

СОДЕРЖАНИЕ

Том 496, 2021

ХИМИЯ

Многолучевые звездообразные полимеры, фундаментальные аспекты. Обзор

П. А. Тихонов, Н. Г. Василенко, А. М. Музафаров 3

Новые никель-кобальт-марганцевые шпинели

В. Д. Журавлев, Л. В. Ермакова, Е. А. Шерстобитова, В. Г. Бамбуров 21

Новые химические технологии на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга

В. Я. Шевченко, М. В. Ковальчук, А. С. Орыщенко, С. Н. Перевислов 25

Омнифобные покрытия из амфифильных диблок-сополимеров
2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата

*К. Е. Чекуров, А. И. Барабанова, И. В. Благодатских, Н. М. Кабаева,
И. Г. Бараковская, А. Г. Буяновская, А. Р. Хохлов* 30

Химия экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ из нитратных растворов
смесью ТОМАН–ТБФ в толуоле

С. И. Степанов, Нгуен Тхи Иен Хоа, А. М. Чекмарев, А. Ю. Цивадзе 37

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Ультратугоплавокый композит Hf_4ZrC_5 , полученный электротепловым взрывом под давлением

В. А. Щербаков, А. Н. Грядунов, М. И. Алымов 44

Программное обеспечение эффективных химических технологий переработки
отходов апатит-нефелиновых руд

В. П. Мешалкин, М. И. Дли, А. Ю. Пучков, В. И. Бобков, А. С. Казак 48

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Новые нерегулярные тройные сополимеры на основе бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-
[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]-дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]-феназина с варьируемым спектром поглощения
в качестве перспективных материалов для органических солнечных фотоэлементов

*М. Л. Кештов, С. А. Куклин, А. Р. Хохлов, Д. Ю. Годовский,
И. О. Константинов, И. Е. Остапов, Чж. Се, Г. Д. Шарма* 55

Оксиды полуметаллов IV группы для перовскитных солнечных элементов

*М. Ф. Вильданова, А. Б. Никольская, С. С. Козлов, О. И. Шевалеевский,
О. В. Альмяшева, В. В. Гусаров* 63

Простой подход к созданию высокоэффективных органических электролитических
транзисторов путем микросегрегации фаз в смесях 2,7-диоктил-[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена
и полистирола

П. А. Шапошник, Д. А. Анисимов, А. А. Труль, Е. В. Агина, С. А. Пономаренко 71

Исследование устойчивости к кальцинозу яремных вен быка с покрытиями,
нанесенными из растворов в угольной кислоте

И. С. Чащин, А. А. Петленко, И. Л. Зайцев, Н. П. Бакулева 77

CONTENTS

Tom 496, 2021

CHEMISTRY

- Multarm Star Polymers. Fundamental Aspects. A Review
P. A. Tikhonov, N. G. Vasilenko, and A. M. Muzafarov 3
- New Nickel-Cobalt-Manganese Spinels
V. D. Zhuravlev, L. V. Ermakova, E. A. Sherstobitova, and V. G. Bamburov 21
- New Chemical Technologies Based on Reactive-Diffusion Turing Processes
V. Ya. Shevchenko, M. V. Kovalchuk, A. S. Oryshchenko, and S. N. Perevislov 25
- Omniphobic Coatings Based on Amphiphilic Diblock Copolymers of 2-(Perfluorohexyl)ethyl Methacrylate and 2-Hydroxyethyl Methacrylate
K. E. Chekurov, A. I. Barabanova, I. V. Blagodatskikh, N. M. Kabaeva, I. G. Barakovskaya, A. G. Buyanovskaya, and A. R. Khokhlov 30
- Chemistry of Solvent Extraction of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ and $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ from Nitrate Solutions by Toman–TBP Mixtures in Toluene
S. I. Stepanov, Nguyen Thi Yen Hoa, A. M. Chekmarev, and A. Y. Tsivadze 37
-

CHEMICAL TECHNOLOGY

- Ultra-High Temperature Hf_4ZrC_5 Composite Obtained by Electro-Thermal Explosion under Pressure
V. A. Shcherbakov, A. N. Gryadunov, and M. I. Alymov 44
- Software for Effective Chemical Technologies for Processing Apatite–Nepheline Ore Waste
V. P. Meshalkin, M. I. Dli, A. Yu. Puchkov, V. I. Bobkov, and A. S. Kazak 48
-

PHYSICAL CHEMISTRY

- New Random Triple Copolymers Based on Bis(4,5-didodecyl-thiophene-2-yl)-[1,2,5]thiadiazolo-[3,4-*i*]dithieno[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazine with Configurable Wide Absorption as a Promising Active Layer for Organic Solar Cells
M. L. Keshtov, S. A. Kuklin, A. R. Khokhlov, D. Yu. Godovsky, I. O. Konstantinov, I. E. Ostapov, Zh. Xie, and G. D. Sharma 55
- Application of Group IV Oxides for Perovskite Solar Cells
M. F. Vildanova, A. B. Nikolskaia, S. S. Kozlov, O. I. Shevaleevskiy, O. V. Almjasheva, and V. V. Gusarov 63
- A Simple Approach for Creation of Highly Efficient Electrolyte-Gated Organic Transistors by Phase Microsegregation of 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene and Polystyrene Mixtures
P. A. Shaposhnik, D. A. Anisimov, A. A. Trul, E. V. Agina, and S. A. Ponomarenko 77
- A Study of Resistance to Calcinoses of Bovine Jugular Veins with Coatings Deposited from Solutions in Carbonic Acid
I. S. Chashchin, A. A. Petlenko, I. L. Zaitsev, and N. P. Bakuleva 77
-

УДК 541.64:539.2

МНОГОЛУЧЕВЫЕ ЗВЕЗДООБРАЗНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ. ОБЗОР

© 2021 г. П. А. Тихонов¹, Н. Г. Василенко¹, академик РАН А. М. Музафаров^{1,2,*}

Поступило 05.11.2020 г.

После доработки 06.12.2020 г.

Принято к публикации 29.12.2020 г.

Обзор посвящен анализу имеющихся на настоящее время данных в области молекулярной организации многолучевых звезд — макромолекул-частиц, для которых характерен дуализм макромолекулярных и коллоидных свойств. До настоящего времени вопрос о преобладании полимерного или коллоидного поведения для подобных объектов остается открытым. Отличительные свойства многолучевых звезд — очень низкая характеристическая вязкость и образование мономолекулярных мицелл — определяются особенностями их молекулярной организации. Появление дендримеров в качестве исходных разветвляющихся центров позволило создать представительный ряд объектов, наличие которых позволило исследовать зависимость свойств от параметров структуры для этой группы объектов на новом качественном уровне. Полученные результаты имеют важное значение для изучения факторов, определяющих “аномальное” поведение макромолекул-частиц, таких как дендримеры, наногели, плотные молекулярные щетки, и дают важную экспериментальную основу для теоретического осмысления особенностей поведения данных объектов в зависимости от их строения.

Ключевые слова: многолучевые звездообразные полимеры, дендримеры, сверхразветвленные полимеры, полимерные наногели, молекулярные щетки, полидиметилсилоксаны, анионная полимеризация, полифункциональные инициаторы, течение полимеров

DOI: 10.31857/S268695352101012X

1. ВВЕДЕНИЕ

Одной из современных тенденций полимерной химии является повышенное внимание к исследованию макромолекул сложной архитектуры, выделенных в отдельную группу “макромолекул-частиц”, характеризующихся высокой плотностью мономерных звеньев на единицу объема, что приближает их по свойствам к частицам, и которые включают в себя дендримеры, сверхразветвленные полимеры, молекулярные щетки, многолучевые звезды, нано- и микрогели [1, 2]. Представителями этой категории полимеров являются сверхразветвленные полимеры [3–5], дендримеры [6–8], плотные молекулярные щетки [9–14], наногели [2, 15–18], а также многолучевые звезды [19–21]. Особый интерес к этой группе макромолекул определяется комплексом их необычных

свойств, например таких, как беспрецедентный рост вязкости на 6–7 порядков у расплавов дендримеров высоких генераций [22], которые говорят о том, что мы имеем некую новую форму организации полимерной материи. Общей особенностью этих систем является дуализм их природы, как следует из названия макромолекула-частица, и изучение каждого вида таких объектов прежде всего подразумевает исследование их свойств с точки зрения соотношения их поведения как макромолекулы и как частицы. Для каждого представителя этой группы есть критерии, которые позволяют отнести их к тому или иному типу. В области исследования дендримеров, благодаря последовательному комплексному изучению представительных рядов, мы близки к пониманию поведения этих систем в различных условиях [8, 23–25], то же можно сказать о молекулярных щетках [26–30] и наногелях [31–33]. При исследовании этих макромолекул была осуществлена и гораздо более глубокая теоретическая проработка уникальной феноменологии их свойств. Касательно многолучевых звезд до понимания специфики их поведения в рамках дуализма свойств еще далеко. Несмотря на то что теоретические модели, описывающие особенно-

¹ Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393, Москва, Россия

² Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова Российской академии наук, 119334 Москва, Россия

*E-mail: aziz@ispm.ru

сти их молекулярной организации, появились довольно давно, до настоящего времени вопрос о преобладании полимерных или коллоидных свойств в этих объектах остается открытым. Отсутствие рядов хорошо организованных и адекватно охарактеризованных многолучевых звездообразных полимеров долгое время сдерживало прогресс в этой области. С появлением дендримеров в качестве исходных разветвляющих центров, новых вариантов формирования многолучевых структур со строго заданным числом лучей, проблема нахождения взаимосвязи “структура-свойства” для этой группы объектов вышла на новый качественный уровень. Анализ имеющихся данных с учетом последних достижений по данному вопросу и является основной целью этого обзора.

Прежде чем перейти к обсуждению накопленного материала, надо сделать еще одну оговорку. Ситуация в известной степени аналогична той, которая имеет место для сверхразветвленных полимеров. Дело в том, что сверхразветвленные (*hyperbranched*) полимеры по определению Флори (Flory), образованные на основе структур AB_n [34], относятся к строго организованным структурам с полностью ациклической молекулярной структурой основной цепи, с единственным циклическим фрагментом, который может быть образован без отклонения от основного закона формирования структуры [35], были перемешаны с многочисленными системами (A_2B_4), которые на самом деле критерию Флори не соответствуют и к регулярным (*well-defined*) структурам отнесены быть не могут из-за неопределенного количества циклических фрагментов. Для таких систем был предусмотрен менее строгий термин — высоко-разветвленные (*highly branched*), но по факту в огромном количестве работ эти термины не ранжированы в силу снижения общего уровня экспертизы. Очень похожая история происходит и с многолучевыми звездами. Дело в том, что термин “многолучевые звезды” появился существенно раньше, чем успешные методы их синтеза. Сравнительно недавнее последовательное обобщение методов синтеза многолучевых объектов слишком поверхностно в части соотношения зависимости “структура—свойства”, что не позволяет выделить наиболее значимые подходы к выбору моделей для полноценного решения этой классической задачи для данной группы объектов [36]. Поэтому основное литературное пространство, посвященное этим макромолекулам, заполнено объектами с огромным числом лучей, которые в силу полидисперсности используемых разветвляющих центров по функциональности не могут быть отнесены к строго организованным структурам, которыми являются многолучевые звезды, полученные на разветвляющих центрах со строго определенным числом лучей. Но имен-

но объекты последнего типа следует иметь в виду при исследовании взаимосвязи структуры и свойств для этого типа объектов.

Несмотря на то что звездообразные структуры, имеющие некоторое количество линейных лучей, закрепленных одним концом на разветвляющем центре, как точечном, так и объемном, известны очень давно [37], в настоящее время синтезированы, исследованы и используются в основном малолучевые макромолекулы с f , равным 3–4. Их главными достоинствами являются более легкая перерабатываемость и низкая относительно линейных аналогов той же молекулярной массы вязкость, что делает их важным компонентом ряда полимерных композиций. Особенное поведение звездообразных систем объясняется увеличением времени релаксации закрепленных одним концом олигомерных лучей по сравнению с аналогичными линейными полимерами [38]. Позднее было обнаружено, что увеличение числа лучей в звездообразном полимере и, соответственно, увеличение плотности макромолекулы в ее центральной части приводят к существенному изменению поведения полимера в растворе. Количество лучей, при котором происходит изменение свойств, очевидно, зависит от природы полимера и от архитектуры и жесткости разветвляющего центра: обычно резкое изменение свойств происходит при $f \sim 30\text{--}50$, после чего к объектам подходят как к многолучевым системам, Stiakakis и сотр. [39] предложили термин “многолучевой коллоид”, так как такие макромолекулы в разбавленных растворах ведут себя не как полимерные объекты, а скорее как частицы.

Для глубокого исследования динамики свойств многолучевых звезд наличие рядов образцов регулярного строения с известным числом лучей и их заданной длиной играет определяющую роль. Синтез таких систем стал возможен при появлении многофункциональных соединений с известным числом f , играющих роль разветвляющих центров: прежде всего дендримеров [19, 40], фуллеренов [41], а также каликсаренов [42]. Ряд исследователей применяли полимеры сверхразветвленной структуры, однако в этом случае были получены полидисперсные системы. В случае индивидуальных соединений — каликсаренов и фуллерена — получают модельные звездообразные структуры, но со строго ограниченным числом лучей. Использование дендримеров позволило синтезировать также модельные макромолекулы, но уже с числом лучей, которое менялось в зависимости от генерации центрального дендримера. С использованием таких разветвляющих центров получены ряды не только гомополимеров, но и сополимерные структуры.

К настоящему моменту синтезированы многолучевые полимеры различной химической при-

роды с количеством лучей от нескольких десятков до сотен и даже тысяч, при этом наибольшее распространение получили звездообразные полистиролы [42–45], полиэтиленоксиды [46–48], полиизобутилены [19, 49, 50], а также широкий ряд блоксополимеров [51–55]. При получении сополимерных многолучевых звезд, особенно амфифильных, отмечалось появление эффекта “ядро–оболочка” и поведение в растворе, близкое к мицеллярному, что дало возможность применять такие соединения в качестве контейнеров для металлических катализаторов [47], лекарственных веществ [56, 57], различных сенсорных устройств [58]. Имеются данные о том, что введение наночастиц многолучевых звезд в полимерные композиции улучшает механические характеристики [59].

В конце 90-х годов прошлого века авторы обзора подключились к исследованию этих объектов, начиная с уникальных полилитиевых инициаторов, полученных на основе карбосилановых дендримеров с внешним защитным слоем, предотвращающим ассоциацию литиевых центров [60]. С использованием таких хорошо организованных полилитиевых инициаторов впервые были синтезированы многолучевые полидиметилсилоксановые (ПДМС) звезды с контролируемыми параметрами. Полученные ряды таких объектов позволили перейти к изучению взаимосвязи строения–свойства многолучевых звезд силоксановой природы при изменении как количества лучей, так и их длины.

2. СПОСОБЫ СИНТЕЗА МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Синтетические схемы получения многолучевых звезд достаточно подробно изложены в ряде работ, просуммированных в обзоре [36], и здесь мы только коротко перечислим имеющиеся подходы.

Существуют три принципиальные синтетические схемы получения многолучевых звездообразных полимеров: конвергентная, дивергентная и комбинация обоих вариантов.

Исторически первым способом получения многолучевых звезд был вариант конвергентного способа “*arm-first*” [61–63], при котором α -функциональные олигомеры с добавлением сшивающего агента, обычно дивинилбензола, радикальной полимеризацией функциональных групп образовывали звездообразную структуру с микрогелем в качестве центрального узла (рис. 1).

Полученные макромолекулы представляли собой многолучевые системы с нерегулируемым числом лучей [64, 65]. Кроме того, в ходе образования центрального микрогелевого ядра возможны как удваивание центральных ядер, так и

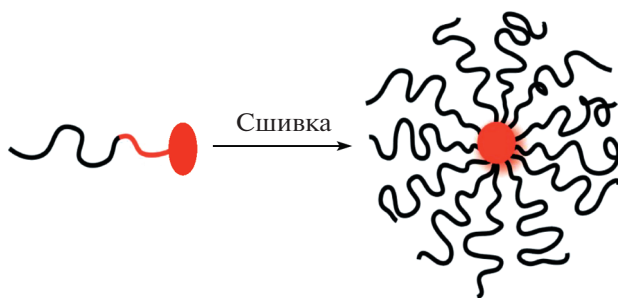


Рис. 1. Схематическое изображение конвергентного подхода синтеза звездообразных полимеров.

уплотнение ядра при более глубокой циклизации составляющих его цепей [49, 66]. Нужно отметить, что в более поздних работах применение радикальной полимеризации с переносом атома (*atom transfer radical polymerization*, ATRP) позволило получить по данной схеме многолучевые полимеры с довольно узким молекулярно-массовым распределением (ММР) [67–69]. Использование сополимерных лучей позволяет получать таким способом и сополимерные звезды [70]. При этом увеличение молекулярной массы луча ожидаемо приводит к существенному замедлению процесса полимеризации терминальных групп.

Вышеперечисленных недостатков лишен дивергентный путь синтеза многолучевых звездообразных полимеров “*core-first*”. В его основе лежит возможность синтеза полифункционального макроинициатора, способного осуществлять полимеризацию мономеров и создавать лучи звездообразной макромолекулы (рис. 2).

Проблемой данного метода является трудность передачи цепи в ходе полимеризации. Для ее минимизации используют неравновесные процессы ионной, а также контролируемой радикальной полимеризации. Понятно, что прецизионная структура звезд возможна только при строении полифункциональных инициаторов, близких к индивидуальным. В ранних работах используемые микрогелевые инициаторы имели статистическое строение и, соответственно, количество лучей в макромолекулах не поддавалось регулированию [44]. При использовании в качестве инициаторов полимеризации индивидуальных полифункциональных соединений — дендримеров высоких генераций [40, 45, 60], фуллеренов [71, 72] и каликсаренов [73] — возможно образование модельных многолучевых звезд с заданным числом лучей. Данный подход позволяет получать системы с активными — “живыми” — терминальными группами, что существенно расширяет синтетические возможности применения таких макромолекул, например, получать с их исполь-

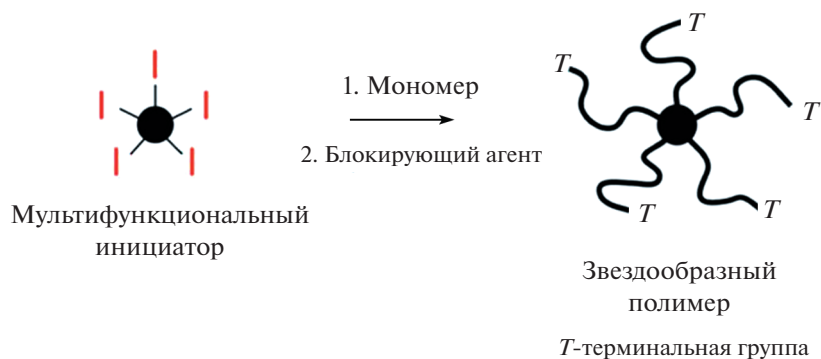


Рис. 2. Схематическое изображение дивергентного подхода к синтезу звездообразных полимеров.

зованием послойные сополимеры или вводить различные по природе концевые группы.

Наиболее широко используют анионную полимеризацию с литием в качестве противоиона. В ранних работах основой полилитиевого соединения были устойчивые суспензии микрогелевых частиц, служивших инициатором полимеризации [74, 75]. Понятно, что полидисперсность по числу лучей оставалась широкой [76, 77]. Плохо контролируемая функциональность инициатора была преодолена при использовании индивидуальных дендримерных исходных. В этом случае главной проблемой являлась агрегация литийсодержащих молекул макроинициатора, при этом анионная полимеризация становилась гетерофазной, что приводило к резкому ухудшению качества продуктов. Качественным скачком стал синтез полностью растворимых полилитиевых инициаторов с равноценными и известными по количеству активными центрами на основе карбосиланового дендримера. Это стало возможно благодаря переводу литиевых атомов во внутреннюю сферу дендримера, созданную экранирующим углеводородным слоем [78]. Еще одним вариантом экранирования атомов лития при получении многоцентрового инициатора для анионной полимеризации было создание полистирольного слоя на поверхности фуллерена при расположении литиевых атомов на его поверхности [79]. Кроме того, полиэтиленоксидные звезды были получены методом анионной полимеризации на ПАМAM дендримере с концевыми гидроксильными группами [48].

Катионная полимеризация при синтезе многолучевых звезд применяется редко. Однако, в работе [70] методом катионной полимеризации получали полипропиленоксидные звезды на основе сверхразветвленного центра. Строение подобных многолучевых полимеров не регулярно, но полученные амфифильные соединения были склонны к образованию сферических мицелл.

Метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (*ring-opening metathesis polymerization*, ROMP) применялась для синтеза норборненовых звезд с использованием многоцентровых дендритных инициаторов с рутений-карбеновыми комплексами во внешней сфере [80].

Возможно также сочетание различных полимеризационных процессов. Звездообразные многолучевые сополимеры с прецизионной структурой были синтезированы с использованием сочетания методов полимеризации ROMP и ATRP [81].

Интересным подходом к синтезу звездообразных полимеров является комбинированный способ, так называемый “*in-out*”, или “*grafting onto*”, метод, сочетающий конвергентный и дивергентный подходы (рис. 3).

Поскольку в этом случае известна и длина луча, и функциональность разветвляющего центра, подход позволяет получать модельные соединения. Возможность такого подхода к синтезу многолучевых структур обусловило появление функциональных дендримеров, прежде всего карбосилановых [19, 82–84]. Основной проблемой данного метода является низкая степень конверсии при присоединении лучей к разветвляющему центру, которая значительно уменьшается с ростом функциональности центральной молекулы и ростом молекулярной массы луча. Так, было показано методом MALDI TOFF, что данные теоретических расчетов соответствовали экспериментальным для структур с $f \leq 16$, при более высоких значениях f полученные характеристики оказывались ниже на 10–15% [85].

Так, при синтезе полистирол-полиэтиленоксидных сополимерных звезд по конвергентному методу [86] на первой стадии получали центральный узел сшивкой стирилкальцевых концевых групп макромономеров, который, благодаря наличию калийных центров, на второй стадии играл роль инициатора полимеризации оксида этилена. Понятно, что на первой стадии синтеза полидис-

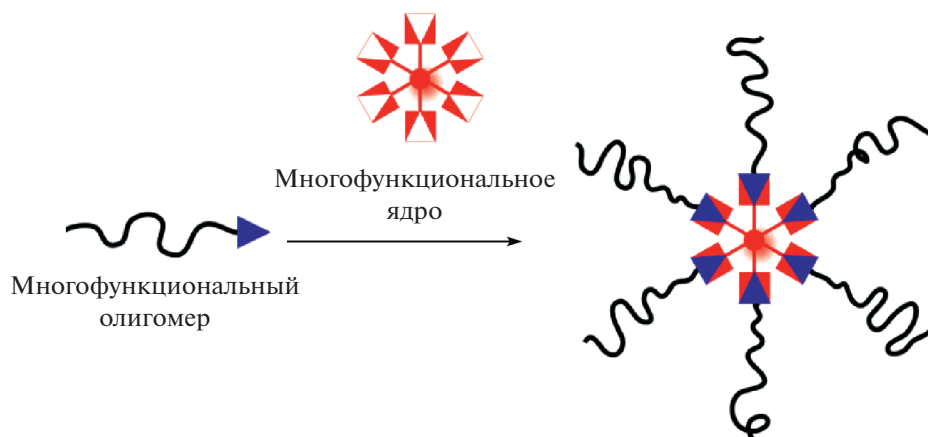


Рис. 3. Схематическое изображение стратегии синтеза “grafting onto”.

персность звездообразных макромолекул по числу лучей была достаточно высокой.

Аналогично комбинацией двух подходов осуществляли синтез многолучевого блоксополимера полистирол–поли-ε-капролактон: на первой стадии на основе монофункциональных олигомеров и дивинилбензола получали микрогелевый узел, который затем использовали как многоцентровый инициатор для полимеризации стирола методом ATRP [87, 88]. Недостатком схемы была неодинаковая активность созданных на первом этапе реакционных центров, кроме того, увеличение длины макромономера и увеличение плотности сшивки ядра приводили к снижению активности инициатора на втором этапе.

Таким образом, все схемы получения многолучевых звезд имеют свои достоинства и недостатки. Конвергентный путь сшивания монофункциональных олигомеров удобен, но продукт имеет достаточно высокую полидисперсность по числу лучей, хотя при этом длина лучей известна. Такие объекты в силу простоты процесса получения являются коммерчески доступными и предназначены для различных практических применений. В случае использования полифункционального центра для прививки монофункциональных олигомеров невозможно получение макромолекул с действительно большим числом лучей. Дивергентная схема позволяет синтезировать многолучевые системы регулярного строения с сотнями лучей и низкой полидисперсностью, но требует трудоемкого предварительного получения полифункциональных инициаторов. Полученные в результате такого синтетического подхода объекты являются модельными соединениями, так называемыми “well-defined multiarm star” (WDMS), остро необходимыми для последовательного исследования природы этих объектов в рамках исследования взаимосвязи структуры и свойств.

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Особенностью звездообразных полимеров является их компактная структура, что приводит к значительно меньшему гидродинамическому радиусу, чем у линейных аналогов с идентичной молекулярной массой. Поэтому хроматографические методы, основанные на сравнении гидродинамических объемов (например, ГПХ), откалиброванные с использованием линейных стандартов, не позволяют адекватно оценивать молекулярную массу таких полимеров. В связи с этим при хроматографировании необходимо использование детекторов светорассеяния, например, многоугловое рассеяние лазерного света (MALLS) при условии известного изменения показателя преломления в зависимости от концентрации для образца полимера. Динамическое рассеяние света (DLS) является еще одним надежным инструментом для характеристики звездообразных полимеров, предоставляя информацию об их гидродинамическом размере в растворе.

Для определения реальных молекулярных масс многолучевых звезд часто используют расчетные методы, различные при каждом синтетическом подходе. При синтезе методом “core-first” звездообразные полимеры обычно имеют четко определенное количество лучей f , определяемое известной функциональностью ядра, которая может быть установлена количественно с помощью ^1H или ^{13}C ЯМР-спектроскопического анализа до полимеризации. Длина луча после полимеризации может быть с высокой степенью точности рассчитана из данных спектроскопического анализа. При условии 100%-й эффективности иницирования синтезированные звезды будут иметь значение f , идентичное основной функциональности. Уравнение для расчета f для звезд, синтезированных через ядро, выглядит следующим образом:

$$f = N_i IE,$$

где N_i — число иницирующих функциональных групп на молекулу ядра и IE — эффективность иницирования.

Для полимеров, сформированных с помощью подхода “*arm-first*”, и предполагая, что весь добавленный сшиватель включен в ядро полимера, полученное значение молекулярной массы всей звезды вместе с массой первоначального луча (МІ) можно использовать для вычисления среднего количества лучей f на макромолекулу звезды по формуле:

$$f = (WF_{\text{arm}} M_{w, \text{CCS}}) / M_{w, \text{MI}},$$

где $M_{w, \text{CCS}}$ и $M_{w, \text{MI}}$ — средневесовые молекулярные массы полученного полимера и полимерного луча соответственно, и WF_{arm} — весовая доля лучей в полученном полимере [36].

Для звезд с более высокой композиционной или топологической сложностью данные о точном структурном составе, полученные с помощью традиционных методов анализа ГПХ или ЯМР, еще менее информативны. Более полная информация может быть получена путем объединения этих методов с более современными, прежде всего двумерной (2D) хроматографией. Этот метод особенно информативен для хроматографического анализа полимерных материалов, где наблюдаются большие статистические распределения молекулярных масс и структурная неоднородность [89].

Информация о строении звездообразных полимеров может быть получена с помощью таких методов, как атомно-силовая микроскопия (АСМ) и просвечивающая или сканирующая электронная микроскопия (ПЭМ/СЭМ) [90–92]. Однако небольшие размеры объектов часто ниже пределов разрешения, а также склонность к образованию глобулярных структур, скрывающих тонкие структурные детали, ограничивают и осложняют применение этих методов. Тем не менее последние достижения в инструментальных технологиях, в частности, в микроскопии (например, флуоресцентная микроскопия сверхвысокого разрешения), могут вскоре преодолеть эти трудности, чтобы сделать прямое изображение звездообразных полимеров практическим инструментом для их характеристики.

4. РЕОЛОГИЯ РАСТВОРОВ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Основной особенностью всех звездообразных полимеров, отмеченной в первых же исследованиях, является пониженная относительно линейных аналогов по молекулярной массе вязкость, как в блоке, так и в разбавленных растворах. Уплотнение структуры по мере увеличения числа

лучей f приводит к еще большему понижению вязкости образцов. Для количественной оценки этого явления предложено использовать фактор ветвления полимеров g' , представляющий собой отношение гидродинамических характеристик звездообразного полимера и его линейного аналога по молекулярной массе, например, $g' = [\eta]_{\text{зв}} / [\eta]_{\text{лин}}$ [21, 67, 93–95]. В этих работах для полистирольных и полибутadiеновых звезд с количеством лучей 4–12 был получен фактор $g' \sim 0.02$. Эффективность использования этого коэффициента для оценки природы звездообразного полимера была подтверждена при изучении модельных звездообразных полидиметилсилоксанов и полистиролов с различным числом лучей. Изменение величины g' с ростом молекулярной массы макромолекулы с $f = 12$ и 16 резко отличалось от случая $f = 48$ [96], что продемонстрировало переход полимера из состояния клубка при $f = 12, 16$ к плотной глобулярной частице при $f = 48$.

Результаты компьютерного моделирования [97] также свидетельствуют о том, что в хороших растворителях поведение многолучевых звездообразных полимеров приближается к поведению твердых частиц и значительно отличается от классических клубкообразных макромолекул. Было установлено, что для всех звездообразных полимеров коэффициент α уравнения Марка–Куна–Хауинка существенно изменяется в соответствии с числом лучей. Для малолучевых $\alpha = 0.6–0.7$, что типично для клубкообразной полимерной конформации, при увеличении f до 40 $\alpha = 0.15$, и при дальнейшем уплотнении структуры при $f = 100$ величина α падает до 0.06, что характеризует объект как твердую сферу [98]. На примере многолучевых полимеров с ядрами одной природы, но различной архитектуры — линейной и циклической, — и полистирольными лучами [84] было показано, что эти системы имеют практически одинаковые гидродинамические объемы даже в случае достаточно длинной линейной основной цепи (до 50 звеньев). И во всех этих случаях коэффициент уравнения Марка–Куна–Хауинка $\alpha \sim 0$, что характеризует все объекты как жесткие сферы.

Исследование серий многолучевых полистиролов [99] показало, что гидродинамический радиус звезд с $f = 3–8$ составляет величину около 0.8 его величины для линейного аналога, и для звезд с $f \sim 50$ составляет ~ 0.5 . При этом величина коэффициента α уравнения Марка–Куна–Хауинка существенно ниже, чем для классических линейных или малолучевых полимеров. Таким образом, на основании данных по реологии растворов можно констатировать, что при числе лучей порядка $f \leq 30$ [100] звездообразные полимеры в растворе представляют собой полимерные клубкообразные системы, но при дальнейшем росте

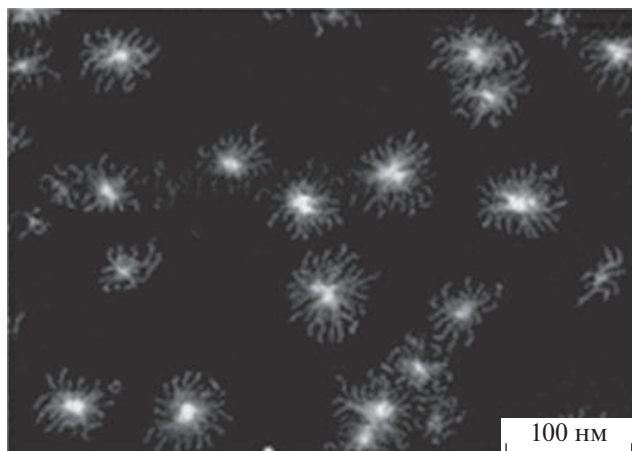


Рис. 4. АСМ-изображение многолучевого сополимера полибутилметакрилат–блок–полиэфир. Публикуется с разрешения правообладателя из [101]. Copyright © 2006 Macromolecules.

числа лучей происходит изменение свойств, возможно, скачкообразное, приводящее к образованию плотных глобулярных структур, по современной классификации относящихся к макромолекулам-частицам.

Величина f , при которой происходит качественный переход к многолучевой макромолекуле-частице, может быть определена для звездообразного полимера каждой природы лучей. Для сополимерных многолучевых систем в растворе характерно появление эффекта “ядро–оболочка”, определяющее практическую ценность таких объектов. Структура, включающая в себя гидрофобное центральное ядро и гидрофильную внешнюю область, представляет собой в растворе мономолекулярную мицеллу, что было подтверждено методом АСМ (рис. 4) [101].

Образование мономолекулярных мицелл было показано и на примере полистирольных звезд с полиакриловым центром [102]. В работе [103] было показано, что многолучевые сополимерные полистирол-полиизопреновые макромолекулы образуют агрегаты в растворе, причем их форма в зависимости от типа растворителя, в котором один из блоков растворяется лучше, изменяется от сферической до цилиндрической (рис. 5). Линейные сополимеры такого состава агрегируют в таких же условиях аналогично, но с образованием только сферических мицелл [104] и с числом агрегации выше на порядок. Понятно, что конформационная подвижность лучей многолучевой звезды значительно ниже, чем линейных макромолекул, и это, вероятно, и определяет образование мицелл различной формы в этом случае.

На примере звездообразного 16-лучевого сополимера была продемонстрирована ламеллярная морфология надмолекулярной структуры, аналогичная линейному сополимеру [105], но

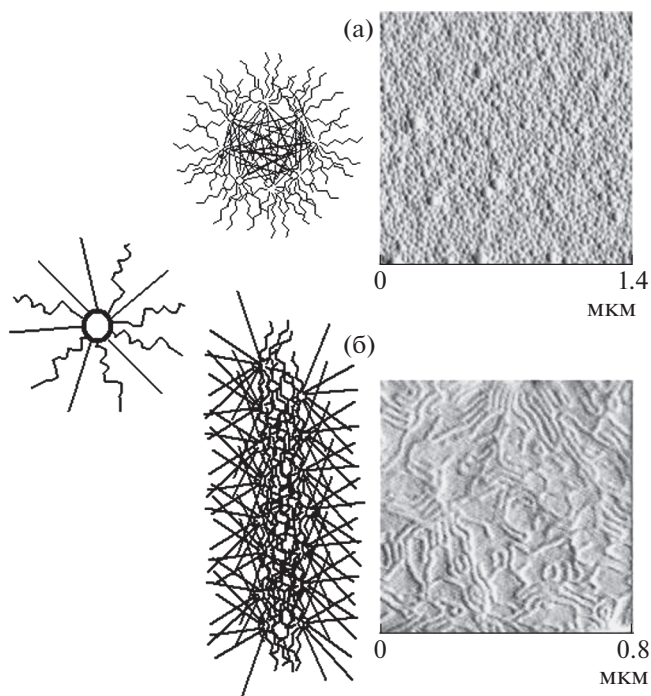


Рис. 5. ТЕМ-микрофотографии образца 12-лучевого звездообразного блок-сополимера полистирол–полиизопрен и предполагаемые схемы образования сферической (а) и цилиндрической (б) мицеллы в избирательных растворителях. Публикуется с разрешения правообладателя из [103]. Copyright © 1998 Высокомол. Соед. Сер. А.

увеличение числа лучей привело к росту межфазных зон при ориентации некоторого числа лучей параллельно поверхности раздела фаз, что отличается от перпендикулярного расположения блоков в линейном сополимере относительно этой поверхности [106].

Теоретическая модель многолучевого звездообразного полимера Дау–Коттона (Daoud-Cotton) была предложена еще в конце прошлого века [107] и не претерпела изменений за прошедшее время. Согласно этой модели многолучевая звездообразная структура, схематически изображенная на рис. 6, состоит из трех областей — плотного ядра, более рыхлой средней части, близкой к полуразбавленному раствору, и внешней части со свободным движением лучей. Компьютерное моделирование [108] и экспериментальные данные [109] показали соответствие такой модели. При этом размеры ядра принимались пренебрежимо малыми, и его влияние на свойства макромолекулы исключалось, что, как было показано позднее, не совсем верно [43].

5. РЕОЛОГИЯ РАСПЛАВОВ МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗД

Основными параметрами, определяющими реологию расплавов звездообразных полимеров,

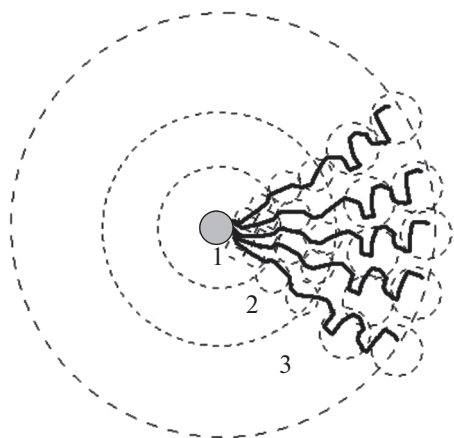


Рис. 6. Схематическое изображение многолучевого звездообразного полимера: 1 — плотное ядро макромолекулы, 2 — область полуразбавленного раствора, 3 — свободные конформации полимерных лучей [110].

как и в случае реологии в растворах, являются длина луча, число лучей f и размер ядра. Для звездообразных полимеров с низким f ядро можно рассматривать как точку ветвления, которая не влияет на молекулярную динамику полимерных лучей, т.е. звездообразные полимеры имеют конформацию гауссова клубка, и релаксация напряжения не зависит от функциональности звезды. Однако для звездообразных полимеров с высоким значением f и со значительным размером ядра звезды принимают структуру “ядро–оболочка”, и влияние ядра необходимо учитывать для анализа реологического поведения.

Многолучевые звезды в расплавах имеют ряд специфических отличий от линейных аналогов, заключающихся прежде всего в частом наличии хорошо упорядоченной структуры по типу плотных коллоидных систем. Центральная часть звезды с достаточно большим количеством лучей может рассматриваться как ядро, занимающее исключительный для соседних звезд объем. Эта структура определяет значительные изменения в динамике расплавов многолучевых звезд, отличных от расплавов малолучевых звезд [111, 112]. Особенности реологических свойств многолучевых звездообразных систем определяются движением двух составляющих — линейных лучей и ядра, перемещающегося в совокупности с лучами. Понятно, что отдельный луч многолучевой звезды не имеет рептационной подвижности, характерной для его свободного линейного аналога, и релаксация напряжения в такой структуре возможна в виде ретракции луча в пространстве канала, образованного соседними лучами [113]. В результате в системах многолучевых звезд осуществляются два типа релаксационных процессов — “быстрая” релаксация индивидуальных лучей, но значительно менее выраженная, чем в случае линейных олигомеров,

и “медленная” релаксация, в которой участвуют плотные ядра макромолекул-звезд [114]. При этом лучи макромолекулы в результате запутывания с “соседями” образуют временную сетку, замедляющую “быструю” релаксацию и увеличивающую скорость “медленной” [115]. В мицеллах такое явление не проявляется, так как лучи и ядро не могут образовать сетчатую структуру по причине плохой совместимости. Значение модуля упругости, измеренное для многолучевой системы, при продолжительном времени релаксации существенно ниже, чем у мицелл, и приближается скорее к характеристикам гелевых структур. Можно предположить, что при деформациях лучи соседней многолучевой звезды не могут проникнуть в плотную центральную часть макромолекулы.

В случае концентрированных растворов и расплавов многолучевых звезд обнаружено обратимое термическое гелеобразование, являющееся результатом частичного перепутывания и захвата лучей соседних макромолекул при нагревании. При этом релаксация имеет суммарный характер кооперативной и внутримолекулярной диффузии. Соответственно, на поведение таких систем оказывают влияние гибкость и длина лучей макромолекулы, определяющие их способность к образованию физических сеток, и, конечно, количество лучей, т.е. плотность структуры [116, 117].

В экспериментальной работе [118] было показано, что в случае полиизопрен-полистирольных звездообразных блок-сополимеров при $f < 64$ образуются в блоке ламеллярные структуры, фракции с $f \sim 289$ — сферические, причем размеры соответствуют мономолекулярной мицелле.

Влияние микроструктуры ядра на реологическое поведение расплавов полимерных звезд было исследовано на звездообразных полибутилакрилатных полимерах. Два образца имели линейные разветвляющиеся центры, с $f = 10$ и 20, и два образца имели сшитые ядра, с $f = 27$ и 46. Малоугловое рентгеновское рассеяние (SAXS) в разбавленном растворе показало, что полимеры с линейной основной цепью ведут себя как обычные звезды с незначительным размером ядра, тогда как два вторых образца были больше похожи на коллоидные частицы с эффектом “ядро–оболочка”. Реологическое поведение расплавов полимера с линейной основной цепью было аналогично поведению обычных малолучевых звезд с умеренной запутанностью. Удлинение разветвляющего центра не оказывало заметного влияния на реологическое поведение. В вязкоупругом отклике двух полимеров первой пары образцов преобладала релаксация лучей, что было подтверждено с помощью моделирования, в то время как большие сшитые ядра в полимерах второй пары значительно повлияли на их реологическое поведение.

ние. По данным SAXS, полимеры в этом случае в расплавах напоминали частицы, проявлявшие эффект “ядро—оболочка”, которые были плотно расположены с незапутанными лучами. Их релаксация аналогична гелеобразным мягким системам, и это поведение указывало на их жидкоподобный порядок и небольшие расстояния между ядрами и было аналогично свойствам взаимопроникающих мягких коллоидов и микрогелей [119].

Анализ релаксационного поведения звездообразных полимеров с $f > 40$ дает право утверждать, что именно двойственная природа таких объектов определяет их реологию. С одной стороны, имеют место ретракционное движение лучей и перепутывание с лучами соседних макромолекул. С другой стороны, наблюдается перемещение ядер как плотных объектов, аналогичных мицеллам [120].

6. ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОЛУЧЕВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Специфическая структура звездообразных полимеров оказывает влияние и на термические свойства полимеров. Такие параметры, как температуры стеклования (T_g), плавления (T_m), кристаллизации (T_c), разложения (T_d) обычно имеют более низкие значения для звезд в сравнении с линейными полимерами. Также обычно они обладают более низкой степенью кристалличности. В звездообразных полимерах наблюдается градиентное распределение сегментной подвижности и конформации от центра ядра до концов лучей. При незначительной массовой доле ядра и его низкой функциональности термические свойства звездообразного полимера регулируются в основном его лучами. При возрастании массовой доли ядра увеличивается и его влияние на тепловые свойства, нарушая равномерность распределения сегментной подвижности, выражающуюся, например, в более растянутых и плотных цепях рядом с ядром.

Уже на малолучевых полиэтиленоксидных (ПЭО) системах — 3-, 4- и 8-лучевых звездообразных полимерах — было показано, что T_m смещается в область более низких температур с увеличением числа лучей, а именно, $T_m = 55.5, 49.1$ и 40.7°C соответственно, при том, что для линейного аналога ПЭО $T_m = 63.1^\circ\text{C}$. Помимо этого, такие связанные с кристалличностью характеристики, как ширина пика и теплота плавления снижались с увеличением числа лучей так же, как и степень кристалличности [121].

Звездообразные полимеры с числом лучей 16–21 при близких молекулярных массах 71–72 тыс. кДа, обладали T_g и T_m ниже, чем у ли-

нейных аналогов на 4.9 и 46.6°C соответственно. Степень кристалличности звездообразного полимера имела значение 0.25 , что намного ниже таковой у линейного аналога (0.41) в силу того, что в звездообразном полимере глобулярная структура ограничивает упаковку лучей для кристаллизации. Температуры начала и конца разложения отличались и составляли для звездообразного полимера 210 и 287°C , а для линейного аналога 250 и 307°C соответственно [122].

На примере полиэтиленоксидных многолучевых систем было показано, что кристалличность полимера увеличивалась на порядок при изменении числа лучей от 65 до 270 . При этом кристалличность полимера зависела и от длины луча: с ростом длины лучей она несколько увеличивалась. В то же время T_m кристаллов оставалась практически постоянной при изменении этих характеристик макромолекулы [123].

На кривых ДСК, полученных при исследовании многолучевых звездообразных сополимеров, как и в случае линейных блоксополимеров, присутствовали несколько фазовых переходов, характерных для процессов стеклования двух линейных гомополимеров. Это однозначно свидетельствует о том, что и в этом случае в макромолекуле присутствуют микрофазы гомополимеров, что вполне подтверждает проявление в блоке молекулярных мицелл эффекта “ядро—оболочка” [102]. Результаты РСА в малых углах показали наличие структуры с разделенными микрофазами, причем было установлено, что в блоке многолучевые звезды представляют собой плотно упакованные сферы.

Для звездообразных сополимеров типа “*mikto-arm*”, т.е. когда линейные лучи различной природы соединены на общем центре, было обнаружено, что T_m , T_c и степень кристалличности имеют более низкие значения не только по сравнению с линейными аналогами, но и по сравнению с соответствующими гомолучевыми звездами, по-видимому, из-за затруднений при кристаллизации, возникающих в результате взаимного вмешательства двух разных видов лучей в одном и том же звездообразном полимере [124].

7. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В результате совместной работы российских и немецких химиков в конце 90-х годов прошлого века на фоне успешного развития химии дендримеров были синтезированы уникальные соединения — растворимые полилитиевые производные карбосилоновых дендримеров нескольких генераций с известным количеством равноценных активных CLi-групп [78], что являлось несомненным достоинством по сравнению с описанными

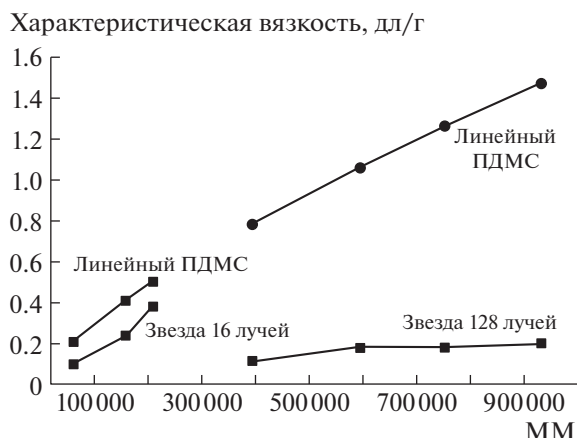


Рис. 7. Зависимость характеристической вязкости звездообразных ПДМС и их линейных аналогов от ММ. Публикуется с разрешения правообладателя из [125]. Copyright © 2010 Известия АН. Сер. Хим.

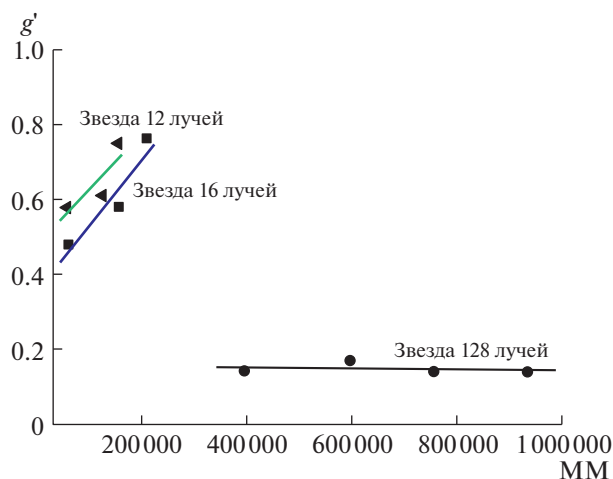


Рис. 8. Зависимость фактора ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ от молекулярной массы звездообразных ПДМС. Публикуется с разрешения правообладателя из [125]. Copyright © 2010 Известия АН. Сер. Хим.

ранее полифункциональными литийорганическими соединениями в виде устойчивой суспензии микрогелевых частиц [77].

Возможность получения растворимых полифункциональных литийсодержащих дендримеров обеспечивалась созданием новых соединений, содержащих известное количество атомов лития во внутренней сфере дендритной структуры. Такое строение позволило предотвратить агрегацию литиевых атомов, которая во всех предыдущих способах синтеза полилитиевых соединений приводила к потере их растворимости. Синтезированные структуры использовали в качестве инициаторов неравновесной анионной полимеризации. В результате был получен ряд узкодисперсных полидиметилсилоксановых звездообразных полимеров, число лучей которых совпадало с числом функциональных групп в оболочке исходных дендримеров, а длина лучей определялась условиями проведения анионной полимеризации [40]. Позднее к этой теме неоднократно возвращались при появлении новых технических возможностей для получения и исследования свойств таких интересных объектов.

Уже на начальном этапе при изучении модельных звездообразных полидиметилсилоксанов с различным числом лучей установлен переход полимера из состояния клубка при $f = 12$ и 16 в макромолекулы плотной глобулярной структуры при $f = 48$. Этот переход убедительно проиллюстрирован изменением фактора ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ объектов с различным числом лучей [78, 96, 97]. Позднее полученные звездообразные ПДМС с $f = 128$ обладали аномально низкими значениями характеристической вязкости, практически не зависящими от увеличения длины луча и, соответственно, общей молекулярной массы, что типич-

но для твердых частиц, а не полимерных объектов. В случае 16-лучевого ПДМС такой картины нет, вязкость росла с ростом молекулярной массы, как это и происходит с клубкообразными полимерами (рис. 7) [125].

Таким образом, в зависимости от значения коэффициента ветвления $g' = [\eta]_{\text{зв}}/[\eta]_{\text{лин}}$ можно делать вывод о появлении новой плотной глобулообразной конформации при увеличении числа лучей звездообразной макромолекулы в растворе (рис. 8).

При переходе к шестой генерации исходных карбосилоновых дендримеров 128-лучевые полидиметилсилоксановые звезды приобретали столь уплотненную структуру, что это выражалось в проявлении необычных свойств образцов не только в растворе, но и в блоке. Полученные образцы представляли собой мутные воскоподобные вещества, в отличие от малолучевых звездообразных и гребнеобразных ПДМС — прозрачных вязких жидкостей, внешне не отличимых от линейного ПДМС. Анализ кривых течения при 20°C показал, что вязкость полимеров возрастает с ростом числа лучей при их одинаковой длине. Полимеры, содержащие 8 и 32 луча, являются ньютоновскими жидкостями (вязкость η не зависит от скорости сдвига $\dot{\gamma}$), а полимер, содержащий 128 лучей, является псевдопластичной жидкостью (η уменьшается с ростом $\dot{\gamma}$) (рис. 9).

Энергия активации вязкого течения (E_a), которая является физической характеристикой межмолекулярного взаимодействия и весьма чувствительна к наличию разветвлений и функциональных групп в цепях линейных полимеров, для данных образцов была рассчитана согласно уравнению Аррениуса на основе кривых течения звезд-

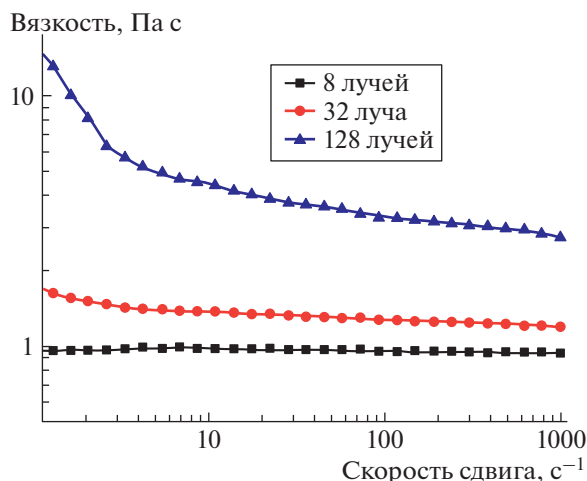


Рис. 9. Кривые течения звездообразных ПДМС с 8, 32 и 128 лучами при 20°C. Публикуется с разрешения правообладателя из [126]. Copyright © 2019 Mendeleev Commun.

дообразных ПДМС при различных температурах. Для всех исследуемых образцов с числом лучей 8, 32 и 128 $E_a = 18.5$ кДж моль⁻¹, что незначительно превышает E_a линейного ПДМС ($E_a = 15$ кДж моль⁻¹) [127]. Такой результат показывает, что в случае звездообразных ПДМС с рассмотренным числом лучей и длиной луча порядка 60 звеньев реология образцов определяется природой лучей и близка к линейному ПДМС, и увеличение числа лучей не влияет на уровень межмолекулярного взаимодействия. В табл. 1 приведены свойства исследованных образцов.

Визуализация полидиметилсилоксанов звездообразного строения с $f = 16$ (рис. 10а) и $f = 128$ (рис. 10б) с помощью метода ПОМ показала, что, если в первом случае мы имеем аморфное строение образца, то во втором очевидно наличие кристалличности [128]. Это является совершенно не-

обычным поведением полидиметилсилоксанов, обнаруженным впервые, в отличие от прочих полидиалкилсилоксанов, которые образуют термотропные мезофазы. Это отличие метил-замещенной силоксановой цепи от прочих определяется более высокой гибкостью и более слабым межмолекулярным взаимодействием таких макромолекул. При этом нужно отметить, что ни молекулярные щетки, ни малолучевые звезды с ПДМС лучами не склонны к образованию мезофазы.

Термомеханическое поведение звездообразных ПДМС, по данным ДСК, в случае $f \leq 16$ практически не отличается от поведения линейного полидиметилсилоксана. Однако сравнение кривых ДСК линейного ПДМС (рис. 11) и звездообразного с $f = 128$ показало, что при совпадении температур стеклования, холодной кристаллизации и плавления, которые есть во всех предысториях образцов, кривая, полученная для многолучевого звездообразного полимера, обладает дополнительным эндотермическим пиком с $T_{\max} = 63^\circ\text{C}$ ($\Delta H = 2.1$ Дж г⁻¹). Полученная величина ΔH совпадает со значениями, полученными при плавлении жидкокристаллических полидиалкилсилоксанов, отличных от метильных. То есть эти данные в случае многолучевой ПДМС структуры подтверждают наличие кристаллических мезофазных образований с температурным переходом в области $\sim 60^\circ\text{C}$, что зафиксировано впервые для полимеров диметилсилоксановой природы.

Ряд полидиалкилсилоксанов от дибутил- до дигексил-замещенных образуют двумерно упорядоченную гексагональную фазу, и при этом максимумы первого пика на кривых WAXS, полученных при комнатной температуре, равномерно сдвигаются с ростом длины алкильного заместителя [129]. Результат, полученный для звездообразного ПДМС с $f = 128$, логично входит в этот ряд (рис. 12).

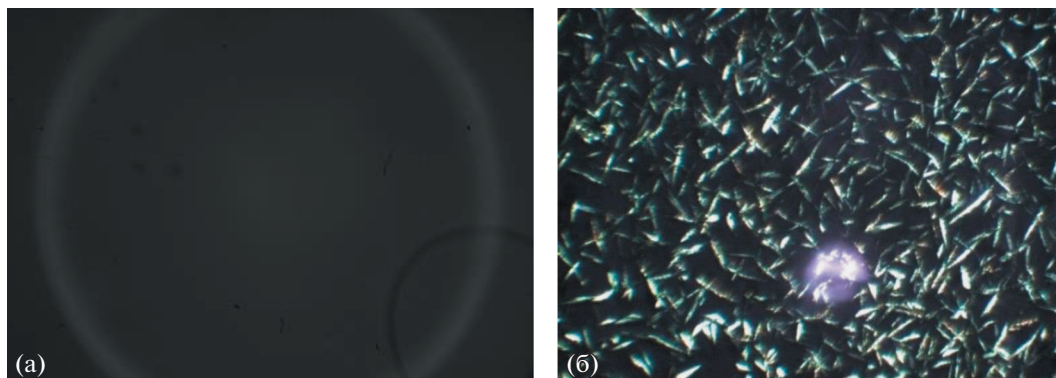


Рис. 10. Фотографии ПОМ образцов многолучевых звездообразных ПДМС на основе производных дендримера 3-й генерации (а) и 6-й генерации (б). Рисунок (б) публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

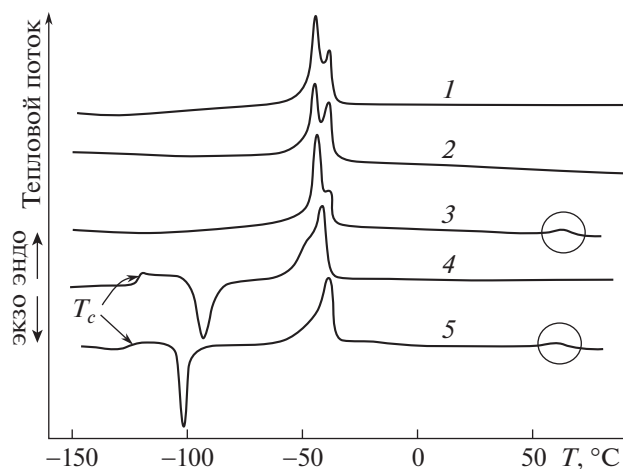


Рис. 11. Кривые ДСК для линейного ПДМС (кривые 1, 4), звездообразных ПДМС с $f \leq 48$ (кривая 2) и $f = 128$ (3, 5), пересажженных из раствора (кривые 1, 2, 3) и после закалки в жидком азоте (кривые 4, 5) при скорости нагревания $10^\circ\text{C min}^{-1}$. Публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

В малоугловой области на кривой этого образца имеется рефлекс, соответствующий межслоевому расстоянию $d = 4.15$ нм. С ростом температуры этот рефлекс сначала сдвигается в сторону уменьшения межслоевого расстояния до величины $d = 4.00$ нм при 55°C и далее исчезает. Такое поведение указывает на наличие смектических слоев структур, образованных плотными ядрами многолучевых макромолекул.

Резкое повышение степени кристалличности при увеличении числа лучей было обнаружено и на образцах звездообразного полиэтиленоксида с дендритным полистирольным ядром [122].

На данный момент малоизученным остается влияние размеров и формы разветвляющего центра на свойства звездообразного полидиметилсилоксана. Гидролитической поликонденсацией ω -дифункциональных диметилсилоксановых макромономеров были получены многолучевые структуры, которые в случае короткой основной цепи представляют собой звездообразные макромолекулы с линейным центром, свернутым в спи-

раль, а в случае длинной — молекулярные щетки (рис. 13) [130].

Вследствие компактного расположения элементов поведение полимакромономеров значительно отличается от линейных аналогов той же природы по молекулярной массе. Характеристическая вязкость таких объектов слабо зависит от увеличения длины основной цепи в рассмотренных пределах, что характерно для макромолекул. Результат, подтверждающий наличие определенной геометрической формы макромолекул и ее влияние на характеристическую вязкость полимакромономеров в растворе, был получен при сравнении объектов с равной общей молекулярной массой и отличающимися размерами основной цепи и боковых лучей (рис. 14).

Из рис. 14 видно, что характеристическая вязкость гребнеобразного полимакромономера ниже, чем у его аналога по ММ звездообразного строения, что свидетельствует об образовании в этом случае более компактной структуры.

Также были получены звездообразные полидиметилсилоксановые структуры с циклическими и полициклическими разветвляющими центрами при одной и той же длине луча [131, 132]. Это позволяло трактовать отличия в свойствах объектов как влияние числа лучей и формы исходного разветвляющего центра, однако, к настоящему времени были получены только малолучевые структуры, от 4 до 12 лучей. Все полученные полимеры представляли собой ньютоновские некристаллизующиеся полидиметилсилоксановые жидкости с плотной упаковкой макромолекулы, проявляющейся в аномально низкой вязкости. Наблюдаемые изменения в свойствах относительно линейных аналогов вполне закономерны. Что же касается влияния циклического центра, то здесь пока нельзя сделать однозначных выводов, потому что число лучей меняется вместе с размером цикла. В данном случае очень интересно влияние не только размера центрального цикла, но и его стереоспецифичность, и возможность получения полисилоксановых звезд с амфифильными центрами [132].

Таблица 1. Свойства звездообразных ПДМС с длинами луча $n \sim 60$

Кол-во лучей	M_n (ГПХ)	ММ (^1H ЯМР)	$\eta_{\text{зв}}^a$, Па с (20°C)	$\eta_{\text{лин.аналог}}^b$, Па с (20°C)	$g' = \eta_{\text{зв}}/\eta_{\text{лин.}}$	$E_{\text{акт}}$, кДж моль $^{-1}$
8	23800	36700	0.96	2.19	4.4×10^{-1}	18.5
32	26400	176200	1.28	270	4.8×10^{-3}	18.5
128	29600	649100	3.30	39810	4.0×10^{-4}	18.5

^a При скорости сдвига 100 c^{-1} ; ^b линейный аналог по молекулярной массе.

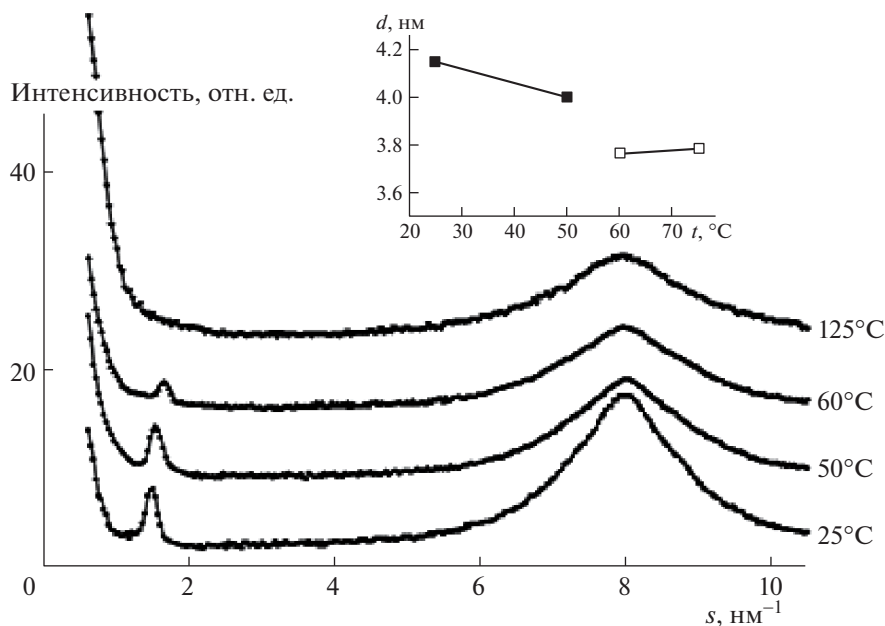


Рис. 12. Малоугловые рентгеновские дифрактограммы 128-лучевого ПДМС при различных температурах. Зависимость межслоевого расстояния от температуры (на врезке). Публикуется с разрешения правообладателя из [129]. Copyright © 2011 Известия АН. Сер. Хим.

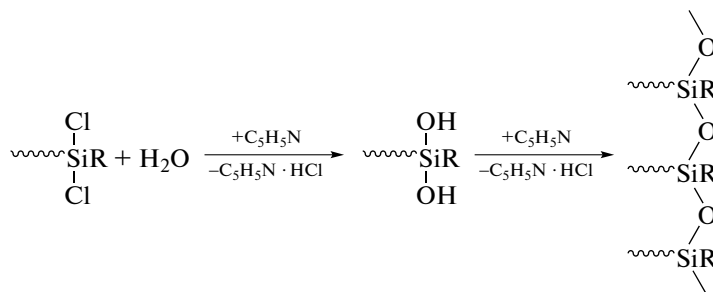


Рис. 13. Схема гидролитической поликонденсации ПДМС макромономеров. Публикуется с разрешения правообладателя из [130]. Copyright © 2004 Высокомол. Соед. Сер. А.

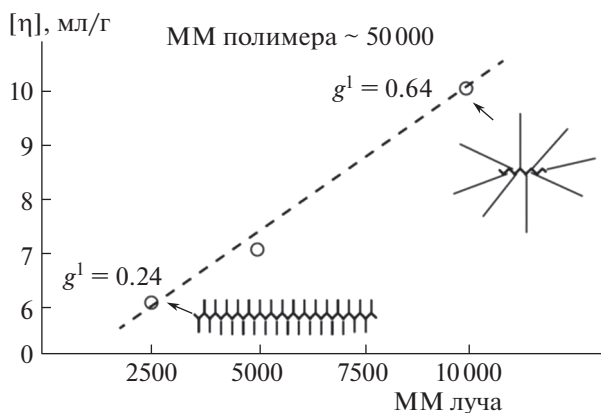


Рис. 14. Изменение характеристической вязкости полимакромономеров с близкой ММ (~95000 г моль⁻¹) и различной длиной боковой цепи. Публикуется с разрешения правообладателя из [130]. Copyright © 2004 Высокомол. Соед. Сер. А.

8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Классические малолучевые звезды являются разновидностью разветвленных макромолекул с комплексом свойств, присущих разветвленным полимерам, но с пониженной вязкостью относительно линейных аналогов по молекулярной массе, в то время как многолучевые звезды с числом лучей выше ~40 приобретают, благодаря уплотнению макромолекулы, комплекс свойств макромолекулы — частицы с глобулярной структурой, что и служит качественным критерием отнесения их в отдельную группу так называемых макромолекулярных нанообъектов, или макромолекулярных частиц [1]. Именно строение этой полимерной формы определяет уникальность ее характеристик, прежде всего таких, как образование мономолекулярных мицелл и аномально низкая, не зависящая от молекулярной массы, характеристическая вязкость.

В ряде работ такие полимеры определены как мягкие полимерные сферы, обладающие гибридным полимерным и коллоидным характером [112]. В целом дуализм свойств характерен для всех объектов из рассматриваемой группы макромолекул-частиц с преобладанием коллоидного или полимерного поведения. Многолучевые полидиметилсилоксановые звезды также при увеличении числа лучей выше 100 приобретают новый комплекс свойств, вплоть до образования упорядоченных кристаллоподобных структур в блоке, неизвестных ранее для максимально гибких полидиметилсилоксанов. При этом они сохраняют механизм течения, свойственный не коллоидам, а классическим полимерным системам. Весьма показательной характеристикой является $E_{\text{акт}}$ вязкого течения. Эта величина для линейного полидиметилсилоксана составляет 15 кДж моль^{-1} , а для полидиметилсилоксановых звезд, полученных на дендримерах G2, G4 и G6, $E_{\text{акт}} = 18 \text{ кДж моль}^{-1}$ во всех случаях, что ненамного превышает эту величину [126]. То есть, поведение многолучевой звезды даже с числом лучей $f > 100$ остается все же полимерным, а не коллоидным, механизм течения рептационный (макромолекула перемещается в результате перемещения отдельных сегментов), а не коллоидный (когда частица перемещается как единое целое, с совершенно иными энергетическими затратами [2]). При этом anomalно низкая вязкость многолучевой звезды, очень слабо зависящая от молекулярной массы, как и в случае дендримеров, однозначно свидетельствует о плотной структуре макромолекулы-частицы.

Выделение полисилоксановых звезд различной архитектуры в отдельный раздел обусловлено не только тем, что они обладают яркой спецификой, свойственной полидиметилсилоксану, и именно в этой области сконцентрированы основные звездообразные системы, которые можно отнести к объектам строго определенной структуры. Главным образом это сделано потому, что полученные результаты в значительной степени ставят под сомнение основной вывод, к которому пришли авторы наиболее представительного цикла работ, о преобладании коллоидных свойств в поведении многолучевых звезд, в то время как наше обобщение свидетельствует о преобладании полимерного поведения. Возможно, эти различия в классификации связаны с тем, что в основу выводов положены результаты по изучению различных свойств исследуемых объектов. Нельзя исключать и влияния химической природы объектов. Несовпадения выводов свидетельствуют о том, что исследования многолучевых звезд следует продолжать с использованием существующих и новых методических подходов, чтобы наши представления об этой уникальной и “романти-

ческой” области полимерной науки были более полными. В данной работе мы обобщили результаты, полученные на “мягких” разветвляющихся центрах, к которым относятся карбосилановые дендримеры. И со всей очевидностью встал вопрос о синтезе и исследовании свойств многолучевых звезд с жестким полициклическим центром строго определенной структуры, с числом и химической природой лучей, позволяющим провести объективное сопоставление свойств с характеристиками вышеописанных многолучевых систем. Таким образом, область исследований под общим названием “многолучевые звезды” находится на восходящей линии развития и является весьма перспективным направлением для дальнейшего изучения с учетом уникальности свойств этих объектов и высокого потенциала их практического применения по мере перехода от моделей к простым и доступным объектам этого типа.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования молекулярно-массового распределения, регистрация спектров ЯМР, микроскопические, термические исследования проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования “Центр исследования полимеров” ИСПМ РАН.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-13-00411).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татаринова Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.Д., Обрезкова М.А., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В. // Высокомолекул. Соед. Сер. С. 2011. Т. 53. № 7. С. 1217–1230.
2. Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I. // INEOS OPEN. 2020. V. 3. № 4. P. 118–132. <https://doi.org/10.32931/io2022r>
3. Voit B.I., Lederer A. // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 5924–5973. <https://doi.org/10.1021/cr900068q>
4. Drohmann C., Möller M., Gorbatsevich O.B., Muzafarov A.M. // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2000. V. 38. № 4. P. 741–751. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000215\)38:4<741::AID-POLA9>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000215)38:4<741::AID-POLA9>3.0.CO;2-V)
5. Gao C., Yan D. // Prog. Polym. Sci. 2004. V. 29. P. 183–275. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002>
6. Dvornic P.R., Tomalia D.A. // Current Opinion in Colloid and Interface Science 1996. V. 1. № 2. P. 221. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80008-2](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80008-2)
7. Татаринова Е.А., Ребров Е.А., Мякушев В.Д., Мешков И.Б., Демченко Н.В., Быстрова А.В., Лебедева О.В.,

- Музафаров А.М. // Изв. АН, Сер. хим. 2004. Т. 11. С. 2484–2493.
8. *Muzafarov A.M., Tatarinova E.A., Vasilenko N.V., Ignat'eva G.M.* / Lee V.Ya. (Ed.) *Organosilicon Compounds*. Two volume set. Ch. 8. P. 323–375. Elsevier Science & Technology Books, 2017. eBook ISBN: 9780128019917 Paperback ISBN: 9780128019818.
 9. *Birshtein T.M., Borisov O.V., Zhulina Ye.B., Khokhlov A.R., Yurasova T.A.* // *Polym. Sci. U.S.S.R.* 1987. V. 29. № 6. P. 1293–1300.
[https://doi.org/10.1016/0032-3950\(87\)90374-1](https://doi.org/10.1016/0032-3950(87)90374-1)
 10. *Sheiko S.S., Sumerlin B.S., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 759–785.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.05.001>
 11. *Filippov A., Kozlov A., Tarabukina E., Obrezkova M., Muzafarov A.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 393–399.
<https://doi.org/10.1002/pi.5067>
 12. *Обрезкова М.А., Василенко Н.Г., Мякушев В.Д., Музафаров А.М.* // *Высокомол. соед. Сер. Б.* 2009. Т. 51. № 12. С. 2164–2171.
 13. *Жулина Е.Б., Шейко С.С., Борисов О.В.* // *Высокомол. Соед. Сер. А.* 2019. Т. 61. № 6. С. 553–558.
<https://doi.org/10.1134/S230811201906018X>
 14. *Прокачева В.М., Полоцкий А.А., Бирштейн Т.М.* // *Высокомол. Соед. Сер. А.* 2020. Т. 62. № 1. С. 3–17.
<https://doi.org/10.31857/S2308112020010083>
 15. *Gorbatsevich O.B., Kholodkov D.N., Kurkin T.S., Malakhova Yu.N., Strel'tsov D.R., Buzin A.I., Kazakova V.V., Muzafarov A.M.* // *Russ. Chem. Bull.* 2017. V. 66. № 3. P. 409–417.
<https://doi.org/10.1007/s11172-017-1748-1>
 16. *Oh J.K., Drumright R., Siegwart D.J., Matyjaszewski K.* // *Prog. Polym. Sci.* 2008. V. 33. P. 448–477.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.01.002>
 17. *Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A.* // *Polym. Int.* 2016. V. 65. P. 72–83.
<https://doi.org/10.1002/pi.5029>
 18. *Казакова В.В., Горбацевич О.Б., Малахова Ю.Н., Бuzин А.И., Музафаров А.М.* // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. № 11. С. 2088–2097.
 19. *Roovers J., Toporowski P., Martin J.* // *Macromolecules.* 1989. 22. № 4. 1897–1903.
<https://doi.org/10.1021/ma00194a064>
 20. *Grest G.S., Kremer K., Wittent T.A.* // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 6. P. 1376–1383.
<https://doi.org/10.1021/ma00172a035>
 21. *Hadjichristidis N., Fetters L.J.* // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 1. P. 191–193.
<https://doi.org/10.1021/ma60073a037>
 22. *Vasil'ev V.G., Kramarenko E.Y., Tatarinova E.A., Milenin S.A., Kalinina A.A., Papkov V.S., Muzafarov A.M.* // *Polymer.* 2018. V. 146. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.016>
 23. *Uppuluri S., Keinath S.E., Tomalia D.A., Dvornic P.R.* // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 14. P. 4498–4510.
<https://doi.org/10.1021/ma971199b>
 24. *Dvornic P.R., Uppuluri S.* *Dendrimers and other dendritic polymers* / Fréchet J.M.J., Tomalia D.A. (Eds.). John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK 2002, P. 331–358.
<https://doi.org/10.1002/0470845821.ch14>
 25. *Tatarinova E.A., Voronina N.V., Bystrova A.V., Buzin M.I., Muzafarov A.M.* // *Macromol. Simposia. Special Issue: Molecular Order and Mobility in Polymer Systems* 2009. V. 278. № 1. P. 14–23.
<https://doi.org/10.1002/masy.200950403>
 26. *Liang H., Cao Z., Wang Z., Sheiko S.S., Dobrynin A.V.* // *Macromolecules.* 2017. V. 50. № 8. P. 3430–3437.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00364>
 27. *Daniel W.F.M., Xie G., Vatankhah Varnosfaderani M., Burdyńska J., Li Q., Nykypanchuk D., Gang O., Matyjaszewski K., Sheiko S.S.* // *Macromolecules* 2017. V. 50. № 5. P. 2103–2111.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00030>
 28. *Kapnistos M., Vlassopoulos D., Roovers J., Leal L.G.* // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 7852.
<https://doi.org/10.1021/ma050644x>
 29. *Kapnistos M., Koutalas G., Hadjichristidis N., Roovers J., Lohse D.J., Vlassopoulos D.* // *Rheol. Acta.* 2006. V. 46. № 2. P. 273.
<https://doi.org/10.1007/s00397-006-0106-2>
 30. *Sheiko S.S., Dobrynin A.V.* // *Macromolecules.* 2019. V. 52. P. 7531–7546.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01127>
 31. *Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Demchenko N.V., Laptinskaya T.V., Muzafarov A.M.* // *Nanotech. in Russia.* 2008. V. 3. № 5–6. P. 321–329.
<https://doi.org/10.1134/S1995078008050078>
 32. *Voronina N.V., Meshkov I.B., Myakushev V.D., Laptinskaya T.V., Papkov V.S., Buzin M.I., I'ina M.N., Ozerin A.N., Muzafarov A.M.* // *J. Polym. Sci., Part A.* 2010. V. 48. № 19. P. 4310–4322.
<https://doi.org/10.1002/pola.24219>
 33. *Malkin A.Ya., Polyakova M.Yu., Subbotin A.V., Meshkov I.B., Bystrova A.V., Kulichikin V.G., Muzafarov A.M.* // *J. Mol. Liq.* 2019. V. 286. 110852.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.04.129>
 34. *Flory P.J.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1952. V. 74. P. 2718.
<https://doi.org/10.1021/ja01131a008>
 35. *Музафаров А.М., Ребров Е.А., Папков В.С.* // *Успехи химии.* 1991. Т. 60. № 7. С. 1596–1612.
 36. *Ren J.M., McKenzie T.G., Fu Q., Wong E.H.H., Xu J., An Z., Shanmugam S., Davis T.P., Boyer C., Qiao G.G.* // *Chem. Rev.* 2016. V. 116. № 12. P. 6743–6836.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00008>
 37. *Андреанов К.А., Павлова С.А., Твердохлебова И.И., Завин Б.Г.* // *Высокомол. Соед. Сер. Б.* 1968. Т. 10. № 1. С. 16–18.
 38. *de Gennes P.G.* // *Macromolecules.* 1980. V. 13. № 5. P. 1069.
<https://doi.org/10.1021/ma60077a009>
 39. *Stiakakis E., Vlassopoulos D., Roovers J.* // *Langmuir.* 2003. V. 19. № 17. P. 6645–6649.
<https://doi.org/10.1021/la034223p>
 40. *Heise A., Hedrick J., Trollsås M., Miller R., Frank C.* // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 1. P. 231.
<https://doi.org/10.1021/MA980924V>
 41. *Chu C.-C., Wang L., Ho T.-I.* // *Macromol. Rapid Commun.* 2005. V. 26. № 14. P. 1179–1184.
<https://doi.org/10.1002/marc.200500192>

42. Angot S., Murthy K., Taton D., Gnanou Y. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 21. P. 7218–7225. <https://doi.org/10.1021/MA980712Y>
43. Vlassopoulos D., Pakula T., Roovers J. // *Condensed Matter Physics*. 2002. V. 5. № 1(29). P. 105–116. <https://doi.org/10.5488/cmp.5.1.105>
44. Jiang G., Wang L., Chen W. // *Eur. Polym. J.* 2006. V. 42. № 12. P. 3333–3340. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.08.024>
45. Roovers J., Zhou L.L., Toporowski P.M., van der Zwan M., Iatrou H., Hadjichristidis N. // *Macromolecules*. 1993. V. 26. № 16. P. 4324–4331. <https://doi.org/10.1021/ma00068a039>
46. Knischka R., Lutz P.J., Sunder A., Mulhaupt R., Frey H. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 2. P. 315–320. <https://doi.org/10.1021/ma991192p>
47. Terashima T., Ouchi M., Ando T., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. P. 3581–3588. <https://doi.org/10.1021/ma062446r>
48. Comaniti B., Noren B., Roovers J. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 4. P. 1069–1072. <https://doi.org/10.1021/ma981201e>
49. Marsalkó T.M., Majoros I., Kennedy J.P. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 95. № 1. P. 39–56. <https://doi.org/10.1002/masy.19950950106>
50. Storey R.F., Shoemaker K.A. // *J. Polym. Sci., Part A*. 1998. V. 36. P. 471–483. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199802\)36:3<471::AID-POLA11>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199802)36:3<471::AID-POLA11>3.0.CO;2-K)
51. Bi L.-K., Fetters L.J. // *Macromolecules*. 1976. V. 9. № 5. P. 732–742. <https://doi.org/10.1021/ma60053a010>
52. Gao H., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. № 38. P. 11828–11834. <https://doi.org/10.1021/ja073690g>
53. Junnila S., Houbenov N., Hanski S., Iatrou H., Hirao A., Hadjichristidis N., Ikkala O. // *Macromolecules* 2010. V. 43. № 21. P. 9071–9076. <https://doi.org/10.1021/ma101990e>
54. Li X.J., Qian Y.F., Liu T., Hu X.L., Zhang G.Y., You Y.Z., Liu S.Y. // *Biomaterials*. 2011. V. 32. № 27. P. 6595–6605. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.049>
55. Boyce J.R., Shirvanyants D., Sheiko S.S., Ivanov D.A., Qin S., Börner H., Matyjaszewski K. // *Langmuir*. 2004. V. 20. № 14. P. 6005–6011. <https://doi.org/10.1021/la049852t>
56. Chen Y., Shen Z., Pastor-Pe'rez L., Frey H., Stiriba S.-E. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 2. P. 227–229. <https://doi.org/10.1021/ma047837p>
57. Slagt M.Q., Stiriba S.E., Kautz H., Klein Gebbink R.J., Frey H., van Koten G. // *Organometallics*. 2004. V. 23. № 7. P. 1525–1532. <https://doi.org/10.1021/om030603u>
58. Xu H., Xu J., Zhu Z., Liu H., Liu S. // *Macromolecules*. 2006. V. 39. № 24. P. 8451–8455. <https://doi.org/10.1021/ma061584d>
59. Wang X., Hall J.E., Warren S., Krom J., Magistrelli J.M., Rackaitis M., Bohm G.G.A. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. № 3. P. 499–508. <https://doi.org/10.1021/ma0613739>
60. Василенко Н.Г., Гетманова Е.В., Мякушев В.Д., Ребров Е.А., Möller M., Музафаров А.М. // *Высокомолекуляр. Соед., Сер. А*. 1997. Т. 39. № 9. С. 1449–1455.
61. Worsfold D.J., Zilliox J.G., Rempp P. // *Can. J. Chem.* 1969. V. 47. № 18. P. 3379–3385. <https://doi.org/10.1139/v69-560>
62. Kohler A., Zilliox J.G., Rempp P., Polacek J., Koessler T. // *Eur. Polym. J.* 1972. V. 8. № 4. P. 627–639. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(72\)90138-3](https://doi.org/10.1016/0014-3057(72)90138-3)
63. Bi L.-K., Fetters L.J. // *Macromolecules*. 1975. V. 8. № 1. P. 90–92. <https://doi.org/10.1021/ma60043a026>
64. Tsukahara Y., Mizuno K., Segawa A., Yamashita Y. // *Macromolecules*. 1989. V. 22. № 4. P. 1546–1552. <https://doi.org/10.1021/ma00194a007>
65. Hatada K., Kitayama T., Fujimoto N., Fukuoka T., Nakagawa O., Nishura T. // *J. Macromol. Sci., Part A*. 2002. V. 39. № 8. P. 801–814. <https://doi.org/10.1081/MA-120005801>
66. Marsalko T.M., Majoros I., Kennedy J.P. // *Polym. Prepr.* 1996. V. 37. № 1. P. 581.
67. Xia J., Zhang X., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. № 13. P. 4482–4484. <https://doi.org/10.1021/ma9900378>
68. Zhang X., Xia J., Matyjaszewski K. // *Macromolecules*. 2000. V. 33. № 7. P. 2340–2345. <https://doi.org/10.1021/ma991076m>
69. Gao H., Ohno S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 47. P. 15111–15113. <https://doi.org/10.1021/ja066964t>
70. Mai Y., Zhou Y., Yan D. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 21. P. 8679–8686. <https://doi.org/10.1021/ma051377y>
71. Згонник В.Н., Быкова Е.Н., Меленевская, Е.Ю., Хачатуров А.С., Кипнер А.И., Виноградова Л.В., Терентьева Н.В., Новоселова А.В., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Кленин С.И. // *Высокомолекуляр. Соед., Сер. А*. 1996. Т. 38. № 6. С. 964.
72. Ederle Y., Mathis C. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. № 9. P. 2546–2555. <https://doi.org/10.1021/ma961671d>
73. Lepoittevin B., Matmour R., Francis R., Taton D., Gnanou Y. // *Macromolecules*. 2005. V. 38. № 8. P. 3120–3128. <https://doi.org/10.1021/ma048106s>
74. Eschwey H., Hallensleben M.L., Burchard W. // *Makromol. Chem.* 1973. V. 173. P. 235–239. <https://doi.org/10.1002/macp.1973.021730117>
75. Burchard W., Eschwey H. // *Polymer*. 1975. V. 16. № 3. P. 180–184. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(75\)90050-6](https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90050-6)
76. Rempp P., Lutz P. // *Polym. Prepr. (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. 1988. V. 29. № 2. P. 15–16. ISSN:0032-3934
77. Puskas J.E., Wilds C.J. // *J. Polym. Sci. Part A: Polymer Chem.* 1998. V. 36. № 1. P. 85–92. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1099-0518\(19980115\)36:1%3C85::aid-pola12%3E3.0.co;2-9](https://doi.org/10.1002/(sici)1099-0518(19980115)36:1%3C85::aid-pola12%3E3.0.co;2-9)
78. Vasilenko N.G., Rebrov E.A., Muzafarov A.M., Eßwein B., Striegel B., Möller M. // *Macromol. Chem. Phys.* 1998. V. 199. № 5. P. 889–895.

- [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19980501\)199:5<889::AID-MACP889>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19980501)199:5<889::AID-MACP889>3.0.CO;2-T)
79. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Зеонник В.Н. // Высокомолек. соед., Сер. А. 2000. Т. 42. № 2. С. 213–220.
80. Gatard S., Nlate S., Cloutet E., Bravic G., Blais J.-C., Astruc D. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. № 4. P. 452–456.
<https://doi.org/10.1002/anie.200390137>
81. Zhao Y., Shuai X., Chen C., Xi F. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 24. P. 8854–8862.
<https://doi.org/10.1021/ma048303r>
82. Chen X., Smid J. // *Langmuir.* 1996. V. 12. № 9. P. 2207–2213.
<https://doi.org/10.1021/la950963p>
83. Yen D.R., Merrill E.W. // *Polym. Prepr. (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 1997. V. 38. № 1. P. 531–532. ISSN:0032-3934
84. Schappacher M., Billaud C., Paulo C., Deffieux A. // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. V. 200. № 10. P. 2377–2386.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(19991001\)200:10%3C2377::AID-MACP2377%3E3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(19991001)200:10%3C2377::AID-MACP2377%3E3.0.CO;2-B)
85. Allgaier J., Martin K., Räder H.J., Müllen K. // *Macromolecules.* 1999. V. 32. № 10. P. 3190–3194.
<https://doi.org/10.1021/ma981557q>
86. Tsitsilianis C., Papanagopoulos D., Lutz P. // *Polymer.* 1995. V. 36. № 19. P. 3745–3752.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93779-1](https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)93779-1)
87. Du J., Chen Y. // *Macromolecules.* 2004. V. 37. № 10. P. 3588–3594.
<https://doi.org/10.1021/ma035457i>
88. Gao H., Matyjaszewski K. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. № 21. P. 7216–7223.
<https://doi.org/10.1021/ma061702x>
89. Baumgaertel A., Altuntaş E., Schubert U.S. // *J. Chromatogr. A.* 2012. V. 1240. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2012.03.038>
90. Burdyńska J., Li Y., Aggarwal A.V., Höger S., Sheiko S.S., Matyjaszewski K. // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. № 36. P. 12762–12770.
<https://doi.org/10.1021/ja506780y>
91. Liu J., Burts A.O., Li Y.J., Zhukhovitskiy A.V., Ottaviani M.F., Turro N.J., Johnson J.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 39. P. 16337–16344.
<https://doi.org/10.1021/ja3067176>
92. Fu Q., Ren J.M., Tan S., Xu J., Qiao G.G. // *Macromol. Rapid Commun.* 2012. V. 33. № 24. P. 2109–2114.
<https://doi.org/10.1002/marc.201200489>
93. Hadjichristidis N., Guyot A., Fetters L.J. // *Macromolecules.* 1978. V. 11. № 4. P. 668–672.
<https://doi.org/10.1021/ma60064a010>
94. Roovers J., Hadjichristidis N., Fetters L.J. // *Macromolecules.* 1983. V. 16. № 2. P. 214–220.
<https://doi.org/10.1021/ma00236a012>
95. Roovers J., Toporovski P.M. // *Polym. Prepr.* 1988. V. 29. № 2. P. 13–14.
96. Василенко Н.Г., Игнатъева Г.М., Мяскушев В.Д., Ребров Е.А., Мёллер М., Музафаров А.М. // *ДАН.* 2001. Т. 377. № 3. С. 348–352.
97. Watzlawek M., Löven H., Likos C.N. // *J. Phys. Condens. Matter.* 1998. V. 10. № 37. P. 8189–8205.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/37/007>
98. Ito K., Tomi Y., Kawaguchi S. // *Macromolecules.* 1992. V. 25. № 5. P. 1534–1538.
<https://doi.org/10.1021/ma00031a027>
99. Kharchenko S.B., Kannan R.M., Cernohous J.J., Venkataaramani S. // *Macromolecules.* 2003. V. 36. № 2. P. 399–406.
<https://doi.org/10.1021/ma0256486>
100. Witten T.A., Pincus P.A., Cates M.E. // *Europhys. Lett.* 1986. V. 2. № 2. P. 137–140.
<https://doi.org/10.1209/0295-5075/2/2/011>
101. Kreutzer G., Ternat C., Nguyen T.Q., Plummer C.J.G., Månson J.-A.E., Castelletto V., Hamley I.W., Sun F., Sheiko S.S., Herrmann A., Ouali L., Sommer H., Fieber W., Velazco M.I., Klok H.-A. // *Macromolecules.* 2006. V. 39. P. 4507–4516.
<https://doi.org/10.1021/ma060548b>
102. Pang X., Zhao L., Feng C., Lin Z. // *Macromolecules.* 2011. V. 44. № 18. P. 7176–7183.
<https://doi.org/10.1021/ma201564t>
103. Поляков Д.К., Игнатъева Г.М., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Шейко С.С., Мёллер М., Музафаров А.М. // *Высокомолек. Соед. Сер. А.* 1998. Т. 40. № 9. С. 1421–1429.
104. Авербух М.З., Никанорова Н.И., Розинер Я.М., Луциков Н.И., Шаталов В.П., Гурари М.Л., Бакеев Н.Ф., Козлов П.В. // *Коллоид. журн.* 1976. Т. 38. № 3. С. 419–424.
105. Beyer F.L., Gido S.P., Poulos Y., Avgeropoulos A., Hadjichristidis N. // *Macromolecules.* 1997. V. 30. № 8. P. 2373–2376.
<https://doi.org/10.1021/MA961855S>
106. Inoue T., Soen T., Hashimoto T., Kawai H. // *J. Polym. Sci. Part B.* 1969. V. 7. № 8. P. 1283–1301.
<https://doi.org/10.1002/pol.1969.160070801>
107. Daoud M., Cotton J.P. // *J. Phys. France.* 1982. V. 43. № 3. P. 531–538.
<https://doi.org/10.1051/jphys:01982004303053100>
108. Grest G.S., Kremer K., Wittent T.A. // *Macromolecules.* 1987. V. 20. № 6. P. 1376–1383.
<https://doi.org/10.1021/ma00172a035>
109. Roovers J. // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 19. P. 5359–5364.
<https://doi.org/10.1021/ma00097a015>
110. Новожиллов О.В. Многолучевые звездообразные полидиметилсилоксаны на основе карбосилановых дендримеров / Дис. канд. хим. наук. Москва, 2011. 136 с. Доступно по https://old.ispm.ru/Avtoreferat_Novogilov.pdf. Ссылка активна на 28 декабря 2020.
111. Vlassopoulos D., Fytas G., Pakula T., Roovers J. // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2001. V. 13. № 41. P. R855–R876.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/41/202>
112. Pakula T., Vlassopoulos D., Fytas G., Roovers J. // *Macromolecules.* 1998. V. 31. № 25. P. 8931–8940.
<https://doi.org/10.1021/ma981043r>

113. Vigild M.E., Almdal K., Mortensen K., Hamley I.W., Fairclough J.P.A., Ryan A.J. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 17. P. 5702–5716.
<https://doi.org/10.1021/ma9716746>
114. Miros A., Vlassopoulos D., Likhtman A.E., Roovers J. // *J. Rheol.* 2003. V. 47. № 1. P. 163–176.
<https://doi.org/10.1122/1.1529172>
115. Vlassopoulos D., Pakula T., Roovers J. // *Condens. Matter Phys.* 2002. V. 5. № 29. P. 105–116.
<https://doi.org/10.5488/CMP.5.1.105>
116. Loppinet B., Stiakakis E., Vlassopoulos D., Fytas G., Roovers J. // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 23. P. 8216–8223.
<https://doi.org/10.1021/ma0107881>
117. Juliani, Archer L.A. // *Macromolecules*. 2002. V. 35. № 27. P. 10048–10053.
<https://doi.org/10.1021/ma0208436>
118. Ishizu K., Sunahara K., Ichimura A., Asai S.-I. // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1998. V. 37. № 4. P. 527–538.
<https://doi.org/10.1080/03602559808001378>
119. Snijders F., Cho H.Y., Nese A., Matyjaszewski K., Pyckhout-Hintzen W., Vlassopoulos D. // *Macromolecules*. 2014. V. 47. № 15. P. 5347–5356.
<https://doi.org/10.1021/ma5008336>
120. Goh T.K., Coventry K.D., Blencowe A., Qiao G.G. // *Polymer*. 2008. V. 49. № 23. P. 5095–5104.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.030>
121. Choi Y.K., Bae Y.H., Kim S.W. // *Macromolecules*. 1998. V. 31. № 25. P. 8766–8774.
<https://doi.org/10.1021/MA981069I>
122. Zhao Y.-L., Cai Q., Jiang J., Shuai X.-T., Bei J.-Z., Chen C.-F., Xi F. // *Polymer*. 2002. V. 43. № 22. P. 5819–5825.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00529-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00529-3)
123. Njikang G.N., Cao L., Gauthier M. // *Macromol. Chem. Phys.* 2008. V. 209. № 9. P. 907–918.
<https://doi.org/10.1002/macp.200700619>
124. Yuan W., Liu X., Zou H., Li J., Yuan H., Ren J. // *Macromol. Chem. Phys.* 2013. V. 214. № 14. P. 1580–1589.
<https://doi.org/10.1002/macp.201300201>
125. Новожиллов О.В., Павличенко И.В., Демченко Н.В., Бузин А.И., Василенко Н.Г., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. Хим.* 2010. Т. 59. № 10. С. 1859–1867.
126. Tikhonov P.A., Vasilenko N.G., Cherkaev G.V., Vasil'ev V.G., Demchenko N.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. № 6. P. 625–627.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.11.006>
127. Соболевский М.В., ред. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение. М.: Химия, 1985.
128. Василенко Н.Г., Черникова Е.Ф., Мякушев В.Д., Моеллер М., Музафаров А.М. // *ДАН.* 2003. Т. 388. № 4. С. 629–633.
129. Новожиллов О.В., Василенко Н.Г., Бузин М.И., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. Хим.* 2011. № 5. С. 994–996.
130. Бузин А.И., Василенко Н.Г., Черникова Е.А., Моеллер М., Музафаров А.М. // *Высокомолекуляр. Соед. Сер. А.* 2004. Т. 46. № 9. С. 1461–1470.
131. Высочинская Ю.С., Городов В.В., Анисимов А.А., Болдырев К.Л., Бузин М.И., Наумкин А.В., Маслаков К.И., Перегудов А.С., Щеголихина О.И., Музафаров А.М. // *Известия АН. Сер. хим.* 2017. Т. 66. № 6. С. 1094–1098.
132. Vysochinskaya Y.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Dubovik A.S., Orlov V.N., Malakhova Y.N., Stupnikov A.A., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasil'ev V.G., Shchegolkina O.I., Muzafarov A.M. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2019. V. 57. № 11. P. 1233–1246.
<https://doi.org/10.1002/pola.29380>

MULTIARM STAR POLYMERS. FUNDAMENTAL ASPECTS. A REVIEW

P. A. Tikhonov^a, N. G. Vasilenko^a, and Academician of the RAS A. M. Muzafarov^{a,b,#}

^a Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation

^b A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: aziz@ispm.ru

The review is devoted to the analysis of the currently available data in the field of the molecular organization of multiarm stars – macromolecules-particles, which are characterized by the dualism of macromolecular and colloidal properties. Until now, the question of the predominance of polymeric or colloidal behavior for such objects remains open. The distinctive properties of multiarm stars – very low intrinsic viscosity and the formation of monomolecular micelles – are determined by the peculiarities of their molecular organization. The appearance of dendrimers as the initial branching centers made it possible to create a representative number of objects, the presence of which made it possible to study the dependence of properties on the parameters of the structure for this group of objects at a new qualitative level. The results obtained are important for studying the factors that determine the “anomalous” behavior of macromolecules-particles, such as dendrimers, nanogels, dense molecular brushes, and provide an important experimental basis for theoretical understanding of the behavior of these objects depending on their structure.

Keywords: multiarm star-shaped polymers, dendrimers, hyperbranched polymers, polymer nanogels, molecular brushes, polydimethylsiloxanes, anionic polymerization, polyfunctional initiators, polymer flow

УДК 546.02+546.05

НОВЫЕ НИКЕЛЬ-КОБАЛЬТ-МАРГАНЦЕВЫЕ ШПИНЕЛИ

© 2021 г. В. Д. Журавлев^{1,*}, Л. В. Ермакова¹,
Е. А. Шерстобитова², член-корреспондент РАН В. Г. Бамбуров¹

Поступило 08.09.2020 г.

После доработки 30.10.2020 г.

Принято к публикации 18.11.2020 г.

В результате замещения катионов марганца в оксиде Mn_3O_4 синтезированы твердые растворы трех типов новых никель-кобальт-марганцевых шпинелей: $Ni_{(1-x)}Mn_{(2+x)}O_4$, $Ni_{(1-x)}Co_{(1-x)}Mn_{(1+2x)}O_4$, $Ni_{(1-2x)}Co_{(0.5-x)}Mn_{(1.5+3x)}O_4$. Сложные оксиды получены реакцией горения. Полученные шпинели расширяют ряд материалов, пригодных для использования в качестве анодов литий-ионных аккумуляторов.

Ключевые слова: шпинель, оксиды марганца-никеля-кобальта, замещение катионов

DOI: 10.31857/S2686953521010143

ВВЕДЕНИЕ

Структура шпинели — одна из распространенных форм кристаллизации $3d$ -оксидов. Шпинели на основе d -металлов в силу высокой толерантности к изо- и гетеровалентным замещениям представляют собой неисчерпаемый объект для создания новых функциональных материалов. Например, смешанные шпинели $(Co_xMn_yNi_z)_3O_4$, где $x + y + z = 3$, изучают как парамагнетики в области низких температур, чьи парамагнитные переходы зависят от состава материалов [1]. Такая особенность, как увеличение проводимости в 200–1000 раз при нагревании от комнатной до более высоких температур, например, до 400–500°C, превращает их в потенциальные термисторы NTCR [2, 3]. Оксиды на основе марганца, кобальта и никеля в форме шпинели активно исследуются в качестве суперконденсаторов [4]. Трехмерная конструкция из наночастиц шпинели $Mn_{(3-x-y)}Ni_xCo_yO_4$ весьма эффективно способствует перемещению ионов Li. Учитывая адаптационные возможности ее кристаллической структуры, аноды из $3d$ -оксидов со структурой шпинели рассматривают как перспективные материалы для замены графитовых анодов в литий-ионных аккумуляторах (ЛИА) [5, 6]. Учитывая более низкую стоимость

оксидных шпинелей на основе марганца по сравнению с кобальтатом лития, возможность стабилизации их электрохимических характеристик весьма заманчива. Исходя из близости строения катионов никеля, кобальта и марганца, взаимозамещение катионов в кристаллической решетке Mn_3O_4 представляется перспективным методом для создания новых анодов ЛИА и подобных материалов. Анализ публикаций показал отсутствие системных исследований по замещению катионов марганца в кристаллической решетке шпинели Mn_3O_4 на катионы кобальта и никеля.

Реакция горения (*Solution Combustion Synthesis*, SCS) — это эффективный способ синтеза материалов ЛИА [7, 8]. Вследствие высокой интенсивности протекания окислительно-восстановительной реакции с нитратами d -металлов часто вместе с глицином или вместо него используют менее интенсивные виды топлива. Например, S. Mhinetal [8] для получения нанопорошков $(Ni,Mn,Co)O_4$ вводил в раствор лимонной кислоты нитраты марганца, никеля и кобальта в молярном отношении 1 : 1. Полученный ксерогель сжигали при 300°C, а затем отжигали при температурах от 400 до 900°C. Они установили, что нанопорошки кубической шпинели NMC формируются и устойчивы при довольно низкой температуре, равной 450°C.

В данной статье представлены результаты исследования по синтезу двойных и тройных оксидов со структурой шпинели через одиночное допирование катионами никеля и парное допирование катионами никеля и кобальта Mn_3O_4 реакцией SCS с использованием глицина и лимонной кислоты. Выполнено исследование окси-

¹ Институт химии твердого тела Уральского Отделения Российской академии наук, 620990 Екатеринбург, Россия

² Институт физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, 620108 Екатеринбург, Россия

*E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

Таблица 1. Состав и параметры кристаллической решетки оксидов $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(3-x-y)}\text{O}_4$

$P = \text{Mn}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn})$	$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(3-x-y)}\text{O}_4$	$a, \text{\AA}$
Группа I		
0.667	NiMn_2O_4	8.3760(2)
0.68	$\text{Ni}_{0.946}\text{Mn}_{2.054}\text{O}_4$	8.3890(5)
0.69	$\text{Ni}_{0.923}\text{Mn}_{2.077}\text{O}_4$	8.3882(4)
0.73	$\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{2.2}\text{O}_4$	8.3998(7)
0.8	$\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{2.4}\text{O}_4$	8.4388(4)
0.812	$\text{Ni}_{0.561}\text{Mn}_{2.439}\text{O}_4$	8.4439(5)
0.818	$\text{Ni}_{0.545}\text{Mn}_{2.455}\text{O}_4$	8.4410(6)
Группа II		
0.33	NiCoMnO_4	8.2779(6)
0.428	$\text{Ni}_{0.857}\text{Co}_{0.857}\text{Mn}_{1.286}\text{O}_4$	8.3131(5)
0.5	$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.75}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	8.3411(4)
0.6	$\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$	8.3786(5)
0.625	$\text{Ni}_{0.561}\text{Co}_{0.561}\text{Mn}_{1.878}\text{O}_4$	8.3875(5)
0.636	$\text{Ni}_{0.545}\text{Co}_{0.545}\text{Mn}_{1.91}\text{O}_4$	8.3936(8)
Группа III		
0.5	$\text{NiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$	8.3121(5)
0.53	$\text{Ni}_{0.946}\text{Co}_{0.473}\text{Mn}_{1.581}\text{O}_4$	8.3314(8)
0.57	$\text{Ni}_{0.857}\text{Co}_{0.4285}\text{Mn}_{1.7145}\text{O}_4$	8.3575(3)
0.625	$\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.375}\text{Mn}_{1.875}\text{O}_4$	8.3769(9)

дов с относительной долей атомов марганца $P = \text{Mn}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn})$ от 0.4 до 0.83.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза образцов шпинелей использовали марганец углекислый основной водный $n\text{MnCO}_3 \cdot$

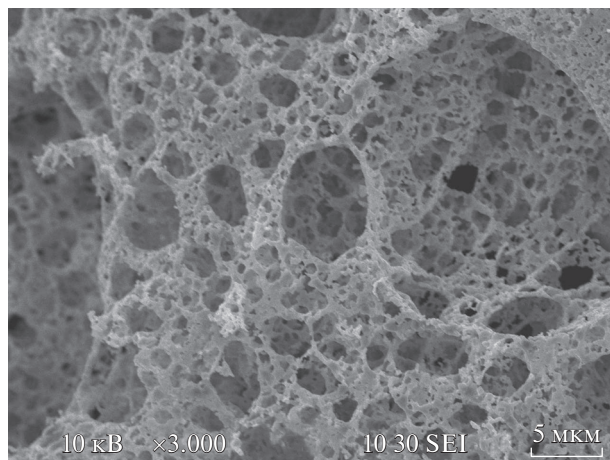


Рис. 1. Морфология порошка шпинели $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$.

$\cdot m\text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, растворы нитратов никеля и кобальта. В качестве восстановителя применяли глицин и лимонную кислоту. Масса получаемых оксидов 50 г. После окончания реакции порошки перетирали, отжигали в течение 30 ч при 850°C с двумя перешихтовками. Образцы после отжига охлаждали в печи до 100–150°C. Относительную долю атомов марганца, $P = \text{Mn}/(\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn})$, в составе образцов шпинелей меняли от 0.4 до 0.83.

Структурную и фазовую аттестацию синтезированных образцов проводили методом порошковой рентгенографии на дифрактометре Shimadzu XRD-700, Cu-K α -излучение, $2\theta = 10\text{--}80^\circ$ (Япония). Уточнение кристаллической структуры вели по методу Ритвельда при помощи программного пакета FullProf [9]. Морфология порошков исследована на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM 6390 LA (Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Считается, что кубическая шпинель $\gamma\text{-Mn}_3\text{O}_4$ формируется и устойчива в области 900–1350°C [10]. Введение катионов никеля или никеля и кобальта в Mn_3O_4 и применение метода SCS позволили получить три серии однофазных смешанных оксидов $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.455$, $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1+2x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.455$, $\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Co}_{(0.5-x)}\text{Mn}_{(1.5+3x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.125$ со структурой шпинели (табл. 1). Все образцы шпинелей имеют близкую морфологию, характерную для оксидов, получаемых реакцией SCS, и представляют собой ажурные агрегаты наночастиц (рис. 1).

В зависимости от содержания атомов никеля и кобальта полученные образцы разделили на 3 группы (табл. 1). В первом приближении, без учета обратимости шпинели, образцы группы I можно рассматривать как производные от марганцевой шпинели $\text{Ni}^{2+}(\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{3+})\text{O}_4^{2-}$. С увеличением фактора P от 0.667 до 0.818 постоянная кристаллической решетки a шпинелей возрастает от 8.3760(2) до 8.4410(6) Å. Наблюдаемое увеличение a с уменьшением содержания катиона Ni^{2+} ($r = 0.550 \text{ \AA}$) может объясняться тем, что происходит его замещение в тетраэдрических узлах на более крупный катион Mn^{2+} ($r = 0.660 \text{ \AA}$) [11]. Зависимость $a = f(P)$ в области гомогенности $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.455$, подчиняется линейному уравнению (1):

$$a = 0.4365P + 8.0869, \text{ \AA}. \quad (1)$$

Образцы шпинелей серии II, $x = 0\text{--}0.455$, $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1+2x)}\text{O}_4$, изоструктурны составу $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}^{3+}\text{Mn}^{3+})\text{O}_4$ [6]. Кристаллографические данные образца NiCoMnO_4 ($a = 8.2779(6) \text{ \AA}$) близки к постоянной кристаллической решетки шпинели, полученной в [6] при 900°C: $a = 8.2801 \text{ \AA}$.

Изменение ее состава ($P = 0.33\text{--}0.636$) можно рассматривать как результат замещения катионов Ni^{2+} в позиции с координационным числом КЧ = 4 и катиона Co^{3+} в позиции с КЧ = 6 катионами Mn^{2+} и Mn^{3+} соответственно. В том и другом случае это приводит к увеличению размеров полиэдров, так как ионные радиусы катионов никеля и кобальта равны 0.550 и 0.545 Å (низкоспиновое состояние), тогда как размеры радиусов катионов марганца в соответствующих степенях окисления +2 и +3 равны 0.670 и 0.580 Å в низкоспиновом состоянии и 0.830 и 0.645 Å в высокоспиновом состоянии соответственно [12]. Зависимость постоянной решетки от увеличения доли марганца P в составе шпинелей серии II выражается уравнением (2):

$$a = 0.3765P + 8.1529, \text{ Å} \quad (2)$$

Замещением 50% катионов марганца в составе марганцевой шпинели парой катионов $\text{Ni}^{2+} + \text{Co}^{2+}$ в соотношении 2 : 1 был получен третий тип шпинели предполагаемого состава $\text{Ni}^{2+}(\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{1.5})\text{O}_4$. По своим кристаллографическим характеристикам ($a = 8.3121(5) \text{ Å}$) она не отличается от образца, приведенного в [6], $a = 8.3109 \text{ Å}$. Увеличение в составе шпинелей серии III, $\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Co}_{(0.5-x)}\text{Mn}_{(1.5+3x)}\text{O}_4$, $x = 0\text{--}0.125$, доли катионов Mn^{2+} и Mn^{3+} также приводит к увеличению размеров кристаллической решетки с увеличением фактора P от 0.5 до 0.625. Зависимость $a = f(P)$ для шпинелей типа III выражается уравнением (3):

$$a = 0.5215P + 8.0544, \text{ Å} \quad (3)$$

ВЫВОДЫ

Синтезированы три типа новых твердых растворов замещения на основе шпинелей NiMn_2O_4 , NiCoMnO_4 и $\text{NiCo}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ и определены их кристаллографические параметры. Моделирование размещения d -катионов по двум различным кристаллографическим структурам шпинели проведено в первом приближении, без учета возможных реакций диспропорционирования и инверсии [12]. Наиболее полно они изучены лишь у NiMn_2O_4 . В соответствии с данными А. Díez и соавт. [13] формульный состав для медленно охлажденной шпинели NiMn_2O_4 может быть представлен как $(\text{Ni}_{0.0965}^{2+}\text{Mn}_{0.865}^{2+})_{\text{Th}}[\text{Ni}_{0.865}^{2+}\text{Mn}_{0.265}^{3+}\text{Mn}_{0.865}^{4+}]_{\text{Oh}}\text{O}_4$. Расчет фактора влияния размеров катионов или межатомных расстояний в полиэдрах в этом случае существенно осложняется.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН, тема

№ АААА-А19-119031890026-6, и государственным заданием по теме “Поток” № АААА-А18-118020190112-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma Y., Bahout M., Peña O., Durán P., Moure C. Magnetic properties of $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ spinels // Bol. Soc. Esp. Ceram. 2004. V. 43. № 3. P. 663–667. <https://doi.org/10.3989/cyv.2004.v43.i3.472>
2. Schmidt R., Stiegelschmitt A., Roosen A., Brinkman A.W. Screen printing of co-precipitated $\text{NiMn}_2\text{O}_{4+\delta}$ for production of NTCR thermistors // Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. P. 1549–1558. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00414-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00414-4)
3. Wang W., Liu X., Gao F., Tian C. Synthesis of nanocrystalline $\text{Ni}_1\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$ powders for NTC thermistor by a gel auto-combustion process // Ceram. Int. 2007. V. 33. P. 459–462. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2005.10.010>
4. Mariappan C.R., Upadhyay S., Kumar V., Indris S., Ehrenberg H. Fabrication and characterization of monodispersed $\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_2\text{O}_4$ mesoporous microspheres for supercapacitor application // Ceram. Int. 2018. V. 44. № 8. P. 8864–8869. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.071>
5. Ren Q.-Q., Yu F.-D., Zheng L.-L., Yin B.-Si., Wang Z.-B., Ke K. Spinel $(\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2})_3\text{O}_4$ nanoparticles as conversion-type anodes for Li- and Na-ion batteries // Ceram. Int. 2019. V. 45. № 6. P. 7552–7559. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.049>
6. Zhao H., Liu L., Hu Z., Sun L., Han S., Liu Y., Chen D., Liu X. Neutron diffraction analysis and electrochemical performance of spinel $\text{Ni}(\text{Mn}_{2-x}\text{Co}_x)\text{O}_4$ as anode materials for lithium ion battery // Mater. Res. Bull. 2016. V. 77. P. 265–270. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.049>
7. Periasamy P., Kalaiselvi N. Electrochemical performance behavior of combustion-synthesized $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ lithium-intercalation cathodes // J. Power Sour. 2006. V. 159. P. 1360–1364. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.12.016>
8. Mhin S., Han H., Kim K.M., Lim J., Kim D., Lee J.-L., Ryu J.H. Synthesis of $(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_4$ nanopowder with single cubic spinel phase via combustion method // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 13654–13658. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.161>
9. Rodríguez-Carvajal J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction // Physica B. 1993. V. 192. P. 55–69. [https://doi.org/10.1016/0921-4526\(93\)90108-I](https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I)
10. Keller M., Dieckmann R. Defect structure and transport properties of manganese oxides: (II). The nonstoichiometry of hausmannite $(\text{Mn}_{3-\delta}\text{O}_4)$ // Bell. Bunsenges. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 10. P. 1095–1104. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850891016>
11. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. Sect. A. 1976. V. 32.

- P. 751–767.
<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
12. Воробьев Ю.П. Дефекты лазерных кристаллов и магнитной керамики. Екатеринбург. УрОРАН, 2006. 593 с.
13. Díez A., Schmidt R., Sagua A.E., Frechero M.A., Mate-sanz E., Leon C., Morán E. Structure and physical properties of nickel manganite NiMn_2O_4 obtained from nickel permanganate precursor //J. Europ. Ceram. Soc. 2010. V. 30. P. 2617–2624.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.04.032>

NEW NICKEL-COBALT-MANGANESE SPINELS

V. D. Zhuravlev^{a, #}, L. V. Ermakova^a,

E. A. Sherstobitova^b, and Corresponding Member of the RAS V. G. Bamburov^a

^a Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation

^b M.N. Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation

[#]E-mail: zhvd@ihim.uran.ru

As a result of substitution of manganese cations in the Mn_3O_4 oxide solid solutions of three types of new nickel-cobalt-manganese spinels were synthesized: $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Mn}_{(2+x)}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_{(1-x)}\text{Mn}_{(1+2x)}\text{O}_4$, $\text{Ni}_{(1-2x)}\text{Co}_{(0.5-x)}\text{Mn}_{(1.5+3x)}\text{O}_4$. Complex oxides are obtained in combustion reactions. The resulting spinels expand the range of materials suitable for use as lithium-ion battery anodes.

Keywords: spinel, manganese-nickel-cobalt oxides, substitution of cations

УДК 666.3-122;666.3-16

НОВЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ТЬЮРИНГА

© 2021 г. Академик РАН В. Я. Шевченко¹, член-корреспондент РАН М. В. Ковальчук², член-корреспондент РАН А. С. Орыщенко³, С. Н. Перевислов^{1,*}

Поступило 22.09.2020 г.

После доработки 16.11.2020 г.

Принято к публикации 26.12.2020 г.

В работе получены композиционные материалы алмаз–карбид кремния методом пропитки газообразным и жидким Si. Изучены механизмы пропитки и уплотнения композитов алмаз–карбид кремния. Впервые показано влияние реакционно-диффузионного механизма Тьюринга на спекание материалов алмаз–карбид кремния, формирование микроструктуры и механические свойства.

Ключевые слова: алмаз, карбид кремния, реакционно-диффузионный механизм Тьюринга, графитизация алмаза, микроструктура, механические свойства

DOI: 10.31857/S268695352101009X

Хорошо известно, что микроструктура материала существенно влияет на его физические (сложные) свойства. Конечно, определяющую роль в формировании свойств вещества играет его химическая природа, однако с помощью различных технологий можно получить необычные, а иногда уникальные материалы необходимого качества. Несмотря на обилие многочисленных технологических приемов получения разнообразных материалов (металлы, керамика, полимеры) и их композиционных сочетаний, поиск новых методик активно развивается. Одно из таких исследований, проводимых нами, основано на новой парадигме структурной химии вещества [1], исходящей из представлений о фундаментальных конфигурациях, из которых формируются кластеры и последовательно полные кристаллические структуры вещества [2]. Таким образом, топология структуры первичного кластера переходит в топологию микроструктуры.

Впервые вопрос, как природа реализует периодические минимальные поверхности в химических структурах, был сформулирован Фон Шнерингом (von Shnering) [3] и впервые им введено в

практику материаловедения представление о трижды периодических поверхностях минимальной энергии (ТППМЭ). Ранее опубликованные [4, 5] и более поздние работы [6, 7], по существу, создали законченную теоретическую основу этой идеи. В 1952 г. Тьюринг (Turing) продемонстрировал математически, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование периодических структур, если выполняются определенные условия [8]. В работе [9] показано, что взаимосвязанные структуры с кубической симметрией, такие как гироид, связаны, по крайней мере приблизительно, периодическими поверхностями минимальной энергии. Это означает, что структуры Тьюринга создают связь между реакционно-диффузионными уравнениями, геометрией и топологией микроструктуры.

Химические принципы морфогенеза (морфогены — частицы (кластеры) вещества, между которыми происходит реакция и диффузия) следуют из уравнений Тьюринга и включают в себя соотношение между концентрациями, коэффициентами диффузии реагирующих веществ, наряду с температурой реакции и другими техническими условиями, такими как скорость превращения веществ А и В в С и скорость поступления вещества А в систему. Важным обстоятельством является также подбор так называемых когенетических пар, взаимопределяемых структурным и химическим сродством. Такая пара наблюдается в системе углерод (алмаз)—кремний, в которой можно синтезировать композит алмаз–карбид кремния.

¹ Институт химии силикатов имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук, 199034 Санкт-Петербург, Россия

² НИЦ “Курчатовский институт”, 123182 Москва, Россия

³ НИЦ “Курчатовский институт” — ЦНИИ КМ “Прометей”, 191015 Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: perevislov@mail.ru

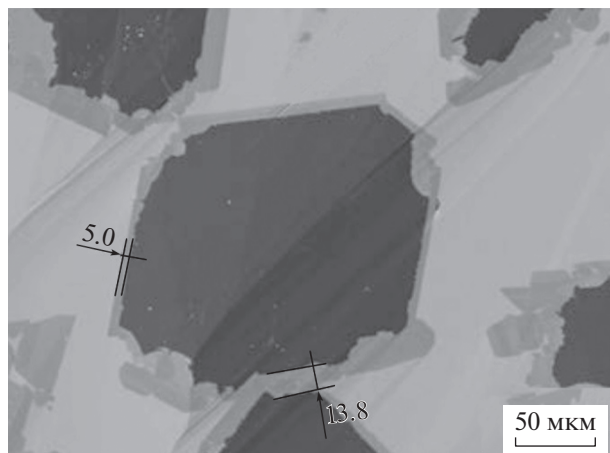


Рис. 1. Образование слоя SiC на поверхности алмазных частиц (графитизация алмаза).

Наиболее распространенными методами получения композитов алмаз–карбид кремния являются горячее изостатическое прессование [10], искровое плазменное спекание [11] и спекание в камерах высокого давления [12]; помимо технологических сложностей этих методов существуют еще ограничения габаритных размеров производимых материалов. Альтернативным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию структуры, состоящей из алмазных частиц и вторичного SiC. Нами впервые показана роль реакционно-диффузионного механизма Тьюринга при взаимодействии компонентов в системе углерод (алмаз)—карбид кремния и формирование микроструктуры, состоящей из ТППМЭ.

Реакционно-диффузионный механизм уплотнения. На начальной стадии пропитки газообразный Si проникает в каналы пор алмазной заготовки, взаимодействует с пироуглеродом и на поверхности алмазных частиц равномерно формируются слои зерен SiC размером 100–200 нм. Процесс образования SiC можно объяснить с помощью анализа реакционно-диффузионного механизма Тьюринга [8]. Дальнейшая реакция кремния с углеродом осуществляется путем диффузии Si через слой образовавшегося SiC. Следовательно, процесс реакции включает диффузию атомов Si через слой SiC и реакцию между Si и C. Реакция идет медленно из-за низких коэффициентов диффузии C и Si в SiC, что приводит к образованию плотных слоев SiC, состоящих из наноразмерных зерен.

При формировании SiC по реакционно-диффузионному механизму Тьюринга диаметр каналов заготовки и скорость роста SiC во времени t считаются постоянными, поэтому при пропитке

будут формироваться слои SiC толщиной d_{SiC} , вычисляемой по формуле:

$$d_{\text{SiC}} = \sqrt{D_{\text{эфф}} t}. \quad (1)$$

Эффективный коэффициент диффузии ($D_{\text{эфф}}$) рассчитывается по формуле:

$$D_{\text{эфф}} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, Q — энергия активации. Из литературных данных известно, что $D_0 = 2 \times 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, $Q = 132 \text{ кДж моль}^{-1}$ [13], отсюда $D_{\text{эфф}} = 4.168 \times 10^{-10} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Однако для малых капиллярных каналов и длительного времени пропитки размер пор уменьшается со временем, для этого случая толщина слоя SiC может быть выражена как:

$$d_{\text{SiC}} = \sqrt{2D_{\text{эфф}} t \frac{M_{\text{C}} \rho_{\text{Si}}}{M_{\text{Si}} \rho_{\text{C}}}}, \quad (3)$$

где M_{C} , M_{Si} , ρ_{C} и ρ_{Si} — атомные массы и плотности углерода и кремния соответственно. Скорость роста слоя SiC для разных углеродных материалов отличается в зависимости от их плотности. Источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц являются пироуглерод, образующийся при пиролизе органического связующего, и алмаз, который при высокой температуре может частично на поверхности преобразовываться в слой углерода (рис. 1); скорость роста зерен карбида кремния в данном случае меньше, чем в материалах, в которые дополнительно добавлен углерод. Рост наноразмерных зерен SiC на поверхности алмаза происходит в результате реакционно-диффузионного взаимодействия газообразного Si с пироуглеродом, скорость роста слоя SiC в данном случае вычисляется по уравнению (1). Скорость роста слоя карбида кремния, образующегося в результате взаимодействия жидкого Si с пироуглеродом, также подчиняется реакционно-диффузионному механизму Тьюринга и вычисляется по формуле (3). Экспериментально подтверждено образование слоя SiC толщиной от 5.0 до 13.8 мкм на поверхности алмазных частиц (рис. 1).

В областях, богатых Si, образование SiC подчиняется механизму “растворение—кристаллизация”. Зерна SiC кристаллизуются на поверхности алмаза при охлаждении или насыщении углерода расплавом жидкого Si. Чаще всего для процесса пропитки кремний берется в избытке по отношению к углероду, растворенному в расплаве кремния, и диффундирует в холодные зоны материала через расплав и, в соответствии с реакционно-диффузионным механизмом Тьюринга, кристаллизуется на поверхности алмазных частиц, образуя так называемые “заборы” Тьюринга. В работе [14] приведены концентрационные зависимости

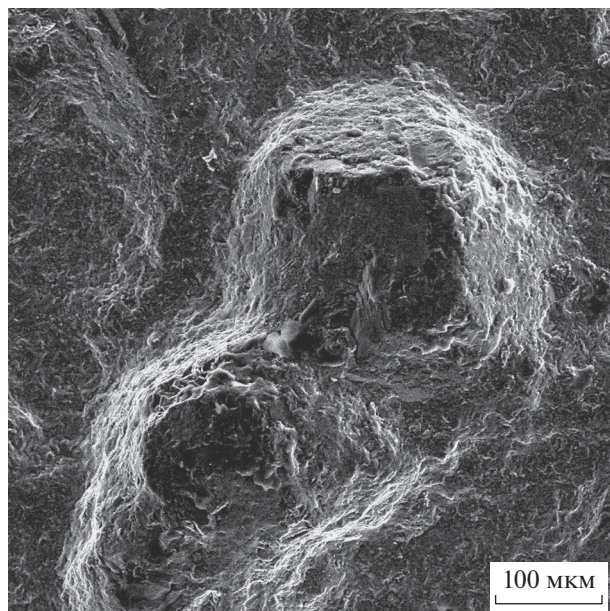


Рис. 2. Рост кристаллов карбида кремния на гранях {111} композиции алмаз—карбид кремния.

продуктов реакции Тьюринга для одномерной модели, а на рис. 2 приведена фотография “заборов” Тьюринга для полученной нами композиции алмаз—карбид кремния. Примеры трехмерных случаев приведены также в работе [15] для многих металлоорганических систем.

Реакционно-диффузионное взаимодействие кремния с углеродом сопровождается экзотермическим эффектом (локальным повышением температуры системы до 2400°C) с энтальпией $H_0 = -117.77 \text{ кДж моль}^{-1}$, что приводит к устранению градиентов температуры в материалах [16]. В результате каналы пор не полностью закрываются карбидом кремния для проникновения жидкого Si, а скорость растворения пироуглерода и графитизации алмаза в жидком Si увеличиваются. Вязкость Si и угол смачивания им углерода снижаются, что приводит к более быстрой и легкой пропитке пористой заготовки жидким Si. Скорость диффузии Si увеличивается в несколько раз, а поры заготовки заполняются SiC, формирующимся согласно реакционно-диффузионному механизму Тьюринга. В результате процесса реакционной пропитки образуется плотный композит алмаз—карбид кремния с практически нулевой пористостью.

Ступенчатые и зубчатые границы морфологии SiC (рис. 3) предполагают эпитаксиальный рост плоскостей SiC. Зерна β -SiC растут преимущественно вдоль кристаллографической плоскости {111}. В процессе пропитки зародышеобразование зерен карбида кремния начинается преимущественно в местах дефектов на поверхности алмаза.

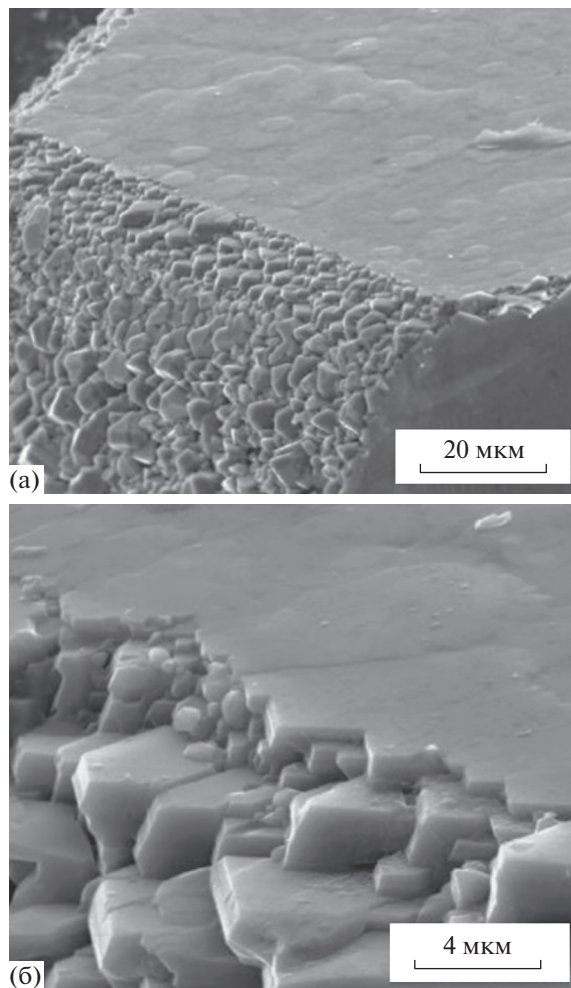


Рис. 3. Формирование микронных зерен SiC (а), образующихся в результате взаимодействия пироуглерода с жидким кремнием, согласно реакционно-диффузионному механизму Тьюринга; “забор” Тьюринга на поверхности алмазной частицы (б).

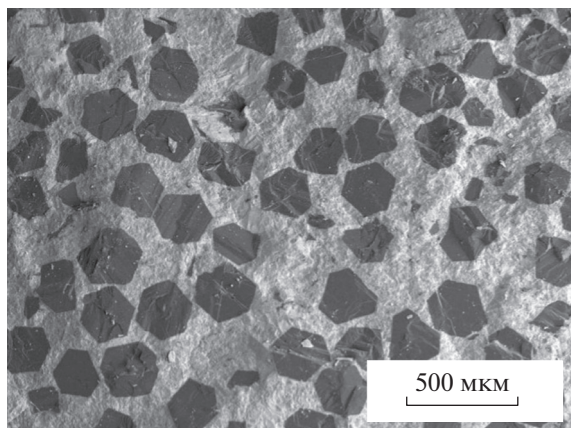


Рис. 4. Микроструктура реакционно-спеченного материала алмаз—карбид кремния.

Таблица 1. Механические свойства реакционно-спеченного материала “Идеал”

Материал	ρ , г см ⁻³	E , ГПа	ν , км с ⁻¹	$\sigma_{изг}$, МПа	K_{IC} , МПа м ^{-0.5}	HV , ГПа
“Идеал” (композит алмаз–карбид кремния)	3.40	720	15.0	420	4.7	63
Реакционно-спеченный SiC [17]	3.05–3.10	380–410	10.2	380–400	3.5–4.0	20–21
Реакционно-спеченный B ₄ C [18]	2.60–2.65	380–420	11.8	350–380	3.2–3.5	28–30

Примечание. ρ – плотность; E – модуль упругости; ν – скорость распространения звука в материале; $\sigma_{изг}$ – предел прочности при трехточечном изгибе; K_{IC} – коэффициент трещиностойкости; HV – твердость по Виккерсу.

В алмазе существуют некоторые “слабые” кристаллографические плоскости или направления, которые преимущественно вовлечены в процесс графитизации. Поверхностная плотность атомов на кристаллографической грани алмаза {211} очень близка к грани графита {0001} и подвержена высокой степени графитизации. Грань {100} наиболее устойчива к графитизации.

Микроструктура и свойства материала алмаз–карбид кремния. В качестве исходных компонентов использовали порошок Si с размером частиц $d_{0.5} = 1–2$ мм и смесь алмазных порошков с размерами частиц 20–28 мкм (D_s) и 225–250 мкм (D_b).

Алмазные порошки перемешивали в соотношении $D_b : D_s = 2 : 1$ в барабанном смесителе и пластифицировали спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы (ФФС). Для изучения процесса пропитки, анализа микроструктуры и определения механических свойств образцы прессовали методом полусухого формирования при давлении 100 МПа. Пиролиз ФФС проводили при температуре 800°C. Пропитку заготовок осуществляли при температуре 1600°C в вакууме в течение 1 ч.

На рис. 4 изображена микроструктура композита алмаз–карбид кремния. Темные фазы соответствуют частицам алмаза, темно-серые – β -SiC. Кристаллы алмаза правильной формы, однородно распределены в композите. Пор в материале практически нет, что говорит о прочной межфазной связи между алмазом и карбидом кремния. Полученному композиту присвоено имя “Идеал” (табл. 1). По сравнению со стандартными реакционно-спеченными карбидом кремния [17] и карбидом бора [18] материал “Идеал” показал наилучшие механические характеристики.

Таким образом, впервые на примере композитов алмаз–карбид кремния при создании соответствующих условий для прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга (концентрации компонентов и их огранки, температуры пропитки, давления и т.д.) получен материал “Идеал” с регулярной (периодической) микроструктурой, вследствие образования ТППМЭ, что значительно повышает его механические характеристики. Композиционный материал “Идеал”

может представлять большой интерес для промышленности благодаря своим уникальным свойствам, таким как высокая твердость и теплопроводность, повышенная износостойкость, что позволит значительно увеличить срок службы изделий на их основе при работе в условиях экстремальных нагрузок.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00054).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko V.Ya.* What is a chemical substance and how is it formed? / In: Hargittai I., Hargittai B., editors. *Science of Crystal Structures*. – Springer, Cham, 2015. P. 309–321.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-19827-9_32
2. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30 P. 2015–2027.
<https://doi.org/10.1007/s11224-019-01427-5>
3. *Von Shnering H.G., Nesper R.* How nature adapts chemical structures to current surfaces // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987. V. 26. № 11. P. 1059–1080.
<https://doi.org/10.1002/anie.198710593>
4. *Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S.* Minimal surfaces and structures: from inorganic and metal crystals to cell membranes and biopolymers // *Chem. Rev.* 1988. V. 88. № 1. P. 221–242.
<https://doi.org/10.1021/cr00083a011>
5. *Andersson S., Hyde S.T., von Shnering H.G.* The intrinsic curvature of solids // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 1984. V. 168. № 1–4. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1524/zkri.1984.168.14.1>
6. *Von Schnering H.G., Nesper R.* Nodal surfaces of Fourier series: fundamental invariants of structured matter // *Z. Physik B – Condensed Matter*. 1991. V. 83. № 3. P. 407–412.
<https://doi.org/10.1007/BF01313411>
7. *Mackay A.L.* Crystallographic surfaces // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*. 1993. V. 442. № 1914. P. 47–59.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1993.0089>

8. *Turing A.* The chemical basis of morphogenesis // *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B.* 1952. V. 237. № 641. P. 37–72.
<https://doi.org/10.1098/rstb.1952.0012>
9. *Shoji H., Ohta T.* Computer simulations of three-dimensional Turing patterns in the Lengyel-Epstein model // *Phys. Rev. E.* 2015. V. 91. № 3. P. 032913.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.91.032913>
10. *Shimono M., Kume S.* HIP–Sintered Composites of C (Diamond)/SiC // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 87. № 4. P. 752–755.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.00752.x>
11. *He Zh., Katsui H., Goto T.* High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 99. № 6. P. 1862–1865.
<https://doi.org/10.1111/jace.14199>
12. *Nauyoks S., Wieligor M., Zerda T.W., Balogh L., Ungar T., Stephens P.* Stress and dislocations in diamond–SiC composites sintered at high pressure, high temperature conditions // *Composites Part A.* 2009. V. 40. № 5. P. 566–572.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.006>
13. *Fitzer E., Gadow R.* Fiber-reinforced silicon carbide // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1986. V. 65. № 2. P. 326–335.
14. *Kuramoto Y.* Rhythms and turbulence in populations of chemical oscillators // *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications.* 1981. V. 106. № 1. P. 128–143.
[https://doi.org/10.1016/0378-4371\(81\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4371(81)90214-4)
15. *Epstein I.R., Pojman J.A.* An introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns, and chaos / New York: Oxford University Press, 1998. 392 p.
16. *Shevchenko V.Ya., Koval'chuk M.V., Oryshchenko A.S.* Synthesis of a new class of materials with a regular (periodic) interconnected microstructure // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 412–418.
<https://doi.org/10.1002/ijch.201900153>
17. *Nesmelov D.D., Perevislov S.N.* Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // *Glass Ceram.* 2015. V. 71. № 9–10. P. 313–319.
<https://doi.org/10.1007/s10717-015-9677-7>
18. *Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V.* High density boron carbide ceramics // *Refract. Ind. Ceram.* 2018. V. 59. № 1. P. 32–36.
<https://doi.org/10.1007/s11148-018-0178-4>

NEW CHEMICAL TECHNOLOGIES BASED ON REACTIVE-DIFFUSION TURING PROCESSES

**Academician of the RAS V. Ya. Shevchenko^a, Corresponding Member of the RAS M. V. Kovalchuk^b,
Corresponding Member of the RAS A. S. Oryshchenko^c, and S. N. Perevislov^{a,*}**

^a *Grebenshchikov Institute of Chemistry Silicates of the Russian Academy of Sciences, 199034 St. Petersburg, Russian Federation*

^b *SRC Kurchatov Institute, 123182 Moscow, Russian Federation*

^c *SRC Kurchatov Institute—Central Research Institute of Structural Materials “Prometheus”,
191015 St. Petersburg, Russian Federation*

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

In this work, diamond–SiC composite materials were obtained by impregnation with gaseous and liquid Si. The mechanisms of impregnation and compaction of diamond–silicon carbide composites were studied. For the first time the effect of the Turing reaction-diffusion mechanism on the sintering of diamond–SiC materials, the formation of microstructure, and mechanical properties were shown.

Keywords: diamond, silicon carbide, Turing reaction-diffusion mechanism, diamond graphitization, microstructure, mechanical properties

УДК 541.11

ОМНИФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ АМФИФИЛЬНЫХ ДИБЛОК-СОПОЛИМЕРОВ 2-(ПЕРФТОРГЕКСИЛЭТИЛ)МЕТАКРИЛАТА И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТА

© 2021 г. К. Е. Чекуров^{1,*}, А. И. Барабанова¹, И. В. Благодатских¹, Н. М. Кабаева¹,
И. Г. Бараковская¹, А. Г. Буяновская¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}

Поступило 11.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принято к публикации 29.12.2020 г.

Впервые двухстадийной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации синтезированы амфифильные диблок-сополимеры 2-(перфторгексилэтил)метакрилата и 2-гидроксиэтилметакрилата; полученные диблок-сополимеры использованы для покрытий на хлопковой ткани. Изучены гидрофобные и олеофобные свойства тканевых покрытий, полученных с использованием диблок-сополимеров; получены образцы, обладающие супергидрофобными свойствами; показано, что значение краевого угла смачивания можно контролировать соотношением длин полиметакрилатных блоков.

Ключевые слова: 2-(перфторгексилэтил)метакрилат, амфифильные диблок-сополимеры, омнифобные покрытия

DOI: 10.31857/S2686953521010040

Создание омнифобных покрытий, репеллентных по отношению к жидкостям как с высоким, так и с низким значениями поверхностного натяжения, представляет огромный интерес для исследования и имеет приоритетный характер, поскольку позволяет решить многие актуальные проблемы, связанные с адгезией различных загрязнений к поверхностям медицинских инструментов, текстильных материалов, корпусов автомобилей, самолетов, судов и т.д.

Одним из новых подходов к созданию омнифобных покрытий является использование амфифильных фторсодержащих блок-сополимеров. Благодаря наличию полимерных блоков разной природы, соединенных химической связью, такие сополимеры подвергаются микрофазному расслоению и образуют микро- или наношероховатые покрытия с низкой поверхностной энергией, обусловленной высоким содержанием атомов фтора на поверхности [1–11]. Наличие микро- или наношероховатости покрытия в сочетании с

низкой поверхностной энергией позволяет реализовать состояние Касси, в котором внутри полостей рельефа шероховатой поверхности стабилизированы пузырьки воздуха, сводящие к минимуму площадь контактной поверхности между жидкой и твердой фазами, что приводит к увеличению значения краевого угла смачивания (КУ) полярными и неполярными жидкостями, и к снижению гистерезиса КУ (ГКУ).

О получении супергидрофобных покрытий (т.е. покрытий, характеризующихся КУ смачивания водой выше 150° и ГКУ ниже 10°) на хлопке из диблок-сополимеров (ДС), состоящих из поли(глицидилметакрилатного) (ПГМА) и поли(2,2,2-трифторэтилметакрилатного) (ПТФЭМА) блоков недавно сообщили Зоу (Zou) и соавт. [4]. Они показали, что если длина гидрофильного ПГМА блока не меняется, а длина ПТФЭМА блока увеличивается, это не влияет на величину КУ смачивания водой. Водоотталкивающие свойства определяются только степенью покрытия хлопковой ткани полимером. Похожие результаты получили Ли (Li) и соавт. [6], однако они, наоборот, варьировали длину фторированных блоков в ДС, состоящих из ПГМА и поли(гексафторбутилметакрилата).

Более детальное исследование влияния длины фторсодержащего и гидрофильного блоков на репеллентные свойства тканевых покрытий выполнено ранее при изучении пленок из амфифиль-

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Россия

*E-mail: chekurov@polly.phys.msu.ru

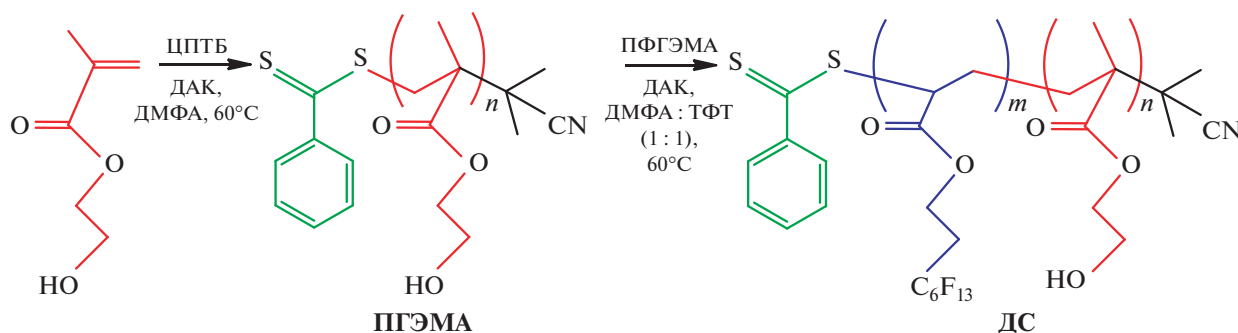


Рис. 1. Схема синтеза ДС двухстадийной ОПЦ-полимеризацией.

ных ДС 2,3,4,5,6-пентафторстирола (ПФС) и ГЭМА, нанесенных на хлопкополиэфирную ткань [11]. Показано, что основным фактором, определяющим переход гидрофобных покрытий в супергидрофобные, является соотношение между длинами (или среднечисленными степенями полимеризации) поли(2,3,4,5,6-пентафторстирольного) (ППФС) и поли(2-гидроксиэтилметакрилатного) (ПГЭМА) блоков ($P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$). Увеличение отношения $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ сопровождается значительным ростом КУ смачивания как водой $\theta^{\text{H}_2\text{O}}$, так и диодметаном (ДИ) $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2}$. После достижения $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 3.5$ рост КУ суще-

ственно замедляется вплоть до $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 6.2$. Нанесение на ткань пленки из ДС с $P_n^{\text{ПФС}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 6.2$ создает супергидрофобную поверхность с $\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 158 \pm 4^\circ$ и ГКУ $= 5 \pm 2^\circ$, обладающую также олеофобными свойствами: $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 107 \pm 3^\circ$ ($>90^\circ$ для покрытия из ППФС) [11].

Ранее было показано, что тонкие пленки из статистических сополимеров ПФГЭМА обладают низкими значениями удельной свободной поверхностной энергии, а тканевые покрытия с такой пленкой характеризуются высокими значениями КУ смачивания водой и неполярными жидкостями и ГКУ $< 10^\circ$ [12–14]. Низкие значения поверхностной энергии и, как следствие, улучшение способности не смачиваться как полярными, так и неполярными жидкостями, обусловлены плотной гексагональной упаковкой концевых CF_3 -групп перфторалкильных заместителей [15].

Целью настоящей работы являлся синтез ДС на основе ГЭМА и 2-(перфторгексилэтил)метакрилата (ПФГЭМА), а также исследование гидрофобных и олеофобных свойств тканевых покрытий из ДС.

ДС синтезировали двухстадийной полимеризацией с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации (ОПЦ-полимеризация) (рис. 1). На первой стадии получали ПГЭМА–ОПЦ-агенты полимеризацией ГЭМА ($[\text{ГЭМА}] = 2$ и 3 моль л^{-1}), инициированной динитрилом азобисизомасляной кислоты (ДАК) ($[\text{ДАК}] = 8 \times 10^{-3}$ моль л^{-1}), в диметилформамиде (ДМФА) при 60°C в присутствии 2-циан-2-пропилдитиобензоата (ЦПТБ), мольное соотношение $[\text{ЦПТБ}] : [\text{ДАК}] = 5$ (табл. 1). На второй стадии получали ДС полимеризацией ПФГЭМА ($[\text{ПФГЭМА}] = 2$ моль л^{-1}) в присутствии синтезированных на первом этапе ПГЭМА–ОПЦ-агентов (рис. 1) в смеси растворителей ДМФА и трифтортолуола (ТФТ) ДМФА : ТФТ = 1 : 1 (по объему) при 60°C с ДАК в качестве инициатора

Таблица 1. Условия полимеризации ГЭМА и молекулярно-массовые характеристики ПГЭМА–ОПЦ-агентов

Образец ПГЭМА ^a	[ГЭМА], моль л^{-1}	Время, ч	q^b , %	ГПХ ^c	
				$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n
H ₆₇	2.0	3	22	8.7	1.26
H ₈₄	3.0	3	29	11	1.22

^a В шифре образца ПГЭМА букве “Н” соответствует мономерное звено ГЭМА. Подстрочный индекс соответствует степени полимеризации ГЭМА. Степень полимеризации $P_n^{\text{ГЭМА}}$ определялась как $M_n/130$, где M_n – среднечисловая молекулярная масса ПГЭМА, измеренная с помощью ГПХ, а 130 – молярная масса ГЭМА. ^b Степень конверсии ГЭМА q определяли гравиметрически. ^c Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 (США) с рефрактометрическим детектором и колонкой G-gel Нудго на основе глицидилметакрилата и этилендиметакрилата (10 мкм, 7.8×300 мм) [16, 17]. В качестве элюента использован 0.025 М раствор LiCl в ДМФА, скорость потока 0.5 мл м^{-1} , температура 30°C . Калибровка по полистирольным стандартам. Воспроизводимость измеренных значений средних ММ оценивали как отклонение от средней величины по двум измерениям, которое составляло величину менее 1%. Оценка погрешности (завышения) полидисперсности M_w/M_n за счет приборного уширения, полученная с использованием полистирольных стандартов, составила около 10%.

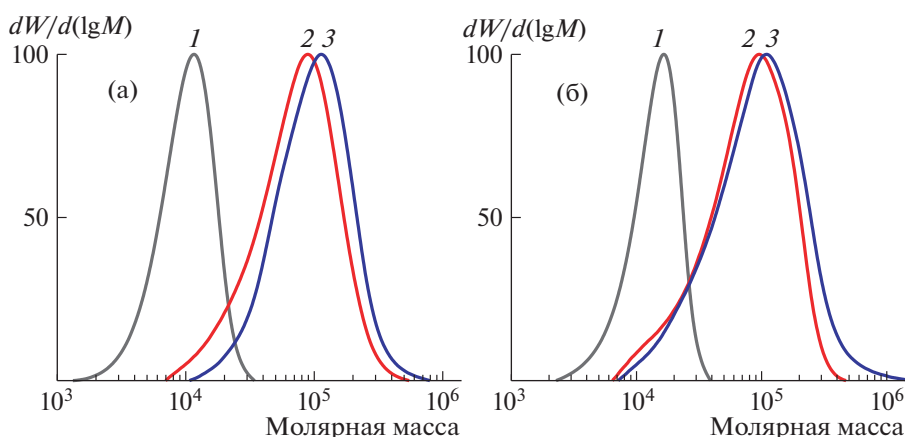


Рис. 2. Сравнение кривых ММР H_{67} (кривая 1) и ДС на его основе $H_{67}-F_{542}$ (кривая 2), $H_{67}-F_{1013}$ (кривая 3) (а) и H_{84} (кривая 1) и ДС на его основе $H_{84}-F_{541}$ (кривая 2), $H_{84}-F_{773}$ (кривая 3) (б).

([ДАК] = 1×10^{-3} моль $л^{-1}$) при мольном соотношении [ПГЭМА] : [ДАК] = 5 (табл. 2).

На рис. 2 показаны кривые молекулярно-массового распределения (ММР) исходных ПГЭМА–ОПЦ-агентов и продуктов полимеризации ПФГЭМА в их присутствии. Синтезированные ДС характеризуются унимодальными кривыми ММР. Сдвиг кривых ММР для ДС с ростом степени конверсии мономера ПФГЭМА q в сторону более высоких молекулярных масс (ММ) и невысокие значения индексов полидисперсности (M_w/M_n , табл. 2) указывают на контролируемый характер полимеризации ПФГЭМА в выбранных условиях. Полимеризацией ПФГЭМА в присутствии ПГЭМА–ОПЦ-агентов H_{67} и H_{84} синтезированы амфифильные ДС с разным составом и молекулярно-массовыми характеристиками (табл. 2).

Покртия из ДС получали погружением образцов хлопковой ткани в растворы ДС в присутствии сшивающего агента – гексаметилендиизоцианата (ДИ) – по методике, подробно описанной в [11]. Присутствие ОН-групп в звеньях ГЭМА способствует химическому связыванию ДС как с поверхностью хлопковых волокон, так и между ПГЭМА блоками, что приводит к формированию покрытия из сшитых ДС. Было приготовлено и исследовано 4 образца ткани, покрытых ДС различного состава.

Химический состав поверхности тканевых образцов определяли с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (СЭМ–ЭДС) (рис. 3, табл. 3). На спектре СЭМ–ЭДС исходной хлопковой ткани (рис. 3, спектр 1) можно видеть два элемента: С и О. В спектрах СЭМ–ЭДС тканей, модифицированных ДС (рис. 3, спектры 2, 3, табл. 3), наряду с С и О заметно присутствие атомов F. Наличие фтора на поверхности покрытий подтвердило успешное нанесение ДС на волокна хлопка. Из табл. 3 видно, что с увеличением

длины фторсодержащего поли(2-(перфторгексил-этил)метакрилатного) (ППФГЭМА) блока (от 541 до 773 и от 542 до 1013 звеньев ПФГЭМА в со-

Таблица 2. Условия полимеризации ПФГЭМА и молекулярно-массовые характеристики диблок-сополимеров

Образец ДС ^а	q^b , %	ДС			
		ГПХ ^в		Состав ^г , мол. %	
		$M_n \times 10^{-3}$	M_w/M_n	ГЭМА	ПФГЭМА
$H_{84}-F_{541}$	38	48.7	1.60	13.4	86.6
$H_{84}-F_{773}$	52.6	58.1	1.97	9.8	90.2
$H_{67}-F_{542}$	39.8	54.3	1.65	11.0	89.0
$H_{67}-F_{1013}$	54.1	78.0	1.51	6.2	93.8

^а В шифре образца ДС буквы “Н” и “F” обозначают мономерные звенья ГЭМА и ПФГЭМА соответственно. Подстрочные индексы соответствуют их степени полимеризации. Например, шифр “ $H_{84}-F_{541}$ ” означает, что ДС состоит из 84 звеньев ГЭМА (Н) и 541 звеньев ПФГЭМА (F). Степень полимеризации ПФГЭМА ($P_n^{\text{ПФГЭМА}}$) рассчитана с учетом содержания звеньев ПФГЭМА в сополимере по уравнению: $P_n^{\text{ПФГЭМА}} = P_n^{\text{ГЭМА}} \times m_{\text{ПФГЭМА}} : m_{\text{ГЭМА}}$, где $m_{\text{ПФГЭМА}}$ и $m_{\text{ГЭМА}}$ – содержание звеньев ПФГЭМА и ГЭМА в ДС, согласно данным элементного анализа. ^б Степень конверсии ПФГЭМА q определяли гравиметрически. ^в Анализ проводили на хроматографе Agilent 1200 с рефрактометрическим детектором, колонкой PLgel MiniMix-C (5 мкм, 4.6×250 мм) и предколонкой PLmixC (5 мкм, 4.6×50 мм). В качестве элюента использована смесь ТФТ : ДМФА = 9 : 1 (по объему), скорость потока 0.3 мл $мин^{-1}$, температура 25°C. Калибровка по полистирольным стандартам. Воспроизводимость измеренных значений средних ММ оценивали как отклонение от средней величины по двум измерениям, которое составляло величину менее 1%. Оценка погрешности (завышения) полидисперсности M_w/M_n за счет приборного уширения, полученная с использованием полистирольных стандартов, составила около 10%. ^г Состав ДС определяли элементным анализом.

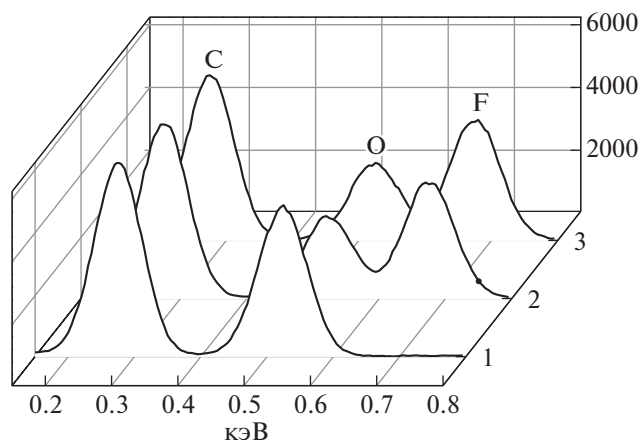


Рис. 3. СЭМ-ЭДС спектры образцов исходной ткани (спектр 1), образца 2 (спектр 2) и образца 4 (спектр 3); [ГЭМА] : [ДЦ] = 1 : 1.

полимерах $H_{84}-F_{541}$ и $H_{84}-F_{773}$, $H_{67}-F_{542}$ и $H_{67}-F_{1013}$ соответственно), процентное содержание атомов фтора на поверхности покрытий несколько повысилось: от 28.4 до 34.1 и от 32.6 до 34.3% соответственно. Увеличение длины гидрофильного ПГЭМА блока (от 67 до 84 звеньев ГЭМА в $H_{67}-F_{542}$ и $H_{84}-F_{541}$), наоборот, сопровождалось понижением содержания атомов фтора от 32.6 до 28.4%. Максимальное содержание фтора на поверхности (34.3%) наблюдается в образце 4 (табл. 3).

Сравнение этого показателя с содержанием фтора в ДС (53.6%) показало, что, хотя не все атомы фтора оказываются на поверхности обработанных тканей, их доля растет с длиной ППФГЭМА бло-

ков, что имеет решающее значение для получения супергидрофобных покрытий с низкой поверхностной энергией.

Морфологию образцов исходной хлопковой ткани и ткани, покрытой ДС разного состава, исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Видно, что ДС $H_{84}-F_{541}$ (рис. 4в,г) равномерно распределяется по всей поверхности волокон ткани (с диаметром волокна около 10 мкм), образуя однородное покрытие, что может быть обусловлено повышенной адгезией ДС $H_{84}-F_{541}$ из-за наличия гидроксильных групп в звеньях ГЭМА. Следует отметить, что при нанесении на ткань гомополимера ПФГЭМА формируется дефектное покрытие [12, 14]. На увеличенном СЭМ-изображении волокон образца 1 (рис. 4г) заметна некоторая шероховатость. Рельеф поверхности волокон представляет собой вытянутые вдоль волокна ткани бороздки шириной 100–300 нм. Похожие шероховатые поверхности были характерны для всех ДС (СЭМ-изображения не показаны). Таким образом, покрытие волокон хлопка полученными диблок-сополимерами приводит к формированию низкоэнергетической шероховатой поверхности.

Гидрофобные и олеофобные свойства образцов хлопковой ткани, обработанной ДС, оценивали по значениям статических КУ смачивания водой и ДИ. Оказалось, что покрытия из ДС отталкивают воду лучше, чем покрытия из ППФГЭМА [12]. Как видно из табл. 3 и рис. 5, увеличение соотношения длин блоков $P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ от 6.44 до 15.12 сопровождается слабым линейным ростом КУ смачивания как водой, так и ДИ. Наибо-

Таблица 3. Условия приготовления, химический состав и статические краевые углы смачивания водой θ^{H_2O} и диiodметаном $\theta^{CH_2I_2}$ образцов исходной хлопковой ткани и ткани, покрытой диблок-сополимерами

Образец	ДС	$P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$	Содержание атомов на поверхности ^а , %				Статические краевые углы ^б	
			С	О	Ф	$F_{\text{теор}}$	θ^{H_2O}	$\theta^{CH_2I_2}$
исходная ткань	—	—	51.5	48.5	—	—	Вода и ДИ впитываются в ткань	
1	$H_{84}-F_{541}$	6.44	48.3	23.3	28.4	49.5	143 ± 2	108 ± 3
3	$H_{67}-F_{542}$	8.09	46.1	21.3	32.6	50.8	145 ± 2	112 ± 2
2	$H_{84}-F_{773}$	9.20	43.8	22.1	34.1	51.5	147 ± 4	115 ± 3
4	$H_{67}-F_{1013}$	15.12	45.3	20.4	34.3	53.6	152 ± 2	120 ± 3

^а Химический состав (содержание атомов С, О и F) на поверхности определяли с помощью СЭМ-ЭДС. Образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего пластилина и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 10 нм. Исследование проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 (Англия) при ускоряющем напряжении 10 кВ. ^б Статический краевой угол смачивания определяли методом сидящей капли на приборе Kruss DSA 25 (Германия), объем капли 1.5 мкл, точность 1°. Для каждого образца проводили не менее 6 измерений, полученные результаты усредняли.

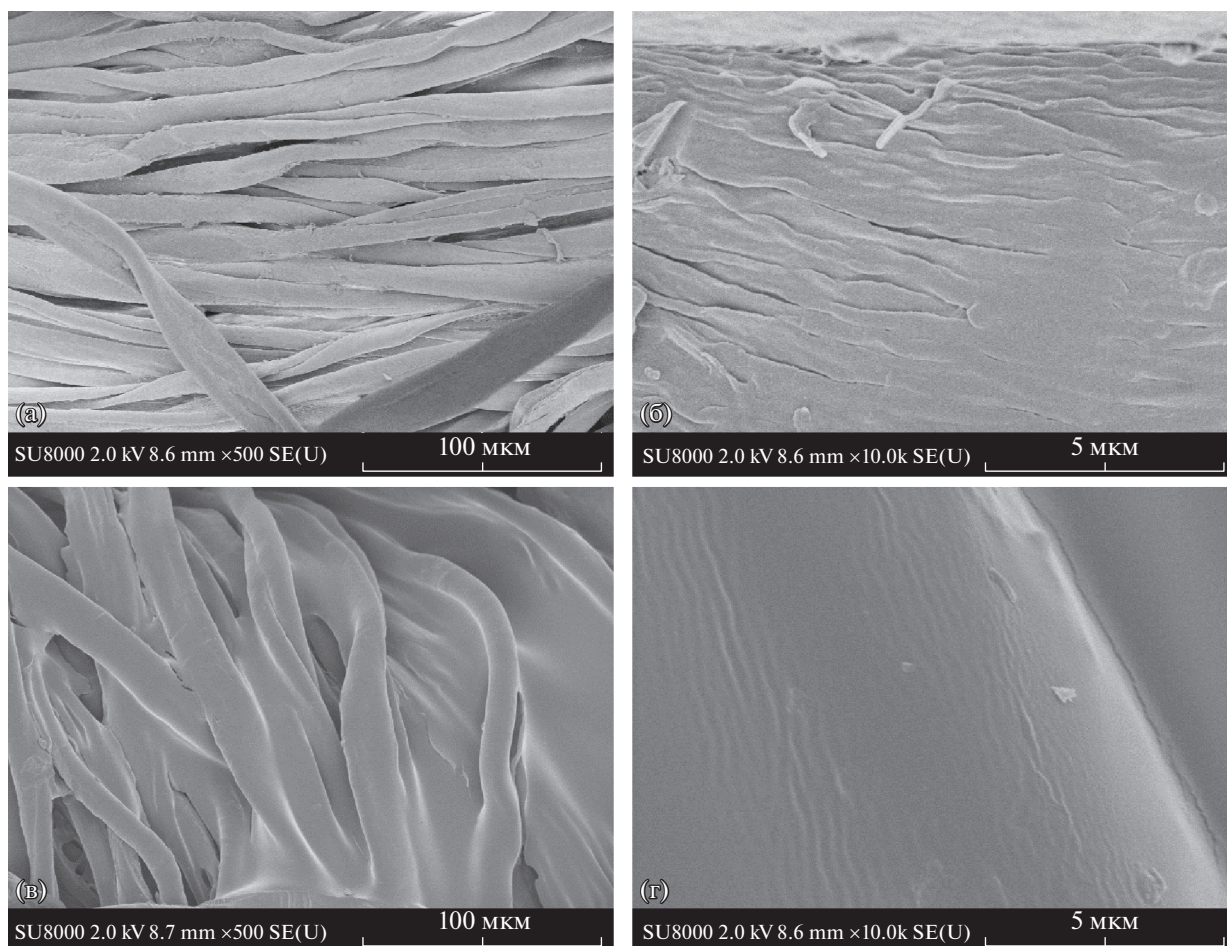


Рис. 4. СЭМ-изображения исходной хлопковой ткани в масштабе 100 мкм (а) и 5 мкм (б) и образца 1 в масштабе 100 мкм (в) и 5 мкм (г).

лее высокие значения КУ ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 152 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 120 \pm 3^\circ$) получены для образца 4 с $P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}} = 15.12$. Очевидно, что, как и в случае покрытий из ДС на основе ПФС и ГЭМА [11], ключевым фактором, влияющим на репеллентные свойства покрытий на основе ДС, является отношение длин фторсодержащего и гидрофильного блоков. Как и ожидалось, для всех полученных покрытий краевые углы смачивания ДИ в среднем на 10° превышают соответствующие показатели для покрытий из ДС ПФС и ГЭМА [11].

Измеренные статические КУ смачивания водой покрытий из ДС сопоставимы с КУ покрытий из статистических сополимеров близкого состава [12]. Это может быть связано с тем, что в обоих случаях водоотталкивающие свойства обусловлены реализацией состояния Касси. В случае статистических сополимеров это происходит вследствие сочетания низкой удельной свободной поверхностной энергии и микрошероховатости

покрытия (диаметр волокна 10 мкм), а в случае ДС к вышеупомянутым причинам добавляется нанощероховатость полимерного покрытия на волокне, обусловленная микрофазовым разделением ДС.

Исследование устойчивости образца 4 к механическому воздействию показало, что значения КУ как по воде, так и по ДИ снижаются незначительно ($\theta^{\text{H}_2\text{O}} = 148 \pm 2^\circ$ и $\theta^{\text{CH}_2\text{I}_2} = 117 \pm 2^\circ$) (рис. 5). Высокая устойчивость обусловлена локальным расположением ОН-групп в ПГЭМА-блоке, усиливающим связывание ДС с хлопковой подложкой.

Для тканевого покрытия из $\text{H}_{67}\text{—F}_{1013}$ значение ГКУ, которое оценивали по разности углов натекания и отека на приборе Kruss DSA 25 (Германия), составило $11 \pm 5^\circ$, в то время как для покрытий из ППФГЭМА наблюдали значительно более выраженный гистерезис, равный 43° [13]. Фотоизображение капель воды и ДИ на поверхности образца 4 показано на рис. 6.

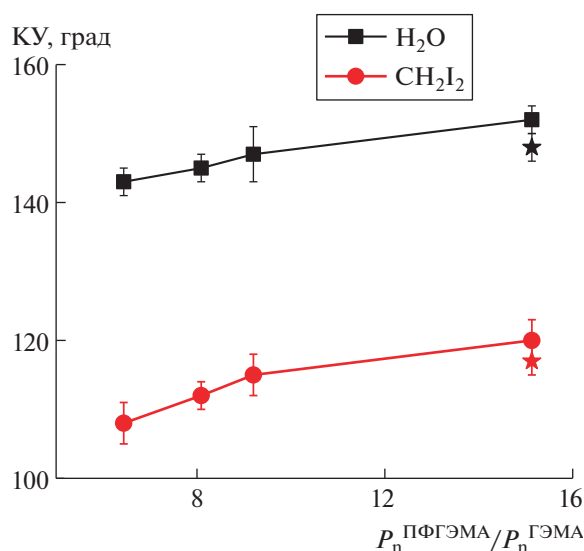


Рис. 5. Зависимость величины краевого угла смачивания водой $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ и диодметаном $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ образцов хлопковой ткани, покрытой ДС, от отношения $P_n^{\text{ПФГЭМА}} : P_n^{\text{ГЭМА}}$ (сплошные линии) и после одного цикла стирки (45 мин при 40°C, отжим 1200 об. мин⁻¹) в стиральной машине Siemens advantiqQ 300 (Германия) с использованием стирального порошка Losk color (звезда); [ДС] = 50 мг мл⁻¹.

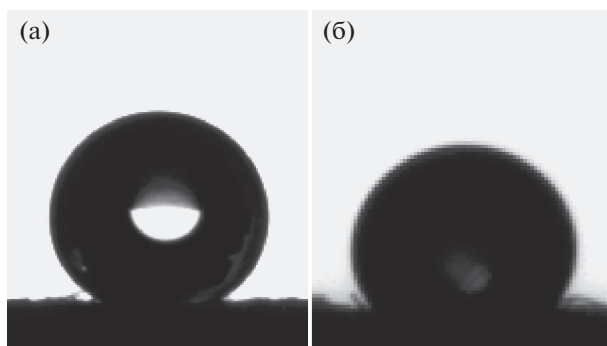


Рис. 6. Фотоизображения капли воды (а) и диодметана (б) на поверхности хлопковой ткани, покрытой ДС_{CH₆₇-F₁₀₁₃} (образец 4); объем капли 1.5 мкл.

Впервые получены амфифильные ДС ПФГЭМА и ГЭМА и тканевые покрытия на их основе. Образцы ткани, пропитанной ДС на основе ПФГЭМА и ГЭМА, демонстрируют более выраженные омнифобные свойства, (увеличение $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ в среднем на 10°), по сравнению с ранее полученными покрытиями из ДС на основе ПФС и ГЭМА, что может найти применение, например, для разработки грязеотталкивающих препаратов для обработки обуви и спецодежды из текстиля,

предназначенной для использования в условиях сильного загрязнения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 17-13-01359-П). Элементный анализ проведен при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grignard B., Jérôme C., Calberg C., Detrembleur C., Jérôme R. // J. Polym. Sci. A. Polym. Chem. 2007. V. 45. № 8. P. 1499–1506. <https://doi.org/10.1002/pola.21920>
2. Xiong D., Liu G., Hong L., Duncan E.J.S. // Chem. Mater. 2011. V. 23. P. 4357–4366. <https://doi.org/10.1021/cm201797e>
3. Shi Z., Wyman I., Liu G., Hu H., Zou H., Hu J. // Polymer. 2013. V. 54. P. 6406–6414. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.09.043>
4. Zou H., Lin S., Tu Y., Liu G., Hu J., Li F., Miao L., Zhang G., Luo H., Liu F., Hou C., Hu M. // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 37. № 1. P. 11246–11260. <https://doi.org/10.1039/c3ta12224g>
5. Yi F., Zheng S. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. P. 1857–1868. <https://doi.org/10.1021/jp8082198>
6. Li G., Zheng H., Wang Y., Wang H., Dong Q., Bai R. // Polymer. 2010. V. 51. P. 1940–1946. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.03.002>
7. Guan C.-M., Luo Z.-H., Qiu J.-J., Tang P.-P. // Eur. Polym. J. 2010. V. 46. P. 1582–1593. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.04.003>
8. Ouhib F., Dirani A., Aqil A., Glinel K., Nysten B., Jonas A.M., Jerome C., Detrembleur C. // Polym. Chem. 2016. V. 7. P. 3998–4003. <https://doi.org/10.1039/c6py00661b>
9. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Peregudov A.S., Abramchuk S.S., Khokhlov A.R. // Dokl. Chem. 2019. V. 484. № 2. P. 33–36. <https://doi.org/10.1134/S0012500819020010>
10. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // Fluor. Notes. 2019. V. 123. P. 1–2. <https://doi.org/10.17677/fn20714807.2019.02.01>
11. Chekurov K.E., Barabanova A.I., Blagodatskikh I.V., Lokshin B.V., Kondratenko M.S., Gallyamov M.O., Peregudov A.S., Khokhlov A.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2020. V. 138. P. 49714. <https://doi.org/10.1002/app.49714>

12. Zefirov V.V., Lubimtsev N.A., Stakhanov A.I., Elmanovich I.V., Kondratenko M.S., Lokshin B.V., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. V. 133. № 1. P. 30–37.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.09.020>
13. Kondratenko M.S., Anisenko S.A., Elmanovich I.V., Stakhanov A.I., Gallyamov M.O., Khokhlov A.R. // *Polym. Sci. A*. 2018. V. 60. № 4. P. 451–458.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X18040041>
14. Kazaryan P.S., Tyutyunov A.A., Stakhanov A.I., Zefirov V.V., Gallyamov M.O., Kondratenko M.S., Khokhlov A.R. // *Dokl. Phys. Chem.* 2020. V. 490. № 1. P. 4–7.
<https://doi.org/10.1134/S0012501620010029>
15. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., Ueda Y. // *Langmuir*. 1999. V. 15. P. 4321–4323.
<https://doi.org/10.1021/la981727s>
16. Tennikova T.B., Horák D., Švec F., Kolár J., Čoupek J., Trushin A., Maltzev V.G., Belenki B.G. // *J. Chromatogr.* 1988. V. 435. P. 357–362.
[https://doi.org/10.1016/s0021-9673\(01\)82196-8](https://doi.org/10.1016/s0021-9673(01)82196-8)
17. Fomenkov A.I., Blagodatskikh I.V., Ponomarev I.I., Volkova Y.A., Ponomarev I.I., Khokhlov A.R. // *Polym. Sci. Ser. B*. 2009. V. 51. № 5, P. 166–173.
<https://doi.org/10.1134/S1560090409050030>

OMNIPHOBIC COATINGS BASED ON AMPHIPHILIC DIBLOCK COPOLYMERS OF 2-(PERFLUOROHEXYL)ETHYL METHACRYLATE AND 2-HYDROXYETHYL METHACRYLATE

**K. E. Chekurov^{a, #}, A. I. Barabanova^a, I. V. Blagodatskikh^a, N. M. Kabaeva^a, I. G. Barakovskaya^a,
A. G. Buyanovskaya^a, and Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{a, b}**

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *Physics Department, Moscow State University, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: chekurov@polly.phys.msu.ru*

Amphiphilic diblock copolymers of 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate and 2-hydroxyethyl methacrylate were first synthesized by two-stage reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization and were used for coatings on cotton fabric. The hydrophobic and oleophobic properties of fabric coatings obtained by using diblock copolymers have been studied; samples with superhydrophobic properties were obtained. It is shown that the values of contact angles can be controlled by the ratio of the lengths of polymethacrylate blocks.

Keywords: 2-(perfluorohexyl)ethyl methacrylate, amphiphilic diblock copolymers, omniphobic coatings

УДК 542.61:661.865.4

ХИМИЯ ЭКСТРАКЦИИ $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ И $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ ИЗ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСЯМИ ТОМАН–ТБФ В ТОЛУОЛЕ© 2021 г. С. И. Степанов^{1,2,*}, Нгуен Тхи Иен Хоа¹,
член-корреспондент РАН А. М. Чекмарев^{1,2}, академик РАН А. Ю. Цивадзе²

Поступило 02.11.2020 г.

После доработки 07.12.2020 г.

Принято к публикации 12.01.2021 г.

Методом изомольярных серий установлены границы областей синергетной экстракции празеодима и неодима из нитратных низкокислотных растворов с высаливателем нитратом аммония изомольярными смесями нитрата метилтри-*n*-октиламмония и три-*n*-бутилфосфата в толуоле. Показано, что синергетный эффект при экстракции празеодима проявляется в ограниченной области составов смесей, а при экстракции неодима – во всей области изученных составов. Установлено, что химия синергетной экстракции определяется непрерывной последовательностью образования смешанных комплексов празеодима и неодима с антибатным изменением числа молекул экстрагентов в их составе в зависимости от мольного соотношения. С ростом концентрации нитрата четвертичного аммония в смеси фосфорильные лиганды три-*n*-бутилфосфата замещаются нитратными лигандами четвертичной соли, вплоть до их полного вытеснения из координационной сферы лантаноида.

Ключевые слова: нитрат неодима, нитрат празеодима, ТБФ, ТОМАН, синергетная экстракция, синергетный эффект, состав смешанных комплексов

DOI: 10.31857/S2686953521010118

ВВЕДЕНИЕ

Смеси нитратов четвертичных аммониевых оснований (ЧАО) с нейтральными фосфорорганическими соединениями (НФОС), в том числе нитраты метилтриалкиламмония (ТАМАН) и метилтри-*n*-октиламмония (ТОМАН) с три-*n*-бутилфосфатом (ТБФ), и их растворы в органическом растворителе проявляют синергетные свойства при экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) из нитратных растворов с низкой 0.01–0.2 М концентрацией азотной кислоты (низкокислотные нитратные растворы). Синергетные свойства смесей ТАМАН–ТБФ позволяют использовать их для разделения РЗЭ из нитратных растворов, в частности РЗЭ средней группы – Sm, Eu и Gd, – в промышленном масштабе [1]. Коэффициенты разделения элементов средней группы по линии Sm/Gd в отсутствие значимых количеств Eu, выделенного из смесей осадительными методами [2, с. 82–84], достигают значений более 3.5–4 раство-

рами смесей, содержащих 65% ТАМАН + 35% ТБФ в углеводородном разбавителе, например, керосине [3].

Химия синергетной экстракции нитратами ЧАО в смеси с НФОС обусловлена образованием смешанных комплексов металла комплексообразователя с нитратными группами четвертичной соли и фосфорильными группами НФОС. Основные исследования по химии экстракции РЗЭ этими смесями из нитратных растворов проводились до начала 2000-х годов, после чего наблюдался спад публикаций, вызванный значительным снижением производства соединений РЗЭ в России, странах Европы и США в связи с развитием производственных мощностей в Китае [4]. И лишь после 2011–2014 гг. в связи с восстановлением промышленности РЗЭ в этих странах возрастает потребность в исследованиях по экстракционному разделению РЗЭ из нитратных растворов, в том числе смесями экстрагентов [4, 5].

Обзор по химии синергетной экстракции РЗЭ смесями нитратов ЧАО и НФОС до 2004 г. представлен в работе [6, с. 149–156]. Основные исследования посвящены разработке химии синергетной экстракции элементов средней и тяжелой групп – Sm, Gd, Tb, Dy, Er. Для этих элементов выделяют, как правило, два вида смешанных экстрагируемых соединений: однозарядный нитрат-

¹ Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

² Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071 Москва, Россия

*E-mail: chao_step@mail.ru

ный комплекс, содержащий 2–4 молекулы ТБФ в своем составе за счет внедрения фосфорильного лиганда, и двухзарядный нитратный комплекс, содержащий 1–2 молекулы ТБФ, также входящих во внутреннюю координационную сферу фосфорильными лигандами $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot (1-2)ТБФ]$.

Синергетной экстракции РЗЭ легкой группы – Се(III), La, Pr и Nd – смесями нитратов ЧАО и НФОС посвящено меньшее количество работ. Химию экстракции этих элементов связывают с образованием преимущественно однозарядного нитратного комплекса $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot ТБФ]$, содержащего одну молекулу ТБФ, и в некоторых случаях двухзарядного комплекса $(R_4N)_2[Ln(NO_3)_5 \cdot ТБФ]$, также содержащего одну молекулу ТБФ. Различия в количестве молекул ТБФ, входящих в состав смешанных комплексов легких и среднетяжелых РЗЭ, обычно объясняют уменьшением ионного радиуса трехвалентных лантаноидов при переходе от Се(III) к Lu(III) и соответствующим изменением координационного числа. В одной из последних работ изучена синергетная экстракция микроколичеств нитрата неодима смесями изомеров ТБФ с ТАМАН из нитратных растворов [7]. Установлено, что положение максимума синергетного эффекта на графике зависимости от состава изомольярных смесей соответствует мольному отношению НФОС : ТАМАН = 2 : 1 для ТБФ и (4–5) : 1 для три-*изо*-бутилфосфата (ТиБФ) и три-*втор*-бутилфосфата (ТвтБФ). Это позволило рассматривать экстракцию неодима как образование комплексов состава $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot 2ТБФ]$ и $R_4N[Ln(NO_3)_4 \cdot (4-5)ТиБФ]$. При насыщении органической фазы неодимом наблюдалось значительное снижение синергетного эффекта вплоть до его отсутствия, что указывало на распад синергетного комплекса.

Отнесение синергетных свойств смесей нитратов ЧАО и НФОС различного состава к экстракции только одного смешанного комплекса из перечисленных выше не позволяет адекватно описать экстракционное равновесие в широком интервале концентраций распределяемого компонента, экстрагентов и их соотношений. Это обусловлено, в первую очередь, изменением состава экстрагируемого комплекса для различных условий экстракции. Методом математического моделирования изотермы экстракции $Nd(NO_3)_3$ смесью 0.3 М ТАМАН–0.7 М ТБФ в толуоле показано, что в интервале концентраций $Nd(NO_3)_3$ от 0.05 до 2.5 М в водном растворе химию экстракции определяют три комплекса: один смешанный состава $R_4N[Nd(NO_3)_4 \cdot (1-3)ТБФ]$, и два индивидуальных с каждым экстрагентом смеси: $R_4N[Nd(NO_3)_4]$ и $Nd(NO_3)_4 \cdot (1-3)ТБФ$ [8]. При этом адекватное описание изотермы достигается для смешанного комплекса, содержащего как одну, так две или три молекулы ТБФ. Эти

данные свидетельствуют о переменном составе синергетного комплекса, зависящего от соотношения концентраций неодима, экстрагентов в смеси и их мольного соотношения.

Одним из информативных методов, позволяющих определить состав синергетных соединений при экстракции редких элементов смесями экстрагентов различного состава, является вариант метода изомольярных серий, введенный М. Taube и S. Siekierski для количественного изучения синергетной экстракции в двухфазных системах с двумя экстрагентами в работе [9]. Наличие синергетного эффекта авторы связывали с образованием синергетного соединения, включающего оба экстрагента, а его состав определяли по положению максимума на синергетной кривой на графике зависимости величины синергетного эффекта (фактора) (S_{Ln}) от состава изомольярной смеси. Наличие одного максимума свидетельствует об образовании одного синергетного соединения, нескольких максимумов – об образовании в экстракционной системе нескольких соединений.

Целью настоящей работы являлось определение методом изомольярных серий областей синергетной экстракции и состава экстрагируемых соединений празеодима и неодима из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем NH_4NO_3 смесями ТОМАН–ТБФ с использованием статистической обработки экспериментальных данных для выявления всех статистически значимых смешанных экстрагируемых соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , NH_4NO_3 , ТБФ квалификации “ч.”; NH_4OH , HNO_3 , толуол квалификации “х. ч.”. В качестве нитрата четвертичного аммония был выбран ТОМАН, представляющий собой индивидуальное соединение в отличие от ТАМАН, являющимся смесью нитратов метилтри-*n*-алкиламмония с длиной алкильных заместителей от C_7H_{15} до C_9H_{19} в четвертичном аммониевом катионе. ТОМАН был получен по оригинальной методике из метилсульфата метилтри-*n*-октиламмония – продукта алкилирования три-*n*-октиламина диметилсульфатом с содержанием основного вещества $CH_3(C_8H_{17})_3NNO_3$ 99.9% в пересчете на сухой безводный продукт.

Исходные 0.5 М водные растворы $Pr(NO_3)_3$ и $Nd(NO_3)_3$ готовили растворением точной навески Pr_6O_{11} или Nd_2O_3 в расчетном количестве концентрированной HNO_3 , после чего в полученный раствор вносили расчетную навеску твердого NH_4NO_3 и после полного его растворения доводили pH приготовленного раствора до 2, что соот-

ветствовало концентрации HNO_3 0.01 М, 1.0 М водным раствором аммиака.

1.0 М изомолярные растворы ТОМАН–ТБФ в толуоле готовили в мерных колбах на 50 или 100 мл. В колбу вносили расчетное количество 3.65 М ТБФ и расчетное количество 1.96 М ТОМАН, после чего смесь доводили толуолом до метки. Концентрацию ТОМАН в исходном экстрагенте устанавливали по содержанию групп R_4N^+ потенциометрическим титрованием йодидной формы четвертичной соли 0.1 М водным раствором AgNO_3 в смеси 50 об. % пропанола и 50 об. % воды в присутствии йодид-селективного электрода фирмы “Radelkis” (Венгрия). Экстракцию празеодима и неодима проводили в стеклянных пробирках с притертыми крышками объемом 10–25 мл при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ и интенсивном перемешивании, соотношении объемов органической (О) и водной (В) фаз $\text{O} : \text{B} = 1 : 1$ (по 5–10 мл), времени контакта фаз 15 мин, времени расслаивания фаз 10–20 мин; после чего проводили отбор алиquotы водной фазы и анализировали на содержание металла комплексонометрическим титрованием в присутствии индикатора ксиленолового оранжевого [10].

Для верификации результатов, полученных при анализе водной фазы на содержание Рг или Nd в отдельных пробах, проводили их определение в равновесных органических фазах после “мокрого” сжигания алиquotы экстракта в смеси кислот HNO_3 и HClO_4 в колбе Кьельдаля при нагревании на газовой горелке. Пробу раствора после “мокрого” сжигания количественно переносили в коническую колбу из термостойкого стекла на 250 мл и анализировали комплексонометрическим методом.

Коэффициенты распределения $D_{\text{Рг}}$ и D_{Nd} рассчитывали по формуле:

$$D = c_{\text{орг}}/c_{\text{водн}} = (c_{\text{исх}} - c_{\text{водн}})/c_{\text{водн}} = c_{\text{исх}}/c_{\text{водн}} - 1, (1)$$

где $c_{\text{исх}}$, $c_{\text{водн}}$ и $c_{\text{орг}}$ — исходная концентрация La в водной и равновесные концентрации в водной и органической фазах соответственно.

Синергетные эффекты (факторы) $S_{\text{Рг}}$ и S_{Nd} рассчитывали по уравнению:

$$S_{\text{Ln}} = D_{\text{эксп}}/(D_1 + D_2), (2)$$

где $D_{\text{эксп}}$ — экспериментально определенный коэффициент распределения Рг или Nd для раствора смеси экстрагентов; D_1 и D_2 — коэффициенты распределения Рг или Nd для индивидуального раствора каждого экстрагента при их концентрациях, равных в смешанном растворе. При $S > 1$ наблюдается синергетный эффект, а при $S < 1$ — антагонистический эффект ([4], с. 135–137; [9]).

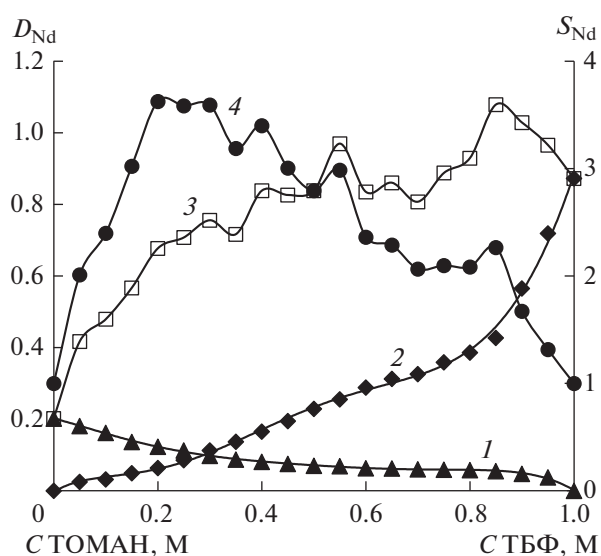


Рис. 1. Зависимости D_{Nd} от концентрации ТБФ (кривая 1), ТОМАН (кривая 2), состава 1.0 М изомолярных смесей ТОМАН–ТБФ в толуоле (кривая 3) и синергетная кривая (кривая 4) при экстракции неодима из раствора, содержащего 0.429 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, 4.0 М NH_4NO_3 и 0.01 М HNO_3 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлена диаграмма метода изомолярных серий для экстракции $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ из нитратного раствора 1.0 М изомолярными смесями ТОМАН–ТБФ, включающая зависимости D_{Nd} от концентрации ТОМАН, ТБФ, состава изомолярных смесей и синергетную кривую — зависимость синергетного фактора S_{Nd} от состава смесей ТОМАН–ТБФ. Зависимости D_{Nd} от концентрации ТОМАН и ТБФ носят традиционный возрастающий характер и имеют перегибы, отвечающие изменению состава экстрагируемого соединения. Зависимость D_{Nd} от состава смесей ТОМАН–ТБФ имеет, по крайней мере, три статистически значимых максимума для смесей 0.3 М ТОМАН–0.7 М ТБФ, 0.55 М ТОМАН–0.45 М ТБФ и 0.85 М ТОМАН–0.15 М ТБФ.

Средняя статистическая ошибка экспериментально определенных значений концентраций Nd в равновесных водных растворах по 6 точкам составила: 2.6% для кривой 1, 2.71% для кривой 2 и 3.67% для кривой 3. Рассчитанные средние значения статистической ошибки в определении величин D_{Nd} составили 6.5, 6.72 и 8.64% соответственно.

Синергетная кривая полностью лежит в области $S_{\text{Nd}} > 1$, что указывает на проявление синергетной экстракции во всей области изученных составов смесей. Выделяются 4 максимума в области от 0.2 М ТОМАН–0.8 М ТБФ до 0.85 М ТОМАН–0.15 М ТБФ.

Таблица 1. Мольные отношения Nd : ТБФ : ТОМАН в области синергетной экстракции из нитратных растворов, содержащих 0.429 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, 4.0 М NH_4NO_3 и 0.01 М HNO_3

Компонент	Концентрация компонента, М						
ТБФ	1.0	0.95	0.90	0.85	0.80	0.75	0.70
ТОМАН	0	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг.*	0.109	0.135	0.144	0.162	0.183	0.186	0.195
Мольные отношения							
ТБФ : ТОМАН	—	19 : 1	9 : 1	5.7 : 1	4 : 1	3 : 1	2.3 : 1
ТБФ : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	9.17	7.0	6.25	5.25	4.37	4.03	3.59
ТОМАН : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	—	0.37	0.69	0.93	1.09	1.34	1.54
Компонент	Концентрация компонента, М						
ТБФ	0.65	0.60	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35
ТОМАН	0.35	0.40	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг.	0.187	0.205	0.201	0.205	0.219	0.204	0.208
Мольные отношения							
ТБФ : ТОМАН	1.9 : 1	3 : 2	1.2 : 1	1 : 1	1 : 1.2	2 : 3	1 : 1.9
ТБФ : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	3.48	2.92	2.74	2.44	2.05	1.96	1.68
ТОМАН : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1.87	1.95	2.24	2.44	2.51	2.94	3.13
Компонент	Концентрация компонента, М						
ТБФ	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10	0.05	0
ТОМАН	0.70	0.75	0.80	0.85	0.90	0.95	1.0
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$, орг.	0.199	0.209	0.216	0.234	0.226	0.224	0.229
Мольные отношения							
ТБФ : ТОМАН	1 : 2.3	1 : 3	1 : 4	1 : 5.7	1 : 9	1 : 19	—
ТБФ : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	1.51	1.20	0.93	0.64	0.44	0.22	—
ТОМАН : $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	3.52	3.59	3.70	3.63	3.98	4.24	4.37

* Равновесная концентрация Nd в органической фазе.

Для определения состава экстрагируемых синергетных комплексов были проведены расчеты мольных отношений Nd : ТОМАН : ТБФ по экспериментально определенным содержаниям неодама в органической фазе (табл. 1).

1.0 М раствор ТБФ слабо экстрагирует Nd из нитратного раствора с низкой кислотностью. Небольшие добавки ТОМАН резко увеличивают распределение Nd в органическую фазу. В предположении образования смешанных комплексов Nd с ТОМАН и ТБФ область изменения концентрации ТОМАН от 0.05 до 0.2 М в смеси с ТБФ сопровождается экстракцией смешанного комплекса состава $\text{R}_4\text{N}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{ТБФ}]$, полному образованию которого в органической фазе отвечает состав 0.2 М ТОМАН—0.8 М ТБФ. Дальнейшее повышение доли ТОМАН в синергетной смеси приводит к образованию двухзарядного смешанного комплекса, включающего 3 молекулы ТБФ. Полное образование комплекса $(\text{R}_4\text{N})_2[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{ТБФ}]$ относится к составу 0.4 М ТОМАН—0.6 М ТБФ. Дальнейшее повыше-

ние концентрации ТОМАН приводит к переходу двухзарядного комплекса в трехзарядный, содержащий 2 молекулы ТБФ в своем составе $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{ТБФ}]$. Образование этого комплекса определяет химию экстракции составами от 0.55 М ТОМАН—0.45 М ТБФ до 0.65 М ТОМАН—0.35 М ТБФ. С дальнейшим ростом концентрации ТОМАН в смеси наблюдается образование четырехзарядного комплекса состава $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{Nd}(\text{NO}_3)_7 \cdot \text{ТБФ}]$, содержащего одну молекулу ТБФ. В то же время этот комплекс может быть рассмотрен как трехзарядный смешанный комплекс, дополнительно сольватированный избыточными молекулами экстрагента, как ТОМАН, так и ТБФ. В этом случае ему можно приписать следующую формулу: $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6 \cdot \text{ТБФ}] \cdot \text{R}_4\text{NNO}_3$. При высоких содержаниях ТОМАН образование и экстракция четырехзарядного нитратного комплекса сопровождается вытеснением ТБФ из его координационной сферы. Проявление синергетного эффекта для этих составов смесей может быть обусловлено сольватацией трехзарядного комплек-

са состава $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6]$ свободными молекулами ТОМАН и ТБФ с образованием сольвата следующего состава: $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{Nd}(\text{NO}_3)_6] \cdot \text{R}_4\text{NNO}_3 \cdot m\text{ТБФ}$, так и сольватацией молекулами ТБФ четырехзарядного нитратного комплекса с образованием сольвата состава $(\text{R}_4\text{N})_4[\text{Nd}(\text{NO}_3)_7] \cdot m\text{ТБФ}$.

Как следует из полученных данных, основным мотивом изменения состава экстрагируемого смешанного комплекса является вытеснение фосфорильных лигандов из координационной сферы нитратными лигандами при увеличении доли ТОМАН в смеси с образованием более высокозарядных нитратных комплексов в органической фазе.

Анализ литературных данных [11] по составу образующихся в водных нитратных растворах анионных комплексов РЗЭ в присутствии значительного избытка солей с одноименным анионом показал, что основным комплексом является однозарядный комплекс $\text{Me}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_4]$, при высоких концентрациях нитратных солей — двухзарядный комплекс $\text{Me}[\text{Nd}(\text{NO}_3)_5]$, где Me — щелочной металл или аммоний, а трехзарядный образуется в исчезающе малых количествах. Это обусловлено, прежде всего, высокой концентрацией воды в водных растворах, более 55 М, которая занимает координационную сферу $\text{Nd}(\text{III})$, вытесняя нитратные лиганды, избыточная концентрация которых в водной фазе не превышает 2–2.5 М.

При переходе к органической фазе, концентрация воды в которой не превышает 1–1.5 М, а содержание нитратных лигандов в 3–4 раза выше, образование высокозарядных анионных комплексов становится более вероятным за счет заполнения координационной сферы нитратными лигандами.

Метод изомольных серий был использован также для определения составов экстрагируемых соединений празеодима из нитратных растворов смесями ТОМАН–ТБФ (рис. 2). Средняя статистическая ошибка определения равновесной концентрации Рг в водной фазе по 6 точкам составила 3.87% для кривой 1, 3.46% для кривой 2 и 3.64% для кривой 3. Рассчитанные средние значения статистической ошибки в определении величин D_{Pr} составили 8.25, 7.43 и 7.8% соответственно. Зависимости D_{Pr} от концентрации ТОМАН, ТБФ и состава смесей ТОМАН–ТБФ носят одинаковый характер с такими же зависимостями для неодима. Синергетная кривая для празеодима характеризуется наличием синергетного эффекта в области изменения концентрации ТОМАН в смесях от 0.2 до 0.65 М.

В смежных областях концентраций ТОМАН от 0.05 до 0.20 М и от 0.65 до 1.0 М наблюдается антагонистический эффект. В табл. 2 представле-

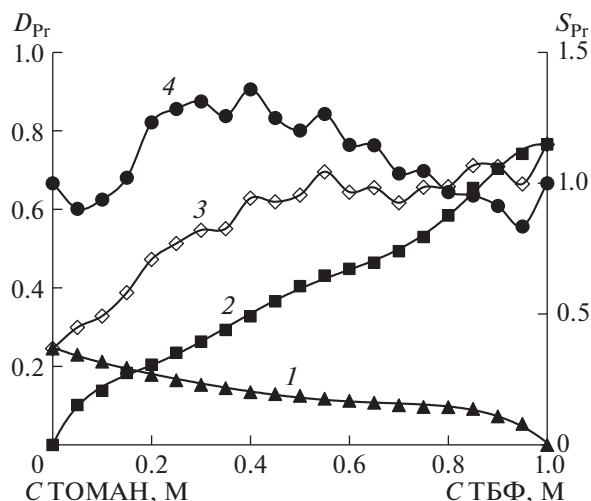


Рис. 2. Зависимости D_{Pr} от концентрации ТБФ (кривая 1), ТОМАН (кривая 2), состава 1.0 М изомольных смесей ТОМАН–ТБФ в толуоле (кривая 3) и синергетная кривая (кривая 4) при экстракции празеодима из раствора, содержащего 0.487 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 4.0 М NH_4NO_3 и 0.01 М HNO_3 .

ны мольные отношения $\text{Pr} : \text{ТБФ} : \text{ТОМАН}$ для областей синергетной экстракции. Экстракция $\text{Pr}(\text{III})$ смесями ТОМАН–ТБФ также сопровожда-

Таблица 2. Мольные отношения $\text{Pr} : \text{ТБФ} : \text{ТОМАН}$ в области синергетной экстракции из нитратных растворов, содержащих 0.487 М $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, 4.0 М NH_4NO_3 и 0.01 М HNO_3

Компонент	Концентрация компонента, М				
ТБФ	0.80	0.75	0.70	0.65	0.60
ТОМАН	0.20	0.25	0.30	0.35	0.40
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, орг.*	0.156	0.165	0.172	0.173	0.188
Мольные отношения					
ТБФ : ТОМАН	4 : 1	3 : 1	2.3 : 1	1.9 : 1	3 : 2
ТБФ : $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	5.13	4.55	4.07	3.76	3.19
ТОМАН : $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	1.28	1.52	1.74	2.02	2.13
Компонент	Концентрация компонента, М				
ТБФ	0.55	0.50	0.45	0.40	0.35
ТОМАН	0.45	0.50	0.55	0.60	0.65
$\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$, орг.	0.187	0.190	0.200	0.191	0.192
Мольные отношения					
ТБФ : ТОМАН	1.2 : 1	1 : 1	1 : 1.2	2 : 3	1 : 1.9
ТБФ : $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	2.94	2.63	2.25	2.09	1.82
ТОМАН : $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$	2.41	2.63	2.75	3.14	3.39

* Равновесная концентрация Рг в органической фазе.

ется образованием смешанных комплексов, состав которых изменяется от $R_4N[Pr(NO_3)_3 \cdot (4-5)TBF]$ до $(R_4N)_3[Pr(NO_3)_6 \cdot 2TBF]$.

Изменение состава обусловлено замещением фосфорильных лигандов нитратными с увеличением доли ТОМАН в смеси. Необходимо отметить, что согласно данным табл. 1 и 2 число молекул ТБФ, входящих в состав смешанных комплексов празеодима, больше, чем для неодима. В то же время экстракция празеодима смесями ТОМАН–ТБФ характеризуется двумя областями антагонистического эффекта при избытке в смеси как ТБФ, так и ТОМАН. Причиной проявления антисинергетной экстракции может являться взаимное подавление экстракции празеодима индивидуальными экстрагентами при их значительном избытке. Однако окончательной природы антагонизма в этих системах пока не установлено. Различия в проявлении синергетного и антисинергетного эффектов при экстракции Nd и Pr из нитратных растворов смесями ТОМАН–ТБФ могут быть использованы для разделения этой пары редкоземельных элементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сочетание метода изомольных серий с определением мольных отношений $Ln : ТОМАН : ТБФ$ для синергетных участков зависимости S_{Ln} от состава смесей позволило определить химию синергетной экстракции празеодима и неодима из низкокислотных нитратных растворов с высаливателем смесями ТОМАН–ТБФ в толуоле как непрерывную последовательность образования смешанных комплексов состава $(R_4N)_n[Ln(NO_3)_{(3+n)} \cdot mTBF]$, где $n = 1-4$, $m = 2-5$ для празеодима, и $n = 1-4$, $m = 1-3$ для неодима, обусловленную ступенчатым замещением нитратными лигандами ТОМАН фосфорильных лигандов ТБФ во внутренней координационной сфере лантаноида с ростом содержания четвертичной соли в смеси вплоть до их полного вытеснения. Этот процесс сопровождается повышением зарядности образующихся анионных нитратных комплексов празеодима и неодима и понижением сольватного числа ТБФ. При значительном избытке ТБФ или ТОМАН в смеси при экстракции празеодима наблюдается антагонистический эффект, обусловленный процессами ассоциации и сольватации экстрагентов в органической фазе.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении гранта № 075-15-2020-782.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вальков А.В., Сергиевский В.В. Смеси фосфорорганических экстрагентов с нитратом метилтриалкиламмония в технологии самария, гадолиния, тербия и эрбия / Тезисы и доклады 1-й Всероссийской научно-практической конференции “Перспективы добычи, производства и применения РЗМ”; 26–27 сентября 2011 г. М.: ВНИИХТ, 2011. С. 1–7.
2. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Разделение редкоземельных элементов: учеб. пособие / М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2016. 136 с.
3. Косынкин В.Д., Сарычев Г.А., Селивановский А.К., Трубаков Ю.М., Федюлова Г.Т. Технология получения индивидуальных редкоземельных элементов (РЗЭ) из суммарного концентрата, выделенного из монацита, основанная на отечественных экстрагентах / V Международная конференция-школа по химической технологии ХТ'16: сб. тезисов докладов сателлитной конференции XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. 16–20 мая 2016 г.: в 3 т. Волгоград: ВолгГТУ 2016. Т. 1. С. 124–126. Доступно по: http://www.vstu.ru/upload/conf/2016/sbornik_tom_1.pdf Ссылка активна на 10 января 2021.
4. Косынкин В.Д., Трубаков Ю.М., Сарычев Г.А. О мировом и российском редкоземельном производстве. ВНИИХТ-65 лет: Сборник научных трудов. М.: ООО “Винпресс”, 2016. С. 38–55.
5. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Metallurgizdat, 2018.
6. Степанов С.И., Чекмарев А.М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004.
7. Вальков А.В., Хмелевская Н.Д. Экстракция редкоземельных элементов смесями изомеров трибутилфосфата с нитратом триалкилметиламмония // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 55–61. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186107.5676>
8. Славинский К.А., Степанов С.И. Математическое моделирование изотерм синергетной экстракции урана, тория и РЗЭ из нитратных растворов / Тезисы докладов Третьей Российской школы по радиохимии и ядерным технологиям 8–12 сентября 2008, г. Озерск, 2008. С. 89–94.
9. Taube M., Siekierski S. General remarks on synergic effects in the extraction of Uranium and Plutonium compounds // Nucleonica. 1961. V. 6. P. 489–501.
10. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978.
11. Комиссарова Л.Н., Шацкий В.М., Пушкина Г.Я., Щербакова Л.Г., Мамсурова Л.Г., Суханова Г.Е. Соединения редкоземельных элементов. Карбонаты, оксалаты, нитраты, титанаты. М.: Наука, 1984.

CHEMISTRY OF SOLVENT EXTRACTION OF $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ AND $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ FROM NITRATE SOLUTIONS BY TOMAN-TBP MIXTURES IN TOLUENE**S. I. Stepanov^{a,b,#}, Nguyen Thi Yen Hoa^a,****Corresponding Member of the RAS A. M. Chekmarev^{a,b}, and Academician of the RAS A. Y. Tsivadze^b**^a *D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, 125047 Moscow, Russian Federation*^b *A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, 119071 Moscow, Russian Federation*[#] *E-mail: chao_step@mail.ru*

By the method of isomolar series, the boundaries of the regions of synergistic extraction of praseodymium and neodymium from nitrate low-acid solutions with a salting-out agent ammonium nitrate by isomolar mixtures of methyltri-*n*-octylammonium nitrate and tri-*n*-butyl phosphate in toluene were established. It was shown that the synergistic effect during the extraction of praseodymium is manifested in a limited range of compositions of mixtures, and during the extraction of neodymium – in the entire range of the studied compositions. It was found that the chemistry of synergistic extraction is determined by a continuous sequence of formation of mixed complexes of praseodymium and neodymium with an antibatic change in the number of extractant molecules in their composition, depending on the molar ratio. With an increase in the concentration of quaternary ammonium nitrate in the mixture, the phosphoryl ligands of tri-*n*-butyl phosphate are replaced by the nitrate ligands of the quaternary salt, up to their complete displacement from the coordination sphere of the lanthanide.

Keywords: neodymium nitrate, praseodymium nitrate, tri-*n*-butylphosphate, metyltri-*n*-oktylammonium nitrate, synergistic extraction, synergistic effect, composition of mixed complexes

УДК 621.762:621.777

УЛЬТРАТУГОПЛАВКИЙ КОМПОЗИТ Hf_4ZrC_5 , ПОЛУЧЕННЫЙ ЭЛЕКТРОТЕПЛОВЫМ ВЗРЫВОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

© 2021 г. В. А. Щербаков^{1,*}, А. Н. Грядунов¹, член-корреспондент РАН М. И. Алымов¹

Поступило 14.09.2020 г.

После доработки 19.10.2020 г.

Принято к публикации 18.11.2020 г.

В настоящей работе представлены результаты экспериментальных исследований по получению ультратугоплавкого композита Hf_4ZrC_5 одностадийным методом электротеплового взрыва под давлением. Изучено влияние механической активации на характеристики реакционной смеси порошков и формирование фазового состава керамического композита Hf_4ZrC_5 . Показано, что предварительная механическая активация смеси порошков Hf, Zr и C в гексане позволила получить ультратугоплавкий композит Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм и остаточной пористостью 10–12%.

Ключевые слова: экзотермический синтез, электротепловой взрыв (ЭТВ), механоактивация, микроструктура, ультратугоплавкий композит, Hf_4ZrC_5

DOI: 10.31857/S2686953521010088

Карбиды металлов IV–V групп Периодической системы, обладающие рекордно высокими температурами плавления и высокой прочностью, представляют значительный интерес для использования в современной аэрокосмической, ядерной порошковой и металлообрабатывающей промышленности и др. Характерная особенность карбидов этих групп – взаимная растворимость и образование непрерывного ряда твердых растворов, физико-механические свойства которых превосходят характеристики однофазных карбидов [1]. К данному классу ультратугоплавких керамик относится система HfC – ZrC [2]. Среди бинарных систем, образованных карбидами металлов IV группы, в системе HfC – ZrC реализуется высокая скорость диффузии [3]. Атомы Hf и Zr диффундируют в ZrC и HfC , образуя твердые растворы $\text{Hf}_{(1-x)}\text{Zr}_x\text{C}$ и $\text{Zr}_{(1-y)}\text{Hf}_y\text{C}$.

Композиты на основе твердых растворов карбидов получают в основном горячим прессованием [4], горячим изостатическим прессованием (HIP) [5], искровым плазменным спеканием [6] коммерческих порошков исходных карбидов, полученных различными методами. Все эти методы являются энергозатратными, требующими сложного оборудования, значительного времени и

средств на их осуществление. Поэтому разработка новых методов синтеза ультратугоплавких керамик является актуальной задачей. В последнее время большое внимание уделяется методу получения порошков карбидов металлов IV группы с помощью их механохимического измельчения в жидких углеводородах [7–9].

Ранее был разработан эффективный одностадийный метод получения ультратугоплавких композитов [10], сочетающий экзотермический синтез в режиме электротеплового взрыва (ЭТВ) и консолидацию горячего продукта в условиях квазиизостатического сжатия. Ранее он был применен при синтезе ультратугоплавкого карбида Ta_4ZrC_5 [11].

Научная новизна и значение метода ЭТВ-компактирования заключаются в его универсальности, так как позволяют в одну стадию синтезировать и консолидировать широкий класс ультратугоплавких материалов на основе тугоплавких карбидов, боридов и твердых растворов на их основе. Известными методами порошковой металлургии невозможно получить ультратугоплавкие карбиды, используя крупнодисперсные исходные порошки. Существенным преимуществом используемого метода, по сравнению с традиционными, является использование коммерчески доступных исходных порошков с размером металлических частиц 40–140 мкм, осуществление синтеза и консолидации в одну стадию сложного однофазного ультратугоплавкого карбида с ультрадисперсной микроструктурой (размер частиц менее 1 мкм).

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

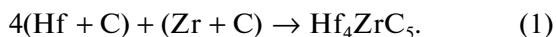
*E-mail: vladimir@ism.ac.ru

В настоящей работе для получения ультратугоплавкого композита Hf_4ZrC_5 впервые использовали реакционную смесь порошков, приготовленную в условиях высокоэнергетического смешивания в среде гексана в шаровой мельнице. Использование такого подхода позволило исключить длительные (многочасовые) промежуточные стадии синтеза, измельчения тугоплавких соединений, фракционирования и отмывки полученных порошков.

Сложные карбиды Ta_4ZrC_5 и Hf_4ZrC_5 обладают рекордно высокими температурами плавления (например, температура плавления карбида Ta_4ZrC_5 составляет 3990°C). Разработка методов получения этих материалов с использованием доступных исходных порошков, осуществление синтеза и консолидации в одну стадию однофазных ультратугоплавких карбидов с ультрадисперсной микроструктурой являются актуальными задачами. Однако исходные металлические порошки отличаются не только дисперсным составом, но и содержанием примесей. Используемый для синтеза порошок гафния отличается от порошка тантала наличием в нем значительного количества гидридов, которые могут оказать существенное влияние на характеристики целевого продукта. Кроме того, оксид гафния является более тугоплавким по сравнению с оксидами тантала. Это является важным обстоятельством для разработки и получения ультратугоплавких материалов, стойких к окислению. Поэтому одной из задач являлось исследование возможности получения сложного карбида Hf_4ZrC_5 методом электротеплового взрыва под давлением с использованием порошка гафния, содержащего гидриды гафния. Отметим, что реакция $\text{Hf} + \text{C}$ является более экзотермичной, чем $\text{Ta} + \text{C}$. Поэтому авторы предположили, что остаточная пористость карбида Hf_4ZrC_5 будет ниже, чем у карбида Ta_4ZrC_5 .

Цель работы — исследование возможности получения однофазного ультратугоплавкого мелкозернистого композита Hf_4ZrC_5 одностадийным методом, сочетающим ЭТВ гетерогенной активированной смеси порошков гафния, циркония и сажи, консолидации синтезированного композита в условиях квазистатического сжатия и оценка его плотности.

Синтез ультратугоплавкого композита проводили по схеме:



Реакционные смеси готовили с использованием порошков гафния (марки ГФМ-1, чистота 99.93%, дисперсность $d < 180$ мкм), циркония (марка ПЦРК-1, чистота 99.6%, дисперсность $d < 40$ мкм) и сажи (марка П804-Т, ТУ 38-1154-88, чистота 99.6%, дисперсность $d < 0.5$ мкм). Сме-

шивание и измельчение порошков Hf , Zr и C проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2 (Россия) при скорости вращения $2220 \text{ об. мин}^{-1}$ (100 г). Материал мельничных барабанов — сталь 40Х13, шаров — сталь ШХ-15. В барабан объемом 150 мл загружали шары диаметром 8 мм (240 г) и смесь порошков Hf и Zr (30 г), взятых в стехиометрическом соотношении в соответствии со схемой реакции (1). Для предотвращения агломерации порошков и интенсификации измельчения высокоэнергетическое смешивание проводили в 30 г гексана.

В экспериментах механическую активацию порошков проводили в две стадии. На первой стадии порошки Hf и Zr смешивали в гексана в течение 5–40 мин. На второй — к полученной смеси активированных металлических порошков добавляли сажу и перемешивали в течение 4 мин. Из приготовленной смеси прессовали цилиндрические образцы высотой $h = 16$ мм и диаметром $d = 21$ мм до относительной плотности 0.6. Синтез композитов осуществляли с использованием лабораторной установки, описанной в [9]. Исследуемый образец помещали в реакционную пресс-форму и нагружали давлением 100 МПа. Затем образец нагревали джоулевым теплом до осуществления экзотермического взаимодействия реагентов в режиме теплового взрыва.

Микроструктуру композитов и распределение основных компонентов изучали с помощью автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus (Германия). Фазовый состав СВС-композитов изучали с помощью дифрактометра “ДРОН-3” (Россия) с использованием монохроматического Cu-K_α излучения, компьютерной программы “Crystallographica Search Match” и базы дифракционных данных Power Diffraction File (PDF-2, ICDD, USA, Release 2011). Для исследования использовали шлифы синтезированных образцов.

На рис. 1 представлены дифрактограммы смесей порошков гафния и циркония, полученные при различной длительности механической активации в гексана. Видно, что на дифрактограмме исходной (неактивированной) смеси (кривая 1) присутствуют рефлексы, принадлежащие Hf и Zr . С увеличением времени механической активации интенсивность рефлексов, соответствующих Hf и Zr , уменьшается, а их ширина увеличивается. Это связано с деформацией и образованием дефектов в кристаллической решетке металлических частиц при высокоэнергетическом смешивании. Важно отметить, что на дифрактограмме смеси, полученной в течение 20 и 40 мин механоактивации, отсутствуют рефлексы, характерные для Zr . Это указывает на формирование твердого раствора на основе Hf .

В экспериментах использовали порошок гафния, который содержал некоторое количество гидроксида гафния. При активированном смешивании происходит разложение гексана и образование гидридов и карбогидридов Hf и Zr [11]. Они обладают более высокой твердостью и хрупкостью по сравнению с чистыми металлами.

При смешивании это оказывает как положительное, так и отрицательное влияние. Высокая хрупкость приводит к более быстрому измельчению исходных порошков металлов. В результате активированного смешивания размеры кристаллитов твердого раствора гидридов и карбогидридов Hf и Zr значительно уменьшались. Формирование развитой удельной поверхности приводит к значительному увеличению химической активности порошковых реагентов. Отрицательное влияние связано с тем, что при времени активированного смешения более 20 мин в смеси накапливается железо, что обусловлено износом поверхностных слоев барабана и мелющих тел. По данным энергодисперсионного анализа при активированном смешении металлических порошков в течение 40 мин содержание железа в композите достигало 5–6 мас. %.

На рис. 2 приведены дифрактограммы исходной смеси порошков Hf, Zr и C (кривая 1) и синтезированного керамического композита Hf_4ZrC_5 (кривая 2). Видно, что в ходе ЭТВ происходило формирование однофазного твердого раствора, состав которого соответствует формуле Hf_4ZrC_5 (рис. 2, кривая 2). По сравнению с реакционной смесью (рис. 2, кривая 1) он обладает равновесной кристаллической структурой, которая сформировалась в ходе высокотемпературного синтеза. Важно отметить, что синтезированный композит не содержит водород, так как в ходе экзотермического синтеза происходило дегидрирование реакционной смеси.

Результаты рентгенофазового анализа согласуются с данными микроструктурного анализа. На рис. 3 представлена микроструктура синтезированного композита. Видно, что в ходе ЭТВ сформировался однофазный композит Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм. Остаточная пористость композита составила 10–12%, размер микропор 1–2 мкм.

Таким образом, впервые одностадийным методом ЭТВ под давлением получен ультратугоплавкий плотный керамический композит Hf_4ZrC_5 с однородной ультрадисперсной кристаллической структурой. Активированное смешивание позволило значительно уменьшить размер металлических частиц Hf и Zr и получить при экзотермическом синтезе однофазный твердый раствор двойного карбида Hf_4ZrC_5 с размером частиц менее 1 мкм и остаточной пористостью менее 10–12%.

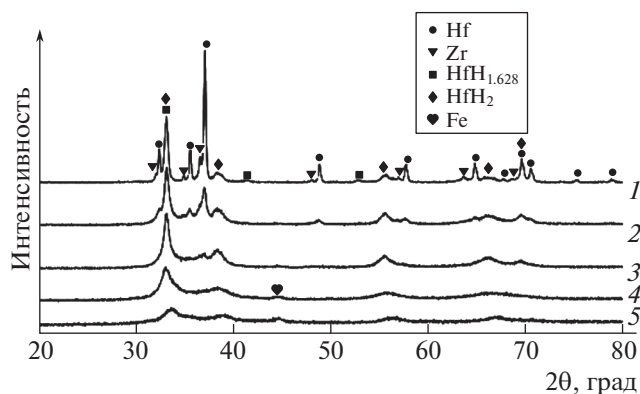


Рис. 1. Дифрактограммы смеси порошков гафния и циркония, полученные при механической активации в течение, мин: 0 (кривая 1), 5 (кривая 2), 10 (кривая 3), 20 (кривая 4), 40 (кривая 5).

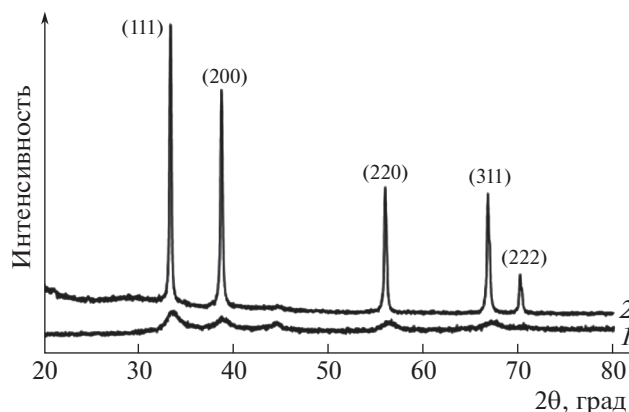


Рис. 2. Дифрактограммы активированной смеси порошков (кривая 1) и композита Hf_4ZrC_5 (кривая 2), полученного методом ЭТВ.

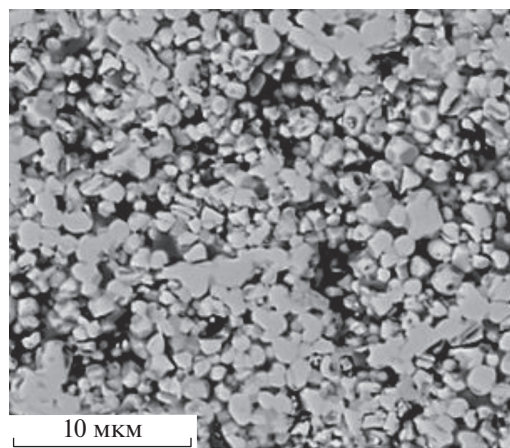


Рис. 3. Микроструктура полученного композита Hf_4ZrC_5 .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-08-01085 А) с использованием оборудования центра коллективного пользования ИСМАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K., Watkins T., Grasso S., Jayaseelan D.D., Konings R.J.M., Reece M.J., Lee W.E. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. № 7. P. 1539–1548.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.009>
2. Andrievskii R.A., Strel'nikova N.S., Poltoratskii N.I., Kharkhardin E.D., Smirnov V.S. // Sov. Powder Metall. Met. Ceram. 1967. V. 6. № 1. P. 65–67.
<https://doi.org/10.1007/BF00773385>
3. Ghaffari S.A., Faghihi-Sani M.A., Golestani-Fard F., Nojabayy M. // Int. J. Refract. Hard Met. 2013. V. 41. P. 180–184.
<https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2013.03.009>
4. Wang X.G., Liu J.-X., Kan Y.-M., Zhang G.-J. // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 8. P. 1795–1802.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.10.045>
5. Smith C.J., Ross M.A., De Leon N., Weinberger C.R., Thompson G.B. // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. № 16. P. 5319–5332.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.017>
6. Sun S.K., Sun S.-K., Zhang G.-J., Wu W.-W., Liu J.-X., Suzuki T., Sakka Y. // Scripta Mater. 2013. V. 69. № 2. P. 139–142.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.017>
7. Lyakhov N., Grigoreva T., Šepelák V., Tolochko B., Ancharov A., Vosmerikov S., Devyatkina E., Udalova T., Petrova S. // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 19. P. 13584–13591.
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2450-x>
8. Лубнин А.Н., Дорофеев Г.А., Никонова Р.М., Мухга-лин В.В., Ладьянов В.И. // Физика тв. тела. 2017. Т. 59. № 11. С. 2206–2217.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2017.11.45063.015>
9. Еремина М.А., Ломаева С.Ф., Бурнышев И.Н., Ка-люжный Д.Г., Коньгин Г.Н. // Журн. неорг. химии. 2018. Т. 63. № 10. С. 1257–1265.
<https://doi.org/10.1134/S0044457X18100069>
10. Щербаков В.А., Щербаков А.В., Бостанджиян С.А. // Физ. гор. и взрыва. 2019. № 1. С. 83–91.
<https://doi.org/10.15372/FGV20190108>
11. Щербаков В.А., Грядунов А.Н., Вадченко С.Г., Алы-мов М.И. // ДАН. 2019. Т. 488. № 2. С. 153–156.
<https://doi.org/10.31857/S0869-56524882153-156>

ULTRA-HIGH TEMPERATURE Hf_4ZrC_5 COMPOSITE OBTAINED BY ELECTRO-THERMAL EXPLOSION UNDER PRESSURE

V. A. Shcherbakov^{a, #}, A. N. Gryadunov^a, and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov^a

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

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

The results of experimental studies on production of the ultra-high temperature composite Hf_4ZrC_5 by a one-stage method based on electro-thermal explosion (ETE) under pressure is presented. A single-phase equilibrium Hf_4ZrC_5 composite was obtained from a mixture of Hf, Zr, and C powders under the conditions of high-energy grinding in a ball mill. The influence of modes mechanical activation on characteristics of the reaction mixture was studied. The mechanical activation of Hf, Zr and C powders in hexane made possible to obtain the ultra-high temperature Hf_4ZrC_5 composite with a particle size less than 1 μm and a residual porosity of 10–12%.

Keywords: exothermic synthesis, electro-thermal explosion (ETE), mechanical activation, microstructure, ultra-refractory composite, Hf_4ZrC_5

УДК 66.021.4

ПРОГРАММНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ АПАТИТ-НЕФЕЛИНОВЫХ РУД

© 2021 г. Академик РАН В. П. Мешалкин^{1,2}, М. И. Дли³, А. Ю. Пучков³,
В. И. Бобков^{3,*}, А. С. Казак⁴

Поступило 02.09.2020 г.

После доработки 01.11.2020 г.

Принято к публикации 17.12.2020 г.

Представлены аспекты методического обеспечения цифровых двойников на примере химико-энерготехнологического процесса производства фосфора из отходов апатит-нефелиновых руд. Разработано алгоритмическое обеспечение для одного из уровней иерархии информационной структуры самоутрачивающегося цифрового двойника, предназначенное для комплексной оптимизации работы установки по производству фосфора по критерию минимума ресурсоэнергопотребления. В основе алгоритма лежит ансамблевое применение глубоких нейронных сетей, обучение которых может продолжаться в процессе функционирования установки. Приведены результаты модельного эксперимента, выполненного с помощью созданной программы, реализующей разработанное алгоритмическое обеспечение самоутрачивающегося цифрового двойника.

Ключевые слова: цифровой двойник, переработка отходов апатит-нефелиновых руд, производство фосфора, энергоресурсоэффективность

DOI: 10.31857/S2686953521010064

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение ресурсной и энергетической эффективности технологических систем является одной из важнейших задач при разработке новых и совершенствовании существующих производств. Ожидаемые эффекты особенно значимы для масштабных и энергоресурсозатратных производств, так как достижение даже относительно небольшого снижения затрат приводит к значительным экономическим эффектам в абсолютном выражении. Примерами таких производств являются комбинаты по переработке апатит-нефелиновых руд, отходы которых в больших объемах скапливаются в хвостохранилищах, занимая территории, загрязняя почву, воздушный и вод-

ный бассейны. С другой стороны, такие отходы можно рассматривать как ценные техногенные месторождения, ресурсы которых безвозвратно теряются при ветровой и водной эрозии. Поэтому проблема утилизации и вторичного использования таких отходов стоит достаточно остро, а разработка и модернизация предназначенных для этого технологических систем на основе принципа энергоресурсоэффективности представляет собой актуальную научно-исследовательскую задачу.

Создание условий для повышения энергоресурсоэффективности химико-энерготехнологической системы (ХЭТС) переработки отходов апатит-нефелиновых руд представляет собой сложную оптимизационную задачу. Разнообразие и сложность используемого при этом математического аппарата, присутствие множества ограничений, допущений, несогласованность погрешностей моделей отдельных агрегатов требуют поиска новых методологических подходов к минимизации потребления ресурсов и энергии всей ХЭТС.

Одним из таких перспективных методологических подходов в настоящее время может стать концепция “цифрового двойника” (ЦД), которую определяют как одну из основных компонент 4-й промышленной революции (Industry 4.0), характеризующейся широкомасштабным внедрением информационных технологий, в частности Ин-

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047 Москва, Россия

² Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова Российской академии наук, 119991 Москва, Россия

³ Филиал “Национальный Исследовательский Университет “МЭИ” в г. Смоленске, 214013 Смоленск, Россия

⁴ ООО “Научно-исследовательский институт экономики и организации управления в газовой промышленности”, 119311 Москва, Россия

*E-mail: vovabobkoff@mail.ru

тернета вещей (IoT), в производственные процессы [1, 2].

В основе концепции ЦД лежит предположение, что для каждой физической системы можно создать виртуальное отображение (цифровой аватар), содержащее всю информацию об этой системе [3]. Важной особенностью, отличающей ЦД от привычных цифровых моделей, является постоянная связь между физической моделью и соответствующим виртуальным аналогом, устанавливаемая с помощью датчиков для получения данных в реальном масштабе времени.

Симбиоз ЦД и физического близнеца позволяет рассматривать ХЭТС как киберфизическую систему (КФС), в которой вычислительная и интеллектуальная компоненты распределены по всей физической системе, позволяя решать задачи управления и комплексной оптимизации производства, в том числе с точки зрения снижения затрат ресурсов и энергии. Однако интеграция в КФС разнородных технологических подсистем в единую производственную единицу все еще требует больших инженерных усилий [4], поэтому задача разработки методического и алгоритмического обеспечения ЦД для повышения энергоэффективности ХЭТС представляет собой новое и наукоемкое направление исследований.

Целью работы являлось создание инструмента для комплексной оптимизации энергоресурсопотребления ХЭТС по переработке отходов апатит-нефелиновых руд. Задача исследования состояла в разработке алгоритмического и элементов программного обеспечения ЦД для оптимизации энергоресурсопотребления ХЭТС.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аспекты методического обеспечения цифровых двойников. В основе методического обеспечения ЦД лежит системное исследование задачи его создания, опирающееся на принципы системного анализа. Во-первых, это принцип конечной цели, согласно которому формулируется цель исследования ХЭТС, конкретизируются критерии оптимизации. В данном случае критерием выступает энергоресурсопотребление ХЭТС по переработке отходов апатит-нефелиновых руд, а цель — его минимизация. Другой системный принцип — принцип модульного построения — требует абстрагирования от излишней детализации и вместо тщательного исследования частей системы — рассмотрения только их входных и выходных воздействий. Выполнение этого принципа в данном случае наиболее органично реализуется за счет существующего физического разделения ХЭТС на отдельные технологические агрегаты: гранулятор (Г), многокамерную обжиговую машину конвейерного типа (МОМКТ) и руднотермическую печь

(РТП). Гранулятор осуществляет формирование сырых окатышей из отходов апатит-нефелиновых руд, МОМКТ удаляет из них излишки влаги за счет прохождения горячего газа через многослойную массу окатышей, в РТП окатыши расплавляются с выделением газообразного фосфора.

Структуру концептуальной модели ЦД для ХЭТС (рис. 1) можно представить в виде трех составных частей [5]: физических процессов в реальном мире, виртуальных продуктов в кибернетическом мире и информационного соединения между виртуальными и реальными продуктами, осуществляемого с использованием IoT. В представленной на рис. 1 структуре производители уделяют большое внимание работе или с физическим продуктом, или с виртуальным, в то время как связь между этими двумя продуктами остается на заднем плане. Это тормозит проявление всех преимуществ и возможностей концепции ЦД при совершенствовании и оптимизации производственных процессов.

Принципы модульности, функциональности, развития, децентрализации и неопределенности характеризуют аспекты анализа ХЭТС, которые, в дополнение к вышеперечисленным, дают возможность выработать единый методический аппарат построения ЦД ХЭТС.

С методической точки зрения при проектировании ЦД ХЭТС необходимо обеспечить создание модели ХЭТС, эволюционирующего набора данных, относящихся к ХЭТС, и средства динамического обновления или корректировки модели в соответствии с данными. При выборе варианта модели надо учитывать существующий математический аппарат описания процессов в исследуемом объекте, уже созданное и применяемое программное обеспечение, предпочтения разработчика ЦД.

Важным методическим аспектом создания ЦД является обеспечение доверия к модели. Доверие к модели достигается выполнением процедур верификации (сравнение с эталонами) и валидации (сравнение с реальностью). Присутствие неопределенности в данных приводит к тому, что валидация должна рассматриваться как статистический процесс, анализ которого дает понимание того, насколько можно доверять результатам модели.

Алгоритмическое обеспечение цифровых двойников. В ЦД присутствуют три важные части: модель объекта, обновляющийся набор данных, относящихся к объекту, и средство динамического обновления или корректировки модели в соответствии с данными. Их взаимодействие поддерживается комплексным подходом к разработке алгоритмического обеспечения ЦД [6, 7]. Различные инструменты, применяемые в структуре ал-

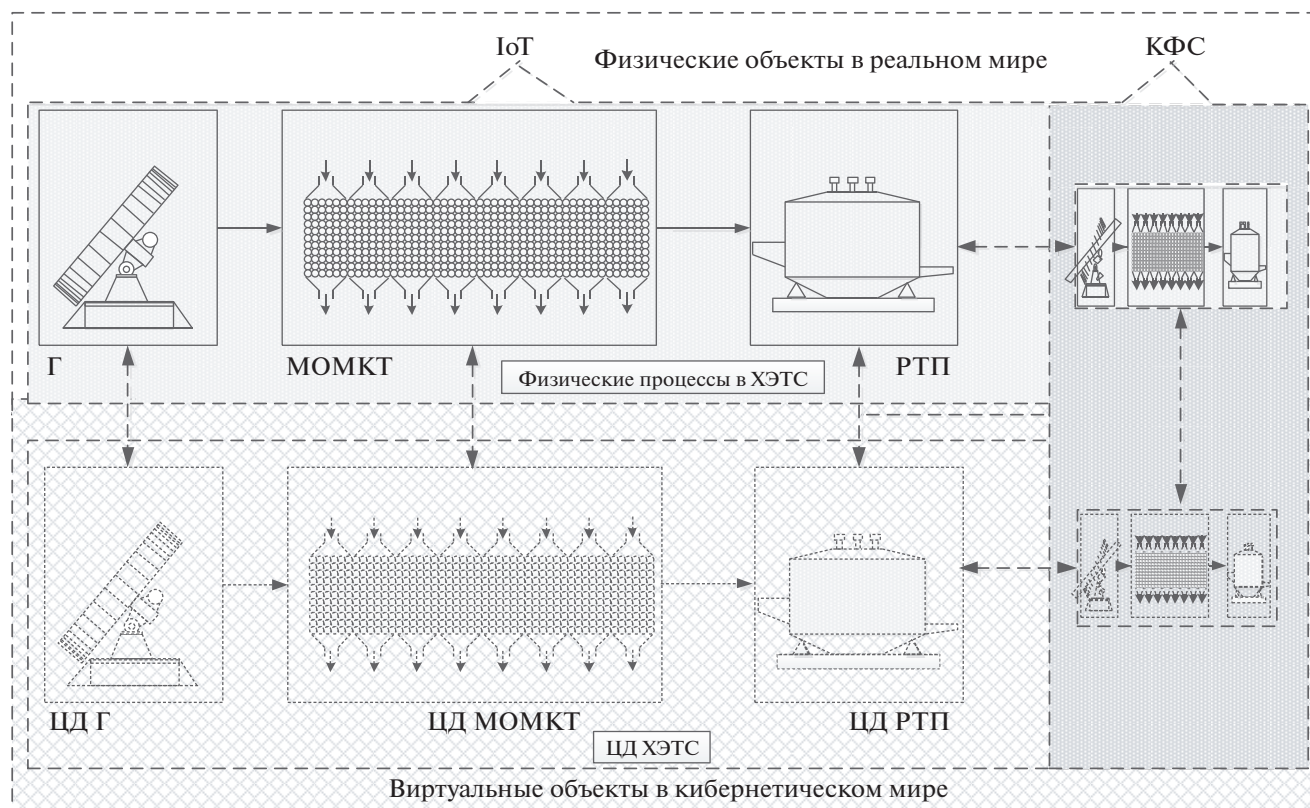


Рис. 1. Структура концептуальной модели ЦД для ХЭТС производства фосфора из отходов апатит-нефелиновых руд.

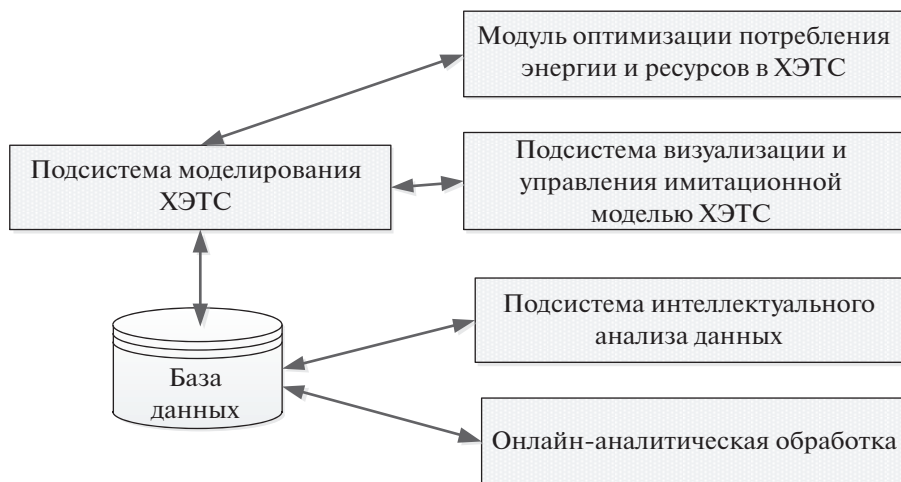


Рис. 2. Структура алгоритмического обеспечения ЦД.

горитмического обеспечения ЦД, отражены на рис. 2.

Остановимся подробнее на алгоритмическом обеспечении модуля оптимизации потребления энергии и ресурсов ХЭТС, так как он предназначен для определения оптимальных параметров функционирования ХЭТС с точки зрения минимизации энергопотребления. В этом случае критерий оптимизации рассматриваемой

ХЭТС (в дальнейшем под энергопотреблением будем понимать удельное энергопотребление, измеряемое в МДж т^{-1}) можно записать в формализованном виде:

$$E_{\Sigma} = C_{\text{эл}} Q_{\text{эл}, \Sigma} + C_{\text{т}} Q_{\text{т}, \Sigma}, \quad (1)$$

где E_{Σ} – суммарные затраты энергии (МДж т^{-1}); $C_{\text{эл}}$ – стоимость единицы электроэнергии; $C_{\text{т}}$ – стоимость единицы тепловой энергии; $Q_{\text{эл}, \Sigma}$ –

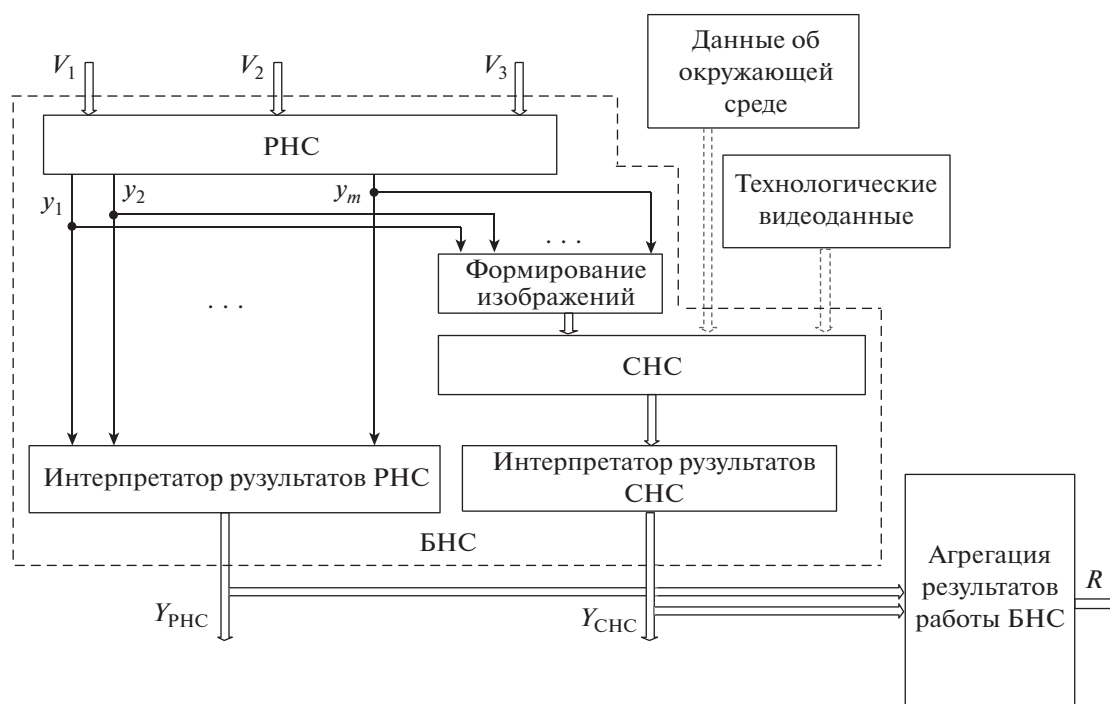


Рис. 3. Структура обработки технологической информации в ЦД.

суммарное потребление электроэнергии; $Q_{т-Σ}$ – суммарное потребление тепловой энергии.

Под энергоресурсоэффективностью технологии переработки отходов апатит-нефелиновых руд будем понимать состояние ХЭТС, при котором минимизируется уравнение (1).

Потребление тепловой энергии $Q_{т-Σ}$ сосредоточено в МОМКТ. Суммарное потребление электроэнергии складывается из потреблений отдельных агрегатов ХЭТС:

$$Q_{эл-Σ} = Q_{эл}^Г + Q_{эл}^{МОМКТ} + Q_{эл}^{РТП},$$

где $Q_{эл}^Г + Q_{эл}^{МОМКТ} + Q_{эл}^{РТП}$ – потребление электроэнергии в грануляторе, МОМКТ и РТП соответственно.

Обозначим типы управления: U^y – управление, включающее решения по разработке и реализации алгоритмов оптимального управления протекающими в ХЭТС процессами; U^k – управление, связанное с определением конструктивных параметров элементов данной системы, обеспечивающих оптимальное потребление энергии и ресурсов. С учетом введенных обозначений критерий (1) принимает вид:

$$E_Σ = F_1(U_Г^k, U_{МОМКТ}^k, U_{РТП}^k, U_Г^y, U_{МОМКТ}^y, U_{РТП}^y, V_1, V_2, V_3) + F_2(U_Г^k, U_{МОМКТ}^k, U_{РТП}^k), \quad (2)$$

где V_1, V_2, V_3 – векторы параметров технологических агрегатов ХЭТС – гранулятора, МОМКТ и

РТП соответственно; F_2 – функционал, отражающий конструктивные оптимизационные решения, выполняемые на основе эксергетического анализа ХЭТС.

Задача оптимизации состоит в минимизации уравнения (2) при условии обеспечения требуемого качества продукции, характеризуемого параметром γ_p – степенью чистоты фосфора на выходе РТП.

Оптимизация энергоресурсопотребления отдельных агрегатов ХЭТС рассматривалась в ряде работ, например, [8, 9], но комплексная оптимизация всей ХЭТС, допускающая отклонение от оптимального режима отдельного агрегата в целях общего выигрыша по критерию (2) всей ХЭТС, является математически сложной задачей и не решена до сих пор. Однако использование принципиально нового подхода на основе технологии ЦД позволяет получить практически значимые решения за счет использования возросших вычислительных мощностей современных информационно-телекоммуникационных систем. На рис. 3 показана предлагаемая структура обработки технологической информации в ЦД.

В основу структуры ЦД для оптимизации энергоресурсопотребления ХЭТС положено применение ансамбля глубоких рекуррентных (PHC) и сверточных нейронных сетей (CHC) [10]. Такое построение дает возможность реализации самоучающегося ЦД для прогнозирования и оптимизации энергоресурсопотребления ХЭТС.

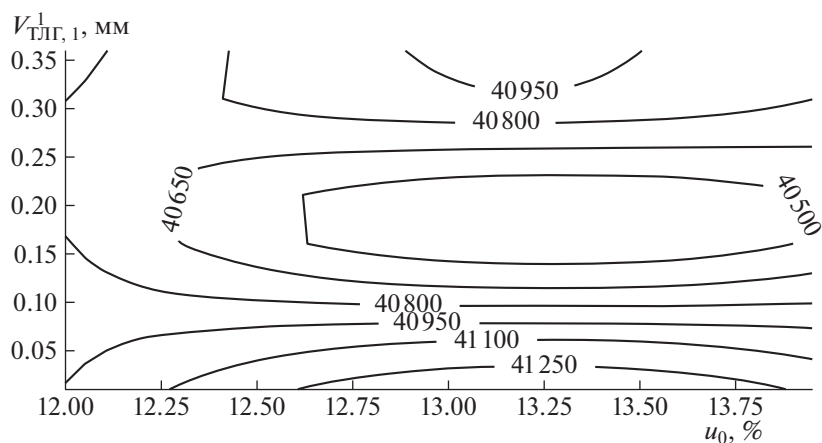


Рис. 4. Линии уровня E_{Σ} в срезе параметров $V_{\text{ТЛГ},1}^1$ и u_0 .

Программная реализация одного каскада блока нейронных сетей (БНС) на рис. 3 построена на основе рекуррентных сетей долгой краткосрочной памяти (СДКП), обладающих высокой репрезентативной мощностью при обработке последовательностей данных и их прогнозе [11]. На вход СДКП поступает многоканальный поток (что определяет учет взаимовлияния этих технологических параметров), состоящий из компонентов векторов V_1 , V_2 , V_3 , взятых через интервалы Δt за время T_{look} от текущего момента t . Величина $T_{\text{look}} = k_{\text{look}} \Delta t$ определяет глубину исторического анализа, выполняемого СДКП в данный момент, k_{look} — количество отсчетов исторического анализа.

СДКП обучается на наборах данных, структура которых для момента времени t имеет вид: $[\text{input} = \{V_1(t), V_2(t), V_3(t)\}; \text{output} = E_{\Sigma}(t + T)]$, где T — интервал прогноза. С выхода СДКП для каждого момента времени t снимается последовательность $y_i = y(t - i\Delta t)$, $i = 0, 1, \dots, m$. Совокупность из строк y_i для нескольких дискретных моментов времени собирается в матрицу Y , “тепловой” портрет которой, создаваемый в блоке формирования изображений, поступает на вход СНС, где производится оценка состояния ХЭТС.

Блоки интерпретации результатов рекуррентных и сверточных сетей осуществляют перевод нормированных значений выходов СДКП и СНС в абсолютные, а также, с учетом дополнительных данных из окружающей среды (поступают из блока “Данные окружающей среды”), формируют векторы $Y_{\text{СДКП}}$ и $Y_{\text{СНС}}$. Их компоненты содержат оценки состояния ХЭТС, энергопотребления и других характеристик в зависимости от заложенных в интерпретаторы алгоритмов. В блоке агрегации результатов нейронных сетей выходы “Интерпретация результатов РНС” и “Интерпретация результатов СНС” используют-

ся для проведения обобщенной аналитики состояния ХЭТС, а выход блока R поступает в систему принятия решений более высокого уровня иерархии управления.

Тренировка сетей в БНС проводится отдельно для СДКП и СНС, но в обоих случаях требует большого количества примеров, поэтому она была разбита на два этапа:

— грубая настройка — “предобучение” нейронных сетей с использованием существующих программно-математических моделей гранулятора, МОМКТ и РТП;

— точная настройка — “дообучение” сетей БНС в процессе эксплуатации ХЭТС.

После тренировки нейронные сети готовы к проведению оптимизации энергопотребления ХЭТС по следующему алгоритму:

1. Конкретизация параметров оптимизации из компонент векторов V_1 , V_2 , V_3 .
2. Задание границ рабочих диапазонов изменения параметров оптимизации и количества значений параметров, взятых из этих диапазонов.
3. Нормализация значений параметров оптимизации и формирование многомерной координатной сетки, каждая точка которой отражает определенную комбинацию значений нормированных параметров оптимизации.
4. Расчет величины энергопотребления ХЭТС во всех точках многомерной координатной сетки.
5. Выбор точки (или группы точек) многомерной координатной сетки, в которой достигается минимальное энергопотребление; ее координаты являются результатом оптимизации.

Процедура выбора в простейшем случае осуществляется простым перебором всех значений энергопотребления; применение более сложных

методов оптимизации не целесообразно при наличии достаточных вычислительных мощностей.

Представленный выше алгоритм реализован на языке Python с применением нейросетевой библиотеки Keras и фреймворка машинного обучения TensorFlow.

Проведение натурных испытаний ЦД сейчас не представляется возможным в связи с отсутствием действующего образца ХЭТС по производству фосфора из отходов апатит-нефелиновых руд на территории России. Для наполнения базы обучающей выборки были использованы результаты имитационных экспериментов на моделях отдельных агрегатов ХЭТС [12, 13]. Модельный эксперимент для апробации предложенной структуры ЦД проводился при изменении трех параметров: гранулометрического состава входного рудного сырья $V_{\text{ТЛГ},1}^1$ (как компонента вектора $V_{\text{ТЛГ}}^1$; ТЛГ — теплофизические, литографические и гранулометрические параметры), влагосодержания в окатыше на выходе из МОМКТ и среднего диаметра окатыша. Такая низкая размерность пространства изменяемых параметров применена для возможности визуализации результатов эксперимента, пример которых показан на рис. 4. На нем отражены линии уровня двумерного среза поверхности критерия (2) по параметрам $V_{\text{ТЛГ},1}^1$ и u_0 . Вид представленных на рис. 4 линий уровня свидетельствует о полиэкстремальности поверхности отклика E_{Σ} , поэтому применяемый метод простого перебора значений критерия энергоресурсоэффективности при глобальной оптимизации в данном случае оправдан.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Поставленная задача исследования, заключающаяся в разработке алгоритмического и элементов программного обеспечения самоутрачивающегося ЦД, была успешно решена, что позволило создать инструмент для повышения энергетической и ресурсной эффективности ХЭТС. Преимущество предложенного инструмента перед ранее используемыми подходами заключается в возможности комплексной оптимизации режимов функционирования всей ХЭТС по критерию энергоресурсоэффективности, а не отдельных технологических агрегатов, локальные оптимальные режимы которых могут отличаться от режимов, обеспечивающих оптимальность всей ХЭТС.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mueller E., Chen X., Riedel R.* Challenges and requirements for the application of Industry 4.0: a special insight with the usage of cyber-physical system // *Chin. J. Mech. Eng.* 2017. V. 30. P. 1050–1057. <https://doi.org/10.1007/s10033-017-0164-7>
2. *Trunzer E., Calà A., Leitão P., Gepp M., Kinghorst J., Lüder A., Schauerte H., Reifferscheid M., Vogel-Heuser B.* System architectures for Industrie 4.0 applications // *Prod. Eng. Res. Devel.* 2019. V. 13. P. 247–257. <https://doi.org/10.1007/s11740-019-00902-6>
3. *He B., Bai K.* Digital twin-based sustainable intelligent manufacturing: a review // *Adv. Manuf.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s40436-020-00302-5>
4. *Cruz Salazar L.A., Ryashentseva D., Lüder A., Vogel-Heuser B.* Cyber-physical production systems architecture based on multi-agent's design pattern—comparison of selected approaches mapping four agent patterns // *The Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 2019. V. 105. P. 4005–4034. <https://doi.org/10.1007/s00170-019-03800-4>
5. *Redelinghuys A., Basson A., Kruger K.* A six-layer digital twin architecture for a manufacturing cell / In: Boran-giu T., Trentesaux D., Thomas A., Cavalieri S. (editors). *Service orientation in holonic and multi-agent manufacturing. SOHOMA 2018. Studies in Computational Intelligence.* 2019. V. 803. P. 412–423. https://doi.org/10.1007/978-3-030-03003-2_32
6. *Ramachandran R.P., Akbarzadeh M., Paliwal J., Cenkowski S.* Computational fluid dynamics in drying process modelling // *Food Bioprocess Technol.* 2018. V. 11. P. 271–292. <https://doi.org/10.1007/s11947-017-2040-y>
7. *Makarov V.L., Bakhtizin A.R., Beklaryan G.L.* Developing digital twins for production enterprises // *Business Informatics.* 2019. V. 13. № 4. P. 7–16. <https://doi.org/10.17323/1998-0663.2019.4.7.16>
8. *Li Z., Fan X., Chen G., Yang G., Sun Y.* Optimization of iron ore sintering process based on ELM model and multi-criteria evaluation // *Neural Comput. & Applic.* 2017. V. 28. P. 2247–2253. <https://doi.org/10.1007/s00521-016-2195-x>
9. *Panchenko S.V., Dli M.I., Bobkov V.I., Panchenko D.S.* Problems of analysis of thermalphysic processes in a reaction zone of electrothermal reactor // *Non-ferrous Metals.* 2017. V. 42. P. 36–42. <https://doi.org/10.17580/nfm.2017.01.08>
10. *Cheng J., Wang P., Li G., Hu Q., Lu H.* Recent advances in efficient computation of deep convolutional neural networks // *Frontiers Inf. Technol. Electronic Eng.* 2018. V. 19. P. 64–77. <https://doi.org/10.1631/FITEE.1700789>
11. *Abdel-Nasser M., Mahmoud K.* Accurate photovoltaic power forecasting models using deep LSTM-RNN // *Neural Comput. & Appl.* 2019. V. 17. P. 2727–2740. <https://doi.org/10.1007/s00521-017-3225-z>

12. Bobkov V.I., Borisov V.V., Dli M.I., Meshalkin V.P. Modeling the calcination of phosphorite pellets in a dense bed // Theor. Found. Chem. Eng. 2015. V. 49. P. 176–182.
<https://doi.org/10.1134/S0040579515020025>
13. Panchenko S.V., Meshalkin V.P., Dli M.I., Borisov V.V. Computer-visual model of thermophysical processes in electrothermal reactor // Tsvetn. Met. 2015. V. 4. P. 55–60 (in Russ.)
<https://doi.org/10.17580/tsm.2015.04.10>

SOFTWARE FOR EFFECTIVE CHEMICAL TECHNOLOGIES FOR PROCESSING APATITE-NEPHELINE ORE WASTE

Academician of the RAS V. P. Meshalkin^{a,b}, M. I. Dli^c, A. Yu. Puchkov^{c,#}, V. I. Bobkov^{c,#}, and A. S. Kazak^d

^a Russian University of Chemical Technology DI. Mendeleev, 125047 Moscow, Russian Federation

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

^c The Branch of National Research University “Moscow Power Engineering Institute” in Smolensk, 214013 Smolensk, Russian Federation

^d LLC “Research Institute of Economics and Management Organization in the Gas Industry”, 119311 Moscow, Russian Federation

[#]E-mail: vovabobkoff@mail.ru

Aspects of the methodological support of digital twins are presented on the example of the chemical-energetic process of phosphorus production from the wastes of apatite-nepheline ores. Algorithmic support has been developed for one of the levels of the hierarchy of the information structure of a self-refining digital twin, intended for the complex optimization of the operation of the phosphorus production plant according to the criterion of the minimum resource consumption. The algorithm is based on the ensemble application of deep neural networks, the training of which can continue during the operation of the installation. The results of a model experiment carried out using the created program that implements the developed algorithmic support of a self-refining digital twin are presented.

Keywords: digital twin, processing of apatite-nepheline ore waste, phosphorus production, energy and resource efficiency

УДК 541.64.535.3

НОВЫЕ НЕРЕГУЛЯРНЫЕ ТРОЙНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ БИС(4,5-ДИДОДЕЦИЛТИОФЕН-2-ИЛ)- [1,2,5]ТИАДИАЗОЛО[3,4-*i*]-ДИТИЕНО[3,2-*a*:2',3'-*c*]-ФЕНАЗИНА С ВАРЬИРУЕМЫМ СПЕКТРОМ ПОГЛОЩЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ФОТОЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. М. Л. Кештов^{1,*}, С. А. Куклин¹, академик РАН А. Р. Хохлов^{1,2}, Д. Ю. Годовский¹,
И. О. Константинов¹, И. Е. Остапов^{1,2}, Чж. Се³, Г. Д. Шарма⁴

Поступило 04.03.2020 г.

После доработки 20.10.2020 г.

Принято к публикации 10.12.2020 г.

Синтезирована серия новых нерегулярных тройных сополимеров (терполимеров) путем сополимеризации одного электронно-донорного алкилзамещенного бензодитиофена и двух электронно-акцепторных единиц, дикетопирролопиррола (DPP) и бис(4,5-додэцилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазол[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-*c*]феназина (DF). Влияние соотношения DPP/DF на термические, оптоэлектронные и электрохимические свойства терполимеров исследованы с помощью термогравиметрического анализа, УФ- и видимой спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Оптические свойства синтезированных терполимеров контролировали изменением соотношения DPP/DF. Увеличение мольной доли DF в полимерной цепи вызвало рост интенсивности поглощения между 300–600 и 600–1100 нм, в то время как увеличение мольной доли DPP приводило к более интенсивному поглощению в интервале 600–900 нм и снижению интенсивности поглощения в области 350–600 нм. Терполимеры продемонстрировали интенсивное поглощение в широком диапазоне спектра от 300 до 1100 нм. Полученные результаты демонстрируют, что статистические терполимеры с комплементарными спектрами поглощения имеют большой потенциал для увеличения фототока и эффективности полимерных солнечных фотоэлементов.

Ключевые слова: тройной нерегулярный сополимер, спектр поглощения, солнечный фотоэлемент

DOI: 10.31857/S2686953521010052

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие полимерные солнечные фотоэлементы (ПСФ) с объемным гетеропереходом привлекают пристальное внимание исследователей ввиду перспектив их применения в качестве возобновляемых источников энергии в силу уникальных преимуществ, таких как низкая

стоимость, технологичность, масштабируемость и возможность изготовления гибких устройств большой площади. К настоящему времени эффективность ПСФ достигла впечатляющих результатов и превысила 16% [1, 2]. Этот прогресс был достигнут не только благодаря лучшему пониманию и контролю генерации и транспорта зарядов, но главным образом, за счет разработки широкого спектра новых бинарных узкозонных донорно-акцепторных (Д–А) сопряженных полимеров [3]. Однако в большинстве случаев Д–А узкозонные полимеры не обладают широким оптическим поглощением в видимом диапазоне, отличаются смещенными в длинноволновую область максимумами поглощения, вследствие чего лишь незначительная доля солнечного излучения может быть эффективно преобразована в фототок солнечного элемента, что стало значительным препятствием для их коммерциализации [4, 5]. В настоящее время считается, что для внедрения эф-

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

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, 119991, Москва, Россия

³ Чанчуньский институт прикладной химии, Академия наук Китая, 130022 Чанчунь, Китай

⁴ Институт информационных технологий LNM, Физический факультет, Джамдоли, Джайпур, Индия

*E-mail: keshotov@ineos.ac.ru

эффективность ПСФ должна превышать 17% [6]. Несмотря на усилия, направленные на модификацию структуры и комбинации Д/А единиц в Д–А сополимерах, в настоящий момент динамика увеличения КПД данного типа солнечных элементов вышла «на плато». Для увеличения КПД ПСФ необходимо увеличивать интенсивность и ширину спектра поглощения используемых полимеров, поскольку малый диапазон поглощения приводит к снижению плотности тока короткого замыкания, и, как следствие, к низкому КПД. К настоящему времени существуют различные подходы для увеличения количества солнечного излучения, эффективно преобразуемого солнечным фотоэлементом. В частности, tandemные солнечные фотоэлементы, активный слой которых состоит из нескольких субъчеек с комплементарными спектрами поглощения, имеют повышенную эффективность, по сравнению с каждой субъчейкой по отдельности [7]. Другой подход к увеличению ширины полезного оптического поглощения солнечного элемента заключается в использовании в его активном слое двух или более донорных полимерных материалов с комплементарными абсорбционными свойствами и производной фуллерена — метилового эфира [6,6]-фенил-С71-масляной кислоты (PC₇₁BM) в качестве акцептора; это привело к некоторому росту эффективности ПСФ [8]. Однако применение этого метода ограничено из-за трудности контроля энергии энергетических уровней и морфологии тройной системы по сравнению с обычной бинарной. Одним из многообещающих подходов для уширения спектра поглощения полимеров и повышения их фотовольтаических характеристик является использование нерегулярных сополимеров типа Д–А1–Д–А2 на основе одного донорного блока (Д) и двух акцепторных (А1, А2) фрагментов с различной электронно-акцепторной способностью [9, 10]. Разумный выбор фрагментов А1 и А2 с различными электронно-акцепторными способностями имеет решающее значение для достижения широкого спектра поглощения и максимального поглощения падающих фотонов и может вызвать синергетический эффект в оптических, энергетических и структурных свойствах полимеров. Таким образом, многие важные факторы, такие как поглощение, энергии уровней ВЗМО/НСМО, дырочная подвижность, растворимость и совместимость Д–А сополимеров, можно тщательно подобрать путем использования второго акцепторного фрагмента через Д–А1–Д–А2 подход. Однако удачных примеров нерегулярных терполимеров с широкими спектрами поглощения и высокой эффективностью немного [11, 12]. Кроме того, сравнение нерегулярных терполимеров различного состава с исходными бинарными полимерами производится довольно редко. Тем не

менее такие исследования имеют решающее значение для понимания композиционного влияния нерегулярных сопряженных терполимеров на эффективность ПСФ.

В этой работе мы сообщаем о серии новых нерегулярных терполимеров, в которых дикетопирроло[3,4-с]пиррол (DPP) и бис(4,5-додецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазол[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин (DF) используются в качестве электронно-акцепторных единиц в тройных сополимерах Д–А1–Д–А2 типа, обладающих широким спектром поглощения в диапазоне от 300 до 1100 нм. Сочетание двух различных электронно-акцепторных единиц DPP и DF может быть перспективным для получения светопоглощения в широкой области спектра из-за значительной разницы электронно-акцепторных способностей А1 и А2 групп. Предложенная стратегия с применением тройных сополимеров может являться эффективным подходом к получению терполимеров с улучшенными фотофизическими характеристиками благодаря синергетическому эффекту, вызванному разницей электронно-акцепторных свойств используемых акцепторных фрагментов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтетический путь получения исходных бинарных **P(BT-DPP)**, **P(BT-DF)** и тройных сополимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** представлен на схеме 1.

Мономеры 5,8-бис(триметилстаннил)-2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофен **M1**, 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-*c*]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион **M2**, 2,5-дибром-8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]-феназин **M3** были синтезированы в соответствии с методиками, предложенными в литературе [13–15]. Нерегулярные тройные сополимеры поли{[2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2*H*,5*H*)-дион-3,6-диил)бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** синтезировали реакцией кросс-сочетания Стилле сополимеризацией трех мономеров **M1**, **M2** и **M3** в различных мольных соотношениях в присутствии Pd(PPh₃)₄ в качестве катализатора. Для исследования влияния состава нерегулярных терполимеров на их свойства были синтезированы три терполимера **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)**, с различными мольными соотношениями акцепторных мономеров **M2:M3** (0.75 : 0.25, 0.50 : 0.50 и 0.25 : 0.75). Для сравнения были также синтезированы исходные бинарные

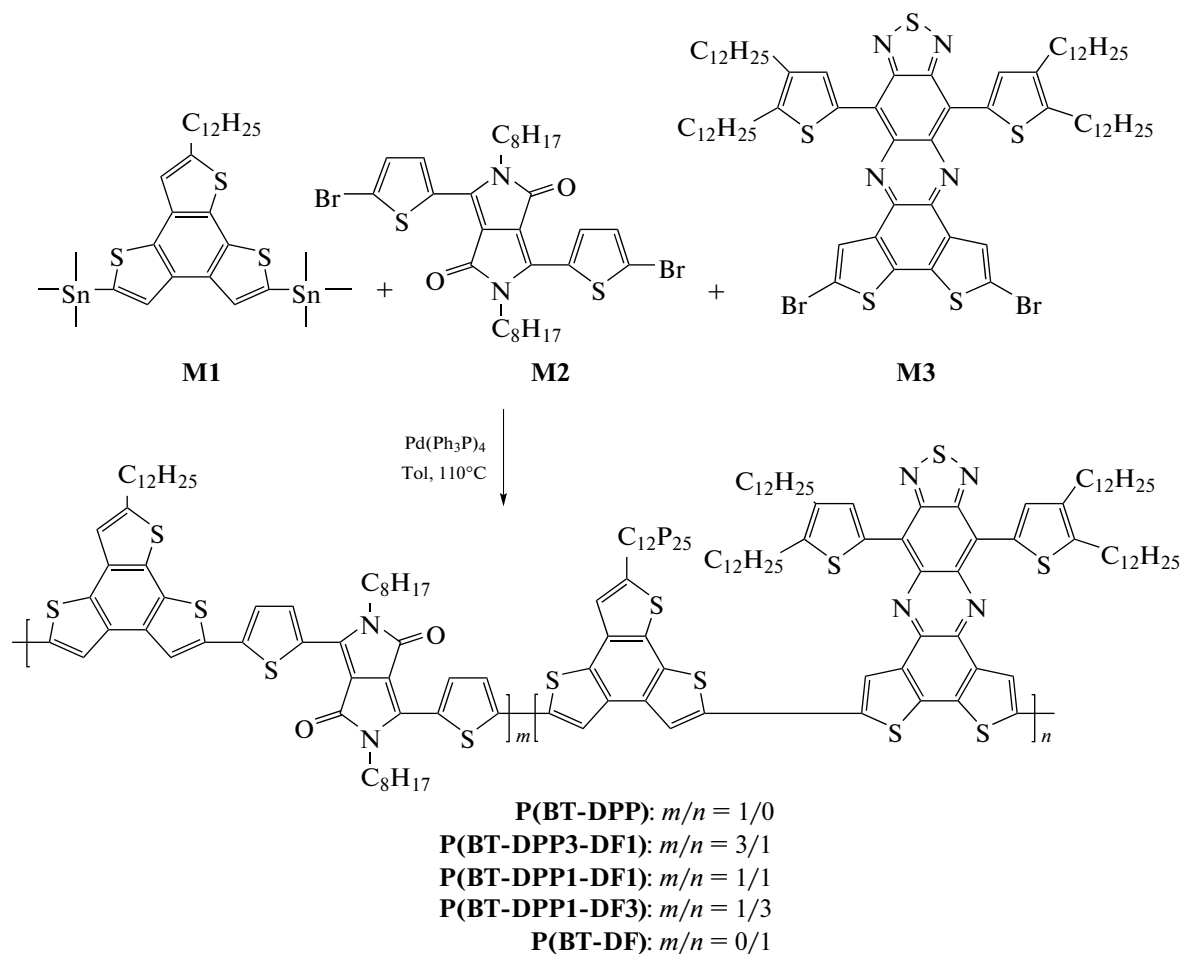


Схема 1. Схема получения нерегулярных терполимеров P(BT-DPP3-DF1), P(BT-DPP1-DF1) и P(BT-DPP1-DF3).

сополимеры **P(BT-DPP)** и **P(BT-DF)**, содержащие только одну акцепторную единицу DPP (A1) или DF (A2) соответственно. Все полимеры умеренно растворимы в органических растворителях, таких как хлороформ, хлорбензол и *o*-дихлорбензол. Для определения фактического соотношения звеньев **M2** и **M3** терполимеры были охарактеризованы с помощью элементного анализа и спектроскопии ^1H ЯМР. Сигналы ароматических и алифатических протонов в спектрах ^1H ЯМР являются очень уширенными и имеют малую интенсивность, что, по-видимому, связано с недостаточной растворимостью терполимеров. В связи с этим четко измерить соотношение интенсивностей сигналов не удалось. Тем не менее данные элементного анализа полимеров хорошо согласуются с предлагаемой структурой.

Молекулярные массы M_n , M_w и индекс полидисперсности (PDI) сополимеров определяли с помощью гель-проникающей хроматографии (ГПХ), используя *o*-дихлорбензол в качестве элюента, а полистирол в роли стандарта. Все сополимеры обладают близкими величинами M_n , кото-

рые варьируются в диапазоне 17.1–27.1 кДа с узкой полидисперсностью 1.25–1.63, что позволило сопоставить их характеристики (табл. 1).

Термические свойства сополимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** исследованы с помощью термогравиметрического анализа (ТГА). Все тройные сополимеры продемонстрировали высокую термостабильность. Температура, при которой достигается 5%-я потеря массы, равна 330–385°C, что достаточно для их использования в ПСФ и других электронных устройствах (рис. 1, табл. 1).

Спектры поглощения полимеров в растворе хлороформа и тонких пленках показаны на рис. 2, а соответствующие данные приведены в табл. 2. В спектрах всех терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** присутствуют две и более полосы поглощения в диапазоне от 300 до 1100 нм, что является особенностью Д–А полимеров. Кроме того, полосы поглощения этих же терполимеров в пленках заметно шире, чем в растворах, благодаря более сильной агрегации между цепями. Значения оптической ширины за-

Таблица 1. Некоторые характеристики полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)**

Полимер (<i>m</i> : <i>n</i>)	Выход, %	M_n , кДа	M_w , кДа	PDI, M_w/M_n	$T_{5\%}^a$, °C
P(BT-DPP) (1 : 0)	85	17.1	27.0	1.58	385
P(BT-DPP3-DF1) (3 : 1)	80	21.0	33.5	1.60	338
P(BT-DPP1-DF1) (1 : 1)	79	27.1	44.3	1.63	352
P(BT-DPP1-DF3) (1 : 3)	83	26.5	33.0	1.25	352
P(BT-DF) (0 : 1)	86	21.5	33.1	1.54	330

^a Температура 5%-й потери массы в атмосфере аргона.**Таблица 2.** Оптические и электрохимические свойства полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)**

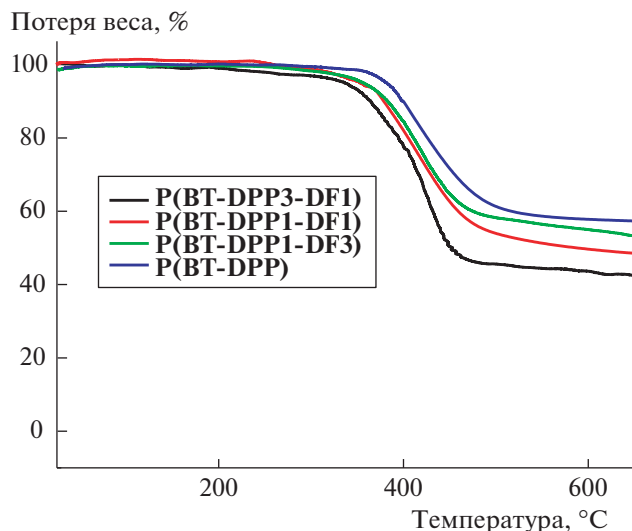
Полимер	$\lambda_{\text{макс}}(\text{p-p})^a$, нм	$\lambda_{\text{макс}}(\text{пленка})^b$, нм	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ	$E_{\text{НСМО}}^c$, эВ	$E_g^{\text{опт}^2}$, эВ
P(BT-DPP) (1 : 0)	389, 626	390, 659, 726	−5.19	−3.87	1.32
P(BT-DPP3-DF1) (3 : 1)	358, 642, 701	361, 647, 711	−5.22	−4.07	1.15
P(BT-DPP1-DF1) (1 : 1)	361, 621, 704	365, 648, 709	−5.23	−4.09	1.14
P(BT-DPP1-DF3) (1 : 3)	358, 411, 638, 698	358, 411, 640, 701, 918	−5.28	−4.16	1.12
P(BT-DF) (0 : 1)	359, 443, 868	361, 462, 890	−5.30	−4.17	1.13

^a В разбавленном растворе хлороформа. ^b Тонкая пленка, полученная спин-коутингом из хлороформа. ^c $E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} - E_g^{\text{опт}}$.² Оптическая ширина запрещенной зоны, найденная по краю поглощения в пленках согласно уравнению $E_g^{\text{опт}} = 1240/\lambda_{\text{кр}}$.

прещенной зоны **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)** и **P(BT-DPP1-DF3)** были определены по краю поглощения пленок и равны 1.32, 1.15, 1.14, 1.12 и 1.13 эВ соответственно. Увеличение мольной доли фрагмента DF в полимерной цепи вызвало появление новых полос поглощения в диа-

пазоне 300–600 и 700–1100 нм, что можно отнести к внутримолекулярному переносу заряда (ВМПЗ) между фрагментами BT и DF. С другой стороны, интенсивность полосы поглощения ВМПЗ от ВТТ к DPP в интервале 500–900 нм постепенно снижается по мере роста мольной доли фрагмента DF. По сравнению с исходными бинарными полимерами **P(DN-DPP)** и **P(BT-DF)** у терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** на спектрах в диапазоне 300–1100 нм наблюдалась широкая зона поглощения, что указывает на то, что включение двух различных электронно-акцепторных единиц в основную цепь полимеров является эффективным методом расширения спектра поглощения и влияния на ширину запрещенной зоны полимеров.

Для изучения окислительно-восстановительных свойств и определения энергий уровней ВЗМО/НСМО терполимеры были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Величины энергии ВЗМО были оценены по потенциалу начала окисления ($E_{\text{нач}}^{\text{окс}}$) на вольтамперограммах (рис. 3) согласно уравнению $E_{\text{ВЗМО}} = -(E_{\text{нач}}^{\text{окс}} + 4.44)$ (эВ). Энергии НСМО были рассчитаны с помощью уравнения $E_{\text{НСМО}} = E_{\text{ВЗМО}} + E_g^{\text{опт}}$, где $E_g^{\text{опт}}$ – оптическая ширина запрещенной зоны полимера (табл. 2). Величины $E_{\text{ВЗМО}}$

**Рис. 1.** Кривые ТГА полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** в атмосфере аргона при скорости сканирования 20°C мин^{−1}.

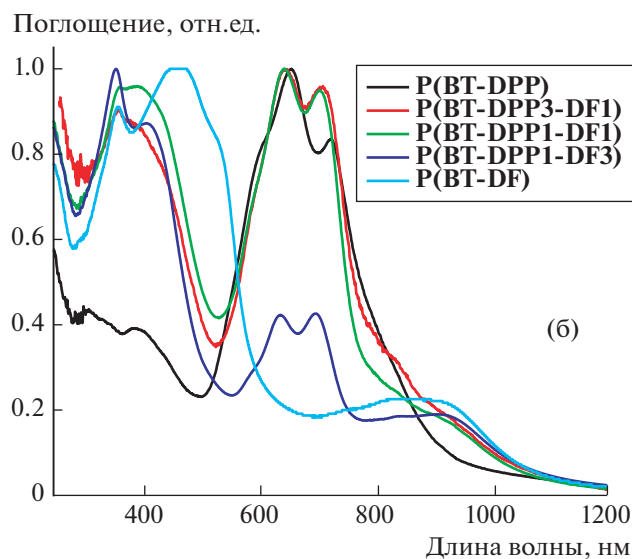
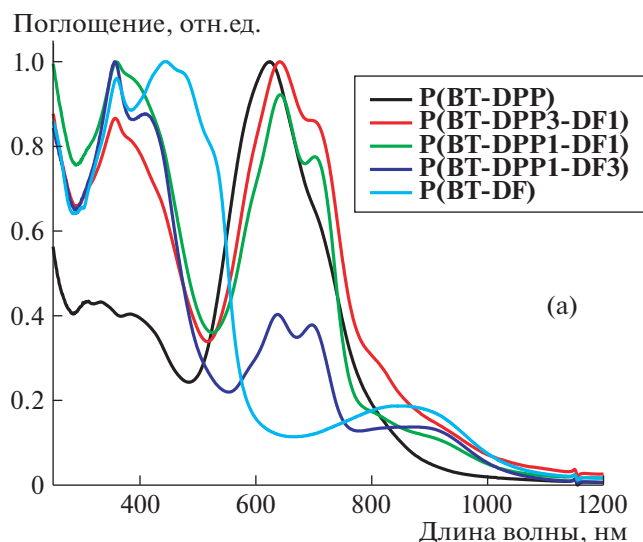


Рис. 2. Нормированные спектры поглощения полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** в хлороформе (а) и в пленках (б).

терполимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** составляют -5.19 , -5.22 , -5.23 – -5.28 и -5.30 эВ соответственно, и варьировалась в зависимости от степени ВМПЗ, которая, в свою очередь, зависела от соотношения фрагментов DPP и DF, обладающих различными электронно-акцепторными способностями. Энергии ВЗМО терполимеров монотонно уменьшались с увеличением мольной доли DF в полимерной цепи, в то время как энергии НСМО оставались почти неизменными (около -4.10 эВ), что может благоприятствовать повышению напряжения холостого хода и переносу зарядов от полимера к производным

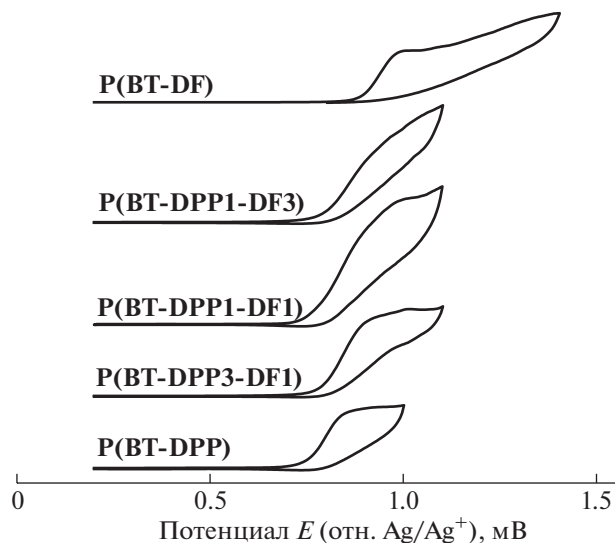


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы окисления полимеров **P(BT-DPP)**, **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)** и **P(BT-DF)** при сканировании со скоростью 100 мВ с^{-1} .

фуллерена PC_{71}BM в фотоэлементах на основе данных терполимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H ЯМР регистрировали на спектрометре “Bruker AVANCE” (США) 500 МГц в CDCl_3 . Элементный анализ проводили на анализаторе “Elementar Vario EL III” (Германия). Молекулярные массы полимеров определяли с помощью гелипроникающей хроматографии (ГПХ) на приборе “Waters 1515” (США) с *o*-дихлорбензолом в качестве элюента и полистиролом в роли эталонного стандарта. Термостойкость полимеров определяли методом термогравиметрического анализа (ТГА) при скорости нагрева $20^\circ\text{C мин}^{-1}$ на приборе “Netzsch STA 449C” (Германия). Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре “Hitachi U-4100” (Япония). Электрохимические исследования методом ЦВА осуществляли на потенциостате “Autolab” (Нидерланды/Швейцария) с использованием $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NPF}_6$ в качестве электролита в растворе ацетонитрила при скорости сканирования 100 мВ с^{-1} . Потенциалы измеряли относительно электрода сравнения Ag/AgCl . Электрод Fe/Fe^+ был использован в качестве внутреннего стандарта. Все растворители, использованные для синтеза, были очищены и высушены в соответствии со стандартными методиками. Все реагенты приобретены в Sigma-Aldrich (США) и использовались без дальнейшей очистки. Хроматографию проводили на силикагеле (200–300 меш). Мономеры 5,8-бис(триметилстаннил)-2-додецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]тритио-

фен **M1**, 3,6-бис(5-бромтиофен-2-ил)-2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион **M2**, 2,5-дибром-8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин **M3** были синтезированы в соответствии с методиками, предложенными в литературе [13–15].

Синтез поли{[2-дододецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трифтиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP)**. В трехгорлую колобу емкостью 50 мл, снабженную обратным холодильником, вводом для аргона и магнитной мешалкой, помещали мономеры **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.3413 г, 0.5 ммоль) и 14 мл толуола. Раствор продували аргоном в течение 20 мин, после чего в реакционную смесь добавляли $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$ (27 мг, 0.023 ммоль) и кипятили 48 ч. После охлаждения до комнатной температуры содержимое колбы медленно выливали в метанол (400 мл). Полимер очищали экстракцией на аппарате Сокслета, последовательно промывая метанолом, гексаном и хлороформом. Получен темно-фиолетовый порошок с выходом 0.40 г, 85%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.40–6.50 (уш., Ar), 5.20–2.70 (уш., CH_2), 2.25–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_5\text{O}_2$, %: C 69.33, H 7.11, N 3.00, S 17.14; Найдено, %: C 68.94, H 7.04, N 3.17, S 16.94.

Синтез поли{[2-дододецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трифтиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP3-DF1)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для полимера **P(BT-DPP)** с использованием смеси **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.2560 г, 0.375 ммоль) и **M3** (0.1682 г, 0.125 ммоль). Получен темно-фиолетовый порошок с выходом 0.44 г, 80%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 8.40–6.50 (уш., Ar), 4.30–2.70 (уш., CH_2), 2.24–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_5\text{O}_2)_{0.75}(\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{S}_8)_{0.25}$, %: C 70.35, H 7.55, N 3.18, S 16.74. Найдено, %: C 70.07, H 7.33, N 3.10, S 15.88.

Синтез поли{[2-дододецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трифтиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP1-DF1)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для полимера **P(BT-DPP)**, для чего использовали смесь **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.1707 г, 0.25 ммоль) и **M3** (0.3364 г, 0.25 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.50 г, 79%. ^1H ЯМР

(500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.40–6.00 (уш., Ar), 4.70–2.70 (уш., CH_2), 2.35–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_5\text{O}_2)_{0.5}(\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{S}_8)_{0.5}$, %: C 71.10, H 7.87, N 3.32, S 16.45. Найдено, %: C 70.84, H 7.49, N 3.15, S 16.04.

Синтез поли{[2-дододецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трифтиофен-5,8-диил]-со-[(2,5-бис(2-этилгексил)пирроло[3,4-с]пиррол-1,4(2H,5H)-дион-3,6-диил)-бис(тиофен-5,2-диил)]-со-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DPP1-DF3)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для **P(BT-DPP)**, с использованием смеси **M1** (0.3702 г, 0.5 ммоль), **M2** (0.0853 г, 0.125 ммоль) и **M3** (0.5047 г, 0.375 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.59 г, 83%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.40–6.00 (уш., Ar), 4.30–2.80 (уш., CH_2), 2.75–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(\text{C}_{54}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{S}_5\text{O}_2)_{0.25}(\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{S}_8)_{0.75}$, %: C 71.67, H 8.12, N 3.42, S 16.22. Найдено, %: C 71.22, H 7.92, N 3.23, S 15.87.

Синтез поли{[2-дододецилбензо[1,2-*b*:3,4-*b'*:6,5-*b''*]трифтиофен-5,8-диил]-альт-[8,12-бис(4,5-дидодецилтиофен-2-ил)-[1,2,5]тиадиазоло[3,4-*i*]дитиено[3,2-*a*:2',3'-с]феназин-2,5-диил]} **P(BT-DF)**. Синтез проводили в соответствии с процедурой, описанной выше для **P(BT-DPP)**, для чего использовали смесь **M1** (0.4423 г, 0.5 ммоль) и **M3** (0.6729 г, 0.5 ммоль). Получен твердый продукт черного цвета с выходом 0.69 г, 86%. ^1H ЯМР (500 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 9.40–6.50 (уш., Ar), 4.70–2.80 (уш., CH_2), 2.75–0.45 (уш., Alk). Вычислено для $(\text{C}_{96}\text{H}_{132}\text{N}_4\text{S}_8)_n$, %: C 72.13, H 8.32, N 3.50, S 16.05. Найдено, %: C 71.91, H 8.21, N 3.31, S 15.81.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сополимеризацией одного электронно-донорного алкилзамещенного бензотрифтиофена (BT) и двух электронно-электроакцепторных единиц DPP и DF синтезирована серия новых нерегулярных терполимеров **P(BT-DPP3-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF1)**, **P(BT-DPP1-DF3)**. Влияние мольного соотношения акцепторных фрагментов DPP/DF в полимерной цепи на термические, фотофизические и электрохимические свойства полимеров изучены при помощи термогравиметрического анализа, спектроскопии в УФ- и видимой областях и циклической вольтамперометрии. Оптическое поглощение нерегулярных терполимеров легко контролируется варьированием мольных соотношений DPP и DF фрагментов: увеличение мольной доли DF вызывало появление полос поглощения в области 300–600 и 600–1100 нм, в то время как рост мольной доли DPP приводил к более сильному поглощению в области 600–900 нм. Таким образом, показано, что терполимеры

P(BT-DPP3-DF1), P(BT-DPP1-DF1) и P(BT-DPP1-DF3) обладают широким и интенсивным поглощением, охватывающим спектральный диапазон от 350 до 1100 нм. По сравнению с исходными бинарными полимерами **P(BT-D)** и **P(BT-DF)**, оптические свойства статистических терполимеров **P(BT-DPP3-DF1), P(BT-DPP1-DF1), P(BT-DPP1-DF3)** зависят от мольного соотношения групп DPP/DF в полимерной цепи. Увеличение мольной доли DF вызывало рост поглощения при 350–500 и 600–1100 нм, в то время как более высокое содержание DPP приводило к более интенсивному поглощению в диапазоне 600–900 нм и понижению интенсивности поглощения при 350–600 нм. С повышением мольной доли DF энергии ВЗМО постепенно понижались от –5.19 до –5.30 эВ. При этом происходило уменьшение ширины запрещенной зоны и смещение максимумов поглощения терполимеров **P(BT-DPP3-DF1), P(BT-DPP1-DF1) и P(BT-DPP1-DF3)** в красную область. Полученные результаты показали, что разработанные нерегулярные терполимеры обладают значительным потенциалом для увеличения фототока и эффективности полимерных солнечных фотоэлементов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Регистрация спектров ЯМР, элементный анализ проведены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-53-80066, № 18-29-23004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. He Z., Xiao B., Liu F., Wu H., Yang Y., Xiao S., Wang C., Russell T.P., Cao Y. Single junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage // *Nat. Photonics*. 2015. V. 9. P. 174–179. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.6>
2. Yuan J., Zhang Y., Zhou L., Zhang G., Yip H.-L., Lau T.-K., Lu X., Zhu C., Peng H., Johnson P.A., Leclerc M., Cao Y., Ulanski J., Li Y., Zou Y. Single-junction organic solar cell with over 15% efficiency using fused-ring acceptor with electron-deficient core // *Joule*. 2019. V. 3. P. 1140–1151. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.01.004>
3. Zheng Z., Awartani O.M., Gautam B., Liu D., Qin Y., Li W., Bataller A., Gundogdu K., Ade H., Hou J. Efficient charge transfer and fine-tuned energy level alignment in a THF-processed fullerene-free organic solar cell with 11.3% efficiency. *Adv. Mater.* 2017. V. 29. 1604241. <https://doi.org/10.1002/adma.201604241>
4. Yang Y., Chen W., Dou L., Chang W.H., Duan H.S., Bob B., Li G., Yang Y. High-performance multiple-donor bulk heterojunction solar cells // *Nat. Photonics*. 2015. V. 9. P. 190–198. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.9>
5. Dang D., Chen W., Himmelberger S., Tao Q., Lundin A., Yang R., Zhu W., Salles A., Müller C., Wang E. Enhanced photovoltaic performance of indacenodithiophene-quinoxaline copolymers by side-chain modulation // *Adv. Energy Mater.* 2014. V. 4. P. 1400680. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400680>
6. Janssen R.A.J., Nelson J. Factors limiting device efficiency in organic photovoltaics // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. 1847–1858. <https://doi.org/10.1002/adma.201202873>
7. Che X., Li Y., Qu Y., Forrest S.R. High fabrication yield organic tandem photovoltaics combining vacuum- and solution-processed subcells with 15% efficiency // *Nat. Energy*. 2018. V. 3. P. 422–427. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0134-z>
8. Liu T., Luo Z., Chen Y., Yang T., Xiao Y., Zhang G., Ma R., Lu X., Zhan C., Zhang M., Yang C., Li Y., Yao J., Yan H. A Non-fullerene acceptor with 1000 nm absorption edge enables ternary organic solar cells with improved optical and morphological properties and efficiencies over 15% // *Energy Environ. Sci.* 2019. V. 12. P. 2529–2536. <https://doi.org/10.1039/C9EE01030K>
9. Huo L., Xue X., Liu T., Xiong W., Qi F., Fan B., Xie D., Liu F., Yang C., Sun Y. Subtle side chain engineering of random terpolymers for high performance organic solar cells // *Chem. Mater.* 2018. V. 30. P. 3294–3300. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00510>
10. Duan C., Gao K., van Franeker J.J., Liu F., Wienk M.M., Janssen R.A.J. Toward practical useful polymers for highly efficient solar cells via a random copolymer approach // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. P. 10782–10785. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b06418>
11. An Y., Oh J., Chen S., Lee B., Lee S.M., Han D., Yang C. Effects of incorporating different chalcogenophene comonomers into random acceptor terpolymers on the morphology and performance of all-polymer solar cells // *Polym. Chem.* 2018. V. 9. P. 593–602. <https://doi.org/10.1039/C7PY01907F>
12. Kim J.Y., Park S., Lee S., Ahn H., Joe S.Y., Kim B.J., Son H.J. Low temperature processable high performance D–A-type random copolymer for nonfullerene polymer solar cells and application to flexible devices // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. 180160. <https://doi.org/10.1002/aenm.201801601>
13. Keshtov M.L., Khokhlov A.R., Kuklin S.A., Chen F., Koukaras E.N., Sharma G.D. New D–A1–D–A2-type regular terpolymers containing benzothiadiazole and benzotrithiophene acceptor units for photovoltaic application // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. V. 8. P. 32998–33009. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b08802>
14. Yi Z., Wang S., Liu Y. Design of high-mobility diketopyrrolopyrrole-based π -conjugated copolymers for organic thin-film transistors // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 3589–3606. <https://doi.org/10.1002/adma.201500401>

15. *Keshtov M.L., Kuklin S.A., Konstantinov I.O., Ostapov I.E., Makhaeva E.E., Nikolaev A.Yu., Xie Zh., Zou Y., Sharma G.D.* Random D1–A1–D1–A2 terpolymers based on diketopyrrolopyrrole and benzothiadiazole-quinoxaline (BTQx) derivatives for high-performance polymer solar cells // *New J. Chem.* 2019. V. 43. P. 5325–5334.
<https://doi.org/10.1039/C8NJ05905E>

NEW RANDOM TRIPLE COPOLYMERS BASED ON BIS(4,5-DIDODECYL-THIOPHENE-2-YL)-[1,2,5]THIADIAZOLO- [3,4-*i*]DITHIENO[3,2-*a*:2',3'-*c*]-PHENAZINE WITH CONFIGURABLE WIDE ABSORPTION AS A PROMISING ACTIVE LAYER FOR ORGANIC SOLAR CELLS

**M. L. Keshtov^{a,#}, S. A. Kuklin^a, Academician of the RAS A. R. Khokhlov^{a,b}, D. Yu. Godovsky^a,
 I. O. Konstantinov^a, I. E. Ostapov^{a,b}, Zh. Xie^c, and G. D. Sharma^d**

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences,
 119991 Moscow, Russian Federation*

^b *M.V. Lomonosov Moscow State University, Faculty of Physics, 119991 Moscow, Russian Federation*

^c *Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 130022 Changchun, China*

^d *The LNM Institute for Information Technology, Department of Physics, Jamdoli, Jaipur, India*

[#] *E-mail: keshtov@ineos.ac.ru*

A series of new random terpolymers has been synthesized by copolymerization of one electron-donor alkyl-substituted benzodithiophene and two electron-acceptor units, diketopyrrolopyrrole (DPP) and bis(4,5-dodecylthiophene-2-yl)-[1,2,5]thiadiazol[3,4-*i*]-dithieno[3,2-*a*:2',3'-*c*] phenazine (DF). The influence of the DPP/DF ratio on the thermal, optoelectronic and electrochemical properties of terpolymers was investigated using thermogravimetric analysis, UV–VIS spectroscopy, and cyclic voltammetry. The optical properties of the synthesized terpolymers were controlled by varying the DPP/DF ratio. An increase in the molar fraction of DF in the polymer chains caused an increase in absorption between 300–600 and 600–1100 nm, while an increase in the molar fraction of DPP led to stronger absorption in the range 600–900 nm and a decrease in absorption intensity in the range 350–600 nm. Terpolymers exhibited broad and intense absorption, covering the spectral range from 300 to 1100 nm. The results obtained demonstrate that random terpolymers with complementary absorption spectra have great potential for increasing the photocurrent and efficiency of polymer solar cells.

Keywords: ternary random copolymer, absorption spectrum, solar cells

УДК 544.034.7

ОКСИДЫ ПОЛУМЕТАЛЛОВ IV ГРУППЫ
ДЛЯ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ© 2021 г. М. Ф. Вильданова^{1,*}, А. Б. Никольская¹, С. С. Козлов¹, О. И. Шевалеевский¹,
О. В. Альмяшева², член-корреспондент РАН В. В. Гусаров³

Поступило 02.09.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принято к публикации 07.12.2020 г.

Осуществлен синтез нанопорошков оксидов полуметаллов IV группы ZrO_2 и HfO_2 и исследованы их структурные, оптические и энергетические параметры. Полученные нанопорошки использованы для изготовления наноструктурированных тонкопленочных фотоэлектродов для перовскитных солнечных элементов (ПСЭ). Впервые получены ПСЭ с архитектурой ячейки $FTO/cTiO_2/HfO_2/CH_3NH_3PbI_3/Spiro-MeOTAD/Au$. Проведено сравнение фотовольтаических характеристик и эффективности фотопреобразования для ПСЭ на основе мезоскопических диоксидов гафния и циркония с известным типом ПСЭ на основе диоксида титана. Установлено, что различия в фотовольтаических характеристиках ПСЭ обусловлены морфологией мезопористых слоев HfO_2 и ZrO_2 , а также особенностями накопления и переноса заряда на границе раздела перовскит/фотоэлектрод. Полученные результаты свидетельствуют о перспективах использования линейки наноструктурированных оксидных материалов IV группы с $E_g > 5$ эВ в качестве фотоэлектродов для ПСЭ. Обсуждается вопрос прыжкового механизма переноса заряда в фотоэлектродах с очень широкой запрещенной зоной и его преимущества для создания высокоэффективных ПСЭ.

Ключевые слова: перовскитный солнечный элемент, фотоэлектрод, тонкие пленки, наноструктуры, диоксид циркония, диоксид гафния, ширина запрещенной зоны, фотовольтаические характеристики

DOI: 10.31857/S2686953521010131

Перовскитные солнечные элементы (ПСЭ) — перспективный класс фотопреобразователей, в последнее десятилетие демонстрирующий постоянный рост эффективности, которая на сегодняшний день составляет 25% [1]. Важную роль в конструкции ПСЭ играет наноструктурированный широкозонный полупроводниковый материал на основе диоксида титана, который традиционно используется в качестве электронопроводящего фотоэлектрода. Новые возможности в конструировании ПСЭ открываются при замещении диоксида титана TiO_2 наноструктуриро-

ванным материалом с шириной запрещенной зоны более 5 эВ. В 2012 г. впервые был представлен ПСЭ с фотоэлектродом на основе оксида алюминия Al_2O_3 ($E_g = 5.4–5.8$ эВ) [2]. Разработанные устройства показали высокие эффективности фотопреобразования и значительное увеличение значений напряжения холостого хода по сравнению с традиционными ПСЭ. В дальнейшем ряд широкозонных оксидных материалов, включая ZrO_2 , SiO_2 и другие, был использован для конструирования ПСЭ [3, 4]. Было показано, что высокие значения фотовольтаических параметров таких фотопреобразователей обусловлены особенностями механизмов переноса заряда, а именно тем, что перенос электронов осуществляется только через перовскитный материал. Ранее были проведены исследования кинетики транспорта заряда в ПСЭ на основе ZrO_2 и его производных [5, 6]. Было установлено, что край зоны проводимости ZrO_2 на 0.82 эВ выше, чем у TiO_2 , что исключает возможность переноса электронов по классической схеме через зону проводимости. Для объяснения наблюдаемого эффективного транспорта носителей заряда через наноструктурированный фотоэлектрод нами был предложен

¹ Институт биохимической физики
имени Н.М. Эммануэля Российской академии наук,
119334 Москва, Россия

² Санкт-Петербургский государственный
электротехнический университет “ЛЭТИ”
имени В.И. Ульянова (Ленина),
197022 Санкт-Петербург, Россия

³ Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе
Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург,
Россия

*E-mail: mvildanova@sky.chph.ras.ru

прыжковый механизм переноса по локализованным состояниям внутри запрещенной зоны ZrO_2 .

Перспективность проводимых исследований обусловлена возможностью получения более эффективных и стабильных ПСЭ на основе широкозонных оксидных материалов с заданными свойствами. Данная работа направлена на расширение линейки широкозонных материалов для применения в составе фотоэлектродов в ПСЭ. Здесь представлено исследование свойств наноструктурированного оксида гафния с E_g , превышающей 5.6 эВ [7], и описано его применение в составе фотоэлектрода для ПСЭ.

Нанопорошки ZrO_2 и HfO_2 получали путем дегидратации в гидротермальных условиях предварительно осажденных оксигидроксидов циркония и гафния. Оксигидроксиды циркония и гафния осаждали из водных растворов ZrOCl_2 (х. ч., ТУ 6-09-3677-74) и HfOCl_2 (ч., ТУ 6-09-03-352-78) водным раствором гидроксида аммония NH_4OH (ч. д. а., ГОСТ 3760-79). Гидротермальную обработку проводили по методике, описанной в [8], в течение 4 ч при температуре 250°C и давлении 70 МПа. В качестве гидротермального флюида использовали дистиллированную воду.

На основе синтезированных нанопорошков получены коллоидные пасты, которые в дальнейшем использовались для получения наноструктурированных слоев ZrO_2 и HfO_2 [9].

Элементный состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью сканирующего электронного микроскопа (Vega3 Tescan, Чехия) с энергодисперсионным анализатором EDAX. Исследование фазового состава образцов проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре Rigaku SmartLab 3 (Япония). Средний размер и распределение кристаллитов по размеру оценивали по профилю линий рентгеновской дифракции, используя формулу Шеррера. Исследование структуры нанопорошков методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили при помощи двухлучевого электронного микроскопа Titan3 G2 60-300 (FEI, США). Оптические характеристики нанопорошков определяли с помощью спектрофотометра UV-3600 с интегрирующей сферой ISR-3100 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 300–1200 нм.

Конструирование ПСЭ проводили в атмосферных условиях (влажность ~50%) по описанной ранее методике [10]. На проводящие стеклянные подложки (FTO-стекло, $8 \Omega \text{ см}^{-2}$) методом спин-коутинга наносили компактный слой cTiO_2 с использованием 0.15 М раствора диизопропоксидов бис(ацетилацетоната) титана (75 вес. % в изопропанол, Sigma-Aldrich) в 1-бутаноле. Полученный слой cTiO_2 отжигали при 500°C в течение

30 мин. Далее на стеклянных подложках с нанесенным компактным слоем cTiO_2 методом спин-коутинга формировали мезопористые слои ZrO_2 и HfO_2 толщиной около 200 нм с последующим отжигом при 500°C в течение 30 мин. При этом использовали разбавленные этанолом в соотношении 1 : 5 коллоидные пасты на основе нанопорошков ZrO_2 и HfO_2 . Перовскитный материал наносили на поверхность фотоэлектрода одностадийным методом [11] с последующим отжигом при 100°C в течение 10 мин с образованием слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Далее поверх перовскитного слоя методом спин-коутинга наносили слой дырочного проводника Spiro-MeOTAD и токопроводящие золотые контакты методом термического напыления в вакууме. Таким образом, получены ПСЭ со структурой $\text{FTO/cTiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$. В качестве контроля по аналогичной методике были получены образцы ПСЭ с фотоэлектродом на основе мезопористого диоксида титана.

Измерения фотовольтаических параметров ПСЭ проводили в стандартных условиях освещения AM1.5G (1000 Вт м^{-2}) с использованием имитатора солнечного излучения Abet 10500 (Abet, США). Вольтамперные характеристики (ВАХ) записывали на измерительной системе 4200-SCS (Keithley, США) в диапазоне напряжений 0–1.2 В со скоростью развертки 0.05 В с^{-1} . Измерения методом спектроскопии электрохимического импеданса проводили при освещении AM1.5G с помощью потенциостата P-45X с модулем измерения импеданса (Элинс, Россия) в диапазоне частот от 500 кГц до 0.1 Гц и амплитуде модулирующего сигнала 20 мВ.

На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков. Согласно анализу данных рентгеновской дифракции (рис. 1а), диоксид циркония представляет собой смесь моноклинной и тетрагональной модификаций в соотношении 32 и 68 мол. %. Как следует из данных ПЭМ, большинство наночастиц диоксида циркония имеют изометрическую форму. Оценка распределения кристаллитов ZrO_2 по размерам проводилась на основании анализа профиля рентгеновской линии $(-111) m\text{-ZrO}_2$ и $(101) t\text{-ZrO}_2$ (рис. 1а). Сопоставление данных, полученных с использованием ПЭМ и рентгеновской дифракции, позволило заключить, что частицы как моноклинной, так и тетрагональной модификаций диоксида циркония являются преимущественно монокристаллическими со средним размером 14 и 18 нм соответственно (рис. 1а).

Диоксид гафния представлен наночастицами моноклинной модификации (рис. 1б). По данным ПЭМ частицы HfO_2 имеют форму, близкую к сферической. Размеры кристаллитов, рассчитан-

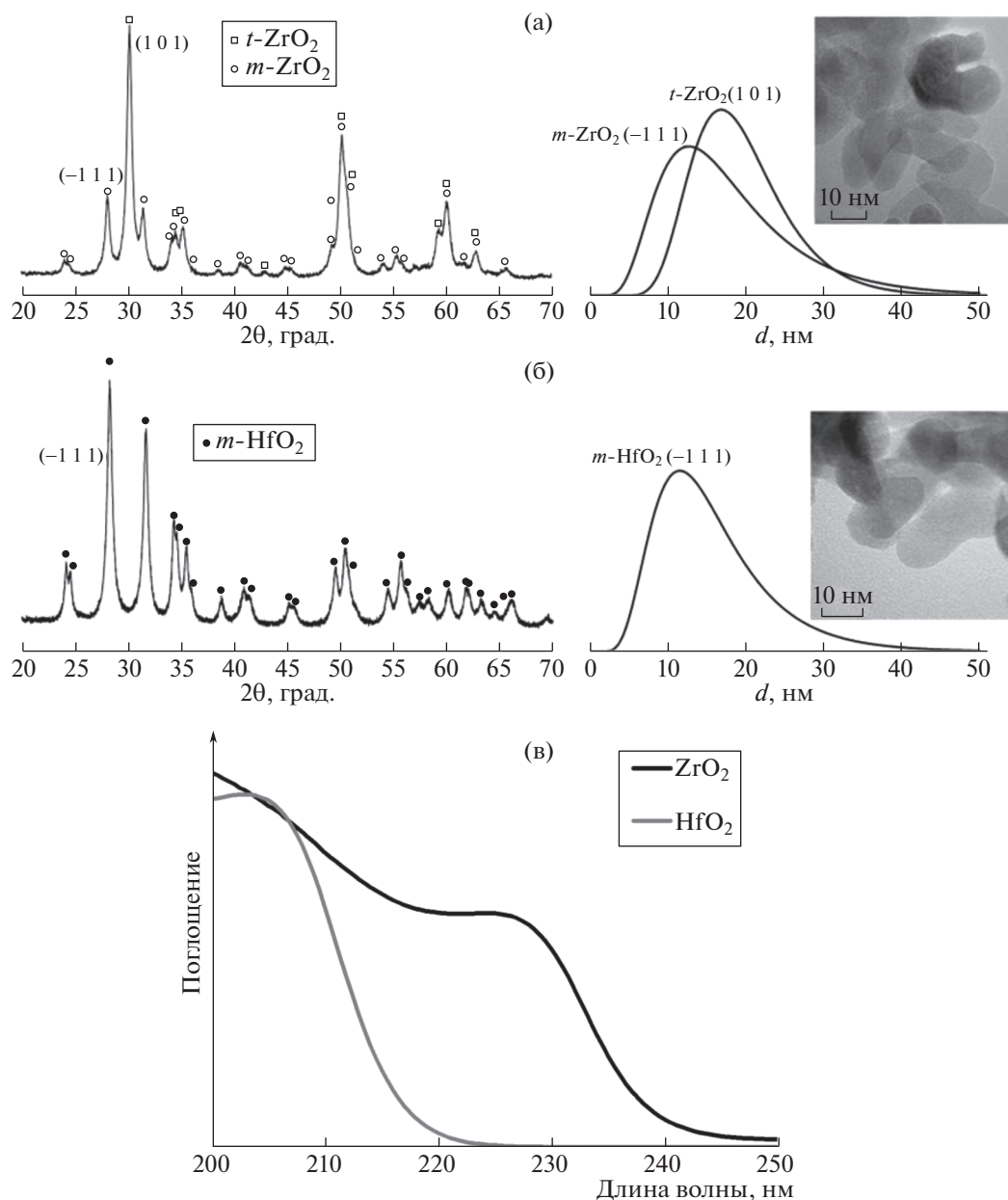


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы, распределение кристаллитов по размерам и микрофотографии нанопорошков ZrO_2 (а) и HfO_2 (б), спектры оптического поглощения нанопорошков ZrO_2 и HfO_2 (в).

ные по уширению рентгеновской линии (-111) , соответствуют данным ПЭМ (вставки на рис. 1) и составляют 12 нм.

Оптические характеристики наноматериалов рассчитывали по данным спектров их диффузного отражения с использованием теории Кубелки—Мунка [12]. На рис. 1в приведены спектры оптического поглощения ZrO_2 и HfO_2 . Видно, что край поглощения HfO_2 находится в более глубокой УФ-области по сравнению с ZrO_2 . Согласно литературным данным, ширина запрещенной зоны HfO_2 составляет от 5.40 до 5.60 эВ [13]. Приме-

нение формулы Тауца для непрямого перехода [14] дало значение $E_g = 5.56$ эВ для моноклинной модификации HfO_2 , что незначительно превышает ширину запрещенной зоны ZrO_2 (два прямых перехода с энергиями 5.26 и 5.53 эВ [15]).

На рис. 2 представлены микрофотографии мезопористых слоев ZrO_2 и HfO_2 на проводящих стеклянных подложках (рис. 1а и рис. 1б). Видно, что частицы ZrO_2 имеют больший размер по сравнению с HfO_2 , что может свидетельствовать о спекании отдельных наночастиц ZrO_2 в процессе отжига мезоскопического слоя. Микрофотогра-

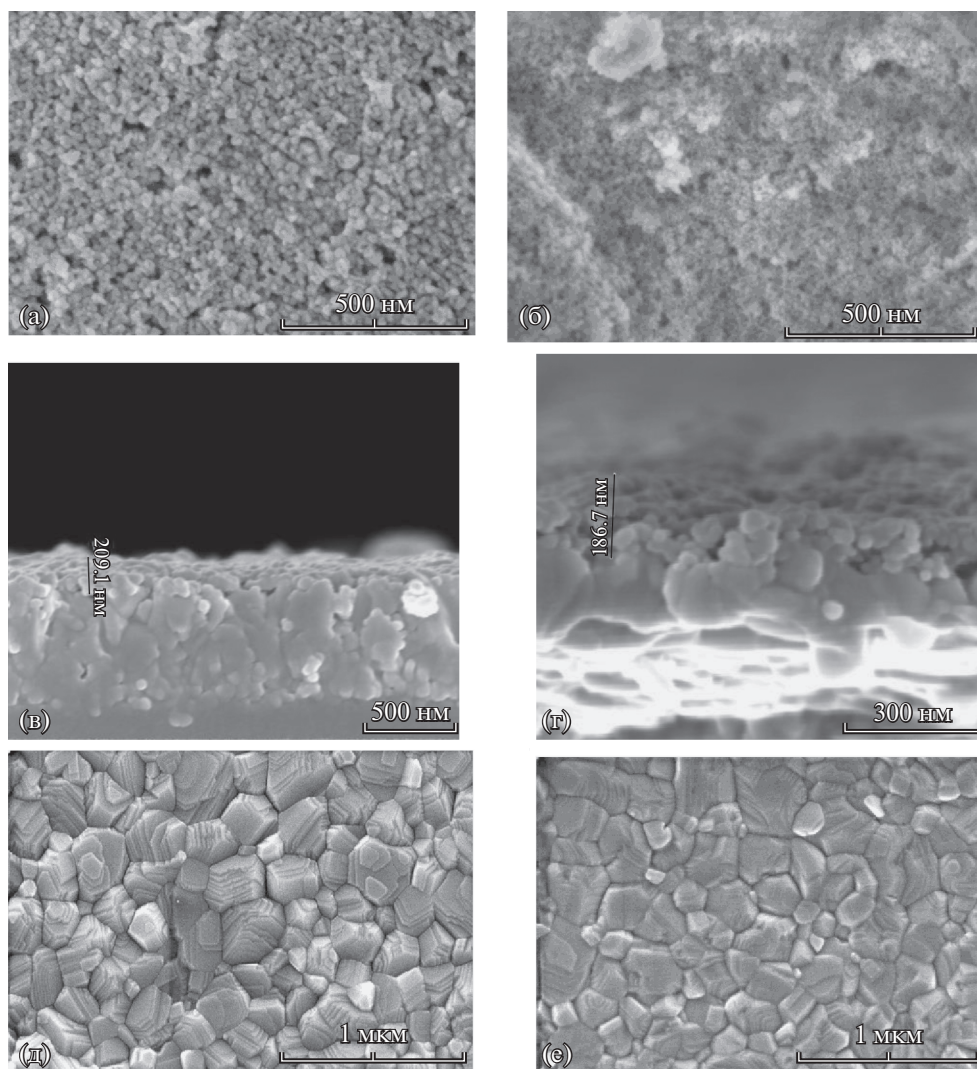


Рис. 2. Микрофотографии мезопористых слоев ZrO_2 (а) и HfO_2 (б) на стеклянных подложках, поперечного среза слоев ZrO_2 (в) и HfO_2 (г), перовскитных пленок, нанесенных на мезопористые слои ZrO_2 (д) и HfO_2 (е).

фии поперечного среза слоев ZrO_2 (рис. 1в) и HfO_2 (рис. 1г) свидетельствуют от том, что толщина полученных мезоскопических слоев практически не отличается и составляет примерно 200 нм. При сравнении микрофотографий перовскитных пленок, нанесенных на мезопористые слои ZrO_2 (рис. 1д) и HfO_2 (рис. 1е), также не найдено существенных различий. Можно сделать вывод, что морфологические характеристики перовскитных слоев не зависят от типа оксидного материала, на который они наносились.

На основе синтезированных нанопорошков были сформированы мезопористые электропроводящие фотоэлектроды для ПСЭ. Были изготовлены две серии ПСЭ вида $\text{FTO}/c\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ и проведены исследования их фото-вольтаических и электрофизических характери-

стик в сравнении с ПСЭ стандартной архитектуры с фотоэлектродом на основе мезопористого диоксида титана.

На рис. 3 приведены ВАХ для ПСЭ с фотоэлектродами на основе наноструктур TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 , полученные при стандартном освещении AM1.5G (1000 Вт м^{-2}), и статистические данные по КПД для исследованных ПСЭ на основе различных оксидных систем (по 10 образцов ПСЭ каждого типа).

Эффективность фотопреобразования η рассчитывалась на основе ВАХ по формуле:

$$\eta = \frac{J_{\text{sc}} V_{\text{oc}} FF}{P_{\text{IN}}} \times 100\%,$$

где J_{sc} — плотность тока короткого замыкания, V_{oc} — напряжение холостого хода, FF — коэффициент заполнения, P_{IN} — 1000 Вт м^{-2} . Средние

значения фотовольтаических параметров для исследованных ПСЭ приведены в табл. 1.

ПСЭ стандартной архитектуры с фотоэлектродом на основе мезопористого TiO_2 демонстрируют КПД преобразования энергии 12.6%, при этом значения J_{SC} , V_{OC} и FF составляют 19.1 mA cm^{-2} , 0.99 В и 0.65 соответственно.

ПСЭ на основе ZrO_2 демонстрируют более высокие значения КПД (13.3%) по сравнению с ПСЭ на основе мезопористого TiO_2 , тогда как для ПСЭ на основе HfO_2 средний КПД составил 10.5% из-за более низких значений J_{SC} . При этом ПСЭ с фотоэлектродами на основе широкозонных материалов демонстрируют более высокие значения V_{OC} по сравнению с ПСЭ стандартной архитектуры. Это можно объяснить различиями в положениях зоны проводимости TiO_2 и ZrO_2 (HfO_2) [4, 5]. В ПСЭ на основе ZrO_2 (HfO_2) нет переноса электронов между широкозонным материалом и $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, электроны остаются внутри перовскитного материала и переносятся в слой cTiO_2 [5, 16]. При этом слой широкозонного материала играет роль структурообразующего (*scaffold layer*) и одновременно разделительного слоя (*spacer layer*), препятствующего процессу переноса электронов к заднему контакту.

Разницу в значениях J_{SC} , наблюдаемую для ПСЭ на основе ZrO_2 и HfO_2 , можно объяснить различиями в морфологии мезопористого слоя. Микрофотографии мезопористых слоев, приведенные на рис. 2, свидетельствуют, что слой ZrO_2 состоит из частиц большего размера по сравнению со слоем HfO_2 . Соответственно, для фотоэлектрода на основе ZrO_2 обеспечивается более эффективное проникновение раствора прекурсоров перовскитного материала по сравнению с фотоэлектродом на основе HfO_2 [4], что способствует формированию более качественного слоя $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$, полностью заполняющего мезопористую структуру фотоэлектрода. Мезопористый слой HfO_2 характеризуется меньшим размером частиц и их более плотной упаковкой, что приводит к меньшей инфильтрации перовскитного материала в мезопористую структуру фотоэлектрода и, соответственно, осложненному переносу электронов через слой $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ в компактный слой TiO_2 . Это, в свою очередь, приводит к снижению величины тока короткого замыкания J_{SC} [4, 17].

Другим объяснением различий в значениях J_{SC} могут выступать светорассеивающие свойства материалов фотоэлектрода. Известно, что агрегация наночастиц ZrO_2 приводит к эффекту светорассеяния внутри мезопористого слоя, увеличивая таким образом поглощение света в фотоактивном перовскитном слое [4]. Мезопористый

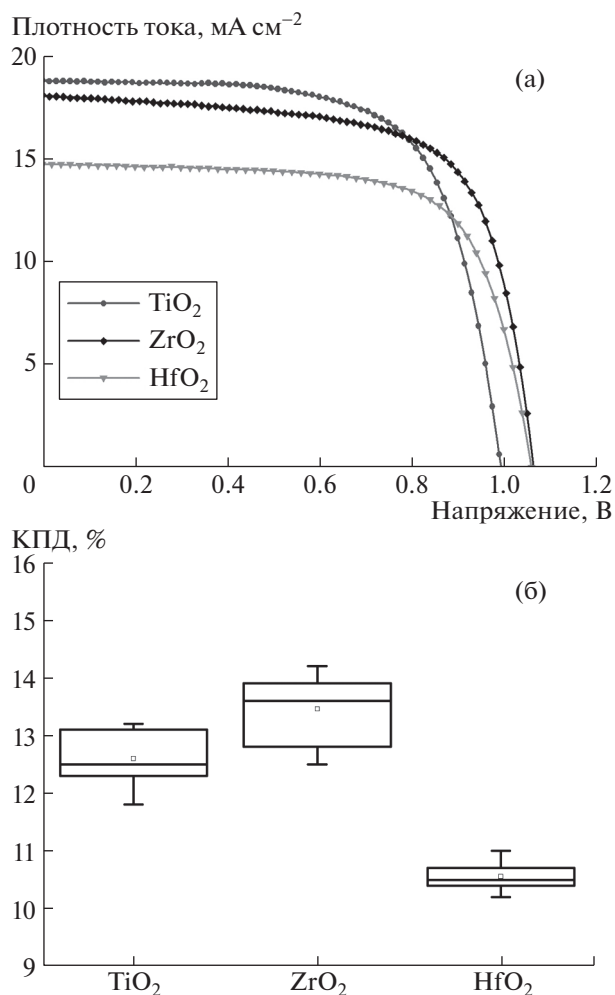


Рис. 3. ВАХ для ПСЭ с фотоэлектродами из наноструктур на основе систем TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2 (а) и статистические данные КПД для исследованных ПСЭ (б). На диаграмме приведены минимальные, максимальные, средние (пустой квадрат) и медианные (горизонтальная линия) значения КПД, а также соответствующие стандартные отклонения (прямоугольник).

слой на основе наночастиц HfO_2 меньшего размера, по сравнению с ZrO_2 , является более оптически однородным и обладает худшими светорассеивающими свойствами, чем ZrO_2 .

Таблица 1. Средние значения фотовольтаических параметров для исследованных ПСЭ на основе систем TiO_2 , ZrO_2 и HfO_2

Оксид	J_{SC} , mA cm^{-2}	V_{OC} , В	FF	КПД, %
TiO_2	19.1 ± 0.17	0.99 ± 0.007	0.65 ± 0.03	12.6 ± 0.5
ZrO_2	18.0 ± 0.3	1.06 ± 0.008	0.70 ± 0.04	13.3 ± 0.6
HfO_2	14.2 ± 0.4	1.06 ± 0.004	0.70 ± 0.02	10.5 ± 0.3

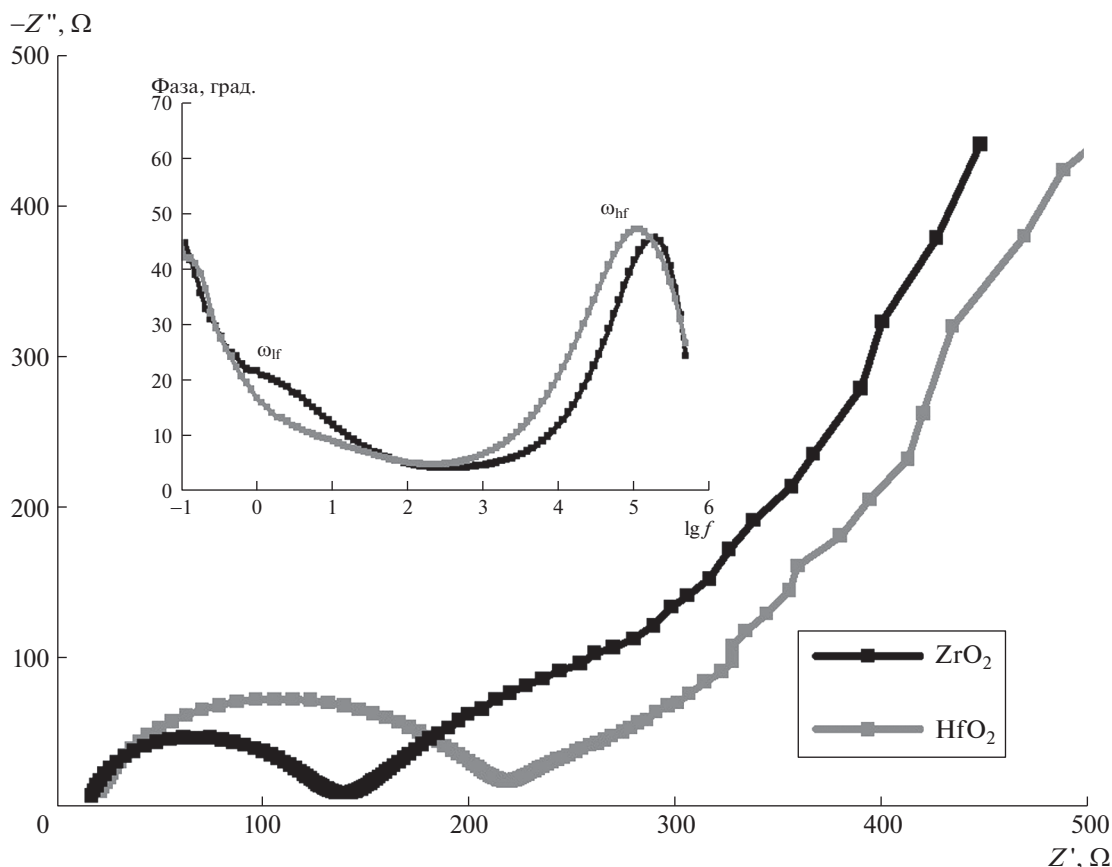


Рис. 4. Диаграммы Найквиста и Боде (вставка) для ПСЭ с фотоэлектродами на основе ZrO_2 и HfO_2 .

На рис. 4 представлены диаграммы Найквиста и Боде (вставка) для ПСЭ с фотоэлектродами на основе ZrO_2 и HfO_2 , полученные при стандартном освещении AM1.5G. Типичные характеристики спектров, наблюдаемые для ПСЭ: арка в области высоких частот и неполная дуга в области низких частот. Первое соответствует явлениям переноса заряда в ПСЭ (в основном в перовскитном слое), а второе можно отнести к эффекту накопления заряда и рекомбинации на границе раздела перовскит/фотоэлектрод.

ПСЭ на основе ZrO_2 характеризуются меньшим размером арки в области высоких частот по сравнению с ПСЭ на основе HfO_2 , что свидетельствует о более эффективном переносе заряда на границе раздела перовскит/ $\text{ZrO}_2/\text{cTiO}_2$ по сравнению с системой перовскит/ $\text{HfO}_2/\text{cTiO}_2$. Диаграмма Боде для исследованных образцов ПСЭ (зависимость величины фазового сдвига $\theta = \arctg(Z''/Z')$ от логарифма частоты f) показывает максимум с характеристической частотой $\omega_{\text{hf}} \sim 1 \times 10^5$ Гц, который соответствует быстропротекающим процессам переноса заряда в ПСЭ (арка в области высоких частот на диаграмме Найквиста). Видно, что ПСЭ на основе ZrO_2 характеризуется боль-

шим значением ω_{hf} по сравнению с ПСЭ на основе HfO_2 . Это также свидетельствует о более эффективном переносе электронов в системе перовскит/ $\text{ZrO}_2/\text{cTiO}_2$.

Для образца ПСЭ на основе ZrO_2 на диаграмме Боде наблюдается дополнительное плечо с характеристической частотой $\omega_{\text{lf}} \sim 1$ Гц, наличие которого можно объяснить переносом (диффузией) заряда через мезопористый слой ZrO_2 . Поскольку перенос заряда в данном случае осуществляется через дефектные состояния внутри запрещенной зоны ZrO_2 , такой процесс протекает значительно медленнее, чем транспорт электронов через перовскитный слой. Отсутствие плеча на диаграмме Боде для ПСЭ на основе HfO_2 свидетельствует о том, что перенос заряда через мезопористый слой HfO_2 в значительной степени затруднен. Это можно объяснить менее благоприятными энергетическими позициями дефектных состояний внутри запрещенной зоны HfO_2 в сравнении с ZrO_2 по отношению к краю зоны проводимости перовскитного материала, что напрямую влияет на эффективность прыжкового механизма транспорта электронов через фотоэлектрод. Отсутствие переноса заряда через мезопористый слой

для ПСЭ на основе HfO_2 ведет к повышенному накоплению зарядов на границе раздела перовскит/ HfO_2 , что может быть причиной уменьшения фототока [18]. Таким образом, данные спектроскопии электрохимического импеданса хорошо согласуются с вольтамперными характеристиками ПСЭ на основе ZrO_2 и HfO_2 .

Таким образом, были исследованы новые виды ПСЭ, в которых в качестве материалов для фотоэлектрода были использованы наноструктурированные диоксиды циркония и гафния. Были синтезированы нанопорошки ZrO_2 и HfO_2 , проведен сравнительный анализ их оптических и структурных характеристик. Впервые были получены ПСЭ с архитектурой $\text{FTO}/\text{cTiO}_2/\text{HfO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ и исследованы их фотовольтаические характеристики. Показано, что эффективность фотопреобразования для ПСЭ на основе HfO_2 на 20% ниже по сравнению с соответствующими значениями для ПСЭ на основе ZrO_2 . Последнее связано с падением J_{SC} для ПСЭ на основе HfO_2 , что объясняется различиями в морфологии мезопористых слоев HfO_2 и ZrO_2 , а также особенностями накопления и переноса заряда на границе раздела перовскит/фотоэлектрод. Полученные результаты демонстрируют перспективность применения новых оксидных материалов (ZrO_2 , HfO_2) в составе фотоэлектродов для ПСЭ. Дальнейшее повышение эффективности фотопреобразования ПСЭ возможно путем изменения технологии формирования мезопористых слоев широкозонных материалов с целью улучшения их морфологических характеристик, оптимизации оптоэлектронных и транспортных характеристик оксидных наноматериалов путем допирования и модификации границы раздела перовскит/оксидный материал.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-69-47124).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Park N.G. // Adv. Energy Mater. 2020. V. 10. № 13. 1903106. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903106>
2. Lee M.M., Teuscher J., Miyasaka T., Murakami T.N., Snaith H.J. // Science. 2012. V. 338. № 6107. P. 643–647. <https://doi.org/10.1126/science.1228604>
3. Hwang S.H., Roh J., Lee J., Ryu J., Yun J., Jang J. // J. Mater. Chem. A. 2014. V. 2. № 39. P. 16429–16433. <https://doi.org/10.1039/C4TA03087G>
4. Bi D., Moon S.J., Häggman L., Boschloo G., Yang L., Johansson E.M., Nazeeruddin M.K., Grätzel M., Hagfeldt A. // RSC Advances. 2013. V. 3. № 41. P. 18762–18766. <https://doi.org/10.1039/C3RA43228A>
5. Larina L.L., Alexeeva O.V., Almjashveva O.V., Gusarov V.V., Kozlov S.S., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Shevaleevskiy O.I. // Nanosystems: Phys. Chem. Math. 2019. V. 10. № 1. P. 70–75. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-1-70-75>
6. Вильданова М.Ф., Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К., Ларина Л.Л., Шевалеевский О.И., Альмяшева О.Б., Гусаров В.В. // ДАН. 2019. Т. 484. № 6. С. 712–715. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524846712-715>
7. Modreanu M., Sancho-Parramon J., Durand O., Servet B., Stichakovsky M., Eypert C., Naudin C., Knowles A., Bridou F., Ravet M.F. // Appl. Surf. Sci. 2006. V. 253. № 1. P. 328–334. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.06.005>
8. Пожидаева О.В., Корыткова Э.Н., Дроздова И.А., Гусаров В.В. // Журнал общей химии. 1999. Т. 69. № 8. С. 1265–1269.
9. Ito S., Chen P., Comte P., Nazeeruddin M.K., Liska P., Péchy P., Grätzel M. // Prog. Photovolt.: Res. Appl. 2007. V. 15. № 7. P. 603–612. <https://doi.org/10.1002/pip.768>
10. Shevaleevskiy O.I., Nikolskaia A.B., Vildanova M.F., Kozlov S.S., Alexeeva O.V., Vishnev A.A., Larina L.L. // Russ. J. Phys. Chem. B. 2018. V. 12. № 4. P. 663–668. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040334>
11. Ahn N., Son D.Y., Jang I.H., Kang S.M., Choi M., Park N.G. // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 8696–8699. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b04930>
12. Kubelka P. // JOSA. 1948. V. 38. № 5. P. 448–457. <https://doi.org/10.1364/JOSA.38.000448>
13. Ma C.Y., Wang W.J., Wang J., Miao C.Y., Li S.L., Zhang Q.Y. // Thin Solid Films. 2013. V. 545. P. 279–284. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.08.068>
14. Martínez F.L., Toledano-Luque M., Gandía J.J., Cárabe J., Bohne W., Röhrich J., Strub E., Mártel I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2007. V. 40. № 17. P. 5256–5265. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/40/17/037>
15. Chang S.M., Doong R.A. // Chem. Mater. 2007. V. 19. P. 4804–4810. <https://doi.org/10.1021/cm070606n>
16. Li Y., Zhao L., Wei S., Xiao M., Dong B., Wan L., Wang S. // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 439. P. 506–515. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.005>
17. Liu T., Liu L., Hu M., Yang Y., Zhang L., Mei A., Han H. // J. Power Sources. 2015. V. 293. P. 533–538. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.106>
18. Zarazúa I., Sidhik S., Lopéz-Luke T., Esparza D., De la Rosa E., Reyes-Gomez J., Mora-Seró I., Garcia-Belmonte G. // J. Phys. Chem. Lett. 2017. V. 8. № 24. P. 6073–6079. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02848>

APPLICATION OF GROUP IV OXIDES FOR PEROVSKITE SOLAR CELLS

**M. F. Vildanova^{a, #}, A. B. Nikolskaia^a, S. S. Kozlov^a, O. I. Shevaleevskiy^a,
O. V. Almjashaeva^b, and Corresponding Member of the RAS V. V. Gusarov^c**

^a Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences, 119334 Moscow, Russian Federation

^b Saint-Petersburg Electrotechnical University "LETI", 197022 St.-Petersburg, Russian Federation

^c Ioffe Physical-Technical Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St.-Petersburg, Russian Federation

[#] E-mail: mvildanova@sky.chph.ras.ru

The synthesis of nanostructured IV group oxides (ZrO_2 and HfO_2) was carried out and their structural, optical and energy parameters were investigated. The resulting nanopowders were used to fabricate nanostructured thin-film photoelectrodes for perovskite solar cells (PSCs). For the first time, PSCs with $\text{FTO}/\text{cTiO}_2/\text{HfO}_2/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Spiro-MeOTAD}/\text{Au}$ cell architecture were developed. Photovoltaic characteristics and photoconversion efficiency for PSCs based on mesoscopic hafnium and zirconium oxides were compared to the data obtained for known PSCs based on titanium dioxide. It was found that the differences in the photovoltaic characteristics of PSCs are due to the morphology of the mesoporous HfO_2 and ZrO_2 layers, as well as to the characteristics of charge transfer and accumulation at the perovskite/photoelectrode interface. The results obtained indicate good prospects for application of nanostructured group IV oxide materials with $E_g > 5$ eV as photoelectrodes for PSCs. Charge hopping mechanism in very wide bandgap photoelectrodes and its advantages for the development of high-efficient PSCs were discussed.

Keywords: perovskite solar cells, photoelectrode, thin films, nanostructured materials, zirconium dioxide, hafnium dioxide, energy bandgap, photovoltaic characteristics

УДК 544.2:547.736

ПРОСТОЙ ПОДХОД К СОЗДАНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ТРАНЗИСТОРОВ ПУТЕМ МИКРОСЕГРЕГАЦИИ ФАЗ В СМЕСЯХ 2,7-ДИОКТИЛ-[1]БЕНЗОТИЕНО[3,2-*b*]БЕНЗОТИОФЕНА И ПОЛИСТИРОЛА

© 2021 г. П. А. Шапошник^{1,2}, Д. А. Анисимов¹, А. А. Труль¹,
Е. В. Агина¹, член-корреспондент РАН С. А. Пономаренко^{1,2,*}

Поступило 06.10.2020 г.

После доработки 13.11.2020 г.

Принято к публикации 17.12.2020 г.

Органические электролитические транзисторы являются перспективной платформой для создания жидкостных биосенсоров. В работе представлен простой и легко масштабируемый подход к изготовлению высокоэффективных стабильных органических электролитических транзисторов с производящимися электрическими характеристиками, основанный на микросегрегации фаз в смесях органического полупроводника 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофена и полимерного диэлектрика полистирола.

Ключевые слова: органический электролитический транзистор, органический полупроводник, 2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен

DOI: 10.31857/S2686953521010076

Одними из востребованных направлений современной медицины являются разработка и создание устройств для ранней диагностики заболеваний. Основные требования к таким приборам включают в себя портативность, простоту в обращении и невысокую стоимость, что должно обеспечить возможность их применения за пределами клинических лабораторий. В последние годы опубликовано много работ, посвященных созданию биосенсоров для экспресс-диагностики биологических жидкостей [1]. Биосенсор — это аналитическое устройство для определения в водных растворах концентраций молекул-биомаркеров (т.е. индикаторов различных состояний организма), таких, например, как фактор некроза опухоли [2], С-реактивный белок [3] или лактат [4]. Наиболее перспективной платформой для создания биосенсоров является органический электролитический транзистор (ОЭТ): к настоящему моменту созданы стабильные сенсоры на основе

ОЭТ с пределом обнаружения аналита (например, прокальцитонина [5]) до 1×10^{-18} М.

Принцип работы электролитического транзистора схож с принципом работы органического тонкопленочного полевого транзистора (ОТПТ), а ключевое различие заключается в том, что электрод затвора отделен от полупроводникового слоя не диэлектриком, а слоем электролита. При подаче напряжения на электрод затвора происходит образование двойных электрических слоев (ДЭС) на границе раздела “электролит–затвор” и “электролит–полупроводник”. ДЭС выступают в качестве обкладок конденсатора с высокой емкостью, обеспеченной высокими значениями диэлектрической проницаемости электролита. Благодаря этому ОЭТ может работать при низких, по сравнению с ОТПТ, напряжениях (0.5 В и ниже), что позволяет избежать электролитической диссоциации водного раствора и разрушения биологических молекул-аналитов. Для того, чтобы обеспечить селективное детектирование определенных веществ, поверхность органического полупроводника или электрода затвора, погруженного в электролит, модифицируют слоем молекул-рецепторов, способных специфически реагировать с молекулами аналита [6]. В этом случае при появлении в растворе электролита целевой молекулы-биомаркера происходит изменение таких электрических характеристик ОЭТ, как

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова Российской академии наук, 117393 Москва, Россия

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, 119991 Москва, Россия

*E-mail: ponomarenko@ispm.ru

пороговое напряжение V_{Th} , максимальный ток в канале транзистора I_{DS} и передаточная проводимость g_m . Перечисленные параметры вычисляют, измеряя вольтамперные характеристики устройства (ВАХ), т.е. зависимость тока в канале от приложенного напряжения, применяя к полученным зависимостям уравнение Шокли:

$$I_{DS} = \mu \frac{WC_i}{L} \left((V_{GS} - V_T) V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right), \quad (1)$$

где μ — подвижность носителей заряда, W — ширина канала транзистора, L — длина канала транзистора, C_i — емкость единицы площади диэлектрика.

Передаточную проводимость g_m при постоянном V_{DS} определяют по формуле:

$$g_m = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}. \quad (2)$$

Наблюдаемое изменение одного или нескольких перечисленных параметров (V_{Th} , I_{DS} , g_m) может служить аналитическим сигналом.

2,7-диоктил[1]бензотиено[3,2-*b*]бензотиофен (С8-ВТВТ-С8) является одним из наиболее популярных полупроводниковых материалов, используемых для создания ОТПТ, так как обладает высокой термической и термоокислительной стабильностью, а устройства на его основе демонстрируют очень высокие подвижности носителей заряда (μ до $10 \text{ см}^2 (\text{В с})^{-1}$) [7]. Кроме того, С8-ВТВТ-С8 хорошо растворим в органических растворителях, что позволяет получать пленки на его основе при помощи растворных методов. Следует отметить, что для электролитных транзисторов важны гладкость и однородность полупроводникового слоя, поэтому тенденция С8-ВТВТ-С8 к трехмерному росту кристаллов затрудняет применение данного полупроводника в составе ОЭТ. Многообещающим методом подавления трехмерной агрегации молекул может быть использование смесей органического низкомолекулярного полупроводника с полимерным диэлектриком, как это описано в работе [8] на примере TIPS-пентацена и полистирола, смесь которых была использована для изготовления ОЭТ. В результате микрофазового разделения полимерный диэлектрик оказывался на границе с подложкой, полупроводник образовывал верхний слой, контактирующий с электролитом, а изготовленный ОЭТ демонстрировал высокую стабильность в водных растворах и хорошие электрические характеристики. Следует, однако, отметить, что ОЭТ на основе TIPS-пентацена не может служить универсальной платформой для биосенсоров, поскольку функционализация TIPS-пентацена возможна только вблизи сопряженного ядра, что будет нарушать транспорт заряда в слое. В то же время преимущество С8-ВТВТ-С8 состоит в том, что его длинные

алкильные заместители можно методами клинхимии легко функционализировать различными концевыми реакционноспособными фрагментами для селективного связывания с теми или иными рецепторами.

Целью данной работы было создание высокоэффективного ОЭТ на основе С8-ВТВТ-С8, демонстрирующего стабильную работу в электролите. В качестве исходного материала была выбрана смесь полупроводника С8-ВТВТ-С8 и полимерного диэлектрика полистирола, для которой была разработана и оптимизирована методика нанесения гладкого полупроводникового слоя из раствора. Подобные системы были исследованы ранее для использования в качестве ОПТ с верхними контактами (контакты сток—исток нанесены на поверхность полупроводника) [9], однако не было исследовано их применение для использования в качестве ОЭТ с нижними контактами (слой смеси полупроводник—полимер закрывает контакты). В качестве метода нанесения слоя использовали простой и хорошо масштабируемый метод дозирующего лезвия (*Doctor Blade*), который также совместим с рулонными технологиями [10].

Архитектура предложенного ОЭТ приведена на рис. 1а. В качестве подложек использовали пластины высокодопированного кремния, покрытые слоем термически выращенного оксида кремния толщиной 200 нм. Материалом контактов сток—исток служил слой термически напыленного в вакууме золота толщиной 35 нм, ширина канала транзистора $W = 30 \text{ мкм}$, длина $L = 1 \text{ мм}$. Для улучшения инжекции зарядов в полупроводник контакты сток—исток были модифицированы слоем 2,3,4,5,6-пентафтортиофенола (PFBT) согласно методике, предложенной в работе [8]. В качестве электролита использовали деионизованную воду (18 МОм см). Электрод затвора представлял собой платиновую проволоку, погруженную в электролит.

При оптимизации методики нанесения слоя было последовательно и систематически определено влияние таких параметров, как высота ножа (зазор между ножом и подложкой), угол расположения канала транзистора в горизонтальной плоскости по отношению к направлению движения ножа, концентрация полупроводника (при фиксированной концентрации полистирола), температура наносимого раствора, а также влияние растворителя. Морфологию всех нанесенных слоев исследовали методами атомно-силовой и поляризационно-оптической микроскопии; оптимальными признавали пленки с наиболее однородной и гладкой поверхностью. Было обнаружено, что критически важными параметрами являются температура раствора, химическая природа используемого растворителя и состав смеси (со-

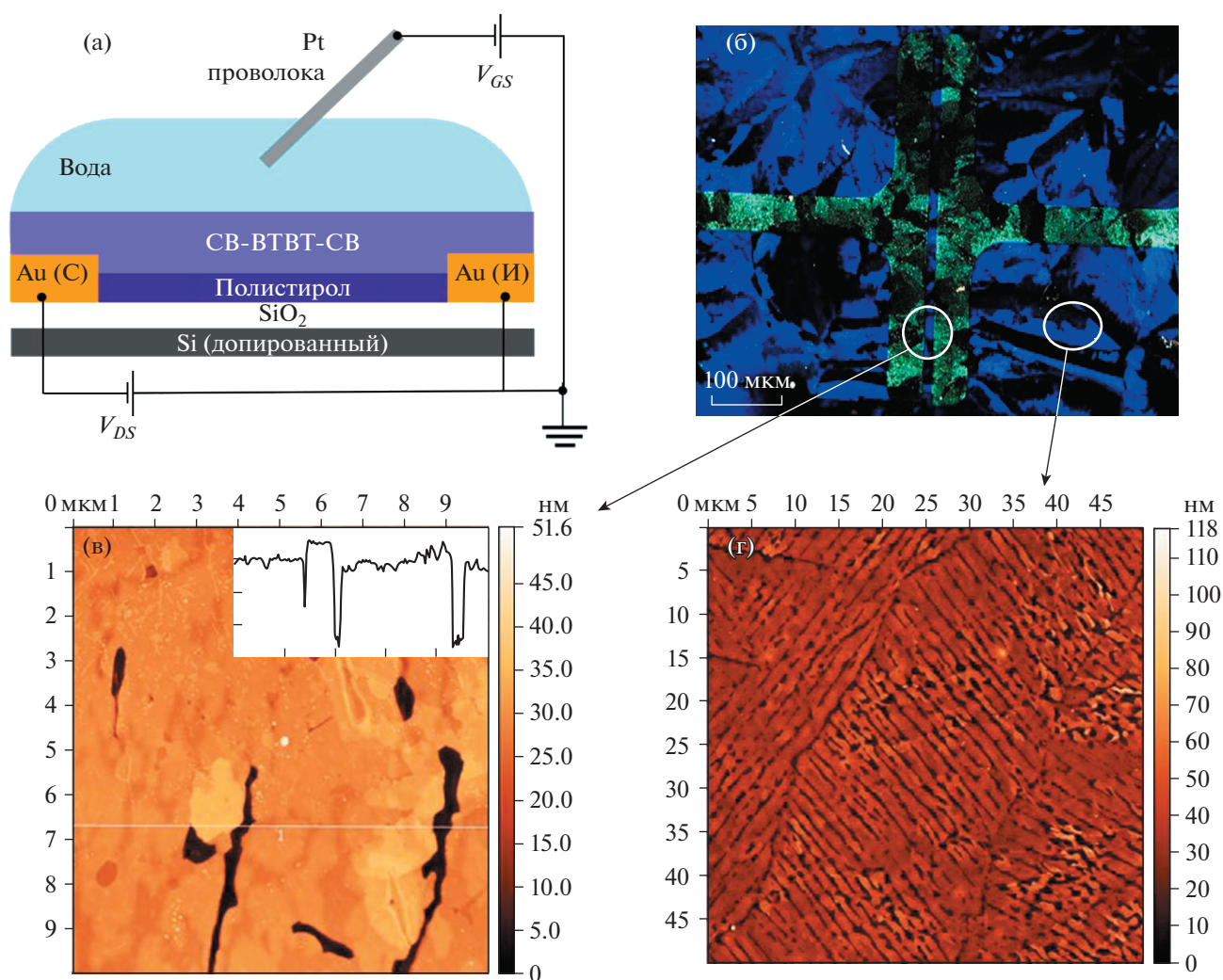


Рис. 1. (а) Архитектура ОЭТ (Au — материал контактов золота, С — сток, И — исток); (б) оптическое микроизображение транзистора в скрещенных поляридах; АСМ изображение пленки в канале (10×10 мкм) (в) и вне канала транзистора (50×50 мкм) (г).

отношение компонентов). Наиболее гладкие пленки получены при повышенных температурах: для растворов в толуоле при 85°C , для растворов в хлорбензоле при 105°C . Среднеквадратичная шероховатость (RMS) в канале транзистора составила 3 нм. В работе [8], где описаны стабильные ОЭТ с отличными электрическими характеристиками, значения RMS в канале транзистора составили 1.5 и 2.2 нм для лучших образцов. Для ОЭТ на основе C8-BTBT-C8, созданного без использования смеси с полимером, RMS составила 21 нм [11].

Для подбора оптимальных условий были приготовлены образцы из растворов C8-BTBT-C8 в толуоле с концентрациями 5, 10 и 15 г л^{-1} с фиксированной концентрацией полистирола 3.6 г л^{-1} . Образец, приготовленный из раствора 5 г л^{-1} , проявлял слабый полевой эффект и высокие токи

утечки, а образец, приготовленный из раствора с концентрацией 10 г л^{-1} , показывал невысокую величину среднего соотношения токов во включенном и выключенном состоянии $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 250$. В то же время образцы, полученные как из раствора толуола, так и из хлорбензола с концентрацией C8-BTBT, равной 15 г л^{-1} , характеризовались наиболее высокими средними значениями соотношения токов $I_{\text{on}}/I_{\text{off}}$ и низкими пороговыми напряжениями V_T : $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 900$ и $V_T = 0.02 \text{ В}$ для образца, полученного из раствора толуола, и $I_{\text{on}}/I_{\text{off}} = 500$ и $V_T = -0.14 \text{ В}$ для образца, полученного из раствора хлорбензола. Толщина пленок составила ~ 40 и 50 нм соответственно. В целом наилучшие характеристики продемонстрировали образцы, полученные из раствора с соотношением концентраций C8-BTBT-C8 и полистирола 4 : 1 в толуоле при скорости движения лезвия 1 см с^{-1} ,

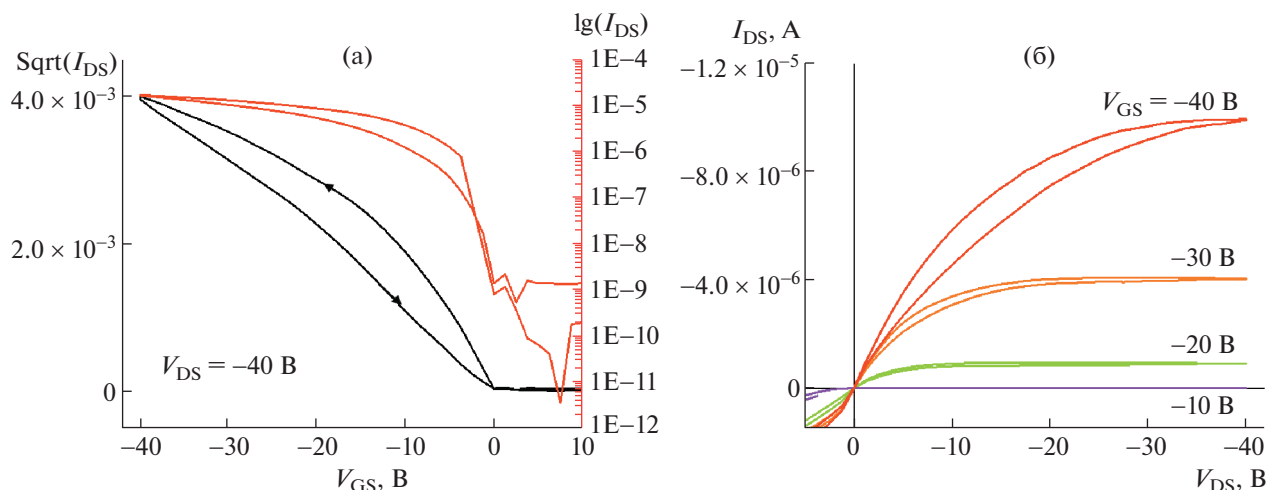


Рис. 2. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики транзистора, измеренные в конфигурации ОТПТ.

высоте ножа 650 мкм и температуре раствора и подложки 85°C. Все дальнейшие измерения и расчеты относятся к образцам, полученным при вышеперечисленных условиях.

На оптическом микроизображении, полученном в скрещенных поляроидах (рис. 1б), можно наблюдать крупные кристаллические домены с линейными размерами порядка 200 мкм. На изображениях АСМ (рис. 1в,г) видно, что С8-ВТВТ-С8 образует лентоподобные кристаллы, растущие в разных направлениях. Полученные данные подтверждают, что при нанесении смеси полупроводника и полимерного диэлектрика методом дозирующего лезвия происходит фазовая сегрегация, при которой полупроводник выделяется в отдельный верхний слой, имеющий кристаллическую структуру.

Электрические свойства полученных транзисторов были изучены как в конфигурации ОТПТ с нижним затвором, в качестве которого выступал высокочистопротравленный кремний, так и в конфигурации ОЭТ с электролитным затвором и платиновой проволокой. Типичные выходные и передаточные вольтамперные характеристики, измеренные в конфигурации ОТПТ, приведены на рис. 2а,б. Скорость сканирования в режиме ОПТ составляла 1 В с⁻¹. Линейность выходных характеристик в области низких напряжений указывает на малое контактное сопротивление. На передаточных характеристиках виден значительный гистерезис, что может быть связано с наличием ловушек носителей заряда на границе раздела фаз полистирол–С8-ВТВТ-С8. Электрические характеристики рассчитывали по выборке из 25 устройств: V_T варьировалось от -8 до 14 В, I_{on}/I_{off} от 3×10^4 до 1.5×10^8 . Средняя подвижность носителей заряда μ в насыщенном режиме составила 0.02 ± 0.01 см² (В с)⁻¹.

Характерные ВАХ, измеренные в конфигурации ОЭТ, приведены на рис. 3а,б. Благодаря низким значениям V_T (от -0.07 до 0.13 В) работа транзисторов была возможна в интервале напряжений от 0.2 до -0.5 В, при этом I_{on}/I_{off} варьировалось от 3×10^2 до 3×10^3 . Согласно [8], для органического транзистора с электролитным затвором высоким показателем I_{on}/I_{off} считается 1×10^3 . Все полученные устройства демонстрировали низкий гистерезис ВАХ (рис. 3), что говорит о низкой плотности зарядовых ловушек на границе раздела фаз полупроводник–электролит и стабильной работе устройства в электролите. Скорость сканирования в режиме ОЭТ составляла 5×10^{-2} В с⁻¹.

Ключевым параметром, характеризующим ОТПТ, является подвижность носителей заряда μ , рассчитываемая из уравнения Шокли (1). Для электролитных транзисторов расчет подвижности осложняется тем, что емкость конденсатора, образованного двумя ДЭС, пропорциональна ионной силе электролита, и, как правило, неизвестна. Поэтому в различных публикациях для сравнения ОЭТ используют не μ , а передаточную проводимость $g_m = \partial I_{DS} / \partial V_{GS}$. Величина g_m зависит от соотношения W/L , которое может изменяться в широких пределах (согласно различным источникам от 0.1 [12] до 2000 [11] в зависимости от механизма работы ОЭТ), поэтому более универсальной характеристикой является удельная передаточная проводимость $g_{mS} = g_m / \left(\frac{W}{L} \right) \times V_{DS}$; согласно (1), $g_{mS} = \mu C_{eff}$. Величина g_{mS} не зависит от соотношения W/L и V_{DS} , благодаря чему можно сравнивать показатели работы устройств, приведенные в разных публикациях.

Наиболее высокое значение g_{mS} на момент написания данной статьи приведено в работе [11],

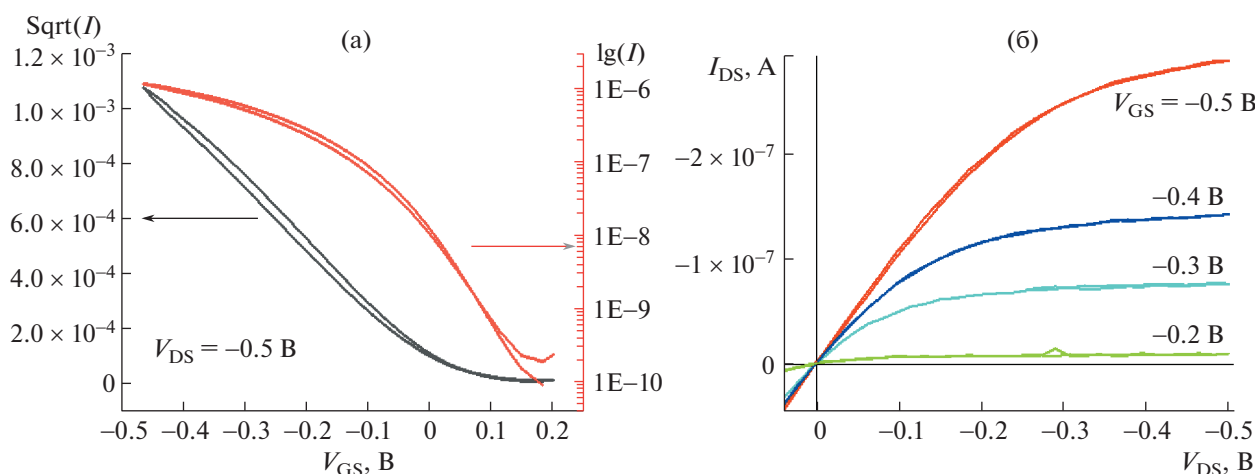


Рис. 3. Передаточные (а) и выходные (б) характеристики транзистора, измеренные в конфигурации ОЭТ.

где также описан ОЭТ на основе C8-BTBT-C8. Оно достигает 0.66 мкСм В^{-1} для лучшего образца и 0.11 мкСм В^{-1} как среднее для выборки из 10 образцов при измерении в линейном режиме, согласно данным, приведенным в дополнительных материалах к работе [11]. В нашей работе для выборки из 15 образцов среднее значение линейной g_{mS} составило 0.2 мкСм В^{-1} , а для лучшего образца — 0.44 мкСм В^{-1} . Полученные данные свидетельствуют о высокой эффективности и воспроизводимости измеренных электрических характеристик ОЭТ на основе микросегрегированных смесей C8-BTBT-C8 и полистирола.

Изготовленные ОЭТ в среднем обладают параметрами электрических характеристик, значения которых превышают ранее опубликованные для данных материалов, а предложенный подход представляет собой простой и масштабируемый способ получения высокоэффективных стабильно работающих ОЭТ с высокой воспроизводимостью электрических свойств. В перспективе введение функциональных групп в структуру полупроводникового слоя реакционноспособные центры для закрепления на нем биорецепторного слоя. Разработанный подход может быть применен для производства биосенсоров на основе ОЭТ при помощи печатных методов, что позволит значительно снизить себестоимость таких устройств.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа в части ОТПТ выполнена в рамках Госзадания (тема № 0071-2019-0003), а в части ОЭТ — при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-30028).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Picca R.A., Manoli K., Macchia E., Sarcina L., Di Franco C., Cioffi N., Blasi D., Österbacka R., Torricelli F., Scamarcio G., Torsi L. // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 30.1904513. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904513>
2. Berto M., Diacci C., D'Agata R., Pinti M., Bianchini E., Di Lauro M., Casalini S., Cossarizza A., Berggren M., Simon D., Spoto G., Biscarini F., Bortolotti C.A. // *Adv. Biosyst.* 2018. V. 2. № 2. 1700072. <https://doi.org/10.1002/adbi.201700072>
3. Palazzo G., De Tullio D., Magliulo M., Mallardi A., Intranuovo F., Mulla M.Y., Favia P., Vikholm-Lundin I., Torsi L. // *Adv. Mater.* 2015. V. 27. № 5. P. 911–916. <https://doi.org/10.1002/adma.201403541>
4. Pappa A.M., Ohayon D., Giovannitti A., Maria I.P., Savva A., Uguz I., Rivnay J., McCulloch I., Owens R.M., Inal S. // *Sci. Adv.* 2018. V. 4. № 6. eaat0911. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aat0911>
5. Seshadri P., Manoli K., Schneiderhan-Marra N., Anthes U., Wierchowicz P., Bonrad K., Di Franco C., Torsi L. // *Biosens. Bioelectron.* 2018. V. 104. P. 113–119. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.12.041>
6. Shaposhnik P.A., Zapunidi S.A., Shestakov M.V., Agina E.V., Ponomarenko S.A. // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 12. 1483–1506. <https://doi.org/10.1070/RCR4973>
7. Minemawari H., Yamada T., Matsui H., Tsutsumi J., Haas S., Chiba R., Kumai R., Hasegawa T. // *Nature.* 2011. V. 475. № 7356. P. 364–367. <https://doi.org/10.1038/nature10313>
8. Zhang Q., Leonardi F., Casalini S., Temiño I., Mas-Torrent M. // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. 39623. <https://doi.org/10.1038/srep39623>
9. Haase K., Teixeira da Rocha C., Hauenstein C., Zheng Y., Hambsch M., Mannsfeld S.C.B. // *Adv. Electron. Mater.* 2018. V. 4. № 8. 1800076. <https://doi.org/10.1002/aelm.201800076>

10. *Søndergaard R.R., Hösel M., Krebs F.C.* // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2013. V. 51. № 1. P. 16–34.
<https://doi.org/10.1002/polb.23192>
11. *Di Lauro M., Berto M., Giordani M., Benaglia S., Schweicher G., Vuillaume D., Bortolotti C.A., Geerts Y.H., Biscarini F.* // Adv. Electron. Mater. 2017. V. 3. № 9. 1700159.
<https://doi.org/10.1002/aelm.201700159>
12. *Rivnay J., Leleux P., Sessolo M., Khodagholy D., Hervé T., Fiocchi M., Malliaras G.G.* // Adv. Mater. 2013. V. 25. № 48. P. 7010–7014.
<https://doi.org/10.1002/adma.201303080>

A SIMPLE APPROACH FOR CREATION OF HIGHLY EFFICIENT ELECTROLYTE-GATED ORGANIC TRANSISTORS BY PHASE MICROSEGREGATION OF 2,7-DIOCTYL[1]BENZOTHIENO-[3,2-*b*]BENZOTHIOPHENE AND POLYSTYRENE MIXTURES

**P. A. Shaposhnik^{a,b}, D. A. Anisimov^a, A. A. Trul^a,
E. V. Agina^a, and Corresponding Member of the RAS S. A. Ponomarenko^{a,b,#}**

^a *Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences, 117393 Moscow, Russian Federation*

^b *Lomonosov Moscow State University, Chemical Faculty, 119991 Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: ponomarenko@ispm.ru*

Electrolyte-gated organic transistors (EGOT) are promising platform for biosensors. This article presents a simple and easily scalable approach to manufacture highly efficient stable EGOT with reproducible electrical characteristics, based on phase microsegregation in mixtures of 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene organic semiconductor and polystyrene dielectric.

Keywords: electrolyte-gated organic transistors, organic semiconductor, 2,7-dioctyl[1]benzothieno-[3,2-*b*]benzothiophene

УДК 544.032

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ К КАЛЬЦИНОЗУ ЯРЕМНЫХ ВЕН БЫКА С ПОКРЫТИЯМИ, НАНЕСЕННЫМИ ИЗ РАСТВОРОВ В УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЕ

© 2021 г. И. С. Чашин^{1,*}, А. А. Петленко², И. Л. Зайцев³, Н. П. Бакулева⁴

Представлено академиком РАН А.Р. Хохловым 13.08.2020 г.

Поступило 17.08.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принято к публикации 11.01.2021 г.

Впервые было проведено исследование устойчивости к кальцинозу яремных вен быка (ЯВБ) с хитозановым и бисфосфонатным покрытиями, нанесенными из растворов в среде системы вода/субкритический диоксид углерода (угольная кислота). Были исследованы образцы после гибридной децеллюляризации в сверхкритическом CO_2 , а также с покрытиями, нанесенными из растворов в угольной кислоте под давлением ($P = 30$ МПа) и комнатной температуре. Было выявлено снижение кальциноза обработанных вен, особенно для вен с бисфосфонатным покрытием, на $\Delta = 90 \pm 5\%$, $p < 0.05$, по сравнению с общепринятым “золотым стандартом” (ЯВБ, сшитые глутаровым альдегидом и децеллюляризованные с помощью додецилсульфата натрия). Установлено, что для значительного подавления кальциноза ЯВБ необходимо сочетание комбинированных свойств покрытия, а именно: способности маскировать свободные альдегидные группы и способности подавлять рост патогенной микрофлоры (антимикробной активности).

Ключевые слова: сверхкритический диоксид углерода, угольная кислота, биопротезы, децеллюляризация, кальциноз, хитозан, бисфосфонаты

DOI: 10.31857/S2686953521010039

В настоящее время в кардиохирургической практике широко применяются девитализованные яремные вены быка (ЯВБ) в качестве альтернативы ксеногенным кондуитам (трубка на основе животного биоматериала с протезом клапана артерии) легочной артерии человека. Общепринятым “золотым стандартом” таких кондуитов является ЯВБ, децеллюляризованная в растворе полярного детергента — 1%-го раствора додецил-

сульфата натрия с последующей химической стабилизацией в 0.625%-ном растворе глутарового альдегида. Согласно данному протоколу производят широко распространенные кондуиты “Contegra”, получаемые из яремных вен крупного рогатого скота, разработанные компанией “Ven-Pro Corp.” (США) в 1999 г. как альтернатива легочным аллотрансплантатам [1]. Эффект девитализации биоткани, в случае применения ионных детергентов — додецилсульфата натрия (ДСН) или дезоксихолата натрия, основан на разрушении клеточных мембран и денатурации белков [2] при взаимодействии с молекулами детергентов. Однако вследствие денатурации белков может происходить также и разрушение гликозаминогликанов и факторов роста, что нарушает ультраструктуру внеклеточного матрикса [3, 4].

Весьма перспективной выглядит концепция обработки вен в среде суб- и сверхкритического диоксида углерода (ск CO_2), поскольку позволяет быстро и в щадящем режиме децеллюляризовать ткань вен с сохранением структуры внеклеточного матрикса. В литературе представлены некото-

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

² Московский физико-технический институт, 141701, Московская область, Долгопрудный, Россия

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет фундаментальной медицины, 119991, Москва, Россия

⁴ Национальный медицинский исследовательский центр сердечно-сосудистой хирургии имени А.Н. Бакулева Министерства здравоохранения РФ, 119049 Москва, Россия

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

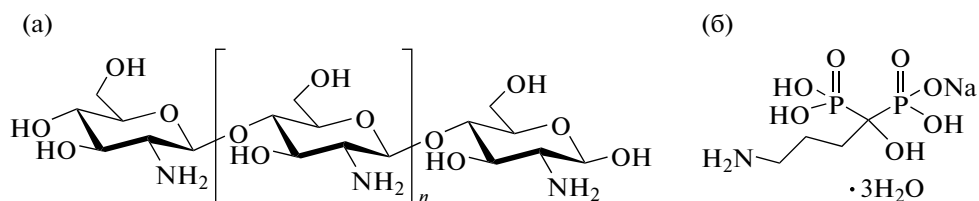


Рис. 1. Антикальцевые модификаторы ЯВБ: хитозан (а), алендронат натрия (бисфосфонат) (б).

рые протоколы с применением сверхкритического диоксида углерода с добавлением этанола и воды в качестве полярных соразтворителей для децеллюляризации некоторых видов биотканей [5, 6].

Ранее нами была разработана методика гибридной децеллюляризации ЯВБ, сочетающая экспресс-отмывку в растворе додецилсульфата натрия с последующей экспозицией в многокомпонентной системе, включающей воду, неполярный детергент (Твин-80, “Sigma-Aldrich”, США) и этанол в растворе ск CO_2 , которая подробно описана в работе [7]. Была показана эффективность такого подхода с точки зрения децеллюляризации и сохранения механико-прочностных характеристик ткани вен. Дополнительно был разработан комбинированный способ модификации ЯВБ: гибридная децеллюляризация с последующим нанесением протекторного хитозанового покрытия из растворов в системе вода/субкритический диоксид углерода под давлением (угольная кислота). Было доказано улучшение механико-прочностных характеристик таких ЯВБ [7]. Кроме того, хитозановое покрытие является абсолютно биосовместимым, придает антимикробные [8] и антитромбогенные [9] свойства биоматериалу, что позволяет рассматривать децеллюляризованные ЯВБ с хитозановым покрытием как альтернативу нативному, вышедшему из строя сосуду.

Известно, что кальциноз коллагеновых матриц биопротезов в основном возникает в результате иммунного ответа организма на наличие ксеногенных клеток и клеточных компонентов, а также контакта тока крови со свободными остаточными группами глутарового альдегида на поверхности биоматериала [10]. Поэтому можно предположить, что, применяя комбинированный подход децеллюляризации с последующим нанесением покрытия, экранирующего матрицу от контакта с током крови, удастся устранить два основных фактора развития кальциноза — фосфолипиды, клетки и клеточные элементы, а также закрыть свободные остаточные группы глутарового альдегида [10]. Помимо полимерного протекторного покрытия могут быть использованы покрытия на основе бисфосфонатов, эффективность которых с точки зрения подавления каль-

циноза перикардальной ткани биопротезов хорошо известна [11]. Поскольку ранее мы показали эффективность метода нанесения протекторного хитозанового покрытия из растворов в угольной кислоте под давлением на перикард, то ожидается, что и в случае модификации ЯВБ с целью снижения кальциноза данный метод нанесения покрытий будет наиболее предпочтителен.

Целью настоящей работы являлось исследование устойчивости ткани модифицированных ЯВБ к кальцинозу с помощью специальной *in vivo* модели. Согласно данной модели, крысам подкожно имплантировались образцы модифицированных вен, которые находились в организме животных в течение 12 нед. с учетом специальной кальций-промоутирующей диеты. После экспозиции образцы извлекались и исследовались на количество солей кальция спектрофотометрическим методом.

В качестве антикальцевых модификаторов использовали полимер хитозан (# 448869, “Sigma-Aldrich”, США) и низкомолекулярный бисфосфонат — алендронат натрия (# 121268-17-5, “Sigma-Aldrich”, США), структурные формулы которых приведены на рис. 1.

Использовали ЯВБ, прошедшие этап лабораторного отбора и механической очистки. Контрольные и опытные образцы вен группы 1 (“ГА”, табл. 1) проходили цикл предобработки, включающий сшивку в 0.625%-ом водном растворе глутарового альдегида (ГА, “Merck”, Германия) в буфере HEPES (“Sigma-Aldrich”, США) и обработку 1%-м водным раствором додецилсульфата натрия. Затем опытные образцы группы 1 подвергали протоколу гибридной децеллюляризации, подробно описанной в работе [7], согласно которому вены предварительно отмывали в течение 1 ч в 1%-ом водном растворе ДСН и затем проводили экспозицию в растворе многокомпонентной системы: ск CO_2 /этанол/вода/Твин-80 в квазидинамическом режиме с закачкой и сбросом CO_2 (“Гибрид”, табл. 1). Экспозицию в растворе ск CO_2 проводили в установке с объемом реактора 300 мл “SFT-150” (“Supercritical Fluid Technologies Inc.”, США). После герметизации в реактор нагнетали CO_2 (чистота >99.997%, АО “Линде Газ Рус”, Россия). В течение экспозиции в реактор

Таблица 1. Результаты анализа способности к подавлению кальциноза вен, обработанных с помощью суб- и сверхкритического диоксида углерода ($M \pm m$, $N = 27$)

№ группы, образец	Описание обработки	Концентрация Ca, мг г ⁻¹	Нормализованное содержание Са относительно контроля, %
1. “ГА” (“золотой стандарт”)	Вены, сшитые в 0.625% растворе ГА и отмытые в 1% ДСН в течение суток	31.0 ± 6.0	11.0 ± 3.0
2. “Гибрид”	Вены, отмытые в 1% ДСН (1 ч) + обработка в ск CO ₂ с детергентом Твин-80	23.0 ± 3.0	8.0 ± 2.0
3. “Гибрид + Хитозан”	“Гибрид”, сшитые в 0.625% растворе ГА, + нанесение хитозана из 1% раствора полимера в угольной кислоте	24.0 ± 5.0	8.0 ± 2.0
4. “Гибрид + Хитозан/Ag”	“Гибрид”, сшитые в 0.625% растворе ГА, + нанесение хитозана с наночастицами Ag из 1% раствора полимера со стабилизированными наночастицами в угольной кислоте	19.0 ± 3.0	6.0 ± 1.0
5. “Гибрид + Бисфосфонат”	“Гибрид”, сшитые в 0.625% растворе ГА, + экспозиция в 1% растворе алендроната натрия в угольной кислоте	2.5 ± 1.0	1.0 ± 0.5

парциально впрыскивали 95%-й этанол (ООО “Константа-Фарм М”, Россия) через вспомогательный насос со скоростью 1 мл мин⁻¹. Опытные образцы группы 2 проходили стадию гибридной очистки (аналогично образцам группы 1) с последующим нанесением хитозанового покрытия или хитозанового покрытия с наночастицами серебра (“Гибрид + Хитозан” или “Гибрид + Хитозан/Ag” соответственно) из 1%-го раствора полимера в системе вода/субкритический диоксид углерода (угольная кислота) под давлением 30 МПа при $t = 23\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (группы 3 и 4, табл. 1). Образцы вен группы 5 проходили стадию экспозиции в 1%-м растворе алендроната натрия (“Sigma-Aldrich”, США) в угольной кислоте под давлением 30 МПа при $t = 23\text{--}25^\circ\text{C}$ в течение 3 ч после стадии гибридной децеллюляризации (“Гибрид + Бисфосфонат”, табл. 1).

Исследования кальциноза образцов модифицированных ЯВБ проводили на крысах, которые, благодаря быстрому метаболизму их организма, могут служить удобной моделью для экспресс-тестирования *in vivo*. Модифицированные образцы ЯВБ с площадью 2–3 см², покрытых хитозаном (наносили из растворов уголекислоты), имплантировали подкожно самцам крыс породы “Wistar” (возраст 1 мес, вес 90–115 г) под наркозом.

После имплантации животные содержались в нормальных условиях и получали пищу *ad libitum*. Через 4 мес. после имплантации образцы ЯВБ были извлечены из животных и промыты в физиологическом растворе для удаления остатков крови животных. Содержание кальция в образцах определяли атомно-абсорбционным спектрофотометром “AAC-5100/Zeeman” (“Perkin-Elmer”, Германия). Количественные данные анализировали с помощью двухвыборочного независимого t -критерия ($\alpha = 0.05$) с использованием “Origin 8” (“OriginLab Corp.”, США).

С целью доказательства наличия антикальциевых покрытий были проанализированы ИК-спектры нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) поверхностей образцов ЯВБ. Для децеллюляризованных гибридным методом вен [7] удалось детектировать типичные для коллагена пики в области 3292–3305 см⁻¹ (ОН, NH, амид А), 3078 см⁻¹ (амид В), 2928 см⁻¹ (CH₂) [10], 1651–1633 см⁻¹ (тройной пик C=O) [12] и 1234 см⁻¹ (NH, пролин, амид III). Характерные для хитозана пики отчетливо видны на спектрах образцов с полимерным покрытием в области 3440 см⁻¹ (ОН и NH), 1658 см⁻¹ (CO) и 1598 см⁻¹ (амид II, NH₂) [13]. Спектр вены с покрытием из алендроната натрия содержал отчетливые пики в области

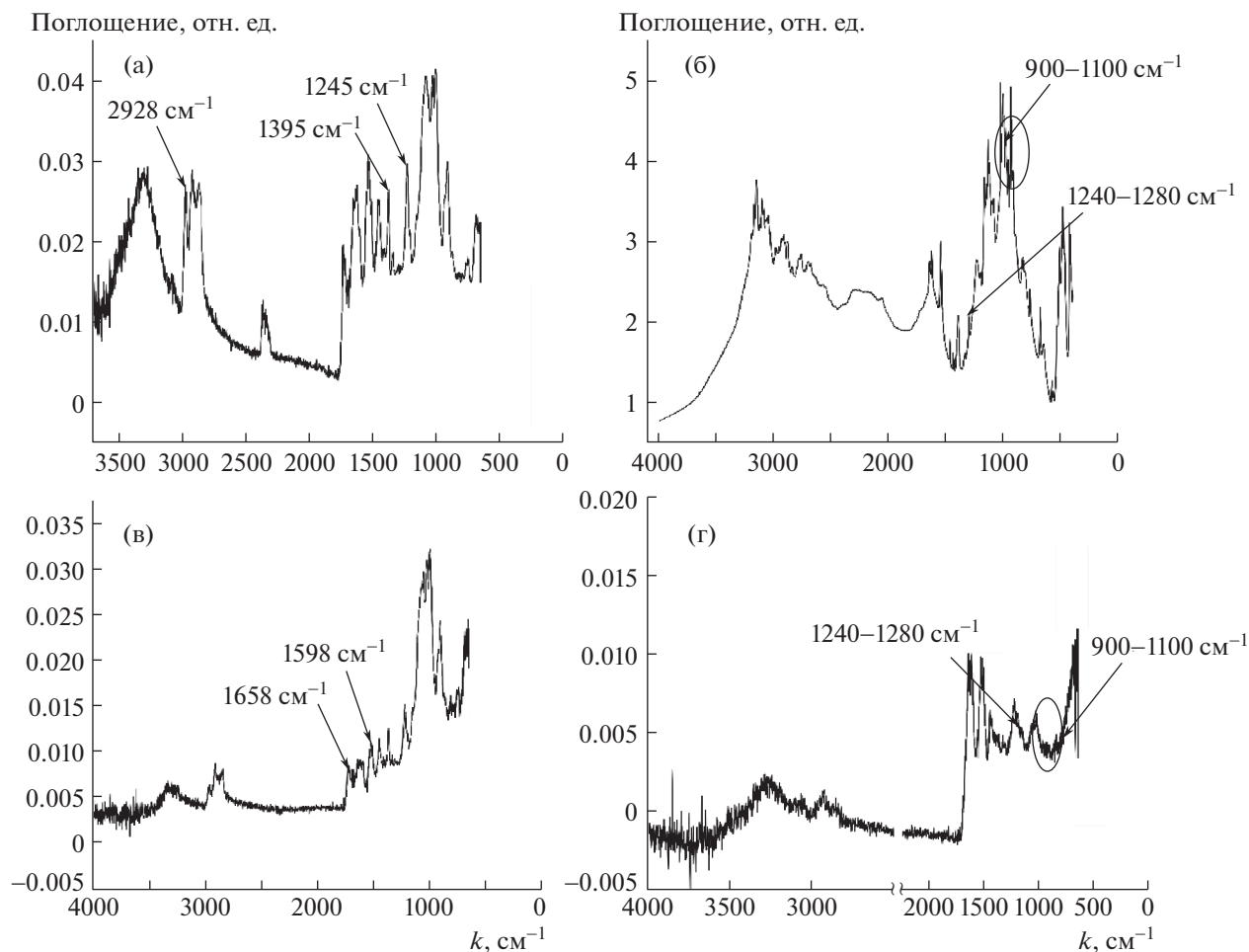


Рис. 2. ИК НПВО спектры алендроната натрия (б) и ЯВБ: после гибридной децеллюляризации (а); после гибридной децеллюляризации с хитозановым покрытием, нанесенным из растворов в угольной кислоте (в); после гибридной децеллюляризации с бисфосфонатным покрытием, нанесенным из растворов в угольной кислоте (г).

1240–1280 cm^{-1} , а также системы пиков в области 900–1100 cm^{-1} (рис. 2г), что характерно для области колебаний РО-группы [14, 15]. Сложность в выделении характерных пиков алендронатного покрытия связана с их перекрыванием с колебательной областью третичного углерода СОН [14] ($\approx 1100\text{--}1210\text{ cm}^{-1}$), однако для вен с покрытием пики в данной области более выражены, чем для обычных очищенных вен (рис. 2а,г), что косвенно подтверждает наличие бисфосфонатного покрытия, адсорбированного на ткань ЯВБ.

Поскольку ранее была доказана эффективность децеллюляризации вен после гибридной обработки [7], то как отсутствие клеток и клеточных компонентов в тканях вен, так и наличие маскирующего полимерного или бисфосфонатного покрытия, экранирующего коллагеновую матрицу от тока крови, позволяют ожидать снижение степени кальциноза вен по сравнению с существующим “золотым стандартом”.

Действительно, было показано существенное понижение степени связывания солей кальция венами, претерпевшими гибридную очистку с помощью CO_2 , на $\Delta = 30 \pm 10\%$ (сравнение групп 1 и 2, табл. 1, $p < 0.05$, где p – уровень значимости, вероятность того, что сравниваемые группы в табл. 1 статистически неразличимы). Несмотря на наличие хитозанового покрытия в достаточно большом количестве (~ 1 вес. % хитозана от веса биоткани [7]), способность к подавлению кальциноза у вен с полимерным покрытием не отличается от вен без такового (сравнение групп 2 и 3, табл. 1, $p > 0.05$). Однако для вен с покрытием с внедренными наночастицами серебра и усиленными антимикробными свойствами наблюдалось значительное подавление кальциноза на $\Delta = 45 \pm 10\%$ по сравнению не только с “золотым стандартом” (сравнение групп 1 и 4, табл. 1, $p < 0.05$), но и по сравнению с децеллюляризованными в CO_2 венами (на $\Delta = 25 \pm 10\%$, сравнение групп 2 и 4,

табл. 1, $p < 0.05$). Бисфосфонатное покрытие, в отличие от хитозанового, вызывает значительное снижение кальциноза биоткани ЯВБ (на $\Delta = 85 \pm 5\%$) в сравнении с венами после гибридной децеллюляризации (сравнение групп 2 и 5, табл. 1, $p < 0.05$), и на $\Delta = 90 \pm 5\%$ по сравнению с “золотым стандартом” (сравнение групп 1 и 5, табл. 1, $p < 0.05$).

Известно, что наночастицы серебра обладают повышенной антимикробной активностью [16]. Также и алендронат натрия подавляет рост некоторых грамотрицательных патогенов [17]. Следовательно, при использовании в качестве имплантируемых биопротезов ЯВБ с нанесенными для подавления кальциноза защитными покрытиями, экранирующими свободные остаточные альдегидные группы, необходимо обеспечить также и наличие у протезов выраженных антимикробных свойств. Важность данного аспекта, скорее всего, связана с особенностью строения яремных бычьих вен, которые имеют выраженную разрыхленную волокнистую адвентицию. Вероятность адсорбции патогенов на такую ткань значительно повышается, что определяет усиленный иммунный ответ со стороны организма, проявляющийся, в том числе, в кальцификации биоткани протеза, которую предпочтительно было бы предотвратить.

СОБЛЮДЕНИЕ СТАНДАРТОВ РАБОТЫ С ЖИВОТНЫМИ

Все применимые международные, национальные и/или институциональные принципы ухода и использования животных были соблюдены.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00362 а, № 20-03-00362 а). Доступ к электронным научным ресурсам был предоставлен ИНЭОС РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сойнов И.А., Журавлева И.Ю., Кулябин Ю.Ю., Ничай Н.Р., Афанасьев А.В., Алешкевич Н.П., Богачев-Прокофьев А.В., Караськов А.М. // Хирургия. 2018. № 1. С. 75–81.
<https://doi.org/10.17116/hirurgia2018175-81>
2. Keane T.J., Swinehart I.T., Badylak S.F. // Methods. 2015. V. 84. P. 25–34.
<https://doi.org/10.1016/j.ymeth.2015.03.005>
3. Kundu J., Michaelson A., Talbot K., Baranov P., Young M.J., Carrier R.L. // Acta Biomater. 2016. V. 31. P. 61–70.
<https://doi.org/10.1016/j.actbio.2015.11.028>
4. Jones G., Herbert A., Berry H., Edwards J.H., Fisher J., Ingham E. // Tissue Eng., Part A. 2017. V. 23. P. 124–134.
<https://doi.org/10.1089/ten.TEA.2016.0114>
5. Sawada K., Terada D., Yamaoka T., Kitamura S., Fujisato T. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2008. V. 83. P. 943–949.
<https://doi.org/10.1002/jctb.1899>
6. Guler S., Aslan B., Hosseinian P., Aydin H.M. // Tissue Eng. C. 2017. V. 23. P. 540–547.
<https://doi.org/10.1089/ten.TEC.2017.0090>
7. Chaschin I.S., Khugaev G.A., Krashennnikov S.V., Petlenko A.A., Badun G.A., Chernysheva M.G., Dzhydzhikhiya K.M., Bakuleva N.P. // J. Supercrit. Fluids. 2020. V. 164. 104893.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2020.104893>
8. Gallyamov M.O., Chaschin I.S., Khokhlova M.A., Grigorev T.E., Bakuleva N.P., Lyutova I.G., Kondratenko J.E., Badun G.A., Chernysheva M.G., Khokhlov A.R. // Mater. Sci. Eng. C. 2014. V. 37. P. 127–140.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.01.017>
9. Lü X.Y., Huang Y., Ma C.Q. // Sensors. 2001. V. 1. P. 148–160.
<https://doi.org/10.3390/s10500148>
10. Schoen F., Tsao J., Levy R. // Am. J. Pathol. 1986. V. 123. P. 134–145.
11. Webb C.L., Benedict J.J., Schoen F.J., Linden J.A., Levy R.J. // Ann. Thorac. Surg. 1988. V. 46. P. 309–316.
[https://doi.org/10.1016/S0003-4975\(10\)65932-2](https://doi.org/10.1016/S0003-4975(10)65932-2)
12. Santos M.H., Suva R.M., Dumont V.C., Neves J.S., Mansur H.S., Heneine L.G.D. // Mater. Sci. Eng. C. 2013. V. 33. P. 790–800.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.11.003>
13. Theapsak S., Watthanaphanit A., Rujiravanit R. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 2474–2482.
<https://doi.org/10.1021/am300168a>
14. Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules / London, Academic Press Limited, 1991, p. 503.
15. Cukrowski I., Popović L., Barnard W., Paul S.O., van Rooyen P.H., Liles D.C. // Bone. 2007. V. 41. № 4. P. 668–678.
<https://doi.org/10.1016/j.bone.2007.05.008>
16. Panáček A., Kvítek L., Prucek R., Kolář M., Večeřová R., Pizúrová N., Sharma V.K., Nevěčná T., Zbořil R. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 16248–16253.
<https://doi.org/10.1021/jp063826h>
17. Menezes A.M.A., Rocha F.A.C., Chaves H.V., Cibeles B.M., Carvalho C.B.M., Ribeiro R.A., Brito G.A.C. // J. Periodontol. 2005. V. 76. P. 1901–1909.
<https://doi.org/10.1902/jop.2005.76.11.1901>

A STUDY OF RESISTANCE TO CALCINOSIS OF BOVINE JUGULAR VEINS WITH COATINGS DEPOSITED FROM SOLUTIONS IN CARBONIC ACID

I. S. Chashchin^{a, #}, A. A. Petlenko^b, I. L. Zaitsev^c, and N. P. Bakuleva^d

^a *A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russian Federation*

^b *The Moscow Institute of Physics and Technology, 141701 Dolgoprudny, Moscow Region, Russian Federation*

^c *Lomonosov Moscow State University, Faculty of Fundamental Medicine, 119991, Moscow, Russian Federation*

^d *Bakulev National Medical Research Center for Cardiovascular Surgery, Ministry of Health, 119049, Moscow, Russian Federation*

[#] *E-mail: chashchin@polly.phys.msu.ru*

Presented by Academician of the RAS A.R. Khokhlov August 13, 2020

For the first time, a study of the resistance to calcinosis of bull jugular veins (BJVs) with chitosan and bisphosphonate coatings applied from solutions in the medium of the water/subcritical carbon dioxide (carbonic acid) system was conducted. Samples of veins after hybrid decellularization in supercritical CO₂, as well as with chitosan and bisphosphonate coatings applied from solutions in carbonic acid under pressure ($P = 30$ MPa) and at room temperature were studied. There was a decrease in calcification of treated veins, especially for veins with bisphosphonate coating – by $\Delta = 90 \pm 5\%$, $p < 0.05$ compared to the generally accepted “gold standard” (BJVs crosslinked with glutaraldehyde and decellularized with sodium dodecyl sulfate). It was established that for significant suppression of calcification of the surface, a presence of combined properties of the coating is necessary, namely: 1) the ability to mask free aldehyde groups and 2) the ability to suppress the growth of pathogenic microflora (antimicrobial activity).

Keywords: supercritical carbon dioxide, carbonic acid, bioprotheses, decellularization, calcinosis, chitosan, bisphosphonates