля гистерезиса типа H1 характерна для материалов, которые имеют узкий диапазон однородных мезопор (кремнеземы, пористые стекла, мезопористые углеродные материалы). Тип Н4 характерен для материалов, имеющих микро- и мезопоры (цеолиты, микромезопористые углеродные материалы). IV тип изотермы и H4 тип петли гистерезиса у образца OMCARB S820 свидетельствуют о наличии у него микропор.

Таблица 1

Результаты определения удельной площади поверхности и содержания кислородсодержащих групп исследуемых образцов технического углерода

	Удельная площадь	Концентрация раствора	Содержание, мэкв-г-1			
Образец	поверхности по адсорбции азота, м ² ·г ⁻¹	модификатора красителя, моль·л ⁻¹	общих групп	фенольных групп	карбоксильных групп	
N115	137	_	0.058	0.031	0.027	
N115-15*	28	0.015	0.102	0.026	0.076	
N339	87		0.073	0.064	0.009	
N339-15*	27	0.015	0.188	0.084	0.104	
OMCARB S820	29		0.172	0.133	0.039	
OMCARB S820-15*	27	0.015	0.222	0.100	0.122	

* Образцы технического углерода N115, N339, OMCARB S820, модифицированные водным раствором ализаринового красного С концентрацией 0.015 моль·л⁻¹ при pH 2.

Известно, что образец N115 относится к высокодисперсным и высокоструктурным маркам технического углерода, а образец ОМСАRB S820 характеризуется высокой структурностью, но низкой дисперстностью. Технический углерод марки N115 является высокодисперсным материалом с повышенной структурностью. Данные факты согласуются с полученными результатами по изучению текстурных характеристик образцов технического углерода. Определена удельная площадь поверхности исходных образцов (табл. 2), наибольшей площадью поверхности обладает образец N115 (137 м²·г⁻¹), объем пор у этого образца составляет 0.415 см³·г⁻¹. Наименьшие значения площади удельной поверхности и объема пор определены для образца OMCARB S820 (29 м²·г⁻¹ и 0.048 см³·г⁻¹ соответственно). Образец N339 имеет площадь поверхности 87 м²·г⁻¹, объем пор 0.208 см³·г^{−1}.

Наибольшее содержание углерода отмечается для образца N115, а наименьшее — N339 (табл. 2). Следует отметить, что наибольшее количество серы и водорода содержится в техническом углероде марки OMCARB S820 [1].

Наибольшей удельной поверхностью характеризуется образец технического углерода N115, а количество кислородсодержащих групп («активные центры», повышающие адсорбционные свойства материалов и их гидрофильность) больше на поверхности образца OMCARB S820 (табл. 1). Авторами статьи предложена гипотеза о том, что если адсорбция красителя протекает за счет молекулярно-ситового эффекта, то наибольшая величина адсорбции будет наблюдаться для технического углерода марки N115. Если же адсорбции ализаринового красного С зависит от количества кислородсодержащих групп технического углерода, то наибольшее значение адсорбции красителя будет наблюдаться для образца OMCARB S820.

Установлено, что адсорбция ализаринового красного С на образцах технического углерода в области исследуемых концентраций протекает в соответствии с законами Генри (см. рисунок, табл. 3). Рассчитаны коэффициенты Генри: $K(N115) = 950 \text{ мл} \cdot \Gamma^{-1}$, $K(N339) = 314 \text{ мл} \cdot \Gamma^{-1}$, $K(OMCARB \text{ S820}) = 94 \text{ мл} \cdot \Gamma^{-1}$.

Наибольшую адсорбционную способность в отношении красителя в исследуемых условиях при pH 2 проявил технический углерод марки N115, который характеризуется наибольшей площадью поверхности и обладает большим объемом пор по сравнению с другими образцами. Таким образом, можно сделать вывод, что адсорбция ализаринового красного C на образцах технического углерода в большей степени зависит от структурно-текстурных характеристик материала, чем от концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности.

Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики образцов технического углерода, модифицированных ализариновым красным С, проведено исследование качественного состава кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых образцов титриметрическим методом Boehm H.P. Установлено, что в результате контакта технического углерода с ализариновым красным С поверхность уменьшается за счет заполнения объема пор молекулами адсорбата. Удельная площадь поверхности образца N115 уменьшается в 5 раз, образца N339 — в 3 раза. Величина удельной площади поверхности технического углерода марки ОМСАRВ S820 практически не изменилась.

С увеличением концентрации ализаринового красного С повышается количество кислородсодержащих групп: для образца N115 содержание общих кислых групп повышается в 1.8 раза; N339 — в 2.6 раза; ОМСАRВ S820 — в 1.3 раза. Количество карбоксильных групп увеличивается для образца N115 в 3.0 раза, N339 — в 11.8 раза, для ОМСАRВ S820 — в 3.1 раза. Содержание фенольных групп уменьшилось для всех марок технического углерода: для образца N115 в 2.2 раза, для образцов N339 и ОМСАRВ S820 содержание фенольных групп уменьшилось незначительно (табл. 3).

Полученные результаты свидетельствуют о том, что модифицирование технического углерода путем

Ofmanay	Элементный состав, среднее весовое содержание, мас%						
Ооразец	С	Н	Ν	S	О		
N115	98.67 ± 0.16	0.14 ± 0.01	0.43 ± 0.01	0.42 ± 0.01	1.58 ± 0.08		
N339	97.30 ± 0.10	0.19 ± 0.09	0.31 ± 0.01	0.60 ± 0.06	1.22 ± 0.03		
OMCARB S820	98.00 ± 0.06	0.24 ± 0.01	0.10 ± 0.00	0.79 ± 0.02	0.69 ± 0.01		

Таблица 2 Результаты элементного анализа образцов технического углерода

Образец	Концентрация раствора красителя, моль·л ⁻¹		Величина	Степень
	до адсорбции	после адсорбции	адсорбции, мг∙кг ⁻¹	извлечения, %
N115	1.0.10-3	2.0.10-5	9.92	98.4
	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	9.94	99.4
	$5.0 \cdot 10^{-3}$	6.0.10-5	49.70	99.5
	$15.0 \cdot 10^{-3}$	8.0.10-5	74.61	99.4
N339	$1.0 \cdot 10^{-3}$	3.0.10-5	9.84	96.7
	$2.0 \cdot 10^{-3}$	5.0·10 ⁻⁵	9.77	97.7
	$5.0 \cdot 10^{-3}$	10.0.10-5	24.52	98.1
	$15.0 \cdot 10^{-3}$	24.0.10-5	73.80	98.4
OMCARB S820	$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.0.10-5	9.80	96.1
	$2.0 \cdot 10^{-3}$	6.0.10-5	9.72	97.2
	$5.0 \cdot 10^{-3}$	26.0.10-5	23.71	94.8
	$15.0 \cdot 10^{-3}$	72.0.10-5	71.39	95.2

Таблица 3 Адсорбционные свойства образцов технического углерода по отношению к красителю ализариновому красному С, pH 2



в растворе, мг·мл-1

Изотермы адсорбции ализаринового красного С из раствора на модифицированных образцах технического углерода марок N115 (*a*), N339 (б) и OMCARB S820 (*в*), полученные по экспериментальным (*штриховая* линия) и расчетным (*сплошная* линия) данным по уравнению Генри.

адсорбции на нем ализаринового красного С, позволяющего повысить содержание кислородных групп на углеродной поверхности, является перспективным направлением исследования для целей создания новых пигментов.

Выводы

В результате исследования адсорбционных свойств образцов технического углерода марок N115, N339, OMCARB S820 по отношению к ализариновому красному С выявлено, что в исследуемых условиях при pH 2 наибольшей адсорбционной способностью обладает технический углерод марки N115, характеризующийся наибольшей удельной площадью поверхности, большим объемом пор по сравнению с другими образцами. Адсорбция ализаринового красного С на образцах технического углерода в большей степени зависит от структурно-текстурных характеристик материала, чем от концентрации кислородсодержащих групп на его поверхности.

Таким образом, применение ализаринового красного С в качестве модификатора технического углерода позволяет повысить содержание кислородсодержащих групп на его поверхности. Предложенный способ модифицирования технического углерода можно использовать при создании новых пигментов на основе технического углерода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А19-119050790074-9).

Информация о вкладе авторов

Л. Г. Пьянова — исследование адсорбционных свойств модифицированных образцов, обработка результатов адсорбционных исследований, написание текста статьи; Н. В. Корниенко — исследование текстурных характеристик, адсорбционных свойств, определение кислородсодержащих групп и pH исходных и модифицированных образцов технического углерода; А. В. Седанова — разработка методики модифицирования технического углерода ализариновым красным С, написание текста статьи, подготовка иллюстрационного материала; А. В. Лавренов — постановка задач исследования.

Информация об авторах

Пьянова Лидия Георгиевна, д.б.н., доцент, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-6207-0878 Корниенко Наталья Викторовна,

- ORCID: http://orcid.org/ 0000-0003-3962-7049 Седанова Анна Викторовна, к.х.н.,
- ORCID: http://orcid.org/ 0000-0002-1832-253X Лавренов Александр Валентинович, д.х.н.,
- ORCID: http://orcid.org/ 0000-0002-9246-7964

Список литературы

- [1] Гончаров В. М., Суровикин В. Ф., Орехов С. В. Основные направления совершенствования ассортимента технического углерода для шинной промышленности // Научные основы и пути создания шин и технологии их производства уровня 2000 года. М.: НИИШП, секция Б, 2000. С. 48–63.
- [2] Ma T., Cao Y, Chen H. Synthesis and characterization of cationic carbon black pigment with quaternary ammonium groups and its dyeing properties for wool fabrics // Coll. Surf. A. 2018. V. 549. P. 43–49. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.005
- [3] Моисеевская Г. В., Раздъяконова Г. И., Петин А. А., Обвинцева Н. П., Лихолобов В. А. Инновационные направления расширения ассортимента технического углерода в России // Химия в интересах устойчив. развития. 2017. Т. 25. № 1. С. 49–56. https://doi.org/10.15372/KhUR20170107
- [4] El-Nahass M. M., Zeyada H. M., El-Ghamaz N. A., Awed A. S. Structural investigation, thermal analysis and AC conduction mechanism of thermally evaporated alizarin red S thin film // Optic. 2018. V. 170. P. 304– 313. https://doi.org/10.1515/msp-2018-0022
- [5] Раздъяконова Г. И., Лихолобов В. А., Кохановская О. А. Технологии модификации технического углерода. Омск : Изд-во ОмГТУ, 2017. С. 41–45.
- [6] Zhang Z., Chen H., Wu W., Pang W., Yan G. Efficient removal of Alizarin Red S from aqueous solution by polyethyleneimine functionalized magnetic carbon nanotubes // Bioresour. Technol. 2019. V. 293. P. 1–10. ID 122100.

https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122100

 [7] Boehm H. P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons // Carbon. 1994. V. 32.
 P. 759–769.

https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0

[8] Чеботарёв А. Н., Снигур Д. В., Бевзюк Е. В. Цветометрическое изучение протолитических рав-

новесий в растворах гидроксоантрахиноновых красителей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 22–28. https://doi.org/10.6060/tcct.2017603.5418

[9] Turcanu A., Bechtold T. pH Dependent redox behaviour of Alizarin Red S (1,2-dihydroxy-9,10anthraquinone-3-sulfonate) — cyclic voltammetry in presence of dispersed vat dye // Dyes Pigm. 2011. V. 91. P. 324–331. https://doi.org/10.1016/i.duopig.2011.04.011

https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.04.011

[10] Albadarin A. B., Mangwandi Ch. Mechanisms of Alizarin Red S and Methylene blue biosorption onto olive stone by-product: Isotherm study in single and binary systems // J. Environ. Manage. 2015. V. 164. P. 86–93.

https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.08.040

[11] Quan Y., Liu Q., Zhang S., Zhang S. Comparison of the morphology, chemical composition and microstructure of cryptocrystalline graphite and carbon black // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 445. P. 335–341. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.182 Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

УДК 541.83+544.58

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ И МАГНИЯ В ВОДЕ И РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

© И. Л. Шашкова, Н. В. Китикова, А. И. Иванец*

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1 * E-mail: ivanets@igic.bas-net.by; andreiivanets@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г. После доработки 26 февраля 2021 г. Принята к публикации 22 марта 2021 г.

Изучена гидролитическая стабильность фосфатов кальция и магния в водных растворах в широком интервале pH и в присутствии электролитов NaCl и CaCl₂: гидрофосфат кальция и трикальцийфосфат устойчивы при pH 4.5–10.0, а гидроксиапатит — при pH 3.0–12.0. Увеличение отношения объема раствора к массе фосфатов от 250 до 500 мл/г приводит к росту степени гидролиза в 1.4–1.9 раза. В присутствии 0.01 M NaCl и 0.001 M CaCl₂ все образцы проявляют высокую гидролитическую устойчивость, а увеличение концентрации до 1.0 M NaCl и 0.01 M CaCl₂ приводит к протеканию процессов депротонизации гидрофосфат-ионов и превращению фосфатов магния в фосфаты кальция.

Ключевые слова: фосфаты кальция и магния; сорбенты; гидролиз; гидролитическая устойчивость; фазовые превращения

DOI: 10.31857/S004446182105008X

Благодаря простоте, эффективности и низкой стоимости сорбция является широко применяемой технологией удаления тяжелых металлов и радионуклидов [1]. Важное место среди используемых сорбентов занимает группа фосфатных сорбентов, в том числе фосфаты кальция и магния, характеризующиеся исключительно высокой емкостью и селективностью в процессах поглощения ионов тяжелых металлов и радионуклидов [2–4]. Преимуществом данных сорбентов является экологическая безопасность, а также возможность получения из природных минералов и возобновляемых ресурсов [5, 6].

Гидролитические свойства фосфатов кальция и магния необходимо учитывать при иммобилизации радионуклидов в фосфатные матрицы для безопасного захоронения [7]. Поведение гидроксиапатита в растворе описывается различными моделями, учитывающими параллельное протекание процессов растворения твердой фазы, комплексообразования в растворе и на поверхности твердой фазы, протекания фазовых трансформаций. Направление этих реакций может существенно изменяться в зависимости от химического состава фосфата, морфологии частиц, состояния поверхности [8, 9].

Гидролитическая устойчивость сорбентов на основе фосфатов кальция и магния практически не исследовалась. Ранее показана взаимосвязь растворимости различных фосфатов кальция и магния с сорбционными свойствами по отношению к ионам Pb²⁺, Cr³⁺ и Fe³⁺ [10], а также возможность фазовых превращений при наличии фоновых электролитов в растворе [11].

Цель работы – исследование физико-химических закономерностей поведения индивидуальных фосфатов кальция и магния и продуктов фосфатирования природного доломита в водных растворах различного состава.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использованы дигидрат гидрофосфата кальция CaHPO₄·2H₂O, трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂, гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, гексагидрат магнийаммоний фосфата MgNH₄PO₄·6H₂O, а также гидрофосфаты Ca-Mg состава Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O (ФД-1) и средние фосфаты Ca-Mg с примесью гексагидрата магнийаммоний фосфата MgNH₄PO₄·6H₂O состава Ca_{2 65}Mg₃(NH₄)_{1 3}(PO₄)₄(CO₃)_{0 3}·6H₂O (ФД-2).

Индивидуальные фосфаты синтезировали по классическим методикам,* сорбенты ФД-1 и ФД-2 фосфатированием термообработанного доломита [12]. CaCl₂ (х.ч.) (ООО «АО Реахим»), (NH₄)₂HPO₄ (х.ч.) (ООО «АО Реахим»), водный раствор аммиака (25 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), H₃PO₄ (65 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), HNO₃ (65 мас%, х.ч.) (ООО «АО Реахим»), NaCl (х.ч.) (ООО «АО Реахим») использовали для синтеза вышеуказанных фосфатов и для приготовления растворов электролитов. Регулирование pH рабочих растворов проводили добавлением растворов 0.1 М HNO₃ и стандарт-титра 0.1 М NaOH (ЗАО «Уралхиминвест»).

Гидролитическую стабильность указанных фосфатов изучали:

— при отношении объема дистиллированной воды (pH 5.8) к массе навески *V/m* 250 и 500 мл/г и продолжительности контакта 48 ч;

— при pH растворов в интервале 3.0-12.0 (*V*/*m* = 500 мл/г, продолжительность контакта 48 ч);

— в присутствии электролитов 0.01 и 1.0 M NaCl, 0.001 и 0.01 M CaCl₂, приготовленных из соответствующих реактивов при V/m = 500 мл/г и pH 6.0;

 — при варьируемой продолжительности контакта (1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 24.0 и 48.0 ч) сорбентов ФД-1 и ФД-2 с растворами, при рН 3.0 и 10.0 и *V/m* = 500 мл/г.

Навеску фосфатов заливали дистиллированной водой либо раствором электролита, выдерживали при комнатной температуре при периодическом перемешивании. По истечении заданного времени раствор фильтровали на бумажном фильтре «синяя лента». Осадок сушили на воздухе сначала при комнатной температуре, затем при 65°С до постоянной массы. Рентгенофазовый анализ проводили на установке ДРОН-3 (Си_{*K*_α}-излучение). Фазовую идентификацию исследуемых образцов проводили с использованием базы рентгенографических порошковых стандартов JCPDS PDF2.

Гидролитическую стабильность оценивали по изменению pH растворов в процессе их взаимодействия с фосфатами, содержанию в растворе ионов PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} и суммарной концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Степень гидролиза по фосфат-ионам (h_P) и по катионам (h_{Cat}) рассчитывали по формулам:

$$h_{\rm P} = m_{\rm P}/M_{\rm P} \cdot 100\%,$$
 (1)

$$h_{\rm Cat} = m_{\rm Cat}/M_{\rm Cat} \cdot 100\%, \qquad (2)$$

где m_P/M_P — отношение количества фосфат-ионов, перешедших в раствор (ммоль·г⁻¹), к содержанию фосфат-ионов в сорбенте (ммоль·г⁻¹); m_{Cat}/M_{Cat} отношение количества катионов Ca²⁺, Mg²⁺ или (Ca²⁺ + Mg²⁺), перешедших в раствор (ммоль·г⁻¹), к их содержанию в сорбенте (ммоль·г⁻¹).

Концентрацию ионов PO₄³⁻ определяли фотоколориметрическим методом определения фосфорно-молибденового комплекса (максимум светопоглощения при длине волны 690 нм), образующегося при взаимодействии фосфат-ионов в кислой среде с молибдатом аммония. Концентрацию ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ определяли комплексонометрическим титрованием при pH 10.0 в присутствии индикатора эриохрома черного T.

Обсуждение результатов

По гидролитической устойчивости в водных растворах гидроксиапатит, трикальцийфосфат и гидрофосфат кальция значительно превосходят магнийаммоний фосфат и смешанные фосфаты ФД-1 и ФД-2 (рис. 1). Так, степень гидролиза магнийаммоний фосфата при V/m 500 мл/г достигает $h_{\text{Cat}} = 19.2\%$ и *h*_P = 21.2%, а для образца ФД-1 — 22.1% и 25.7% соответственно. В этих условиях *h*_{Cat} фосфатов кальция изменяется в интервале 0.8-2.1%, $h_{\rm P} = 2.0-4.9\%$. Высокая степень гидролиза ФД-1 обусловлена присутствием в его составе гидрофосфата магния [произведение растворимости (ПР) 7.6.10-5], поскольку гидрофосфат кальция (ПР 2.7·10⁻⁷) менее растворим. Гидролиз образца ФД-2 обусловлен присутствием среднего фосфата магния и магнийаммоний фосфата, характеризующихся большей растворимостью по сравнению со средним фосфатом кальция. По гидролитической устойчивости изученные образцы располагаются в следующий ряд:

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 > CaHPO_4 \approx$$

 $\approx Ca_3(PO_4)_2 > \Phi \square -2 > MgNH_4PO_4 > \Phi \square -1.$ (3)

При взаимодействии сорбентов с водой при pH 5.8 во всех случаях концентрация перешедших в раствор фосфат-ионов превосходит концентрацию катионов. При этом соотношение $(Ca^{2+} + Mg^{2+})/PO_4^{3-}$ в исходных фосфатах выше, чем в растворе, после 48.0 ч выдерживания соответствующих образцов. Аналогичное поведение отмечено для образцов

^{*} *Щегров Л. Н.* Фосфаты двухвалентных металлов. Киев: Наук. думка, 1987. 216 с.



Рис. 1. Концентрации катионов и фосфат-ионов в растворе (*a*, *б*), степени гидролиза (*в*, *г*), молярное соотношение катионов и фосфат-ионов в растворе (*d*), pH (*e*) для образцов фосфатов.

ГФК — СаНРО₄·2H₂O, ТКФ — Са₃(PO₄)₂, ГА — Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂, МАФ — MgNH₄PO₄·6H₂O, ФД-1 — Са_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O, ФД-2 — Са_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}·6H₂O.

Са-дефицитного гидроксиапатита с различным молярным соотношением Ca^{2+}/PO_4^{3-} [13]. Установлено, что с уменьшением содержания кальция в исходной твердой фазе растворимость гидроксиапатита в воде увеличивалась, а соотношение Ca^{2+}/PO_4^{3-} уменьшалось. Такой нестехиометрический переход ионов в раствор, так называемое инконгруэнтное растворение, характерен для гидроксиапатита [14]. Таким образом, при гидролизе изучаемых фосфатов кальция и магния параллельно протекают процессы растворения, комплексообразования в поверхностном слое и в растворе, а также осаждения более устойчивых новых фаз. Это необходимо учитывать при исследо-

вании механизма сорбции ионов металлов данными фосфатами.

Процесс гидролиза изученных фосфатов сопровождается увеличением pH раствора (pH > 5.8) (рис. 1, e), что обусловлено процессами протонизации–депротонизации и комплексообразования на поверхности твердой фазы (4)–(7) и в растворе (8)–(10):

$$\equiv OPO_3H_2 \rightleftharpoons \equiv OPO_3H^- + H^+, \qquad (4)$$

$$\equiv CaOH + HOH \rightleftharpoons \equiv CaOH_2^+ + OH^-, \qquad (5)$$

$$\equiv CaOH_2^+ + H_2PO_4^- \rightleftharpoons = CaOPO_3H^- + H^+ + H_2O, (6)$$

$$\equiv OPO_3^{2-} + Ca^{2+} + HOH \rightleftharpoons = OPO_3HCa^+ + OH^-, (7)$$

$$PO_4^{3-} + HOH \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-,$$
 (8)

$$HPO_4^{2-} + HOH \rightleftharpoons H_2PO_4^{-} + OH^{-}, \qquad (9)$$

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + HOH \rightleftharpoons CaHPO_4 + OH^-.$$
 (10)

Более существенное изменение концентраций катионов и фосфора в растворе и степени гидролиза наблюдается при изменении V/m для магнийаммоний фосфата и сорбентов на основе фосфатированного доломита, в то время как для гидролитически более устойчивых фосфатов кальция влияние V/mнезначительно (рис. 1, ∂). Увеличение концентрации гидрофосфата кальция, ФД-1 и магнийаммоний фосфата практически не влияет на pH раствора, а для остальных образцов приводит к незначительному уменьшению pH.

С увеличением pH исходного раствора (pH₀) от 3.0 до 4.5 степень гидролиза всех изученных фосфатов уменьшается (рис. 2, *в*, *г*). По мере увеличения pH₀ от 4.5 до 10.0 для Mg-содержащих сорбентов (магнийаммоний фосфат, ФД-1, ФД-2) наблюдается плато на кривых изменения концентраций катионов и анионов и соответствующих степеней гидролиза. В области pH 10.0–12.0 для данных фосфатов проис-



Рис. 2. Концентрации катионов и фосфат-ионов в растворе (*a*, *б*) и соответствующие степени гидролиза (*в*, *г*), молярное соотношение перешедших в раствор катионов и фосфат-ионов (*d*) и pH (*e*) при различных pH исходных растворов для образцов фосфатов.

ГФК — СаНРО₄·2H₂O, ТКФ — Са₃(PO₄)₂, ГА — Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂, МАФ — MgNH₄PO₄·6H₂O, ФД-1 — Са_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O, ФД-2 — Са_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}·6H₂O.

ходит резкое снижение перехода катионов в раствор при значительном увеличении концентрации фосфат-ионов в растворе. Концентрация катионов Ca²⁺ и фосфат-ионов в водных растворах при выдерживании гидрофосфата кальция, трикальцийфосфата и гидроксиапатита в интервале pH0 4.5–12.0 практически не изменяется и остается близкой к нулю (рис. 2, *a*–*г*).

Зависимости изменения молярного соотношения Cat/PO₄^{3–} от pH₀ имеют сложный характер (рис. 2, ∂). Можно выделить общие тенденции для всех фосфатов — максимальные значения Cat/PO₄^{3–} в растворе с pH₀ 3.0, плато для большинства образцов в интервале pH₀ 4.5–10.0 и снижение Cat/PO₄^{3–} до нуля при pH₀ 12.0. Зависимости изменения равновесного pH от pH₀

для фосфатов кальция и магния имеют три выраженных участка: 3.0–4.5, 4.5–10.0, 10.0–12.0. Так, для фосфатов кальция и ФД-1 в интервале pH₀ 3.0–7.0 и для образцов магнийаммоний фосфата и ФД-2 в интервале pH₀ 3.0–9.0 значение равновесного pH выше pH₀. В области pH₀ 9.0–12.0 равновесные значения pH практически равны pH₀ для всех изученных фосфатов (рис. 2, e).

Зависимость равновесных pH от pH₀ характеризует состояние поверхности сорбентов. Участок постоянных равновесных значений pH в интервале pH₀ 4.5– 10.0 соответствует pH точки нулевого заряда — pH_{тнз} [9], что важно учитывать при сорбции катионов металлов из растворов. По мере увеличения pH_{тнз} исследуемые сорбенты образуют следующий ряд:

$$\Phi$$
Д-2 < MgNH₄PO₄ < Φ Д-1 ≤ CaHPO₄ < Ca₃(PO₄)₂ ≤ Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂. (11)

При контакте фосфатов кальция и магния с водой при pH_0 3.0–4.5 их фазовый состав не меняется (рис. 3, *a*). Наблюдается уменьшение интенсивности основных дифракционных максимумов фосфатных образцов при pH 10.0. Существенное снижение концентрации катионов в растворе для магнийаммоний



Рис. 3. Рентгенограммы CaHPO₄·2H₂O (*1*), Ca₃(PO₄)₂ (*2*), Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (*3*), ФД-2 [Ca_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}× ×6H₂O] (*4*), ФД-1 (Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O) (*5*) и MgNH₄PO₄·6H₂O (*6*) после выдерживания в дистиллированной воде при pH 3.0 (*a*), 10.0 (*б*) и в 0.01 M CaCl₂ (*b*).

фосфата может быть обусловлено образованием осадка Mg(OH)₂ по схеме

$$MgNH_4PO_4 + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 + NH_4^+ + PO_4^{3-}.(12)$$

Увеличение концентрации фосфора и молярного соотношения Ca^{2+}/PO_4^{3-} в растворе при pH 12.0 по сравнению с исходным гидрофосфатом кальция обусловлено образованием трикальцийфосфата (13) и гидроксиапатита (14) (рис. 3, δ):

$$3CaHPO_4 + OH^- \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + PO_4^{3-} + 2H^+ + H_2O,$$
 (13)

$$10CaHPO_4 + 2OH^- \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4PO_4^{3-} + 10H^+.$$
(14)

Трикальцийфосфат в сильнощелочной среде (pH₀ 12.0) превращается в термодинамически более стабильную фазу — Са-дефицитный гидроксиапатит состава $Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x}$, где x = 0.64 [схема (15)], что подтверждается уменьшением кон-

центрации ионов Ca²⁺ и увеличением концентрации фосфат-ионов в растворе, а также данными рентгенофазового анализа (рис. 3, δ). В результате гидролиза ФД-2 при pH₀ 10.0 образуется слабоокристаллизованная фаза Mg₃(PO₄)₂·22H₂O по схеме (16):

$$10Ca_3(PO_4)_2 + 6OH^- \rightarrow 3Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2PO_4^{3-},$$
 (15)

$$3MgNH_4PO_4 + 3OH^- \rightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 3NH_4OH + PO_4^{3-}$$
. (16)

В присутствии 0.01 M NaCl степень гидролиза гидрофосфата кальция, трикальцийфосфата и гидроксиапатита составляет менее 5%, что близко к значениям степени гидролиза в дистиллированной воде (рис. 4, *a*). При увеличении концентрации NaCl до 1.0 моль·л⁻¹ степень гидролиза всех фосфатов возрастает в 1.5–2 раза, за исключением гидроксиапатита, степень гидролиза которого в присутствии катионов натрия в интервале концентраций 0.01–1.0 моль·л⁻¹ не изменяется. Гидролиз фосфатов кальция в растворах NaCl сопровождается небольшим уменьшением рН растворов (рис. 4, δ), что можно описать схемой (17). Для Mg-содержащих сорбентов наблюдается обратная зависимость из-за особенностей гидролиза, поскольку в отличие от фосфатов кальция гидролизу подвергаются как анионы, так и катионы (рис. 4, a, δ). Степень гидролиза фосфатов кальция и магния в растворах CaCl₂ снижается по сравнению с гидролизом в дистиллированной воде (рис. 4, e), что сопровождается уменьшением pH раствора (рис. 4, e). Это обусловлено уменьшением растворимости фосфатов в растворе CaCl₂, превращением гидрофосфата кальция в трикальцийфосфат (18), трикальцийфосфата и Садефицитного гидроксиапатита — в гидроксиапатит стехиометрического состава [(19), (20)]:

$$\equiv OPO_3H_2 + Na^+ \rightarrow \equiv OPO_3Na^- + 2H^+, \tag{17}$$

$$2CaHPO_4 + Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2H^+,$$
 (18)

$$3Ca_3(PO_4)_2 + Ca^{2+} + 2H_2O \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2H^+,$$
 (19)

$$Ca_{10-x}(PO_4)_{6-x}(HPO_4)_x(OH)_{2-x} + xCa^{2+} + xH_2O \to Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2xH^+.$$
 (20)

Состав гидрофосфата кальция и гидроксиапатита после выдерживания в растворе $CaCl_2$ не изменяется, а трикальцийфосфат частично превращается в гидроксиапатит. ФД-1 после контакта с раствором $CaCl_2$ представлен только фазой $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, причем с более интенсивными рефлексами гидрофосфата кальция, чем у исходного образца (21). Существенное уменьшение интенсивности пиков магниаммоний фосфата наблюдается для данного фосфата и соответствующей примесной фазы в образце ФД-2, для которого также проявляется широкий рефлекс, характерный для трикальцийфосфата, при 20 около 30° (рис. 3, *в*) (22):

$$MgHPO_4 + Ca^{2+} \rightarrow CaHPO_4 + Mg^{2+}, \qquad (21)$$

$$2MgNH_4PO_4 + 3Ca^{2+} \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+ + 2Mg^{2+} + 3H_2O.$$
(22)

Кинетику гидролиза изучали для образцов ФД-1 и ФД-2, полученных из природного сырья и имеющих

наибольшее практическое значение (рис. 5). Гидролиз данных фосфатов протекает с высокой скоростью,



Рис. 4. Степени гидролиза по фосфат-ионам (a, b) и pH растворов (δ, c) в присутствии электролитов NaCl (a, δ) и CaCl₂ (b, c) для образцов фосфатов.

ГФК — СаНРО₄·2H₂O, ТКФ — Са₃(PO₄)₂, ГА — Са₁₀(PO₄)₆(OH)₂, МАФ — MgNH₄PO₄·6H₂O, ФД-1 — Са_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O, ФД-2 — Са_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}·6H₂O.

гидролитическое равновесие устанавливается в течение 8 и 1 ч для образцов ФД-1 и ФД-2 соответственно (рис. 5, a, δ). Изменение молярных соотношений Cat/PO₄^{3–} (рис. 5, s) свидетельствует о протекании

химических процессов на протяжении всего времени контакта ФД-1 и ФД-2 с водными растворами при кажущемся достижении гидролитического равновесия (рис. 5, a - r).



Рис. 5. Степени гидролиза по катионам (Ca²⁺ + Mg²⁺) (*a*, δ), фосфат-ионам (*b*, *z*), молярное соотношение Cat/PO₄³⁻ в растворе (∂) и pH (*e*) для образцов ФД-1 (Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O) и ФД-2 [Ca_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}·6H₂O).



Рис. 5. Продолжение.

Выводы

Изученные фосфаты кальция и магния характеризуются высокой гидролитической устойчивостью в области pH 4.5–10.0 и по гидролитической устойчивости располагаются в ряд Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ > CaHPO₄ \approx \approx Ca₃(PO₄)₂ > Φ Д-2 [Ca_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}× ×6H₂O] > MgNH₄PO₄ > Φ Д-1 (Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O). В сильнощелочной среде при pH 12.0 гидрофосфат кальция превращается в трикальцийфосфат и гидроксиапатит, а трикальцийфосфат — в Ca-дефицитный гидроксиапатит. При гидролизе данных фосфатов происходит нестехиометрическое выделение в раствор катионов и фосфатного аниона (инконгруэнтное растворение) вследствие протекания процессов переосаждения и комплексообразования на поверхности сорбентов. Изученные фосфаты кальция и магния не претерпевают химических превращений в растворах NaCl. В присутствии CaCl₂ состав гидрофосфата кальция и гидроксиапатита не изменяется, трикальцийфосфат частично превращается в гидроксиапатит, а Mg-содержащие фазы в образцах магнийаммоний фосфата, Φ Д-1 (Ca_{0.7}Mg_{0.3}HPO₄·2H₂O) и Φ Д-2 [Ca_{2.65}Mg₃(NH₄)_{1.3}(PO₄)₄(CO₃)_{0.3}·6H₂O] — в фосфаты кальция. Полученные результаты о поведении фосфатных сорбентов в водных растворах могут быть учтены при выборе оптимальных условий их применения в процессах очистки водных сред от ионов тяжелых металлов и радионуклидов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Шашкова Ирина Лукинична, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3448-7887 Китикова Наталья Владиленовна, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5608-773X

Иванец Андрей Иванович, д.х.н., доцент,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3053-317X

Список литературы

- [1] Carolin C. F., Kumar P. S., Saravanan A., Joshiba G. J., Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review // J. Environ. Chem. Eng. 2017. V. 5. N 3. P. 2782–2799. https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.05.029
- [2] Singh N. B., Nagpal G., Agrawal S., Rachna. Water purification by using adsorbents: A review // Environ. Technol. Innov. 2018. V. 11. P. 187–240. https://doi. org/10.1016/j.eti.2018.05.006
- [3] Nzihou A., Sharrock P. Role of phosphate in the remediation and reuse of heavy metal polluted wastes and sites // Waste Biomass Valor. 2010. V. 1. P. 163– 174. https://doi.org/10.1007/s12649-009-9006-x
- [4] Ibrahim M., Labaki M., Giraudon J.-M., Lamonier J.-F. Hydroxyapatite, a multifunctional material for air, water and soil pollution control: A review // J. Hazard. Mater. 2019. V. 383. ID 121139.
 https://doi.org/10.1016/j.jbazmat.2010.121139.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121139

[5] Imam D. M., Moussa S. I., Attallah M. F. Sorption behavior of some radionuclides using prepared adsorbent of hydroxyapatite from biomass waste material // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2019. V. 319. P. 997–1012.

https://doi.org/10.1007/s10967-018-06403-7

[6] Smičiklas I., Onjia A., Raičevic S., Janackovic D., Mitrić M. Factors influencing the removal of divalent cations by hydroxyapatite // J. Hazard. Mater. 2008. V. 152. P. 876–884.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.044

 [7] Vinokurov S. E., Kulikova S. A., Myasoedov B. F. Hydrolytic and thermal stability of magnesium potassium phosphate compound for immobilization of high level waste // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2018. V. 318. N 3. P. 2401–2405. https://doi.org/10.1007/s10967-018-6181-x

- [8] Bengtsson Å., Shchukarev A., Persson P., Sjöberg S. A solubility and surface complexation study of a non-stoichiometric hydroxyapatite // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. N 2. P. 257–267. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.09.034
- [9] Kwon K.-Y., Wang E., Chung A., Chang N., Lee S.-W. Effect of salinity on hydroxyapatite dissolution studied by atomic force microscopy // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. N 9. P. 3369–3372. https://doi.org/10.1021/jp810414z
- [10] Shashkova I. L., Rat'ko A. I., Kitikova N. V. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by alkalineearth metal phosphates // Colloid Surf. A. 1999. V. 160. N 3. P. 207–215.

https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00193-4

[11] Иванец А. И., Китикова Н. В., Шашкова И. Л., Кульбицкая Л. В. Стабильность кальциевых и магниевых фосфатных сорбентов в растворах хлорида кальция и комплексообразующих реагентов // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 2. С. 227–233 [Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Kul'bitskaya L. V. Stability of calcium and magnesium phosphate sorbents in solution of calcium chloride and complexing agents // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 2. P. 232–238.

https://doi.org/10.1134/S107042721502007X

[12] Ivanets A. I., Kitikova N. V., Shashkova I. L., Oleksiienko O. V., Levchuk I., Sillanpää M. Using of phosphatized dolomite for treatment of real mine water from metal ions // J. Water Proc. Eng. 2016. V. 9. P. 246–253.

https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2016.01.005

[13] Mavropoulos E., Rossi A. M., da Rocha N. C. C., Soares G. A., Moreira J. C., Moure G. T. Dissolution of calcium-deficient hydroxyapatite synthesized at different conditions // Mater. Charact. 2003. V. 50. N 2–3. P. 203–207.

https://doi.org/10.1016/S1044-5803(03)00093-7

[14] Dorozhkin S. V. Dissolution mechanism of calcium apatites in acids: A review of literature // World Methodol. 2012. V. 2. N 1. P. 1–17. https://dx.doi.org/10.5662/wjm.v2.i1.1 = МЕМБРАННЫЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 66.081.6

ПОВЕДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ И ПЕРИОДИЧЕСКОМ ИЗМЕРЕНИИ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ

© Д. С. Бахтин¹, А. О. Малахов¹, В. Г. Полевая¹, Л. А. Куликов^{1,2}, А. М. Грехов^{1,3}, С. Д. Баженов¹, А. В. Волков¹

 ¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В.Топчиева РАН, 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
 ² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
 ³ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», 115409, г. Москва, Каширское шоссе, д. 31 E-mail: db2@ips.ac.ru

> Поступила в Редакцию 14 декабря 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 5 марта 2021 г.

Представлено сравнение двух способов исследования физического старения полимерных мембран методом газопроницаемости. Традиционный способ с периодическим контролем проницаемости сопоставлен с непрерывным контролем проницаемости, когда мембрана находится под избыточным давлением проникающего газа в течение всего эксперимента. Результаты продемонстрированы на примере композиционной мембраны с тонким (1 мкм) селективным слоем из политриметилсилилпропина, содержащего 10 мас% органических наночастиц (пористых ароматических каркасов). Обнаружено, что непрерывный способ контроля проницаемости позволяет ускорить физическое старение мембраны и существенно сократить время эксперимента (на два порядка). Быстрое физическое старение в потоке углекислого газа может быть эффективным способом достижения равновесных значений газопроницаемости мембран на основе стеклообразных полимеров с высоким свободным объемом.

Ключевые слова: газопроницаемость; композиционные мембраны; политриметилсилилпропин; физическое старение

DOI: 10.31857/S0044461821050091

Стеклообразные полимеры неравновесны, подвержены физическому старению, в ходе которого их свойства (удельный объем, энтальпия, газопроницаемость) релаксируют к равновесному состоянию [1, 2]. Наиболее выраженный эффект «физического старения» наблюдается для высокопроницаемых полимерных стекол, обладающих большим избыточным свободным объемом. К ним относятся полимеры с внутренней микропористостью, в частности PIM-1 [3, 4], а также дизамещенные полиацетилены, например политриметилсилилпропин [5–7].

Модификации высокопроницаемых полимерных стекол с целью торможения физического старения посвящено заметное число работ [8–15]. В процессе

модификации в матрицу полимера вводятся неорганические или органические наночастицы (нанонаполнители). Среди органических наночастиц можно отметить так называемые пористые ароматические каркасы (ПАК). Показано, что добавление ПАК в политриметилсилилпропин или PIM-1 не только замедляет физическое старение высокопроницаемых полимерных стекол, но и позволяет увеличить газопроницаемость по сравнению с немодифицированными полимерами [16-20]. Дополнительный метод модификации связан с введением в полимерную матрицу добавки другого полимера с последующим его химическим сшиванием. При этом формируется структура типа полувзаимопроникающей полимерной сетки, которая повышает устойчивость мембраны по отношению к органическим растворителям. Так, в работе [21] в матрицу PIM-1 добавлялся полиэтиленимин с последующим его сшиванием, а в работе [22] аналогичная процедура была выполнена для политриметилсилилпропина. В работе [23] было отмечено, что введение полиэтиленимина наряду с частицами ПАК в селективный слой политриметилсилилпропина способствует торможению физического старения тонкослойной композиционной мембраны.

Доступный способ контроля физического старения полимерных мембран состоит в измерении их газопроницаемости [24, 25]. Стандартная процедура заключается в регистрации газопроницаемости в отдельные моменты времени с помощью соответствующей измерительной ячейки; между измерениями полимерная пленка или мембрана содержится в закрытом пакете, как правило, при атмосферном давлении. Физическое старение стеклообразного полимера зависит от его химической структуры, условий его приготовления (предыстории), термической обработки и т. д. и может протекать в течение длительного времени (месяцы или годы) до достижения равновесных значений газопроницаемости. Один из известных способов ускорения физического старения мембран — предварительный термический отжиг [18, 26] до температур, превышающих температуру стеклования полимера. Помимо того что термический отжиг энергозатратен, он имеет ограничения, связанные с термостойкостью селективного полимерного слоя или материала пористой подложки.

Возможная альтернатива термическому отжигу кондиционирование мембраны в условиях непрерывного воздействия на мембрану газа под некоторым избыточным давлением. Выбор газа и величины избыточного давления, несомненно, важен ввиду различной сорбционной и диффузионной способности газов по отношению к данному полимеру. Отметим, что сорбция газов может приводить к набуханию и при повышенных давлениях — к пластификации полимера и, следовательно, к увеличению газопроницаемости. В то же время физическое старение стеклообразных полимеров, как правило, сопровождается их уплотнением или усадкой и, как следствие, падением проницаемости. Таким образом, в процессе взаимодействия газ–полимер проявляются две отмеченные тенденции (набухание и усадка), баланс между которыми зависит помимо прочего от толщины мембраны [27, 28].

Цель работы — изучение физического старения композиционных мембран на основе стеклообразного высокопроницаемого полимера — политриметилсилилпропина — путем наблюдения газопроницаемости мембран во времени. Она включает в себя: измерение газопроницаемости при непрерывном воздействии углекислого газа на мембраны в условиях стационарного массопереноса; сравнение полученных данных с результатами стандартного способа измерения газопроницаемости с периодическим контактом проникающего газа с мембраной; описание результатов экспериментов по физическому старению мембран с помощью модифицированной релаксационной функции.

Экспериментальная часть

Материалы и приготовление мембран. В качестве пористых подложек для селективного слоя композиционных мембран были использованы микрофильтрационные промышленные мембраны (ЗАО НТЦ «Владипор») МФФК-1 (средний размер пор ~100 нм, поверхностная пористость 28%). Материал селективного слоя состоял из политриметилсилилпропина, синтез которого был описан ранее [29], содержащего пористые органические наночастицы ПАК-11 (размер частиц 30-60 нм, удельная площадь поверхности $S_{\text{BET}} = 514 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), полученные по методике [18].

Формовочные растворы, содержащие 4 мас% полиэтиленимина (в расчете на массу политриметилсилилпропина), получали путем смешения необходимых количеств 0.5 мас%-ных растворов политриметилсилилпропина и полиэтиленимина ($M_{\rm w} = 25~000~{\rm r\cdot monb^{-1}}, M_{\rm n} = 10~000~{\rm r\cdot monb^{-1}}$, Sigma-Aldrich, № 25987-06-8) в хлороформе (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»). Пористые наночастицы ПАК-11 были добавлены в формовочный раствор в количестве 10 мас% (в расчете на массу политриметилсилилпропина). Перед нанесением селективного слоя на подложку формовочный раствор выдерживался

в ультразвуковой ванне не менее 30 мин для снижения возможной агрегации частиц ПАК-11 в матрице политриметилсилилпропина. После получения мембраны проводилась ее пост-модификация: макромолекулы полиэтиленимина подвергались химическому сшиванию с помощью диглицидилового эфира полиэтиленгликоля ($M_n \sim 500 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, Sigma-Aldrich, № 26403-72-5) в растворе метанола (1.5 мас%) в течение 72 ч при комнатной температуре. Затем мембрану выдерживали в н-бутаноле в течение 24 ч и далее в водном растворе этанола (25 мас%) в течение 24 ч для удаления остаточных количеств растворителя и сшивающего агента. Перед измерениями образцы извлекали из спиртового раствора и высушивали до постоянной массы при комнатных условиях.

Для дальнейшего тестирования были изготовлены образцы тонкослойных композиционных мембран размерами 10 × 30 см: М-1, М-2 и М-1А. Образец М-1 хранился в пакете типа zip-lock без доступа воздуха и извлекался только для периодического измерения газопроницаемости. Образец М-2 представлял собой ту же мембрану, что и М-1, но с небольшим отличием: после приготовления он в течение трех недель содержался в растворе EtOH (25 мас%). Образец М-1А — это предварительно «состаренный» образец М-1, который перед измерениями хранился в закрытом пакете в течение 15 мес.

Характеризация мембран. Проницаемость CO_2 через композиционные мембраны была измерена объемным методом [30] при комнатной температуре. Давление над мембраной составляло 3 бар, а под мембраной — со стороны пермеата — поддерживалось атмосферное давление. Предварительное вакуумирование образцов перед измерением не проводили. Проницаемость мембраны Q (м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹) определяли как

$$Q = J/\Delta p = V/(St\Delta p), \tag{1}$$

где J — стационарный поток газа; Δp — трансмембранное давление (бар); V — объем газа, прошедшего через мембрану (м³); S — площадь рабочей поверхности мембраны (м²); t — время.

Объем газа приводился к стандартной температуре и давлению. Площадь мембраны *S* составляла 12.6 × 10⁻⁴ м². Время достижения стационарного состояния не превышало 20 мин. Использовались две методики измерения газопроницаемости — периодическая и непрерывная. Газопроницаемость образца M-1 измеряли периодически — через определенные промежутки времени — в течение 15 мес. После каждого измерения образец извлекали из измерительной ячейки и хранили в закрытом полиэтиленовом пакете без доступа воздуха. Газопроницаемость образцов М-2 и М-1А в отличие от М-1 измеряли непрерывно в потоке CO₂ в течение 2–3 дней (без извлечения образцов из измерительной ячейки). Таким образом, непрерывное измерение газопроницаемости представляет собой кратковременное тестирование в отличие от долговременного тестирования в случае стандартного периодического контроля газопроницаемости.

Для характеризации композиционных мембран был также привлечен метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ проводилась на установке Hitachi Tabletop Microscope TM3030Plus. Сколы мембран получали после предварительной пропитки мембран в изопропаноле и последующего разламывания их в среде жидкого азота. С помощью настольного напылителя DSR-1 (Nanostructured Coatings Co.) на подготовленные образцы в вакуумной камере наносили тонкий слой золота толщиной 5 нм, ускоряющее напряжение составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводили с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53).

Обсуждение результатов

Характеризация мембран с помощью СЭМ. Для каждого образца композиционной мембраны было сделано пять микрофотографий, толщина селективного слоя была определена с помощью программного обеспечения Gwyddion в пяти различных точках каждой микрофотографии. Толщина селективного слоя находилась в диапазоне 0.9-1.1, 0.9-1.2 и 0.8-1.0 мкм для исходных образцов М-1, М-2 и М-1А соответственно. Можно констатировать, что образец М-2, который перед измерениями хранился в растворе этанола, имеет наибольшую среднюю толщину. Это вероятное последствие набухания мембраны в спиртовом растворе. В то же время предварительно «состаренный» образец М-1А обладает наименьшей толщиной селективного слоя (рис. 1). Отметим, что на микрофотографиях поперечных сколов образцов отсутствует видимое проникновение материала селективного слоя в пористую подложку.

Газопроницаемость мембран. Физическое старение мембран контролировали путем измерения проницаемости углекислого газа при комнатной температуре и трансмембранном давлении 2 бар. Использовали два метода контроля — периодическое измерение газопроницаемости в течение длительного времени (15 мес) и непрерывное измерение в течение



Рис. 1. Микрофотографии поперечного скола образцов композиционных мембран на основе политриметилсилилпропина, содержащего сшитый полиэтиленимин (4 мас%) и наночастицы ПАК-11 (10 мас%).

относительно короткого времени (не более 3 дней). Различие между методами состоит в том, что в первом случае образец находится под напором газа лишь во время отдельных измерений, тогда как во втором случае образец находится под действием потока CO₂ в течение всего времени эксперимента (табл. 1).

Сначала были выполнены долговременные измерения газопроницаемости для образца М-1, за 15 мес тестирования его газопроницаемость снизилась почти на 82%. Далее была измерена газопроницаемость образца М-1А. Обнаружено, что его проницаемость за 15 мес, в течение которых он хранился в закрытом пакете без доступа воздуха, упала на 30% и составила 56.2 м³·м⁻²·ч⁻¹·бар. Очевидно, разность в убыли газопроницаемостей мембран М-1 и М-1А за 15 мес, составившая 52%, обусловлена контактом мембраны M-1 с углекислым газом в процессе периодического измерения проницаемости. Можно предположить, что воздействие СО2 на мембрану при многократных периодических измерениях ускоряет падение ее проницаемости, иными словами, поток СО₂ через мембрану во время эксперимента активирует ее физическое старение.

Для проверки этого предположения были выполнены эксперименты по измерению газопроницаемости образцов М-2 и М-1А в непрерывном потоке CO₂. Показано, что газопроницаемость монотонно уменьшается со временем при обоих способах ее измерения, но скорость физического старения намного выше при непрерывном контроле проницаемости (рис. 2). В частности, конечная проницаемость образца М-2, достигнутая за два дня непрерывного тестирования, сопоставима с проницаемостью образца М-1, зафиксированной за 15 мес стандартных периодических измерений (табл. 1). Падение проницаемости образца М-2 за столь короткое время (80%) практически совпадает с относительной убылью проницаемости образца М-1 в долговременном тестировании. Образец М-1А показал даже еще более заметное падение проницаемости (86%) при непрерывном способе измерения (табл. 1).

Несмотря на существенное падение газопроницаемости мембран на основе политриметилсилилпропина со временем, конечные значения газопроницаемости остаются высокими — не менее 7.8 м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹, что превышает нижнюю границу для проницаемости в 2.7 м³·м⁻²·ч⁻¹·бар⁻¹, которой должны удовлетворять промышленные газоразделительные мембраны для задач выделения CO₂ из дымовых газов [31].

В результате физического старения мембрана на основе полимерного стекла стремится достигнуть равновесного состояния. Экспериментальное определение времени релаксации и финального значения проницаемости практически вряд ли возможно как из-за медленной релаксации полимерных стекол, так

Таблица 1

Условия эксперимента для исследованных образцов композиционной мембраны, а также значения начальной (Q_{fin}) и конечной (Q_{fin}) проницаемости мембран по CO₂

Образец*	Метод измерений		$Q_{ m init}$	Q_{fin}
		время эксперимента, дни	м³⋅м⁻²⋅ч⁻¹⋅бар⁻1	
M-1	Периодический	450	80.23	14.77
M-2	Непрерывный	2	83.92	17.19
M-1A	Непрерывный	3	56.20	7.81

* M-2 — композиционная мембрана, хранившаяся до тестирования в растворе этилового спирта в течение трех недель; M-1A — композиционная мембрана, которая до тестирования хранилась в закрытом пакете в течение 15 мес.



Рис. 2. Изменение проницаемости мембран во времени при периодическом (*a*) и непрерывном (*б*) режиме измерений. *Точки* — эксперимент, *линии* — аппроксимация экспериментальных данных с помощью выражения (4).

и ввиду того, что финальное равновесное состояние зависит от условий приготовления (предыстории) полимерной мембраны [3, 6, 26, 27]. Для оценки этих характеристик может быть использован модельный подход, описанный ниже.

Описание экспериментальных данных. Для обработки экспериментальных данных по физическому старению полимерных мембран была введена релаксационная функция f(t):

$$Q(t) = Q_{eq} + [Q(0) - Q_{eq}]f(t),$$
(2)

где Q(t) — измеряемая величина — в данном случае проницаемость — в момент времени t, Q(0) — начальная проницаемость, Q_{eq} — равновесная проницаемость (предельная величина Q при $t \to \infty$).

Релаксационная функция f(t) определена таким образом, что ее значения изменяются от 1 в начале процесса до 0 при достижении равновесия. Как отмечалось выше, величина равновесной проницаемости Q_{eq} , как правило, недостижима в эксперименте. Выражение (2) можно представить иначе, заменив равновесное значение Q_{eq} величиной проницаемости при некотором (достаточно большом) времени старения t^* :

$$Q(t) = Q(t^*) + [Q(0) - Q(t^*)]F(t, t^*).$$
 (3)

Это выражение определяет модифицированную релаксационную функцию $F(t, t^*)$, зависящую не только от текущего времени t, но и от заданного значения t^* . Учитывая, что при $t \to \infty$ функция $F(t, t^*)$ должна перейти в функцию f(t), а при t = 0 функция

 $F(t, t^*)$ должна равняться единице, получили выражение

$$F(t, t^*) = \frac{f(t) - f(t^*)}{1 - f(t^*)}.$$
(4)

В качестве $Q(t^*)$ в выражении (3) можно выбрать, вообще говоря, любое экспериментальное значение проницаемости при $t^* > 0$, но понятно, что чем больше значение t^* , тем ближе функция $F(t, t^*)$ к «истинной» релаксационной функции f(t). В данной работе значение времени t^* определялось как среднее арифметическое t_{av} трех последних точек экспериментальной зависимости Q(t) и значение проницаемости при этом среднем времени бралось в качестве $Q(t^*)$.

Функция релаксации была использована в форме «растянутой» экспоненциальной функции, также известной как функция Кольрауша–Уильямса–Уотса:

$$f(t) = \exp[-(t/\tau)^{\beta}]$$
(5)

с параметрами *t* (характеристическое время релаксации) и $0 < \beta \le 1$. Параметр β обратно пропорционален ширине распределения времени релаксации [1]. Посредством этой функции находился явный вид релаксационной функции [выражение (4)], после чего временные экспериментальные зависимости проницаемости аппроксимировались с помощью выражения (3) при $t^* = t_{av}$. Найденные параметры представлены в табл. 2. Можно отметить значительное различие времени релаксации (*t*) для образца М-1 и образцов М-2 и М-1А. Для последних двух образцов мембран, которые были исследованы на газопрони-
цаемость в непрерывном (потоковом) режиме, время релаксации не превышает 3 ч, что почти на три порядка меньше времени релаксации мембраны М-1, тестированной на проницаемость в долговременном периодическом режиме.

Представленная модель позволяет оценить равновесную проницаемость Q_{eq} , а также время, необходимое для приближения к этой величине. После нахождения параметров релаксационной функции τ и β аппроксимации экспериментальной зависимости Q(t) равновесное значение проницаемости было рассчитано из уравнения (3) при $t \to \infty$:

$$Q_{\rm eq} = \frac{Q(t^*) - Q(0)f(t^*)}{1 - f(t^*)}.$$
 (6)

При больших значениях времени проницаемость Q(t) асимптотически приближается к Q_{eq} , так что можно записать

$$Q(t)|_{t>>0} = Q_{eq}(s) = (1 + s/100)Q_{eq},$$
(7)

где s — степень приближения проницаемости (%) к равновесному значению Q_{eq} .

Так, при s = 5 проницаемость больше Q_{eq} на 5%. Иначе говоря, процесс релаксации (физического старения) завершился на 95%. С помощью уравнений (7) и (2) можно получить выражение для времени достижения равновесной проницаемости с отклонением s (%):

$$t_{\rm eq}^{(s)} = \tau \left\{ \ln \left[\frac{100}{s} \left(\frac{Q(0)}{Q_{\rm eq}} - 1 \right) \right] \right\}^{1/p}.$$
 (8)

- . 1/0

Если сравнить полученные экстраполированные оценки равновесной газопроницаемости исследованных мембран (табл. 2) с конечными экспериментальными значениями проницаемости (табл. 1), то можно констатировать их близкое соответствие для мембран М-2 и М-1А, измеренных в непрерывном режиме. Это свидетельствует о том, что за время эксперимента мембраны практически достигают равновесного состояния.

Иная картина наблюдается для образца М-1, который тестировался в периодическом режиме. В этом случае даже за 15 мес эксперимента физическое старение мембраны не завершается, о чем можно судить по тому, что равновесная проницаемость $(8.10 \text{ м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{бар}^{-1})$ меньше экспериментальной (табл. 1) в 1.8 раза. Еще более ярко различие между результатами, полученными этими двумя способами измерения газопроницаемости, проявляется при сравнении времени, необходимого для достижения равновесной газопроницаемости. Время установления равновесия (с 5%-ным отклонением) для мембраны M-1, тестировавшейся периодическим способом, составило более 5 лет и 10 мес, что на три порядка превышает соответствующее время для мембран М-2 и M-1A, охарактеризованных непрерывным способом измерения газопроницаемости (табл. 2).

На рис. 3 суммированы результаты по газопроницаемости трех исследованных образцов композиционных мембран. Для удобства представления результатов разномасштабных по времени экспериментов использованы логафмические координаты, часто применяемые в литературе по физическому старению полимеров.

В заключение кратко остановимся на возможной причине существенного ускорения физического старения исследованных мембран при непрерывном измерении газопроницаемости. Принимая во внимание то, что трансмембранное давление углекислого газа в наших экспериментах мало (2 бар), объемным набуханием полимера можно пренебречь. В то же время непрерывное воздействие сорбирующегося газа (СО₂) на полимер с высокой долей свободного объема, такой как политриметилсилилпропин, способно инициировать конформационные изменения макромолекул, облегчая их перегруппировку в равновесную надмолекулярную структуру. Эти конформационные перестройки более вероятны для тонких полимерных пленок, в которых повышается относительная доля подвижных приповерхностных макромолекул. Именно с их подвижностью обычно

Таблица 2

Расчетные результаты для исследованных образцов мембран: параметры функции Кольрауша–Уильямса–Уотса [выражение (5)] т и β , значения газопроницаемости $Q_{eq}^{(5\%)}$ и времени физического старения $t_{eq}^{(5\%)}$ [выражения (7) и (8)]

Образец	τ, дни	β	$Q_{\rm eq}^{(5\%)}$, м ³ ·м ⁻² ·ч ⁻¹ ·бар	t _{eq} ^(5%) , дни
M-1	81.18	0.504	8.10	2134.2
M-2	0.121	0.408	15.44	4.9
M-1A	0.092	0.494	7.42	2.3





Закрашенные точки — экспериментальные данные, линии — результат аппроксимации по уравнению (4). Незакрашенные точки при больших значениях времени результат прогноза проницаемости при 5%-ном отклонении от равновесных значений.

связывают ускоренное физическое старение тонких полимерных пленок [2, 32, 33]. Авторы работы [27] при изучении проницаемости СО2 и гелия через тонкие пленки политриметилсилилпропина обратили внимание на то, что предварительная экспозиция пленок в СО₂ (менее 2 ч при избыточном давлении <1 бар) влияет на проницаемость гелия. Было обнаружено, что после этой процедуры проницаемость мембраны по гелию становится меньше примерно в 3 раза по сравнению с исходной проницаемостью. Поскольку миграция молекул газа через полимер осуществляется по его микропустотам (элементам свободного объема), снижение проницаемости гелия говорит о контракции элементов свободного объема после экспозиции в СО₂. Заметное уменьшение доли свободного объема означает ускоренное физическое старение стеклообразного полимера. Можно предположить, что подобная интерпретация применима и для наших экспериментов по измерению газопроницаемости тонкослойных композиционных мембран в непрерывном потоке углекислого газа.

Выводы

Газотранспортные свойства мембран на основе стеклообразных полимеров — проницаемость и селективность — нестабильны во времени ввиду неравновесного состояния самих полимеров. В процессе эксплуатации полимерные мембраны медленно (иногда месяцы и годы) «стареют», эволюционируя к равновесному состоянию, и теряют в значительной степени проницаемость. В этой работе приведены экспериментальные свидетельства того, что процесс физического старения может быть существенно ускорен при переходе от традиционного периодического способа измерения газопроницаемости к непрерывному. В последнем случае мембрана находится под воздействием избыточного давления газа в течение всего времени эксперимента. На примере тонкослойной (1 мкм) композиционной мембраны на основе политриметилсилилпропина показано, что время эксперимента при непрерывном способе мониторинга проницаемости СО2 может быть сокращено более чем на два порядка. Этот факт может свидетельствовать об активации физического старения мембран в потоке углекислого газа. Экспериментальные данные были удовлетворительно аппроксимированы с помощью функции Кольрауша-Уильямса-Уотса. Кроме того, была выполнена модельная оценка равновесной газопроницаемости тестируемых мембран и времени достижения равновесного состояния. Обнаруженный эффект активации физического старения мембран на основе политриметилсилилпропина углекислым газом должен быть верифицирован на других полимерных материалах, что является задачей будущих исследований.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00738).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Волков, А. М. Грехов — идея и методология работы; В. Г. Полевая и Л. А. Куликов — синтез образцов политриметилсилилпропина и ПАК-11 соответственно; Д. С. Бахтин — приготовление мембран, характеризация методом СЭМ и газопроницаемости; А. О. Малахов, С. Д. Баженов, Д. С. Бахтин — подготовка текста статьи; А. О. Малахов — модельная обработка эксперимента.

Информация об авторах

Бахтин Данила Станиславович,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8619-8326
- Малахов Александр Олегович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6645-8415 Полевая Виктория Геннадьевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6231-2988 Куликов Леонид Андреевич.
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7665-5404 Грехов Алексей Михайлович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7474-5959 Баженов Степан Дмитриевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2010-5294 Волков Алексей Владимирович, д.х.н.,
- ORCID: http://orcid.org/0000-0003-4524-4597

Список литературы

- [1] Hutchinson J. M. Physical aging of polymers // Prog. Polym. Sci. 1995. V. 20. P. 703–760. https://doi.org/10.1016/0079-6700(94)00001-I
- [2] Cangialosi D., Alegría A., Colmenero J. Effect of nanostructure on the thermal glass transition and physical aging in polymer materials // Prog. Polym. Sci. 2016. V. 54–55. P. 128–147.

http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2015.10.005

- [3] Bernardo P., Bazzarelli F., Tasselli F., Clarizia G., Mason C. R., Maynard-Atem L., Budd P. M., Lanč M., Pilnáček K., Vopička O., Friess K., Fritsch D., Yampolskii Yu. P., Shantarovich V., Jansen J. C. Effect of physical aging on the gas transport and sorption in PIM-1 membranes // Polymer. 2017. V. 113. P. 283–294. http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.10.040
- [4] Low Z.-X., Budd P. M., McKeown N. B., Patterson D. A. Gas permeation properties, physical aging, and its mitigation in high free volume glassy polymers // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 5871–5911. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00629
- [5] Dorkenoo K. D., Pfromm P. H. Accelerated physical aging of thin poly [1-(trimethylsilyl)-1-propyne] films // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 3747–3751. https://doi.org/10.1021/ma9921145
- [6] Starannikova L., Khodzhaeva V., Yampolskii Y. Mechanism of aging of poly [1-(trimethylsilyl)-1propyne] and its effect on gas permeability // J. Membr. Sci. 2004. V. 244. P. 183–191.
 https://doi.org/10.1016/j.mempai.2004.06.051
 - https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.051
- [7] Wang X.-Y., Willmore F. T., Raharjo R. D., Wang X., Freeman B. D., Hill A. J., Sanchez I. C. Molecular simulations of physical aging in polymer membrane materials // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16685– 16693. https://doi.org/10.1021/jp062233
- [8] Kelman S. D., Rowe B. W., Bielawski C. W., Pas S. J., Hill A. J., Paul D. R., Freeman B. D. Crosslinking poly-

[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] and its effect on physical stability // J. Membr. Sci. 2008. V. 320. P. 123–134. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2008.03.064

- [9] Shao L., Samseth J., Hägg M. B. Crosslinking and stabilization of nanoparticle filled poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposite membranes for gas separations // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113. P. 3078–3088. https://doi.org/10.1002/app.30320
- [10] Olivieri L., Ligi S., De Angelis M. G., Cucca G., Pettinau A. Effect of graphene and graphene oxide nanoplatelets on the gas permselectivity and aging behavior of poly(trimethylsilyl propyne) (PTMSP) // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 11199–11211. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03251
- [11] Kitchin M., Teo J., Konstas K., Lau C. H., Sumby C. J., Thornton A. W., Doonan C. J., Hill M. R. AIMs: A new strategy to control physical aging and gas transport in mixed-matrix membranes//J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 15241–15247. https://doi.org/10.1039/c5ta02286j
- [12] Lau C. H., Mulet X., Konstas K., Doherty C. M., Sani M. A., Separovic F., Wood C. D. Hypercrosslinked additives for ageless gas separation membranes // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. V. 55. P. 1998–2001. https://doi.org/10.1002/anie.201508070
- [13] Smith S. J. D., Lau C. H., Mardel J. I., Kitchin M., Konstas K., Ladewig B. P., Hill M. R. Physical aging in glassy mixed matrix membranes; tuning particle interaction for mechanically robust nanocomposite films // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 10627–10634. https://doi.org/10.1039/c6ta02603f
- [14] Kinoshita Y., Wakimoto K., Gibbons A. H., Isfahani A. P., Kusuda H., Sivaniah E., Ghalei B. Enhanced PIM-1 membrane gas separation selectivity through efficient dispersion of functionalized POSS fillers // J. Membr. Sci. 2017. V. 539. P. 178–186. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.05.072
- [15] Cheng X. Q., Konstas K., Doherty C. M., Wood C. D., Mulet X., Xie Z., Ng D., Hill M. R., Shao L., Lau C. H. Hypercrosslinked additives that impede aging and enhance permeability in thin polyacetylene films for organic solvent nanofiltration // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. P. 14401–14408. https://doi.org/10.1021/acsami.7b02295
- [16] Lau C. H., Nguyen P. T., Hill M. R., Thornton A. W., Konstas K., Doherty C. M., Mulder R. J., Bourgeois L., Liu A. C. Y., Sprouster D. J., Sullivan J. P., Bastow T. J., Hill A. J., Gin D. L., Noble R. D. Ending aging in super glassy polymer membranes // Angew. Chem. Int. Ed. 2014. V. 53. P. 5322–5326. https://doi.org/10.1002/anie.201402234
- [17] Lau C. H., Konstas K., Doherty C. M., Kanehashi S., Ozcelik B., Kentish S. E., Hill M. R. Tailoring physical aging in super glassy polymers with functionalized porous aromatic frameworks for CO₂ capture // Chem. Mater. 2015. V. 27. P. 4756–4762. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01537

- [18] Volkov A. V., Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Terenina M. V., Golubev G. S., Bondarenko G. N., Legkov S. A., Shandryuk G. A., Volkov V. V., Khotimskiy V. S., Belogorlov A. A., Maksimov A. L., Karakhanov E. A. Stabilization of gas transport properties of PTMSP with porous aromatic framework: Effect of annealing // J. Membr. Sci. 2016. V. 517. P. 80–90. http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.033
- [19] Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Legkov S. A., Khotimskiy V. S., Levin I. S., Borisov I. L., Maksimov A.L., Volkov V. V., Karakhanov E. A., Volkov A. V. // Aging of thin-film composite membranes based on PTMSP loaded with porous aromatic frameworks // J. Membr. Sci. 2018. V. 554. P. 211– 220. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.03.001
- [20] Smith S. J., Hou R., Konstas K., Akram A., Lau C. H., Hill M. R. Control of physical aging in super-glassy polymer mixed matrix membranes // Acc. Chem. Res. 2020. V. 53. P. 1381–1388. https://dx.doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00256
- [21] Fritsch D., Merten P., Heinrich K., Lazar M., Priske M. High performance organic solvent nanofiltration membranes: Development and thorough testing of thin film composite membranes made of polymers of intrinsic microporosity (PIMs) // J. Membr. Sci. 2012. V. 401–402. P. 222–231.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.02.008

- [22] Bazhenov S. D., Borisov I. L., Bakhtin D. S., Rybakova A. N., Khotimskiy V. S., Molchanov S. P., Volkov V. V. High-permeance crosslinked PTMSP thin-film composite membranes as supports for CO₂ selective layer formation // Green Energy & Environment. 2016. V. 1. P. 235–245. https://doi.org/10.1016/j.gee.2016.10.002
- [23] Бахтин Д. С., Куликов Л. А., Бондаренко Г. Н., Василевский В. П., Максимов А. Л., Волков А. В. Стабилизация газотранспортных свойств композиционных мембран с тонким разделительным слоем на основе ПТМСП добавкой наночастиц пористых ароматических каркасов и одновременной сшивкой полимера // Мембраны и мембран. технологии. 2018. Т. 8. № 4. С. 272–279.

https://doi.org/10.1134/S221811721804003X [*Bakhtin D. S., Kulikov L. A., Bondarenko G. N., Vasilevskii V. P., Maksimov A. L., Volkov A. V.* Stabilization of gas transport properties of composite membranes with a thin PTMSP selective layer by adding porous aromatic framework nanoparticles and simultaneous polymer crosslinking // Petrol. Chem. 2018. V. 58. N 9. P. 790–796.

https://doi.org/10.1134/S0965544118090037].

[24] Huang Y., Paul D. R. Physical aging of thin glassy polymer films monitored by gas permeability // Polymer. 2004. V. 45. P. 8377–8393. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.10.019

- [25] Murphy T. M., Langhe D. S., Ponting M., Baer E., Freeman B. D., Paul D. R. Physical aging of layered glassy polymer films via gas permeability tracking // Polymer. 2011. V. 52. P. 6117–6125. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.10.061
- [26] Rowe B. W., Freeman B. D., Paul D. R. Influence of previous history on physical aging in thin glassy polymer films as gas separation membranes // Polymer. 2010. V. 51. P. 3784–3792. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.004
- [27] Kocherlakota L. S., Knorr Jr. D. B., Foster L., Overney R. M. Enhanced gas transport properties and molecular mobilities in nano-constrained poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] membranes // Polymer. 2012. V. 53. P. 2394–2401.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2012.03.067

[28] Ma C., Koros W. J. Physical aging of ester-cross-linked hollow fiber membranes for natural gas separations and mitigation thereof // J. Membr. Sci. 2018. V. 551. P. 214–221.

https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.01.049

[29] Куликов Л. А., Бахтин Д. С., Полевая В. Г., Балынин А. В., Максимов А. Л., Волков А. В. Синтез новых пористых ароматических каркасов по реакции Фриделя–Крафтса для стабилизации газотранспортных свойств высокопроницаемых стеклообразных полимеров // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 168–176.

https://doi.org/10.1134/S0044461819020051 [*Kulikov L. A., Bakhtin D. S., Polevaya V. G., Balynin A. V., Maksimov A. L., Volkov A. V.* Friedel-Crafts synthesis of new porous aromatic frameworks for stabilizing gas transport properties of highly permeable glassy polymers // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 199–207. https://doi.org/10.1134/S1070427219020058].

[30] Stern S. A., Gareis P. J., Sinclair T. F., Mohr P. H. Performance of a versatile variable-volume permeability cell. Comparison of gas permeability measurements by the variable-volume and variablepressure methods // J. Appl. Polym. Sci. 1963. V. 7. P. 2035–2051.

https://doi.org/10.1002/app.1963.070070607

- [31] Merkel T. C., Lin H., Wei X., Baker R. Power plant postcombustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes // J. Membr. Sci. 2010. V. 359. P. 126– 139. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2009.10.041
- [32] Priestley R. D. Physical aging of confined glasses // Soft Matter. 2009. V. 5. P. 919–926. https://doi.org/10.1039/b816482g
- [33] Merrick M. M., Sujanani R., Freeman B. D. Glassy polymers: Historical findings, membrane applications, and unresolved questions regarding physical aging // Polymer. 2020. V. 211. 123176. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.123176

= ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ —

УДК 678.5, 678.7

АБСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ НЕПОЛНЫХ НИТРАТОВ β-ЦИКЛОДЕКСТРИНА И ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

© А. Е. Тарасов¹, М. Д. Родин¹, П. П. Евдокимов², Е. О. Перепелицина¹, Л. Б. Романова¹, М. А. Рахимова¹, М. А. Лапшина¹

 ¹ Институт проблем химической физики РАН,
 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
 ² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, факультет фундаментальной физико-химической инженерии,
 119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 51, 1 учебный корпус E-mail: atarasov@icp.ac.ru

> Поступила в Редакцию 24 марта 2020 г. После доработки 13 января 2021 г. Принята к публикации 10 февраля 2021 г.

Синтезированы полиуретановые гидрогели, включающие полиэтиленгликоль в качестве линейного фрагмента и неполный нитрат β-циклодекстрина в качестве сшивающего агента. Указанные полиолы были сшиты между собой 1,6-гексаметилендиизоцианатом. Исследована зависимость степени набухания гидрогеля от содержания частично нитрованного β-циклодекстрина в гидрогеле, молекулярной массы полиэтиленгликоля и степени замещения гидроксильных групп на нитратные в неполных нитратах β-циклодекстрина. Показано, что при изменении содержания нитрата циклодекстрина от 13 до 44 мас% степень набухания увеличивается в 2.3–9.5 раза по отношению к массе сухого вещества. Изменение молекулярной массы полиэтиленгликоля с 0.4 до 20 кДа приводит к увеличению степени набухания с 1.6 до 5.1 раза для слабосшитых полиуретановых гидрогелей, а для густосшитых с 1.2 до 2.8 раза. Изучена сорбционная способность синтезированных соединений по отношению к метиленовому синему, метиловому оранжевому и фенолу. Показано, что полиуретановые гидрогели не абсорбируют метиленовый синий. Абсорбция метилового оранжевого и фенола зависит как от содержания неполного нитрата β-циклодекстрина, так и от степени набухания гидрогеля. Показана биологическая совместимость синтезированных гидрогелей.

Ключевые слова: неполный нитрат β-циклодекстрина; полиэтиленгликоль; гидрогель; абсорбционные свойства

DOI: 10.31857/S0044461821050108

Циклодекстрины — циклические олигомеры глюкозы, содержащие 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев (α-, β- и γ-циклодекстрин соответственно). Благодаря способности циклодестринов образовывать супрамолекулярные комплексы включения типа хозяин-гость с гидрофобными молекулами или их частями подходящих размеров использование этих циклических олигомеров глюкозы может расширить спектр инновационных материалов для удаления загрязнений из различных сред. Среди различных материалов на основе циклодекстрина [1-3], предлагаемых для очистки воды, наиболее широко изученными сорбентами являются производные циклодекстринов, сшитые с эпихлоргидрином, что обусловлено не только их эффективностью по отношению к широкому спектру загрязняющих веществ, но простотой и легкостью синтеза [4, 5]. Сорбционная емкость сорбентов на основе полимеров, содержащих в своем составе циклодекстрин, намного ниже, чем у активированного угля или крахмала [6], поэтому сорбенты на их основе непригодны для очистки промышленных загрязнений. Однако сорбенты на основе циклодекстрина могут быть использованы для удаления следовых количеств загрязнителя на последней стадии очистки, так как применение большинства стандартных методик очистки сточных вод не позволяет добиться удаления веществ, присутствующих в воде в низкой или очень низкой концентрации [6]. В работе [6] отмечается, что эффективность сорбента зависит главным образом от его химической структуры и в том числе густоты полимерной сетки. Уменьшение количества функциональных групп, участвующих в реакции сшивки, позволяет легче контролировать плотность сшивки, а следовательно, регулировать структуру полимера при целенаправленном синтезе сорбента с заданными свойствами [7].

Цель работы — изучение зависимости абсорбционных свойств полиуретановых гидрогелей на основе неполных нитратов β-циклодекстрина и полиэтиленгликоля от их состава и строения, а также оценка их биосовместимости.

Экспериментальная часть

Неполные нитраты β-циклодекстрина с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные (46.5, 62.7, 75.8 и 89.5%) получены нитрованием β-циклодекстрина (кат. номер С4767, Sigma-Aldrich) 100%-ной азотной кислотой (кат. номер 1.00455, Sigma-Aldrich) различной концентрации по методике [8, 9], позволяющей целенаправленно получать нитраты циклодекстринов с заданной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные, которую определяли методом ИК-спектроскопии [10]. ИК-спектры зарегистрированы на FTIR-спектрофотометре Bruker Alpha (шаг сканирования 2 см⁻¹, диапазон измерения 4000–360 см⁻¹, число сканирований образца и фона 56). Измерения проведены в кювете с окнами из NaCl с фиксированной толщиной 0.00506 см. Так как β-циклодекстрин является гигроскопичным веществом, перед введением в реакцию неполные нитраты β-циклодекстрина сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при нагревании (60°С) в течение 10 ч.

Полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 0.4, 0.6, 1, 2, 4, 6, 15 и 20 кДа [Loba-Chemie Austranal-Praparate (полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2 кДа) и Schuchardt Munchen (остальные образцы полиэтиленгликолей)] перед введением в реакцию сушили в вакууме (1–2 мм рт. ст.) при нагревании (60–90°С) в течение 1.5–2 ч.

Массовую долю гидроксильных групп в образцах полиэтиленгликолей определяли по методике [11], основанной на обратном титровании с *мета*-хлорфенилизоцианатом (кат. номер 245682, Sigma-Aldrich).

Тетрагидрофуран (99%, ООО «ТД «Химмед») предварительно очищали перегонкой в присутствии КОН по стандартной методике.* 1,6-Гексаметилендиизоцианат (кат. номер 52650, Sigma-Aldrich) очищали перегонкой в вакууме (~8 Па) при 70°С, содержание изоцианатных групп, определенное титрованием NCO-групп методом Стагга [12], составляло 99% от теоретического.

Дибутилдилаурат олова (кат. номер 291234, Sigma-Aldrich) использовался без очистки. Синтез полиуретанов на основе неполных нитратов β-циклодекстрина и полиэтиленгликолей осуществлен по методике, описанной в [7].

Исследование способности полиуретанов к набуханию проводили следующим образом. Помещали навески полиуретана (0.05–0.20 г) в дистиллированную воду и выдерживали при 22, 0 и 50°С в течение 48 ч. Индекс набухания определяли по отношению массы набухшего к массе сухого образца.

Абсорбционные свойства полиуретановых гидрогелей определяли спектрофотометрическим методом с использованием спектрофотометра СПЕКС-705-1 (ЗАО «Спектроскопические системы»), диапазон 200–1100 нм, шаг 1 нм, кювета из стекла 1 см. В качестве модельных загрязнителей использовали метиленовый синий (ч.д.а., ООО «ТД «Химмед»), метиловый оранжевый (ч.д.а., ООО «ТД «Химмед») и фенол (ч.д.а., ООО «ТД «Химмед»). Концентрации модельных загрязнителей в растворе до и после их абсорбции гидрогелем рассчитывали по формуле

$$c = \frac{\Delta D}{\varepsilon l}$$

где c — концентрация красителя (мкмоль·л⁻¹), ΔD — оптическая плотность, ε — коэффициенты экстинкции для водных растворов модельных загрязните-

^{*} *Кейл Б*. Лабораторная техника органической химии. М.: Мир, 1966. С. 602.

лей ($\varepsilon_{\text{метиленового синего}} = 73\ 200 \pm 1300\ л\cdot моль^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\varepsilon_{\text{метилового оранжевого}} = 26\ 800 \pm 200\ л\cdot моль^{-1} \cdot cm^{-1}$, $\varepsilon_{\text{фенола}} = 1315 \pm 5\ л\cdot моль^{-1} \cdot cm^{-1}$), l — толщина слоя раствора (см).

Абсорбционную емкость гидрогеля (*A*) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(c_0 - c)V}{m_r}$$

где *с* — равновесная концентрация красителя в присутствии гидрогеля (мкмоль·л⁻¹), c_0 — исходная концентрация красителя (мкмоль·л⁻¹), *V* — объем раствора (л), m_r — масса гидрогеля (г).

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью прибора Mettler Toledo DSC822e определены температруры стеклования и плавления полиуретанового эластомера на основе неполных нитратов циклодекстринов и полиэтиленгликолей, а также теплоты плавления кристаллической части полимеров. Нагрев образцов проводили в температурном интервале 25–200°С, в токе азота, со скоростью сканирования 10 град мин⁻¹. Степень кристалличности (X_c) рассчитывали по формуле

$$X_{\rm c} = \frac{\Delta H_{\rm mn}}{\Delta H_{\rm mn}^0} \cdot 100,$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления кристаллической части анализируемого вещества; $\Delta H_{\text{пл}}^0 = 188.3 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ — теплота плавления полиэтиленгликоля со степенью кристалличности, равной 100% [13].

Влияние строения и состава гидрогелей на их биосовместимость и характер взаимодействия с клеточной культурой изучали на клетках HeLa (аденокарцинома шейки матки), полученных из коллекции клеточных культур позвоночных (Институт цитологии РАН). Клетки культивировали в питательной среде Игла МЕМ (ООО «ПанЭко»), содержащей 10%-ную эмбриональную телячью сыворотку для культур клеток — FBS (Biowest), пенициллин (50 ед·мл⁻¹) (ООО «ПанЭко»), стрептомицин (50 мг·мл⁻¹) (ООО «ПанЭко»). Культивирование клеточной культуры проводили в CO₂-инкубаторе при температуре 37°C в атмосфере 5% CO₂. Клетки НеLа выращивали на покровных стеклах в количестве 5.104/2 мл клеток на лунку в шести луночных планшетах. Образцы гидрогеля на основе частично нитрованного β-циклодекстрина и полиэтиленгликоля с молекулярной массой 4000 Да размером 5 × 5 мм помещали в культуральную среду и совместно инкубировали с клетками в атмосфере 5% CO₂ при температуре 37°С.

Через 24 ч образцы гидрогеля удаляли из питательной среды с последующей трехкратной отмывкой культуры клеток HeLa от остатков среды раствором PBS_{x1} со следующим солевым составом (ммоль·л⁻¹): 137 NaCl, 2.7 KCl, pH 7.4 (Thermo FS). Далее клетки фиксировали раствором 4%-ного пара-формальдегида (pharm, Panreac) 30 мин при комнатной температуре. Затем проводили пермеабилизацию в 0.5%-ном растворе Triton X-100 (для молекулярной биологии, AppliChem) в PBS_{x1} в течение 10 мин при комнатной температуре. Образцы выдерживали в растворе синего флуоресцентного красителя для окрашивания нуклеиновых кислот DAPI (для молекулярной биологии, Serva) 10 мин и после промывания в деионизованной воде сушили при комнатной температуре в темноте. После этого образцы помещали на предметное стекло в каплю фиксатора Fluoromount (кат. номер F4680, Sigma-Aldrich).

Морфологию клеток, изучали с помощью флуоресцентного микроскопа Axio Scope.A1 (Carl Zeiss), используя объективы A-Plan $40 \times /0.65$ Ph2 и A-Plan $40 \times /0.65$ M27. Образцы фотографировали с применением флуоресцентного светофильтра Fs 49 DAPI (EX G 365, EM BP 445/50), используя цифровую камеру высокого разрешения AxioCam MRc 5 и программное обеспечение для обработки и анализа изображений Zen 2012 (blue edition).

Обсуждение результатов

Степень набухания полиуретанового гидрогеля зависит как от массовой доли неполного нитрата β -циклодекстрина (w) (рис. 1, a), так и от молекулярной массы полиэтиленгликоля (MM), использованного при его получении (рис. 1, б). При понижении доли неполного нитрата β-циклодекстрина с 44 до 13 мас% степень набухания возрастает с 2.3 до 9.5 раза, увеличение молекулярной массы полиэтиленгликоля с 0.4 до 20 кДа приводит к увеличению степени набухания с 1.6 до 5.1 раза для слабосшитых полиуретановых гидрогелей с долей неполного нитрата β-циклодекстрина 17 мас%. Для густосшитых полиуретановых гидрогелей с долей неполного нитрата β-циклодекстрина 42 мас% увеличение молекулярной массы полиэтиленгликоля приводит к незначительному возрастанию степени набухания гидрогелей.

Для исследования влияния степени замещения гидроксильных групп на нитратные в неполном нитрате β-циклодекстрина на степень набухания и физико-химические свойства полиуретанового эластомера на их основе синтезировали полиуретановые



Рис. 1. Влияние состава полиуретанового гидрогеля на его степень набухания: *а* — влияние содержания частично нитрованного β-циклодекстрина, гидрогель на основе полиэтиленгликоля различной молекулярной массы (*1* — 4 кДа, *2* — 15 кДа, *3* — 20 кДа); *б* — влияние молекулярной массы полиэтиленгликоля, гидрогель с различным содержанием частично нитрованного циклодекстрина (*1* — 42 мас%, *2* — 17 мас%).

эластомеры при одинаковом массовом соотношении полиэтиленгликоля ($MM = 2 \ \kappa Дa$) и неполных нитратов β -циклодекстрина, различающихся по степени замещения.

С увеличением степени замещения гидроксильных групп на нитратные в неполном нитрате β-циклодекстрина увеличиваются температура плавления кристаллической части полиуретанового эластомера и его степень кристалличности, что связано с понижением плотности сшивки (рис. 2). Из-за понижения плотности сшивки у цепей полиэтиленгликоля появляется больше доступных конформационных состояний, что способствует их более полной кристаллизации. Симбатно степени кристалличности в полиуретановых эластомерах на основе неполных нитратов β -циклодекстрина и полиэтиленгликоля изменяется и их степень набухания. При использовании в качестве сшивающего агента на второй стадии синтеза неполного нитрата β -циклодекстрина со степенью замещения гидроксильных групп на нитратные 89.5% не удалось получить сшитый продукт. Полученный полиуретан был растворим в воде, и для него невозможно измерить степень набухания. С ростом степени замещения неполного нитрата β -циклодекстрина растет также и температура стеклования (T_g) полиуретана. Следовательно, во время синтеза



Рис. 2. Зависимость температуры стеклования, температуры плавления, степени набухания и степени кристалличности полиуретановых гидрогелей от степени замещения гидроксильных групп на нитратные в неполных нитратах β-циклодекстрина.

появляется дополнительная возможность регулировать температуру стеклования полиуретанового эластомера за счет применения неполных нитратов β-циклодекстринов различной функциональности.

Была исследована способность абсорбировать органические загрязнители, в качестве которых выступали модельные соединения — метиленовый синий, метиловый оранжевый и фенол, некоторыми из синтезированных гидрогелей, характеризующихся различными значениями степени набухания и содержащих полиэтиленгликоль с различной длиной цепи. Эти вещества часто выступают объектами исследований, так как благодаря своей структуре они являются модельными соединениями многих отходов современной индустрии. Кроме того, эти соединения поглощают свет в ультрафиолетовом или видимом диапазоне, поэтому для изучения абсорбции можно использовать не требующий сложной пробоподготовки метод спектрофотометрии.

Установлено, что все исследованные полиуретановые гидрогели не абсорбируют метиленовый синий вследствие того, что этот краситель имеет положительный заряд. Вероятно, его проникновению внутрь сетки гидрогеля препятствует электростатическое отталкивание, так как известно, что хорошей способностью абсорбировать метиленовый синий обладают только системы, содержащие электронодонорные группы (такие, как ароматические циклы или карбоксильные группы) [14-16]. Наибольшее значение сорбционной емкости (2.2 мкмоль г⁻¹) достигается для полиуретанового гидрогеля на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 20 кДа, что можно объяснить увеличением свободного объема в полимере в набухшем состоянии. В случае метилового оранжевого и фенола абсорбционная емкость значительно зависит от молекулярной массы полиэтиленгликоля, причем характер этой зависимости у этих соединений различается.

Зависимость сорбционной емкости метилового оранжевого имеет экстремальный характер (табл. 1):

поглощение этого красителя полиуретановым гидрогелем на основе полиэтиленгликоля молекулярной массы 0.4 кДа практически не происходит, гидрогель на основе полиэтиленгликоля молекулярной массы 2 кДа имеет максимум сорбционной емкости $(A = 15.4 \text{ мкмоль} \cdot r^{-1})$, а при дальнейшем росте молекулярной массы полиэтиленгликоля в полиуретановом гидрогеле сорбционная емкость метилового оранжевого уменьшается. Подобное явление можно объяснить особенностями структуры гидрогелей. При увеличении молекулярной массы полиэтиленгликоля в составе полиуретанового гидрогеля происходит увеличение его степени набухания, одновременно с этим значительно понижается концентрация неполного нитрата β-циклодекстрина в объеме образца (табл. 1). Совместное влияние этих параметров, по-видимому, обусловливает экстремальный характер поглощения метилового оранжевого.

Крайне низкое значение сорбционной емкости полиуретанового гидрогеля по отношению к метиловому оранжевому на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 0.4 кДа объясняется, вероятно, высокой густотой полимерной сетки гидрогеля (по причине малой длины линейных фрагментов сетки). Вследствие этого, несмотря на высокую концентрацию неполного нитрата β-циклодекстрина в гидрогеле, диффузия загрязнителя в объем образца затруднена, и звенья циклодекстрина оказываются недоступны для такой объемной молекулы, как метиловый оранжевый. При увеличении молекулярной массы полиэтиленгликоля густота сетки полиуретанового гидрогеля понижается, а его степень набухания увеличивается достаточно для проникновения метилового оранжевого внутрь образца. Таким образом, среди всех исследованных полиуретановых гидрогелей самой высокой абсорбционной емкостью по отношению к метиловому оранжевому характеризуется образец на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 2 кДа, обладающий наибольшей концентрацией неполного нитрата β-циклодекстрина

Молекулярная масса полиэтиленгликоля, Да	Концентрация неполного нитрата β-циклодекстрина, мкмоль г ⁻¹	Индекс набухания	Сорбционная емкость фенола, мкмоль · г ⁻¹	Сорбционная емкость метилового оранжевого, мкмоль г ⁻¹
400	251	1.2	27.1	0.6
2000	198	3.2	29.6	15.4
4000	148	4.9	29.8	11.7
15 000	85	9.0	22.3	4.8

Таблица 1 Состав и характеристики полиуретановых гидрогелей

среди образцов, густота полимерной сетки которых позволяет проникать молекулам красителя в объем полимера.

Было установлено, что при увеличении молекулярной массы полиэтиленгликоля, из которого синтезирован полиуретановый гидрогель, несмотря на падение сорбционной емкости, наблюдается сокращение времени достижения абсорбционного равновесия (рис. 3).

Степень набухания оказывает большое влияние на скорость установления абсорбционного равновесия (рис. 3), поэтому в системе, содержащей полиуретановый гидрогель на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 15 кДа (степень набухания 9.0), равновесие устанавливается уже за 1 сут, а с образцом на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 2 кДа (SR = 2.3) — только за 7 сут.

Абсорбционные емкости полиуретановых гидрогелей на основе полиэтиленгликоля с молекулярными массами 0.4-4 кДа при поглощении фенола практически совпадают: $A \approx 29$ мкмоль·л⁻¹, далее значение абсорбционных емкостей несколько снижается. Такую зависимость абсорбционной емкости от молекулярной массы полиэтиленгликоля в полиуретановом гидрогеле можно объяснить аналогично случаю с сорбцией метилового оранжевого. Молекула фенола имеет меньшие размеры, чем метилового оранжевого, поэтому фенол способен проникать в небольшие полости в структуре полиуретанового гидрогеля на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 0.4 кДа, однако абсорбированные молекулы начинают препятствовать диффузии следующих молекул из раствора в объем. В пользу этого говорит тот факт, что в течение 7 сут абсорбционное равновесие для образца полиуретанового гидрогеля на основе полиэтиленгликоля с молекулярной массой 0.4 кДа не было достигнуто. В образцах, содержащих полиэтиленгликоль большей молекулярной массы, происходит дальнейший рост объема внутренних полостей, но при этом понижается концентрация неполного нитрата β-циклодекстрина и уретановых групп, с которыми также возможно связывание фенола. Следовательно, величина сорбционной емкости начинает падать. В целом благодаря меньшему размеру молекулы фенола по сравнению с метиловым оранжевым абсорбционная емкость полиуретановых гидрогелей по отношению к нему оказалась выше.

При сопоставлении абсорбционных характеристик полиуретановых гидрогелей, исследованных в данной работе, с подобными характеристиками хорошо изученных сорбентов (табл. 2) можно сделать следующий вывод. Действительно, сорбционная



Рис. 3. Зависимость количества абсорбированного метилового оранжевого от времени контакта для полиуретановых гидрогелей с различной степенью набухания: 1 — 2.3, 2 — 3.5, 3 — 9.0.

емкость по отношению к метиловому оранжевому (15.4 мкмоль · г⁻¹) уступает значениям, полученным для активированного угля и сорбентов, содержащих ионогенные группы, однако она превосходит емкость полимеров на основе β-циклодекстрина. Вероятно, это связано с изменением структуры неполного нитрата β-циклодекстрина по сравнению с ненитрованным соединением. Содержащиеся в глюкопиранозных звеньях циклодекстрина гидроксильные группы образуют сильные внутри- и межмолекулярные связи. При замене гидроксильных групп на менее полярные нитратные группы эти связи нарушаются, и в формировании и стабилизации глюкопиранозного кольца нитрата В-циклодекстрина уже участвуют другие межмолекулярные взаимодействия (силы Вандер-Ваальса, стерические эффекты и др.), которые и отвечают за изменение структуры. Влияние оказывает и наличие полиэтиленгликоля в структуре сорбента. Абсорбционная емкость полиуретановых гидрогелей по отношению к фенолу (~30 мкмоль·л⁻¹) сравнима с другими сорбентами, содержащими циклодекстрин.

Таким образом, полиуретановые гидрогели, полученные в настоящей работе, характеризуются абсорбционными свойствами, сравнимыми с таковыми у других известных полимерных систем.

Для изучения возможности применения образцов полиуретановых гидрогелей на основе неполных нитратов β-циклодекстрина в клеточной биологии провели эксперимент по исследованию морфологической характеристики клеток HeLa методом флуоресцентной микроскопии (рис. 4).

Морфология клеток HeLa при совместном культивировании в течение 24 ч с образцом полиуретаново-

Загрязнитель	Сорбент	A , мкмоль $\cdot r^{-1}$	Литературный источник
Фенол	Активированный уголь	3400	[17]
		2500	[18]
	Amberlite XAD-16	500	[19]
	β-Циклодекстрин	900	[20]
	Нанокомпозит на основе оксида графена и сополимера эпихлорги- дрина с β-циклодекстрином	26.6	[14]
	β-Циклодекстрин, сшитый 1,6-гексаметилендиизоцианатом	660	[21]
	Полиуретановый гидрогель, полученный на основе неполного ни- трата β-циклодекстрина и полиэтиленгликоля	30	Эта работа
Метиловый	Активированный уголь	278	[22]
оранжевый	Оксид графена, функционализированный изофорондиизоцианатом и β-циклодекстрином	14.1	[23]
	β-Циклодекстрин, сшитый 1,6-гексаметилендиизоцианатом	3.2	[24]
	Полиуретановый гидрогель, полученный на основе неполного ни- трата β-циклодекстрина и полиэтиленгликоля	15.4	Эта работа

Таблица 2 Сравнение сорбционной емкости некоторых сорбентов

го гидрогеля, содержащего полиэтиленгликоль с молекулярной массой 4 кДа, не изменяется (рис. 4, 2a). Применение метода фазово-контрастной микроскопии в данном эксперименте позволило обнаружить, что структура клеток не повреждается. Клеточные ядра отчетливо визуализируются (рис. 4, 2b), имеют четко оформленную форму, нарушение их целостности не наблюдается.

Таким образом, основываясь на полученных результатах исследования, можно сделать вывод о том, что полиуретановые гидрогели на основе неполных нитратов β-циклодекстрина обладают биосовмести-



Рис. 4. Морфология клеток HeLa при совместной инкубации с образцами гидрогеля в течение 24 ч.

1 — необработанные клетки; 2 — клетки, инкубированные совместно с гидрогелем.

а — клетки, предварительно фиксированные, представлены в фазовом контрасте; *б* — окрашенные ядра красителем DAPI; *в* — совмещение.

мостью в отношении данного типа клеток, что подтверждает отсутствие морфологических изменений, и, как следствие, возможностью дальнейшего применения полиуретановых гидрогелей и изделий на их основе в биомедицинских целях.

Выводы

Изменение содержания нитрата циклодекстрина в полиуретановом гидрогеле от 13 до 44 мас% приводит к увеличению степени набухания в 2.3–9.5 раза по отношению к массе сухого вещества. Изменение молекулярной массы полиэтиленгликоля значительно меньше влияет на степень набухания полиуретанового гидрогеля.

Полиуретановые гидрогели с неполными нитратами β -циклодекстрина в своем составе не способны абсорбировать метиленовый синий. Абсорбция метилового оранжевого и фенола зависит как от содержания неполного нитрата β -циклодекстрина, так и от степени набухания гидрогеля. Сорбционная емкость гидрогеля, содержащего неполный нитрат β -циклодекстрина, по отношению к метиловому оранжевому превосходит таковую для полимеров на основе циклодекстрина. Емкость по отношению к фенолу сравнима с этой величиной у других сорбентов, содержащих циклодекстрин.

Полиуретановые гидрогели на основе неполных нитратов β-циклодекстрина обладают биосовместимостью в отношении данного типа клеток и, как следствие, возможностью дальнейшего применения полиуретановых гидрогелей и изделий на их основе в биомедицинских целях.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 16-29-01041 офи-м и по теме № 0089-2019-0005 государственного задания (№ государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. Е. Тарасов и М. Д. Родин разработали методику эксперимента, обработали экспериментальные результаты, написали основную часть статьи; М. Д. Родин синтезировал полиуретановые эластомеры; П. П. Евдокимов анализировал сорбционные свойства синтезированных гидрогелей; Е. О. Перепелицина исследовала молеклулярно-массовые параметры исходных соединений и синтезированных образцов методом гельпроникающей хроматографии; Л. Б. Романова, М. А. Рахимова синтезировали неполные нитраты циклодекстрина с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные, определяли степень замещения гидроксильных групп на нитратные в неполных нитратах циклодекстрина; М. А. Лапшина исследовала биологическую совместимость синтезированных полиуретановых гидрогелей, участвовала в написании части статьи, касающейся исследования биологической совместимости синтезированных полиуретановых гидрогелей.

Информация об авторах

Тарасов Александр Евгеньевич, к.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2125-1111 Родин Максим Дмитриевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5755-8123 Евдокимов Павел Павлович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7100-5744 Перепелицина Евгения Олеговна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2062-3497 Романова Людмила Борисовна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5630-9109 Рахимова Мария Аркадьевна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1388-199X Лапшина Мария Александровна, к.б.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5111-5241

Список литературы

- [1] Jiang H.-L., Lin J.-C., Hai W., Tan H.-W., Luo Y.-W., Xie X.-L., Cao Y., He F. A. A novel cross linked β-cyclodextrin-based polymer for removing methylene blue from water with high efficiency // Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Asp. 2019. V. 560. P. 59–68. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.004
- [2] Lee J. H., Kwak S. Branched polyethylenimine polyethylene glycol — β-cyclodextrin polymers for efficient removal of bisphenol and copper from wastewater // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 137. N 12. ID 48475. https://doi.org/10.1002/app.48475

- [3] Jiang H.-L., Xu M.-Y., Xie Z.-W., Hai W., Xie X.-L., He F.-A. Selective adsorption of anionic dyes from aqueous solution by a novel β-cyclodextrin-based polymer // J. Mol. Struct. 2020. V. 1203. ID 127373. https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127373
- [4] Gidwani B., Vyas A. Synthesis, characterization and application of Epichlorohydrin-β-cyclodextrin polymer // Colloids Surfaces B. Biointerfaces. 2014. V. 114. P. 130–137. https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.09.035
- [5] Crini G. Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment // Prog. Polym. Sci. 2005. V. 30. N 1. P. 38–70. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2004.11.002
- [6] Morin-Crini N., Winterton P., Fourmentin S., Wilson L. D., Fenyvesi É., Crini G. Water-insoluble β-cyclodextrin-epichlorohydrin polymers for removal of pollutants from aqueous solutions by sorption processes using batch studies: A review of inclusion mechanisms // Prog. Polym. Sci. 2018. V. 78. P. 1–23.

https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.004

[7] Rodin M., Romanova L., Lapshina M., Terent'ev A., Tarasov A. Synthesis and properties polyurethane hydrogel based on β-cyclodextrin partial nitrates and poly(ethylene glycol) // Macromol. Symp. 2019. V. 385. N 1. ID 1800161. https://doi.org/10.1002/masy.201800161

https://doi.org/10.1002/masy.201800161

- [8] Романова Л. Б., Баринова Л. С., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Михайлов Ю. М. Получение и анализ методом ЯМР нитратов бета-циклодекстрина // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 12. С. 1809–1815 [Romanova L. B., Barinova L. S., Lagodzinskaya G. V., Kazakov A. I., Mikhailov Y. M. Preparation and NMR analysis of β-cyclodextrin nitrates // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 12. P. 1884–1889. https://doi.org/10.1134/S1070427214120155].
- [9] Михайлов Ю. М., Романова Л. Б., Тарасов А. Е., Рахимова М. А., Даровских А. В., Баринова Л. С. Исследование процесса получения нитратов циклодекстринов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 1049– 1054 [Mikhailov Y. M., Romanova L. B., Tarasov A. E., Rakhimova M. A., Darovskikh A. V., Barinova L. S. Preparation of cyclodextrin nitrates // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1217–1221. https://doi.org/10.1134/S1070427218070224].
- [10] Родин М. Д., Романова Л. Б., Даровских А. В., Горбунова М. А., Тарасов А. Е. ИК-спектральная методика определения степени нитрования β-циклодекстрина // Журн. прикл. спектр. 2018. Т. 85. № 4. С. 639–644 [Rodin M. D., Romanova L. B., Darovskih A. V., Gorbunova M. A., Tarasov A. E. IRspectroscopic method for determining the degree of nitration of β-cyclodextrin // J. Appl. Spectrosc. 2018. V. 76. N 4. P. 639–644.

https://doi.org/10.1007/s10812-018-0706-5].

- [11] Тарасов А. Е., Лодыгина В. П., Комратова В. В., Горбунова М. А., Бадамшина Э. Р. Новые ИКспектральные методики определения содержания гидроксильных групп в олигомерах // Журн. прикл. спектр. 2017. Т. 84. № 2. С. 186–191 [Tarasov A. E., Lodygina V. P., Komratova V. V., Gorbunova M. A., Badamshina E. R. New IR-spectroscopic methods for determining the hydroxyl content in oligomers // J. Appl. Spectrosc. 2017. V 84. P. 211–216. https://doi.org/10.1007/s10812-017-0453-z].
- [12] Stagg H. E. A method for the determination of isocyanates // Analyst. 1946. V. 71. N 849. P. 557–559. https://doi.org/10.1039/an9467100557
- [13] Li Y., Ma Q., Huang C., Liu G. Crystallization of poly (ethylene glycol) in poly (methyl methacrylate) networks // Mater. Sci. 2013. V. 19. N 2. P. 147–151. https://doi.org/10.5755/j01.ms.19.2.4430
- [14] Heydari A., Sheibani H., Hronský V., Janigová I., Šlouf M., Šiffalovič P., Chodák I. β-Cyclodextrinepichlorohydrin polymer/graphene oxide nanocomposite: Preparation and characterization // Chem. Pap. 2018. V. 72. N 5. P. 1299–1313. https://doi.org/10.1007/s11696-017-0371-9
- [15] Zhao D., Zhao L., Zhu C.-S., Shen X., Zhang X., Sha B. Comparative study of polymer containing β-cyclodextrin and –COOH for adsorption toward aniline, 1-naphthylamine and methylene blue // J. Hazard. Mater. 2009. V. 171. N 1–3. P. 241–246. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.134
- [16] Zhao R., Wang Y., Li X., Sun B., Wang C. Synthesis of β-cyclodextrin-based electrospun nanofiber membranes for highly efficient adsorption and separation of methylene blue // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. V. 7. N 48. P. 26649–26657. https://doi.org/10.1021/acsami.5b08403
- [17] Ahmaruzzaman M., Sharma D. K. Adsorption of phenols from wastewater // J. Colloid Interface Sci. 2005. V. 287. N 1. P. 14–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.01.075
- [18] Singh N., Balomajumder C. Simultaneous removal of phenol and cyanide from aqueous solution by adsorption onto surface modified activated carbon prepared from coconut shell // J. Water Process Eng. 2016. V. 9. P. 233–245. https://doi.org/ 10.1016/j.jwpe.2016.01.008
- [19] Abburi K. Adsorption of phenol and p-chlorophenol from their single and bisolute aqueous solutions on Amberlite XAD-16 resin // J. Hazard. Mater. 2003. V. 105. N 1–3. P. 143–156.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.08.004

[20] Friedman R. B., Hedges A. R., Black F. L., Gottneid D. J. Complexation of aromatic compounds with, and their release from, cyclomaltoheptaose-containing polymers, hydroxyethylcyclomaltoheptaose, and cyclomaltoheptaose // Carbohydr. Res. 1989. V. 192. P. 283–289. https://doi.org/10.1016/0008-6215(89)85186-9

- [21] Romo A., Peñas F. J., Isasi J. R., García-Zubiri I. X., González-Gaitano G. Extraction of phenols from aqueous solutions by β-cyclodextrin polymers. Comparison of sorptive capacities with other sorbents // React. Funct. Polym. 2008. V. 68. N 1. P. 406–413. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.07.005
- [22] Djilani C., Zaghdoudi R., Djazi F., Bouchekima B., Lallam A., Modarressi A., Rogalski M. Adsorption of dyes on activated carbon prepared from apricot stones and commercial activated carbon // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2015. V. 53. P. 112–121. https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.025
- [23] Yan J., Zhu Y., Qiu F., Zhao H., Yang D., Wang J., Wen W. Kinetic, isotherm and thermodynamic studies for removal of methyl orange using a novel β-cyclodextrin functionalized graphene oxideisophorone diisocyanate composites // Chem. Eng. Res. Des. 2016. V. 106. P. 168–177. https://doi.org/10.1016/j.cherd.2015.12.023
- [24] Ozmen E. Y., Sezgin M., Yilmaz A., Yilmaz M. Synthesis of β-cyclodextrin and starch based polymers for sorption of azo dyes from aqueous solutions // Bioresour. Technol. 2008. V. 99. N 3. P. 526–531. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.01.023

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

ФОТОСТАБИЛИЗИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ПИРАЗОЛОНОВЫХ АЗОКРАСИТЕЛЕЙ НА ИК-ПОГЛОТИТЕЛИ В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ

© А. В. Земцова, Н. Б. Соколова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 E-mail: iwannabeyourhelios@gmail.com

> Поступила в Редакцию 15 июня 2019 г. После доработки 11 марта 2021 г. Принята к публикации 11 марта 2021 г.

Проведено исследование фотодеструкции металлсодержащих органических красителей, поглощающих свет в ближней ИК-области спектра. Изучена светостойкость в полимерной матрице как индивидуальных красителей, так и их бинарных смесей с моноазокрасителями пиразолонового ряда. Исследование проводилось на протяжении 10 ч инсоляции. Степень разложения красителя под действием света определяли по уменьшению его оптической плотности на аналитической длине волны в электронных спектрах поглощения. Было показано светостабилизирующее влияние на ИК-поглотиели пиразолоновых азокрасителей, содержащих нитрогруппу. Даны рекомендации по использованию исследованных металлсодержащих и пиразолоновых красителей при создании светостойких полимерных светофильтров.

Ключевые слова: фотодеструкция; полимерные пленки; УФ-поглотители; ИК-поглотители; этилендитиолаты; комплексы железа

DOI: 10.31857/S004446182105011X

В современных оптических приборах широко применяются светофильтры для выделения, подавления, преобразования части светового потока. Наиболее часто для изготовления светофильтров используются полимерные материалы, преимуществами которых являются эластичность, низкая плотность и хорошо воспроизводимые спектральные характеристики. Полимерные материалы, создающие основу светофильтра, должны быть максимально прозрачными и негорючими.

Для изготовления светофильтров широко используется триацетат целлюлозы. На его основе изготавливаются негативные фотопленки общего назначения, радиографические, рентгеновские и а-радиопленки, пленки для микрофильмирования, кинематографии и др. [1–3]. В связи с относительно высокой хрупкостью триацетат целлюлозы модифицируют частичным гидролизом путем обработки разбавленной серной кислотой. Также применяется более прочный, негорючий полиэтилентерефталат, двухостноориентированный и закристаллизованный, который хуже совмещается с красителями [4, 5]. Из сложных эфиров целлюлозы хорошим пленкообразующим полимером является и ацетобутират, который превосходит триацетат целлюлозы по пластичности, водо- и светостойкости [6].

В качестве поглощающих агентов в полимерных пленочных светофильтрах используют органические красители, имеющие максимумы поглощения в видимой области спектра. Но большинство современных оптических приборов чувствительны и в ИК-области спектра. Чтобы подавить пропускание света в ближней ИК-области спектра и создать светофильтр, пропускающий свет только в видимой области, в него дополнительно вводят вещества, поглощающие свет в ИК-области (ИК-поглотители). Однако такие добавки могут тоже поглощать свет в видимой области спектра и искажать созданную спектральную характеристику фильтра, а также они могут негативно сказываться на светостойкости всей композиции. Для светофильтров с использованием гидрофобных полимеров, к которым относится ацетобутират целлюлозы, одними из лучших ИК-поглотителей в настоящее время являются этилендитиолатные комплексы Ni и Pt, которые в зависимости от строения лиганда поглощают

УДК 667.281.11

свет в диапазоне 735–1070 нм и при этом имеют слабое поглощение в видимой области спектра, что позволяет создавать светофильтры с требуемыми спектральными характеристиками и высоким пропусканием света в максимуме пропускания [7, 8]. В качестве ИК-поглотителей для области 730–740 нм возможно использование Fe(II)-комплексов α-нитрозо-β-нафтола и 1,2-антрацендиамина [9–11].

Помимо необходимости исключать пропускание света в ИК-области часто требуется, чтобы светофильтр не пропускал свет и в УФ-области. Для этой цели хорошо подходят моноазокрасители пятичленных гетероциклов, характеризующиеся узкополосными спектрами и минимально поглощающие свет в видимой области спектра.

Желто-оранжевые красители на основе фурана и тиофена поглощают свет в видимой области спектра, а производные 1-фенил-3-метил-5-гидроксипиразола — в диапазоне 380–410 нм. Вместе с тем они характеризуются высокой светостабилизирующей способностью [12–14].

Таким образом, при разработке многих светофильтров оптимальным является использование в качестве УФ- и ИК-поглотителей бинарных смесей этилендитиолатных комплексов металлов с моноазокрасителями пиразолонового ряда.

Цель работы — создание светостойких бинарных композиций красителей, поглощающих свет в УФ- и ИК-областях спектра, которые могут использоваться в полимерных пленочных светофильтрах для оптических приборов, чувствительных в ИК-области спектра.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны ИК-поглотители на основе этилендитиолатов Ni (I)– (IV) (табл. 1), комплексные соединения Fe(II) с α-нитрозо-β-нафтолом (V) и 1,2-антрацендиамином (VI).

ИК-поглотители (I)–(VI) были описаны ранее [4–6]. Азокрасители (VII)–(XII) (табл. 2) были синтезированы по двустадийной методике реакцией диазотирования соответствующих аминов и сочетанием диазосоединений [15] с 1-фенил-3-метил-5-пиразолоном, после чего красители были очищены с помощью колоночной хроматографии на оксиде алюминия, элюент — хлороформ, с последующей кристаллизацией из толуола и этанола. Была использована хроматографическая колонка Agilent HC-C18(2) 4.6 мм × × 250 мм 588905-902 (Лабтех).

Исходные реагенты для синтеза и очистки красителей. 3-Метил-1-фенил-2-пиразолин-5-он (№ М70800 Sigma-Aldrich, 99%, CAS 89-25-8); антра-

ниловая кислота (№ 8.20112 Sigma-Aldrich, для синтеза, CAS 118-92-3); о-анизидин (№ 31597 Supelco, аналитический стандарт, CAS 90-04-0); 2-нитроанилин (№ 9780 Sigma-Aldrich, 98%, CAS 88-74-4); 4-нитроанилин (№ 8.22292 Sigma-Aldrich, для синтеза, CAS 100-01-6); 3-нитроанилин (№ 9829 Sigma-Aldrich, 98%, CAS 99-09-2); 2-хлоранилин (№ 8.02611 Sigma-Aldrich, для синтеза, CAS 95-51-2); нитрит натрия (№ 237213 Sigma-Aldrich, реагент высшей степени чистоты, ≥97%, CAS 7632-00-0,); алюминия оксид (№ 199974 Sigma-Aldrich, активированный, нейтральный, Brockmann I, CAS 1344-28-1); толуол (№ 1.08327 Supelco, для жидкостной хроматографии LiChrosolv, CAS 108-88-9); хлороформ [№ 25690 Sigma-Aldrich, чистый для анализа, ≥99.8% (хлороформ + этанол, для газовой хроматографии), CAS 67-66-3]; этиловый спирт (№ 493511 Sigma-Aldrich, для спектрофотометрии, 95%, CAS 64-17-5); хлористоводородная кислота (№ 258148 Sigma-Aldrich, 37%, CAS 76-47-01-0); полимерная основа светофильтров — целлюлозы ацетат-бутират (№ 419052 Sigma-Aldrich, средняя $M_n = 30\ 000,\ \text{CAS}\ 9004-36-8$).

Были изготовлены светофильтры, содержащие индивидуальные красители, а также бинарные композиции, в которых каждый ИК-поглотитель (I)–(VI) смешивали поочередно с одним из УФ-поглотителей (VII)–(XII).

Светофильтры изготавливали из ацетобутирата целлюлозы, который по некоторым показателям, в частности по влагостойкости и безусадочности, превосходит триацетат целлюлозы. Используемые для изготовления светофильтров гидрофобные фильтровые красители не взаимодействовали с этим полимером, что позволяло рассчитать концентрацию красителей для создания необходимой спектральной характеристики, а затем воспроизвести ее в полимерном светофильтре. При расчете концентраций красителей использовали их спектры поглощения в растворителе, представляющем собой смесь хлороформа и этанола в соотношении 85:15.

Ацетобутиратные пленки, содержащие индивидуальный краситель либо определенную бинарную композицию, изготавливали методом полива окрашенной полимерной композиции на полированное стекло с ограничительной рамкой с последующей сушкой при 25–27°C в течение 3 сут [16]. Было изготовлено 48 пленок: 12 с индивидуальными красителями и 36 — с бинарными композициями. Толщина пленок составляла 0.15 ± 0.02 мм, оптическая плотность на аналитических длинах волн — от 1.1 до 0.7.

Инсоляцию проводили на установке ускоренного светостарения Standart Xenon Long Life Fade Meter

Таблица 1
ИК-поглотители на основе этилендитиолатов никеля



Краситель	Наименование	R ₁	R ₂	М	Длина волны максимума поглощения света λ _{max} , нм
(I)	Бис(1,2-диметилэтилендитиолат)- никель (ДАН)	CH ₃	CH ₃	Ni	770
(II)	Бис(1,2-дифенилэтилендитиолат)- никель (ДФН)	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Ni	850
(III)	Бис[1,2-ди(3',4'-диметокси)фенил- этилендитиолат]никель (ДМН)	3,4-(OCH ₃) ₂ —C ₆ H ₅	3,4-(OCH ₃) ₂ —C ₆ H ₅	Ni	950
(IV)	Бис[1-(4'-диметиламино)фенил-2- фенил-1,2-этилендитиолат]ни- кель (БДН)	<i>n</i> -N(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Ni	1070

Комплекс Fe(II) с α-нитрозо-β-нафтолом (V)

Комплекс Fe(II) с 1,2-антрацендиамином (VI)



Таблица 2

Моноазокрасители 1-фенил-3-метил-5-гидроксипиразола



Краситель	R1	R ₂	R ₃	Длина волны максимума поглощения света λ _{max} , нм
1-Фенил-3-метил-4-(2'-карбокси)фенилазо-5-гидроксипиразол (VII)	СООН	Н	Н	390
1-Фенил-3-метил-4-(2'-хлор)фенилазо-5-гидроксипиразол (VIII)	Cl	Н	Н	390
1-Фенил-3-метил-4-(2'-метокси)фенилазо-5-гидроксипиразол (IX)	OCH ₃	Н	Н	410
1-Фенил-3-метил-4-(2'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол (X)	NO ₂	Н	Н	410
1-Фенил-3-метил-4-(3'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол (XI)	Н	NO ₂	Н	380
1-Фенил-3-метил-4-(4'-нитро)-фенилазо-5-гидроксипиразол (XII)	Н	Н	NO ₂	400

модели XFL-1 (Suga) по методике, использованной ранее [6]. В этой установке ксеноновая лампа мощностью 1.5 кВт излучает свет, близкий по спектру к

солнечному свету. Облучение образцов осуществляли в автоматическом режиме при 30°С и влажности воздуха 65%, время полной инсоляции составляло 10 ч. За ходом фотодеструкции, т. е. выцветания красителей, следили по изменению оптической плотности на аналитической длине волны в электронных спектрах поглощения. Спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-46, погрешность определения оптической плотности составляет ± 0.001 . Спектры засвеченных образцов регистрировали каждые 15 мин в течение первого часа и каждый час в дальнейшем. Перед измерением оптической плотности инсолированные образцы выдерживали в темноте при комнатной температуре в течение 24 ч для завершения фотопроцесса. Одновременно с окрашенными образцами засвечивали бесцветную ацетобутиратную пленку, по отношению к которой регистрировали спектры поглощения.

$$\Phi_{\rm A} = \left(\frac{(D_0 - D_i)}{D_0}\right) \cdot 100\%,$$

где D_0 — оптическая плотность красителя на аналитической длине волны до инсоляции, D_i — оптическая плотность красителя на аналитической длине волны после определенной инсоляции.

Все эксперименты по инсоляции окрашенных образцов повторяли трижды. Погрешность определения степени фотодеструкции составляла $\pm 0.1\%$.

Обсуждение результатов

Результаты фотодеструкции ИК-поглотителей в присутствии азокрасителей пиразолона приведены в табл. 3, а фотодеструкции пиразолоновых красителей в присутствии ИК-поглотителей — в табл. 4.

	Степень фотодеструкции, %			Степень фотодеструкции, %		
Композиция красителей	за 60 мин инсоляции Фд (60 мин)	за 600 мин инсоляции Фд (600 мин)	композиция красителей	за 60 мин инсоляции Фд (60 мин)	за 600 мин инсоляции Фд _(600 мин)	
(I)	7.5	18.2	(IV)	5.6	7.2	
(I) + (VII)	1.6	12.4	(IV) + (VII)	3.1	5.1	
(I) + (XIII)	1.9	10.6	(IV) + (VIII)	6.1	7.8	
(I) + (IX)	3.9	13.0	(IV) + (IX)	4.0	4.6	
(I) + (X)	3,0	12.7	(IV) + (X)	4.0	7.1	
(I) + (XI)	1.8	9.5	(IV) + (XI)	2.6	5.2	
(I) + (XII)	1.4	7.1	(IV) + (XII)	3.3	6.8	
(II)	1.7	8.0	(V)	5.0	9.5	
(II) + (VII)	1.9	5.3	(V) + (VII)	6.8	10.2	
(II) + (VIII)	1.1	5.0	(V) + (VIII)	3.0	5.0	
(II) + (IX)	3.9	8.5	(V) + (IX)	1.5	4.8	
(II) + (X)	0.9	4.7	(V) + (X)	5.8	9.4	
(II) + (XI)	1.3	5.0	(V) + (XI)	0.5	4.8	
(II) + (XII)	1.0	4.8	(V) + (XII)	5.4	9.1	
(III)	3.3	13.0	(VI)	10.9	13.2	
(III) + (VII)	0.7	10.5	(VI) + (VII)	2.5	7.0	
(III) + (VIII)	1.1	7.7	(VI) + (VIII)	6.3	10.2	
(III) + (IX)	1.4	13.0	(VI) + (IX)	5.7	6.7	
(III) + (X)	4.5	12.4	(VI) + (X)	2.2	6.5	
(III) + (XI)	3.4	12.2	(VI) + (XI)	8.7	11.8	
(III) + (XII)	1.7	12.9	(VI) + (XII)	5.9	7.3	

Таблица 3 Фотодеструкция ИК-поглотителей в полимерных светофильтрах

Примечание. (I) — бис(1,2-диметилэтилендитиолат)никель (ДАН); (II) — бис(1,2-дифенилэтилендитиолат)никель (ДФН); (III) — бис[1,2-ди(3',4'-диметокси)фенилэтилендитиолат]никель (ДМН); (IV) — бис[1-(4'-диметиламино)фенил-2-фенил-1,2-этилендитиолат]никель (БДН); (V) — комплекс Fe(II) с α-нитрозо-β-нафтолом; (VI) — комплекс Fe(II) с 1,2-антрацендиамином; (VII) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-карбокси)фенилазо-5-гидроксипиразол; (VIII) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-хлор)фенилазо-5-гидроксипиразол; (IX) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-метокси)фенилазо-5-гидроксипиразол; (X) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол; (XI) — 1-фенил-3-метил-4-(3'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол;

	// F			T · T ·		
10	Степень фотодеструкции, %		10	Степень фотодеструкции, %		
композиция красителей	за 60 мин инсоляции Фд (60 мин)	за 600 мин инсоляции Фд (600 мин)	композиция красителей	за 60 мин инсоляции Фд (60 мин)	за 600 мин инсоляции Фд (600 мин)	
(VII)	0	3.9	(X)	0	0	
(VII) + (I)	1.5	5.2	(X) + (I)	0.9	1.6	
(VII) + (II)	0.6	4.5	(X) + (II)	0.6	2.7	
(VII) + (III)	1.1	6.3	(X) + (III)	0.5	2.9	
(VII) + (IV)	8.8	18.2	(X) + (IV)	2.5	7.8	
(VII) + (V)	1.3	9.0	(X) + (V)	1.6	4.5	
(VII) + (VI)	5.7	9.6	(X) + (VI)	0.9	3.4	
(VIII)	0	2.0	(XI)	0	0	
(VIII) + (I)	0.9	3.5	(XI) + (I)	0.4	3.0	
(VIII) + (II)	1.0	4.1	(XI) + (II)	1.2	3.6	
(VIII) + (III)	1.1	5.3	(XI) + (III)	1.0	4.1	
(VIII) + (IV)	3.5	8.2	(XI) + (IV)	2.3	9.8	
(VIII) + (V)	6.0	9.0	(XI) + (V)	1.6	3.7	
(VIII) + (VI)	5.6	10.5	(XI) + (VI)	3.1	4.6	
(IX)	2.5	15.3	(XII)	0	0	
(IX) + (I)	2.1	8.0	(XII) + (I)	0.7	3.1	
(IX) + (II)	1.8	4.9	(XII) + (II)	0.4	2.31	
(IX) + (III)	2.4	15.3	(XII) + (III)	2.0	4.9	
(IX) + (IV)	1.8	7.5	(XII) + (IV)	2.3	9.1	
(IX) + (V)	7.9	20.7	(XII) + (V)	0.7	5.8	
(IX) + (VI)	2.6	20.1	(XII) + (VI)	4.5	5.0	

Таблица 4 Фотодеструкция УФ-поглотителей в полимерных светофильтрах

Примечание. (I) — бис(1,2-диметилэтилендитиолат)никель (ДАН); (II) — бис(1,2-дифенилэтилендитиолат)никель (ДФН); (III) — бис[1,2-ди(3',4'-диметокси)фенилэтилендитиолат]никель (ДМН); (IV) — бис[1-(4'-диметиламино)фенил-2-фенил-1,2-этилендитиолат]никель (БДН); (V) — комплекс Fe(II) с α-нитрозо-β-нафтолом; (VI) — комплекс Fe(II) с 1,2-антрацендиамином; (VII) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-карбокси)фенилазо-5-гидроксипиразол; (VIII) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-хлор)фенилазо-5-гидроксипиразол; (IX) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-метокси)фенилазо-5-гидроксипиразол; (X) — 1-фенил-3-метил-4-(2'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол; (XI) — 1-фенил-3-метил-4-(3'-нитро)фенилазо-5-гидроксипиразол; дроксипиразол; (XII) — 1-фенил-3-метил-4-(4'-нитро)-фенилазо-5-гидроксипиразол.

Из четырех этилендитиолатных комплексов Ni (ИК-поглотители) наименее светостойкий ДАН (I) стабилизировался всеми исследованными пиразолоновыми азокрасителями. Более светостойкие ИК-поглотители ДФН (II) и БДН (IV) стабилизировались этими красителями в меньшей степени. Наиболее светостойкий краситель ДМН (III) стабилизировался только красителями (VII) и (VIII), содержащими —СООН-группу и —Сl, в остальных случаях исходная светостойкость практически не изменялась. Пиразолоновый краситель с электронодонорной ОСН₃-группой (IX) незначительно стабилизировал комплекс (I) и не стабилизировал комплекс (II).

У Fе-комплексов α-нитрозо-β-нафтола (V) и 1,2-диаминоантрацена (VI) светостойкость возрас-

тала в присутствии всех изученных пиразолоновых красителей, за исключением красителя (VII), содержащего СООН-группу в смеси с α-нитрозо-β-нафтольным комплексом (V).

Моноазокрасители пиразолона характеризуются очень высокой индивидуальной светостойкостью. Красители, содержащие электроноакцепторную NO₂группу в любом положении, не подвергались фотодеструкции даже после 10 ч инсоляции. Исключение составлял краситель (IX), содержащий ОСН₃-группу. В композициях с ИК-поглотителями светостойкость пиразолоновых азокрасителей несколько снижалась: у наиболее светостойких красителей с NO₂-группой незначительно, сильнее — у красителя (IX), содержащего электронодонорную ОСН₃-группу. Таким образом, чем выше была индивидуальная светостойкость красителя, тем меньше он подвергался отрицательному воздействию ИК-поглотителей. Однако в целом светостойкость бинарной системы в их присутствии оставалась достаточно высокой.

Выводы

Светостойкость красителей, поглощающих свет в длинноволновой видимой и ближней ИК-области спектра, в бинарных композициях с пиразолоновыми моноазокрасителями зависит от природы заместителей, содержащихся в фенильном кольце последних. Наилучшая светостабилизация достигается в том случае, когда в качестве электроноакцепторного заместителя выступает нитрогруппа независимо от ее положения в фенильном кольце моноазокрасителя.

Бинарные смеси на основе исследованных комплексов металлов (ИК-поглотителей) и моноазокрасителей пиразолона (УФ-поглотителей) являются оптимальными добавками при создании светофильтров, так как в этом случае достигается высокая светостойкость фильтра при максимально возможном пропускании света в видимой области спектра.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Земцова Анастасия Владимировна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4363-7645 Соколова Наталья Борисовна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7355-5184

Список литературы

- Kiyama A., Nobukawa S., Yamaguchi M. Birefringence control of solution-cast film of cellulose triacetate // Opt. Mater. 2017. V. 72. P. 491–495. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.048
- [2] Hayakawa D., Ued K. Computational study to evaluate the birefringence of uniaxialle oriented film of cellulose triacetate // Carbohydr. Res. 2015. V. 402. P. 146–151. https://doi.org/10.1016/j.carres.2014.10.021
- [3] Гараева М. Р., Готлиб Е. М., Никитина Н. Н., Косточко А. В. Изучение реологических характеристик пластифицированного триацетата целлюлозы // Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 49–52.

[4] Satulu V., Mitu B., Pandele A. M., Voicu S. I., Kravets L., Dinescu G. Composite polyethylene terephthalate track membranes with thin teflon-like layers: Preparation and surface properties //Appl. Surf. Sci. 2019. V. 76. P. 452–459.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.01.109

[5] Goh C. S., Tan S. C., Wet N. J. Surface treatment of polyethylene terephthalate (PET) film of lamination of flexible photovoltaic devices // Energy. 2012. V. 15. P. 428–435.

https://doi.org/10.1016/j.egypro.2012.02.052

- [6] Соколова Н. Б., Ковжина Л. П., Дмитриева Н. М., Чернятьева О. В. Светостойкость ИК светофильтров на полимерной основе // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 10. С. 1688–1691 [Sokolova N. B., Kovzhina L. P., Dmitrieva N. M., Chernyat'eva O. V. Lightfastness of IR light filter on polymer base // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 10. P. 1643–1646. https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000015729.02309.ea].
- [7] Kokatam S., Ray K., Pap J., Bill E., Geiger W. E., LeSuer R. J., Rieger P. H., Weyhermüller T., Neese F., Wieghardt K. Molecular and electronic structure of square-planar gold complexes containing two 1,2-di(4-tert-butylphenyl)ethylene–1,2-ditiolato ligands: [Au(2L)₂]^{1+/0/1-/2-}. A combined experimental and computational study // Inorg. Chem. 2007. V. 46. P. 1100–1111. https://doi.org/10.1021/ic061181u
- [8] Papavassiliou G. C., Anyfantis G. C., Raptopoulou C. P., Psycharis V., Ioannidis N., Petrouleas V., Paraskevopoulou P. Bis[1,2-diphenyl-1,2-ethylenedithiolato(2-)-kS₁,kS₂] gold: Preparation, structure and properties // Polyhedron. 2009. V. 28. P. 3368–3372.

https://doi.org/10.1016/j.poly.2009.05.045

- [9] Gurrieri S., Siracusa G. Coordination compounds of 1-nitroso-2-naphthol and 2-nitroso-1-naphthol // Inorg. Chim. Acta. 1971. V. 5. P. 650–654. https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)96003-1
- [10] Sheng X., Qiao L., Wang H., Wang F. Highly efficient and quantitative synthesis of a cyclic carbonate by iron complex catalysts// Polyhedron. 2014. V. 74. P. 129–133. https://doi.org/10.1016/j.poly.2014.02.047
- [11] Bratvold J. E., Carraro G., Baressa D., Nilsen O. An iron(II) diketonate-diamine complex as precursor for thin film fabrication by atomic layer deposition // Appl. Surf. Sci. 2015. V. 72. P. 861–867. http://dx.doi.org/10.1016%2Fj.apsusc.2015.04.154
- [12] Gunkara O. T., Bagdatli E., Ocal N. Synthesis of new pyrazolone dyes // J. Chem. Res. 2013. V. 37
 (4). P. 227–231. https://doi.org/10.3184%2F1747519
 13X13636169962208
- [13] Rizk H. F., El-Borai M.A., El-Hefnawy G. B., El-Sayed H. F. Synthesis and application of some azo and azomethine dyes containing pyrazolone moiety // Chin. J. Chem. 2009. V. 27. P. 1359–1364. https://doi.org/10.1002/cjoc.200990227

- [14] *Isaad J.* Highly water soluble dyes based on pyrazolone derivatives of carbohydrates // Tetrahedron. 2013.
 V. 69. P. 2239–2250. https://doi.org/10.1016/j.tet.2013.01.038
- [15] Shahinian E. G. H., Haiduc I., Sebe I. Synthesis and characterization of new azo coumarin dyes // UPB Sci. Bull. 2011. V. 73. P. 154–60.
- [16] Соколова Н. Б., Соловей Н. А., Макарова Е. Г. Фотодеструкция ксантеновых, триарилметано-

вых, тиазиновых и диазиновых красителей в присутствии азокрасителей тиофена в полимерных пленках // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 11. С. 1680–1684 [Sokolova N. B., Solovei N. A., Makarova E. G. Photodegradation of xanthene, triarylmethane, thiazine, and diazine dyes in the presence of thiophene azo dyes in polymer films // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 11. P. 1715–1718. https://doi.org/10.1134/S1070427214110238]. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИЛАКТИД–ПОЛИЭТИЛЕН В ВОДНОЙ СРЕДЕ

© Ю. В. Тертышная^{1,2}, М. В. Подзорова^{1,2}

 ¹ Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4
 ² Российский экономический университет им. Г. В. Плеханова, 117997, г. Москва, Стремянный переулок, д. 36 E-mail: moraxella@bk.ru

> Поступила в Редакцию 17 июля 2020 г. После доработки 26 февраля 2021 г. Принята к публикации 24 марта 2021 г.

Получены и исследованы пленочные образцы смесей полилактида с полиэтиленом низкой плотности составов 30:70, 50:50, 70:30 (мас%) и чистых компонентов. Тест на водопоглощение показал невысокую сорбирующую способность полилактида и полиэтилена (около 2%), в смесях этот показатель оказался выше: 4-8%. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены теплофизические характеристики образцов до и после воздействия дистиллированной воды и раствора хлорида натрия. При выдерживании полиэтилена в водной среде при $22 \pm 2^{\circ}$ С в течение 10 дней теплофизические характеристики полиэтилена в смесях практически не меняются, температура плавления полилактида уменьшается на $1-3^{\circ}$ С, а его степень кристалличности увеличивается на 3-4% во всех образцах. После воздействия дистиллированной воды и раствора хлорида натрия на полимерные смеси наблюдается изменение интенсивности структурно-чувствительных полос поглощения образцов в области 3000–2800, 1740, 1300–900 см⁻¹. После гидролитической деградации полилактида в течение 120 сут методом атомно-силовой микроскопии зафиксировано появление пор. размер которых составляет 170–230 нм.

Ключевые слова: полилактид; полиэтилен; смеси полимеров; сорбция воды и раствора хлорида натрия; деградация в водной среде

DOI: 10.31857/S0044461821050121

При эксплуатации полимерные материалы так или иначе подвергаются воздействию воды. В гидрофобных полимерах, к которым относятся, например, полиолефины, полиэфиры, полисилоксаны, возможно образование водных ассоциатов — кластеров, характеризующихся упорядоченной структурой, стабилизированной водородными связями молекул воды [1, 2]. Кластеры, находясь в аморфной фазе полимерной матрицы, благодаря достаточно плотной структуре препятствуют сегментальной подвижности макромолекул полимера. Однако при воздействии воды на полимерную матрицу возможно протекание другого процесса — пластификации. В этом случае подвижность полимерных сегментов увеличивается.

Следствием химического взаимодействия воды и полимера является гидролитическое расщепление ма-

кромолекулы и необратимое изменение свойств полимерной матрицы [3–5]. В аморфных полимерах процесс гидролитической деструкции протекает быстрее, чем в кристаллизующихся. Кристалличность — одна из важнейших характеристик структуры полимера, влияющая на его способность подвергаться гидролитической деструкции, увеличение объемной доли кристаллитов уменьшает скорость диффузии воды в полимере и снижает его способность к сорбции воды.

В данной работе изучается процесс гидролитической деструкции пленочных образцов смесей полилактида с полиэтиленом в дистиллированной воде и растворе электролита. Полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) — промышленный крупнотоннажный полиолефин, полилактид (ПЛА) — термопластичный биоразлагаемый полиэфир, получаемый из возобновляемого растительного сырья [6]. Полилактид нетоксичен, биосовместим, имеет высокие прочностные свойства [7–9], однако характеризуется низким относительным удлинением при разрыве, а смешение полилактида с полиэтиленом, обладающим высоким показателем относительного удлинения, позволяет улучшить эластичность материала.

Поскольку смесевые композиции ПЛА–ПЭНП могут применяться в качестве укрывного или упаковочного материала, важной эксплуатационной характеристикой является влияние на них химических и биологических факторов окружающей среды (воды, микроорганизмов, кислорода воздуха и т. д.).

Кинетика гидролитической деструкции полилактида изучена многими авторами [10–14]. Так, например, в работе [10] установлено, что диффузия воды в аморфном полилактиде происходит не по закону Фика, а добавление каучука тормозит процесс диффузии. Авторами [11] показано, что кинетика процесса гидролитического распада значительно зависит от температуры, и полилактид в этих условиях способен практически полностью гидролизоваться, образуя молочную кислоту. Stathokostopoulou и Tarantili [12] изучали гидролитическую деструкцию полилактида и его композитов в деионизированной воде при $T = 37^{\circ}$ С и обнаружили, что процесс гидролиза наиболее активен после 3 мес воздействия деионизированной воды.

Цель работы — исследование процесса гидролитический деструкции смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности в дистиллированной воде и растворе электролита (физиологическом растворе).

Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтилен низкой плотности 15803-020 (молекулярная масса 2.0·10⁵ г·моль⁻¹, показатель текучести расплава — 1.5-2.0 г/10 мин, ОАО «НефтеХимСэвилен»), полилактид 4032D (молекулярная масса 1.7·10⁵ г·моль⁻¹, показатель текучести расплава — 3.5–4.0 г/10 мин, Nature works). Полимерные композиции получали путем предварительного смешения в течение 5 мин в роторном смесителе (Brabender) при $T = 180 \pm 2^{\circ}$ С и скорости вращения роторов 20 об мин-1. Измельченный материал подвергали прессованию при 180°С с помощью гидравлического пресса ПРГ-10 (ОАО «Лабтехкомплект») с электронным блоком для нагрева плит. Содержание полилактида в смеси составило 30, 50 и 70 мас%. Толщина полученных образцов составляла 100 ± 10 мкм.

Кинетику поглощения образцами дистиллированной воды исследовали в течение 240 ч до достижения материалами равновесного водопоглощения. Для испытания применяли пленочные образцы квадратной формы со стороной 30 мм. Испытание было проведено не менее чем на трех образцах каждого состава. Перед проведением испытания образцы были высушены при $40 \pm 2^{\circ}$ С в течение 24 ч, а затем охлаждены в эксикаторе над осушителем — хлоридом кальция при $22 \pm 2^{\circ}$ С и взвешены не более чем через 5 мин после извлечения из эксикатора. Далее образцы помещались в сосуд с дистиллированной водой, взятой в количестве не менее 8 см^3 на 1 см^2 поверхности образца. Испытуемые образцы не соприкасались друг с другом, а также со стенками сосуда и были полностью покрыты водой. Жидкость перемешивали вращением сосуда не менее 1 раза в сутки.

После достижения равновесного количества воды в образце его вынимали из воды, просушивали фильтровальной бумагой и не более чем через 1 мин взвешивали на весах (Acculab Atl-220d4-I).

Степень водопоглощения рассчитывали по формуле

$$\alpha_{\rm B} = [(m_2 - m_1)/m_1] \cdot 100\%,$$

где m_1 — исходная масса образца, m_2 — масса образца после воздействия воды.

По такой же методике был проведен эксперимент с использованием физиологического раствора (содержание NaCl 0.9%) (ООО «Гротекс»).

Теплофизические характеристики исследуемых композиций определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 204 F1 (Netzsch). Скорость сканирования составляла 8 град·мин⁻¹, навеску варьировали в пределах 4–5 мг, калибровку осуществляли по индию с $T_{пл} = 156.6^{\circ}$ С. Точность измерения $T 0.1^{\circ}$ С.

Степень кристалличности $\chi_{\kappa p}$ рассчитывали по формуле

$$\chi_{\rm Kp} = (\Delta H_{\rm III} / \Delta H_{\rm III}^*) \cdot 100\%,$$

где $\Delta H_{\Pi\Pi}$ — теплота плавления, полученная экспериментально; $\Delta H_{\Pi\Pi}^*$ — теплота плавления 100%-ного кристалла; $\Delta H_{\Pi\Pi}^*$ полилактида — 93.1 Дж·г⁻¹ [15], $\Delta H_{\Pi\Pi}^*$ полиэтилена низкой плотности — 293 Дж·г⁻¹.*

Исследование поверхности пленочных образцов и размеров пор проводили на атомно-силовом микро-

^{*} Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982. С. 214.

скопе Солвер Некст (ООО «НТ-МДТ»). В качестве зонда использовался кантилевер марки NSG01: длина консоли — 125 мкм, ширина консоли — 30 мкм, толщина консоли — 2 мкм, средняя резонансная частота — 150 кГц.

Изменение структуры образцов оценивали с помощью ИК-спектроскопии методом многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) на приборе Perkin Elmer Spectrum 100 при $T = 21 \pm 2^{\circ}$ С по изменению интенсивности полос, соответствующих колебаниям функциональных групп в области 1740 см⁻¹ (>С=О-группы), и структурно чувствительных полос при 2960, 2850, 1270, 1130, 1046, 865, 755 и 720 см⁻¹.

Обсуждение результатов

Для определения способности полимерных образцов к сорбции воды был проведен тест на водопоглощение. Из ранее проведенных экспериментов известно, что полиэтилен низкой плотности и полилактид сорбируют не более 2–2.5% воды [11]. Наши данные подтверждают этот факт, степень водопоглощения (*W*) полилактида составила 2.2%, а у полиэтилена низкой плотности — <1% (рис. 1).

Сорбционная способность смесевых композиций оказалась несколько выше, чем 100%-ного полилактида и полиэтилена. Водопоглощение образца 50:50, определенное в растворе NaCl, несколько ниже, чем определенное в дистиллированной воде, однако различия между значениями *W* не превышают 2% (рис. 1). Максимальное значение водопоглощения в дистиллированной воде наблюдается у образца 50:50 — около 8%. По-видимому, в смесях образуется межфазный слой, который характеризуется меньшей плотностью, чем фазы полилактида и полиэтилена, и более высокой сорбционной емкостью [16].

Смесевые композиции ПЛА–ПЭНП гетерофазны, на термограммах (рис. 2) определяются два пика плавления, принадлежащие полиэтилену низкой плотности и полилактиду. При совместимости полимеров температура стеклования значительно изменяется согласно уравнению Фокса [17]. Поскольку T_c полиэтилена низкой плотности составляет –100 ± 10°С, а в смесях ПЛА:ПЭНП T_c полилактида изменяется только на 1–3°С, можно сделать вывод, что полилактид и полиэтилен низкой плотности не образуют единую фазу.

Анализ данных ДСК позволяет сделать вывод о том, что даже за короткое время (240 ч) действия дистиллированной воды морфология полилактида изменяется (табл. 1). Температура плавления поли-



Рис. 1. Кинетические кривые водопоглощения дистиллированной воды (*a*) и 0.9%-ного раствора NaCl (б) в зависимости от соотношения ПЛА:ПЭНП в составе смесей полимеров.

1 — полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), 2 — полилактид (ПЛА); ПЛА:ПЭНП (мас%): 3 —70:30, 4 — 30:70, 5 — 50:50.

лактида имеет тенденцию к снижению, а степень кристалличности (χ_{kp}) — к повышению, значения χ_{kp} полилактида увеличиваются на 3–4% у всех образцов.



Рис. 2. Термограммы нагрева образцов 100%-ного полилактида (ПЛА) (1) и образцов смесей полимеров полилактид:полиэтилен низкой плотности (ПЛА:ПЭНП) (2, 3) после выдержки в воде в течение 240 ч.

ПЛА:ПЭНП (мас%): 2 — 70:30, 3 — 50:50.

Полилактид:полиэтилен	Температура стеклования $T_{\rm c}$, °С		Температура плавления <i>Т</i> _{пл} , °С		Степень кристалличности χ_{kp} , %	
низкой плотности, мас%	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента
100:0	60	59	165	163	45	49
70:30	61	60	163:104	162:103	39:16	43:18
50:50	59	57	164:103	161:103	53:19	55:20
30:70	63	62	164:104	161:103	52:17	55:19
0:100			105	104	25	25

Таблица 1 Теплофизические характеристики смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности исходные и после действия дистиллированной воды в течение 240 ч

Можно предположить, что наблюдаемый эффект результат пластификации, при которой сегментальная подвижность макромолекул увеличивается, степень кристалличности повышается. Некоторыми авторами отмечается, что образцы полилактида, полученные из расплава, характеризуются метастабильной кристаллической структурой, и при воздействии внешних факторов протекает процесс докристаллизации [18, 19]. Однако в условиях эксперимента полилактид находится в стеклообразном состоянии, и процесс рекристаллизации маловероятен. По-видимому, некоторое увеличение степени кристалличности полилактида связано с гидролизом, т. е. с началом разрушения аморфной фазы в матрице полилактида. Теплофизические характеристики полиэтилена после эксперимента практически не изменяются.

Результаты исследования теплофизических характеристик смесей ПЛА–ПЭНП подтверждают, что кристалличность — важная, но не единственная характеристика, определяющая скорость диффузионных процессов. Степень кристалличности полилактида выше аналогичной величины полиэтилена низкой плотности в 1.8 раза, но после гидролитического воздействия изменение теплофизических характеристик полилактида значительнее по сравнению с полиэтиленом. Подобный эффект можно наблюдать и при действии раствора электролита — NaCl (0.9%) на пленочные образцы ПЛА–ПЭНП (табл. 2).

После воздействия физиологического раствора в течение 240 ч при $T = 22 \pm 2$ °С значения степени кристалличности полилактида увеличиваются на 2–3% у всех образцов, а температура плавления уменьшается на 1–2°С. В настоящей работе эксперимент проводили при температуре, близкой к нормальным условиям, тем не менее полученные данные согласуются с результатами других исследователей, которые обнаружили более значительное падение температуры плавления за 13 сут гидролитической деградации полилактида при T = 37°С в фосфатно-буферном растворе [20] и увеличение степени кристалличности полилактида в 2 раза за 14 сут действия фосфатно-буферного раствора при 60°С [14].

Влияние воды на структуру образцов ПЛА–ПЭНП сопровождается визуальным эффектом. Все образцы потеряли прозрачность, что говорит о протекании процесса гидролиза в матрице полилактида (рис. 3). В полиэфирах под действием водной среды происходит элиминация эфирных групп основной цепи

Полилактид:полиэтилен	Температура стеклования $T_{\rm c}$, °С		Температура пл	авления $T_{пл}$, °C	Степень кристалличности $\chi_{\kappa p}$, %	
низкой плотности, мас%	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента	исходная	после эксперимента
100:0	60	58	165	163	45	48
70:30	61	60	163:104	162:103	39:16	42:17
50:50	59	58	164:103	161:102	53:19	55:20
30:70	62	61	164:104	161:103	52:17	53:17
0:100			105	104	25	25

Таблица 2

Теплофизические характеристики смесей полилактид–полиэтилен низкой плотности исходные и после гидролитической деградации в течение 240 ч в растворе хлорида натрия (0.9%)



Рис. 3. Внешний вид образца смеси полилактида и полиэтилена низкой плотности с содержанием полилактида в количестве 50 мас%: исходного (*a*), после гидролитического разрушения в воде в течение 120 сут (*б*).

полимера, что приводит к снижению молекулярной массы и образованию растворимых олигомеров и мономеров [21]. Таким образом, гидролиз полилактида начинается с диффузии молекул воды в аморфные области полимера, в которых происходит расщепление сложноэфирных связей. После этого разрушение продолжается в пограничных слоях кристаллических доменов полилактида [22], далее дефекты в структуре полилактида оказывают влияние на фазу полиэтилена, и происходит нарушение структуры смесевых образцов ПЛА–ПЭНП.

Как отмечается многими авторами, процесс гидролиза полилактида в водной среде протекает достаточно активно [23, 24]. На поверхности пленочных образцов полилактида фиксируется большое количество пор, размеры которых составляют 170–230 нм (рис. 4).

Изменения в структуре исследуемых образцов ПЛА–ПЭНП были также подтверждены ИКспектроскопией, методом МНПВО (рис. 5). В ИКспектрах в области 1500–800 см⁻¹ наблюдаются полосы 1460, 1380 см⁻¹, относящиеся к симметричным и асимметричным колебаниям групп —СН.

Полосы поглощения 1380–1000 см⁻¹ относятся к пространственным колебаниямгрупп —С—О—. В интервале 1900–1600 см⁻¹ выделяется пик 1750 см⁻¹ (со сдвигом — 1740 см⁻¹), который относится к —С=О-группам [25].



Рис. 4. Микрофотографии, полученные методом атомно-силовой микроскопии, полилактида: исходного (*a*, *б*) и после гидролитического разрушения в дистиллированной воде в течение 120 сут (*в*).



Рис. 5. ИК-спектры (МНПВО) образцов полилактида (*a*) и смеси полимеров полилактид:полиэтилен низкой плотности = $50:50 \pmod{6}$: исходного (*1*), после действия раствора NaCl (0.9%) (*2*) и дистиллированной воды (*3*).

После действия воды и раствора NaCl (0.9%) на образцы смесей на ИК-спектрах (рис. 5) отчетливы видны значительные изменения в области различных колебаний сложноэфирных групп (1300-980 см⁻¹), интенсивность полос поглощения которых значительно ниже после действия дистиллированной воды по сравнению с исходным образцом и после деградации в физиологическом растворе, что свидетельствует о большей глубине протекания процесса гидролиза в дистиллированной воде. Подобные изменения наблюдаются в области колебаний —С=О-групп (1740 см⁻¹), что подтверждает протекание процесса гидролиза в матрице полилактида, а также наблюдаются видимые изменения структурно-чувствительных полос поглощения 865 и 755 см⁻¹, которые относятся к —С—С— колебаниям кристаллической и аморфной фазы полилактида соответственно [26, 27]. Структурно-чувствительная полоса поглощения 720 см-1, относящаяся к колебаниям —С—С связей полиэтилена (рис. 5, б, спектр 3), становится отчетливее после действия дистиллированной воды на образец 50ПЛА-50ПЭНП, т. е. после частичного разрушения матрицы полилактида. Возможно, увеличение интенсивности полос поглощения в области 2968–2820 см⁻¹ на ИК-спектре образца с 50%-ным содержанием полилактида (рис. 5, δ), относящихся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям — С— Н— в алифатической части, можно объяснить разрушениями матрицы полилактида и вкладом колебаний — С — Н — связей полиэтилена. Данный эффект более заметен при действии дистиллированной воды, чем физиологического раствора. Таким образом, данные ИК-спектроскопии согласуются с результатами дифференциальной сканирующей калориметрии и подтверждают, что разрушение смесей ПЛА–ПЭНП происходит за счет гидролитической деградации полилактида.

Выводы

Гидролитическая деградация образцов смесей полилактида и полиэтилена низкой плотности различного состава изучена в дистиллированной воде и растворе NaCl (0.9%) при $T = 22 \pm 2$ °C. По результатам проведенных исследований можно заключить, что по сравнению с полилактидом и полиэтиленом низкой плотности сорбционная способность у смесевых образцов выше на 2–6%; в процессе гидролитической деградации степень кристалличности полилактида увеличивается вследствие разрушения его аморфной фазы; согласно экспериментальным данным, полученным методом ИК-спектроскопии, процесс разрушения образцов смесей полилактида и полиэтилена низкой плотности интенсивнее протекает в дистиллированной воде, чем в растворе NaCl (0.9%).

Благодарности

Авторы выражают благодарность ООО «НТ-МДТ» (Москва, Россия) и лично С. И. Нестерову за помощь в проведении эксперимента, а также Центру коллективного пользования Института биохимической физики РАН «Новые материалы и технологии» и Центру коллективного пользования РЭУ им. Г. В. Плеханова за предоставленную возможность проведения исследований методами ИК-спектроскопии и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Тертышная Юлия Викторовна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8886-4513, ResearcherID: T-2840-2019

Подзорова Мария Викторовна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-9023-3876, ResearcherID: E-4305-2016

Список литературы

 Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. С. 54.

- Тертышная Ю. В., Подзорова М. В.
- [2] *Чалых А. Е.* Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. С. 214–238.
- [3] Olewnik E., Czerwinski W., Nowaczyk J. Hydrolytic degradation of copolymer based on L-lactic acid and bis-2-hydroxyethyl terephthalate // Polym. Degrad. Stab. 2007. V. 92. P. 24–31. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.10.003
- [4] Le Duigou A., Davies P., Baley C. Seawater ageing of flax/poly(lactic acid) biocomposites // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 1151–1162. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.03.025
- [5] Deroine M., Le Duigou A., Corre Y-M., Le Gac P.-Y.,
- Davies P., Cesar G., Bruzaud S. Accelerated aging of polylactide in aqueous environment: Comparative study be-tween distilled water and seawater // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 108. P. 319–329. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.020
- [6] Garlotta D. A literature review of poly(lactic acid) // J. Polym. Environ. 2011. V. 9. P. 63–84. https://doi.org/10.1023/A:1020200822435
- [7] Ortiz R., Moreno-Flores S., Quintana I., Vivanco MDM., Sarasua J. R., Toca-Herrera J. L. Ultra-fast laser microprocessing of medical polymers for cell engineering applications // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 37. P. 241–250. https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.12.039
- [8] Wan L., Zhang Y. Jointly modified mechanical properties and accelerated hydrolytic degradation of PLA by interface reinforcement of PLA-WF // J Mech. Behav. Biomed. Mater. 2018. V. 88. P. 223–230. https://doi.org/10.1016/j.imbbm.2018.08.016
- [9] Scaffaro R., Lopresti F., Botta L. Preparation, characterization and hydrolytic degradation of PLA/ PCL co-mingled nanofibrous mats prepared via dual-jet electrospinning//Eur. Polym. J. 2017. V. 96. P. 266–277. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.09.016
- [10] Davis E. M., Theryo G., Hillmyer M. A., Cairncross R. A., Elabd Y. A. Liquid water transport in polylactide homo and graft copolymer // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2011. V. 3. P. 3997–4006. https://doi.org/10.1021/am2008618
- [11] Piemonte V., Gironi F. Kinetics of hydrolytic degradation of PLA // J. Polym. Environ. 2013. V. 21. P. 313–318.

https://doi.org/10.1007/s10924-012-0547-x

[12] Stathokostopoulou C., Tarantili P. A. Preparation, characterization and drug release studies from poly(D,L-lactic acid)/ organoclay nanocomposites films // J. Macromol. Sci. Part A: Pure Appl. Chem. 2014. V. 51. P. 117–124. https://doi.org/10.1080/10601325.2014.864920

[13] Zhou Q., Xanthos M. Nanoclay and crystallinity effects on the hydrolytic degradation of polylactide // Polym. Degrad. Stab. 2008. V. 93. P. 1450–1459.

[14] *Olewnik-Kruszkowska E.* Influence of the type of buffer solution on thermal and structural properties

of polylactide-based composites // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 129. P. 87–95. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2016.04.009

 [15] Lim L.-T., Auras R., Rubino M. Processing technologies for poly(lactic acid) // Prog. Polym. Sci. 2008. V. 33. P. 820–852.

https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004

- [16] *Липатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. Киев: Наук. думка, 1980. С. 36–38, 229–231.
- [17] Wang X., Gillham J. K. Analysis of crosslinking in amine-cured epoxy systems: The one-to-one relationship between Tg and conversion // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. P. 2127–2143. https://doi.org/10.1002/app.1992.070451209
- [18] Ohtani Y., Okumura K., Kawaguchi A. Crystallization behavior of amorphous poly(l-Lactide) // J. Macromol. Sci. Part B. 2007. V. 42. P. 875–888. https://doi.org/10.1081/MB-120021612
- [19] Тертышная Ю. В., Карпова С. Г., Шаталова О. В., Кривандин А. В., Шибряева Л. С. Влияние температуры на молекулярную подвижность в полилактиде // Высокомолекуляр. соединения. 2016. Т. 58А. № 1. С. 54–60.

https://doi.org/10.7868/S2308112016010119 [*Tertyshnaya Yu. V., Karpova S. G., Shatalova O. V., Krivandin A. V., Shibryaeva L. S.* Effect of temperature on the molecular mobility in polylactide // Polym. Sci. Ser. A. 2016. V. 58. N 1. P. 50–56.

https://doi.org/10.1134/S0965545X16010119].

[20] Beltran F. R., Lorenzo V., De la Orden M. U., Martinez-Urreaga J. Effect of different mechanical recycling processes on the hydrolytic degradation of poly(L-lactic acid) // Polym. Degrad. Stab. 2016. V. 133. P. 339–348. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2016.09.018

- [21] Tsuji H. Poly(Lactic Acid): Synthesis, structures, properties, processing, and applications: Hydrolytic degradation / R. Auras, L.T. Lim, S. Selke, H. Tsuji. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2010. P. 355– 357. https://doi.org/10.1002/9780470649848.ch21
- [22] Fischer E., Sterzel H. J., Wegner G. Investigation of the structure of solution grown crystals of lactide copolymers by means of chemical reactions // Colloid Polym. Sci. 1973. N 251. P. 980–990.
- [23] Li S., McCarthy S. Further investigations on the hydrolytic degradation of poly(DL-lactide) // Biomater. 1999. V. 20. P. 35–44.
- [24] Ndazi B. S., Karlsson S. Characterization of hydrolytic degradation of polylacticacid/rice hulls composites in water at different temperatures // Express Polym. Lett. 2011. V. 5. P. 119–131.

https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2011.13

- [25] Molinaro S., Romero M. C., Boaro M., Sensidoni A., Lagazio C., Morris M., Kerry J. Effect of nanoclaytype and PLA optical purity on the characteristics of PLA-based nanocomposite films // J. Food Eng. 2013. V. 117. P. 113–123. https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.021
- [26] Jorda-Vilaplana A., Fombuena V., Garcia-Garcia D., Samper M. D., Sánchez-Nácheret L. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment // Eur. Polym. J. 2014. V. 58. P. 23–33. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002
- [27] Paula E., Mano V., Pereira F. V. Influence of cellulose nanowhiskers on the hydrolytic degradation behavior of poly(d,l-lactide) // Polym. Degrad. Stab. 2011. V. 96. P. 1631–1638. https://doi.org/10.1016/j. polymdegradstab.2011.06.006

ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ ПОКРЫТИЯ С НИЗКОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИЕЙ НА ОСНОВЕ АКРИЛОВОГО СОПОЛИМЕРА И ПОЛИИЗОЦИАНАТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ

© Д. А. Ерофеев, Л. Н. Машляковский, Е. В. Хомко, Г. Э. Литосов

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), 190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26 E-mail: mz.erofeev96@mail.ru

> Поступила в Редакцию 7 декабря 2020 г. После доработки 26 февраля 2021 г. Принята к публикации 14 марта 2021 г.

Представлен способ получения полиуретановых покрытий с низкой поверхностной энергией, модифииированных блок-сополимером полидиметилсилоксан–полифенилсилсесквиоксан. Методами измерения краевого угла смачивания, Фурье-инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения и сканирующей электронной микроскопии с применением рентгеноспектрального микроанализа изучены поверхностные характеристики покрытий, получены значения статических краевых углов смачивания и поверхностной энергии. Исследовано влияние пигментирования на смачивание и физико-механические характеристики низкоэнергетических покрытий.

Ключевые слова: полиуретановые покрытия; смачивание; поверхностная энергия; кремнийорганический блок-сополимер; Фурье-ИК-НПВО; СЭМ-РСМА; саморасслаивание DOI: 10.31857/S0044461821050133

Гидрофобные покрытия с низкой поверхностной энергией находят применение в различных отраслях промышленности: текстильной, автомобильной, кораблестроительной, аэрокосмической, а также в оптике, микроэлектронике и многих других [1]. Полиуретановые материалы характеризуются высокой адгезией к различным субстратам, прочностью, гибкостью и высокой стойкостью к воздействию различных агрессивных факторов, тем не менее полиуретановые покрытия не обладают гидрофобными свойствами и краевой угол смачивания редко достигает значений выше 90°. Использование модификаторов, обеспечивающих снижение поверхностной энергии и увеличение гидрофобности, а также наполнителей позволяет улучшить эксплуатационные характеристики полиуретановых покрытий. Так, в работе [2] в полиуретановую матрицу вводили силикон-модифицированный полиакрилат и диоксид кремния, вследствие чего были получены гидрофобные материалы со значением краевого угла смачивания 104° и повышенными физико-механическими характеристиками. Гидрофобные свойства полиуретановой матрицы были усилены путем введения полидиметилсилоксана и смеси диоксида кремния и серебра [3]. Модификация полиуретановой матрицы полидиметилсилоксаном и смесью диоксида кремния и алюминия приводит к увеличению значения краевого угла смачивания и угла скатывания до 159°и 4° соответственно [4]. Введение полиэдрального олигомерного силсесквиоксана в полиуретановую композицию улучшает физико-механические характеристики, уменьшает водопоглощение и повышает гидрофобность покрытий [5].

Цель работы — изучение возможности создания гидрофобных полиуретановых покрытий на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера и полиизоцианатного отвердителя методом модификации небольшими добавками блок-сополимера полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили гидроксилсодержащий акриловый сополимер Eterac 7333-х-60 (50 мас%-ный раствор в о-ксилоле), содержание —OH-групп 2.7% (Eternal Materials); алифатический полиизоцианатный отвердитель гексаметилендиизоцианат биурет Desmodur N75 (75 мас%-ный раствор в о-ксилоле), содержание — NCO-групп 16.5% (Bayer); кремнийорганический блок-сополимер полидиметилсилоксан-полифенилсилсесквиоксан SilPol, $M_{\rm n} = 38.5 \cdot 10^3$, $M_{\rm w} = 105.6 \cdot 10^3$, отношение длин последовательностей гибкого полидиметилсилоксанового и жесткого полифенилсилсесквиоксанового блоков 61 и 25 соответственно (ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева) [6]; катализатор уретанообразования дибутилоловодилаурат (0.1 мас%-ный раствор в о-ксилоле) TIB KAT 218 (TIB Chemicals); TiO₂ Tiona 595, средний размер частиц 0.26 мкм (Cristal); тальк Finntalc M05N, средний размер частиц 2 мкм (Finntalc) и н-гексадекан (х.ч.) (АО «Экос-1»). Перечисленные материалы использовали без дополнительной очистки и обработки.

Композиции для получения пленок и покрытий готовили следующим образом. В раствор Eterac 7333-х-60 добавляли SilPol в количестве от 1 до 15 мас% при механическом перемешивании до получения опалесцирующего раствора. В приготовленную смесь добавляли раствор Desmodur N75 при соотношении — OH:—NCO = 1:1.1 и раствор TIB KAT 218, после чего композицию дополнительно подвергали механическому перемешиванию в течение 5 мин.

Пигментированные композиции готовили добавлением в раствор Eterac 7333-х-60 порошкообразных Finntalc M05N и Tiona 595 в количестве 5 и 27 мас% соответственно и диспергировали в бисерной мельнице в течение 30 мин. Размер самых крупных агломератов после диспергирования смеси, определенный при помощи гриндометра Клин (ООО «Константа»), составил 25 ± 2.5 мкм. Блок-сополимер SilPol, Desmodur N75 и TIB KAT 218 вводили в композицию вышеописанным способом.

Полученные композиции наносили на поверхность стальных или стеклянных пластин, подготовленных в соответствии с ГОСТ 9.402–2004 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию» и ГОСТ 8832–76 «Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания», при помощи аппликатора КА1-21 (ООО РНПО «РусПрибор») с толщиной зазора для пленки 200 мкм. Свободные пленки получали методом налива композиций на алюминиевую фольгу, подготовленную в соответствии с ГОСТ 9.402–2004, с последующим отслаиванием.

Во всех случаях отверждение покрытий осуществляли при нормальных условиях в течение 8 сут. Толщину отвержденных покрытий на металлическом субстрате определяли при помощи толщиномера Mega Check FN (List-Magnetik GmbH). Толщина полученных покрытий составляла 60 ± 15 мкм. Для определения толщины отвержденных свободных пленок и покрытий на стеклянном субстрате использовали микрометр Digital Micrometer Schut 908.750 (Schut Geometrical Metrology). Толщина полученных свободных пленок составляла 180 ± 27 мкм.

Для измерения статических краевых углов использовали прибор KRÜSS DSA25 (KRÜSS GmbH) с программным обеспечением Advance. Статические краевые углы смачивания водой и н-гексадеканом определяли методом сидячей капли, объем которой составлял 1 мкл. Определение проводили в 5–10 различных точках поверхности исследуемого покрытия, после чего находили среднее значение. Погрешность составила не более 2°. Поверхностную энергию покрытий рассчитывали методом Оунса–Вендта– Рабеля–Кьельбле (OBPK).

Фурье-инфракрасные (ИК) спектры пленок были получены на спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu Europa GmbH) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) Quest (Specac). Материал кристалла — алмаз. Угол падения ИК-луча на кристалл 45°. Глубина проникновения 2 мкм.

ИК-спектр отвержденной полиуретановой пленки (см⁻¹): 3379 (vNH), 3086–3027 (vCH Ar кольцо), 2934–2864 (v — CH₂—, —CH₃), 2272 (v — NCO), 1729–1699 [vC=O в —NH—C(O)O—], 1641 [vC=O в —C(O)O—], 1521 [vN—H в —NH—C(O)O—], 1454 (v — CH₂—), 1380 (δ — CH₃), 1340 (—N=C=O), 1249–1167 (vC—O в — C—O—C—), 1122 (vCH Ar кольцо), 1076–1028 [vC=O в —C(O)O—R], 762–702 (vCH Ar кольцо).

ИК-спектр кремнийорганического блок-сополимера (см⁻¹): 3737 [—OH в (SiO₃)₂], 3078–3058 (vCH Аг кольцо), 2965–2912 (vCH₃), 1433–1413 [δ —CH₃ в —Si(CH₃)], 1261 [δ —CH₃ в —Si(CH₃)], 1133 (vCH Аг кольцо), 1101–1016 (vSi—O—Si), 870 [v —CH₃ в —Si(CH₃)₂], 803 [vSi—C в —Si(CH₃)₂)], 738 (vCH Ar кольцо), 696 (vSi—C), 507 (vSi—O—Si).

Совместимость добавки SilPol с полиуретановой матрицей определяли при помощи фотоколориметра КФК-2 (ООО «Западприбор») по изменению оптической плотности отвержденных пленок на стеклянных пластинках толщиной 1.25 мм.

Оптические микрофотографии получены с использованием прибора ПМТ-3 (АО «ЛОМО») и цифровой камеры Altami USB 3150R6 ½ CMOS (ООО «Альтами»). Обработку изображения проводили в программном обеспечении Altami Studio и ImageJ. Изображения поверхности пленок получены методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 15 мм и зондовом токе 17 пА. Образцы закрепляли на двухстороннем скотче, после чего на поверхность напыляли углеродное покрытие толщиной 5–20 нм на установке Q150RE (Quorum). Для регистрации изображения использовали детектор обратно-рассеянных электронов. Элементный анализ образцов выполнен методом рентгеноспектрального микроанализа (PCMA) с помощью приставки энергодисперсионного спектрометра AdvancedAztecEnergy (Oxford Instruments).

Физико-механические свойства покрытий охарактеризовали по общепринятым методам испытаний лакокрасочных материалов в соответствии с ГОСТ 4765–73 «Метод определения прочности при ударе», ГОСТ 31149–2014 «Определение адгезии методом решетчатого надреза» и ГОСТ Р 52740–2007 «Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня».

Обсуждение результатов

Одним из методов получения гидрофобных покрытий является модификация композиций соединениями с низкой поверхностной энергией. В данной работе в качестве модификатора использовали кремнийорганический блок-сополимер SilPol. Значения краевого угла смачивания водой, дисперсионной (γ^{D}) и полярной (γ^{P}) составляющих поверхностной энергии для покрытий, полученных из 20 мас%-ного раствора SilPol, составили 111°, 19.1, 0.2 мДж·м⁻² соответственно.

Для гидрофобизации полиуретановых покрытий в исходные композиции вводили кремнийорганический полимер SilPol в количествах, обеспечивающих его содержание в отвержденном покрытии от 1 до 15 мас%. При содержании модификатора 1 мас% значение статического краевого угла смачивания увеличивается с 88° до 102°. При 2 мас% кривая выходит на «плато» гидрофобности со значением в 106° и остается без существенных изменений при дальнейшем увеличении содержания SilPol (рис. 1).

Также при 1 мас% SilPol поверхностная энергия уменьшается на 13% (рис. 2). Основной вклад в уменьшение поверхностной энергии вносит ее полярная составляющая, которая снижается на 77.5% с 4.0 до 0.9 мДж·м⁻², в то время как дисперсионная составляющая несущественно изменяется с 23.0 до



Рис. 1. Зависимость краевых углов смачивания водой и поверхностной энергии полиуретановых покрытий от содержания SilPol.

22.6 мДж·м⁻². Дальнейшее увеличение содержания SilPol свыше 2 мас% не приводит к значительному изменению поверхностной энергии и ее составляющих.

Из приведенных данных можно сделать вывод, что для достижения максимальной гидрофобности достаточно введения 2–3 мас% SilPol, после чего увеличение его содержания не оказывает существенного влияния вследствие насыщения поверхности покрытия кремнийорганическим блок-сополимером, что согласуется с данными работ [7, 8].

Оптические микрофотографии отвержденных пленок с различным содержанием SilPol свидетель-

 4 8 12 16 Содержание добавки, мас%
 Рис. 2. Зависимость поверхностной энергии (1) и ее составляющих γ^D (2), γ^P (3) полиуретановых покрытий от содержания SilPol.





Рис. 3. Микрофотографии полиуретановых пленок с 0 (a), 1.5 (б), 3.0 (в), 7.0 мас% (г) SilPol.

ствуют о существенном изменении их морфологии в зависимости от содержания модификатора (рис. 3). Немодифицированная полиуретановая пленка является однородной и не содержит каких-либо включений (рис. 3, *a*). При введении 1.5 мас% SilPol наблюдается появление множества сферических включений (рис. 3, δ), которые увеличиваются в размере и количестве при возрастании содержания модификатора до 3 и 7 мас% (рис. 3, *в*, *г*).

Химический состав поверхности пленок на межфазной границе с воздухом дополнительно исследовали методом СЭМ-РСМА (рис. 4; табл. 1, 2). По мере увеличения количества SilPol от 1.5 до 7 мас% среднее содержание кремния в приповерхностном слое пленки возрастает от 0.34 до 0.88 мас% (табл. 1). При анализе поверхности модифицированной пленки в отдельных точках (рис. 4, a, δ) содержание кремния изменяется от 0.35 до 21.77 мас% (табл. 2). Значительные различия элементного состава в разных точках поверхности подтверждают, что в процессе формирования полиуретановой пленки происходит микрофазовое разделение между полиуретановой матрицей и кремнийорганическим блок-сополимером. Это может быть обусловлено несовместимостью компонентов, что приводит к образованию областей с повышенным содержанием модификатора и изменению структуры поверхности полиуретанового покрытия вследствие увеличения содержания SilPol в поверхностном слое. Следует отметить, что расчетное содержание кремния в блок-сополимере SilPol составляет ~28.3 мас%. При его введении в покрытие в количестве 1.5, 3.0 или 7.0 мас% и допущении однородного распределения в объеме пленки расчетное содержание кремния составляло бы ~0.42, ~0.85 и



Рис. 4. СЭМ-изображение полиуретановой пленки с 1.5 (*a*) и 3.0 мас% (б) SilPol.

~1.98 мас% соответственно. Определенное экспериментально содержание кремния равно 0.34, 0.63 и 0.88 мас%.

Совместимость полиуретановой матрицы и SilPol была определена по изменению оптической плотно-

сти пленок. Полученные результаты (рис. 5) свидетельствуют о значительном возрастании оптической плотности отвержденных пленок до 0.65 ед. с увеличением содержания блок-сополимера до 7.5 мас% и дополнительно подтверждают неоднородность их

Correnue SilDal Mac0/	Содержание элементов, мас%				
Содержание Shiroi, мас%	С	0	Si	остальные	
1.5	83.79	14.67	0.34	1.20	
3.0	84.49	14.85	0.63	0.03	
7.0	83.28	14.78	0.88	1.06	

Таблица 1 Химический состав поверхности пленок*

* Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный по площади 500 × 500 мкм².

Химический состав пленок, содержащих 1.5 и 3.0 мас% SilPol* Содержание элементов, мас%

Таблица 2

Tourse up Honomerus anu	Содержание элементов, мас%					
точка на поверхности	С	0	Si	остальные		
1	75.58	7.48	15.85	1.09		
2	81.68	7.59	0.50	10.23		
3	73.38	10.82	14.97	0.83		
4	74.94	22.27	0.89	1.90		
5	70.15	8.05	21.77	0.03		
6	74.90	8.72	16.38	0.00		
7	89.43	9.96	0.35	0.26		
8	92.70	6.13	0.36	0.81		

* Рентгеноспектральный микроанализ, выполненный в локальных точках поверхности (рис. 4).



Рис. 5. Зависимость оптической плотности полиуретановых пленок от содержания SilPol.

структуры вследствие несовместимости полиуретановой матрицы и модификатора.

Дополнительно было исследовано смачивание свободных пленок, полученных на алюминиевом субстрате, на границах раздела покрытие–воздух и покрытие–субстрат (рис. 6). Разницу в 8° между значениями краевого угла смачивания немодифицированного покрытия на границе раздела покрытие–воздух (87°) и покрытие–субстрат (79°) можно объяснить различным характером распределения сегментов полиуретана на границах раздела, а также частичным изменением состава поверхности при отслаивании пленки от алюминиевого субстрата [9, 10].



Рис. 6. Краевые углы смачивания полиуретановых пленок на границах раздела покрытие-воздух (1) и покрытие-субстрат (2).

С увеличением содержания кремнийорганического полимера до 2 мас% значение краевого угла смачивания водой на границе раздела покрытие-воздух увеличивается до 106° и только до 97° на межфазной границе покрытие-субстрат. Введение свыше 2 мас% SilPol не оказывает влияния на гидрофобность покрытия на границе раздела покрытие-воздух, в то время как на межфазной границе покрытие-субстрат значение краевого угла смачивания продолжает увеличиваться. Насыщение нижних слоев покрытия SilPol происходит только при содержании модификатора 10 мас%. Можно предположить, что при содержании модификатора менее 2 мас% происходит не только преимущественная миграция к границе раздела с воздухом, но и частичное смачивание поверхности субстрата [11]. Следовательно, насыщение обеих границ раздела неодинаково и зависит от содержания кремнийорганического блок-сополимера, что подтверждает сложный характер распределения добавки. Таким образом, совокупность полученных результатов свидетельствует о формировании гетерофазной структуры пленок, однако полного саморасслаивания системы не происходит.

Для дальнейшего изучения характера распределения кремнийорганического блок-сополимера было проведено исследование приповерхностных слоев пленок методом Фурье-ИК-спектроскопии.

Анализ структуры приповерхностных слоев модифицированной полиуретановой пленки можно провести по полосам поглощения в области 1262, 1135 и 805-802 см⁻¹, характерным для колебаний связи вида — Si—(C₆H₅) и — Si—(CH₃) (рис. 7, *a*). На Фурье-ИК-спектрах полиуретановых пленок с 5 мас% SilPol (рис. 7, δ) интенсивность указанных полос поглощения на границе раздела покрытиесубстрат меньше, чем на границе раздела покрытие-воздух, что говорит о большем содержании кремнийорганического полимера на границе раздела покрытие-воздух. С увеличением содержания SilPol до 15 мас% интенсивность полос поглощения для границы раздела покрытие-воздух изменяется незначительно. В то же время интенсивность полос поглощения для границы раздела покрытиесубстрат приближается к значениям интенсивности полос поглощения на границе раздела покрытиевоздух вследствие насыщения нижних слоев пленки. Таким образом, в зависимости от содержания SilPol в композиции присутствие кремнийорганического блок-сополимера на границах раздела различно, что согласуется с результатами, полученными при изучении поверхности пленок методом краевых углов смачивания.

Рис. 7. Фурье-ИК-спектры в области 1400–750 см⁻¹ полиуретановых пленок: границы раздела покрытие–воздух немодифицированной полиуретановой пленки (верхний) и пленки с 5 мас% SilPol (нижний) (*a*); границы раздела покрытие–субстрат и покрытие–воздух для покрытий с 5 мас% SilPol, верхний и нижний соответственно (*б*).

SilPol, мас%	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см
0	1	0	50
1	1	2	10
2	1	3	10
5	1	5	10
10	1	5	10
15	1	5	10

Таблица 3 Физико-механические свойства полиуретановых лаковых покрытий, модифицированных SilPol

Одним из недостатков многих гидрофобных покрытий является их малая прочность и адгезия к субстрату [12, 13]. С увеличением содержания SilPol прочность покрытий при изгибе сохраняется высокой, но значительно ухудшается адгезия и прочность при ударе (табл. 3), что можно объяснить накоплением модификатора на границе раздела покрытие–субстрат.

Введение смеси TiO_2 (27 мас%) и талька (5 мас%) не оказывает влияния на степень смачивания покрытий (табл. 4), в то время как адгезия и прочность при ударе увеличиваются (табл. 5). С увеличением содержания кремнийорганического блок-сополимера в пигментированном покрытии модуль эластичности, который можно косвенно охарактеризовать по прочности при изгибе (табл. 5), увеличивается по сравнению с лаковыми покрытиями (табл. 3). Упрочнение и увеличение модуля образцов в пигментированных покрытиях может быть связано с дополнительным образованием адгезионных связей между полимерным связующим и наполнителем [14, 15], а также изменением морфологии покрытий вследствие наличия гетерофазной структуры.


Таблица 4

Статические краевые углы смачивания и поверхностная энергия пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных SilPol

	Краевой угол	γ,	γ^{D}	γ^{P}
SilPol, mac%	смачивания, град		мДж∙м−2	
0	90	27.6	23.9	3.7
1	106	20.8	20.2	0.6
2	106	21.1	20.6	0.5
5	107	20.6	20.2	0.5
6	107	20.6	20.1	0.5
10	107	20.5	20.1	0.4
15	107	20.6	20.2	0.4

Таблица 5

Физико-механические свойства пигментированных полиуретановых покрытий, модифицированных SilPol

SilPol, мас%	Прочность при изгибе, мм	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см
0	1	0	50
2	2	0	50
5	2	0	50
10	3	0	50
15	4	0	50

Выводы

Введение кремнийорганического блок-сополимера до 2–3 мас% в композиции на основе гидроксилсодержащего акрилового сополимера и алифатического полиизоцианата позволяет получать покрытия с низкой поверхностной энергией. В лаковых пленках образуется микрогетерофазная структура вследствие несовместимости блок-сополимера с полиуретановой матрицей. Обогащение приповерхностных слоев покрытия на границах раздела как с воздухом, так и в меньшей степени с субстратом приводит к снижению адгезии и прочности покрытий при ударе. Введение пигментирующей смеси TiO_2 и талька в модифицированные композиции обеспечило получение покрытий с оптимальными свойствами.

Благодарности

Выражаем благодарность ФГУП НИИСК им. С. В. Лебедева за предоставленный продукт и информацию о характеристиках кремнийорганического полимера SilPol, а также инжиниринговому центру СПбГТИ (ТУ).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства Минобрнауки РФ (договор № 03.G25.31.0237) и госзадания Минобрнауки РФ (проект № 11.5362.2017/8.9).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ерофеев Даниил Алексеевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6259-2019

Машляковский Леонид Николаевич, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2600-7556 Хомко Елена Васильевна, к.т.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4536-3481 Литосов Герман Эдгарович,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7851-0148

Список литературы

- Ganesh V.A., Raut H. K., Nair A. S., Ramakrishna S. A review on self-cleaning coatings // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. N 41. P. 16304–16322. https://doi.org/10.1039/C1JM12523K
- [2] Rabea A. M., Mohseni M., Mirabedini S. M., Tabatabaei M. H. Surface analysis and anti-graffiti behavior of a weathered polyurethane-based coating embedded with hydrophobic nano silica // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 10. P. 4391–4396. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.12.123
- [3] Lv D., Fang N., Zhang W. A PDMS modified polyurethane/Ag composite coating with superhydrophobicity and low infrared emissivity // Infrared Phys. Technol. 2020. V. 108. ID 103351. https://doi.org/10.1016/j.infrared.2020.103351
- [4] Zhang W., Jiang S., Lv D. Fabrication and characterization of a PDMS modified polyurethane/Al composite coating with super-hydrophobicity and low infrared emissivity // Prog. Org. Coat. 2020. V. 143. ID 105622. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105622
- [5] Rahman M. M., Zahir M. H., Haq M. B., Madhan Kumar A., Arafat M. E., Rabbani M. M. Siliconeenriched surface of immersed polyurethane-POSS antifouling coating // Int. J. Polym. Anal. Charact. 2020. V. 25. N 5. P. 385–395.

https://doi.org/10.1080/1023666X.2020.1796106

- [6] Возняковский А. П., Кудоярова В. Х., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Процессы самоорганизации в полисилоксановых блок-сополимерах, инициируемые модифицирующими добавками фуллерена // ФТТ. 2017. Т. 59. № 8. С. 1632–1637. https://doi.org/ 10.21883/FTT.2017.08.44769.307 [Voznyakovskii A. P., Kudoyarova V. K., Kudoyarov M. F., Patrova M. Y. Self-organization processes in polysiloxane block copolymers, initiated by modifying fullerene additives // Phys. Solid State. 2017. V. 59. N 8. P. 1656–1661. https://doi.org/10.1134/S1063783417080327].
- [7] Ramezanzadeh B., Mohseni M., Rabea A. M., Yari H. Attributing the resistance against simulated tree gum of an acrylic/melamine film loaded with an active silicone additive to its surface free energy // Int. J. Adhes. Adhes. 2011. V. 31. N 7. P. 775–783. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2011.07.007
- [8] Yilgör E., Yilgör I. Silicone containing copolymers: Synthesis, properties and applications // Prog. Polym. Sci. 2014. V. 39. N 6. P. 1165–1195. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.003
- [9] Chattopadhyay D. K., Raju K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications // Prog. Polym. Sci. 2007. V. 32. N 3. P 352–418.

https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.05.003

[10] Машляковский Л. Н., Козьмина Н. С., Егорова Н. А., Хомко Е. В. Эпоксидные покрытия с низкой поверхностной энергией из порошковых композиций, модифицированных микродисперсными частицами политетрафторэтилена // ЖПХ. 2018. Т. 91 № 4. C. 560–571 [*Mashlyakovskii L. N., Koz'mina N. S., Egorova N. A., Khomko E. V.* Epoxy coating with low surface energy from powdered compounds modified with finely dispersed polytetrafluoroethylene particles // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 629–640. https://doi.org/10.1134/S1070427218040158].

[11] Beaugendre A., Degoutin S., Bellayer S., Pierlot C., Duquesne S., Casetta M., Jimenez M. Self-stratifying coatings: A review // Prog. Org. Coat. 2017. V. 110. P. 210–241.

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.03.011

- [12] Verho T., Bower C., Andrew P., Franssila S., Ikkala O., Ras R. H. Mechanically durable superhydrophobic surfaces // Adv. Mater. 2011. V. 23. N 5. P. 673–678. https://doi.org/10.1002/adma.201003129
- [13] Ellinas K., Tserepi A., Gogolides E. Durable superhydrophobic and superamphiphobic polymeric surfaces and their applications: A review // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. V. 250. P. 132–157. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.09.003
- Malik M., Kaur R. Mechanical and thermal properties of castor oil-based polyurethane adhesive: Effect of TiO₂ filler // Adv. Polym. Technol. 2018. V. 37. N 1. P. 24–30. https://doi.org/10.1002/adv.21637
- [15] Vaimakis-Tsogkas D. T., Bekas D. G., Giannakopoulou T., Todorova N., Paipetis A. S., Barkoula N. M. Effect of TiO₂ addition/coating on the performance of polydimethylsiloxane-based silicone elastomers for outdoor applications // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 223. P. 366–373.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.11.011

= КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ —

УДК 677.4:677.5:677.01:678

ОЦЕНКА СВОЙСТВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОРГАНОСИЛАНАМИ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН И ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© Н. Г. Зубова¹, В. М. Герасимова¹, Н. Л. Левкина², Т. П. Устинова²

 ¹ Балаковский инженерно-технологический институт филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», 413800, Саратовская обл., г. Балаково, ул. Чапаева, д. 140
 ² Энгельсский технологический институт (филиал)
 Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А., 413100, Саратовская обл., г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17, к. 3 E-mail: zubova aptech@mail.ru

> Поступила в Редакцию 30 октября 2019 г. После доработки 13 января 2021 г. Принята к публикации 1 марта 2021 г.

Проведена оценка прочности и смачиваемости обработанных кремнийорганическими аппретами полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозных и базальтовых технических нитей. Подтверждено повышение поверхностной активности модифицированных нитей. Изучены особенности кинетики отверждения эпоксидного связующего в присутствии модифицированных нитей. Показано улучшение эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов, получаемых на основе исследуемых волокнистых наполнителей.

Ключевые слова: эпоксидная матрица; волокнистые наполнители; модификация; кремнийорганические аппреты; композиционный материал; эксплуатационные характеристики DOI: 10.31857/S0044461821050145

Для создания композитных материалов, удовлетворяющих современным эксплуатационным требованиям и обладающих возможностью получения изделий различного ассортимента, применяются эпоксидные связующие. Направленное регулирование свойств эпоксидных композитов может быть достигнуто, в частности, применением армирующих систем различной химической природы, отличающихся высокой поверхностной активностью, таких как полиакрилонитрильный технический жгутик, гидратцеллюлозная техническая нить и базальтовые нити. Для повышения эффективности использования данных волокнистых наполнителей перспективна их поверхностная модификация аппретирующими композициями [1].

К числу аппретов, успешно применяемых для модификации поверхности волокнистых наполнителей, относятся силаны, образующие «молекулярные мостики», т. е. стабильные водо- и химически стойкие связи между компонентами композитного материала [2]. В частности, при получении пластиков, армированных стеклянными волокнами, последние, как правило, подвергаются аппретированию силанами с целью увеличения прочности межфазной границы [3]. Обработка стекловолокна γ-метакрилоксипропилтриметоксисиланом (A-174), γ-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) и γ-глицидоксипропилтриметоксисиланом (А-187) приводит к увеличению адгезии на границе раздела фаз, способствующей повышению ударной вязкости разрушения композита [4–6]. Наряду со стеклянными волокнами в производстве полимерных композиционных материалов могут использоваться базальтовые [7–13], целлюлозные [14, 15] и полиакрилонитрильные технические нити [16–20].

Цель исследования — разработка композитов на основе эпоксидной смолы, модифицированных органосиланами полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозной технической и базальтовой нитей. Для достижения поставленной цели определены следующие задачи исследования: оценка армирующих свойств модифицированных волокнистых наполнителей и исследование возможности физико-химического взаимодействия гидроксильных групп полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозной технической и базальтовой нитей с функциональными группами аппретов, а также изучение структурных особенностей и определение эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись: эпоксидная смола марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-84, ФКП «Завод имени Я. М. Свердлова»); отвердитель – полиэтиленполиамин (ТУ 2413-066-18777143-15, ЗАО «Завод органических продуктов»); полиакрилонитрильный технический жгутик — сополимер акрилонитрила с метилакрилатом и итаконатом натрия с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.12 текс (диаметр элементарной нити 4-5 мкм) (ТУ 6-06-С253-87, ООО «СНВ»); гидратцеллюлозная техническая нить с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.15 текс (диаметр элементарной нити 5-6 мкм) (ТУ 2271-198-05763346-2000, ОАО ПО «Балаковское химволокно»); базальтовая нить с номинальной линейной плотностью элементарной нити 0.32 текс (диаметр элементарной нити 9-12 мкм) (марка НРБ 10-1200-КВ42 наружный размот, ООО «Каменный век»); модифицирующая добавка 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9) (CAS 919-30-2, ISO 9001, Haihang Industry Co., Ltd); модифицирующая добавка 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187) (САЅ 2530-83-8, ISO 9001, Anhui Elite Industrial Co., Ltd); модифицирующая добавка 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (A-174) (CAS 2530-85-0, ISO 9001, Oingdao Hengda Zhongcheng Technology Co., Ltd); модифицирующая добавка Duron OS 3151 — комбинация из гликолевых эфиров жирной кислоты (1907/2006/EG, CHT P. Beitlich GmbH).

Модификацию волокнистых материалов проводили путем их обработки водными растворами исследуемых аппретов (pH 4.5), содержащими 2, 5 и 10 мас% модификатора. Продолжительность обработки волокон, максимально приближенная к технологическим условиям аппретирования, составляла 30, 60 и 90 с. Температура водных растворов аппретов 17 \pm 2°C. С целью дополнительной фиксации модификатора на волокне нити подвергали двухступенчатой сушке: температура первой ступени сушки составляла 50°C, время сушки — 60 \pm 2 мин; температура второй ступени сушки — 100°C, время сушки — 15 \pm 2 мин.

Образцы композиционных материалов на основе эпоксидной смолы и модифицированных полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей получали методом компрессионного прессования при температуре 110 ± 5 °C и давлении 5 ± 0.5 МПа. Массовые соотношения:эпоксидная смола:полиэтиленполиамин — 10:1, связующее:наполнитель — 1:1.

Для определения структурных характеристик модифицированных нитей, морфологии поверхности и термической устойчивости композиционных материалов применяли сканирующую электронную микроскопию* (аналитический сканирующий микроскоп Tescan MIRA3 LMU, ускоряющее напряжение до 30 кВ, Oxford Instruments Analytical), ИКспектроскопию** (спектрофотометр Specord M-80, рабочий диапазон длин волн 4000–400 см⁻¹, Analytik Jena AG и Фурье-спектрофотометр инфракрасный IRTracer-100, рабочий диапазон длин волн 4000– 400 см⁻¹, Shimadzu), термогравиметрический анализ*** (дериватограф Q-1500 D системы F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey, скорость нагрева 10 град мин⁻¹, MOM).

Механические характеристики исследуемых нитей определяли на разрывной машине ΦM 27 (Computext).**** Длина волокон при испытании на разрыв составляла 20.0 ± 0.1 мм, скорость нагру-

^{*} Нагорнов Ю. С., Ясников И. С., Тюрьков М. Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. Тольятти: ТГУ, 2012. С. 45–55.

^{**} *Тарасевич Б. Н.* Основы ИК спектроскопии с преобразованием Фурье. Подготовка проб в ИК спектроскопии. М.: Москов. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова, 2012. С. 17–19.

^{***} ГОСТ 29127-91. Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре.

^{****} ГОСТ 10213.2–2002. Волокно штапельное и жгут химические. Методы определения разрывной нагрузки и удлинения при разрыве.

жения при испытании волокон при растяжении — 25 ± 2.5 мм·мин⁻¹.

Оценка смачивания* заключалась в измерении высоты капиллярного поднятия 50%-ного раствора олигомера в ацетоне по погруженному в него волокну на катетометре КМ-8 (ГП «Изюмский приборостроительный завод») при температуре $23 \pm 2^{\circ}$ С.

Термовлажностная обработка нитей проводилась путем пятикратной обработки волокнистого наполнителя дистиллированной водой, нагретой до температуры 45 ± 5 °C, с последующим отжимом. Продолжительность однократной обработки составляла 5 мин при интенсивном перемешивании.

При исследовании кинетики отверждения эпоксидных композиций контролировали изменение температуры процесса отверждения от времени при скорости температурного сканирования 1 град·мин⁻¹ [21]. При этом определяли время гелеобразования, соответствующее времени начала резкого подъема температуры процесса отверждения, и время отверждения, соответствующее времени достижения максимального значения температуры отверждения.

Степень отверждения определяли весовым методом. Расчет доли экстрагируемой фракции проводили по изменению массы образца измельченного композита (с точностью до 0.0001 г) до и после экстракции золь-фракции ацетоном при температуре окружающей среды $23 \pm 2^{\circ}$ С в течение 24 ч. Степень отверждения (%) рассчитывали как разность между исходной массой образца и долей экстрагируемой фракции.

Испытание армированных пластиков на растяжение, сжатие и изгиб** проводили на разрывной машине ИР 5046-5 (ТОВ ВТП «АСМА-ПРИЛАД»). Для испытания на растяжение получали образцы из композиционного материала в виде «двойной лопатки» (размером 150.0 × 10.0 × 2.5 мм) при содержании волокна в армированных пластиках 55 ± 2.0 мас%. Скорость растяжения при испытании образцов композиционных материалов на растяжение в производственных условиях ООО НПФ «По Техин и К°» на разрывной машине УММ-5 (ТОВ ВТП «АСМА-ПРИЛАД») были получены образцы с содержанием волокна в армированных пластиках 60 ± 2.0 мас%, скорость растяжения составляла 2 ± 1.0 мм·мин⁻¹.

На сжатие испытывали образцы в форме брусков (размером $60.0 \times 20.0 \times 3.0$ мм). Скорость сжатия при испытании образцов композитов — 2 ± 1.0 мм·мин⁻¹.

Для испытания армированных пластиков на изгиб готовили образцы в форме брусков (размером 120.0 \times 20.0 \times 4.0 мм). Скорость нагружения при испытании образцов композитов — 2 ± 0.5 мм·мин⁻¹.

Определение ударной вязкости композитов*** проводили на маятниковом копре КМ-5 (ООО «Метротест»). Для этого получали образцы в форме брусков (размером $80.0 \times 10.0 \times 4.0$ мм). Скорость движения маятника при ударе — 2.9 ± 0.1 м·с⁻¹.

При испытании на твердость по Бринеллю**** образцы армированного пластика (гладкие плоские пластины 20.0 × 20.0 × 4.0 мм) располагали на опорной плите твердомера ТМ-2М (ООО «Завод испытательных приборов») так, чтобы направление вдавливания индентора в виде шарика было перпендикулярно поверхности образца с однонаправленными волокнами.

Обсуждение результатов

Влияние условий модификации на прочность и смачиваемость волокнистых материалов: химического состава аппретов, их концентрации в водном растворе и продолжительности обработки — оценивали по изменению механических характеристик исследуемых нитей (табл. 1) и кинетическим данным высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании нитей эпоксидным олигомером (рис. 1–3).

Наиболее активно влияние указанных условий модификации на механические свойства волокнистых материалов проявляется для базальтовых нитей, модифицированных 5%-ными растворами аппретов А-187 и А-174, что подтверждается увеличением их относительной разрывной нагрузки примерно в 2.5 раза по сравнению с немодифицированной нитью. Обработка полиакрилонитрильного технического жгутика и гидратцеллюлозной технической нити исследуемыми модификаторами также положительно влияет на прочность волокнистых материалов. В частности, у модифицированного 5%-ными растворами каждого из исследуемых аппретов полиакрилонитрильного технического жгутика относительная разрывная нагрузка в среднем увеличивается в 1.4 раза по сравнению с исходными волокнами. Наибольшее увеличение относительной разрывной

^{*} Бычкова Е. В., Кадыкова Ю. А., Левкина Н. Л. Смачивание в композиционных материалах. Саратов: СГТУ, 2012. С. 10–14.

^{**} ГОСТ 11262–80. Пластмассы. Метод испытания на растяжение. ГОСТ 4651–2014. Пластмассы. Метод испытания на сжатие. ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

^{***} ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

^{****} ГОСТ 4670–2015. Пластмассы. Определение твердости. Метод вдавливания шарика.

Таблица 1

Зависимость механических свойств волокнистых наполнителей от параметров модификации

								Волок	нистый	і напо.	пнитеј	ΙЬ							
		полиа техн	крило ическ	нитри ий жг	льный утик	[гидр техн	атцелли ническа	олозна ая ниті	ая ь		базальтовая ни			я ните	[НИТЬ		
Концентрация модификатора в ванне, %	отно ра на cl	осител зрывн агрузк Н•текс	ьная ая а,	отнс ра удл	осител зрывн инени	ьное ое е, %	отн р нагру	оситель азрывна зка, сН·	ьная ая текс ⁻¹	отнс ра удлі	осител зрывн инени	ьное ое е, %	отн р нагру	осителн азрывна зка, сН·	ьная ая текс ⁻¹	отнс ра удл	сител зрывн инени	ьное ое е, %	
								при вре	емени м	юдифи	ікации	1, C							
	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	30	60	90	
		43			16			29			16			107			9		
				3-A	мин	опр	опил	триэт	гокси	асил	ан (АГМ-	-9)						
2							32	31	33	18	18	18	145	152	159	8	10	7	
5	52	60	47	16	16	18	34	34	32	18	15	17	148	148	146	12	11	8	
10	45	50	43	19	18	10	33	36	35	20	19	17	125	139	146	8	9	9	
			3-I	ЛИЦ	идо	кси	проп	илтрі	имет	окси	сил	ан ((A-187))					
2	—	72			19		37	41	45	17	16	17	152	174	179	10	15	18	
5	—	68		—	23		49	54	56	17	19	18	178	245	254	11	11	15	
10	—					—	55	57	59	19	21	21	215	259	262	11	15	17	
			3-M	етак	рил	окс	ипро	пилт	риме	токс	сиси	лан	(A-17	4)					
2		59		—	21	—	31	33	37	19	21	21	158	167	176	7	10	13	
5	—	56			15		45	51	54	19	17	19	189	217	226	9	7	12	
10	—	—		—		—	53	55	56	21	23	23	197	224	230	11	13	15	
							Du	ron (OS 315	1									
2	55	54	55	22	20	21	33	30	34	15	20	16	181	184	188	11	9	10	
5	64	64	74	24	23	23	34	37	38	18	19	20	175	180	183	12	6	9	
10	47	59	59	18	23	29	35	35	37	20	17	19	183	164	151	11	10	14	

нагрузки гидратцеллюлозных технических нитей (в 1.8 раза) также достигается при 5%-ной концентрации модификаторов А-187 и А-174 и времени обработки 60 с. Повышение устойчивости к разрывным нагрузкам и растяжению модифицированных нитей, вероятно, связано с их способностью сорбировать силановые аппреты. В процессе сорбции образуется монослоевое поверхностное пленочное покрытие, способствующее снижению дефектности и повышению компактности волокнистого наполнителя, следствием этого и является рост его прочности в результате модификации.

На основании анализа тенденций изменения характеристик волокон был выбран следующий режим обработки волокнистых наполнителей: концентрация аппретов АГМ-9, А-187, А-174 и Duron OS 3151 в водной ванне — 5%; время модификации волокон — 60 с.

Косвенной характеристикой адгезионной совместимости в системе матрица/наполнитель является смачиваемость. В связи с этим проведена оценка смачиваемости модифицированных нитей раствором эпоксидного олигомера (рис. 1). Наибольшей смачивающей способностью обладает полиакрилонитрильный технический жгутик, модифицированный А-174.



Рис. 1. Кинетические кривые смачивания полиакрилонитрильного жгутика эпоксидным олигомером.

 полиакрилонитрильная нить, 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9),
 полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174),
 полиакрилонитрильная нить + Duron OS 3151. Зависимость высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании модифицированных гидратцеллюлозных технических (рис. 2) и базальтовых (рис. 3) нитей эпоксидным олигомером от времени подтверждает способность не только модификатора А-174, но и аппрета А-187 повышать поверхностную активность волокнистого материала.

С учетом данных по изменению прочности модифицированных нитей и их способности к смачиванию эпоксидным олигомером для дальнейших исследований использовали А-174 и А-187, в большей степени увеличивающие устойчивость к разрывным нагруз-



Рис. 2. Кинетические кривые смачивания гидратцеллюлозных нитей эпоксидным олигомером.

1 — гидратцеллюлозная нить, 2 — гидратцеллюлозная нить + 3-аминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9), 3 гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — гидратцеллюлозная нить + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 гидратцеллюлозиад шить + Durop OS 3151

гидратцеллюлозная нить + Duron OS 3151.



Рис. 3. Кинетические кривые смачивания базальтовых нитей эпоксидным олигомером.

1 — базальтовая нить, 2 — базальтовая нить + 3-амино-пропилтриэтоксисилан (АГМ-9), 3 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — базальтовая нить + Duron OS 3151.

кам и способствующие повышению высоты капиллярного поднятия границы жидкости при смачивании нитей эпоксидным олигомером.

На ИК-спектре модифицированного полиакрилонитрильного технического жгутика (рис. 4, кривые 2, 3) фиксируется снижение интенсивности пика в области 2240 см⁻¹, соответствующего колебани-



Рис. 4. ИК-спектры исходных и модифицированных нитей.

1 — полиакрилонитрильная нить, 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 3 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 4 — гидратцеллюлозная нить, 5 — гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 6 — гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 7 — базальтовая нить, 8 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 9 — базальтовая нить + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174). ям группы C≡N. На спектре модифицированных гидратцеллюлозных технических (рис. 4, кривые 5, 6) и базальтовых (кривые 8, 9) нитей аппретирующими растворами идентифицируется пик в области 2360 см⁻¹, характерный для валентных колебаний ОН-групп поверхностных анионов [O₃Si—OH]³⁻, и снижение интенсивности пиков в областях 3550-3400 и 1600 см $^{-1}$. Кроме того, в спектрах всех исследуемых нитей, модифицированных А-187 (рис. 4, кривые 2, 5, 8) и A-174 (кривые 3, 6, 9), в отличие от спектров исходных нитей (кривые 1, 4, 7) фиксируется пик в области 850 см⁻¹, соответствующий группе — SiOCH₃, которая присутствует в данных модификаторах. Повышение поверхностной активности модифицированных нитей объясняется изменением их химического состава в процессе аппретирования.

Для подтверждения фиксации аппретов на волокне проведена многократная промывка нитей горячей водой. Изменение массы исследуемых нитей, модифицированных А-187 и А-174, после термовлажностной обработки (рис. 5) составило для полиакрилонитрильного технического жгутика 0.4–0.7%, для гидратцеллюлозной технической нити — 2.5–1.2% и для базальтовой нити — 1.3–0.7% соответственно.

Данные ИК-спектроскопии, а также незначительное изменение массы образцов после термовлажност-



Рис. 5. Изменение массы модифицированных нитей после термовлажностной обработки.

1 — полиакрилонитрильная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 2 — полиакрилонитрильная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174),
 3 — гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 4 — гидратцеллюлозная нить + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), 5 — базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), 6 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-187), 6 — базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметокси нитриметокси нитриметокси нитримето

ной обработки позволяют предположить возможность физико-химического взаимодействия гидроксильных групп исследуемых нитей с функциональными группами аппрета. На примере 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (A-187):

I стадия — образование силанолов:
OCH₃
Y—(CH₂)₃—Si—OCH₃
$$\xrightarrow{+H_2O(CH_3COOH)}_{-CH_3OH}$$
 Y—(CH₂)₃—Si—OH, где Y: CH₂—CH—CH₂O;
OCH₃
A-187

II стадия — взаимодействие силанолов с гидроксильными группами технических нитей (TH):

$$\begin{array}{cccc} OH & HO & OH & HO \\ I & I & I \\ Y - (CH_2)_3 - Si - OH + HO & TH \\ OH & HO & HO \end{array} \xrightarrow{} Y - (CH_2)_3 - Si - O \\ OH & HO & OH \\ OH & HO & OH \\ \end{array} \xrightarrow{} Y - (CH_2)_3 - Si - O \\ OH & HO & OH \\ \end{array}$$

Увеличение прочности и смачиваемости полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей, модифицированных А-187 и А-174, позволяет рекомендовать их для армирования эпоксидной смолы при получении композитных материалов.

При введении немодифицированных полиакрилонитрильных и гидратцеллюлозных нитей в эпоксидную смолу сокращаются время гелеобразования (на 50%) и время отверждения (на 20–40%) связующего (табл. 2). Продолжительность гелеобразования эпоксидного связующего при введении базальтовых нитей снижается лишь на 33%, а время отверждения эпоксидного связующего изменяется незначительно. Армирование эпоксидной смолы модифицированными нитями способствует улучшению этих характеристик.

Следует отметить, что независимо от химической природы волокнистого наполнителя наблюдается снижение максимальной температуры отверждения композиции в процессе отверждения, и полученные

Параметры отверждения эпоксидных ком	юзитов в прис	сутствии исходн	ых и модифициров	анных волокон
Наполнитель	Время геле- образования, мин	Время отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Степень отверждения, %
	60	71	119	93
Полиакрилонитрильный технический жгутик	30	40	62	98
Полиакрилонитрильный технический жгу- тик + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (A-187)	15	26	102	98
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (A-174)	15	23	94	98
Гидратцеллюлозная техническая нить	28	56	71	95
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-гли- цидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	26	65	85	97
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-ме- такрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	27	65	83	96
Базальтовая нить	40	70	75	97
Базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтримет- оксисилан (А-187)	37	55	81	98
Базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтри- метоксисилан (А-174)	36	61	87	98

Таблица 2

Параметры отверждения эпоксидных композитов в присутствии исходных и модифицированных волокон

эпоксидные композиты, армированные исследуемыми волокнами, характеризуются высокой степенью отверждения. Кроме того, модификация нитей способствует формированию межфазных слоев в композиционном материале, повторяющих слоевую морфологию волокнистого наполнителя и обеспечивающих повышение монолитности композита (рис. 6, *в–е*).

Следствием повышения физико-химической совместимости нитей и эпоксидной смолы в исследуемых композициях является существенное увеличение прочности композитов на основе модифицированных нитей (табл. 3).

Следует отметить, что более эффективным аппретом является А-187, использование которого повышает твердость композита на основе полиакрилонитрильного технического жгутика на 20% и базальтовых нитей — на 93%. Значительно повышается изгибающее напряжение (на 55 и 61% соответственно), ударная вязкость (на 158 и на 73% соответственно) и разрушающее напряжение при растяжении (на 42 и 84% соответственно) полимерных композиционных материалов, армированных гидратцеллюлозными техническими и базальтовыми нитями. Кроме того, эпоксипласт, армированный полиакрилонитрильным техническим жгутиком, отличается повышенными значениями разрушающего напряжения при сжатии (на 18-45%).

Термогравиметрический анализ показал (табл. 4), что образцы композита на основе исходных волокон и волокон, модифицированных А-187 и А-174, характеризуются примерно одинаковыми температурными интервалами пиролиза, и в области температур от 400 до 800°С модификация волокон практически не изменяет термоустойчивость эпоксидного композиционного материала на основе модифицированных полиакрилонитрильных, гидратцеллюлозных и базальтовых нитей.

Результаты испытаний эпоксидных композитов на основе модифицированных A-187 и A-174 базальтовых нитей по определению разрушающего напряжения при растяжении в производственных условиях (табл. 5) свидетельствуют о том, что эпоксидные композиционные материалы на основе немодифицированных базальтовых нитей по данной характеристике соответствуют материалам на основе алюминиевого сплава. Модификация армирующих систем органосиланами приводит к дополнительному повышению разрушающего напряжения при растяжении эпоксидных композитов, армированных модифицированными базальтовыми нитями, что позволяет рекомендовать



10 мкм



10 мкм



a 10 мкм



10 мкм







10 мкм

Рис. 6. Данные сканирующей электронной микроскопии.

а — эпоксидная смола + гидратцеллюлозная нить, б — эпоксидная смола + базальтовая нить, в — эпоксидная смола + + гидратцеллюлозная нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), г — эпоксидная смола + базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187), д — эпоксидная смола + гидратцеллюлозная нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174), е — эпоксидная смола + базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (A-174).

Наполнитель	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение при сжатии, МПа	Изгибающее напряжение, МПа	Ударная вязкость, кДж∙м ⁻²	Твердость по Бринеллю, МПа
	20	55	70	10	50
Полиакрилонитрильный технический жгутик	80	65	105	80	118
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	58	80		_	141
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	80	80		—	121
Гидратцеллюлозная техническая нить	81		205	81	190
Гидратцеллюлозная техническая нить+3-глицидок- сипропилтриметоксисилан (А-187)	115		317	209	260
Гидратцеллюлозная техническая нить+3-метакрил- оксипропилтриметоксисилан (А-174)	105		274	218	243
Базальтовая нить	98		485	315	135
Базальтовая нить+3-глицидоксипропилтриметок- сисилан (А-187)	180		781	544	260
Базальтовая нить+3-метакрилоксипропилтриметок- сисилан (А-174)	176		642	402	205

Таблица 3 Деформационно-прочностные свойства эпоксидных композитов

Таблица 4

Данные термогравиметрического анализа эпоксипластов на основе исходных и модифицированных волокон

	Температурный	Остаток, %, при температуре, °С							
наполнитель	интервал пиролиза, °С	100	200	300	400	500	600	700	800
	200–220 235–390	100	93	79	51	37	18	9	7
Полиакрилонитрильный технический жгутик	242–307 440–519	100	99	95	70	57	45	27	11
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (А-187)	239–300 428–407	100	99	94	69	53	38	18	1
Полиакрилонитрильный технический жгутик + + 3-метакрилоксипропилтриметоксисилан (А-174)	262–308 421–436	100	100	96	75	57	42	17	0
Гидратцеллюлозная техническая нить	230–380 420–660	97	94	82	37	19	5	3	0
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-глицидок- сипропилтриметоксисилан (А-187)	230–380 420–630	97	95	83	43	26	8	4	1
Гидратцеллюлозная техническая нить + 3-метакрил- оксипропилтриметоксисилан (А-174)	240–380 420–620	97	96	89	49	32	25	15	4
Базальтовая нить	250–380 440–590	100	100	96	88	78	72	70	68
Базальтовая нить + 3-глицидоксипропилтриметок- сисилан (А-187)	240–320 460–590	100	100	97	90	79	73	71	69
Базальтовая нить + 3-метакрилоксипропилтриме- токсисилан (А-174)	270–320 450–580	100	100	97	92	86	79	76	74

Таблица 5 Механические свойства образцов

Образец	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
Эпоксипласт на основе базальтовой нити	320
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной 3-глицид- оксипропилтриметоксисиланом (А-187)	570
Эпоксипласт на основе базальтовой нити, модифицированной 3-мета- крилоксипропилтриметоксисиланом (А-174)	553
Алюминиевый сплав [22]	250-420

разработанный композиционный материал для изготовления изделий конструкционного назначения.

Выводы

В результате проведенных исследований показано увеличение прочности и смачиваемости полиакрилонитрильного технического жгутика, гидратцеллюлозных и базальтовых технических нитей путем их модификации кремнийорганическими аппретами. Эффективными модификаторами исследуемых нитей являются органосиланы марок А-187 и А-174, повышающие поверхностную активность нитей. Достигнутый модифицирующий эффект устойчив, что связано с физико-химическим взаимодействием гидроксильных групп исследуемых нитей с функциональными группами аппретов. Армирование эпоксидной смолы модифицированными нитями способствует ускорению процесса отверждения связующего и повышению прочности и монолитности получаемого композиционного материала.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Зубова Наталья Геннадьевна, к.т.н., доцент кафедры «Физика и естественно-научные дисциплины», Балаковский инженерно-технологический институт — филиал НИЯУ «МИФИ»,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2678-2568

Герасимова Виктория Михайловна, к.т.н., доцент кафедры «Физика и естественно-научные дисциплины», Балаковский инженерно-технологический институт — филиал НИЯУ «МИФИ»,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7619-6511

Левкина Наталья Леонидовна, к.т.н., доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю. А., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6836-9264

Устинова Татьяна Петровна, д.т.н., профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) СГТУ им. Гагарина Ю. А.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1333-7000

Список литературы

- [1] Перепелкин К. Е. Принципы и методы модифицирования волокон и волокнистых материалов. Обзор // Хим. волокна. 2005. № 2. С. 37–51 [Perepelkin K. E. Principles and methods of modification of fibres and fibre materials. A review // Fibre Chem. 2005. V. 37. P. 123–140. https://doi.org/10.1007/s10692-005-0069-6].
- Функциональные наполнители для пластмасс
 / Под ред. М. Ксантоса; пер. с англ. под ред.
 В. Н. Кулезнева. СПб: Науч. основы и технологии, 2010. С. 81–105 [Functional fillers for plastics / Ed. by M. Xanthos. Weinheim, 2007].
- [3] Иващенко Е. А. Проклеивающие и отделочные средства для базальтовых и стекловолокон // Теорет. основы хим. инженерии. 2009. Т. 43. С. 511–516 [*Ivashchenko E. A.* Sizing and finishing agents for basalt and glass fibers // Theor. Found. Chem. Eng. 2009. V. 43. P. 511–516.

https://doi.org/10.1134/S0040579509040277].

- [4] Park S.-J., Jin J.-S., Lee J.-R. Influence of silane coupling agents on the surface energetics of glass fibers and mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced composites // J. Adhes. Sci. Technol. 2000. V. 14. N 13. P. 1677–1689. https://doi.org/10.1163/156856100742483
- [5] Park S.-J. Effect of silane coupling agent on mechanical interfacial properties of glass fiber-reinforced unsaturated polyester composites // Polym. Phys. 2003. V. 41. N 1. P. 55–62. https://doi.org/10.1002/polb.10359

- [6] Luo W., Wang X., Huang R., Fang P. Interface enhancement of glass fiber/unsaturated polyester resin composites with nano-silica treated using silane coupling agent // Wuhan Univ. J. Nat. Sci. 2014. V. 19. P. 34–40. https://doi.org/10.1007/s11859-014-0975-7
- [7] Кадыкова Ю. А. Полимерный конструкционный композиционный материал, армированный базальтовым волокном // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 9. С. 1523–1527 [Kadykova Yu. A. A structural polymeric composite material reinforced with basalt fiber // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 9. P. 1434–1438. https://doi.org/10.1134/S1070427212090212].
- [8] Artemenko S. E., Kadykova Yu. A., Concharova T. P. Basalt plastics as roll sealing composites // J. Polym. Sci. D. 2008. V. 1. N 2. P. 122–127. https://doi.org/10.1134/S1995421208020111
- [9] Deak T., Czigany T. Chemical composition and mechanical properties of basalt and glass fibres: A comparison // Textile Res. J. 2009. V. 79. P. 645– 651. https://doi.org/10.1177/0040517508095597
- [10] Dhand V., Mittal G., Rhee K. Y., Park S.-J., Hui D. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // Composites Part B: Engineering. 2015. V. 73. P. 166–180.
 - https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.011
- [11] Fiore V., Scalici T., Di Bella G., Valenza V. A review on basalt fibre and its composites // Composites Part B: Engineering. 2015. V. 74. P. 74–79. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.034
- [12] Ahmad Z., Sirkova B. K. Tensile behavior of Basalt/ Glass single and multilayer-woven fabrics // J. Textile Inst. 2018. V 109. N 5. P. 686–694. https://doi.org/10.1080/00405000.2017.1365400
- [13] Ying Sh., Zhou X. Chemical and thermal resistance of basalt fiber in inclement environments // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. 2013. V. 28. P. 560–565. https://doi.org/10.1007/s11595-013-0731-4
- [14] Перепелкин К. Е. Пути развития химических волокон на основе целлюлозы: вискозные волокна и их перспективы. Часть 1. // Хим. волокна. 2008. № 1. С. 9–20 [Perepelkin K. E. Ways of developing chemical fibres based on cellulose: Viscose fibres and their prospects. Part 1 // Fibre Chem. 2008. V. 40. P. 10–23. https://doi.org/10.1007/s10692-008-9014-9].
- [15] Кардаш М. М., Терин Д. В. Применение вискозных нетканых материалов в качестве волокнистого каркаса мозаичных мембран из поликона // Мембраны и мембран. технологии. 2020. Т. 1. С. 73–80. https:// doi.org/10.1134/S2218117220010058 [Kardash M. M., Terin D. V. Application of viscose nonwoven fabrics as a fibrous frame of polykon mosaic membranes // Membr. Membr. Technol. 2020. V. 1. P. 63–69. https:// doi.org/10.1134/S2517751620010059].

- [16] Геллер Б. Е. Состояние и перспективы развития производства полиакрилонитрилового волокна. Обзор // Хим. волокна. 2002. № 3. С. 15–24 [Geller B. E. Status and prospects for development of polyacrylonitrile fibre production. A review // Fibre Chem. 2002. V. 34. P. 151–161. https://doi.org/10.1023/A:1020525628197].
- [17] Устинова Т.П., Артеменко С. Е., Морозова М. Ю. Структура и свойства полимеризационно-наполненного поликапроамида // Хим. волокна. 1998.
 № 4. С. 17–19 [Ustinova T. P., Artemenko S. E., Morozova M. Yu. Structure and properties of polymerization-filled polycaproamide // Fibre Chem. 1998. V. 30. P. 226–229. https://doi.org/10.1007/BF02407240].
- [18] Устинова Т. П., Морозова М. Ю., Левкина Н. Л., Сущенко Н. С. Исследование полимеризационного наполнения полиамида 6 на основе волокнисто-дисперсных систем // Хим. волокна. 2008. № 3. С. 80–82 [Ustinova T. P., Morozova M. Yu., Levkina N. L., Sushchenko N. S. Study of polymerization filling of polyamide 6 based on fibrous-disperse systems // Fibre Chem. 2008. V. 40. P. 278–280.

https://doi.org/10.1007/s10692-008-9048-z].

- [19] Сущенко Н. В., Лисина Е. В., Левкина Н. Л., Устинова Т. П. Влияние дисперсных и волокнистых наполнителей на свойства полимеризационно-наполненного полиамида 6 // Пласт. массы. 2008. № 1. С. 16–17 [Sushchenko N. V., Lisina E. V., Levkina N. L., Ustinova T. P. Effect of dispersed and fibre fillers on the properties of polymerisation-filled nylon-6 // Int. Polym. Sci. Technol. 2008. V. 36. N 5. P. 5–6. https://doi.org/10.1177/0307174X0903600502].
- [20] Перепелкин К. Е. Волокна из окисленного (циклизованного) полиакрилонитрила — оксипан. Обзор // Хим. волокна. 2003. № 6. С. 3-8 [Perepelkin K. E. Oxidized (cyclized) polyacrylonitrile fibres — oxypan. A Review // Fibre Chem. 2003. V. 35. P. 409-416. https://doi.org/10.1023/ B:FICH.0000020769.42823.31].
- [21] Плакунова Е. В., Пинкас М. В., Мызникова О. А., Панова Л. Г. Исследование влияния состава эпоксидной композиции на кинетику процесса отверждения // Пласт. массы. 2009. № 1. С. 9–11. https://doi.org/10.1177%2F0307174X0903601204
- [22] Каллистер У., Ретвич Д. Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры) / Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. СПб: Науч. основы и технологии, 2015. С. 550–551 [Callister W. D., Rethwisch D. G. Fundamentals of materials science and engineering. New York, 2007].

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МАГНЕЗИТА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© А. З. Бекешев¹, А. С. Мостовой², Ю. А. Кадыкова²

 ¹ Актюбинский региональный государственный университет им. К. Жубанова, 030000, Казахстан, г. Актобе, пр. Алии Молдагуловой, д. 34
 ² Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77 E-mail: Mostovoy19@rambler.ru

> Поступила в Редакцию 9 ноября 2020 г. После доработки 20 февраля 2021 г. Принята к публикации 9 марта 2021 г.

Доказана эффективность использования магнезита в качестве активного наполнителя эпоксидного полимера, обеспечивающего повышение прочности и изменение физико-химических свойств эпоксидных композитов. Выбрано оптимальное содержание магнезита как структурирующей добавки и как наполнителя в составе эпоксидной композиции (0.1 и 100 мас. ч.), при котором магнезит упрочняет эпоксидный композит. Установлено, что введение магнезита в эпоксидный композит приводит к повышению теплостойкости по Вика со 132 до 148–216°С, повышает термостойкость эпоксидного композита, что проявляется в смещении начальной температуры деструкции в область более высоких температур. Кроме того, при термической деструкции композита повышается выход карбонизованных структур (с 54 до 70–83 мас%), препятствующих выделению летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что приводит к снижению горючести эпоксидного композита.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер; модификация; пластификатор; наполнитель; магнезит; физико-химические и механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821050157

Комбинирование или физико-химическая модификация различных материалов, входящих в состав эпоксидных композиций, позволяет направленно регулировать важнейшие свойства эпоксидных композитов. Введение пластификаторов обеспечивает эластичность полимерных материалов и может изменять их температуру стеклования [1–4]. Введение наполнителей обеспечивает повышение прочности эпоксидных композитов, а также придание им специфических физико-химических свойств. Влияние введения наполнителя на свойства полимера определяется многими факторами: химической природой полимера и наполнителя, характером поверхности наполнителя, размером и формой его частиц, способностью к образованию собственных структур, изменением конформационного набора макромолекул и самой структуры полимера. Вводимые наполнители с различным количественным содержанием по-разному

влияют на структуру полимеров [5–8]. Исследование механизма протекания физико-химических процессов сшивания при введении в эпоксидное связующее различных пластификаторов и наполнителей является актуальной задачей современного материаловедения.

Несмотря на большое число работ, которые посвящены модификации эпоксидных композитов, в настоящее время по-прежнему остаются недостаточно изученными вопросы, связанные с влиянием различных наполнителей и пластификаторов на процессы структурообразования, структуру и эксплуатационные характеристики полимерных композиционных материалов.

Цель работы — изучение влияния модификатора полифункционального действия олиго(резорцинфенилфосфата) с концевыми фенильными группами Fylolflex и дисперсного минерального наполнителя магнезита на физико-химические и деформационно-прочностные свойства композитов на основе эпоксидной смолы.

Экспериментальная часть

Разрабатывали составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587–93 «Смолы эпоксидно-диановые неотвержденные. Технические условия», АО «ХИМЭКС Лимитед»). В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применялся отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594–85 «Полиэтиленполиамины технические. Технические условия», АО «ХИМЭКС Лимитед»), способный формировать трехмерную сетчатую структуру без нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов в работе использовали олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex (ОРФФ) (ICL Industrial Products America Inc.) со степенью чистоты 99%.

ОРФФ — олигомерный безгалогенный пластификатор, разработанный для использования в качестве антипирена для конструкционных полимеров, таких как модифицированный полифениленоксид и сополимеры поликарбоната. По сравнению с другими безгалогенными (фосфатными) антипиренами обладает низкой летучестью и стабильностью (начало термической деструкции при +300°С), что обеспечивает возможность его применения для модификации большинства технических пластиков. Преимущество ОРФФ перед другими бисфосфатами заключается в более низкой вязкости, что облегчает обращение с продуктом и улучшает его технологические свойства (более низкая температура смешивания) [4, 5].

Выбор ОРФФ обусловлен наличием в его составе ингибитора горения — фосфора (10.7%), который структурирует эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивает увеличение выхода карбонизованных структур, которые в свою очередь являются физическим барьером для взаимодиффузии горючих газов и окислителя в зону горения, что снижает горючесть эпоксидного композита [4, 5].

Большие потенциальные возможности улучшения характеристик композиционных материалов заложены в использовании как пластификаторов, так и недорогих и эффективных наполнителей [2, 5–8], в число которых входят дисперсные минеральные наполнители, в частности измельченный магнезит. Использовали магнезит Приорского месторождения (Новороссийский район Актюбинской области, Казахстан) с частицами размером ≤40 мкм. В пластифицированный ОРФФ эпоксидный состав магнезит вводился в качестве модифицирующей добавки (0.05–0.50 мас. ч.) и наполнителя (50–150 мас. ч.). Для повышения равномерности распределения и препятствия агрегации частиц магнезита применялась ультразвуковая обработка состава на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. Параметры ультразвукового воздействия: частота 22 ± 2 кГц, продолжительность 60 мин [5].

Отверждение эпоксидной композиции осуществляли при комнатной температуре в течение 24 ± 1 ч с последующей ступенчатой термообработкой при $90 \pm 5^{\circ}$ C — 2 ч, $120 \pm 5^{\circ}$ C — 2 ч [4, 5].

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав, состоящий из 100 мас. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 мас. ч. — ОРФФ и 15 мас. ч. отвердителя — полиэтиленполиамина [4].

В работе исследования выполнены с применением следующих методов: определение изгибающего напряжения и модуля упругости при изгибе — ISO 178:2010; определение прочности и модуля упругости при растяжении — ISO 527-2:2012, определение прочности при сжатии — ISO 604:2002, определение ударной вязкости — ISO 179-1:2010, определение теплостойкости по Вика — ISO 306:2004. Изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов изучали с применением метода термогравиметрического анализа с использованием дериватографа марки Q-1500D (MOM, Венгрия), условия эксперимента: навеска — 100 мг, среда — воздух, интервал нагрева — до 1000°С, скорость нагрева — 10 град·мин⁻¹, относительная ошибка не превышает 1%. Исследование морфологии поверхности образцов проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Определение теплопроводности и термического сопротивления проводили на приборе ИТП-МГ4 «100» (ISO 22007-2: 2015), рентгенофазовый анализ — на дифрактометре ARL X'TRA. Распределение частиц по размерам определяли методом лазерной дифракции на анализаторе Fritsch Analysette-22 Nanotech в диапазоне 0.01-1000 мкм, дисперсионной средой являлась вода. Определение температуры саморазогрева образца при отверждении эпоксидной композиции проводили по методике, описанной в [9].

Обсуждение результатов

Магнезит преимущественно состоит из карбоната магния и оксидов кальция и кремния, а также содержит небольшое количество оксидов железа(III), меди(II) и никеля(II) (табл 1). Фракционный состав магнезита представлен частицами от 0.1 до 100 мкм, средние размеры частиц 2–3 и 35–45 мкм (рис. 1), удельная поверхность частиц магнезита составляет 11.2 м²·г⁻¹.

Применение ультразвуковой обработки изменяет фракционный состав магнезита. Отмечено увеличение количества частиц с меньшими размерами в сравнении с немодифицированным магнезитом (рис. 2).

По данным РФА, тонкоизмельченный природный магнезит представлен одной основной фазовой структурой, характерной для магнезита (рис. 3). Кристаллы магнезита уплощенные, таблитчатые до чешуйчатых или пластинчатых (рис. 4).

Значение удельной поверхности частиц магнезита после ультразвукового диспергирования, определенное на анализаторе удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 2200 с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота, составляет 14.2 м²·г⁻¹.

Таблица 1 Химический состав магнезита

Компонент	Концентрация, %
MgCO ₃	66.45
CaO	15.12
SiO ₂	9.47
CuO	3.84
NiO	2.16
Fe ₂ O ₃	2.09
S	0.49
Р	0.38

Таким образом, результаты анализа структуры, фракционного, химического, фазового состава и удельной поверхности тонкоизмельченного магнезита показали, что магнезит может быть использован в качестве наполнителя для эпоксидных композитов,



Рис. 1. Фракционный состав магнезита.



Рис. 2. Фракционный состав магнезита после ультразвукового диспергирования.



Рис. 3. Данные рентгенофазового анализа магнезита.

который должен обеспечить повышение прочности и улучшение физико-химических свойств полимерных композитов.

Наиболее оптимальным содержанием магнезита в качестве модифицирующей добавки является 0.1 мас. ч., так как при этом достигаются максимальные физико-механические характеристики эпоксидных композитов: на 84% возрастает изгибающее напряжение и на 62% — модуль упругости при изгибе, в 2.3 раза возрастает прочность и на 39% модуль упругости при растяжении, в 2.5 раза возрастает ударная вязкость (табл. 2).

Для снижения себестоимости продукции эффективно введение магнезита как наполнителя эпок-



Рис. 4. Данные сканирующей электронной микроскопии магнезита.

Своиства эпоксидных композитов										
Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА	Изгибающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж∙м ⁻²					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ	80	2210	30	1896	6					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 0.05 магнезит	123	3505	64	2485	9					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 0.1 магнезит	147	3573	68	2637	15					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 0.5 магнезит	139	4456	62	2971	10					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 50 магнезит	94	7428	48	3540	7					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 100 магнезит	98	9469	37	4498	7					
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 150 магнезит	90	11825	30	5261	6					

Таблица 2 Свойства эпоксидных композитов

Примечание. ЭД-20 — эпоксидная диановая смола, ОРФФ — олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex, ПЭПА — полиэтиленполиамин.

сидного композита (100 мас. ч.), при этом на 22% возрастает изгибающее напряжение и в 4.3 раза повышается модуль упругости при изгибе, на 23% возрастает прочность и в 2.4 раза — модуль упругости при растяжении, при этом удается сохранить ударную вязкость на уровне ненаполенного пластифицированного композита (табл. 2).

Излом композита без наполнителя имеет довольно гладкую поверхность разрушения (рис. 5, *a*), что говорит о низкой способности эпоксидного полимера к трещиностойкости [10]. Введение в состав эпоксидной композиции магнезита сказывается на морфологии матрицы — появляются слоистые структуры, образованные частицами наполнителя. Под действием ультразвука удается равномерно распределить наполнитель в составе эпоксидной композиции и избежать его агрегации (рис. 5, δ).

При оценке влияния наполнителя на сетчатые полимеры необходимо учитывать, что процесс отверждения происходит в присутствии твердого наполнителя с развитой поверхностью, способного влиять на кинетические характеристики реакции полимеризации при отверждении, а также на процессы формирования фазовой структуры материала. Велика также роль адсорбционного взаимодействия компонентов олигомерного состава с твердой поверхностью наполнителя [5, 11–13].



Рис. 5. Данные сканирующей электронной микроскопии образцов эпоксидных композитов.

Состав (мас. ч.): *а* — 100 эпоксидная диановая смола ЭД-20 + 40 олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex + 15 полиэтиленполиамин; *б* — 100 эпоксидная диановая смола ЭД-20 + 40 олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex + 100 магнезит + 15 полиэтиленполиамин.

Анализ кинетики отверждения эпоксидных композиций показал, что введение магнезита оказывает инициирующее влияние на процессы структурообразования (рис. 6), что проявляется в сокращении продолжительности гелеобразования с 27 до 17-19 мин и продолжительности отверждения с 38 до 27 мин (для композиции с содержанием магнезита 0.1 мас. ч.). При этом продолжительность отверждения при содержании магнезита 100 мас. ч. незначительно увеличивается, что, по-видимому, связано с высокой вязкостью композиции и стерическими затруднениями процесса отверждения (табл. 3). Кроме того, введение в эпоксидную композицию магнезита обеспечивает повышение степени отверждения эпоксидного композита с 90.0 до 92.2-97.5%. Это позволяет предположить, что частицы магнезита являются дополнительными центрами сшивки.

Введение магнезита в эпоксидную композицию приводит к повышению теплостойкости по Вика эпоксидного композита со 132 до 148-216°С (табл. 4), обеспечивает повышение термостойкости композита, что проявляется в смещении начальной температуры основной стадии деструкции в область более высоких температур (с 230 до 245-255°С). Кроме того, при термической деструкции композита отмечено повышение выхода карбонизованных структур с 54 до 70-



Рис. 6. Кинетические кривые отвержения эпоксидных композиций.

1 — 100 эпоксидная диановая смола ЭД-20 + 40 олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex + 15 полиэтиленполиамин, 2 — 100 эпоксидная диановая смола ЭД-20 + 40 олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex + + 0.1 Магнезит + 15 полиэтиленполиамин, 3 — 100 эпоксидная диановая смола ЭД-20 + 40 олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex + 100 Магнезит + 15 полиэтиленполиамин.

83%, препятствующих выделению летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита — кислородный индекс повышается с 28 до 38 об% (табл. 4).

Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА	Продолжительность гелеобразования, мин	Продолжительность отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, °С	Степень отверждения, %
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ	27	38	88	90.0
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 0.1 магнезит	17	27	118	92.2
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 100 магнезит	19	38	68	97.5

Таблица 3 Значения показателей отверждения эпоксидных композиций

Примечание. ЭД-20 — эпоксидная диановая смола, ОРФФ — олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex, ПЭПА — полиэтиленполиамин.

Т	a	бл	И	Ц	a	4

Физико-химические свойства эпоксидных композитов

Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА	Температурный интервал основной стадии термолиза, °С	Выход карбонизованных структур при <i>T_к</i> , мас%	Теплостойкость по Вика, °С	Кислородный индекс, об%
100 ЭД-20	200-390	40 (390°C)	86	19
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ	230-370	54 (370°C)	132	28
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 0.1 магнезит	235-370	55 (370°C)	148	29
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 50 магнезит	245-360	70 (360°C)	174	32
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 100 магнезит	250-350	78 (350°C)	192	36
100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 150 магнезит	255-360	83 (360°C)	216	38

Примечание. ЭД-20 — эпоксидная диановая смола, ОРФФ — олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex, ПЭПА — полиэтиленполиамин; *T_k* — конечная температура основной стадии термолиза.

Состав композиции, мас. ч., отвержденной 15 мас. ч. ПЭПА Коэффициент теплопроводности, Вт·м⁻¹·K⁻¹ Термическое сопротивление, м²·K⁻¹·Вт⁻¹ 100 ЭД-20 + 40 ОРФФ 0.177 ± 0.0053 0.077 ± 0.0023 100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 100 магнезит 0.233 ± 0.0115 0.030 ± 0.0016 100 ЭД-20 + 40 ОРФФ + 150 магнезит 0.282 ± 0.0140 0.026 ± 0.0011

Примечание. ЭД-20 — эпоксидная диановая смола, ОРФФ — олиго(резорцинфенилфосфат) с концевыми фенильными группами Fylolflex, ПЭПА — полиэтиленполиамин.

Разработанные составы, наполненные магнезитом, не поддерживают горение на воздухе и относятся к классу трудновоспламеняемых материалов.

Теплопроводность полимерных композитов, применяемых в электротехническом и электронном оборудовании, является важной характеристикой. В большинстве случаев эпоксидные смолы обладают относительно малой теплопроводностью (~0.1 Вт·м⁻¹·K⁻¹). Следовательно, когда появляются местные нагревы, эпоксидные материалы работают как тепловая изоляция, что ведет к повышению рабочей температуры. Поэтому в зависимости от конструкций требуется применение компонентов с более высокой термостойкостью или использование специальных теплоотводов для рассеивания тепла [9, 14].

Введение магнезита в эпоксидную композицию обеспечивает возрастание коэффициента теплопроводности на 32–59%, при этом отмечено снижение термического сопротивления (табл. 5).

Выводы

Результаты анализа структуры, фракционного, химического, фазового состава и удельной поверхности тонкоизмельченного магнезита показали, что магнезит может быть использован в качестве усиливающего наполнителя для эпоксидных композитов.

Введение магнезита в эпоксидную композицию инициирует процессы структурообразования эпоксидного композита, что проявляется в сокращении продолжительности гелеобразования и отверждения (для композиции с содержанием магнезита 0.1 мас. ч.). При этом продолжительность отверждения при содержании магнезита 100 мас. ч. незначительно увеличивается, что, по-видимому, связано с высокой вязкостью композиции и стерическими затруднениями процесса отверждения. Кроме того, введение в эпоксидную композицию магнезита обеспечивает повышение степени отверждения эпоксидного композита. Это позволяет предположить, что частицы магнезита являются дополнительными центрами сшивки.

Введение магнезита в эпоксидный композит обеспечивает повышение теплостойкости и термостойкости композита. При термической деструкции эпоксидного композита, содержащего магнезит, повышается выход карбонизованных структур, препятствующих выделению летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита. Разработанные составы, наполненные магнезитом, не поддерживают горение на воздухе и относятся к классу трудновоспламеняемых материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ИРН АР08955736 и ИРН АР05133460).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Кадыкова и А. З. Бекешев исследовали свойства магнезита; А. С. Мостовой разработал составы эпоксидных композитов, модифицированных тонкоизмельченным магнезитом, и провел исследование их физико-химических и механических характеристик.

Информация об авторах

Бекешев Амирбек Зарлыкович, к.ф-м.н., ассоциированный профессор кафедры «Физика», «Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7038-4631

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные

Таблица 5

Влияние введения магнезита на теплопроводность и термическое сопротивление эпоксидных композиций

методы исследования функциональных материалов и систем», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2828-9988

Кадыкова Юлия Александровна, д.т.н., профессор кафедры «Электроэнергетика и электротехника», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5581-0970

Список литературы

- Buketov A. V., Sapronov A. A., Buketova N. N., Brailo M. V., Marushak P. O., Panin S. V., Amelin M. Yu. Impact toughness of nanocomposite materials filled with fullerene C60 particles // Comp. Mech. Comput. Appl. 2018. N 9. P. 141–161. https://doi.org/10.1615/ CompMechComputApplIntJ.v9.i2.30
- [2] Buketov A. V., Sapronov O. O., Brailo M. V., Maruschak P. O., Yakushchenko S. V., Panin S. V., Nigalatiy V. D. Dynamics of destruction of epoxy composites filled with ultra-dispersed diamond under impact conditions // Mech. Adv. Mater. Struc. 2020. V. 27. N 9. P. 725–733. https://doi.org/10.1080/15376494.2018.1495788
- [3] Садыгов Ш. Ф., Ищенко Н. Я., Агаева С. А. Модификация ЭД-20 глицидными эфирами некоторых бензойных кислот // Пласт. массы. 2008. № 3.
- С. 24–26.
 [4] Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадыкова Ю. А., Бекешев А. З. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // Перспектив. материалы. 2019. № 2. С. 36–43. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-2-36-43 [Mostovoy A. S., Nurtazina A. S., Kadykova Yu. A., Bekeshev A. Z. Highly efficient plasticizers-antipirenes for epoxy polymers // Inorg. Mater. Appl. Res. 2019. N 10. P. 1135–1139.

https://doi.org/10.1134/S2075113319050228].

- [5] Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Бурмистров И. Н., Кадыкова Ю. А. Исследование влияния тонкоизмельченного хромита на физико-химические и механические свойства модифицированных эпоксидных композитов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1549–1558. https://doi.org/10.1134/S004446181811004X [Mostovoy A. S., Nurtazina A. S., Burmistrov I. N., Kadykova Y. A. Effect of finely dispersed chromite on the physicochemical and mechanical properties of modified epoxy composites // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1758–1766. https://doi.org/10.1134/S1070427218110046].
- [6] Buketov A. V., Dolgov N. A., Sapronov A. A., Nigalatii V. D., Babich N. V. Mechanical characteristics of epoxy nanocomposite coatings with ultradisperse

diamond particles // Strength of Materials. 2017. V. 49. P. 464–471.

https://doi.org/10.1007/s11223-017-9888-y

- [7] Старокадомский Д. Л. Эпоксидные композиты с 10 и 50 мас% микронаножелеза: прочность, микроструктура, химическая и термическая стойкость // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 8. С. 1074–1082 [Starokadomskii D. L. Epoxy composites with 10 and 50 wt% micronanoiron: Strength, microstructure, and chemical and thermal resistance // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 8. P. 1337–1345. https://doi.org/10.1134/S1070427217080249].
- [8] Pati P. R., Satpathy M. P. Investigation on red brick dust filled epoxy composites using ant lion optimization approach // Polym. Compos. 2019. V. 40. N 10. P. 3877–3885. https://doi.org/10.1002/pc.25246
- [9] Ширшова Е. С., Татаринцева Е. А., Плакунова Е. В., Панова Л. Г. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Пласт. массы. 2006. № 12. С. 34–36.
- [10] Zhang Q., Bai G., Xiao W., Sui G., Yang X. Effect of amine functionalized MWCNT-epoxy interfacial interaction on MWCNT dispersion and mechanical properties of epoxy-amine composites // Polym. Compos. 2018. V. 39. P. E2552-E2561. https://doi.org/10.1002/pc.24832
- [11] Бурмистров И. Н., Мостовой А. С., Шатрова Н. В., Панова Л. Г., Кузнецов Д. В., Гороховский А. В., Ильиных И. А. Влияние модификации поверхности полититанатов калия на механические свойства полимерных композиционных материалов на их основе // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 5. С. 818–824 [Burmistrov I. N., Mostovoi A. S., Shatrova N. V., Panova L. G., Kuznetsov D. V., Gorokhovskii A. V., Ilinykh I. A. Influence of surface modification of potassium polytitanates on the mechanical properties of polymer composites thereof // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 5. P. 765–771. https://dxi.org/10.1124/S107042721205025X1

https://doi.org/10.1134/S107042721305025X].

- [12] Tikhani F., Moghari S., Jouyandeh M., Laoutid F., Vahabi H., Saeb M. R., Dubois P. Curing kinetics and thermal stability of epoxy composites containing newly obtained nano-scale aluminum hypophosphite (AIPO₂) // Polymers. 2020. V. 12. ID 644. https://doi.org/10.3390/polym12030644
- [13] Sul J.-H., Prusty B. G., Crosky A. Effect of the addition of multi-walled carbon nanotubes on the thermomechanical properties of epoxy resin // Polym. Compos. 2017. V. 38. P. 1873–1880. https://doi.org/10.1002/pc.23757
- [14] Chen J., Liu B., Yan L. Nanoscale thermal transport in epoxy matrix composite materials reinforced with carbon nanotubes and graphene nanoplatelets // J. Nanopart. Res. 2019. V. 21. N 11. ID 256. https://doi.org/10.1007/s11051-019-4707-y

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 5

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ Al₂O₃-SiC_w

© С. Н. Перевислов

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2 E-mail: perevislov@mail.ru

> Поступила в Редакцию 26 сенятбря 2020 г. После доработки 1 марта 2021 г. Принята к публикации 5 апреля 2021 г.

Методами жидкофазного спекания и горячего прессования получены плотные композиционные материалы Al_2O_3 -SiC_w с содержанием нитевидных кристаллов до 30 об%. При добавлении 10 об% SiC_w плотность жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов уменьшается до 97.3 и 98.0% от теоретической. Максимальные характеристики жидкофазно-спеченных материалов на основе Al_2O_3 наблюдаются при введении 20 об% SiC_w: $\sigma_{use} = 416 \pm 15$ МПа и $K_{1C} = 4.74 \pm 0.12$ МПа·м^{1/2}. Введение 30 об% SiC_w препятствует активному уплотнению материалов ($\rho_{omh} = 89.3\%$ от теоретической). Наивысшие характеристики горячепрессованных материалов зафиксированы при введении 30 об% SiC_w: $\sigma_{use} = 774 \pm 15$ МПа и $K_{1C} = 5.94 \pm 0.12$ МПа·м^{1/2}. При дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов в составе композиционных материалов Al_2O_3 -SiC_w их прочность уменьшается.

Ключевые слова: оксид алюминия; нитевидные кристаллы; жидкофазное спекание; горячее прессование; композиционные материалы; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821050169

Оксидные материалы являются наиболее распространенными среди керамических материалов. Материалы на основе Al₂O₃ с добавкой порошков SiC [1, 2], TiC [3, 4], (W, Ti)C [5] определяются высокими механическими характеристиками (в частности, прочностью и твердостью), которые можно достичь при получении материалов методом горячего прессования и искрового плазменного спекания. В качестве упрочняющего компонента для композиционного материала на основе Al₂O₃ используют нитевидные кристаллы карбида кремния (SiC_w) [6–8]. Уплотнить армированные материалы (с добавкой >30 об% SiC_w) методом жидкофазного спекания крайне трудно из-за сложности равномерного распределения нитевидных кристаллов в объеме матрицы Al₂O₃. Большое количество SiC_w тормозит перестройку частиц Al₂O₃ при уплотнении материала и замедляет усадку при спекании [9]. Композиты с высоким содержанием нитевидных кристаллов или волокон получают методами горячего прессования, горячего изостатического прессования и искрового плазменного спекания [10]. Для получения армированных жидкофазно-спеченных материалов необходимо выполнить ряд условий [11]:

 — нанесение спекающих добавок на поверхность SiC_w растворными методами (с использованием золь-гель технологии, химического осаждения из растворов солей и др.);

— уменьшение количества нитевидных кристаллов (≤20 об% SiC_w);

 дополнительное объемное компактирование материалов методом изостатического формования.

Цель работы — получение композиционных материалов Al₂O₃–SiC_w методами жидкофазного спекания и горячего прессования и изучение влияния на механические свойства армирования нитевидными кристаллами SiC_w.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали порошок α -Al₂O₃ (ос.ч., ООО «Плазмотерм») с частицами размером $d_{0.5} = 1.2$ мкм и нитевидные кристаллы SiC_w (Tateho chemical industries Co), характеризующиеся d = 1-2 мкм, L = 20-30 мкм. Нестандартные нитевидные кристаллы (большого или малого размера) отбраковывали методом седиментации. Прошедшие отбор SiC_w обрабатывали 20%-ным водным раствором HF для удаления поверхностного слоя SiO₂.

В качестве активирующей спекание добавки использовали смесь легкоплавких оксидов системы MnO-Al₂O₃ в количестве 10 об% состава 77.0 мол% MnO и 23.0 мол% Al₂O₃, имеющих температуру эвтектического плавления T = 1535°C. Порошки МпО $(d_{0.5} = 0.8 \text{ мкм})$ и Al₂O₃ $(d_{0.5} = 1.2 \text{ мкм})$ перемешивали в планетарной мельнице в течение 5 ч в среде этилового спирта (марки «Экстра»). Суспензию сушили при температуре 70°С и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 200 мкм. Из полученного порошка методом полусухого формования прессовали образцы d = 30 мм, h = 5 мм, которые затем синтезировали при температуре $T = 1200^{\circ}$ С в вакууме. Образцы оксидов системы MnO-Al₂O₃ дробили, затем измельчали в планетарной мельнице до размера $d_{0.5} = 0.65$ мкм. Порошок в количестве 10 об% использовали в качестве активирующей добавки для жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов на основе α-Al₂O₃. Порошки α-Al₂O₃ и активирующей добавки перемешивали в барабанном смесителе в течение 10 ч в среде этилового спирта. Затем в состав материала вводили нитевидные кристаллы SiC_w в количестве 10, 20 и 30 об% и перемешивали еще 10 ч. Половину смесевых порошков сушили до нулевой влажности и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 200 мкм, затем засыпали в графитовые пресс-формы. Образцы диаметром 30 мм уплотняли методом горячего прессования при температуре $T = 1400^{\circ}$ С в Ar в течение 15 мин при давлении 30 МПа. Для сравнительного анализа получены образцы методом горячего прессования, не содержащие армирующих SiC_w.

Из оставшегося количества смесевых порошков системы Al_2O_3 -SiC_w формовали образцы размером $6 \times 6 \times 45$ мм (в качестве пластифицирующей добавки использовали 1.5%-ный водный раствор полиэтиленгликоля ПЭГ-115), которые спекали в высокотемпературной компрессионной печи при температуре $T = 1600^{\circ}$ С, избыточном давлении Ar — 0.1 МПа в течение 1 ч. Также методом жидкофазного спекания получены композиционные материалы, не содержащие армирующих компонентов.

Плотность и пористость спеченных и горячепрессованных образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине Shimadzu AG-300 kNX (Shimadzu). Определение коэффициента интенсивности критических напряжений проводили методом индентирования пирамидой Виккерса на твердомере ПМТ-3М (AO «ЛОМО»). Исследования микроструктур и фрактограммы образцов проводили методом растровой электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 (Tescan).

Обсуждение результатов

Максимальное количество введенных нитевидных кристаллов в состав композиционного материала можно определить расчетным методом, используя модель ограниченного армирования, которая основана на утверждении, что уплотнение матрицы композиционного материала возможно до образования структуры из соприкасающихся нитевидных кристаллов.

Плотность армированного композиционного материала (ρ_{apM}) рассчитана исходя из модели [12] по уравнению

$$\rho_{\rm apm} = \rho_{\rm Al_2O_3} (1 - \varepsilon_{\rm Al_2O_3} [1 - (1/\alpha)(f/s)^{1/3}])^{-3}, \quad (1)$$

где $\rho_{Al_2O_3}$ — плотность неармированного композиционного материала на основе Al_2O_3 ; $\varepsilon_{Al_2O_3}$ — коэффициент деформации материала при усадке; f — объемная доля SiC_w в материале; s — предельная объемная доля SiC_w, при которой происходит соприкосновение нитевидных кристаллов в материале; α — коэффициент, зависящий от метода получения материалов.

Исходя из кривой зависимости коэффициента деформации материала при усадке ($\varepsilon_{Al_2O_3}$) от плотности корундового материала [12] (рис. 1) рассчитана кажущаяся плотность идеально армированного композиционного материала (максимальная плотность), полученного методом жидкофазного спекания и горячего прессования.

При идеальных условиях получения армированных нитевидными кристаллами материалов их плотность должна увеличиваться до определенного уровня, ограниченного предельным количеством SiC_w (30 об% SiC_w для жидкофазно-спеченных материалов, 40 об% SiC_w для горячепрессованных материалов). При дальнейшем увеличении количества SiC_w плотность композиционных материалов на основе Al_2O_3 начинает уменьшаться. Экспериментально полученные значения плотности не совпадают с расчетными (рис. 1). Введение в материал 10 об% SiC_w приводит к уменьшению плотности композиционного материала. Плотные армированные материалы можно



Рис. 1. Расчетные и экспериментальные плотности жидкофазно-спеченных (LPS) и горячепрессованных (HP) материалов на основе α-Al₂O₃ в зависимости от содержания SiC_w.

На вставке — зависимость коэффициента деформации ($\epsilon_{Al_2O_3}$) при усадке от плотности Al₂O₃.

получить при условии соблюдения некоторых технологических особенностей:

для наибольшего химического сродства SiC_w
 с матрицей на поверхность нитевидных кристаллов
 необходимо наносить переходные оксидные слои;

— длина нитевидных кристаллов не должна превышать более чем в 10 раз размер частиц порошка α -Al₂O₃;

 перед жидкофазным спеканием необходимо дополнительно проводить объемное формование образцов методом изостатического прессования [11, 13].

Линейная усадка для спеченного материала на основе α -Al₂O₃ без армирующих добавок достигает 19.5 \pm 0.1%. Исходя из показателей усадки, значений коэффициента деформации (рис. 1), вычисляем усадку армированных Al₂O₃–SiC_w материалов в соответствии с уравнением

$$Y_{\rm apm} = Y_{\rm Al_2O_3} (1 - \varepsilon_{\rm Al_2O_3} [1 - (1/\alpha)(f/s)^{1/3}])^{-3}, \quad (2)$$

где $V_{Al_2O_3}$ — усадка неармированного композиционного материала на основе α -Al₂O₃.

Расчетные значения усадки материалов превышают значения, полученные экспериментальным путем (рис. 2). Однако нужно отметить, что уплотнение керамики, содержащей нитевидные кристаллы, сильно тормозится, поскольку нитевидные кристаллы SiC_w из-за большого размера (намного превышающего размер частиц Al₂O₃) затрудняют консолидацию материалов [14].

Для сравнения приведены значения плотностей армированных материалов Al₂O₃–SiC_w, полученных

литьем под давлением с последующим спеканием, дополнительно многократно насыщенных Al_2O_3 золь-гель методом с последующим спеканием, и предварительно спеченных материалов с последующим горячим изостатическим прессованием [12, 15]. Керамика, полученная литьем под давлением, спекается хуже. Пористость таких материалов достигает 31.6 ± 0.1 и $11.5 \pm 0.1\%$. Стабильность плотности армированной керамики Al_2O_3 –SiC_w сохраняется до критического содержания SiC_w (рис. 3). Плотность материала, полученного литьем под давлением, содержащего 20 и 30 об% SiC_w, составляет 2.703 \pm 0.005 (69.0% от теоретической)



Рис. 2. Расчетные и экспериментальные значения усадки жидкофазно-спеченных материалов на основе Al₂O₃ в зависимости от содержания SiC_w.

и 2.668 ± 0.005 г·см⁻³ (69.5% от теоретической). Армированные материалы, полученные литьем с дополнительным насыщением Al₂O₃ методом золь-гель технологии, спекаются до плотности 3.490 ± 0.005 (89.1% от теоретической) и 3.432 ± 0.005 г·см⁻³ (89.4% от теоретической). При дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов, вероятнее всего, материалы будут спекаться до менее плотного состояния.

Материалы, полученные методами жидкофазного спекания и горячего прессования, характеризуются плотностью 4.012 ± 0.010 (98.5% от теоретической) и 4.041 ± 0.010 г·см⁻³ (99.2% от теоретической). Механизм спекания (горячего прессования) оксидной керамики с активирующими добавками является схожим с жидкофазным спеканием бескислородных соединений [9], где определяющим является эффект скольжения частиц, массоперенос через жидкую фазу с последующей рекристаллизацией крупных зерен. Внешнее давление при горячем прессовании способствует облегчению перестройки частиц и общему уплотнению материала. Введение нитевидных кристаллов в состав композиционного материала на основе α-Al₂O₃ затрудняет перестройку частиц при уплотнении и уменьшает рекристаллизационный рост зерен, поэтому при добавлении даже 10 об% SiC_w материалы спекаются до менее плотного состояния. Тенденция к уменьшению плотности прослеживается при дальнейшем увеличении количества нитевидных кристаллов (рис. 3). При введении в состав жидкофазно-спеченных и горячепрессованных материалов 30 об% SiC_w плотность уменьшается до 3.428 ± 0.011 (89.3% от теоретической) и 3.636 ± 0.008 г·см⁻³ (94.7% от теоретической). Более существенное уменьшение плотности горячепрессованной керамики можно наблюдать, вероятнее всего, у материалов, содержащих ≥40 об% SiC_w. Такое количество нитевидных кристаллов приводит к ухудшению спекаемости материалов и уменьшению прочности композита.

Объемно-уплотненные материалы (горячее изостатическое прессование, температура 1600°С, Ar, длительность высокотемпературной выдержки 30 мин, давление 150 МПа) максимально уплотняются даже при введении 30 об% SiC_w — $3.793 \pm 0.005 \ r\cdot cm^{-3}$ (98.8% от теоретической), что характеризует метод горячего изостатического прессования как наиболее приемлемый для получения плотных материалов (рис. 3) с повышенным уровнем механических характеристик.

Рассматривая структуру горячепрессованного материала $Al_2O_3 + 20$ об% SiC_w ($\rho_{\text{отн}} = 96.8\%$ от тео-



Рис. 3. Зависимости плотности материалов на основе α-Al₂O₃ от содержания SiC_w.

Материалы: 1 — Al₂O₃–SiC_w, полученные литьем под давлением с последующим спеканием; 2 — дополнительно многократно насыщенные Al₂O₃ золь-гель методом с последующим спеканием; 3 — жидкофазно-спеченные; 4 — горячепрессованные; 5 — спеченные, дополнительно консолидированные горячим изостатическим прессованием.

ретической), можно отметить, что нитевидные кристаллы карбида кремния равномерно распределены в структуре Al_2O_3 (рис. 4), что позволяет достигать высоких механических характеристик композиционного материала (см. таблицу).

Прочность материалов на основе корунда без добавок SiC_w высокая. При введении в материалы нитевидных кристаллов увеличивается пористость, это снижает их прочность при изгибе (см. таблицу).

Введение 10–20 об% SiC_w в жидкофазно-спеченный Al₂O₃ является оптимальным, материалы характеризуются наибольшей прочностью. При дальнейшем армировании композиционных материалов (30 об% SiC_w) прочность при изгибе уменьшается до $\sigma_{\rm изг} = 371$ МПа (см. таблицу). Плотность горячепрессованных материалов больше плотности жидкофазно-спеченных, поэтому даже при значительном количестве введенных нитевидных кристаллов (30 об% SiC_w) достигается высокая прочность $\sigma_{\rm изг} = 774$ МПа (см. таблицу). При дальнейшем увеличении количества SiC_w, вероятнее всего, прочность материала будет уменьшаться.

Спеченные армированные материалы характеризуются повышенной трещиностойкостью, однако благодаря армированию материал становится более трещиностойким. Введение большого количества нитевидных кристаллов (более 30 об%) еще больше повышает пористость материала до критического значения, трещиностойкость таких материалов снижается (см. таблицу) [16, 17].

а б 30 мкм

Рис. 4. Микроструктура жидкофазно-спеченного (*a*) и горячепрессованного (б) материала $Al_2O_3 + 20$ об% SiC_w.

Несмотря на снижение прочности жидкофазно-спеченого Al₂O₃–SiC_w материала, его трещиностойкость увеличивается [17].

Для спеченных материалов при добавлении в состав керамики нитевидных кристаллов или волокон уплотнение замедляется, из-за чего увеличивается пористость. Введенные в состав материала нитевидные кристаллы выполняют армирующую функцию и увеличивают их трещиностойкость.

Разрушение материалов носит в основном интеркристаллитный характер (рис. 5), трещина распространяется по межзеренной связке. Поскольку твердость монокристаллических зерен Al_2O_3 и нитевидных кристаллов SiC_w больше твердости межзерной фазы (оксиды в системе MnO– Al_2O_3), трещина двигается по наиболее энергетически выгодному пути, огибая частицы корунда и нитевидные кристаллы. Редко проявляется транскристаллитное разрушение



Рис. 5. Фрактограмма жидкофазно-спеченного материала $Al_2O_3 + 20$ об% SiC_w .

Метод получения	Количество вводимого в материал SiC _w , об%	Прочность при изгибе $\sigma_{_{\rm H3T}} \pm 15, M\Pi a$	Коэффициент интенсивности критических напряжений $K_{1\rm C}\pm 0.12,{\rm M}\Pi{\rm a}\cdot{\rm m}^{1/2}$
Жидкофазное спекание	0	430	4.11
	10	435	4.36
	20	416	4.74
	30	371	4.62
Горячее прессование	0	583	4.82
	10	621	5.27
	20	678	5.49
	30	774	5.94

Механические свойства композиционных материалов Al₂O₃-SiC_w

волокна, расположенного строго перпендикулярно движению частицы.

Выводы

В работе получены армированные композиционные материалы Al₂O₃-SiC_w методом жидкофазного спекания и горячего прессования. Проведена сравнительная характеристика свойств со свойствами армированных нитевидными кристаллами SiC_w материалов, полученных литьем под давлением с последующим спеканием, литьем под давлением с дополнительным насыщением Al₂O₃ золь-гель методом и спеканием, спеканием с последующим горячим изостатическим прессованием. Высокие механические характеристики достигнуты на композиционных материалах $Al_2O_3 + 30$ об% SiC_w, полученных методом горячего прессования: $\rho_{\text{отн}} = 94.7 \pm 0.1\%$, $\sigma_{\text{M3F}} = 774 \pm 15 \text{ M}\Pi a, K_{1\text{C}} = 5.94 \pm 0.12 \text{ M}\Pi a \cdot \text{m}^{1/2}.$ Материалы характеризуются равномерным распределением нитевилных кристаллов в структуре керамики на основе α -Al₂O₃.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н., с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7184-3182.

Список литературы

- Ando K., Kim B. S., Chu M. C., Saito S., Takahashi K. Crack-healing and mechanical behaviour of Al₂O₃/SiC composites at elevated temperature // Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct. 2004. V. 27. N 7. P. 533–541. https://doi.org/10.1111/j.1460-2695.2004.00785.x
- [2] Liu S. P., Ando K., Kim B. S., Takahashi K. In situ crackhealing behavior of Al₂O₃/SiC composite ceramics under static fatigue strength // Int. Commun. Heat Mass Transfer. 2009. V. 36. N 6. P. 563–568. https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2009.03.005
- [3] Schuldies J. J., Nageswaran R. Ceramic matrix composites for ballistic protection of vehicles and personnel // Blast Prot. Civ. Infrastructures Vehicles Using Compos. 2010. P. 235–243. https://doi.org/10.1533/9781845698034.2.235
- [4] Pozhidaev S. S., Seleznev A. E., Pinargote N. W. S., Peretyagin P. Y. Spark plasma sintering of electro

conductive nanocomposite Al_2O_3 -SiC_w-TiC // Mech. Ind. 2015. V. 16. N 7. P. 710–715. https://doi.org/10.1051/meca/2015084

- [5] Fu Y. Q., Gu Y. W., Du H. SiC whisker toughened Al₂O₃-(Ti,W)C ceramic matrix composites // Scripta Mater. 2001. V. 44. N 1. P. 111–116.
- [6] Ye F., Lei T. C., Zhou Y. Interface structure and mechanical properties of Al₂O₃-20 vol% SiC_w ceramic matrix composite // Mater. Sci. Eng. A. 2000. V. 281. N 1-2. P. 305-309. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00714-5
- [7] Takahashi K., Yokouchi M., Lee S. K., Ando K. Crackhealing behavior of Al₂O₃ toughened by SiC whiskers // J. Am. Ceram. Soc. 2003. V. 86. N 12. P. 2143–2147. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03622.x
- [8] Lee S.K., Takahashi K., Yokouchi M., Suenaga H., Ando K. High-temperature fatigue strength of crackhealed Al₂O₃ toughened by SiC whiskers // J. Am. Ceram. Soc. 2004. V. 87. N 7. P. 1259–1264. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb07720.x
- [9] Perevislov S. N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass Ceram. 2013. V. 70. N 7–8. P. 265– 268. https://doi.org/10.1007/s10717-013-9557-y.
- [10] Frolova M. G., Kargin Y. F., Lysenkov A. S., Perevislov S. N., Kim K. A., Leonov A. V., Istomina E. I., Istomin P. V., Tomkovich M. V. Silicon carbide ceramics reinforced SiC fibers // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. — IOP Publ. 2019. V. 525. N 1. P. 012085. https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012085
- [11] Sacks M. D., Lee H. W., Rojas O. E. Pressureless sintering of SiC whisker-reinforced composites // 12th Annual Conf. Compos. Adv. Ceram. Mater. Part 1 of 2. John Wiley Sons, 2009. V. 104. P. 741–754.
- [12] *Kim Y. W., Lee J. G.* Pressureless sintering of Al₂O₃– SiC whisker composites // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. N 5. P. 1316–1320. https://doi.org/10.1007/BF00544471.
- [13] Bertram B., Gerhardt R. A. Properties and applications of ceramic composites containing silicon carbide whiskers // Properties and Applications of Silicon Carbide / Ed. by R. Gerhardt. 2011. P. 197–230.
- [14] Перевислов С. Н., Пантелеев И. Б., Шевчик А. П., Томкович М. В. Микроструктура и механические свойства LPSSiC материалов с высокодисперсной спекающей добавкой // Новые огнеупоры. 2017. № 10. С. 42–47 [Perevislov S. N., Panteleev I. B., Shevchik A. P., Tomkovich M. V. Microstructure and mechanical properties of SiC-materials sintered in the liquid phase with the addition of a finely dispersed agent // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 58. N 5. P. 577– 582. https://doi.org/10.1007/s11148-018-0148-x].
- [15] Sacks M. D., Lee H. W., Rojas O. E. Suspension processing of Al₂O₃/SiC whisker composites // J. Am. Ceram. Soc. 1988. V. 71. N 5. P. 370–379. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1988.tb05056.x

- [16] Перевислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеупоры. 2019. № 3. С. 49–54 [Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. N 2. P. 168–173. https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0].
- [17] Kim S. H., Kim Y. W., Mitomo M. Microstructure and fracture toughness of liquid-phase-sintered β-SiC containing β-SiC whiskers as seeds // J. Mater. Sci. 2003. V. 38. N 6. P. 1117–1121. https://doi.org/10.1023/A:1022812427677