

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

ТОМ 95

ВЫПУСК 1–12

2022

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.</i> Разложение углекислого газа в СВЧ разрядах (аналитический обзор)	5
---	---

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Борило Л. П., Лютова Е. С., Козик В. В.</i> Синтез и свойства биоматериалов $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2/\text{CaO}$ со сферической формой частиц на основе катионита ТОКЕМ-200	26
<i>Волкова Т. С., Рудских В. В., Тананаев И. Г.</i> О возможности использования 1,3-дикетонатных производных редкоземельных элементов в качестве радиолуминофоров	32

Физико-химические исследования систем и процессов

<i>Михайлов Ю. М., Романова Л. Б., Рахимова М. А., Даровских А. В., Тарасов А. Е., Ковалев Д. Ю., Сиротина А. П.</i> Исследование структуры нитратов циклодекстринов методом рентгеновской дифракции	36
---	----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Базунова М. В., Мустахимов Р. А., Бакирова Э. Р.</i> О формировании устойчивых полиэлектролитных комплексов на основе N-сукцинила хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида	42
<i>Осипова В. А., Горбунова Т. И., Барабанов М. А., Мехаев А. В., Вичужанин Д. И., Смирнов С. В., Пестов А. В.</i> Новые катализаторы полимеризации эпоксидных смол на основе N,N-диметиламиноалкиламинов перфторалкановых кислот	49

Композиционные материалы

<i>Герасин В. А., Погодин И. М., Куренков В. В., Менделеев Д. И.</i> Последовательная модификация монтмориллонита четвертичными алкиламмониевыми солями различной структуры как метод получения наполнителей для синтеза <i>in situ</i> полимерных нанокомпозитов	56
<i>Петров Н. Н., Грицун Д. В., Дубровская Е. А., Шкабара Н. А., Чернявская Е. А., Ектова Е. О., Мусорина Т. Н., Буков Н. Н.</i> Противообрастающие свойства биоцидсодержащих систем, содержащих терморасширенный графит	67
<i>Мостовой А. С., Яковлев А. В., Целуйкин В. Н., Стрилец А. А.</i> Исследование свойств эпоксидных нанокомпозитов, модифицированных функционализированными многослойными углеродными нанотрубками	73
<i>Озерин А. С., Михайлюк А. Е., Радченко Ф. С., Новаков И. А.</i> Получение наноразмерных частиц кобальта в присутствии водорастворимых полимеров	82
<i>Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Шереметьев К. Ю., Казаков Е. Д., Марков М. Б., Савенков Е. Б.</i> Фазовые превращения и образование нановолокон при воздействии наносекундного пучка релятивистских электронов на синтактные пены с полимерным силоксановым связующим	87

<i>Егоров Ю. А., Шандрюк Г. А., Виноградов М. И., Левин И. С., Тавторкин А. Н., Куличихин В. Г.</i> Композитные волокна на основе гидратцеллюлозы и поли-N-винилпирролидона, полученные из растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде	100
---	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Денисова К. О., Ильин А. А., Верес К. А., Ильин А. П.</i> Свойства адсорбента на основе оксида цинка для поглощения сероводорода	114
--	-----

Катализ

<i>Садовников А. А., Наранов Е. Р., Максимов А. Л., Баранчиков А. Е., Иванов В. К.</i> Фотокаталитическая активность фторированного диоксида титана в реакции разложения озона	119
<i>Кондратьева В. Ю., Мартыненко Е. А., Пимерзин А. А., Вережкин С. П.</i> Влияние природы носителя на каталитические свойства платиносодержащих катализаторов в реакции гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана	128

РАЗЛОЖЕНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В СВЧ РАЗРЯДАХ (аналитический обзор)

© Ю. А. Лебедев, В. А. Шахатов

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

Поступила в Редакцию 8 декабря 2021 г.
После доработки 20 декабря 2021 г.
Принята к публикации 22 декабря 2021 г.

Приведен аналитический обзор результатов экспериментальных исследований разложения углекислого газа в СВЧ разрядах. Из сравнительного анализа литературных данных предпринята попытка определить параметры разряда и конструкцию устройства, при которых обеспечиваются максимальные значения степени разложения углекислого газа и энергетическая эффективность для конкретного устройства. Максимальные значения степени разложения углекислого газа 29% и энергетической эффективности 47–90% достигаются в разрядных устройствах на основе передающих линий и резонаторов, работающих в непрерывном режиме на частоте 2.45 ГГц в дозвуковом и сверхзвуковом потоках газа при энергозатратах около 7 эВ/молек и давлениях от 100 до 150 Тор. Потенциально интересными являются устройства, в которых для утилизации углекислого газа используются импульсно-периодические источники СВЧ излучения и катализаторы.

Ключевые слова: диссоциация; углекислый газ; сверхвысокочастотный газовый разряд
DOI: 10.31857/S0044461822010017, EDN: GHDDDW

Введение

Выбросы CO₂ в результате сжигания ископаемого топлива (угля, природного газа и нефти) в энергетике и транспорте негативно влияют на жизнедеятельность человека. Актуальной проблемой, решаемой многими исследователями, является проблема уменьшения эмиссии и утилизации CO₂. Один из путей решения проблемы состоит в использовании CO₂ в качестве исходного сырья для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов [1–6].

Низкая реакционная способность CO₂ затрудняет экономически рентабельное использование этого газа в качестве исходного сырья для промышленного производства синтетических топлив и химических продуктов. В настоящее время применение CO₂ в

качестве химического сырья ограничивается несколькими промышленными процессами [7, 8].

При сравнении опытных образцов устройств для утилизации CO₂ используется ряд критериев [9, 10]. В частности, это степень разложения CO₂ α(%) и энергетическая эффективность устройства для разложения CO₂ η(%).

Степень разложения CO₂ α(%) при наличии химических реакций в газовой фазе определяется механизмом разложения CO₂ и рассчитывается по формуле

$$\alpha(\%) = \left(1 - \frac{Q^{\text{CO}_2(\text{ВЫХ})}}{Q^{\text{CO}_2(\text{ВХ})}}\right) \cdot 100\%, \quad (1)$$

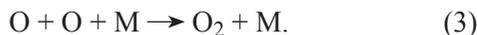
где $Q^{\text{CO}_2(\text{ВХ})}$ и $Q^{\text{CO}_2(\text{ВЫХ})}$ — массовые расходы CO₂ (г·с⁻¹) в сечениях на входе и выходе объема реактора устройства [9, 10].

Хорошо разработан метод расчета энергетической эффективности устройства при термическом разложении чистого CO_2 и в смесях, содержащих CO_2 . Для сохранения целевого продукта реакции разложения CO_2 оксида углерода CO , выходящего из реактора устройства, необходимо решить задачу исключения обратных реакций, ведущих к снижению концентрации CO . Задача решается с помощью закалки продуктов реакции разложения CO_2 . Закалка состоит в быстром снижении поступательной температуры газа на выходе из реактора до значений, при которых такие реакции невозможны или протекают медленно. Предполагается, что при разложении чистого CO_2 основной вклад в скорость изменения концентрации молекул CO_2 дает реакция

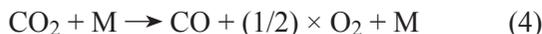


где M — молекула или атом в реагирующей газовой смеси.

Реакция (2) сопровождается разрывом связи OC—O молекулы CO_2 . Энергия разрыва $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ}$ связи OC—O (тепловой эффект/энтальпия реакции при стандартных условиях) принимает значение 5.51 эВ/молек при 298.15 К [11]. Предполагается, что при закалке продуктов реакции разложения CO_2 молекулярный кислород O_2 образуется в реакции рекомбинации с участием трех частиц:



Тепловой эффект $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ}$ реакции разложения O_2 составляет 5.16 эВ/молек при 298.15 К [11]. Согласно закону Гесса, энергия разрыва $\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ}$ связи OC—O результирующей реакции



составляет 2.9 эВ/молек при 298.15 К. Соотношение для определения величины $\eta(\%)$ имеет вид

$$\eta(\%) = \alpha(\%) \frac{\Delta H_{298, \text{эВ}}^{\circ} (\text{OC—O})}{E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}}. \quad (5)$$

На стадии исследования и разработки опытного образца устройства механизм разложения CO_2 , как правило, неизвестен. Полезной характеристикой при сравнении устройств является величина энергозатраты $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}$ (эВ/молек) на разложение одной молекулы CO_2 , поступающего в объем реактора [9, 10]:

$$E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = \frac{E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}}{\alpha(\%)} \cdot 100. \quad (6)$$

Механизмы разложения CO_2 хорошо исследованы для случая термического распада молекулы CO_2 . При разложении CO_2 в условиях равновесного распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекул и атомов в газовой фазе параметры $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ зависят от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ и поступательной температуры газа T_g . Рис. 1 иллюстрирует, что потенциально интересной для промышленного производства CO является риформинг метана CH_4 в сочетании с CO_2 . Значения $\alpha_{\text{и}}(\%)$ и $\eta_{\text{и}}(\%)$, рассчитанные для процессов термического разложения чистого CO_2 и риформинга CH_4 в сочетании с CO_2 , могут рассматриваться в качестве целевых показателей для опытных образцов устройств утилизации CO_2 .

Разложение CO_2 может быть произведено электрохимическим [9, 10, 12–18], фототермохимическим [9, 10, 19–23], фотохимическим [9, 10, 19, 21, 24, 25], биохимическим [9, 10, 26–29], каталитическим [9, 10, 15, 16, 30–36] и плазмохимическим [9, 10, 37–40] методами. Особое место занимает метод плазмохимического разложения CO_2 с помощью слабоионизованной низкотемпературной плазмы газовых разрядов и гибридные методы с одновременным использованием плазмы и каталитических/фотокаталитических материалов.

Распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы заряженных и нейтральных частиц (электронов, молекул, атомов, ионов) в плазме является неравновесным. В результате столкновений электронов с нейтральными и заряженными

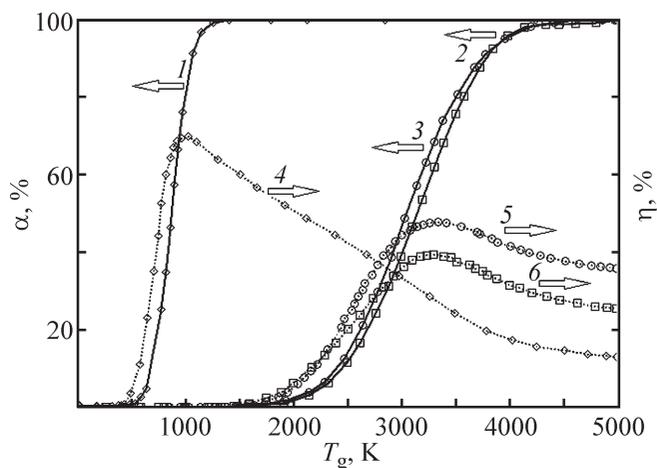


Рис. 1. Степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ (1–3) и энергетическая эффективность устройства $\eta(\%)$ для разложения CO_2 (4–6) в зависимости от поступательной температуры газа T_g (построено по результатам [9]).

1, 4 — риформинг CH_4 с CO_2 ; 3, 5 — термическое разложение чистого CO_2 ; 2, 6 — искусственный фотосинтез.

частицами в плазме накапливаются в больших количествах частицы, возбужденные в метастабильные состояния. Плазмохимические реакции в плазме с участием частиц в метастабильных состояниях, обуславливающие разложение CO_2 , характеризуются энергией активации много меньшей, чем соответствующая величина реакции термического разложения CO_2 . Это существенно снижает энергозатраты на разложение молекулы CO_2 .

Характерной особенностью плазмохимического метода является компактность разрабатываемых устройств и их малая материалоемкость. Разложение CO_2 в тлеющем разряде, в сверхвысокочастотном (СВЧ) разряде, в барьерном разряде и т. д. до конца не изучено и интенсивно исследуется. Повышенное внимание уделяется применению для разложения CO_2 СВЧ разряда. Разрядные устройства для инициации и поддержания СВЧ разряда, разработанные на основе техники сверхвысоких частот, находят многочисленные применения в плазмохимии [9, 10, 37–46].

Цель работы — определение на основе имеющихся литературных данных характеристик устройств на основе СВЧ разряда, при которых обеспечиваются минимальные энергозатраты на разложение CO_2 .

Разложение CO_2 в плазме СВЧ разряда в дозвуковом потоке чистого CO_2 и смесях, содержащих CO_2

В исследованиях разложения CO_2 в плазме СВЧ разряда широкое распространение получили разрядные устройства на основе передающих линий и резонаторов, а также устройства с использованием СВЧ волн в плазме [37–39, 47–58] (см. таблицу).

Разложение CO_2 в непрерывном СВЧ разряде

Исследованиям разложения чистого CO_2 в плазме СВЧ разряда в дозвуковом потоке газа посвящены работы [37, 38, 47–51]. Схема разрядного устройства, используемого в этих исследованиях, приведена на рис. 2.

Остановимся более подробно на обсуждении результатов одних из первых работ [37, 38], в которых выполнены систематические исследования параметров плазмы СВЧ разряда и приведены эксплуатационные характеристики разрядного устройства. В [37, 38] плазма СВЧ разряда иницируется и поддерживается в реакторе в протоке чистого CO_2 в интервале средних давлений $p = 50\text{--}250$ Тор при мощности СВЧ излучения $W \leq 1.5$ кВт на частоте $f = 2.45$ ГГц. Удельная энергия $E_{уд}^{эВ}$ изменяется в пределах от 0.14

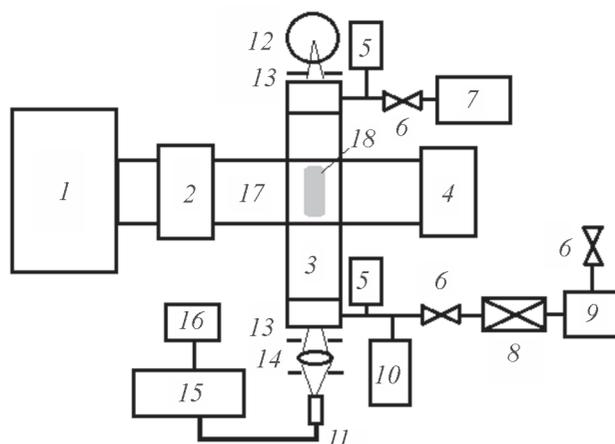


Рис. 2. Блок-схема разрядного устройства для разложения CO_2 на основе СВЧ волновода.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — система направленных ответвителей; 3 — плазмохимический реактор; 4 — калориметрическая нагрузка; 5 — измеритель давления; 6 — вакуумный кран; 7 — регулятор расхода газа; 8 — азотная ловушка; 9 — форвакуумный насос; 10 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 11 — оптическое волокно; 12 — эталонные источники света; 13 — диафрагма; 14 — кварцевая линза; 15 — монохроматор; 16 — персональный компьютер; 17 — прямоугольный волновод; 18 — СВЧ плазма.

до 1.4 эВ/молек. Значение приведенной напряженности электрического поля E/N составляет 15–90 Тд (N — суммарная концентрация молекул и атомов в плазме СВЧ разряда). Реактором служит кварцевая трубка радиусом $R = 1.75$ см, перпендикулярно пересекающая прямоугольный волновод через отверстие в его широкой стенке. Система подачи и откачки газа обеспечивает объемный расход G_{CO_2} чистого CO_2 150–2000 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Стабилизация СВЧ разряда на оси разрядной трубки и его теплоизоляция обеспечиваются тангенциальной подачей газа (тангенциальная составляющая скорости $v_t \approx 10^4$ $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$). Для диагностики плазмы СВЧ разряда применяются [37, 38, 59–63]: методы визуализации в видимом диапазоне длин волн, методы спектроскопии испускания плазмы в видимом и инфракрасном диапазонах длин волн; метод масс-спектропии; метод газовой хроматографии; манометрический и термпарный методы; методы СВЧ интерферометрии.

При визуализации плазмы установлено, что в интервале средних давлений $p = 50\text{--}100$ Тор СВЧ разряд находится в диффузном состоянии [37, 38, 45, 59]. Плазма занимает цилиндрический объем диаметром ~ 20 мм и протяженностью $L \approx 12$ см. При давлениях $p \geq 150$ Тор наблюдается переход от диффузного состояния СВЧ разряда к контрагированному. На оси

Конструкция и параметры разрядных устройств для разложения CO₂

Описание разрядного устройства	Диапазон изменения параметров газового разряда	Литературный источник
Передающая линия СВЧ, трубка ($R = 1.75$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 50\text{--}250$ Тор, $W \leq 1.5$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 150\text{--}2 \cdot 10^3$ см ³ ·с ⁻¹ , $v_T \sim 10^4$ см·с ⁻¹ , $E_{\text{V}}^{\text{Дж}} = 0.6\text{--}6$ Дж·см ⁻³ , $\alpha(\%) = 14\text{--}28\%$, $\eta(\%) = 70\text{--}80\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E/N = 15\text{--}90$ Тд, $n_e = 8 \cdot (10^{11}\text{--}10^{13})$ см ⁻³ , $T_g = 800\text{--}1100$ К, $T_3 = 3000\text{--}4000$ К, $T_1 = 2000$ К	[38]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 2.5$ см, кварц), режим непрерывной генерации на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон) длительностью $\tau_T = 30$ с, газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 0.1\text{--}1$ Тор, $W \leq 1.2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 1\text{--}5.6$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha = 7\text{--}13\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 4.6$ эВ/молек, $T_g \approx 2500$ К, $[O] = 3 \cdot 10^{14}\text{--}9.3 \cdot 10^{14}$ см ⁻³	[47]
Режим непрерывной генерации поверхностных СВЧ волн в плазме на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), трубка ($R = 0.5$ см, кварц), катализатор — 2.5Rh/TiO ₂ (в области послесвечения), газ — CO ₂ /Ar	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 1\text{--}2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 16.7\text{--}267$ см ³ ·с ⁻¹ , $G_{\text{Ar}} = 100, 133, 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 9\text{--}45\%$, $\eta(\%) = 2.5\text{--}21\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.5\text{--}27.5$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 14\text{--}48$ эВ/молек, $T_e \approx 0.95\text{--}1.3$ эВ.	[48]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.35$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 7.5\text{--}187.5$ Тор, $W \leq 1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} \leq 250$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 13\text{--}30\%$, $\eta(\%) = 6\text{--}47\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.2\text{--}2.1$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек, $T_g = 2000$ К (диффузное состояние СВЧ разряда), $T_g = 1500\text{--}3000$ К (диффузное состояние СВЧ разряда, уточненные значения, см. текст статьи), $T_e \approx T_g = (6\text{--}15) \cdot 10^3$ К (контрагированное состояние СВЧ разряда), $T_g = 3000\text{--}5000$ К (переходное и контрагированное состояния СВЧ разряда, уточненные значения, см. текст)	[49]
		[50]
		[49]
		[50]
СВЧ резонатор, реактор цилиндрической геометрии ($R = 7$ см и высотой 14 см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 150\text{--}750$ Тор, $W = 2\text{--}6$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 83.3\text{--}500$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 3\text{--}75\%$, $\eta(\%) = 2\text{--}25\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 2.4\text{--}71.5$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 12.3\text{--}23.3$ эВ/молек, $T_g \approx 500\text{--}1000$ К	[51]
Генерация поверхностных СВЧ волн в плазме на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), трубка ($R = 0.7$ см, кварц), непрерывный, однократный режим или импульсно-периодический режим на частоте f_T от 0.5 до 40 кГц, газ — CO ₂ , CO ₂ + xAr ($0 < x < 100\%$), CO ₂ + 5% N ₂	$M_g < 1, p = 1\text{--}10$ Тор, $W = 0.3\text{--}0.4$ кВт ($W_{\text{max}} = 0.8$ кВт), $G_T = 4.2\text{--}45$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 54\text{--}83\%$, $\eta(\%) = 4\text{--}16\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 2\text{--}29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 34.5$ эВ/молек, $T_g = 700\text{--}1000$ К, $T_3 = 2500\text{--}3000$ К	[52]
Передающая линия СВЧ, трубка ($R = 0.9$ см, кварц), непрерывный, однократный режим или импульсно-периодический режим (на частоте f_T до 3 МГц) СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (твердотельный источник), газ — CO ₂	$M_g < 1, p = 22.5\text{--}120$ Тор, $W = 0.08\text{--}0.15$ кВт ($W_{\text{max}} = 0.43$ кВт), $G_{\text{CO}_2} = 17\text{--}83$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 0.5\text{--}3.5\%$, $\eta(\%) \leq 16\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 828.6$ эВ/молек, $T_g \leq 3000$ К (уточненные значения, см. текст)	[53]

Продолжение таблицы

Описание разрядного устройства	Диапазон изменения параметров газового разряда	Литературный источник
Передающая линия СВЧ, трубка (нитрид бора), режим непрерывной генерации сфокусированного солнечного излучения и СВЧ излучения на частоте $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2/Ar (1/7) и CO_2/N_2 (1/8.75)	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 0.6\text{--}0.9$ кВт, $G_T = 16.7\text{--}117$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 4.5\text{--}11\%$, $\eta(\%) = 8.5\text{--}19\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.9\text{--}2.75$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2$ эВ/молек	[54]
Передающая линия СВЧ (реактор цилиндрической геометрии $R = 13$ см), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 24$ ГГц (гиротрон), свободно локализованный СВЧ разряд вблизи металлического конуса, газ — $\text{CO}_2, \text{CO}_2/\text{Ar}$ [1/(1.0–5.2)]	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 2\text{--}4$ кВт, $G_T = 283.3\text{--}408.3$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 7\text{--}31.3\%$, $\eta(\%) = 9.5\text{--}22\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.4\text{--}4.14$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2$ эВ/молек, $T_e \approx 0.3\text{--}0.7$ эВ, $n_e \approx 10^{13}$ см ⁻³ , $T_g \approx 2500\text{--}3000$ К	[55]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.25$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2/Ar	$M_g < 1, p = 760$ Тор, $W = 0.5\text{--}1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 33.3, 66.7, 100, 133, 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $G_T = 167$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 10\text{--}30\%$, $\eta(\%) = 12.5\text{--}27.5\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.2\text{--}7.5$ эВ/молек, $T_g \approx 800\text{--}1350$ К	[56]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.75$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 915$ МГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g \sim 2.5\text{--}3, p = 38\text{--}152$ Тор, $W = 10\text{--}100$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = (5\text{--}50) \cdot 10^3$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 14\text{--}28\%$, $\eta(\%) = 18\text{--}91\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.05\text{--}0.4$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 1.43$ эВ/молек, $n_e = (3\text{--}8) \cdot 10^{12}$, $T_g = 160$ К, $T_3 = 3500$ К	[38, 57]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.5$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 915$ МГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g > 1, p = 150$ Тор, $W = 3\text{--}30$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 183\text{--}1250$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 11\text{--}83\%$, $\eta(\%) = 24\text{--}51\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6\text{--}10.3$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 12.4$ эВ/молек, $T_g = 5700$ К	[58]
СВЧ резонатор, трубка ($R = 1.35$ см, кварц), режим непрерывной генерации СВЧ излучения на $f = 2.45$ ГГц (магнетрон), газ — CO_2	$M_g > 1, p = 37.5\text{--}525$ Тор, $W \leq 1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 233$ см ³ ·с ⁻¹ , $\alpha(\%) = 10\text{--}35\%$, $\eta(\%) = 28\text{--}48\%$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.6\text{--}10.3$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 6.3$ эВ/молек, $E/N = 70\text{--}80$ Тд, $T_g = 4000$ К	[58]

Пр и м е ч а н и е. R — внутренний радиус трубки реактора; f_T — частота следования импульсов СВЧ излучения; f — частота генерации СВЧ излучения; M_g — число Маха для потока газа в реакторе; p — статическое давление газа в реакторе; $G_{\text{CO}_2}, G_{\text{Ar}}$ — объемный расход CO_2 и Ar соответственно на входе в реактор; G_T — суммарный объемный расход смеси газов; W — средняя мощность СВЧ излучения, подводимая к реактору; v_t — тангенциальная составляющая скорости потока газа в реакторе; T_g — поступательная температура газа; T_1 и T_3 — колебательные температуры, соответствующие симметричной и асимметричной модам колебаний молекулы CO_2 ; $\alpha(\%)$ — степень разложения CO_2 ; $\eta(\%)$ — энергетическая эффективность разрядного устройства; W_{max} — максимальная мощность СВЧ излучения в импульсе; $[\text{O}]$ — концентрация атомов кислорода O ; E/N — приведенная напряженность электрического поля в газовом разряде; T_e и n_e — температура и концентрация электронов в СВЧ разряде; τ_T — время пребывания газа в разрядной области, или длительность СВЧ разряда; $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ — удельная энергия, приходящаяся на одну молекулу CO_2 , поступающую в реактор; $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}}$ — энергозатраты на разложение одной молекулы CO_2 , соответствующие максимальной степени разложения молекулы.

трубки образуется шнур плазмы с поперечным диаметром ~ 6 мм. Микроволновое зондирование плазмы СВЧ разряда [38, 60] применяется для определения концентрации электронов n_e . Значение n_e составляет $8 \cdot 10^{11}\text{--}8 \cdot 10^{13}$ см⁻³ [38]. Колебательные температуры

симметричной T_1 и асимметричной T_3 мод колебаний молекулы CO_2 определены по доплеровскому уширению линий атомов щелочных металлов, вводимых в плазму в виде малой добавки [38, 61, 62]. Температура T_3 изменяется от 3000 до 4000 К и боль-

ше, чем соответствующая температура $T_1 = 2000$ К при $E_{уд}^{эВ} \approx 1$ эВ/молек и $p = 120$ Тор [38]. Термопарный метод используется для измерения температуры газа T_g на выходе из реактора [38, 60]. Температура T_g в плазме СВЧ разряда при $E_{уд}^{эВ} \approx 1$ эВ/молек и $p = 120$ Тор определяется по доплеровскому уширению линий атомов кислорода О [38, 61, 62]. Значение T_g составляет 800–1100 К и оказывается меньше, чем значения T_1 и T_3 . Для определения степени разложения применяются методы масс-спектропии, газовой хроматографии и манометрический метод [38, 60, 63].

В работе [38] установлено, что степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ монотонно увеличивается от 14 до 28% с ростом удельной энергии $E_{уд}^{эВ}$ от 0.5 до 1.2 эВ/молек. Определение $\alpha(\%)$ манометрическим методом находится в удовлетворительном согласии с результатами, полученными в [38] методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии. Энергетическая эффективность разрядного устройства $\eta(\%)$ изменяется в зависимости от удельной энергии $E_{уд}^{эВ}$ и давления p немонотонно. Она характеризуется широким максимумом $\eta(\%) \approx 80\%$ при $p \approx 100$ Тор в интервале удельной энергии $E_{уд}^{эВ} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек. Термическое разложение чистого CO_2 начинается приблизительно с 1500 К (рис. 1) [9, 10]. Высокое значение $\alpha(\%)$ по сравнению с ее значением в условиях термического равновесия является результатом распада молекулы CO_2 в плазмохимических реакциях с участием электронов и колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ в основном электронном состоянии $\tilde{X}^1\Sigma_g^+$. Разница в температурах, соответствующих поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 , и низкая степень ионизации газа свидетельствуют о том, что максимальные значения $\alpha_m(\%) \approx 28\%$ и $\eta_m(\%) \approx 80\%$ ($p \approx 100$ Тор, $E_{уд}^{эВ} = 0.7\text{--}1.2$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $G_{\text{CO}_2} \approx 150$ см³·с⁻¹) связаны с механизмом разложения CO_2 , отличным от термического разложения CO_2 . При невысокой величине $E/N \leq 40$ Тд в плазме СВЧ разряда [37, 38] распад молекулы CO_2 происходит главным образом через колебательный континуум молекулы CO_2 . Заметное различие значений температур T_3 и T_g свидетельствует о том, что доля энергии, теряемая электронами в неупругих столкновениях с молекулами CO_2 , расходуется преимущественно на возбуждение колебательных степеней свободы молекулы CO_2 .

Таким образом, согласно результатам [37, 38], максимальные значения $\alpha_m(\%) = 28\%$ и $\eta_m(\%) = 80\%$ больше, чем целевые показатели $\alpha_c(\%)$ (при $T_g = 1500\text{--}2700$ К) и $\eta_c(\%)$ (при $T_g = 1500\text{--}5000$ К), соответствующие термическому разложению чистого

CO_2 (рис. 1). Для достижения максимальных значений $\alpha_m(\%)$ и $\eta_m(\%)$ необходимо использовать разрядное устройство со следующими регулируемые параметрами: $f = 2.45$ ГГц, $p \approx 100\text{--}120$ Тор, $R = 1.25$ см, $W \leq 1.5$ кВт и $G_{\text{CO}_2} \approx 150$ см³·с⁻¹. Разложение CO_2 возникает через колебательный континуум молекулы при следующих параметрах плазмы СВЧ разряда: $n_e = 8 \cdot 10^{11}\text{--}8 \cdot 10^{13}$ см⁻³, $E_{уд}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 2.5\text{--}4.3$ эВ/молек, $E/N \leq 40$ Тд, $T_g \approx 800\text{--}1100$ К.

В [47] исследована степень разложения CO_2 в СВЧ разряде в диапазоне низких давлений ($p \leq 10$ Тор) и измерена вероятность гетерогенной рекомбинации атомов кислорода О на поверхности никеля, используемого в качестве катализатора. СВЧ разряд ($W \leq 1.2$ кВт, $f = 2.45$ ГГц, $R = 2.5$ см) длительностью $\tau_T = 30$ с создается в проточном плазмохимическом реакторе ($G_{\text{CO}_2} = 1.1\text{--}5.6$ см³·с⁻¹, $p = 0.12\text{--}1.125$ Тор), пересекающем резонатор прямоугольного сечения параллельно вектору напряженности электрического поля (см. таблицу). Согласно оценкам [47], максимальная температура газа T_g в плазме СВЧ разряда составляет приблизительно 2500 К. Максимальное значение $\alpha_m(\%) \approx 13\%$ ($p \approx 0.15$ Тор, $E_{уд}^{эВ} \approx 0.6$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} = 4.6$ эВ/молек и $G_{\text{CO}_2} \approx 1.1$ см³·с⁻¹) совпадает со значением целевого показателя $\alpha_c(\%) = 13\%$ при $T_g = 2500$ К (рис. 1). То, что разложение CO_2 в СВЧ разряде при низких давлениях ($p \leq 10$ Тор) происходит при незначительном отклонении от равновесия поступательной и колебательных степеней свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$, является маловероятным. Возможная причина, объясняющая расхождение в значениях степени разложения CO_2 [37, 38, 47], связана с присутствием водяного пара H_2O в CO_2 .

Наличие H_2O в CO_2 подтверждается результатами исследования спектров испускания плазмы СВЧ разряда [47]. В спектрах испускания СВЧ разряда наблюдается атомная линия водорода серии Бальмера H_α [47, 64] (рис. 3). Происхождение H_α объясняется присутствием H_2O в вакуумной системе. Наличие молекул H_2O в исследуемой смеси, по-видимому, отчасти объясняет невысокую степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$, определенную в плазме этого СВЧ разряда при низких давлениях. Заметное уменьшение $\alpha(\%)$ в присутствии H_2O наблюдалось в тлеющем разряде [65]. Спектр испускания в условиях СВЧ разряда [47] также включает интенсивные полосы третьей положительной системы (283.31–382.51 нм, $b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$) и системы Ангстрема (412.36–662.03 нм, $B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$) молекулы СО [61, 66], а также интенсивные атомные линии О. В спектре также присутствует континуум высокой интенсивности. Он мог быть обусловлен

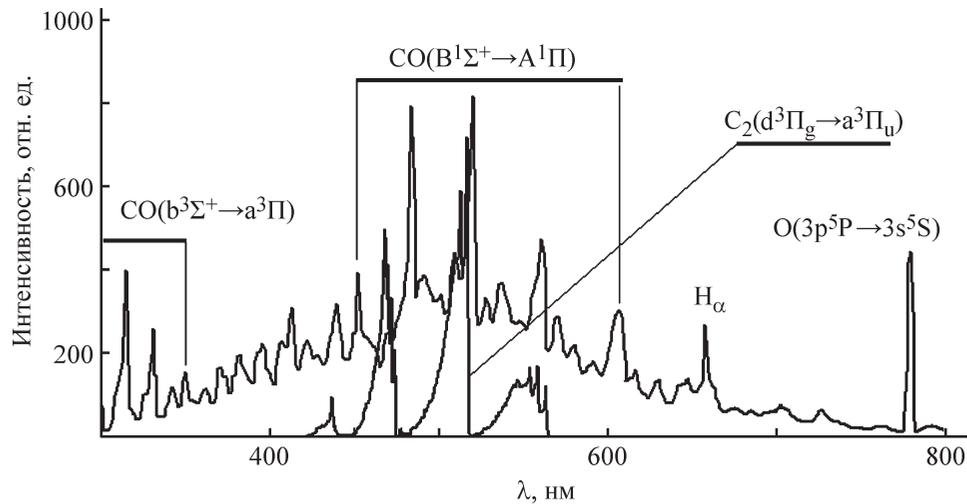


Рис. 3. Фрагменты спектров испускания плазмы СВЧ разряда в CO_2 по данным [47, 58]: распределение интенсивности в зависимости от длины волны.

испусканием молекулы CO_2 [67]. Кроме того, континуум мог содержать перекрывающиеся полосы системы Свана ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) молекулы углерода C_2 (436.52–667.73 нм) и системы Асунди ($a^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$) молекулы CO (574.91–859.2 нм) [61, 66]. В спектрах испускания плазмы не наблюдаются полосы молекулярных ионов и линии атомных ионов.

Таким образом, результаты спектроскопических исследований [47] свидетельствуют о том, что при низких давлениях разложение молекулы CO_2 происходит в неравновесных условиях. Для обеспечения максимальных значений степени разложения CO_2 и энергетической эффективности устройства особое внимание необходимо уделять также чистоте исходного CO_2 .

В [49, 50] предприняты усилия для улучшения эксплуатационных характеристик разрядного устройства, которое использовалось для утилизации CO_2 в ранних работах [37, 38].

В [49] для исследования разложения CO_2 применяются методы визуализации плазмы СВЧ разряда в видимом диапазоне длин волн [59]; Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн и релеевского рассеяния света [68].

В [49] визуализация СВЧ разряда используется для определения состояния СВЧ разряда (диффузный/контрагированный) и для оценки величины разрядного объема в зависимости от давления p и удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$. В диффузном режиме СВЧ разряда ($p \leq 36.75$ Тор) сечение разрядного объема увеличивается от 120 до 150 мм^2 с ростом удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ от 0.2 до 0.9 эВ/молек. При $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \geq 0.4$ эВ/молек и $p \geq 103$ Тор наблюдается скачкообразный переход от диффузного состояния СВЧ разряда к контраги-

рованному. Величина сечения шнура составляет 80 мм^2 и слабо зависит от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$. Наблюдения состояния СВЧ разряда, полученные в [49], согласуются с результатами [37, 38]. Степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ определяют методом Фурье-спектроскопии [49, 68]. В [49] установлено, что значения $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ зависят от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$, давления p и объемного расхода газа G_{CO_2} . Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 29\%$, полученное для переходного состояния СВЧ разряда ($p = 75\text{--}103$ Тор, $G_{\text{CO}_2} \approx 83 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.2$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек) [49], соответствует целевому показателю термического разложения чистого CO_2 $\alpha_{\text{ц}}(\%)$, рассчитанному при $T_{\text{г}} \approx 2700\text{--}2800$ К. Максимальные значения $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 43\text{--}47\%$ ($p = 75\text{--}150$ Тор, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.8\text{--}2.1$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 7.3$ эВ/молек и $G_{\text{CO}_2} \approx 83\text{--}250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$), полученные в переходном и контрагированном состояниях СВЧ разряда [49], соответствуют значениям целевого показателя $\eta_{\text{ц}}(\%)$, рассчитанного для термического разложения CO_2 в интервале температур $T_{\text{г}} = 2900\text{--}3200$ К. Объяснение обнаруженного различия в максимальных значениях $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, полученных в [37, 38, 49], по-видимому, связано с трудностями определения параметров пространственно неоднородной и сложной по химическому составу плазмы СВЧ разряда. Функция распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы CO_2 имеет важное значение при определении энергетической эффективности разрядного устройства и механизма разложения CO_2 . Максимальные значения $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$ соответствуют поступательным температурам газа $T_{\text{г}} \approx 2700\text{--}3200$ К [49]. По-видимому, разложение CO_2 происходит при незначительном отклонении

распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ от равновесного. В этом случае ключевой характеристикой плазмы СВЧ разряда для определения $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядного устройства является поступательная температура газа.

В [49] метод релеевского рассеяния света применяется для определения температуры газа из данных профиля концентрации газа по сечению реактора в интервале давлений $p = 7.5\text{--}187.5$ Тор. Согласно результатам [49], в диффузном состоянии СВЧ разряда при $p = 15$ Тор температура газа T_g незначительно зависит от удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.2\text{--}0.9$ эВ/молек и составляет 2000 К. В контрагированном состоянии СВЧ разряда ($p \geq 103$ Тор) температура газа резко возрастает при увеличении удельной энергии и достигает температуры электронов $T_e \approx 0.5\text{--}1.3$ эВ. Отметим, что для данных значений T_g следует ожидать величину степени разложения CO_2 (рис. 1), значительно превышающую значения, установленные в [49].

Для интерпретации зависимости степени разложения CO_2 от температуры газа в [50] построена двухтемпературная модель, учитывающая пространственно неоднородное распределение параметров плазмы СВЧ разряда по сечению реактора. С ее помощью уточнены значения поступательной температуры газа на оси реактора, которые лежат в интервале 3000–5000 К. Их значения сопоставимы по порядку величины со значениями колебательных температур, определенными в [37, 38]. Это свидетельствует о том, что разложение CO_2 происходит в основном в приосевой области реактора при малом отклонении от равновесного распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$. Плазмохимические реакции распада молекулы CO_2 через колебательный континуум молекулы CO_2 , диссоциативного возбуждения молекулы CO_2 и т. д., которые имеют место преимущественно на периферии разрядного объема, играют второстепенную роль в механизме разложения молекулы CO_2 .

Разложение CO_2

в импульсно-периодическом СВЧ разряде

При дозвуковом течении CO_2 с увеличением давления и удельной энергии/концентрации электронов возникают трудности, связанные с осуществлением условий неравновесности в плазме СВЧ разряда и увеличением объема разрядной области. Это приводит к уменьшению степени разложения CO_2 и снижению энергетической эффективности раз-

рядного устройства. Одним из путей преодоления этих трудностей является использование источников СВЧ излучения, работающих в импульсно-периодическом режиме [52, 53, 69–72]. Импульсно-периодический источник СВЧ излучения позволяет регулировать значение поступательной температуры в плазме СВЧ разряда. Уменьшение поступательной температуры газа в плазме снижает потери энергии, запасенной в колебательных степенях свободы молекулы CO_2 , в результате колебательно-поступательной V–T и колебательно-колебательной V–V релаксации. Энергетическая эффективность разрядного устройства увеличивается за счет повышения роли колебательно-возбужденных молекул CO_2 в реакции разложения CO_2 .

В [52] выполнены исследования разложения CO_2 в плазме импульсно-периодического СВЧ разряда при низких давлениях от 1 до 10 Тор. В экспериментах применяется разрядное устройство (сурфатрон, рис. 4), работа которого основывается на распространении поверхностной СВЧ электромагнитной волны вдоль границы раздела между стенкой реактора (кварцевой трубки) и столбом плазмы [46]. Источник СВЧ излучения на частоте $f = 2.45$ ГГц генерирует импульсы СВЧ излучения с частотой f_T в диапазоне 0.5–40 кГц и длительностью τ_T от 10 мкс до 1 мс [73]. Средняя мощность СВЧ излучения W изменяется от 300 до 400 Вт. Максимум мощности СВЧ излучения в отдельном импульсе W_{max} составляет 800 Вт. Удельная энергия $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ изменяется в ин-

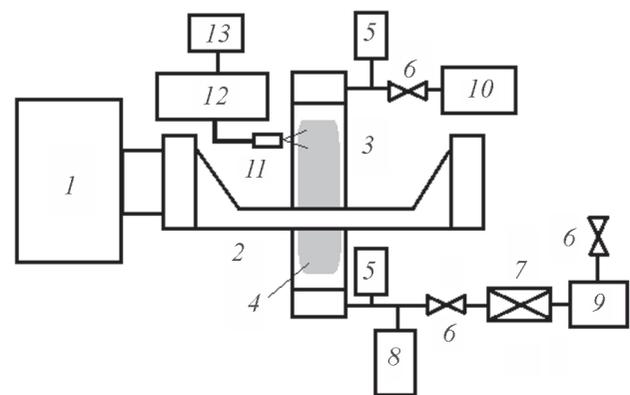


Рис. 4. Блок-схема СВЧ разрядного устройства для разложения CO_2 с использованием поверхностных волн.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — сурфатрон; 3 — плазмохимический реактор; 4 — СВЧ плазма; 5 — измеритель давления; 6 — вакуумный кран; 7 — азотная ловушка; 8 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 9 — форвакуумный насос; 10 — регулятор расхода газа; 11 — оптическое волокно; 12 — монохроматор; 13 — персональный компьютер.

тервале 2–29 эВ/молек. Плазмохимический реактор представляет собой охлаждаемую силиконовым маслом (до температуры 10°C) кварцевую трубку с внутренним радиусом $R = 0.7$ см и длиной $L = 30$ см. Эксперименты выполнены в чистом CO_2 и в смеси CO_2 с малыми добавками молекулярного азота ($\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$) для диагностики параметров плазмы. Объемные расходы G_T и G_{CO_2} , соответствующие газовой смеси ($\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$) и чистому CO_2 , изменяются от 4.2 до 45 $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В исследованиях разложения CO_2 применяются методы: двухфотонной индуцированной лазерной флуоресценции, спектроскопии испускания и оптической актинометрии [52, 61, 62, 63]. Спектроскопия испускания употребляется для исследования спектрального состава излучения, определения поступательной температуры газа и колебательной температуры T_3 в разрядной области. Спектральный состав испускания плазмы [52], за исключением спектра иона молекулы CO_2 , совпадает с результатами [47]. Для определения поступательной температуры газа T_g используется полоса системы Ангстрема (480 нм , $\text{V}^1\Sigma^+, v' = 0 \rightarrow \text{A}^1\Pi, v'' = 1$) молекулы CO [52, 61, 66]. Поступательная температура T_g , определенная на оси реактора, уменьшается от 1000 до 700 К с увеличением частоты следования импульсов СВЧ излучения f_T от 0.5 до 40 кГц. При непрерывной работе источника СВЧ излучения значение T_g составляет около 750 К. Значения поступательной температуры, полученные в [52] на оси реактора, сопоставимы с теми (~800–1100 К), что приведены в [37, 38]. Их значения много меньше, чем соответствующие значения из [47, 49, 50].

Определение колебательной температуры T_3 CO_2 выполнено по спектру испускания молекулы азота N_2 [52, 61]. Предполагается, что значение T_3 приблизительно совпадает со значением колебательной температуры молекулы N_2 в основном электронном состоянии $\text{X}^1\Sigma_g^+$. В [52] установлено, что температура T_3 на оси реактора уменьшается от 3500 до 2000 К с увеличением частоты следования импульсов СВЧ излучения f_T от 0.5 до 40 кГц. При непрерывной работе источника СВЧ излучения значение T_3 составляет около 2500 К. Значения T_3 , полученные в [52], меньше, чем значения (~3000–4000 К), представленные в [37, 38]. Разложение CO_2 в СВЧ разряде происходит при отсутствии равновесия между поступательными и колебательными степенями свободы молекулы CO_2 в диапазоне низких давлений ($\leq 10 \text{ Тор}$) [52].

В [52] степень разложения CO_2 в СВЧ разряде измерена методом оптической актинометрии [61, 62, 74–76]. Результаты измерения $\alpha(\%)$ в разрядном объе-

ме согласуются с результатами ее измерения методом двухфотонной индуцированной лазерной флуоресценции в послесвечении СВЧ разряда. В [52] установлено, что при низких значениях f_T в разложении CO_2 важную роль играет реакция диссоциативной рекомбинации молекулярного иона CO_2^+ . Максимальное значение составляет $\alpha_M(\%) \approx 84\%$ при периоде модуляции СВЧ излучения $T = 1.5 \text{ мс}$ ($\tau_T = 1.0 \text{ мс}$, $p = 2 \text{ Тор}$, $G_T = 4.2 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29 \text{ эВ/молек}$, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 34.5 \text{ эВ/молек}$, смесь $\text{CO}_2 + 5\% \text{N}_2$). Максимальная энергетическая эффективность разрядного устройства $\eta_M(\%)$ ($f_T \approx 0.5 \text{ кГц}$, $p = 7 \text{ Тор}$, $G_T = 45 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.1 \text{ эВ/молек}$, $W = 400 \text{ Вт}$) достигает 16% [52]. Степень разложения CO_2 , соответствующая максимальному значению энергетической эффективности разрядного устройства $\eta_M(\%)$ [52], составляет всего лишь $\alpha_M(\%) \approx 12\%$. Из сопоставления эксплуатационных характеристик разрядных устройств, работающих в непрерывном и импульсно-периодическом режимах (при $p = 7 \text{ Тор}$, $G_{\text{CO}_2} = 45 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 2.1 \text{ эВ/молек}$ и $W = 400 \text{ Вт}$), следует, что $\alpha(\%) = 4\%$ и $\eta(\%) = 6\%$ разрядного устройства, работающего в непрерывном режиме, оказываются всегда ниже, чем соответствующие характеристики $\alpha(\%) = 8\text{--}11\%$ и $\eta(\%) = 11\text{--}16\%$ импульсно-периодического режима работы разрядного устройства в диапазоне $f_T = 0.5\text{--}1 \text{ кГц}$.

Из результатов работ [37, 38, 47, 49, 50, 52] следует, что одной из важных характеристик плазмы СВЧ разряда, которую необходимо принимать во внимание при оптимизации параметров $\alpha(\%)$ и $\eta(\%)$ разрядного устройства, является распределение энергии по поступательным и внутренним степеням свободы частиц (молекул, атомов и их ионов) плазмообразующего газа. С учетом того что при исследовании разложения CO_2 в [37, 38, 47, 49, 50, 52] наблюдается заметное расхождение в измеренных значениях поступательной температуры, в [53] особое внимание уделяется ее определению.

В [53] эксперименты выполнены на установке, подробно описанной в [77, 78]. Она имеет конструкцию, сходную с той, что приведена в [37, 38, 47, 49, 50] (см. таблицу). Различие состоит в источниках СВЧ излучения. В экспериментах используется импульсно-периодический твердотельный источник СВЧ излучения, работающий на частоте 2.45 ГГц либо в непрерывном режиме, либо в режиме однократных импульсов, либо в импульсно-периодическом режиме в интервале давлений 22.5–120 Тор. При исследовании разложения молекулы CO_2 в плазме СВЧ разряда в [53] применяются методы визуализации плазмы [59], комбинационного рассеяния света

[61, 68] и Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн [68].

В [53] метод визуализации плазмы используется для определения размеров разрядного объема V_p . Обнаружено, что значение объема V_p (~20–80 мм³) устанавливается за время ≤10 мкс. Размеры объема V_p зависят от значений p и W_{\max} : радиус и протяженность объема уменьшаются с увеличением давления p ; с увеличением W_{\max} радиус объема уменьшается, а протяженность объема увеличивается. Метод Фурье-спектроскопии в инфракрасном диапазоне длин волн в [53] применяется для определения значений $\eta_m(\%)$ и $\alpha_m(\%)$. Максимальное значение степени разложения CO₂ составляет $\alpha_m(\%) \approx 3.5\%$ ($p \approx 120$ Тор, $f_T = 5.0$ кГц, $G_{\text{CO}_2} \approx 32$ см³·с⁻¹, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 29$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 828.6$ эВ/молек, $V_p \approx 20$ мм³ и $W = 80$ Вт). В [53] установлено, что значение энергетической эффективности устройства растет с повышением давления до максимального значения $\eta_m(\%) \approx 16\%$. Максимальные эксплуатационные параметры $\alpha_m(\%) \approx 3.5\%$ и $\eta_m(\%) \approx 16\%$ устройства соответствуют целевым показателям $\alpha_{\text{ц}}(\%)$ и $\eta_{\text{ц}}(\%)$ для термического разложения молекулы CO₂ при поступательной температуре газа $T_g \approx 2000$ –2300 К. Установившееся значение температуры газа $T_g = 1500$ –3000 К на оси реактора, определенное методом комбинационного рассеяния света в СВЧ разряде [53], сопоставимо по порядку величины с поступательной температурой $T_g \approx 2000$ –2300 К.

Таким образом, результаты уточнения температуры газа методом комбинационного рассеяния света в импульсно-периодическом СВЧ разряде [53] свидетельствуют о том, что температура в СВЧ разряде на оси реактора при средних давлениях не превышает 3000 К. Увеличение давления от 10 до 20 Тор в реакторе сопровождается переходом от неравновесного распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO₂($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$) к распределению, незначительно отклоняющемуся от равновесного. Усовершенствованная в [53] двухтемпературная кинетическая модель разложения CO₂ объясняет результаты измерений $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ в СВЧ разряде при давлениях выше 20 Тор посредством учета пространственно неоднородного распределения параметров плазмы. В рамках модели подтверждены выводы работ [49, 50] о том, что незначительное отклонение от равновесного распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO₂($\tilde{X}^1\Sigma_g^+$) играет второстепенную роль в механизме разложения молекулы CO₂. Из разрядных устройств перспективными являются устройства, в которых для утилизации CO₂ применяются импульсно-периодические СВЧ разряды.

Разложение CO₂ в СВЧ разряде в смесях CO₂ с аргонем Ar, гелием He и молекулярным азотом N₂

Исследования влияния разбавления CO₂ аргонем Ar, гелием He и молекулярным азотом N₂ на степень его разложения и энергетическую эффективность разрядного устройства на основе СВЧ разряда выполнены: в [48, 51, 54, 55, 79] для Ar, в [79] для He, в [54, 80] для N₂.

В [48] показано, что добавление Ar к CO₂ не влияет на образование CO в СВЧ разряде при атмосферном давлении $p = 760$ Тор, мощности СВЧ излучения $W = 1$ –2 кВт и парциальных объемных расходах CO₂ и Ar, изменяющихся в интервалах $G_{\text{CO}_2} = 16.7$ –267 см³·с⁻¹ и $G_{\text{Ar}} = 100$ –167 см³·с⁻¹ соответственно (см. таблицу). Добавление Ar к CO₂ заметно влияет только на явление пробоя газа в СВЧ электромагнитных полях [45].

В [79] исследовано разложение CO₂ в СВЧ разряде в смесях CO₂ с He и Ar методом эмиссионной спектроскопии в ультрафиолетовом и видимом диапазонах длин волн. Установлено, что в смесях CO₂/Ar максимальная степень разложения CO₂ $\alpha_m(\%)$ составляет 90% при давлении $p = 0.5$ Тор, мощности СВЧ излучения 100–200 Вт и парциальных объемных расходах CO₂ и Ar 0.42 и 16.7 см³·с⁻¹ соответственно. Степень разложения CO₂ при добавлении Ar больше, чем соответствующая степень разложения при разбавлении его гелием He. Энергетическая эффективность разрядного устройства уменьшается с увеличением содержания Ar или He.

В [51] приведены результаты исследований зависимости от содержания аргона Ar в смеси CO₂/xAr ($0 \leq x < 100\%$) интенсивности лазерной индуцированной флуоресценции, соответствующей обратному вынужденному переходу $^3P \rightarrow ^5P$ атома O. Интенсивность измерена в послесвечении импульсного периодического СВЧ разряда в интервале давлений $p = 1$ –10 Тор, при частоте следования импульсов СВЧ излучения $f_T = 0.7$ кГц, суммарном объемном расходе смеси $G_T = 11.7$ см³·с⁻¹ и средней мощности СВЧ излучения $W = 0.4$ кВт (см. таблицу). В [51] показано, что атом кислорода O(3P) в основном электронном состоянии 3P образуется в послесвечении в результате разложения O₂ и CO₂. Показано, что реакции с участием атомов аргона Ar в метастабильных состояниях 3P_0 и 3P_2 играют ключевую роль в механизме разложения CO₂ и O₂ из-за их большого времени жизни (~1 мс). С увеличением содержания Ar в смеси интенсивность лазерной индуцированной флуоресценции, пропорциональной концентрации атомов O(3P),

увеличивается и достигает максимума при 90%-ном содержании аргона в смеси.

В [55] приведены результаты исследований разложения CO_2 под действием сфокусированного непрерывного СВЧ излучения гиротрона на частоте 24 ГГц и мощности до 5 кВт. Эксперименты выполнены в чистом CO_2 и в смесях CO_2/Ar при атмосферном давлении (см. таблицу). Максимальное значение степени разложения CO_2 31.3% наблюдается в смеси $\text{CO}_2/\text{Ar} = 1/5$ при общем расходе газа $G_r = 500 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, а соответствующее значение энергетической эффективности разрядного устройства составляет $\sim 9.5\%$ при удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 4.7 \text{ эВ/молек}$ и энергозатратах $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 15.2 \text{ эВ/молек}$. В результате спектральных исследований в [55] установлено, что плазма СВЧ разряда является неравновесной. Температура электронов T_e лежит в интервале 4000–8000 К и больше, чем температура газа $T_g = 2000\text{--}3500 \text{ К}$.

Статья [54] посвящена разработке разрядного устройства для разложения CO_2 при атмосферном давлении, работа которого основывается на совместном воздействии СВЧ и солнечного излучений (см. таблицу). Разложение CO_2 исследовано в зависимости от общего объемного расхода газа G_r ($16.7\text{--}117 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) и мощности СВЧ ($600\text{--}900 \text{ Вт}$) и солнечного ($350\text{--}525 \text{ Вт}$) излучений в смесях CO_2/Ar ($1/7$) или CO_2/N_2 ($1/8.75$). Найденные степень разложения $\alpha(\%)$ и энергетическая эффективность $\eta(\%)$ устройства составляют $4.5\text{--}11\%$ и $8.5\text{--}19\%$ соответственно в интервале удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.9\text{--}2.75 \text{ эВ/молек}$ ($E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 25 \text{ эВ/молек}$). Установлено, что разбавление CO_2 молекулярным азотом N_2 приводит к более высокой энергетической эффективности устройства, чем при разбавлении CO_2 аргоном при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.8 \text{ эВ/молек}$: при разложении CO_2 в смеси CO_2/N_2 наибольшая энергетическая эффективность устройства составляет 15.5% ; в случае использования смеси CO_2/Ar максимальная энергетическая эффективность устройства достигает 9.5% .

В [80] показано, что добавление N_2 к CO_2 увеличивает его степень разложения за счет реакций с участием колебательно-возбужденных молекул N_2 в основном электронном состоянии. Энергии первых колебательных уровней молекулы N_2 и асимметричной моды CO_2 близки. Это обуславливает резонансный обмен колебательной энергией в результате столкновений колебательно-возбужденных молекул N_2 и CO_2 [81]. Энергия, запасенная в колебательной степени свободы молекулы N_2 , является дополнительным резервуаром энергии, которая в СВЧ разряде расходуется на разложение CO_2 через колебательный континуум молекулы CO_2 .

Таким образом, из разрядных устройств перспективными являются устройства, в которых для утилизации CO_2 применяются СВЧ разряды в смесях CO_2 и N_2 . Не менее интересным является применение свободно локализованного в пространстве СВЧ излучения гиротрона на частоте 24 ГГц для разложения CO_2 [41, 55].

Теоретические модели разложения CO_2 в СВЧ разряде

Работы [49, 50, 53, 70, 71, 82–96] посвящены созданию столкновительно-излучательных моделей разложения CO_2 в условиях СВЧ разряда (см. таблицу). При неравновесном распределении энергии по поступательным и внутренним степеням свободы молекулы CO_2 разложение CO_2 необходимо описывать с учетом многообразных плазмохимических реакций в СВЧ разряде, а также принимать во внимание многочисленные колебательные и электронные уровни энергии молекулы CO_2 [71]. Построение моделей СВЧ разряда в CO_2 и смесях, содержащих CO_2 , является важным с точки зрения определения механизма разложения CO_2 [85, 88] и энергетической эффективности разрядного устройства [70], применяемого для утилизации CO_2 . Не менее важными являются усилия, направленные на упрощение кинетической схемы, описывающей кинетику процессов колебательного возбуждения и реакций разложения молекулы CO_2 [87]. Усовершенствование моделей кинетики процессов и реакций в слабоионизованной плазме в CO_2 [49, 50, 53, 70, 71, 82–96] связано с возможностью исследования зависимости механизма разложения CO_2 в плазме СВЧ разряда от характера распределения энергии по внутренним степеням свободы молекул, атомов и их ионов. Созданию нестационарной столкновительно-излучательной модели многокомпонентной слабоионизованной плазмы в нульмерном приближении и ее применению в исследовании механизмов разложения молекулы CO_2 в СВЧ разряде посвящены работы [70, 96].

В [70] создана нульмерная модель для исследований разложения CO_2 в импульсно-периодическом СВЧ разряде ($R = 1 \text{ см}$, $p = 20 \text{ Тор}$, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_T = 9.13 \text{ мс}$ и $W_{\text{ВТ}}^{\text{эВ}} = 10\text{--}100 \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-3}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.9\text{--}9 \text{ эВ/молек}$). Разрядное устройство описано в [48]. Модель принимает в расчет колебательную кинетику и плазмохимические реакции с участием колебательно-возбужденных молекул CO_2 на уровнях вплоть до предела диссоциации (до 5.5 эВ). Функция распределения электронов по энергиям определяется в зависимости от E/N с уче-

том процессов и плазмохимических реакций из [97]. Расчеты показывают, что средняя энергия электронов (ϵ) и колебательная температура T_3 , соответствующая асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 , лежат в интервалах 2.2–2.8 эВ и 1900–2400 К соответственно. Колебательная температура заметно больше, чем поступательная температура газа T_g , которая в расчетах полагается равной 300 К. Установлено, что разложение CO_2 является результатом возбуждения колебательных состояний (00^0v_3), соответствующих асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 . Рассчитанная степень разложения CO_2 $\alpha(\%)$ в СВЧ разряде изменяется от 22 до 70% при увеличении удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ от 3.5 до 9 эВ/молек. Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 56\text{--}69\%$ ($p = 20$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{\text{T}} = 9.13$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек), полученное в [70], больше, чем соответствующие значения, приведенные в [37, 38, 47, 49, 50, 51, 53]. Значения $\alpha(\%)$ соответствуют энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$ в интервале 18–23%. Рассчитанное максимальное значение $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 23\%$ ($p = 20$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 83.33 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau_{\text{T}} = 9.13$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек) находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным результатом ($\sim 20\%$), полученным в СВЧ разряде при атмосферном давлении [48]. Оно меньше, чем максимальные значения, приведенные в [37, 38, 47, 49, 50], и превосходит соответствующее значение, доложенное в [51, 53]. Значения $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, рассчитанные в [70], соответствуют целевым показателям термического разложения CO_2 при поступательных температурах ~ 3300 и $1700\text{--}1800$ К соответственно. Данные поступательные температуры больше, чем принятая в расчетах поступательная температура (~ 300 К). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в СВЧ разряде при средних давлениях ($p \approx 10\text{--}20$ Тор) и комнатной температуре газа в скорость разложения молекулы CO_2 наряду с реакцией распада молекулы при электронном ударе соизмеримый и даже больший вклад могут давать реакции с участием колебательно-возбужденных молекул $\text{CO}_2(00^0v_3)$ в основном электронном состоянии.

Таким образом, механизмы разложения CO_2 в СВЧ разряде при низких (≤ 10 Тор) давлениях [47, 51] и в диапазоне средних давлений ($\sim 10\text{--}20$ Тор) [48, 70, 71] существенно различаются. При низких давлениях и поступательных температурах механизм разложения CO_2 определяется процессом ионизации молекулы CO_2 электронным ударом и реакцией диссоциативной рекомбинации иона молекулы CO_2^+ и электрона. Этот механизм разложения углекислого газа является энергозатратным и обуславливает низкие макси-

мальные значения энергетической эффективности непрерывного [47] и импульсного [51] разрядных устройств.

При промышленном внедрении разрядные устройства, работающие при низких давлениях, не удовлетворяют одному из требований, касающихся высокой производительности утилизации CO_2 . Для утилизации CO_2 предпочтительно применять разрядные устройства, обеспечивающие в импульсном режиме высокие значения концентрации электронов, работающие при относительно высоких средних или атмосферном давлении и низких температурах газа. В этом случае механизм разложения CO_2 определяется распадом молекул CO_2 преимущественно через колебательный континуум молекулы CO_2 .

В [89–91] особое внимание уделяется исследованию зависимости параметров СВЧ плазмы от сечений диссоциации молекулы электронным ударом, доступных в литературе.

Работа [95] является продолжением [87], в которой усилия направлены на создание одномерной и двухмерной моделей разложения CO_2 в СВЧ разряде.

В [96] представлена нульмерная кинетическая модель разложения CO_2 в СВЧ разряде при средних давлениях ($p = 20$ Тор, $\tau_{\text{T}} \leq 50$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 2.5\text{--}9$ эВ/молек, $T_g = 300\text{--}2000$ К). В модели излучательные процессы описываются в приближениях оптически плотной или тонкой плазмы. Решение уравнений для функции распределения электронов по энергиям и концентраций частиц на возбужденных уровнях, для разложения молекул и рекомбинации атомов, а также уравнений для ионизации частиц (молекул, атомов) и рекомбинации ионов и электронов ищется в самосогласованной постановке в зависимости от времени пребывания газа в разрядном объеме.

Значение $\alpha(\%)$, рассчитанное по модели [96], изменяется в интервале 5–50% ($p = 20$ Тор, $\tau_{\text{T}} = 9.12$ мс, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 9$ эВ/молек, $T_g = 300$ К). Максимальное значение $\alpha_{\text{м}}(\%) = 50\%$, полученное в [96], меньше, чем соответствующие значения [70]. Значения $\eta(\%)$, рассчитанные по модели [96], изменяются в интервале 2.5–16%. Максимальное значение $\eta_{\text{м}}(\%) = 16\%$, рассчитанное в [96], меньше, чем соответствующие значения из [70]. Расхождение в значениях $\alpha_{\text{м}}(\%)$ и $\eta_{\text{м}}(\%)$, рассчитанных в рамках моделей [70] и [96] при $T_g = 300$ К, увеличивается с ростом удельной энергии. Это свидетельствует о необходимости дальнейшего усовершенствования моделей [49, 50, 53, 70, 71, 82–96].

Таким образом, результаты, полученные в [70, 96], свидетельствуют о том, что механизм разло-

жения молекулы CO_2 в СВЧ разряде при средних давлениях $p \approx 20$ Тор отличается от термического и определяется характером распределения энергии по внутренним степеням свободы частиц. Построение нестационарной модели, надежно предсказывающей распределения энергии по поступательным и внутренним степеням свободы частиц и эксплуатационные характеристики разрядного устройства, далеко от завершения.

Разложение CO_2 в СВЧ разряде с использованием катализаторов

Исследования разложения CO_2 в СВЧ разряде с применением каталитических материалов крайне редкие [48, 94], и их результаты являются противоречивыми.

Работа [48] посвящена изучению разложения CO_2 в СВЧ разряде ($p = 760$ Тор, $W = 1\text{--}2$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 16.7\text{--}267 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $G_{\text{Ar}} = 100, 133, 167 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) при наличии TiO_2 с каталитическим покрытием из родия Rh (катализатор Rh/TiO_2) и без него в разрядном объеме и послесвечении (см. таблицу). Установлено, что в обоих случаях энергоэффективность разрядного устройства незначительно уменьшается в результате реакции окисления CO с образованием CO_2 .

В [94] обнаружено, что использование TiO_2 , предварительно обработанного плазмой, с каталитическим покрытием из оксида никеля NiO в послесвечении СВЧ разряда увеличивает степень разложения CO_2 $\alpha_{\text{M}}(\%) = 42\%$ и энергетическую эффективность устройства $\eta_{\text{M}}(\%) = 17\%$. Это в 2 раза больше, чем в процессе разложения CO_2 в СВЧ разряде без присутствия катализатора NiO/ TiO_2 в реакторе. Предполагается, что увеличение энергетической эффективности разрядного устройства обусловлено образованием кислородных вакансий на поверхности каталитического материала, которые приводят к активации и разложению молекулы CO_2 в поверхностных реакциях с образованием оксида углерода CO.

В [9] утверждается, что предложенный в [94] механизм разложения CO_2 является менее эффективным, чем соответствующий механизм через колебательный континуум молекулы CO_2 . В [9] отмечается, что применение катализатора для разложения CO_2 в плазме газового разряда целесообразно, если это приводит к снижению значения E/N или к стимулированию разложения колебательно-возбужденных молекул CO_2 на поверхности каталитического материала.

Разложение CO_2 в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке газа

Альтернативный подход, позволяющий улучшить эксплуатационные характеристики разрядного устройства посредством обеспечения условий неравновесности в слабоионизованном газе, снижения поступательной температуры в области плазмы, увеличения размеров разрядного объема, перехода к большим значениям мощности СВЧ излучения и давлениям, основан на создании сверхзвукового течения газа в плазмохимическом реакторе [38, 57, 58] (см. таблицу).

В [38, 57] описаны результаты, полученные в разрядном устройстве, представленном на рис. 5. В этих работах используется СВЧ магнетрон на частоте 915 МГц мощностью $W = 10\text{--}100$ кВт (см. таблицу). Реактор представляет собой кварцевую трубку ($R = 1.75$ см и длиной 30 см), пересекающуюся прямоугольный волновод под прямым углом. Сверхзвуковой поток газа при числах Маха $M_g \approx 2.5\text{--}3$ формируется в цилиндрическом сверхзвуковом сопле Лавала, установленном на входе плазмохимического реактора. Диаметр критического сечения сопла составляет 8 мм. Степень расширения газового

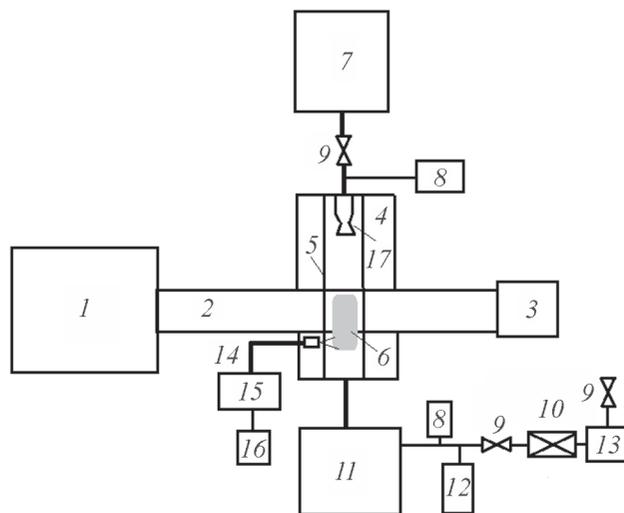


Рис. 5. Блок-схема разрядного устройства для разложения CO_2 на основе СВЧ разряда в сверхзвуковом потоке газа.

1 — источник СВЧ излучения; 2 — передающая линия; 3 — согласованная нагрузка; 4 — СВЧ плазмотрон; 5 — реактор; 6 — СВЧ плазма; 7 — ресивер; 8 — измеритель давления; 9 — вентиль; 10 — азотная ловушка; 11 — теплообменник; 12 — масс-спектрометр, пробоотборник, хроматограф; 13 — форвакуумный насос; 14 — оптическое волокно; 15 — монохроматор; 16 — персональный компьютер; 17 — сопло.

потока достигает ~ 20 . Давление газа на входе в сопло изменяется в интервале 1.8–7 атм. Статическое давление в реакторе составляет 130–260 Тор при объемном расходе газа $G_{\text{CO}_2} (5\text{--}50) \cdot 10^3 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Для диагностики параметров СВЧ разряда применяются [38, 57]: микроволновая интерферометрия, эмиссионная спектроскопия и газовая хроматография. Микроволновая интерферометрия используется для определения концентрации электронов, которая составляет $(3\text{--}8) \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Эмиссионная спектроскопия применяется для определения колебательной температуры T_3 по доплеровскому уширению линий щелочных металлов ($T_3 \approx 3500 \text{ К}$). Значение поступательной температуры $T_g \approx 160 \text{ К}$ в плазме СВЧ разряда получено в результате расчетов.

Данные газовой хроматографии и о поглощенной СВЧ мощности используются для определения степени разложения CO_2 $\alpha(\%)$ и энергетической эффективности разрядного устройства $\eta(\%)$. В [38, 57] установлено, что при числах Маха $M_g \approx 2.5\text{--}3$ с увеличением удельной энергии $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}}$ (0.05–0.4 эВ/молек) значения $\alpha(\%)$ изменяются в интервале 14–28%, а величина $\eta(\%)$ монотонно возрастает от 18 до рекордной величины 91%. Максимальное значение степени разложения CO_2 $\alpha_m(\%) \approx 28\%$ ($M_g = 3, p \approx 150 \text{ Тор}, T_g \approx 160 \text{ К}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.4 \text{ эВ/молек}, E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} \approx 1.43 \text{ эВ/молек}$), полученное в [38, 57], соответствует целевому показателю для термического разложения CO_2 при $T_g \approx 2800 \text{ К}$. Максимальное значение энергетической эффективности разрядного устройства $\eta_m \approx 90\%$ ($M_g = 3, p \approx 150 \text{ Тор}, T_g \approx 160 \text{ К}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} \approx 0.4 \text{ эВ/молек}$) больше, чем значение целевого показателя для термического разложения CO_2 в широком интервале поступательной температуры газа 1500–5000 К.

Таким образом, механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке отличается от термического. Согласно [38, 57], разложение CO_2 происходит через колебательный континуум молекулы CO_2 .

В [58] усилия направлены на усовершенствование разрядного устройства [38, 57] и на поиск максимальных значений $\eta_m(\%)$ и $\alpha_m(\%)$ в СВЧ разряде в сверхзвуковом потоке CO_2 . Эксперименты выполнены с использованием двух разрядных устройств (см. таблицу).

Первое разрядное устройство подробно описано в [96]. Оно имеет конструкцию, близкую к описанной [38, 57]. Основное отличие второго разрядного устройства от первого состоит во внесении ряда изменений в конструкцию реактора. Для исследования зависимости энергетической эффективности устройства от E/N в области СВЧ разряда изменяют размер узкой стенки резонатора посредством введения в

полость волновода проводников заданного размера. Изменение напряженности электрического поля E на входе реактора осуществляется посредством введения в резонатор резонансного штыря с помощью коаксиально-волноводного перехода. Для исследования влияния на энергетическую эффективность разрядного устройства обратных химических реакций разложения CO_2 на выходе реактора размещается водоохлаждаемое сопло. При исследовании зависимости энергетической эффективности устройства от времени пребывания газа в разрядной области газовые форсунки инжектора используются для ввода исходного CO_2 . Для регулирования теплообмена между поступающим CO_2 и продуктами его разложения в резонатор помещается закалочная трубка. Масс-спектроскопия и эмиссионная спектроскопия применяются для исследования разложения CO_2 в устройствах [58, 96].

В [58] установлено, что при $G_{\text{CO}_2} = 183 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ максимальное значение энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta_m(\%) = 35\%$ соответствует минимальному значению степени разложения CO_2 $\alpha(\%) = 47\%$ ($p = 150 \text{ Тор}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 3.9 \text{ эВ/молек}$). Целевые показатели принимают данные значения при значениях температуры $T_g = 2700\text{--}3000 \text{ К}$. Минимальное значение $\eta(\%) = 24\%$ соотносится с максимальным значением $\alpha_m(\%) = 83\%$ ($p = 150 \text{ Тор}, E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 10.3 \text{ эВ/молек}, E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 12.4 \text{ эВ/молек}$). Целевые показатели $\eta_{\text{ц}}(\%) = 24\%$ и $\alpha_{\text{ц}}(\%) = 83\%$ соответствуют значениям температур 2400–3600 К. В предположении отсутствия ударно-волновых структур в газе, возникающих при взаимодействии сверхзвукового потока газа с плазмой СВЧ разряда, маловероятно, что T_g может превышать определенные в СВЧ разрядах максимальные значения колебательной температуры T_3 асимметричной моды $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ ($\approx 3000\text{--}3500 \text{ К}$) [38, 52, 57]. Разложение CO_2 в разрядном объеме первого устройства, по-видимому, происходит при $T_g \leq 3600 \text{ К}$ и незначительном отклонении распределения энергии по поступательным и колебательным степеням свободы молекулы CO_2 в основном электронном состоянии. Механизм разложения CO_2 слабо отличается от термического.

С увеличением объемного расхода CO_2 до $1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при постоянном давлении $p = 150 \text{ Тор}$ максимальное значение энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta_m(\%) \approx 52\%$ при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 0.6 \text{ эВ/молек}$ соответствует минимальному значению степени разложения CO_2 $\alpha(\%) \approx 11\%$. Максимальное значение степени разложения CO_2 $\alpha_m(\%) = 23\%$ при $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.9 \text{ эВ/молек}$ ($E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 8.3 \text{ эВ/молек}$) соотносится с минимальным значе-

нием энергетической эффективности первого разрядного устройства $\eta(\%) = 40\%$. Полученные максимальные и минимальные значения $\eta(\%)$ и $\alpha(\%)$ соответствуют целевым показателям для термического разложения CO_2 при температурах 2200–3300 К. Как и в случае низких объемных расходов газа $G_{\text{CO}_2} \approx 183 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, установленный диапазон поступательной температуры для целевых показателей попадает в интервал измеренных максимальных значений колебательных температур T_3 асимметричной моды $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ [38, 52, 57]. Это свидетельствует о том, что механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде не изменяется с увеличением объемного расхода газа до $1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ при давлении 150 Тор. Полученные в [58] зависимости эксплуатационных характеристик первого разрядного устройства от удельной энергии и объемного расхода газа приводят к неоднозначному выбору его эксплуатационных параметров. Требуется компромисс между энергозатратами и производительностью утилизации CO_2 [9].

Максимальные значения эксплуатационных характеристик второго разрядного устройства [58] составляют $\eta_{\text{м}}(\%) \approx 41\%$ и $\alpha_{\text{м}}(\%) \approx 27\%$ ($p \approx 151$ Тор, $G_{\text{CO}_2} = 233 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $E_{\text{уд}}^{\text{эВ}} = 1.7$ эВ/молек, $E_{\text{дис}}^{\text{эВ}} = 6.3$ эВ/молек). Данные значения $\eta_{\text{м}}(\%)$ и $\alpha_{\text{м}}(\%)$ соответствуют целевым показателям для термического разложения CO_2 при $T_{\text{г}} \approx 2600\text{--}2900$ К. Установленные значения $T_{\text{г}}$ для целевых показателей меньше, чем максимальные значения колебательных температур $T_3 = 2000\text{--}3500$ К, приведенных в [38, 52, 57]. По-видимому, разложение CO_2 как в первом, так во втором разрядных устройствах происходит при незначительном отклонении от равновесия между поступательными, вращательными и колебательными степенями свободы молекулы $\text{CO}_2(\tilde{X}^1\Sigma_g^+)$ при значениях $T_{\text{г}} = 1900\text{--}3300$ К, которые заметно меньше соответствующих значений, определенных в результате спектральных измерений [58].

В [58] эмиссионная спектроскопия применяется для исследования спектрального состава излучения плазмы и измерений вращательной и колебательной температур молекулы углерода C_2 в возбужденном излучающем состоянии $d^3\Pi_g$. Для определения температуры используется метод подгонки рассчитанных и измеренных спектров испускания молекулы C_2 [98]. Температуры служат в качестве подгоночных параметров. В случае первого разрядного устройства [58] спектр испускания (при $W = 3.1$ кВт, $G_{\text{CO}_2} = 1250 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ и $p = 150$ Тор) состоит из интенсивных полос системы Свана ($d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$) молекулы углерода C_2 (436.52–667.73 нм) [61, 66]. Спектральный состав излучения заметно отличается

от соответствующего состава, полученного в СВЧ разряде при низких давлениях [47, 52] (рис. 3). Для полос секвенций 0 и +1 зарегистрированные спектры удовлетворительно совпадают с рассчитанными спектрами при вращательной температуре 5700 К и колебательной температуре 9000 К, соответствующих функциям распределения по электронно-колебательно-вращательным уровням энергии молекулы углерода C_2 в возбужденном излучающем состоянии $d^3\Pi_g$. В случае использования второго разрядного устройства [58] спектральный состав излучения плазмы совпадает с тем, который определен для первого устройства. Спектры испускания плазмы СВЧ разряда записаны при давлении 97.5 Тор, удельной энергии $E^{\text{эВ}} = 0.9$ эВ/молек и объемном расходе CO_2 $233 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Значения вращательной и колебательной температур, как и в случае первого разрядного устройства, заметно различаются и составляют 4000 и 9000 К соответственно. В [58] предполагается, что вращательная температура состояния $d^3\Pi_g$ совпадает с поступательной температурой газа. Значение поступательной температуры, полученное в [58] для первого разрядного устройства, больше, чем соответствующие значения температур, измеренные методами термпары (800–1100 К) в [37, 38], релеевского рассеяния света (для диффузного 1500–3000 К и контрагированного 3000–5000 К состояний СВЧ разряда) [50] и комбинационного рассеяния света (≤ 3000 К) [53]. В случае второго разрядного устройства [58] значение поступательной температуры удовлетворительно согласуется с соответствующим значением (5000 К), полученным в [50] для контрагированного состояния СВЧ разряда, и больше, чем температура (≤ 3000 К), измеренная методом комбинационного рассеяния в [53]. Значения $T_{\text{г}}$ для условий СВЧ разряда [58], по-видимому, являются завышенными, поскольку маловероятно, чтобы значение $T_{\text{г}}$ превышает максимально возможные значения T_3 (1900–3300 К), соответствующие асимметричной моде колебаний молекулы CO_2 в основном электронном состоянии [38, 52, 57]. Объяснение завышенных значений поступательной температуры газа, полученных в [58], состоит в следующем. В [58] отмечается, что для полос секвенций –1 и –2 рассчитанные спектры отличаются от измеренных при поступательных температурах газа, определенных по полосам секвенций 0 и +1. Подобное расхождение между теорией и экспериментом отмечается и в [48]. Расхождение можно объяснить тем, что модель [98], используемая для расчетов спектров испускания, является упрощенной для объяснения эффектов неравновесности в спектрах испускания молекулы C_2 в плазме СВЧ

разряда. Для интерпретации спектров необходимо использовать более сложные модели, содержащие подгоночных параметров больше, чем вращательная и колебательная температуры [99–102].

Таким образом, для обоих разрядных устройств [58] полученное различие значений вращательной и колебательной температур возбужденного триплетного состояния молекулы C_2 свидетельствует об отсутствии динамического равновесия между электронной и поступательными, вращательными, колебательными (для основного электронного состояния) степенями свободы молекулы C_2 при сверхзвуковом течении газа в реакторе. Данные результаты согласуются с результатами исследований [99–102].

Заключение

Таким образом, в настоящее время известен ряд разрядных устройств на основе СВЧ разряда в дозвуковом и сверхзвуковом потоках газа, характеризующихся максимальными эксплуатационными параметрами, сравнимыми/превышающими целевые показатели для термического разложения чистого CO_2 .

В непрерывном СВЧ разряде ($f = 2.45$ ГГц, $p = 75\text{--}103$ Тор, $G_{CO_2} \approx 83$ см³·с⁻¹, $E_{уд}^{эВ} \approx 2.2$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} \approx 7.3$ эВ/молек, $T_g \approx 3000$ К) в дозвуковом потоке газа максимальные значения степени разложения CO_2 $\alpha_M(\%)$ и энергоэффективности разрядного устройства $\eta_M(\%)$ составляют 29% и 47% соответственно. Механизм разложения CO_2 в СВЧ разряде в приосевой области реактора незначительно отличается от термического. В перспективе понижение поступательной температуры газа, повышение рабочего давления и величины разрядного объема за счет использования импульсно-периодических источников СВЧ излучения в подобных устройствах позволят применять для разложения CO_2 каталитические материалы и, таким образом, повысить его эксплуатационные характеристики до рекордных значений $\alpha_M(\%) \approx 28\%$ и $\eta_M(\%) \approx 90\%$.

Разрядные устройства для разложения CO_2 , основанные на применении СВЧ разряда на $f = 915$ МГц и 2.45 ГГц в сверхзвуковом потоке газа, являются альтернативой соответствующим устройствам, использующими СВЧ разряд в дозвуковом потоке газа.

В неравновесных условиях разложения CO_2 ($f = 915$ МГц, $p = 150$ Тор, $M_g \approx 3$, $E_{уд}^{эВ} \approx 0.4$ эВ/молек, $E_{дис}^{эВ} \approx 1.3$ эВ/молек, $T_g \approx 160$ К) максимальные эксплуатационные параметры составляют $\alpha_M(\%) \approx 28\%$ и $\eta_M(\%) \approx 91\%$.

В условиях, близких к равновесным ($f = 2.45$ ГГц, $p \approx 150$ Тор, $G_{CO_2} \approx 233$ см³·с⁻¹, $E_{уд}^{эВ} \approx 1.7$ эВ/молек,

$E_{дис}^{эВ} \approx 6.3$ эВ/молек, $T_g \approx 3000$ К), максимальные эксплуатационные параметры разрядного устройства меньше $\alpha_M(\%) \approx 23\text{--}27\%$ и $\eta_M(\%) \approx 35\text{--}41\%$.

При сравнении с другими типами разрядов нужно учитывать, что применение СВЧ разрядов имеет ряд очевидных преимуществ. Это широкий диапазон рабочих давлений (от долей Тор до давлений, превышающих атмосферное давление), широкий диапазон удельной поглощенной мощности, возможность управления внутренней структурой плазмы созданием специальных электродинамических систем, возможность создания плазмы в малых и больших объемах, возможность организации воздействия СВЧ энергии на твердые частицы, образующиеся в разряде (сюда же относится и так называемая микроволновая химия). Другими словами, устройства на основе СВЧ разрядов являются более гибкими при создании устройств для различных применений.

Перспективным направлением является сочетание плазменной и традиционной каталитической технологии. Такое сочетание может уменьшить недостатки, присущие каждой из них.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Лебедев Юрий Анатольевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1463-9537>

Шахатов Вячеслав Анатольевич, д.ф.-м.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5321-6903>

Список литературы

- [1] Song C. S. Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO_2 for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing // Catal. Today. 2006. V. 115. P. 2–32. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.029>
- [2] Centi G., Perathoner S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 191–205. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.075>

- [3] *Omae I.* Recent developments in carbon dioxide utilization for the production of organic chemicals // *Coord. Chem. Rev.* 2012. V. 256. P. 1384–1405. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.03.017>
- [4] *Dimitriou I., Garcia-Gutierrez P., Elder R. H., Cuellar-Franca R. M., Azapagic A., Allen R. W. K.* Carbon dioxide utilization for production of transport fuels: Process and economic analysis // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 1775–1789. <https://doi.org/10.1039/C4EE04117H>
- [5] *Pardia B., Iniyas S., Goic R.* A review of solar photovoltaic technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2011. V. 15. N 3. P. 1625–1636. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.032>
- [6] *Thirugnanasambandam M., Iniyas S., Goic R.* A review of solar thermal technologies // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. N 1. P. 312–322. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.014>
- [7] *Кучерявый В. И., Горловский Д. М., Альтиулер Л. Н.* Технология карбамида. Л.: Химия, 1981. С. 52–104.
- [8] *Чекалин М. А., Пассет Б. В., Иоффе Б. А.* Технология органических гасителей и промежуточных продуктов. Л.: Химия, 1980. С. 13–17.
- [9] *Snoeckx R., Bogaerts A.* Plasma technology — a novel solution for CO₂ conversion? // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. N 19. P. 5805–5863. <https://doi.org/10.1039/C6CS00066E>
- [10] *George A., Shen B., Craven M., Wang Y., Kang D., Wu C., Tu X.* A Review of non-thermal plasma technology: A novel solution for CO₂ conversion and utilization // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2021. V. 135. ID 109702. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109702>
- [11] *Гурвич Л. В., Карачевцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Ю. А., Медведев В. А., Потапов В. К., Ходеев Ю. С.* Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука, 1974. С. 63–104.
- [12] *Albo J., Alvarez-Guerra M., Castano P., Irabien A.* Towards the electrochemical conversion of carbon dioxide into methanol // *Green Chem.* 2015. V. 17. P. 2304–2324. <https://doi.org/10.1039/C4GC02453B>
- [13] *Olah G. A., Goepfert A., Prakash G. K. S.* Chemical recycling of carbon dioxide to methanol and dimethyl ether: From greenhouse gas to renewable, environmentally carbon neutral fuels and synthetic hydrocarbons // *J. Org. Chem.* 2009. V. 74. N 2. P. 487–498. <https://doi.org/10.1021/jo801260f>
- [14] *Kondratenko E. V., Mul G., Baltrusaitis J., Larrazabal G. O., Perez-Ramirez J., Larrazabal G. O., Perez-Ramirez J.* Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. N 11. P. 3112–3135. <https://doi.org/10.1039/C3EE41272E>
- [15] *Qiao J., Liu Y., Hong F., Zhang J.* A review of catalysts for the electroreduction of carbon dioxide to produce low-carbon fuels // *Chem. Soc. Rev.* 2014. V. 43. P. 631–675. <https://doi.org/10.1039/C3CS60323G>
- [16] *Kumar B., Llorente M., Froehlich J., Dang T., Sathrum A., Kubiak C. P.* Photochemical and photoelectrochemical reduction of CO₂ // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2012. V. 63. P. 541–569. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-032511-143759>
- [17] *Ganesh I.* Conversion of carbon dioxide into methanol — a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review) // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2014. V. 31. P. 221–257. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.045>
- [18] *Verma S., Kim B., Jhong H.-R., Ma S., Kenis P. J. A.* A Gross-margin model for defining technoeconomic benchmarks in the electroreduction of CO₂ // *ChemSusChem.* 2016. V. 9. P. 1972–1979. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600394>
- [19] *Smestad G. P., Steinfeld A.* Review: Photochemical and thermochemical production of solar fuels from H₂O and CO₂ using metal oxide catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012. V. 51. P. 11828–11840. <https://doi.org/10.1021/ie3007962>
- [20] *Scheffe J. R., Steinfeld A.* Oxygen exchange materials for solar thermochemical splitting of H₂O and CO₂: A review // *Mater. Today.* 2014. V. 17. P. 341–348. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.025>
- [21] *Izumi Y.* Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond // *Coord. Chem. Rev.* 2013. V. 257. P. 171–186. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2012.04.018>
- [22] *Chueh W. C., Falter C., Abbott M., Scipio D., Furler P., Haile S. M., Steinfeld A.* High-flux solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria // *Science.* 2010. V. 330. P. 1797–1801. <https://doi.org/10.1126/science.1197834>
- [23] *McDaniel A. H., Miller E. C., Arifin D., Ambrosini A., Coker N., O'Hayre R., Chueh W. C., Tong J.* Sr- and Mn-doped LaAlO_{3-δ} for solar thermochemical H₂ and CO production // *Energy Environ. Sci.* 2013. V. 6. P. 2424–2428. <https://doi.org/10.1039/C3EE41372A>
- [24] *Das S., Wan Daud W. M. A.* A review on advances in photocatalysts towards CO₂ conversion // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 20856–20893. <https://doi.org/10.1039/C4RA01769B>
- [25] *Roy S. C., Varghese O. K., Paulose M., Grimes C. A.* Toward solar fuels: Photocatalytic conversion of carbon dioxide to hydrocarbons // *ACS Nano* 2010. V. 4. P. 1259–1278. <https://doi.org/10.1021/nn9015423>
- [26] *Schenk P. M., Thomas-Hall S. R., Stephens E., Marx U. C., Mussgnug J. H., Posten C., Kruse O., Hankamer B.* Second generation biofuels: High-

- efficiency microalgae for biodiesel production // *Bioenergy Res.* 2008. V. 1. P. 20–43.
<https://doi.org/10.1007/s12155-008-9008-8>
- [27] Brennan L., Owende P. Biofuels from microalgae — a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2010. V. 14. N 2. P. 557–577.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- [28] Halim R., Danquah M. K., Webley P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review // *Biotechnol. Adv.* 2012. V. 30. P. 709–732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2012.01.001>
- [29] Shen Y. Carbon dioxide bio-fixation and wastewater treatment via algae photochemical synthesis for biofuels production // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 49672–49722. <https://doi.org/10.1039/c4ra06441k>
- [30] Mikkelsen M., Jorgensen M., Krebs F. C. The teraton challenge. A review of fixation and transformation of carbon dioxide // *Energy Environ. Sci.* 2010. V. 3. N 1. P. 43–81. <https://doi.org/10.1039/b912904a>
- [31] Martens J. A., Bogaerts A., De Kimpe N., Jacobs P. A., Marin G. B., Rabaey K., Saeys M., Verhelst S. The chemical route to a carbon dioxide neutral world // *ChemSusChem.* 2017. V. 10. P. 1039–1055.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201601051>
- [32] Aresta M., Dibenedetto A., Angelini A. Catalysis for the valorization of exhaust carbon: From CO₂ to chemicals, materials, and fuels. Technological use of CO₂ // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 1709–1742.
<https://doi.org/10.1021/cr4002758>
- [33] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide: Critical review // *Chem. Soc. Rev.* 2011. V. 40. P. 3703–3727.
<https://doi.org/10.1039/C1CS15008A>
- [34] Navarrete A., Centi G., Bogaerts A., Martin A., York A., Stefanidis D. Harvesting renewable energy for carbon dioxide catalysis // *Energy Technol.* 2017. V. 5. N 6. P. 796–811. <https://doi.org/10.1002/ente.201600609>
- [35] Zhang X., Lee C. S., Mingos D. M. P., Hayward D. O. Carbon dioxide reforming of methane with Pt catalysts using microwave dielectric heating // *Catal. Lett.* 2003. V. 88. P. 129–139.
<https://doi.org/10.1023/A:1024049403422>
- [36] Fidalgo B., Dominguez A., Pis J., Menendez J. Microwave-assisted dry reforming of CH₄ // *Int. J. Hydrogen Energy* 2008. V. 33. P. 4337–4344.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.05.056>
- [37] Легасов В. А., Животов В. К., Крашенинников Е. Г., Кротов М. Ф., Патрушев Б. И., Русанов В. Д., Рыкунов Г. В., Спектор А. М., Фридман А. А., Шолин Г. В. Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO₂ в в.ч. и с.в.ч. разрядах // *ДАН СССР.* 1978. Т. 238. С. 66–69 [Legasov V. A., Zhivotov V. K., Krashennnikov E. G., Krotov M. F., Patrushev B. I., Rusanov V. D., Rykunov G. V., Spektor A. M., Fridman A. A., Sholin G. V. Nonequilibrium plasmochemical process of the CO₂ decomposition in HF and SHF discharges // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1978. V. 238. N 1. P. 66–69].
- [38] Русанов В. Д., Фридман А. А. Физика химически активной плазмы. М.: Наука, 1984. С. 251–316.
- [39] Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2008. P. 259–317.
- [40] Qin Y., Niu G., Wang X., Luo D., Duan Y. Status of CO₂ conversion using microwave plasma // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 28. P. 283–291.
<https://doi.org/10.1016/J.JCOU.2018.10.003>
- [41] Plasma Physics and Plasma Electronics / Ed. by L. M. Kovrizhnykh. New York: Nova Science Publishers, Commack, 1985. P. 241–282.
- [42] Conrads H., Schmidt M. Plasma generation and plasma sources // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2000. V. 9. P. 441–454. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/9/4/301>
- [43] Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R. Van der Mullen J. Gas discharge plasmas and their applications // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2002. V. 57. N 4. P. 609–658. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(01\)00406-2](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(01)00406-2)
- [44] Tendero C., Tixier C., Tristant P., Desmaison J., Leprince P. Atmospheric pressure plasmas: A review // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2006. V. 61. P. 2–30. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.10.003>
- [45] Райзер Ю. П. Физика газового разряда. М.: Наука, 2009. С. 656–691.
- [46] Lebedev Yu. A. Microwave discharges at low pressures and peculiarities of the processes in strongly nonuniform plasma // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. N 5. ID 053001.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/5/053001>
- [47] Vesel A., Mozetic M., Drenik A., Balat-Pichelin M. Dissociation of CO₂ molecules in microwave plasma // *Chem. Phys.* 2011. V. 382. P. 127–131.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2011.03.015>
- [48] Spencer L. F., Gallimor A. D. CO₂ dissociation in an atmospheric pressure plasma/catalyst system: A study of efficiency // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2013. V. 22. ID 015019.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/22/1/015019>
- [49] Van Rooij G. J., Van den Bekerom D. C. M., Den Harder N., Minea T., Berden G., Bongers W. A., Engeln R., Graswinckel M. F., Zoethouta E., Van de Sandenac M. C. M. Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation // *Faraday Discuss.* 2015. V. 183. P. 233–248.
<https://doi.org/10.1039/c5fd00045a>
- [50] Den Harder N., Van den Bekerom D. C. M., Richard S. A., Graswinckel M. F., Palomares J. M., Peeters F. J. J., Ponduri S., Minea T., Bongers W. A., Van de Sanden M. C. M., Van Rooij G. J. Homogeneous CO₂ conversion by microwave plasma: Wave propagation and diagnostics // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. ID 1600120.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600120>

- [51] *Belov I., Vermeiren V., Paulussen S., Bogaerts A.* Carbon dioxide dissociation in a microwave plasma reactor operating in pressure range and different gas inlet configurations // *J. CO₂ Util.* 2018. V. 24. P. 386–397. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2017.12.009>
- [52] *Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R.* Understanding CO₂ decomposition in microwave plasma by means of optical diagnostics // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. N 6. ID 1600103. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600103>
- [53] *Van den Bekerom D. C. M., Linares J. M. P., Verreycken T., Van Veldhuizen E. M., Nijdam S., Berden G., Bongers W. A., Van de Sanden M. C. M., Van Rooij G. J.* The importance of thermal dissociation in CO₂ microwave discharges investigated by power pulsing and rotational Raman scattering // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2019. V. 28. ID 055015. <https://doi.org/10.1088/1361-6595/aaf519>
- [54] *Mohsenian S., Nagassou D., Elahi R., Yu P., Nallar M., Wong H.-W., Trelers J. P.* Carbon dioxide conversion by solar-enhanced microwave plasma: Effect of specific power and argon/nitrogen carrier gases // *J. CO₂ Util.* 2019. V. 40. P. 725–723. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.09.002>
- [55] *Mansfeld D., Sintsov S., Chekmarev N., Vodopyanov A.* Conversion of carbon dioxide in microwave plasma torch sustained by gyrotron radiation at frequency of 24 GHz at atmospheric pressure // *J. CO₂ Util.* 2020. V. 40. ID 101197. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2020.101197>
- [56] *Kim H., Song S., Tom C. P., Xie F.* Carbon dioxide conversion in atmospheric pressure microwave plasma reactor: Improving efficiencies by enhancing afterglow quenching // *J. CO₂ Util.* 2020. V. 37. P. 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.jcou.2019.12.011>
- [57] *Азизов Р. И., Вакар А. К., Животов В. К., Кротов М. Ф., Зиновьев О. А., Потапкин Б. В., Русанов А. А., Русанов В. Д., Фридман А. А.* Неравновесный плазмохимический процесс разложения CO₂ в сверхзвуковом СВЧ разряде // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 1. С. 94–98 [*Azizov R. I., Vakar A. K., Zhivotov V. K., Krotov M. F., Zinov'ev O. A., Potapkin B. V., Rusanov A. A., Rusanov V. D., Fridman A. A.* Nonequilibrium plasmochemical process of the CO₂ decomposition in supersonic UHF discharge // *Dokl. Akad. Nauk SSSR.* 1983. V. 271. N 1. P. 94–98].
- [58] *Bongers W., Bouwmeester H., Wolf B., Peeters F., Welzel S., Van den Bekerom D., Den Harder N., Goede A., Graswinckel M., Groen P. W., Kopecki J., Leins M., Van Rooij G., Schulz A., Walker M., Van de Sanden R.* Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. ID 1600126. <https://doi.org/10.1002/ppap.201600126>
- [59] *Знаменская И. А., Гвоздева Л. Г., Знаменский Н. В.* Методы визуализации в механике газа. М.: Московский Авиационный институт, 2001. С. 4–55.
- [60] *Словецкий Д. И.* Механизмы химических реакций в неравновесной плазме. М.: Наука, 1980. С. 34–55.
- [61] *Очкин В. Н.* Спектроскопия низкотемпературной плазмы. М.: Физматлит, 2006. С. 224–362 [*Ochkin V. N.* Spectroscopy of Low Temperature Plasma. Weinheim, Berlin: Wiley-VCH, 2009].
- [62] *Лелевкин В. М., Оторбаев Д. К.* Экспериментальные методы и теоретические модели в физике неравновесной плазмы / Отв. ред. Ж. Ж. Жеенбаев. Фрунзе: Илим, 1988. С. 80–126 [*Lelevkin V. M., Otorbaev D. K., Schram D. C.* Physics of Non-equilibrium Plasmas. Amsterdam: North-Holland Publishing Co., 1992].
- [63] *Corvin K. K., Corrigan S. J.* dissociation of carbon dioxide in the positive column of a glow discharge // *J. Chem. Phys.* 1969. V. 50. P. 2570–2574. <https://doi.org/10.1063/1.1671416>
- [64] *Шахатов В. А., Мавлюдов Т. Б., Лебедев Ю. А.* Исследование функций распределения молекулярного азота и его иона по колебательным и вращательным уровням в тлеющем разряде постоянного тока и СВЧ разряде в смеси азота с водородом методом эмиссионной спектроскопии // ТВТ. 2013. Т. 51. № 4. С. 612–628. <https://doi.org/10.7868/S0040364413040224> [*Shakhatov V. A., Mavlyudov T. B., Lebedev Yu. A.* Studies of the distribution functions of molecular nitrogen and its ion over the vibrational and rotational levels in the dc glow discharge and the microwave discharge in a nitrogen–hydrogen mixture by the emission spectroscopy technique // *High Temp.* 2013. V. 51. N 4. P. 551–565. <https://doi.org/10.1134/S0018151X13040226>].
- [65] *Шехтер А. Б.* Химические реакции в электрическом разряде. Л.; М.: ОНТИ — Гл. ред. общетехн. лит-ры, 1935. С. 91–92.
- [66] *Пирс Р., Гейдон А.* Отождествление молекулярных спектров / Пер. с англ. под ред. С. Л. Мандельштама и М. Н. Аленцева. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. С. 96–105 [*Pearse R. W. B., Gaydon A. G.* The identification of molecular spectra. London: Nature, 1941].
- [67] *Rond C., Bultel A., Boubert P., Chéron B. G.* Spectroscopic measurements of nonequilibrium CO₂ plasma in RF torch // *Chem. Phys.* 2008. V. 354. P. 16–26. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2008.09.006>
- [68] *Демтредер В.* Лазерная спектроскопия: Основные принципы и техника эксперимента / Пер. с англ. под ред. И. И. Собельмана. М.: Наука, 1985. С. 102–407 [*Demtrededer W.* Laser Spectroscopy. Basic Concepts and Instrumentation. Berlin; Heidelberg; New York: Springer Verlag, 1982].

- [69] Britun N., Godfroid T., Snyders R. Time-resolved study of pulsed Ar–N₂ and Ar–N₂–H₂ microwave surfaguide discharges using optical emission spectroscopy // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2012. V. 21. N 3. ID 035007.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/3/035007>
- [70] Kozak T., Bogaerts A. Splitting of CO₂ by vibrational excitation in non-equilibrium plasmas: A reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. ID 045004.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045004>
- [71] Silva T., Britun N., Godfroid T., Snyders R. Optical characterization of a microwave pulsed discharge used for dissociation of CO₂ // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. ID 025009.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/2/025009>
- [72] Britun N., De Silva T., Chen G., Godfroid T., Van der Mullen J., Snyders R. Plasma-assisted CO₂ conversion: Optimizing performance via microwave power modulation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. ID 144002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab1ad>
- [73] Godfroid T., Dauchot J. P., Hecq M. Atomic nitrogen source for reactive magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* 2003. V. 174–175. P. 1276–1281.
[https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(03\)00690-X](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(03)00690-X)
- [74] Coburn J. W., Chen M. Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density // *J. Appl. Phys.* 1980. V. 51. P. 3134–3136.
<https://doi.org/10.1063/1.328060>
- [75] Abdel-Rahman M., Schulz-von der Gathen V., Gans T., Niemi K., Dobele H. F. Determination of the degree of dissociation in an inductively coupled hydrogen plasma using optical emission spectroscopy and laser diagnostics // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2006. V. 15. P. 620–626.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/15/4/005>
- [76] Ricard A., Henriques J., Cousty S., Villeger S., Amorim J. Determination of N-, H- and O-atom densities in N₂–H₂ and in N₂–O₂ gas mixtures by optical actinometry in flowing microwave discharges and by NO titration post-discharges // *Plasma Process. Polym.* 2007. V. 4. P. 5965–5968.
<http://dx.doi.org/10.1002/ppap.200732308>
- [77] Van de Sande M. J., Van der Mullen J. J. A. M. Thomson scattering on a low-pressure, inductively-coupled gas discharge lamp // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002. V. 35 P. 1381–1391.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/12/314>
- [78] Carbone E., Nijdam S. Thomson scattering on nonequilibrium low density plasmas: Principles, practice and challenges // *Plasma Phys. Control. Fusion* 2015 V. 57. ID 014026.
<https://doi.org/10.1088/0741-3335/57/1/014026>
- [79] Tsuji M., Tanoue T., Nakano K., Nishimura Y. Decomposition of CO₂ into CO and O in a microwave-excited discharge flow of CO₂/He or CO₂/Ar mixtures // *Chem. Lett.* 2001. V. 30. N 1. P. 22–23.
<https://doi.org/10.1246/cl.2001.22>
- [80] Heijkens S., Snoeckx R., Kozak T., Silva T., Godfroid T., Britun N., Snyders R., Bogaerts A. CO₂ conversion in a microwave plasma reactor in the presence of N₂: Elucidating the role of vibrational levels // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. P. 12815–12828.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01466>
- [81] Savinov S. Y., Lee H., Song H. K., Na B.-K. A kinetic study on the conversion of methane to higher hydrocarbons in a radio-frequency discharge // *Korean J. Chem. Eng.* 2002. V. 19. P. 564–566.
<https://doi.org/10.1007/BF02705494>
- [82] Смит К., Томсон Р. Численное моделирование газовых лазеров / Пер. с англ. под ред. В. Т. Платоненко и А. И. Портнягина. М.: Мир, 1981. С. 263–290 [Smith K., Thomson R. M. Computer modeling of gas lasers. New York: Plenum Press, 1978].
- [83] Makhlof M., Sazhin S., Leys C., Toebaert D., Wild P. Numerical analysis of the electron energy distribution function in a CO₂ laser discharge // *Infrared Phys.* 1993. V. 34. N 5. P. 525–532.
[https://doi.org/10.1016/0020-0891\(93\)90086-M](https://doi.org/10.1016/0020-0891(93)90086-M)
- [84] Grudszus S., Marz M. Influence of gas dissociation and xenon addition on steady-state microwave-excited CO₂ laser discharges // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1993. V. 26. N 11. P. 1980–1986.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/26/11/021>
- [85] Pietanza L. D., Colonna G., D'Ammando G., Laricchiuta A., Capitelli M. Vibrational excitation and dissociation mechanisms of CO₂ under non-equilibrium discharge and post-discharge conditions // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 42002.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/24/4/042002>
- [86] Grofulovic M., Alves L. L., Guerra V. Electron-neutral scattering cross sections for CO₂: A complete and consistent set and an assessment of dissociation // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2016. V. 49. ID 395207.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/39/395207>
- [87] Pietanza L. D., Colonna G., D'Ammando G., Laricchiuta A., Capitelli M. Non equilibrium vibrational assisted dissociation and ionization mechanisms in cold CO₂ plasmas // *Chem. Phys.* 2016. V. 468. P. 44–52.
<https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2016.01.007>
- [88] Berthelot A., Bogaerts A. Modeling of plasma-based CO₂ conversion: Lumping of the vibrational levels // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. ID 45022.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/25/4/045022>
- [89] Bogaerts A., Wang W., Berthelot A., Guerra V. Modeling plasma-based CO₂ conversion: Crucial role of the dissociation cross section // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2016. V. 25. N 5. ID 055016.
<http://dx.doi.org/10.1088/0963-0252/25/5/055016>

- [90] *Lebedev Yu. A., Shakhatov V. A.* The rate constant of electron impact dissociation of carbon dioxide (Analytical review of calculation methods and known results) // *High Energy Chem.* 2021. V. 55. N 6. P. 419–435.
<https://doi.org/10.1134/S0018143921300019>
- [91] *Лебедев Ю. А., Шахатов В. А.* Диссоциация CO₂ электронным ударом (обзор) // УПФ. 2021. Т. 9. N 5. С. 365–392. <https://doi.org/10.51368/2307-4469-2021-9-5-365-392>
- [92] *Bogaerts A., De Bie C., Snoeckx R., Kozak T.* Plasma based CO₂ and CH₄ conversion: A modeling perspective // *Plasma Process. Polym.* 2017. V. 14. N 6. ID e1600070.
<https://doi.org/10.1002/ppap.201600070>
- [93] *Kozak T., Bogaerts A.* Evaluation of the energy efficiency of CO₂ conversion in microwave discharges using a reaction kinetics model // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2015. V. 24. ID 015024.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015024>
- [94] *Berthelot A., Bogaerts A.* Modeling of CO₂ splitting in a microwave plasma: How to improve the conversion and energy efficiency // *J. Phys. Chem. C* 2017. V. 121. P. 8236–8251.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12840>
- [95] *Bogaerts A., Berthelot A., Heijkens S., Kolev St., Snoeckx R., Sun S., Trenchev G., Van Laer K., Wang W.* CO₂ conversion by plasma technology: Insights from modeling the plasma chemistry and plasma reactor design // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2017. V. 26. ID 063001.
<https://doi.org/10.1088/1361-6595/AA6ADA>
- [96] *Pietanza L. D., Colonna C., Capitelli M.* Self-consistent electron energy distribution functions, vibrational distributions, electronic excited state kinetics in reacting microwave CO₂ plasma: An advanced model // *Phys. Plasmas.* 2020. V. 27. N 2. ID 023513. <https://doi.org/10.1063/1.5139625>
- [97] *Aerts R., Martens T., Bogaerts A.* Influence of vibrational states on CO₂ splitting by dielectric barrier discharges // *J. Phys. Chem. C* 2012. V. 116. P. 23257–23273.
<https://dx.doi.org/10.1021/jp307525t>
- [98] *Laux C. O., Spence T. G., Kruger C. H., Zare R. N.* Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003. V. 12. P. 125–138.
<https://doi.org/10.1088/0963-0252/12/2/301>
- [99] *Averin K. A., Lebedev Y. A., Shakhatov V. A.* Some results from studies of microwave discharges in liquid heavy hydrocarbons // *Plasma Phys. Rep.* 2018. V. 44. P. 145–148.
<https://doi.org/10.1134/S1063780X18010014>
- [100] *Averin K. A., Bilera I. V., Lebedev Yu. A., Shakhatov V. A., Epstein I. L.* Microwave discharge in liquid n-heptane with and without bubble flow of argon // *Plasma Process. Polym.* 2019. V. 16. N 3. ID e1800198.
<https://doi.org/10.1002/PPAP.201800198>
- [101] *Инишаков С. И., Скворцов В. В., Рожков А. Ф., Шахатов В. А., Инишаков И. С., Успенский А. А., Урусов А. Ю.* Спектроскопические исследования продольных разрядов в сверхзвуковом потоке воздуха при инъекции пропана, этилена и кислорода в зону разряда // ТВТ. 2019. Т. 57. № 6. С. 835–845. <https://doi.org/10.1134/s0040364419060103> [*Inshakov S. I., Skvortsov V. V., Rozhkov A. F., Shakhatov V. A., Inshakov I. S., Uspensky A. A., Urusov A. Y.* Spectroscopic studies of longitudinal discharges air flow during the injection of propane, ethylene, and oxygen into the discharge zone // *High Temp.* 2019. V. 57. N 6. P. 798–807.
<https://doi.org/10.1134/s0018151x19060105>].
- [102] *Lebedev Yu. A., Shakhatov V. A.* Gas temperature in the microwave discharge in liquid n-heptane with argon bubbling // *Eur. Phys. J. D.* 2019. V. 73. P. 167.
<https://doi.org/10.1140/epjd%2Fe2019-100099-2>
-

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛОВ TiO_2-SiO_2/CaO СО СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ КАТИОНИТА ТОКЕМ-200

© Л. П. Борило, Е. С. Лютова*, В. В. Козик

Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет,
634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

* E-mail: lyutova.tsu@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 апреля 2020 г.

После доработки 17 декабря 2021 г.

Принята к публикации 21 декабря 2021 г.

Золь-гель методом из растворов синтезированы биоматериалы на основе катионита Токем-200, содержащие частицы сферической формы. Внешний каркас частиц представлен TiO_2-SiO_2 , внутренняя часть заполнена CaO (образец TiO_2-SiO_2/CaO). Карбоксильный катионит Токем-200 характеризуется высокой избирательностью по отношению к ионам Ca^{2+} , что дает возможность использовать его при разработке биоматериалов, так как кальций участвует в образовании костной ткани. Установлены условия термообработки образцов с целью получения однородной структуры материала: термообработка (сушка при $60^\circ C$), отжиг при $150, 250, 350^\circ C$ в течение 30 мин на каждой температурной ступени, отжиг при $600^\circ C$ в течение 6 ч. В качестве связующей добавки предложено использование желатина.

Ключевые слова: сферические частицы; композиционный материал; золь-гель синтез; кальций-фосфатный материал

DOI: 10.31857/S0044461822010029, EDN: DAGYYZ

Кальций-фосфатные материалы находят широкое применение в медицинской практике благодаря способности формировать апатитоподобные структуры, эквивалентные по составу и строению минеральной фазе костной ткани [1]. Недостатками подобных материалов являются низкая растворимость в жидкостях организма и высокая хрупкость [2]. Модификация неорганическими компонентами, в частности кремнием и титаном, позволяет повысить технологическую ценность материалов [2, 3]. Так, присутствие кремния и титана в составе материала ускоряет сращивание имплантата с костью (остеоинтеграцию) и существенно повышает скорость остеогенеза *in vivo* при имплантировании [4, 5]. Частичное замещение фосфатных групп силикатными уменьшает размер и

изменяет структуру зерен кальций-фосфатных материалов [4].

В последние годы в клинической практике для заполнения костных дефектов широко используются материалы, содержащие частицы сферической формы (диаметр до 0.7 мм) [6, 7]. Использование золь-гель метода синтеза позволяет контролировать размер и форму частиц, образующих сферы на основе оксидов титана и кремния, что позволяет сохранить пористость материала и обеспечить доступ физиологических жидкостей ко всему объему костной ткани [8].

Цель работы — получение материалов на основе катионита Токем-200, изучение их состава, морфологии и биологической активности в растворе искусственной плазмы крови.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: бутиловый спирт (х.ч., АО «Экос-1»), тетраэтоксисилан (ос.ч., АО «Экос-1»), H_3PO_4 (ос.ч., ООО «СГС Хим»), $Ca(NO_3)_2$ (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»), тетрабутоксититан (ос.ч., Acros Organics BVBA), NaOH (ос.ч., ООО «СГС Хим»), $NaNO_3$ (ч.д.а., ОАО «ОХК «Уралхим»), мурексид (ТОО «Алита»), $NaHCO_3$ (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив»), Na_2SO_4 (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив»), NaH_2PO_4 (ч.д.а., АО «Реатэкс»), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ос.ч., «ООО Компонент-Реактив»), NaCl (ос.ч., АО «Кольская ГМК»).

Для получения биоматериалов были выбраны кальцийсодержащие образцы катионита Токем-200 (слабокислотный пористый катионит на основе акрил-дивинилбензола с размером зерна 0.315–1.600 мм, ООО «НПО Токем») из-за высокой селективности по отношению к Ca^{2+} . Полную обменную и сорбционную емкости катионитов определяли сорбционными методами. Для определения влагосодержания навеску катионита Токем-200 помещали в предварительно высушенный до постоянной массы взвешенный бюкс. Бюкс с катионитом взвешивали на аналитических весах (AND GR-200) и помещали в сушильный шкаф. Высушивали до постоянной массы при $100^\circ C$ в сушильном шкафу, охлаждали до комнатной температуры и вновь взвешивали. Массовую долю влаги в катионите W (%) рассчитывали по формуле

$$W = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \cdot 100,$$

где m_1 — масса набухшего ионита (г), m_2 — масса сухого ионита (г).

Содержание Ca^{2+} определяли методом комплексонометрического титрования с индикатором мурексид. Катионит Токем-200 массой 0.1 г титровали раствором 0.1 М NaOH. После установления равновесия (~5 ч) измеряли pH растворов на pH-метре ИТАН (ООО «НПП Томьаналит»). Избирательность поглощения катионита Токем-200 к Ca^{2+} изучена методом построения изотерм сорбции в интервале концентраций ионов $(0.1-1) \cdot 10^{-2}$ ммоль·мл⁻¹ из растворов нитратов металлов с pH ~ 4.5. Ионную силу раствора поддерживали постоянной 0.1 добавлением $NaNO_3$.

Растворы для получения материалов по золь-гель технологии готовили смешиванием растворителя (бутанола) и кислотного катализатора поликонденсации — фосфорной кислоты ($c = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹). Затем в раствор бутанол-фосфорная кислота вносили смесь тетрабутоксититана ($c = 0.1$ моль·л⁻¹) и тетраэтоксисилана ($c = 2.2 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹). Созревание зо-

лей проводили при комнатной температуре в течение 3 сут. Растворы для приготовления материалов хранили при $25^\circ C$. Кальцийсодержащие образцы катионита Токем-200 погружали в агрегативно-стабильный золь на 12 ч с последующей экстракцией и сушкой при $60^\circ C$ в течение 60 мин. После сушки каждый образец подвергали ступенчатой термообработке при 150, 250, $350^\circ C$ в течение 30 мин на каждой температурной ступени и при $600^\circ C$ в течение 6 ч.

Инфракрасные спектры образцов были получены с помощью Фурье-спектрометра Nicolet 6700 (Thermo Scientific) в области $4000-400$ см⁻¹. Термический анализ проводили на анализаторе TGA/DSC/DTA STA 449C (Jupiter) при линейном нагреве до $1000^\circ C$ (скорость нагрева 10 град·мин⁻¹) в потоке воздуха 100 мл·мин⁻¹. Структуру и химический состав образцов исследовали методами сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии с помощью электронного микроскопа Hitachi TM-3000 (Thermo Fisher Scientific) с приставкой ShiftED 3000 для микрорентгеноспектрального анализа.

Оценку способности формировать кальций-фосфатный слой на поверхности полученных материалов изучали *in vitro*, выдерживая образцы в растворе искусственной плазмы крови при температуре $37^\circ C$ и pH 7.4 в течение 14 сут по методике, предложенной Кокубо [9].

Обсуждение результатов

В основу выбора катионита для получения материалов со сферической формой частиц были положены результаты исследований физико-химических свойств Токем-200 и его избирательности к Ca^{2+} . Установлено, что значение полной обменной емкости катионита Токем-200 10.25 ± 0.27 ммоль·г⁻¹, а сорбционной емкости — 8.60 ± 0.08 ммоль-экв·г⁻¹,

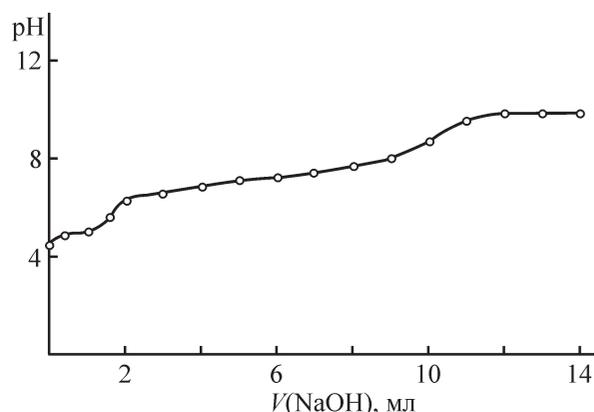


Рис. 1. Кривая pH-метрического титрования катионита Токем-200.

что составляет 84% от полной обменной емкости, влагосодержание составляет $54.0 \pm 0.5\%$. Данные результаты свидетельствуют о том, что большая часть функциональных групп катионита участвует в сорбционном процессе.

На кривой рН-метрического титрования сорбента Токем-200 (рис. 1) присутствуют хорошо выраженные две точки перегиба, что можно объяснить энергетической неоднородностью ионогенных групп [6]. Небольшой подъем на начальном участке кривой связан с наличием внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп. Точка перегиба в щелочной области свидетельствует о слабокислотном характере активных групп.

Можно выделить ряд процессов, протекающих в ходе термической обработки полученных материалов со сферической формой частиц (рис. 2). При $T_{\max} = 190^\circ\text{C}$ (рис. 2, а) происходит сгорание катионита с образованием воды и оксида углерода(IV). При температурах выше 400°C структура катионита разрушается, что сопровождается экзотермическим эффектом при 461°C .

При разложении катионита, содержащего Ca^{2+} (рис. 2, б), фиксируется дополнительный пик ($T_{\max} = 542^\circ\text{C}$), что свидетельствует об образовании CaO. Термограмма образца катионита Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев (рис. 2, в) практически не отличается от термограммы разложения катионита Токем-200 в отсутствие золя (рис. 2, б), что, возможно, связано с незначительным количеством осажденного золя. Температура разложения образца Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев составляет 600°C .

Наличие характерных полос на ИК-спектрах (рис. 3) доказывает присутствие воды и органических соединений в образцах после термической обработки и при 60°C , и при 600°C . Полосы поглощения в интервале $1794.3\text{--}1540.0\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям молекулы воды. Полосы поглощения в диапазоне $1448.2\text{--}1319.3\text{ см}^{-1}$ соответствуют деформационным колебаниям —CH_2 , —CH_3 . Это свидетельствует о том, что из материала выделяется адсорбированная вода, которая инициирует реакцию гидролиза полисилоксанов, находящихся на поверхности [8, 10].

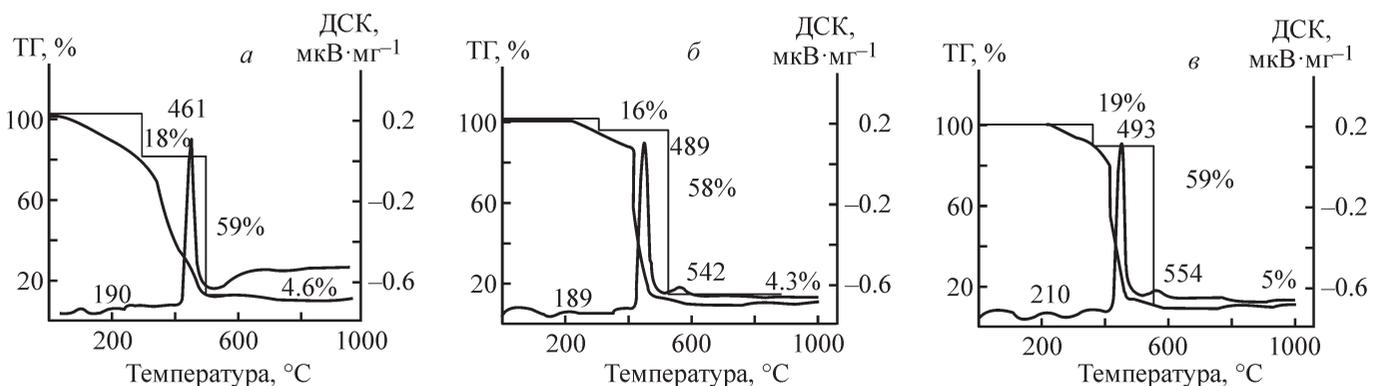


Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа образцов Токем-200 (а), Токем-200 с Ca^{2+} (б), Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев (в).

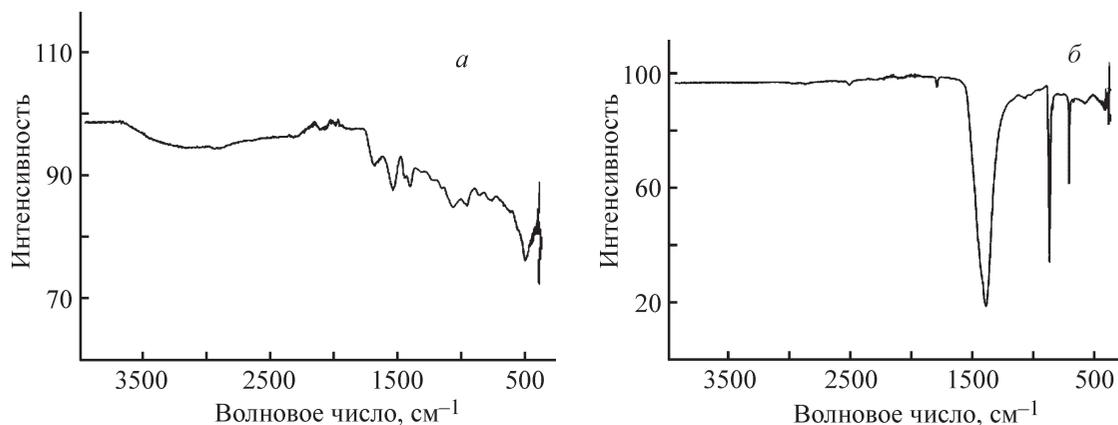


Рис. 3. ИК-спектры Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев после термической обработки при 60°C (а), 600°C (б).

Полосы поглощения в интервалах 871–859, 1060–1038 cm^{-1} соответствуют валентным асимметричным колебаниям Si—O—Si, валентным симметричным колебаниям Si—O—P. При температурной обработке 600°C фиксируется полоса поглощения 712.1 cm^{-1} ,

соответствующая валентным симметричным колебаниям Si—O—Si и P—O—P.

После термической обработки образцов Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев при 60°C фиксируется полоса поглощения 769.3 cm^{-1} , характерная для валентных

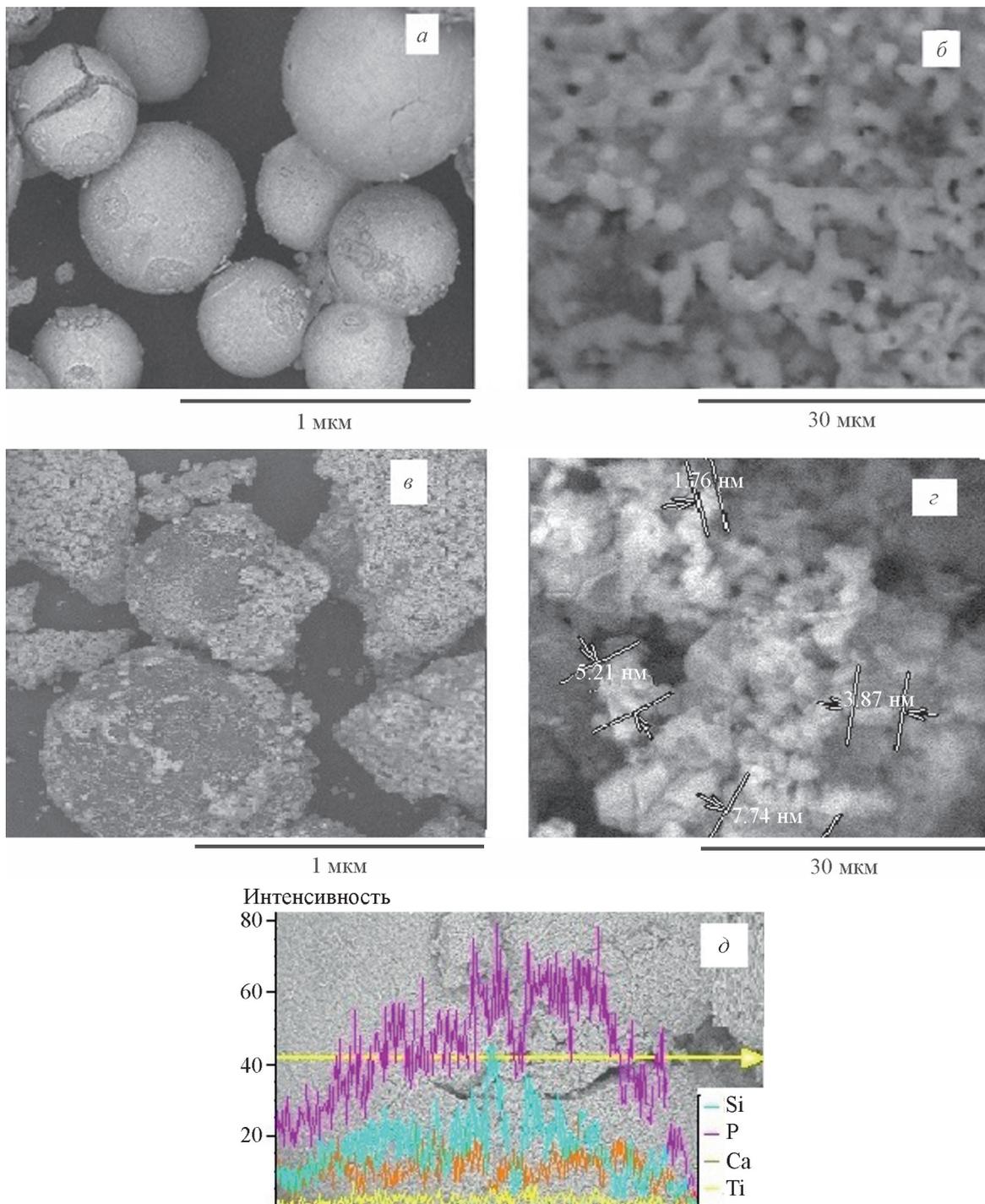


Рис. 4. Микрофотографии образцов Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев до (а, б) и после (в, г) погружения в раствор искусственной плазмы крови, и распределение элементов по поверхности образцов до погружения в раствор искусственной плазмы крови (д).

колебаний Ti—O, после термической обработки образцов Токем-200 с Ca²⁺ и нанесенным золев при 600°C фиксируется полоса поглощения 456.3 см⁻¹, которая соответствует деформационным колебаниям Ti—O.

Полосы поглощения 1078–1040, 965–930, 950–920, 620–590, 380 см⁻¹ соответствуют ν_{sym} Si—O—Ti. Группа полос в области 680–780 см⁻¹ отнесена к симметричным колебаниям мостиковых связей Si—O—Si в [SiO₄]-тетраэдрах. Полосы поглощения в низкочастотной области 550–400 см⁻¹ связаны с деформационными колебаниями концевых связей O—Si—O и колебаниями связей кальция с кислородом в [CaO₆]-октаэдрах [10].

Полученный материал характеризуется регулярной структурой со сферической формой частиц (рис. 4, а, б) TiO₂–SiO₂, каркас равномерно закреплен на катионите (рис.4, д). Термическая обработка гибридных мезоструктур приводит к формированию мезопористых материалов со специфической регулярной структурой в нанометровом диапазоне и высоко-развитой поверхностью, что важно для закрепления биологических клеток на поверхности материалов при введении в биосреду.

На поверхности образцов, погруженных в раствор искусственной плазмы крови, присутствуют рыхлые частицы, наличие которых благоприятно для формирования прочного соединения имплантата с костью (рис. 4, в, з). После выдержки образцов в искусственной плазме крови происходит минерализация и осаждение кристаллов кальций-фосфатных соединений на активных центрах поверхности покрытия, о чем свидетельствует рост содержания ионов кальция и фосфора в образце Токем-200 с Ca²⁺ и нанесенным золев (рис. 5).

После погружения в раствор искусственной плазмы крови на поверхности образца обнаруживаются ионы натрия, что свидетельствует об осаждении компонентов раствора на поверхность образца. Ионы

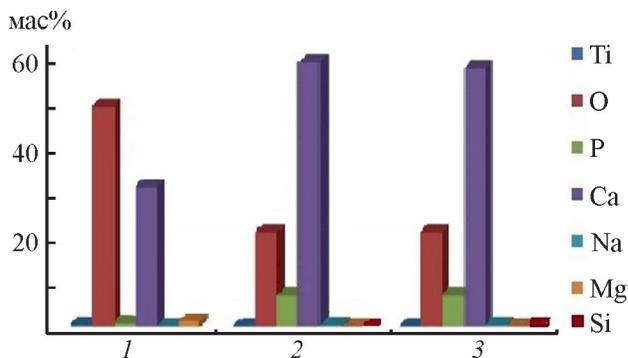
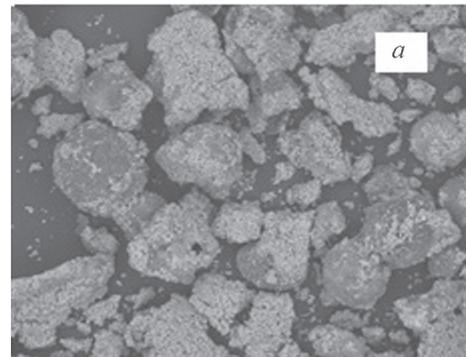


Рис. 5. Элементный состав поверхности образцов Токем-200 с Ca²⁺ и нанесенным золев до (1) и после (2, 3) погружения в раствор искусственной плазмы крови: без добавок (1, 2), в присутствии желатина (3).

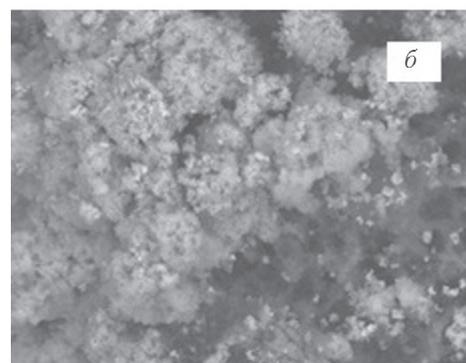
натрия и кремния способствуют ускорению процесса восстановления костной ткани [8].

На поверхности материала, находящегося в растворе искусственной плазмы крови, происходят как химические, так и структурные изменения, что ведет к увеличению pH раствора, находящегося вблизи поверхности материала. В момент погружения образцов в физиологический раствор наблюдался стремительный рост pH среды: в первые сутки pH вырос до 8.9, затем возрастание было не столь существенным (до 9.5). Рост pH свидетельствует о высокой реакционной способности исследуемых образцов и кристаллизации кальций-фосфатного слоя на поверхности материала [11, 12].

Для скрепления сферических частиц между собой при введении в биосреду необходима связующая добавка. В данной работе в качестве связующей добавки был выбран желатин из-за инертности последнего по отношению к исследуемому образцу. Исследуемые образцы помещали в желатин, а затем погружали в раствор искусственной плазмы крови, что привело к формированию на поверхности образцов высокопористых рыхлых частиц, поверхностный состав при этом



1 мкм



30 мкм

Рис. 6. Микрофотографии поверхности образцов Токем-200 с Ca²⁺ и нанесенным золев после погружения в раствор искусственной плазмы крови в присутствии желатина.

не изменяется (рис. 5, 6). Таким образом, желатин допустимо использовать в качестве связующей добавки.

Выводы

Золь-гель методом получены материалы на основе катионита Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев, характеризующиеся регулярной структурой и высококоразвитой поверхностью. На поверхности образцов Токем-200 с Ca^{2+} и нанесенным золев находятся активные центры (Si^{4+} , Ti^{4+}), которые способствуют минерализации и осаждению кристаллов кальций-фосфатных соединений на поверхность материалов в биологических средах. В качестве связующей добавки для скрепления сферических частиц между собой при введении в биосреду допустимо использовать желатин, так как он не влияет на поверхностный состав образцов.

Финансирование работы

Результаты получены в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Борило Людмила Павловна, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8639-0198>

Лютова Екатерина Сергеевна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8493-4537>

Козик Владимир Васильевич, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8112-258>

Список литературы

- [1] Przekora A. Current trends in fabrication of biomaterials for bone and cartilage regeneration: Materials modifications and biophysical stimulations // *Int. J. Mol. Sci.* 2019. V. 20. ID 435. <https://doi.org/10.3390/ijms20020435>.
- [2] Aslanidou M., Vaimakis T., Mitsionis A., Trapalis C. A novel approach on the preparation of biphasic calcium phosphate bioceramics under physiological conditions. The effect of the starting material // *Ceram. Int.* 2013. V. 39. P. 539–546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.06.060>
- [3] Смирнов В. В., Антонова О. С., Смирнов С. В., Гольдберг М. А., Комлев В. С., Баринов С. М. Влияние замещений кальция на титан и цирконий на фазообразование и структуру трикальцийфосфата и гидроксиапатита // *Неорган. материалы.* 2017. Т. 53. № 12. С. 1284–1291 [*Smirnov V. V., Antonova O. S., Smirnov S. V., Goldberg M. A., Komlev V. S., Barinov S. M.* Effect of titanium and zirconium substitutions for calcium on the formation and structure of tricalcium phosphate and hydroxyapatite // *Russ. J. Inorg. Mater.* 2017. V. 53. N 12. P. 1254–1260. <https://doi.org/10.7868/s0002337x17120065>].
- [4] Ortega B., Gardner C., Roberts S., Chung A., Wang J., Buser Z. Ceramic biologics for bony fusion — a journey from first to third generations // *Crit. Rev. Musc. Medic.* 2020. V. 13. N 4. P. 530–536. <https://doi.org/10.1007/s12178-020-09651-x>
- [5] Li H., Chang J. Stimulation of proangiogenesis by calcium silicate bioactive ceramic // *Acta Biomater.* 2013. V. 9. P. 5379–5389. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.10.019>
- [6] Борило Л. П., Козик В. В., Лютова Е. С., Жаркова В. В., Бричков А. С. Получение и свойства сферических биоматериалов для системы TiO_2-SiO_2/CaO с использованием золь-гель метода // *Стекло и керамика.* 2019. Т. 76. № 8. С. 44–50 [*Borilo L. P., Kozik V. V., Lyutova E. S., Zharkova V. V., Brichkov A. S.* Sol-gel production and properties of spherical biomaterials for the system TiO_2-SiO_2/CaO // *Russ. J. Glass Ceram.* 2019. V. 76. N 7–8. P. 315–320. <https://doi.org/10.1007/s10717-019-00191-6>].
- [7] Li X., Wang M., Deng Y., Xiao Y., Zhang X. Fabrication and properties of Ca-P bioceramic spherical granules with interconnected porous structure // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2017. V. 3. N 8. P. 1557–1566. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00232>
- [8] Balamurugan A., Sockalingum G., Michel J., Faurü J., Banchet V., Wortham L., Bouthors S., Laurent-Maquin D., Balossier G. Synthesis and characterisation of sol gel derived bioactive glass for biomedical applications // *Mater. Lett.* 2006. N 60. P. 3752–3757. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.03.102>
- [9] Kokubo T., Takadama H. How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? // *Biomaterials.* 2006. V. 27. P. 2907–2915. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- [10] Vijayalakshmi U., Rajeswari S. Preparation and characterization of microcrystalline hydroxyapatite using sol gel method // *Trends Biomater. Artif. Org.* 2006. V. 19. N 2. P. 57–62.
- [11] Bjornoy S. H., Bassett D. C., Ucar S., Andreassen J.-P., Sikorski P. A. A correlative spatiotemporal microscale study of calcium phosphate formation and transformation within an alginate hydrogel matrix // *Acta Biomater.* 2016. N 44. P. 254–266. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.08.041>
- [12] Borilo L. P., Lyutova E. S., Spivakova L. N. Study of biological properties of thin-film materials on the basis of the $SiO_2-P_2O_5-CaO$ system // *Key Eng. Mater.* 2016. N 683. 427–432. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.683.427>

О ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ 1,3-ДИКЕТОНАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАЧЕСТВЕ РАДИОЛЮМИНОФОРОВ

© Т. С. Волкова^{1,2}, В. В. Рудских¹, И. Г. Тананаев^{1,2,3}

¹ Производственное объединение «Маяк»,
456780, г. Озерск Челябинской обл., пр. Ленина, д. 31
² Озерский технологический институт НИЯУ (МИФИ),
456783, г. Озерск Челябинской обл., пр. Победы, д. 48
³ Дальневосточный федеральный университет,
690091, г. Владивосток, о. Русский, п. Аякс, д. 10
E-mail: cpl@po-mayak.ru

Поступила в Редакцию 4 марта 2021 г.
После доработки 27 декабря 2021 г.
Принята к публикации 28 декабря 2021 г.

Подтверждена возможность использования 1,3-дикетонатных производных редкоземельных элементов с общей формулой $[Ln(L_1)_4]M$ и $[Ln(L_1)_3L_2]$ в качестве радиолюминофоров, люминесцирующих под действием β -частиц 3H . В зависимости от используемого редкоземельного элемента получены люминофоры желто-зеленого (Tb) и красного (Eu) цветов свечения. Установлено, что исследованные соединения обладают приемлемой яркостью свечения для использования в технологии изготовления радиолюминесцентных светозащитных элементов.

Ключевые слова: радиолюминофор; тритий; β -частицы; люминесценция
DOI: 10.31857/S0044461822010030, EDN: SRPQVL

Радиолюминофоры, излучающие свет под воздействием корпускулярных пучков продуктов распада естественных или искусственных α - и β -радионуклидов, используются в различных областях науки и техники. Наиболее перспективной областью применения радиолюминофоров является получение источников света постоянного действия.

Конструкция радиолюминесцентного излучателя постоянного действия состоит из люминофора, радиоактивного вещества и корпуса с выходным для света окном [1]. В качестве радиоактивного вещества используются различные изотопы, например 3H , ^{90}Sr , ^{14}C , ^{35}S , ^{60}Co , ^{147}Pm , ^{204}Tl , ^{85}Kr , ^{226}Ra . Предпочтение отдают β -излучающему радионуклиду с возможно малой энергией частиц (т. е. изотопам 3H , ^{14}C , ^{35}S) [2]. Наиболее перспективными радиолюминесцентными излучателями постоянного действия являются устройства, содержащие 3H , что обусловлено экологической безопасностью и автономностью на протяжении длительного времени эксплуатации изделия, не требующего внешних источников энергии.

Наиболее эффективные радиолюминофоры, используемые в промышленности, относятся к следующим четырем классам неорганических соединений: сульфиды и сульфид-селениды; фосфаты (галогенфосфаты); силикаты; оксиды [3–5]. В большинстве случаев известные радиолюминофоры обладают недостаточной яркостью и насыщенностью цвета свечения, нестабильны под воздействием излучения радиоактивного вещества, что ограничивает возможность их использования.

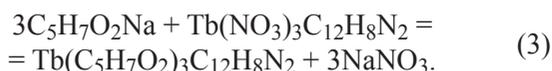
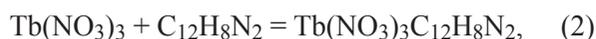
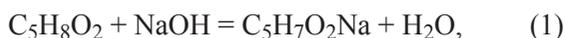
Уникальным по своим свойствам классом соединений являются комплексные соединения редкоземельных элементов с общими формулами $[Ln(L_1)_4]M^+$ [6, 7] и $[Ln(L_1)_3L_2]$ [8, 9], где Ln — ион трехвалентного редкоземельного элемента; L_1 — дикетонатный лиганд; M^+ — катион щелочного металла или ион аммония, остаток четвертичного аммониевого основания, катион пиридиния, или вторичного амина, или третичного амина; L_2 — вспомогательный бидентатный N-, P- или O-содержащий лиганд.

Установлено, что указанные комплексные соединения характеризуются высокой интенсивностью люминесценции и могут применяться в оптико-электронных устройствах [6–9]. Однако наличие люминесценции у данного класса соединений при возбуждении β -частицами ранее установлено не было.

Цель работы — определение возможности использования 1,3-дикетонатных производных комплексных соединений редкоземельных элементов в качестве радиолюминофоров, люминесцирующих под действием β -частиц ^3H .

Экспериментальная часть

Синтез комплексных соединений редкоземельных элементов основан на протекании следующих реакций [на примере ацетилацетона, $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3$ и фенантролина в качестве нейтрального лиганда]:



Для проведения реакции (1) готовили 25%-ный раствор NaOH (х.ч., АО «Реахим») путем растворения навески щелочи в деионизованной воде. Полученный раствор постепенно вводили в ацетилацетон (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») и перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч.

Для проведения реакции (2) готовили растворы соли тербия и фенантролина путем раздельного растворения навесок соответствующих солей $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Вектон») и $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., АО «Реахим») в этиловом спирте (Люкс, АО «АминоСиб»). Полученные растворы перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч до полного растворения солей. Затем растворы смешивали и перемешивали на магнитной мешалке в течение 0.5 ч. Наблюдалось образование белой нерасслаивающейся суспензии (однолигандный комплекс хлорида тербия с фенантролином).

Затем раствор ацетилацетата натрия, полученного по реакции (1), вносили в суспензию, полученную в результате протекания реакции (2). При введении ацетилацетата натрия наблюдалось растворение белой суспензии, после введения всего количества раствора образовался осадок белого цвета [реакция (3)]. Полученный осадок фильтровали через фильтр «синяя лента» (ООО «Мелиор ХХI»), затем сушили на воздухе.

Остальные экспериментальные образцы получены аналогичным способом при использовании следующих реактивов: $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., АО «Вектон»), теноилтрифторацетон (ч., Acros Organics), трифенилфосфиноксид (ч., Acros Organics), гексафторацетилацетон (ч., Acros Organics), триэтиламин (х.ч., АО «ЛенРеактив»), метилпиридиний хлорид (ч., Acros Organics), дибензоилметан (ч., Acros Organics), тетраэтиламмоний хлористый (ч., АО «ЛенРеактив»), метиламмоний хлорид (ч., Acros Organics), аминокуанидин сульфат (ч., Acros Organics), дифенилгуанидин (ч., Acros Organics).

Интенсивность свечения экспериментальных образцов люминофоров в среде ^3H (максимальная энергия β -частиц достигает 18.6 кэВ, средняя энергия — 5.7 кэВ [4]) определяли путем помещения навески образца в цилиндрические стеклянные заготовки (длина около 20 мм, внутренний диаметр около 5 мм), полые с одной стороны таким образом, чтобы высота слоя порошка люминофора составляла от 2 до 3 мм. После наполнения заготовок ^3H до абсолютного давления от 620 до 640 мм рт. ст. (85 кПа) визуально контролировали наличие и цвет свечения испытуемых люминофоров.

Обсуждение результатов

В качестве бидентатных лигандов использованы трифенилфосфиноксид и фенантролин, дикетонатных лигандов — анионы ацетилацетата, теноилтрифторацетона, гексафторацетилацетона, дибензоилметана, редкоземельных элементов — Tb и Eu , одновалентных катионов — катионы Rb , три- и тетраэтиламмония, метиламмония, метилпиридиния и др. В результате различных комбинаций перечисленных компонентов получено 12 соединений, фазовый состав которых подтвержден рентгенофазовым методом. Перечень синтезированных опытных образцов и их характеристики представлены в таблице.

При проведении испытаний в среде ^3H установлено наличие люминесценции у всех синтезированных образцов. Цвет люминесценции зависит от используемого редкоземельного элемента (красные образцы получены в составах с Eu , желто-зеленые — с Tb). Следует отметить, что визуальная яркость свечения опытного образца состава $\text{Tb}(\text{AcAc})_3\text{Phen}$ (ацетилацетат тербия с фенантролином) сопоставима с яркостью промышленно выпускаемого люминофора на основе сульфида цинка зеленого цвета свечения. Яркость люминесценции остальных образцов также была высока, однако в связи с отличием их цвета свечения от образца-сравнения проводить аналогию не впол-

Структурные формулы веществ и цвет их люминесценции в среде ^3H

№ образца	Химическая формула вещества	Общая формула	Расшифровка*			Свечение образцов в среде ^3H		
			L_n	L_1	L_2	M	цвет	визуальная оценка яркости свечения, ** %
1	$\text{Tb}(\text{AcAc})_3\text{Phen}$	$[\text{Ln}(L_1)_3L_2]$	Tb	AcAc	Phen	—	Желто-зеленый	100
2	$\text{Eu}(\text{TТА})_32\text{TPPO}$	»	Eu	TТА	TPPO	—	Красный	90
3	$\text{Eu}(\text{ГФАА})_32\text{TPPO}$	»	»	ГФАА	TPPO	—		40
4	$\text{Rb}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	$\text{M}^+[\text{Ln}(L_1)_4]^-$	»	TТА	—	Rb		40
5	$\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	»	»	»	—	Et_3NH		40
6	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Eu}(\text{TТА})_4]$	»	»	»	—	Et_4N		40
7	$\text{PyMe}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	Dbm	—	PyMe		90
8	$\text{Et}_4\text{N}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	Et_4N		90
9	$\text{HNH}_2\text{Me}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	HNH_2Me		40
10	$\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)$		40
11	$\text{HNHC}(\text{NHPh})_2[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	$\text{HNHC}(\text{NHPh})_2$		90
12	$\text{Et}_3\text{NH}[\text{Eu}(\text{Dbm})_4]$	»	»	»	—	Et_3NH		40

* AcAc — анион ацетилацетона, Phen — анион фенолтрифторацетона, TPPO — трифенилфосфиноксид, ГФАА — анион гексафторацетилацетона, Et_3NH — N-протонированный катион триэтиламмония, PyMe — N-метилпиридиния катион, Dbm — анион дибензоилметана, Et_4N — тетраэтиламмония катион, HNH_2Me — N-протонированный катион метиламмония, $\text{HNHC}(\text{NH}_2)(\text{NHNH}_2)$ — N-протонированный катион диаминогуанидина, $\text{HNHC}(\text{NHPh})_2$ — N-протонированный катион дифенилгуанидина симметричного; «←» — отсутствует в соединении.

** По сравнению с люминофором на основе ZnS.

не корректно, так как глаз наиболее восприимчив к зеленому цвету (следовательно, яркость этого цвета кажется выше) [10].

Технология синтеза отличается предельной простотой (основана на обменной реакции с образованием осадка в водном или неводном растворе) и может быть реализована при наличии соответствующих реактивов в любой химической лаборатории. Последнее обстоятельство обуславливает широкие перспективы по использованию данного класса соединений в различных отраслях промышленности.

Выводы

Экспериментальным путем подтверждено наличие люминесценции 1,3-дикетонатных производных комплексных соединений редкоземельных элементов на примере Eu и Tb с общей формулой $[\text{Ln}(\text{L}_1)_4]\text{M}$ и $[\text{Ln}(\text{L}_1)_3\text{L}_2]$ под действием β -частиц ^3H . Наибольшей визуальной яркостью свечения, сопоставимой с яркостью промышленно выпускаемого люминофора на основе сульфида цинка зеленого цвета свечения, характеризовался образец ацетилацетата тербия с фенантролином. Варьированием состава комплексного соединения (тип лигандов и редкоземельного элемента) могут быть получены различные люминесцирующие составы. Наличие люминесценции у исследованных соединений при возбуждении β -частицами позволяет сделать вывод о перспективности их практического использования в качестве радиоломинофоров.

Благодарности

Авторы выражают признательность д.х.н. А. Г. Мирочнику (Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук) за помощь в проведении синтеза опытных образцов.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Т. С. Волкова — синтез образцов люминофоров, исследование наличия и яркости свечения образцов в среде ^3H ; В. В. Рудских — разработка методики

проведения эксперимента; И. Г. Тананаев — выбор направления исследований, разработка составов синтезируемых образцов.

Информация об авторах

Волкова Татьяна Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0560-3041>
Рудских Вячеслав Васильевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1797-5950>
Тананаев Иван Гундарович, д.х.н., член-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2159-8182>

Список литературы

- [1] Пат. РФ 2277234 (опубл. 2006). Радиоломинесцентный излучатель ВУФ-диапазона.
- [2] Михальченко Г. А. Радиоломинесцентные излучатели. М.: Энергоатомиздат, 1988. С. 49–56.
- [3] Марковский Л. Я. Люминофоры. Л.: Химия, 1966. С. 52–93.
- [4] Казанкин О. Н. Неорганические люминофоры. Л.: Химия, 1975. С. 29–55.
- [5] Волкова Т. С., Рудских В. В., Тананаев И. Г. Перспективные газовые радиоломинесцентные светоэлементы // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 604–608 [Volkova T. S., Rudskikh V. V., Tananaev I. G. Gas-filled radioluminescent light sources and prospect for their further development // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 5. P. 738–742. <https://doi.org/10.1134/S1070427217050123>].
- [6] Пат. РФ 2469041 (опубл. 2012). Люминесцирующие комплексные соединения РЗЭ с пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [7] Пат. РФ 2485162 (опубл. 2013). Люминесцирующие анионные комплексные соединения редкоземельных элементов со фторированными пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [8] Пат. РФ 2470026 (опубл. 2012). Люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с пиразоилсодержащими 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [9] Пат. РФ 2485163 (опубл. 2013). Люминесцирующие комплексные соединения редкоземельных элементов с пиразоилсодержащими фторированными 1,3-дикетонами и способ их получения.
- [10] Гурецкая З. И. Технология люминофоров и люминесцентных экранов. М.: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д. И. Менделеева, 2005. С. 51–53.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НИТРАТОВ ЦИКЛОДЕКСТРИНОВ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

© Ю. М. Михайлов¹, Л. Б. Романова¹, М. А. Рахимова¹, А. В. Даровских^{1,*},
А. Е. Тарасов¹, Д. Ю. Ковалев², А. П. Сиротина³

¹ Институт проблем химической физики РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

² Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,

142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8

³ Институт нанотехнологий микроэлектроники РАН,

119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 32а

* E-mail: avd@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 16 сентября 2021 г.

После доработки 7 декабря 2021 г.

Принята к публикации 16 декабря 2021 г.

Методом рентгеновской дифракции проведен анализ структуры нитратов α -, β - и γ -циклодекстринов. Установлено, что с увеличением количества нитратных групп в нитратах β - и γ -циклодекстринов происходит изменение структуры от кристаллической при степени замещения гидроксильных групп 9–12% до аморфной при степени замещения более 40%, что является следствием стерических факторов и различной степени полярности функциональных групп (ОН) и (ОНО₂). В случае с нитратами α -циклодекстрина с увеличением степени замещения гидроксильных групп тенденция к аморфизации вещества, характерная для нитратов β - и γ -циклодекстринов, сохраняется, однако при степени замещения 98–100% наблюдается появление новой кристаллической фазы. Вероятно, молекулы нитратов α -циклодекстринов, имеющие в своем составе только 6 глюкопиранозных звеньев, вследствие стерических эффектов претерпевают структурные изменения, в результате которых образуется новая молекулярная кристаллическая структура с более устойчивой конфигурацией.

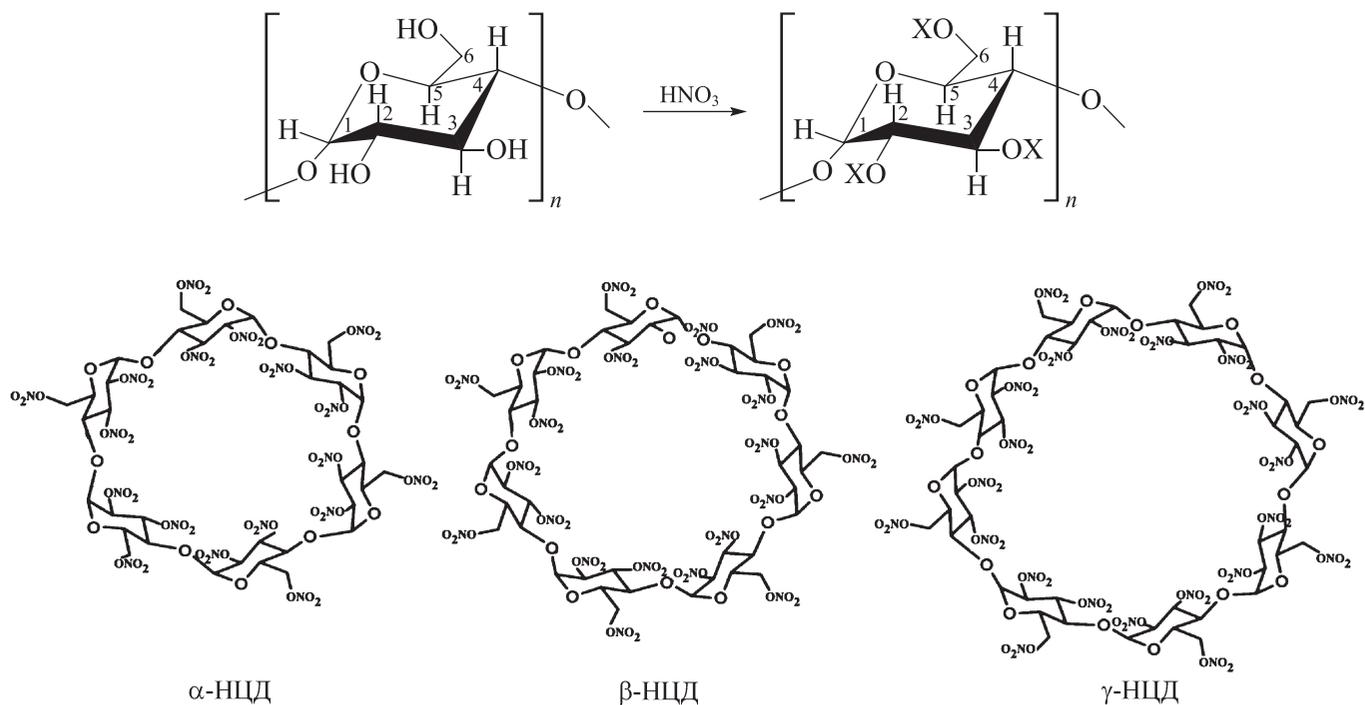
Ключевые слова: нитраты циклодекстринов; степень замещения; кристаллическая структура; аморфизация

DOI: 10.31857/S0044461822010042, EDN: UHVZIJ

Циклодекстрины и их производные — сложные природные циклические олигосахариды, состоящие из остатков D-глюкопиранозы. Наибольшее распространение и коммерческое использование получили α -, β - и γ -циклодекстрины, которые состоят из 6, 7 или 8 глюкопиранозных звеньев соответственно. Циклодекстрины и их производные в силу относи-

тельной дешевизны, биоразлагаемости и нетоксичности в последние десятилетия интенсивно исследуются и широко используются в различных областях промышленности: пищевой, фармацевтической, косметической, химической и биохимической и др. [1].

Процесс образования нитратов циклодекстринов (НЦД) можно выразить следующим общим уравнением:



Нитраты циклодекстринов по своему строению похожи на нитроцеллюлозу и поэтому могут представлять интерес в качестве энергоемких соединений [2–4]. Однако наряду с полностью нитрованными циклодекстринами интерес представляют и их неполные нитраты, которые могут быть использованы как индивидуальные вещества, например, в качестве доноров оксида азота в лекарственных средствах или как промежуточные соединения для дальнейших химических превращений.

Вероятнее всего, нитраты циклодекстринов, подобно исходным циклодекстринам, обладают такой же тороидальной структурой макроциклов и имеют наноразмерную гидрофобную полость, за счет чего могут образовывать комплексы включения с различными веществами [5].

Свойства циклодекстринов и некоторых производных, в том числе их строение и структура, достаточно хорошо изучены [1, 6]. Так, в работах по изучению структуры гидратов α -циклодекстринов [7, 8], β -циклодекстринов [6, 9] и γ -циклодекстринов [10] установлено, что циклодекстрины имеют кристаллическую структуру. С водой они образуют гидраты, при этом происходит уплотнение структуры, снижение кристалличности и искажение макроциклов циклодекстринов вследствие включения определенного количества молекул воды в полость молекулы циклодекстрина [11, 12].

По данным рентгеноструктурного анализа, при замещении водорода гидроксильных групп в β -ци-

клодекстрине на метильную [13–15] или гидрокси-пропильную [16] группу наблюдаются изменения в структуре образующихся производных β -циклодекстринов, они становятся аморфными веществами. Литературных данных о структуре нитратов циклодекстринов нами найдено не было.

Цель работы — изучение влияния степени замещения гидроксильных групп на нитратные в макроцикле α -, β - и γ -циклодекстринов на структуру получаемых нитратов.

Экспериментальная часть

В работе использовали α -, β - и γ -циклодекстрины (Sigma-Aldrich, кат. номер C4642, C4767, C4892). Исходные циклодекстрины содержат до 18–20% кристаллизационной воды в зависимости от методов приготовления и сушки препарата, поэтому перед проведением реакций нитрования циклодекстрины сушили при температуре 100°C в течение 10–50 ч в зависимости от содержания воды в исходном циклодекстрине. Для реакций использовали α -, β - и γ -циклодекстрины, содержащие 0.5–0.8 моль воды на 1 моль циклодекстрина, т. е. ~1 мас%.

Нитраты циклодекстринов с определенной степенью замещения получали нитрованием соответствующих циклодекстринов по разработанной ранее методике [17]. Для проведения реакций нитрования использовали концентрированную азотную кислоту (Sigma-Aldrich, кат. номер 1.00455) с плотностью

1.51 г·см⁻³, которую дополнительно очищали перегонкой при пониженном давлении* [18], а также ее водные растворы концентрацией 75–98%. Массовую долю азотной кислоты определяли согласно методикам.**

Определение количества нитратных групп в нитратах циклодекстринов осуществляли по разработанному ранее методикам: методом ЯМР-спектроскопии [18] высокого разрешения на Bruker AVANCE-3 500 с рабочей частотой 500 МГц, а также методом ИК-спектроскопии [19] на FTIR-спектрофотометре Bruker Alpha (шаг сканирования 2 см⁻¹, диапазон измерения 4000–360 см⁻¹, число сканирований образца и фона 56) в кювете из NaCl с фиксированной толщиной 0.00506 см.

Степень замещения рассчитывалась как отношение количества образующихся ONO₂-групп в нитратах циклодекстринов к максимально возможному их количеству (18 ONO₂-групп — для нитратов α-циклодекстрина, 21 — для нитратов β-циклодекстрина, 24 — для нитратов γ-циклодекстрина). Рассчитанная степень замещения является среднестатистической величиной, так как получающиеся нитраты циклодекстринов имеют молекулярно-структурную неоднородность, в значительной степени зависящую от условий проведения реакции нитрования.

Структура нитратов циклодекстринов с различной степенью замещения исследовалась методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН 3М (НПП «Буревестник») с монохроматором на вторичном пучке, излучение CuK_α, шаг 0.02°, экспозиция 4 с в точке, интервал 2θ = 5–35°. В качестве бесфоновой подложки использовался монокристаллический диск Si.

Обсуждение результатов

При увеличении количества нитратных групп в нитратах циклодекстринов наблюдается аморфизация структуры (см. рисунок, а). Дифрактограммы исходных β- и γ-циклодекстринов свидетельствуют о низкосимметричной кристаллической структуре этих веществ. При степени замещения 12% в нитрате β-циклодекстрина происходит структурный переход (см. рисунок), кристаллическая структура исходного β-ци-

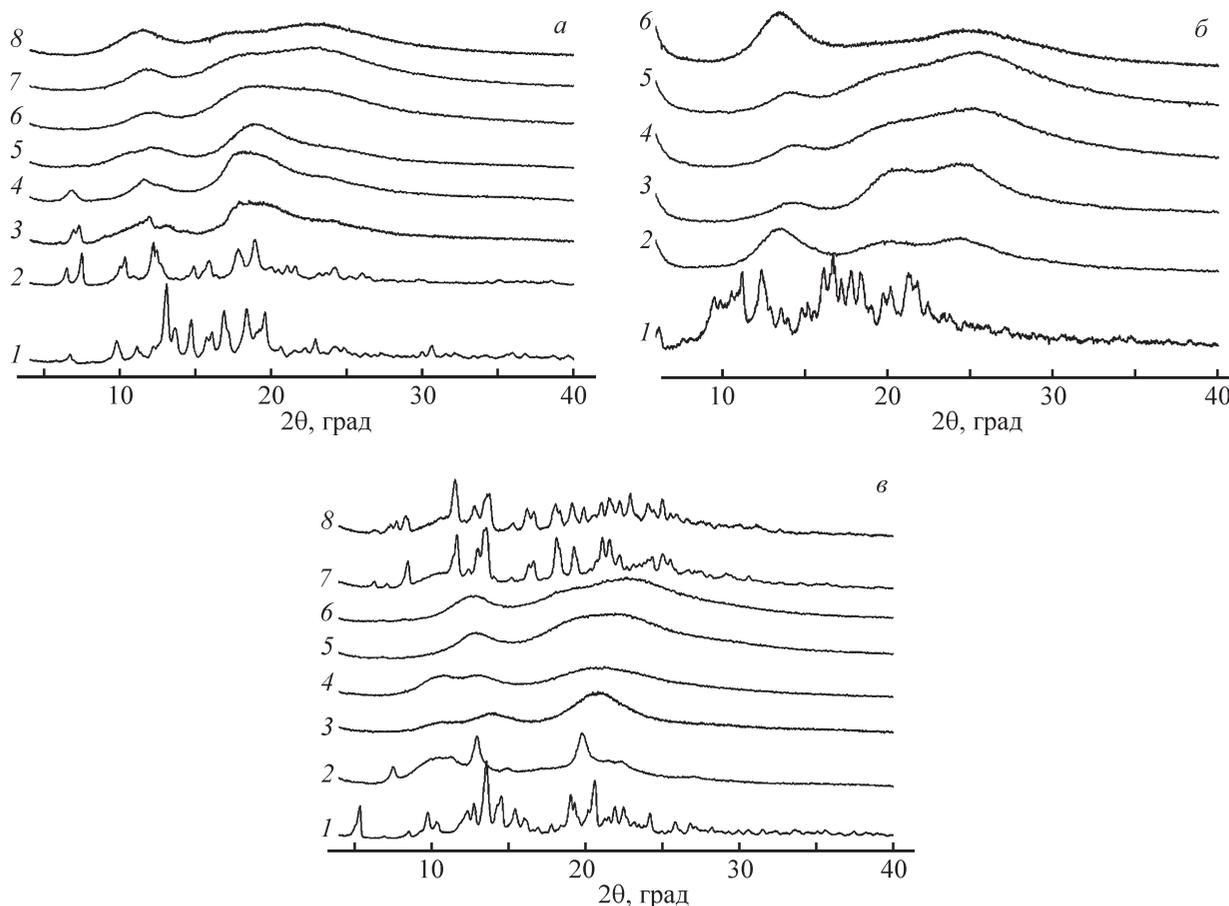
клодекстрина изменяется, что, очевидно, связано с замещением гидроксильных групп на нитратные. При увеличении степени замещения до 22% дифракционные линии исходного β-циклодекстрина практически исчезают, и на дифрактограмме наблюдается несколько сильно размытых диффузных линий. Дальнейшее увеличение степени замещения приводит к полной потере кристаллической структуры нитратом β-циклодекстрина. Начиная с 40%-ной степени замещения нитрат β-циклодекстрина является рентгеноаморфным веществом, т. е. может состоять как из наноразмерных кристаллитов, так и (или) аморфной фазы: наблюдается лишь ближний порядок молекулярной структуры.

Аналогичная тенденция изменения структуры от кристаллической до рентгеноаморфной при замещении гидроксильных групп на нитратные наблюдается и в случае нитратов γ-циклодекстрина (см. рисунок, б). Различия между нитратами β- и γ-циклодекстринов заключаются лишь в том, что изменение кристаллической структуры нитратов γ-циклодекстрина при замещении гидроксильных групп на нитратные происходит при меньшей степени замещения. Уже при степени замещения 8%, которая соответствует замещению двух гидроксильных групп из 24, дифрактограмма нитратов γ-циклодекстрина свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии продукта. Таким образом, практически все нитраты γ-циклодекстрина являются рентгеноаморфными веществами.

Для нитратов α-циклодекстрина тенденция аморфизации вещества с увеличением степени замещения, характерная для нитратов β- и γ-циклодекстринов, сохраняется (см. рисунок, в). Так, при степени замещения 9% дифракционные линии исходной фазы α-циклодекстрина практически исчезают, а дальнейшее увеличение количества нитратных групп в макроцикле приводит к полной потере кристаллической структуры. Однако при 98–100%-ной степени замещения на дифрактограммах нитратов α-циклодекстрина появляются дифракционные линии, которые свидетельствуют о наличии кристаллической структуры. Сопоставление дифрактограмм исходного α-циклодекстрина и его нитрата с 98–100%-ной степенью замещения показывает, что кристаллическая структура этих соединений различна. Установить пространственную группу и структурные данные нитрата α-циклодекстрина, относящегося, по-видимому, к одной из низших сингоний, методом порошковой дифрактометрии проблематично и представляет собой отдельную задачу. Переход от аморфной к кристаллической структуре в нитратах α-циклодекстрина при практически полном замещении гидроксильных групп не является слу-

* Чистые химические вещества. Изд. 4-е, перераб. и доп. / Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. М.: Химия, 1974. С. 162–164.

** ГОСТ 701–89. Кислота азотная концентрированная. Технические условия. ГОСТ 28959–91. Кислота азотная техническая. Метод определения концентрации по измерению плотности.



Дифрактограммы исследуемых веществ.

а) β -циклодекстрин (1) и его производные со степенью замещения гидроксильных групп на нитратные (%): 2 — 12, 3 — 22, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 70, 7 — 80, 8 — 100; *б)* γ -циклодекстрин (1) и его производные со степенью замещения гидроксильных групп на нитратные (%): 2 — 9, 3 — 40, 4 — 73, 5 — 80, 6 — 100; *в)* α -циклодекстрин (1) и его производные со степенью замещения гидроксильных групп на нитратные (%): 2 — 14, 3 — 44, 4 — 72, 5 — 81, 6 — 93, 7 — 99, 8 — 100.

чайным артефактом. Он подтвержден анализом 7 образцов нитратов α -циклодекстрина с 98–100%-ной степенью замещения, полученных независимо друг от друга.

Трактовка обнаруженного эффекта лежит вне рамок настоящей работы и требует проведения дополнительных исследований. Следует отметить, что наблюдаемый переход в кристаллическое состояние характерен только для макроциклов нитратов α -циклодекстрина, для нитратов β - и γ -циклодекстринов подобного изменения структуры нет. Вероятно, молекулы нитратов α -циклодекстрина, имеющие в своем составе 6 глюкопиранозных звеньев, вследствие стерических эффектов претерпевают изменения, в результате которых структура макромолекулы изменяется с формированием новой молекулярной кристаллической структуры с более устойчивой конфигурацией периодической пространственной структуры.

Можно предположить, что аморфизация нитратов циклодекстринов при замещении гидроксильных групп на нитратные является следствием различной степени полярности функциональных групп. В случае сильнополярных ОН-групп макроциклы образуют между собой водородные и ван-дер-ваальсовы связи, формируя трехмерную молекулярную периодическую структуру. При замещении ОН-групп на менее полярные ONO_2 -группы водородные связи и ван-дер-ваальсовое взаимодействие ослабевают, и молекулярные макроциклы сохраняют только ближний порядок.

Возможно также, что определенный вклад в дестабилизацию кристаллической структуры вносит стерический эффект. Размер нитратных групп существенно больше, чем гидроксильных, что препятствует сближению и определенной пространственной ориентации макроциклов и делает невозможным образование кристаллической структуры.

Выводы

Методом рентгенофазового анализа изучена структура нитратов α -, β - и γ -циклодекстринов с различной степенью замещения гидроксильных групп в циклодекстринах на нитратные. Установлено, что замена гидроксильных групп на нитратные в циклодекстринах приводит к изменению внутри- и межмолекулярных связей в глюкопиранозном кольце нитратов циклодекстринов и, как следствие, изменению их структуры. Для макроцикла нитрата циклодекстрина с минимальным количеством звеньев — нитрата α -циклодекстрина наблюдается переход в кристаллическое состояние при 98–100%-ной степени замещения.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН «<https://equipments.icp.ac.ru/ru/equipments/skr/askr>» и оборудования РЦКП ИСМАН.

Авторы выражают благодарность А. В. Черняку за помощь в интерпретации данных ЯМР-спектроскопии.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПХФ РАН 0089-2019-0005 (№ государственной регистрации АААА-А19-119101690058-9), государственного задания ИСМАН РАН, тема 44.1 (№ государственной регистрации АААА-А20-120021890022-5).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ю. М. Михайлов и Л. Б. Романова участвовали в постановке задач исследования, осуществляли литературный поиск; М. А. Рахимова и А. В. Даровских синтезировали неполные нитраты циклодекстринов с различной степенью замещения гидроксильных групп на нитратные, определяли степень замещения гидроксильных групп на нитратные в исследуемых циклодекстринах методом ЯМР-спектроскопии; А. Е. Тарасов определял степень замещения гидроксильных групп на нитратные в исследуемых циклодекстринах методом ИК-спектроскопии;

Д. Ю. Ковалев и А. П. Сиротина проводили рентгенофазовый анализ синтезированных нитратов циклодекстринов.

Информация об авторах

Михайлов Юрий Михайлович, акад. РАН, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1894-4814>

Романова Людмила Борисовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5630-9109>

Рахимова Мария Аркадьевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1388-199X>

Даровских Анна Владимировна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7879-1370>

Тарасов Александр Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2125-1111>

Ковалев Дмитрий Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8285-5656>

Сиротина Анна Петровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5098-9705>

Список литературы

- [1] *Del Valle E. M. M.* Cyclodextrins and their uses: A review // *Process Biochem.* 2004. V. 39. N 9. P.1033–1046. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(03\)00258-9](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(03)00258-9)
- [2] Pat. US 5114506 (publ. 1992). Energetic composites of cyclodextrin nitrate esters and nitrate ester plasticizers.
- [3] Pat. US 6468370 (publ. 2002). Gas generating composition for vehicle occupant protection apparatus.
- [4] Pat. US 6293201 (publ. 2001). Chemically reactive fragmentation warhead.
- [5] *Mikhailov Y. M., Romanova L. B., Tarasov A. E., Darovskikh A. V.* Inclusion complexes of cyclodextrin nitrates with compounds containing explosive groups in their composition // *Proceedings of 22th International Seminar «New Trends in Research of Energetic Materials».* Czech Republic, Pardubice, 2019. P. 550–554.
- [6] *Damodharan L., Pattabhi V.* Solvent interaction with β -cyclodextrin as observed in crystal structures // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2004. V. 423. P. 17–35. <https://doi.org/10.1080/15421400490502328>
- [7] *Lindner K., Saenger W.* Topography of cyclodextrin inclusion complexes. XVI. Cyclic system of hydrogen bonds: Structure of α -cyclodextrin hexahydrate, form (II): Comparison with form (I) // *Acta Cryst.* 1982. V. 38. P. 203–210. <https://doi.org/10.1107/S0567740882002386>
- [8] *Calabro M. L., Tommasini S., Donato P., Raneri D., Stancanelli R., Ficarra P., Ficarra R., Costa C., Catania S., Rustichelli C., Gamberini G.* Effects of α - and β -cyclodextrin complexation on the physicochemical properties and antioxidant activity of some

- 3-hydroxyflavones // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2004. V. 35. P. 365–377.
<https://doi.org/10.1016/j.jpba.2003.12.005>.
- [9] *Steiner T., Koellner G., Ali S., Zakim D., Saenger W.* Crystalline β -cyclodextrin·12H₂O reversibly dehydrates to β -cyclodextrin·10.5 H₂O under ambient conditions // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1992. V. 188. P. 1060–1066.
[https://doi.org/10.1016/0006-291x\(92\)91339-r](https://doi.org/10.1016/0006-291x(92)91339-r)
- [10] *Harata K.* The structure of the cyclodextrin complex. XX. Crystal structure of uncomplexed hydrated γ -cyclodextrin // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1987. V. 60. P. 2763–2767. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.2763>
- [11] *Cunha-Silva L., Jose J. C. Teixeira-Dias.* How humidity affects the solid-state inclusion of 2-phenoxyethanol in β -cyclodextrin: A comparison with β -cyclodextrin // *New J. Chem.* 2004. V. 28. P. 200–206. <https://doi.org/10.1039/b309491j>
- [12] *Steiner T., Koellner G.* Crystalline beta-cyclodextrin hydrate at various humidities: Fast, continuous, and reversible dehydration studied by x-ray diffraction // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. V. 116. P. 5122–5128.
<https://doi.org/10.1021/ja00091a014>
- [13] *Spulber M., Pinteala M., Fifere A., Moldoveanu C., Mangalagiu L., Harabagiu V., Simionescu B. C.* Water soluble complexes of methyl- β -cyclodextrin and sulconazole nitrate // *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* 2008. V. 62. P. 135–142.
<https://doi.org/10.1007/s10847-008-9448-y>
- [14] *Ren Y., Liu Y., Niu R., Liao X., Zhang J., Yang B.* Host-guest inclusion system of oleanolic acid with methyl- β -cyclodextrin: Preparation, characterization and anticancer activity // *J. Molec. Structure.* 2016. V. 1117. P. 1–7.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2016.03.071>
- [15] *Никитин Н. А.* Циклодекстрины и их комплексы включения (обзор литературы) // *Вопр. биол., мед. и фармацевт. химии.* 2015. № 6. С. 3–11.
- [16] *Fernandes C. M., Vieira M. V., Veiga F. J. B.* Physicochemical characterization and in vitro dissolution behavior of nicardipine–cyclodextrins inclusion compounds // *Eur. J. Pharmacol. Sci.* 2002. V. 15. P. 79–88.
[https://doi.org/10.1016/S0928-0987\(01\)00208-1](https://doi.org/10.1016/S0928-0987(01)00208-1)
- [17] *Михайлов Ю. М., Романова Л. Б., Тарасов А. Е., Рахимова М. А., Даровских А. В., Баринова Л. С.* Исследование процесса получения нитратов циклодекстринов // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 7. С. 1049–1054. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070224> [*Mikhailov Y. M., Romanova L. B., Tarasov A. E., Rakhimova M. A., Darovskikh A. V., Barinova L. S.* Preparation of cyclodextrin nitrates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. N 7. P. 1217–1221. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070224>].
- [18] *Романова Л. Б., Баринова Л. С., Лагодзинская Г. В., Казаков А. И., Михайлов Ю. М.* Получение и анализ методом ЯМР нитратов бета-циклодекстрина // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 12. С. 1809–1815.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214120155> [*Romanova L. B., Barinova L. S., Lagodzinskaya G. V., Kazakov A. I., Mikhailov Y. M.* Preparation and NMR analysis of β -cyclodextrin nitrates // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 12. P. 1884–1889. <https://doi.org/10.1134/S1070427214120155>].
- [19] *Родин М. Д., Романова Л. Б., Даровских А. В., Горбунова М. А., Тарасов А. Е.* ИК-спектральная методика определения степени нитрования β -циклодекстрина // *Журн. прикл. спектр.* 2018. Т. 85. № 4. С. 639–644.
<https://doi.org/10.1007/s10812-018-0706-5> [*Rodin M. D., Romanova L. B., Darovskikh A. V., Gorbunova M. A., Tarasov A. E.* IR-spectroscopic method for determining the degree of nitration of β -cyclodextrin // *J. Appl. Spectrosc.* 2018. V. 76. N 4. P. 639–644. <https://doi.org/10.1007/s10812-018-0706-5>].

О ФОРМИРОВАНИИ УСТОЙЧИВЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ N-СУКЦИНИЛА ХИТОЗАНА И ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛ-N,N-ДИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА

© М. В. Базунова, Р. А. Мустакимов, Э. Р. Бакирова

Башкирский государственный университет,
450076, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
E-mail: mbazunova@mail.ru

Поступила в Редакцию 13 июля 2021 г.
После доработки 18 ноября 2021 г.
Принята к публикации 16 декабря 2021 г.

Проведено изучение влияния условий получения на размерные характеристики и стабильность частиц водных дисперсий положительно и отрицательно заряженных полиэлектrolитных комплексов на основе N-сукцинила хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида. Установлено, что с повышением концентраций исходных растворов полимеров независимо от порядка их смешения и заряда комплекса сужается интервал мольных соотношений исходных полиэлектrolитов, при которых наблюдается агрегативная устойчивость дисперсий частиц комплексов. Наиболее широкий интервал мольных соотношений существования устойчивых дисперсий (0.20–0.55) наблюдается для систем отрицательно заряженных комплексов с исходной концентрацией компонентов 0.05%. Показано, что в присутствии 0.1 М раствора NaCl в обоих типах комплексов происходит уменьшение начального радиуса частиц до 75–80 нм. Добавление более концентрированных растворов хлорида натрия, особенно в системы на основе положительно заряженных комплексов, приводит к увеличению начального радиуса частиц до 90–700 нм. С течением времени происходит увеличение размеров частиц, при этом изменение мольного соотношения компонентов практически не влияет на размер частиц комплексов. Средний размер частиц полиэлектrolитных комплексов в области относительной седиментационной устойчивости дисперсных систем составляет 75–403 нм, что создает перспективы для их использования в качестве носителей лекарственных средств с целью таргетной доставки.

Ключевые слова: натриевая соль N-сукцинила хитозана; поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид; полиэлектrolитные комплексы; размер частиц; турбидиметрия; метод спектра мутности
DOI: 10.31857/S0044461822010054, EDN: AAZQUE

Одной из задач, которую можно решить с помощью полимерных нано- и микрочастиц, является создание систем таргетной доставки лекарственных средств. Лекарственные препараты, в состав которых входят действующие вещества, заключенные в полимерные нано- и микрочастицы, могут характеризоваться меньшим количеством неблагоприятных

побочных явлений, более высокой биодоступностью и терапевтической эффективностью действия по сравнению с классическими лекарственными препаратами [1, 2]. Подавляющее количество систем, содержащих полимерные нано- и микрочастицы, основано на биосовместимых материалах с использованием природных полисахаридов (карбоксиметилцеллюло-

за, хитозан и его производные), полиэфиров (полилактид, полигликолид и их сополимеры), полиамидов [2, 3].

С помощью регулирования конформационно-надмолекулярного состояния биосовместимых и биодеградируемых полимерных материалов можно управлять их физико-химическими свойствами и скоростью высвобождения фармацевтической субстанции, что имеет важное значение для создания лекарственных средств таргетной доставки. В связи с этим наибольший интерес в качестве систем инкапсуляции молекул действующего вещества представляет использование частиц биосовместимых полиэлектролитных комплексов, так как варьированием условий их получения можно регулировать степень агрегации макромолекул, а следовательно, и конформационно-надмолекулярное состояние.

При разработке материалов на основе нано- и микрочастиц полиэлектролитных комплексов особое внимание уделяется термодинамической стабильности, поведению систем в условиях изменения рН, ионной силы среды, температуры, магнитного поля и др. [4–6].

Однако на данный момент информации о влиянии тех или иных факторов на размерные характеристики частиц полиэлектролитных комплексов явно недостаточно. Изучение этих вопросов актуально и значимо для разработки методов получения и управления характеристиками и свойствами полиэлектролитных комплексов как с научной, так и с практической точки зрения.

Полианион натриевая соль N-сукцинила хитозана (СХТЗ) не проявляет токсичности, водорастворима и характеризуется биосовместимостью с тканями организма [7, 8]. Поликатион поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (ПДАДМАХ) проявляет противогрибковые и бактерицидные свойства и перспективен для использования в медицинских материалах [9–11].

Цель работы — установление влияния условий получения на размерные характеристики и стабильность частиц водных дисперсий полиэлектролитных комплексов на основе СХТЗ и ПДАДМАХ.

Экспериментальная часть

Для формирования полиэлектролитных комплексов использовались следующие полимеры: СХТЗ с молекулярной массой 200 кДа со степенью замещения СХТЗ по аминок группам 75% и степенью деацетилирования исходного образца хитозана, из которого был получен СХТЗ, 82% (ЗАО «Биопрогресс»);

ПДАДМАХ с молекулярной массой 47 кДа (АО «Башкирская содовая компания»).

Образцы исходных полиэлектролитов растворяли в очищенной воде, полученной из питьевой воды методом дистилляции.* Массовая концентрация растворов СХТЗ и ПДАДМАХ составляла 0.02–0.2%.

Процесс формирования полиэлектролитных комплексов исследовали методом турбидиметрии. Измерение оптической плотности растворов проводили на фотоколориметре КФК-2 («Загорский оптико-механический завод») с толщиной поглощающего слоя 1 см при длине волны 490 нм, при которой все компоненты оптически прозрачны. Порядок смешения растворов полиэлектролитов был различным: в системе СХТЗ–ПДАДМАХ [отрицательно заряженный полиэлектролитный комплекс (ПЭК-1)] к полианиону по каплям добавляли поликатион, в системе ПДАДМАХ–СХТЗ [положительно заряженный полиэлектролитный комплекс (ПЭК-2)] — наоборот. Состав полиэлектролитных комплексов выражали через мольные соотношения исходных полиэлектролитов z :

$$\text{ПЭК-1: } z_1 = \frac{[\text{ПДАДМАХ}]V_{\text{ПДАДМАХ}}}{[\text{СХТЗ}]V_{\text{СХТЗ}}},$$

$$\text{ПЭК-2: } z_2 = \frac{[\text{СХТЗ}]V_{\text{СХТЗ}}}{[\text{ПДАДМАХ}]V_{\text{ПДАДМАХ}}},$$

где [ПДАДМАХ], [СХТЗ] — молярные концентрации ионогенных звеньев ПДАДМАХ, СХТЗ (моль·л⁻¹); $V_{\text{ПДАДМАХ}}$, $V_{\text{СХТЗ}}$ — объемы растворов соответствующих компонентов (мл).

Растворы смесей выдерживали при температуре 25°C на магнитной мешалке с интенсивностью перемешивания 500 об·мин⁻¹ в течение 10 мин.

Результат титрования приведен в виде зависимости мутности системы τ ($\tau = 2.3D$, D — оптическая плотность) от мольного соотношения компонентов z . Смеси, отвечающие условию $\tau_{490} < 0.02$, рассматривали как прозрачные. Состав реакционной смеси, начиная с которого наблюдается повышение τ_{490} более 0.02 и появление визуальной фиксируемой опалесценции и соответственно формирование оптически различимых частиц полиэлектролитного комплекса, обозначали как z_{min} . Состав реакционной смеси, начиная с которого система теряет седиментационную устойчивость, происходит выпадение осадка и наблюдается резкий рост мутности, принимали за $z_{\text{пред}}$. Для приготовления смесей полиэлектролитов

* ФС.2.2.0020.15. Вода очищенная. Государственная фармакопея РФ. XIV изд. М., 2018.

с содержанием низкомолекулярного электролита — NaCl (х.ч., «Ленреактив») 0.1, 0.2 и 0.5 моль·л⁻¹ соответствующую навеску NaCl добавляли в рабочий раствор титруемого полиэлектролита.

Для определения среднего радиуса (r , нм) частиц полиэлектролитных комплексов использовали метод спектра мутности [12]. Основные критерии применимости метода спектра мутности приведены в работе [13].

Обсуждение результатов

Процесс образования полиэлектролитных комплексов контролируется такими факторами, как природа исходных полиэлектролитов, их молекулярная масса, последовательность смешения компонентов и, в значительной степени, их соотношение и концентрация в смеси [4]. В связи с этим методом турбидиметрического титрования были определены мольные соотношения компонентов, при которых образуется дисперсная система, не подвергающаяся процессам агрегации в течение времени, сопоставимого с временем формирования материалов на основе растворов и дисперсий полиэлектролитных комплексов (2–3 сут). В качестве титрантов использовали как раствор СХТЗ, так и раствор ПДАДМАХ.

На кривых титрования обеих систем (рис. 1) можно выделить три области. Начальный участок кривых турбидиметрического титрования соответствует гомогенной системе, в которой в ПЭК-1 присутствует

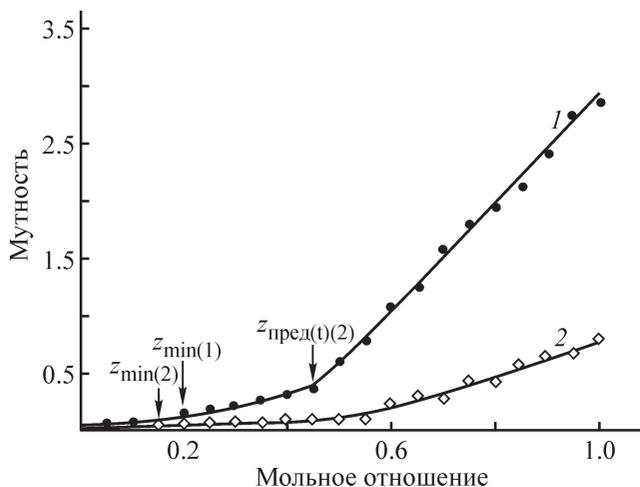


Рис. 1. Кривые турбидиметрического титрования раствора N-сукцинила хитозана раствором поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида (1) и раствора поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида раствором N-сукцинила хитозана (2).

Исходные концентрации растворов N-сукцинила хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида — 0.1%.

в избытке СХТЗ, а в ПЭК-2 присутствует в избытке ПДАДМАХ. Во всей области составов при $z \leq z_{\min}$ система остается гомогенной, что соответствует образованию растворимых полиэлектролитных комплексов.

Дальнейшее увеличение количества титранта приводит к появлению визуально наблюдаемой опалесценции, связанной с образованием частиц золя. В области от z_{\min} до $z_{\text{пред}}$ нерастворимый стехиометричный комплекс сосуществует с растворимым нестехиометричным комплексом. При значениях $z \geq z_{\text{пред}}$ оба полиэлектролита оказываются количественно включены в частицы нерастворимого стехиометричного комплекса. Дальнейшее добавление растворов противоположно заряженных полимеров приводит к резкому увеличению значений оптической плотности и образованию осадка.

На процесс формирования частиц полиэлектролитного комплекса значительное влияние оказывают не только мольные соотношения компонентов, но и их концентрации. Установлено, что с понижением концентраций исходных растворов полимеров независимо от порядка их смешения расширяется область существования агрегативно устойчивых частиц водных дисперсий комплексов. Область существования устойчивых частиц дисперсий полиэлектролитного комплекса СХТЗ–ПДАДМАХ ($\Delta z = z_{\text{пред}} - z_{\min}$) сужается со значений $\Delta z = 0.35$ для 0.05%-ных растворов до $\Delta z = 0.30$ для 0.1%-ных растворов (см. таблицу).

В случае дисперсий полиэлектролитного комплекса ПДАДМАХ–СХТЗ область существования устойчивых частиц сужается со значений $\Delta z = 0.30$ для 0.05%-ных растворов до $\Delta z = 0.25$ для 0.08–0.1%-ных растворов (см. таблицу). Более узкие интервалы устойчивости положительно заряженных комплексов ПДАДМАХ–СХТЗ можно объяснить меньшей длиной макроцепи лиофилизующего компонента (ПДАДМАХ), которая не может обеспечить необходимое количество свободных ионогенных групп, не вовлеченных в образование межцепных ионных связей [4]. Следовательно, частицы полиэлектролитного комплекса ПДАДМАХ–СХТЗ более гидрофобны, чем частицы полиэлектролитного комплекса СХТЗ–ПДАДМАХ, и поэтому для них характерна меньшая седиментационная устойчивость.

При увеличении концентрации полимеров до 0.2% осадок выпадает в первой и второй системах при добавлении уже первых капель раствора как ПДАДМАХ, так и СХТЗ. Это объясняется избытком блокирующего полиэлектролита в системе.

При рассмотрении процессов формирования частиц дисперсной фазы полиэлектролитных комплексов следует исходить из того, что при определенной

Влияние состава реакционной смеси на формирование устойчивых дисперсий в отрицательно заряженных комплексах N-сукцинил хитозана–поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид и положительно заряженных комплексах поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид–N-сукцинил хитозана

Исходная концентрация N-сукцинилла хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида, %	Мольное отношение полиэлектролитов, соответствующее появлению опалесценции (z_{\min})		Мольное отношение полиэлектролитов, соответствующее образованию нерастворимого стехиметричного комплекса ($z_{\text{пред}}$)		Интервал мольных отношений, соответствующий существованию устойчивых частиц дисперсий (Δz)	
	отрицательно заряженные комплексы	положительно заряженные комплексы	отрицательно заряженные комплексы	положительно заряженные комплексы	отрицательно заряженные комплексы	положительно заряженные комплексы
0.01	Оптически прозрачный раствор					
0.02	0.20	0.25	—	—	—	—
0.05	0.20	0.20	0.55	0.50	0.35	0.30
0.08	0.15	0.20	0.45	0.45	0.30	0.25
0.10	0.15	0.20	0.45	0.45	0.30	0.25
0.20	Выпадение осадка					

Примечание. «—» — при исходной концентрации N-сукцинилла хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида 0.02% частицы полиэлектролитных комплексов седиментационно устойчивы, не происходит выпадения осадка, $z_{\text{пред}}$ не достигается.

концентрации (более 0.1%) полиэлектролитов в растворах на основе сравнительно низкомолекулярных полимеров СХТЗ и ПДАДМАХ во взаимодействии между собой участвуют не только отдельные макромолекулы полиэлектролитов, но и находящиеся с ними в равновесии объемные макромолекулярные ассоциаты. В данном случае ионные связи образуют только доступные к взаимодействию заряженные группы на поверхности ассоциатов. Каждый ассоциат имеет большое число поверхностных зарядов, что обеспечивает ему возможность связываться с несколькими противоположно заряженными ассоциатами. Очевидно, именно это обуславливает формирование достаточно крупных, быстро теряющих устойчивость частиц полиэлектролитных комплексов, полученных из растворов СХТЗ и ПДАДМАХ концентрацией более 0.1%.

Факторами, влияющими на процесс комплексообразования в растворах полиэлектролитов, является длина цепи и соотношение длин взаимодействующих полимеров. Молекулярные массы взаимодействующих полиэлектролитов СХТЗ и ПДАДМАХ различаются практически в 4 раза, т. е. макромолекулы данных полимеров существенно различаются по длине, что и проявляется в таких характеристиках полученных комплексов, как их размер и седиментационная устойчивость, и в различии интервалов мольных соотношений компонентов, соответствующую

существованию устойчивых частиц дисперсий положительно и отрицательно заряженных полиэлектролитных комплексов.

Агрегативную устойчивость водных дисперсий полиэлектролитных комплексов при значениях мольных соотношений компонентов, входящих в интервал устойчивых комплексов, оценивали по изменению размеров частиц в течение 4 сут.

Начальные (определенные непосредственно после смешения исходных полиэлектролитов) средние радиусы частиц дисперсий ПЭК-1 составляют 75–175 нм (рис. 2), а в случае ПЭК-2 — 85–100 нм (рис. 3), т. е. начальные размеры частиц практически не зависят от типа полиэлектролитного комплекса. При этом наблюдаются прямые зависимости среднего размера частиц от мольного соотношения компонентов (рис. 2). Очевидно, при значительном недостатке блокирующего полиэлектролита образуется сравнительно небольшое число микрогетерогенных частиц золя, и вероятность их участия в последующих агрегационных процессах сравнительно мала. Рост соотношения лиофилизующий полиэлектролит:блокирующий полиэлектролит приводит к увеличению числа частиц и соответственно к росту вероятности их вовлечения в образование агрегатов большего размера. Изменение порядка смешения исходных полиэлектролитов практически не влияет на процесс образования полиэлектролитных комплексов.

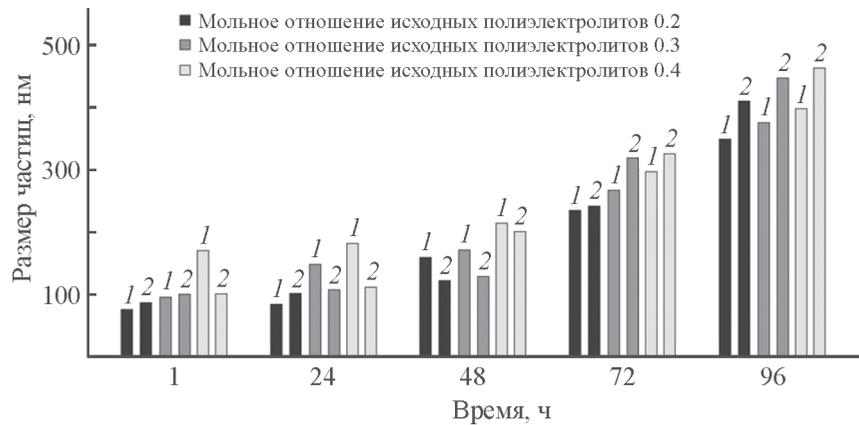


Рис. 2. Зависимость радиусов частиц полиэлектrolитных комплексов от времени выдержки.

1 — отрицательно заряженные комплексы N-сукцинил хитозана–поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид, 2 — положительно заряженные комплексы поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид–N-сукцинил хитозана. Исходные концентрации растворов N-сукцинилла хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида — 0.1%.

В растворах полиэлектrolитных комплексов развиваются агрегационные процессы, проявляющиеся в изменении размеров частиц во времени выдержки, но при небольшой длительности наблюдения (1–2 сут)

система остается агрегативно устойчивой, при этом размер частиц практически не зависит от мольного соотношения компонентов (рис. 2).

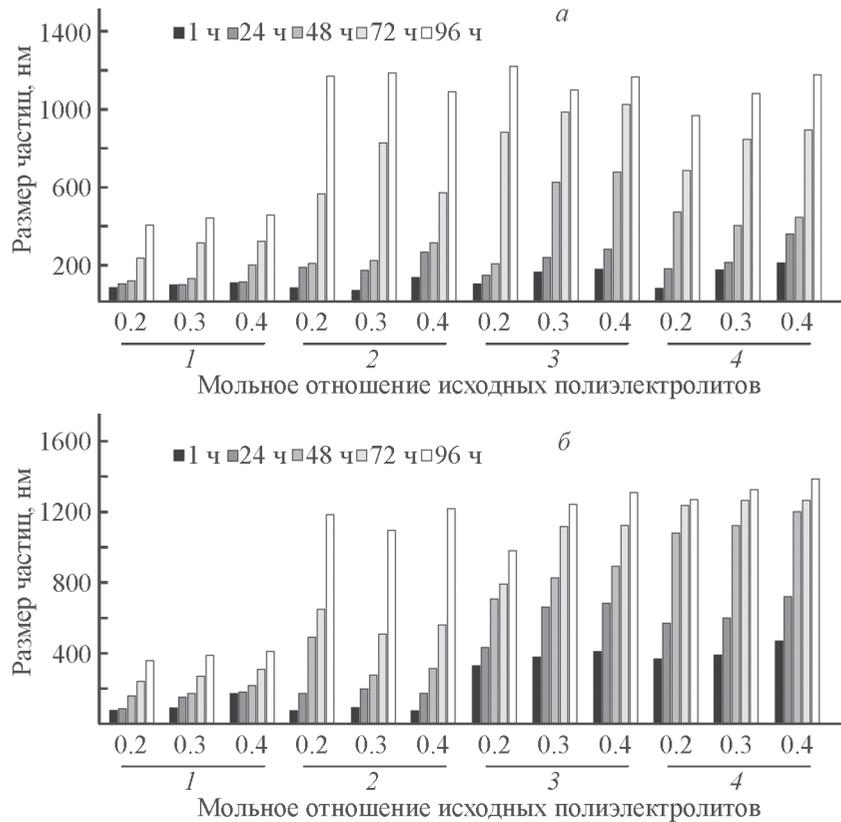


Рис. 3. Зависимость радиусов частиц полиэлектrolитных комплексов от времени выдержки для отрицательно заряженных комплексов N-сукцинил хитозана–поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (а) и для положительно заряженных комплексов поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид–N-сукцинил хитозана (б).

Исходная концентрация растворов N-сукцинилла хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида — 0.1%. 1 — без NaCl, 2 — 0.1 М NaCl, 3 — 0.2 М NaCl, 4 — 0.5 М NaCl.

Таким образом, характерным для взаимодействия компонентов полиэлектролитных комплексов ПДАДМАХ и СХТЗ в нейтральном водном растворе является образование относительно устойчивых систем с дисперсной фазой частиц полиэлектролитных комплексов, причем в данных системах непрерывно развиваются во времени процессы, приводящие к изменению размеров частиц, что в конечном счете приводит к фазовому разделению с образованием осадка. Так, после 4 сут наблюдения в обоих видах систем происходит выпадение осадка. Отчасти изменение размеров частиц ПЭК во времени может быть связано с протекающими процессами частичного гидролиза солевых карбоксилатных групп натриевой соли N-сукцинила хитозана (соль слабой кислоты и сильного основания). В результате часть карбоксилатных групп может превратиться в малодиссоциирующие карбоксильные группы, и плотность заряда макромолекул СХТЗ уменьшится, что приведет к распаду части ионных связей в частицах полиэлектролитных комплексов и изменению размера надмолекулярных образований.

На характере взаимодействия полиэлектролитов может отражаться изменение ионной силы раствора. В связи с этим определен интерес при изучении возможности получения микро- и наночастиц на основе полиэлектролитных комплексов представляет исследование процесса их образования в водных растворах низкомолекулярных солей, так как большинство биологических сред имеет достаточно высокую ионную силу.

В присутствии 0.1 М раствора NaCl в ПЭК-1 и ПЭК-2 происходит уменьшение начального размера частиц комплексов, вероятно, в результате разрушения гидратной оболочки (рис. 3). Вместе с тем добавление 0.2 М и 0.5 М растворов NaCl, особенно в ПЭК-2, приводит к увеличению начального размера частиц вследствие частичного экранирования заряда макромолекул и соответственно частичной диссоциации ионных пар комплексов. Так как в макромолекуле СХТЗ помимо ионогенных групп присутствуют неспособные к диссоциации ацетамидные и аминогруппы, то вполне возможно, что в образовании полимерных комплексов вносит вклад не только электростатическое взаимодействие, но и водородные связи и гидрофобные взаимодействия. Поэтому при повышении ионной силы раствора может не наблюдаться полной дезагрегации комплексов, а изменение конформационно-надмолекулярного состояния может приводить к росту размера частиц. С течением времени происходит увеличение размеров частиц, при

этом изменение мольного соотношения компонентов практически не влияет на размер частиц комплексов (рис. 3), что также свидетельствует и о частичном экранировании заряда макромолекул ионами низкомолекулярного электролита, и о вовлечении частиц полиэлектролитных комплексов в образование вторичных агрегатов.

Выводы

Таким образом, определены условия существования устойчивых дисперсий и размерные характеристики частиц разных видов полиэлектролитных комплексов на основе N-сукцинила хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида, что позволит выявить область их применения и разработать способы получения различных материалов на их основе. С течением времени выдержки в системах на основе изученных полиэлектролитных комплексов непрерывно идут процессы, приводящие к изменению размеров частиц и в конечном счете к выпадению осадка комплекса. Время до образования осадка зависит главным образом от разницы молекулярных масс лиофилизующего и блокирующего полиэлектролитов и концентрации полимеров в растворе. Порядок смешения компонентов комплексов практически не сказывается на изменении размеров частиц во времени. Средний радиус частиц полиэлектролитных комплексов в области относительной седиментационной устойчивости дисперсных систем составляет 75–403 нм, что с учетом высокой биологической активности исследуемых полиэлектролитов, их биосовместимости и биodeградируемости создает перспективы для использования полученных частиц полиэлектролитных комплексов в качестве носителей лекарственных средств для их таргетной доставки в организме.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Базунова Марина Викторовна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3160-3958>

Мустакимов Роберт Альбертович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2342-7213>

Бакирова Элина Руслановна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0421-3789>

Список литературы

- [1] Амджад М. В. Дендримеры в таргетной доставке противоопухолевых препаратов: достижения, проблемы и перспективы дальнейших исследований // Фармация и фармакология. 2021. Т. 9. № 1. С. 4–16. <https://doi.org/10.19163/2307-9266-2021-9-1-4-16>
- [2] Гомзяк В. И., Седуш Н. Г., Пучков А. А., Поляков Д. К., Чвалун С. Н. Линейные и разветвленные полимеры для систем направленной доставки лекарственных средств // Высокомолекуляр соединения. 2021. Т. 63Б. № 3. С. 190–206. <https://doi.org/10.31857/S2308113921030062> [Gomzyak V. I., Sedush N. G., Puchkov A. A., Polyakov D. K., Chvalun S. N. Linear and branched lactide polymers for targeted drug delivery systems // Polym. Sci. Ser. B. 2021. V. 63. N 3. P. 190–206. <https://doi.org/10.1134/S1560090421030064>].
- [3] Zhao D., Shuang Yu, Sun B., Gao S., Guo S., Zhao K. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles // Polymers (Basel). 2018. V. 10. N 4. P. 462–477. PMID: 30966497. <https://doi.org/10.3390/polym10040462>
- [4] Изумрудов В. А., Муссабаева Б. Х., Касымова Ж. С., Кливенко А. Н., Оразжанова Л. К. Интерполиэлектролитные комплексы: достижения и перспективы применения // Успехи химии. 2019. Т. 88. С. 1046–1062. <https://doi.org/10.1070/RCR4877> [Izumrudov V. A., Mussabayeva B. Kh., Kassymova Zh. S., Klivenko A. N., Orazzhanova L. K. Interpolyelectrolyte complexes: Advances and prospects of application // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88. N 10. P. 1046–1062. <https://doi.org/10.1070/RCR4877>].
- [5] Emmanuel B. D., Abu-Thabit N. Y., Ngwuluka N. C. Responsive polyelectrolyte complexes based on natural polysaccharides for drug delivery application // Stimuli Responsive Polym. Nanocarriers Drug Delivery Appl. 2018. V. 1. P. 267–287. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101997-9.00014-X>
- [6] Maiti S., Jana S., Laha B. Cationic polyelectrolyte-biopolymer complex hydrogel particles for drug delivery // Des. Devel. New Nanocarriers. 2018. P. 223–256. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-813627-0.00006-5>.
- [7] Бабунова М. В., Шарафутдинова Л. А., Лаздин Р. Ю., Чернова В. В., Миксонов Д. Н., Захаров В. П. Материалы медицинского назначения на основе систем сукцинамид хитозана–глицерин // Прикл. биохим. и микробиол. 2018. Т. 54. № 5. С. 472–476. <https://doi.org/10.1134/S0555109918050057MEDICAL> [Bazunova M. V., Sharafutdinova L. A., Lazdin R. Y., Chernova V. V., Mixonov D. N., Zakharov V. P. Materials based on chitosan succinamide–glycerol systems. // Appl. Biochem. Microbiol. 2018. V. 54. N 5. P. 474–477. <https://doi.org/10.1134/S0003683818050058>
- [8] Skorik Y. A., Kritchenkov A. S., Moskalenko Y. E., Golyshev A. A., Raik S. V., Whaley A. K., Vasina L. V., Sonin D. L. Synthesis of N-succinyl- and N-glutaryl-chitosan derivatives and their antioxidant, antiplatelet, and anticoagulant activity // Carbohydr. Polym. 2017. V. 166. P. 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.02.097>
- [9] Zhiryakova M. V., Izumrudov V. A. Controlled stability of a polymer-colloid complex in aqueous-saline solutions // Polym. Sci. A. 2008. V. 50. N 10. P. 1057–1064. <https://doi.org/10.1134/S0965545X08100064>
- [10] Szafraniec-Szczęsny J., Janik-Hazuka M., Odrobińska J., Zapotoczny S. Polymer capsules with hydrophobic liquid cores as functional nanocarriers // Polymers. 2020. V. 12. N 9. P. 1999–2024. <https://doi.org/10.3390/polym12091999>
- [11] Xian J. L. Latest advances in antibacterial materials // J. Molec. Eng. Mater. 2017. V. 5. N 1. ID 1702001. <https://doi.org/10.1142/S2251237317400019>
- [12] Кленин В. И. Термодинамика систем с гибкоцепными полимерами. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1995. С. 136–143.
- [13] Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. И. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1977. С. 12–44.

НОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ *N,N*-ДИМЕТИЛАМИНОАЛКИЛАМИДОВ ПЕРФТОРАЛКАНОВЫХ КИСЛОТ

© В. А. Осипова¹, Т. И. Горбунова¹, М. А. Барабанов¹, А. В. Мехаев¹,
Д. И. Вичужанин², С. В. Смирнов², А. В. Пестов^{1,3}

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620108, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22

² Институт машиноведения УрО РАН,
620049, г. Екатеринбург, ул. Комсомольская, д. 34

³ Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: osipova.sva@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 октября 2021 г.

После доработки 14 декабря 2021 г.

Принята к публикации 17 января 2022 г.

*Синтезирован ряд *N,N*-диметиламиноалкиламидов перфторбутановой и перфторпентановой кислот, изучена активность указанного ряда амидов в реакции отверждения коммерческой эпоксидной смолы ЭД-20. По данным дифференциального термического анализа, ИК-Фурье-спектроскопии и с учетом величины содержания гель-фракции в отвержденных композициях установлено, что при повышении массовой доли углеводородной части и снижении содержания фтора в молекуле реагента увеличивается реакционная способность отвердителя. Оценка прочности склеивания стали марки Ст3 эпоксидной смолой ЭД-20, отвержденной амидами, показала, что все синтезированные соединения обеспечивают в 2 раза более эффективное склеивание, чем полиэтиленполиамин — стандартный отвердитель. В случае склеивания алюминиевого сплава Д16 эффективность, наоборот, незначительно снижается.*

Ключевые слова: амиды; перфторкарбоновые кислоты; эпоксидная смола; катализаторы полимеризации

DOI: 10.31857/S0044461822010066, EDN: URZZQD

Эпоксидные смолы широко применяются в промышленности в качестве основы для клеевых композиций, покрытий и герметизирующих материалов благодаря химической, термической и механической стойкости, высокой адгезии к металлам [1]. Данные соединения представляют собой форполимеры, способные к отверждению благодаря раскрытию оксирановых циклов под действием различных веществ, например нуклеофильных реагентов.

Свойства полимерных композиционных материалов на основе отвержденной эпоксидной смолы зависят от условий отверждения и химического строения компонентов — наполнителей и отвердителя [2]. Введение атомов фтора в состав эпоксидных олигомеров предварительной обработкой фторсодержащими реагентами представляет собой несомненный практический интерес, так как приводит к снижению

свободной поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости материала и, как следствие, к увеличению гидрофобности его поверхности [3].

Широко используемыми отвердителями для эпоксидно-диановых смол, например ЭД-20, являются полиамины: полиэтиленполиамин, изофорондиамин и др. Такие отвердители содержат первичные и (или) вторичные аминогруппы — сильные нуклеофилы. Третичные амины относятся к основному типу катализаторов полимеризации эпоксидных смол [4]. Они часто используются для отверждения смол совместно с полиаминами, что значительно ускоряет процесс отверждения, а также позволяет провести его в более мягких условиях [5]. Разработка новых полиаминных отвердителей на основе фторированных соединений является актуальной областью исследования органической химии [6].

Цель работы — получение полифторированных аминоксидов, содержащих третичную аминогруппу, и изучение их активности в реакции отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 для расширения ряда фторированных отвердителей эпоксидных смол и установления влияния строения отвердителя на его активность.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы ООО ОРТ «Химреактивы»: свежеперегранный толуол (х.ч.), свежеперегранный ацетон (х.ч.), свежепрокаленную соль CaCl_2 (ч.), соляную кислоту (32%, х.ч.), 2-(N,N-диметиламино)этиламин (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 9030), 3-(N,N-диметиламино)-1-пропиламин ($\geq 95\%$, Sigma-Aldrich, кат. номер 3680532), этиловый эфир перфторбутановой кислоты (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 175145), этиловый эфир перфторпентановой кислоты (97%, Sigma-Aldrich, кат. номер 396575), 2,3-эпоксипропанол (96%, Sigma-Aldrich, кат. номер G5809), эпоксидно-диановую смолу марки ЭД-20 (эпоксидное число 21.1%, ФКП «Завод им. Я. М. Свердлова»), полиэтиленполиамин (Chimex Ltd). Для определения прочности при сдвиге использовались пластины конструкционной стали марки Ст3 (ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод») и сплава алюминия Д16 (ОАО «Каменск-Уральский металлургический завод»).

Спектры ЯМР ^1H и ^{19}F записаны с помощью спектрометров Bruker AVANCE-500 и DRX-400. Внутренними стандартами для измерения химических сдвигов ^1H и ^{19}F являются SiMe_4 (аналитический стандарт, для спектроскопии ЯМР, реагент ACS, Sigma-Aldrich, кат. номер 87920) и C_6F_6 (99.5%, для ЯМР, реагент ACS, Sigma-Aldrich, кат. номер 326720) соответственно. Содержание элементов С, Н и N определяли с помощью элементного анализатора Perkin Elmer PE 2400, серия II CHN-O EA 1108, содержание F определяли спектрофотометрическим методом.* ИК-спектры получены на ИК-

Фурье-спектрометре Nicolet 6700 (Thermo Scientific) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом в диапазоне 4000–450 см^{-1} . Дифференциально-термический анализ проводили с использованием дериватографа TGA/DSC 1 (Mettler Toledo) при скорости нагрева 5 град-мин $^{-1}$ в среде аргона (60 мл·мин $^{-1}$). Предел прочности композиций при сдвиге ($\sigma_{\text{сд}}$) определяли по ГОСТ 14759–69 «Клеи. Метод определения прочности при сдвиге» на универсальной сервогидравлической испытательной системе 8801 (Instron) с записью диаграмм нагружения. Дистиллированную воду для промывания и приготовления растворов получали с помощью электрического дистиллятора ДЭ-4 ТЗМОИ (АО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»).

Получение аминоксидов (1a–d). В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, капельной воронкой и магнитной мешалкой, помещали 0.050 моль этилового эфира перфторбутановой или перфторпентановой кислоты и 15 мл толуола. Затем реакционную массу нагревали до кипения, прикапывали 0.055 моль 2-(N,N-диметиламино)этиламина или 3-(N,N-диметиламино)-1-пропиламина и выдерживали в течение 1 ч при 110°C. По окончании промывали массу 5%-ным раствором HCl (5 раз по 5 мл), дистиллированной водой, сушили над CaCl_2 и отгоняли низкокипящие продукты до 120–122°C. Остаток перегоняли в вакууме масляного насоса и получали аминоксиды (1a–d).

N-(2-(Диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамид (1a). Бесцветная жидкость, т. кип. 100°C при 5 мм рт. ст. Выход 73%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1191, 1217 (C–F); 1710 (C=O); 2779, 2827, 2867, 2953, 2979 (C–H); 3341 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 2.25 с (6H, 2CH_3), 2.48 т (2H, CH_2 , $J = 5.9$), 3.43 т (2H, CH_2 , $J = 5.9$). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 34.81 м (2F, CF_2), 41.17 кв (2F, CF_2 , $J = 8.8$), 81.24 т (3F, CF_3 , $J = 8.8$).

Найдено (%): С 33.70, Н 3.99, F 46.93, N 10.05.

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{F}_7\text{N}_2\text{O}$. Вычислено (%): С 33.81, Н 3.90, F 46.80, N 9.86.

N-(3-(Диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамид (1b). Бесцветная жидкость,

* МВИ 88-16358-95–2009. Определение массовой доли фтора в органических соединениях спектрофотометрическим методом. Центр коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений», аттестовано «Центр метрологии и сертификации «Сергитмет» УрО РАН», 18.09.2009.

т. кип. 111–112°C/5 мм рт. ст. Выход 74%. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 1187, 1216 (C–F); 1716 (C=O); 2789, 2828, 2868, 2953 (C–H); 3331 (N–H). Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, CDCl_3 , δ , м. д.): 1.72 м (2H, CH_2), 2.26 с (6H, 2CH_3), 2.52 т (2H, CH_2 , $J = 5.6$), 3.49 м (2H, CH_2), 9.99 уш (С, 1H, NH). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, CDCl_3 , δ , м. д., J , Гц): 34.65 м (2F, CF_2), 40.79 кв (2F, CF_2 , $J = 8.8$), 81.15 т (3F, CF_3 , $J = 8.8$).

Найдено (%): C 36.27, H 4.49, F 44.67, N 9.54.
 $C_9H_{13}F_7N_2O$. Вычислено (%): C 36.25, H 4.39, F 44.60, N 9.39.

N-(2-(Диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамид (1с). Желтоватая жидкость. т. кип. 102–104°C/5 мм рт. ст. Выход 79%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1210, 1236 (C—F); 1708 (C=O); 2779, 2828, 2868, 2953 (C—H); 3342 (N—H). Спектр ЯМР 1H

(400 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д.): 2.27 с (6H, 2CH₃), 2.50 т (2H, CH₂, $J = 6.0$), 3.43 м (2H, CH₂). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 35.95 м (2F, CF₂), 38.36 м (2F, CF₂), 41.98 м (2F, CF₂), 80.97 т (3F, CF₃, $J = 9.8$).

Найдено (%): C 32.24, H 3.23, F 51.05, N 8.38.
 $C_9H_{11}F_9N_2O$. Вычислено (%): C 32.35, H 3.32, F 51.16, N 8.38.

N-(3-(Диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамид (1d). Желтоватая жидкость, т. кип. 117–119°C/5 мм рт. ст. Выход 81%. ИК-спектр, ν , cm^{-1} : 1210, 1236 (C—F); 1713 (C=O); 2789, 2828, 2868, 2953 (C—H); 3333 (N—H). Спектр ЯМР 1H

(400 МГц, $CDCl_3$, δ , м. д., J , Гц): 1.72 м (2H, CH₂), 2.26 с (6H, 2CH₃), 2.53 т (2H, CH₂, $J = 5.6$), 3.49 м (2H, CH₂), 9.97 уш. с (1H, NH). Спектр ЯМР ^{19}F (376 МГц, $CDCl_3$): 35.89 м (2F, CF₂), 38.24 м (2F, CF₂), 41.64 м (2F, CF₂), 80.98 т.т (3F, CF₃, $J = 9.9$ Гц, $J = 2.1$).

Найдено (%): C 34.57, H 3.76, F 49.14, N 8.09.
 $C_{10}H_{13}F_9N_2O$. Вычислено (%): C 34.49, H 3.76, F 49.10, N 8.05.

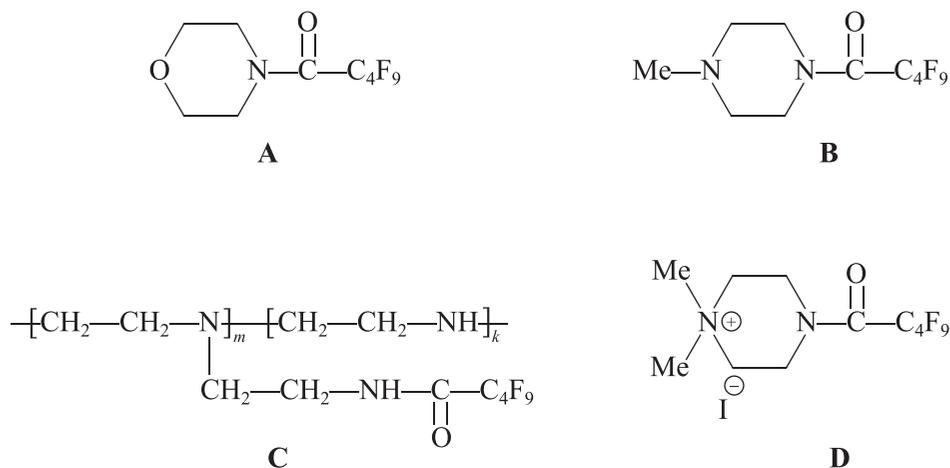
Композицию отверждали следующим способом: в емкость помещали 2.00 г эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, 0.20 г исследуемого отвердителя и перемешивали до получения однородного состава в течение 10 мин. Далее смесь помещали в тефлоновую форму для отверждения и выдерживали 5 ч при 80°C или использовали для склеивания пластин стали марки Ст3 или пластин сплава алюминиевого Д16 в течение 5 ч при 80°C.

Определение содержания растворимой фракции проводили по изменению массы отвержденных образцов до и после горячей экстракции ацетоном в течение 24 ч в аппарате Сокслета с дальнейшим просушиванием образцов до постоянной массы.

Обсуждение результатов

Ранее [7] была изучена возможность использования в качестве отвердителей эпоксидных смол азотсодержащих производных перфторпентановой кислоты на примере ее амидов **A**, **B** и **C**, полученных из *N*-метилпиперазина, морфолина и полиэтиленimina соответственно, и фторсодержащей четвертичной аммонийной соли **D** — метилированного амида **B** (схема 1). Соединения, содержащие третичную аминогруппу, позволяют получить покрытия на основе эпоксидного клея, характеризующиеся высокой адгезией по отношению к стали и усиливающие антикоррозионные свойства клея в солянокислой среде.

Схема 1

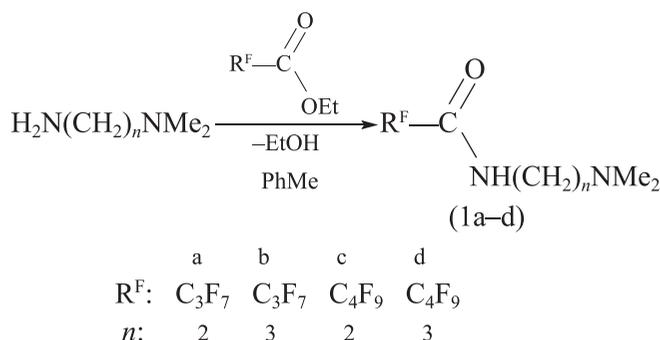


Амид **A**, не имея сильноосновного третичного атома азота, не проявил каталитической активности в реакции отверждения. Наименьшая начальная температура отверждения 57°C и степень защиты от коррозии 95% в описанных условиях были достигнуты для соединения **C** с амидной группировкой ациклического строения.

По реакции амидирования этиловых эфиров перфторированных кислот синтезирован ряд линейных аминоксидов (1a–d), содержащих третичный атом

азота (схема 2). Соединения (1a–d) использованы в качестве отвердителей эпоксидной смолы. Третичные амины относятся к основному типу катализаторов полимеризации эпоксидных смол [8]. Они часто используются для отверждения смол совместно с полиаминами, что значительно ускоряет процесс отверждения, а также позволяет провести его в более мягких условиях [9]. При этом каталитическая способность третичных аминов реализуется посредством раскрытия оксиранов в бетаины [10].

Схема 2



Для изучения раскрытия оксиранового цикла под действием полученных полифторированных аминоксидов был проведен процесс отверждения 2,3-эпоксипропанола продуктом (1b) в массовом соотношении 10:1 соответственно при 70°C в течение 24 ч. Оценку эффективности использования (1b) в качестве отвердителя проводили по изменению интенсивности полос поглощения в ИК-спектрах смеси до и после отверждения (рис. 1).

В смеси до отверждения на фоне характеристических полос поглощения 2,3-эпоксипропанола [11], соответствующих асимметричным (3062 см⁻¹), симметричным валентным колебаниям метиленовой группы кольца (2927 см⁻¹), вибрационным деформациям в плоскости —CH₂— кольца (1484 см⁻¹) и асимметричному растяжению связи C—O—C (907 см⁻¹), наблюдаются полосы, характерные для связи C—F (1210 см⁻¹), для деформационных колебаний связи N—H (1623 см⁻¹), и полоса, соответствующая валентным колебаниям связи C=O (1720 см⁻¹), которые сохраняются после отверждения. В ИК-Фурье-спектрах реакционной смеси после выдерживания в течение 24 ч при 70°C наблюдается исчезновение полос поглощения, свойственных для оксиранового цикла, и увеличение интенсивности полосы связи C—O—C при 1112 см⁻¹, что свидетельствует о раскрытии цикла 2,3-эпоксипропанола под действием (1b).

Существенных различий в протекании процесса термического разложения продуктов взаимодействия ЭД-20 с полученными полифторированными аминоксидами по данным термогравиметрического и дифференциального термического анализа не выявлено (рис. 2). Несмотря на то что основная деструкция происходит в интервале 350–450°C с последующим полным разложением при 450–600°C, первичная потеря массы (около 3%) начинается от 140°C для (1c) и от 200–250°C для остальных образцов. Деструкция образцов

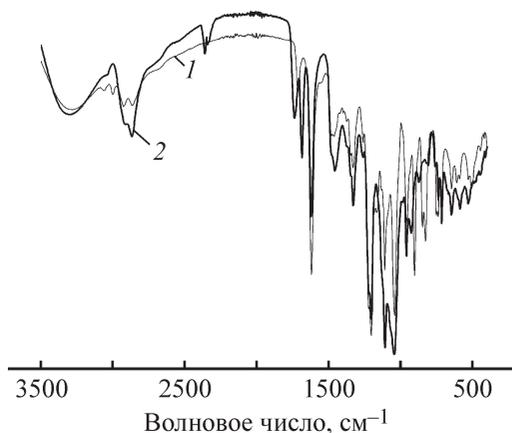


Рис. 1. ИК-спектры реакционной смеси N-(3-(диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамида с 2,3-эпоксипропанолом до (1) и после отверждения (2).

на основе (1b) и (1d) происходит с большей потерей массы за более узкий температурный промежуток.

Температурные режимы отверждения, а также структура компонентов композиции влияют на механические свойства полученных покрытий. При отверждении эпоксидной смолы, модифицированной перфторнонановой кислотой в температурном интервале 70–130°C [12], выявлено, что в случае отверждения при 70°C накопление атомов фтора на границе воздух/смола преобладает над их миграцией к поверхности металла подложки, что приводит к увеличению гидрофобности образующейся поверхности. В случае отверждения при 130°C обнаружены эквивалентные концентрации фтора на обеих границах раздела смолы, снижение свободной поверхностной энергии и диэлектрической проницаемости материала и уменьшение адгезии материала с металлом. Длинные фторированные цепи модификатора также обеспечивают миграцию атомов фтора к поверхности покрытия, но в то же время уменьшают степень сшивки смолы, что снижает ее прочность на разрыв [13]. Для оценки реакционной активности аминоамидов (1a–d) в реакции отверждения эпоксидной смолы использовали данные дифференциального термического анализа (см. таблицу). Значительные экзотермические эффекты процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 свидетельствуют о способности всех исследуемых аминоамидов (1a–d) активировать данную реакцию.

Активность соединений (1a–d) в реакции отверждения эпоксидной смолы убывает в ряду (1b) >

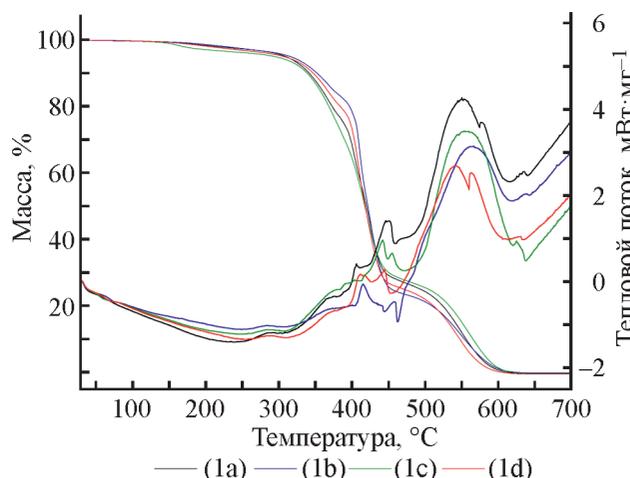


Рис. 2. Термограммы образцов эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, отвержденной *N*-(2-(диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамидом (1a), *N*-(3-(диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамидом (1b), *N*-(2-(диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамидом (1c) и *N*-(3-(диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамидом (1d).

> (1d) ≈ (1a) > (1c): аминоамид (1b) оказался наилучшим катализатором отверждения эпоксидной смолы в данном ряду, поскольку температура начала отверждения с использованием этого соединения оказалась самой низкой — 78°C, в то время как соединения (1a) и (1d) характеризуются почти одинаковыми промежуточными значениями температур начала отверждения — 86 и 87°C соответственно, а соеди-

Содержание гель-фракции, прочность склеивания при сдвиге, данные дифференциального термического анализа процесса отверждения эпоксидной смолы ЭД-20 аминоамидами

Отвердитель	Температура начала отверждения, °C	Температура экзопика, °C	Теплота отверждения, Дж·г ⁻¹	Содержание гель-фракции, %	Прочность склеивания при сдвиге σ _{сд} , МПа	
					сталь марки Ст3	сплав алюминия Д16
<i>N</i> -(2-(Диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамид	87	110	203	89.8	9.6 ± 1.0	3.4 ± 0.5
<i>N</i> -(3-(Диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамид	78	104	166	90.5	9.7 ± 1.0	3.7 ± 0.5
<i>N</i> -(2-(Диметиламино)этил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамид	100	130	252	75.3	7.4 ± 1.0	3.8 ± 0.5
<i>N</i> -(3-(Диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафторпентанамид	86	108	169	85.8	11.2 ± 1.0	3.8 ± 0.5
Полиэтиленполиамин					5.3 ± 0.5	4.3 ± 0.5

нение (1с) — 100°C. На основе данных дифференциального термического анализа установлен оптимальный режим отверждения композиций: выдерживание смеси смолы и отвердителя в течение 5 ч при 80°C.

В ИК-спектрах отвержденных аминоамидами (1а–д) смол присутствует полоса поглощения оксирановых групп при 910 см⁻¹, что свидетельствует о наличии непрореагировавших эпоксидных олигомеров. Содержание доли полимера (гель-фракции) в отвержденном материале подтверждает снижение активности аминоамидов в ряду (1b) > (1d) ≈ (1a) ≈ > (1c) при отверждении смолы ЭД-20.

Способность аминоамидов (1а–д) к раскрытию оксирановой группы, по-видимому, определяется их природой: чем выше массовая доля углеводородной части и ниже содержание атомов фтора в молекуле катализатора, тем ниже температура начала теплового эффекта, что соответствует более высокой реакционной способности аминоамида как активатора отверждения. В то же время увеличение содержания F в отвердителе может приводить к снижению способности отвердителя к гомогенному смешению с эпоксидной смолой ЭД-20 и, как следствие, снижению реакционной способности.

Оценка прочности склеивания образцов стали Ст3 и образцов алюминиевого сплава Д16 эпоксидной смолой ЭД-20, отвержденной аминоамидами (1а–д), показывает, что в случае образцов стали Ст3 все синтезированные соединения обеспечивают в 2 раза более эффективное склеивание, чем полиэтиленполиамин — стандартный отвердитель (см. таблицу). В случае склеивания алюминиевого сплава Д16 эффективность, наоборот, незначительно снижается, что обусловлено большей афинностью алюминия к фтору (см. таблицу), что и обеспечивает повышение концентрации фторсодержащего соединения у поверхности склеивания, приводящее к уменьшению адгезии.

Выводы

Синтезированные в данной работе аминоамиды на основе перфторкарбоновых кислот и N,N-диметиламиноалкиламинов способны отверждать эпоксидную смолу ЭД-20. При увеличении массовой доли углеводородной части и снижении содержания фтора в молекуле отвердителя повышается реакционная способность отвердителя и снижается температура начала теплового эффекта. Наибольшее содержание гель-фракции 90.5% обнаружено в композиции на основе эпоксидно-диановой смолы ЭД-20, отвержденной N-(3-(диметиламино)пропил)-2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутанамидом.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН (тема АААА-А19-119012290116-9) с использованием оборудования и внутренних стандартов для измерения химических сдвигов ¹H и ¹⁹F Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений». Измерения прочности склеивания при сдвиге выполнены в рамках государственного задания Института машиноведения УрО РАН (тема АААА-А18-118020790145-0) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Пластометрия».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Т. И. Горбунова и А. В. Пестов синтезировали ряд аминоамидов (1а–д) и провели их идентификацию; В. А. Осипова и М. А. Барабанов провели отверждение смолы ЭД-20 полученными аминоамидами, изучение отверждения 2,3-эпоксипропанола продуктом (1b), а также определили содержание гель-фракции в полученных композициях; А. В. Мехаев провел термогравиметрические исследования образцов композиции; Д. И. Вичужанин и С. В. Смирнов провели оценку прочности склеивания полученными композициями образцов металлов.

Информация об авторах

Осипова Виктория Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7451-9428>

Горбунова Татьяна Ивановна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4288-1988>

Барабанов Михаил Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5850-8443>

Мехаев Александр Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9657-2243>

Вичужанин Дмитрий Иванович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6508-6859>

Смирнов Сергей Витальевич, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2083-5377>

Пестов Александр Викторович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4270-3041>

Список литературы

- [1] Meng F., Zhang T., Liu L., Cui Y., Wang F. Failure behaviour of an epoxy coating with polyaniline modified grapheme oxide under marine alternating hydrostatic pressure // *Surf. Coat. Tech.* 2019. V. 361. P. 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.01.037>
- [2] Ferdosian F., Ebrahimi M., Jannesari A. Curing kinetics of solid epoxy/DDM/nanoclay: Isoconversional models versus fitting model // *Thermochim. Acta.* 2013. V. 568. P. 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.001>
- [3] Duan H., Xu X., Leng K., Zhang S., Han Y., Gao J., Yu Q., Wang Z. A (4-fluorophenyl)(phenyl)phosphine oxide-modified epoxy resin with improved flame-retardancy, hydrophobicity, and dielectric properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. ID 50792. <https://doi.org/10.1002/app.50792>
- [4] Xiong X., Zhou L., Ren R., Ma X., Chen P. Thermal, mechanical properties and shape memory performance of a novel phthalide-containing epoxy resins // *Polym. J.* 2018. V. 140. P. 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.043>
- [5] Parildar R. A., Ibik A. A. B. Characterization of tertiary amine and epoxy functional all-acrylic coating system // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. N 6. P. 955–958. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.019>
- [6] Рахматуллина А. П., Сатбаева Н. С., Черезова Е. Н., Изергина А. С. Новое эпоксидное связующее на базе сложного эфира: синтез и влияние на процесс отверждения эпоксиаминных композиций // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. № 2. С. 181–186. <https://doi.org/10.31857/S0044461820020048> [Rakhmatullina A. P., Satbaeva N. S., Cherezova E. N., Izergina A. S. New complex epoxy ester resin-based binder: Synthesis and influence on the curing process of epoxyamine compositions // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2 P. 182–187. <https://doi.org/10.1134/S1070427220020044>].
- [7] Пестов А. В., Пузырев И. С., Мехаев А. В., Горбунова Т. И., Салоутин В. И., Смирнов С. В., Вичужанин Д. И., Матафонов П. П. Модифицирование адгезивных материалов на основе эпоксидных олигомеров фторсодержащими органическими соединениями // *ЖПХ.* 2014. Т. 87. № 4. С. 482–487 [Pestov A. V., Puzyrev I. S., Mekhaev A. V., Gorbunova T. I., Saloutin V. I., Smirnov S. V., Vichuzhanin D. I., Matafonov P. P. Modification of adhesive materials based on epoxy oligomers with fluorinated organic compounds // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. P. 474–479. <https://doi.org/10.1134/S10704272140400132>].
- [8] Xiong X., Zhou L., Ren R., Ma X., Chen P. Thermal, mechanical properties and shape memory performance of a novel phthalide-containing epoxy resins // *Polym. J.* 2018. V. 140. P. 326–333. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.043>
- [9] Parildar R. A., Ibik A. A. B. Characterization of tertiary amine and epoxy functional all-acrylic coating system // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. N 6. P. 955–958. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.10.019>
- [10] López-Barajas F., Ramos-DeValle L. F., Sánchez-Valdes S., Ramírez-Vargas E., Martínez-Colunga G., Espinoza-Martínez A. B., Flores-Gallardo S., Mendez-Nonell J., Morales-Cepeda A. B., Lozano-Ramirez T., Beltrán-Ramírez F. I. Curing kinetics of diglycidyl ether of Bisphenol-A epoxy system using a tertiary amine, through the study of its rheometric characteristics // *Polym. Test.* 2019. V. 73. P. 346–351. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.11.043>
- [11] Arjunan V., Rani T., Santhanam R., Mohan S. Structural characteristics and harmonic vibrational analysis of the stable conformer of 2,3-epoxypropanol by quantum chemical methods // *Spectrochim. Acta. A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 2012. V. 96. P. 24–34. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.05.012>
- [12] Rolere S., Coulon J.-F., Poncin-Epaillard F. Influence of the curing temperature on the diffusion rate of the perfluorinated alkyl chains of a modified epoxy resin // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 91. P. 61–69. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.03.053>
- [13] Tan J., Liu W., Wang Z. Hydrophobic epoxy resins modified by low concentrations of comb-shaped fluorinated reactive modifier // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 105. P. 353–361. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.01.018>

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ МОНТМОРИЛЛОНИТА ЧЕТВЕРТИЧНЫМИ АЛКИЛАММОНИЕВЫМИ СОЛЯМИ РАЗЛИЧНОЙ СТРУКТУРЫ КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА *in situ* ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

© В. А. Герасин^{1,2,**}, И. М. Погодин^{1,2}, В. В. Куренков^{1,*}, Д. И. Менделеев¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: * viktorkur@yandex.ru, ** gerasin@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.

После доработки 7 декабря 2021 г.

Принята к публикации 24 декабря 2021 г.

*Предложен способ повышения прочностных характеристик полимеров, получаемых радикальной полимеризацией виниловых мономеров, путем прививки мономеров к поверхности наноразмерного наполнителя. При получении высокопрочных полимер-алюмосиликатных нанокompозитов радикальной полимеризацией *in situ* целесообразно обеспечить как прививку полимерных цепей к алюмосиликатной поверхности наполнителя (монтмориллонита), так и гидрофобизацию поверхности наполнителя. Для решения этой задачи проведены исследования процесса последовательной модификации монтмориллонита двумя четвертичными аммониевыми солями с разными свойствами. Получены наполнители установленной структуры со смесевыми модификаторами, исследованиями композитов с такими наполнителями подтверждена целесообразность применения смеси модификаторов для получения наполнителя: нанокompозит на основе бутилметакрилата, содержащий органоглину со смесевым модификатором, превосходит по модулю Юнга как ненаполненный полибутилметакрилат, так и композиты, содержащие органоглины с индивидуальными модификаторами.*

Ключевые слова: радикальная полимеризация; монтмориллонит; адсорбция; нанокompозит

DOI: 10.31857/S0044461822010078, EDN: RMXNQG

В качестве наполнителей для полимерных композитов применяются различные наночастицы [1–3], в том числе частицы глинистого минерала монтмориллонита (ММТ), состоящего из пластин неправильной формы толщиной около 1 нм при длине и ширине порядка 50–100 нм. Однако применение монтмориллонита (и других глин) в качестве наполнителей эффективно в первую очередь для упрочнения полярных полимеров [4]. Слабополярные и неполярные полиме-

ры упрочняются незначительно в связи с плохой диспергируемостью монтмориллонита и недостаточной адгезией таких полимерных матриц к наполнителю.

Для обеспечения совместимости монтмориллонита с неполярными полимерами, улучшения межфазной адгезии и распределения наноразмерного наполнителя в композите проводится органомодификация поверхности монтмориллонита катионными поверхностно-активными веществами, преимущественно

четвертичными аммониевыми солями, которые адсорбируются на алюмосиликатной поверхности по различным механизмам (по механизму ионного обмена и за счет сил Ван-дер-Ваальса). Таким образом получают органофильные глины (органоглины), набухающие в органических растворителях [5] и эффективные для упрочнения полиолефинов, полистирола и других неполярных полимеров [6–8]. Однако даже в этом случае межфазная адгезия в композитах остается невысокой, поэтому и обеспечиваемая степень упрочнения неполярных полимеров сравнительно небольшая.

Значительное повышение межфазной адгезии обеспечивается в случае «прививки» полимерных цепей к поверхности монтмориллонита. Так, при обработке монтмориллонита винилалкоксисиланами с последующей радикальной полимеризацией мономера в присутствии полученной органоглины обеспечивается эксфолиация исходных частиц-агрегатов глины с образованием наноразмерных пластин наполнителя, в результате могут быть получены эксфолиированные нанокompозиты с высокими механическими характеристиками [9]. Получению *in situ* подобных нанокompозитов посвящено достаточно большое число работ, например [10, 11], при этом важной задачей является обеспечение равномерного распределения органоглины в формируемом материале при полимеризации мономера.

Очевидно, что улучшению распределения наполнителя в мономере и проникновению мономера в межслоевые пространства тактоидов глины будет способствовать гидрофобизация глины адсорбцией модификаторов, обеспечивающая высокую степень набухания органоглины в органических жидких средах.

Таким образом, для эффективного получения нанокompозитов полимеризацией *in situ* слабополярных виниловых мономеров (таких как бутилметакрилат) необходимо применение двух модификаторов: 1) модификатора, содержащего реакционноспособные двойные связи, — для прививки растущей полимерной цепи к наполнителю; 2) длинноцепного модификатора — для гидрофобизации поверхности алюмосиликата и обеспечения качественного диспергирования наполнителя (органомодифицированного монтмориллонита) в жидком мономере.

Однако контролируемая модификация глины даже одним модификатором — это сложный процесс, зависящий от множества факторов (дефектов кристаллической структуры глинистого минерала, гетерогенности поверхностного заряда алюмосиликатных пластин, неравномерности состава обменных катионов природного монтмориллонита и т. д.) [12–14].

При использовании двух модификаторов процесс усложняется, при этом учет влияющих факторов особенно важен для получения наполнителя с необходимыми свойствами.

Цель работы — исследование процессов получения органоглины путем последовательной адсорбции на монтмориллоните двух модификаторов: четвертичной аммониевой соли с двумя длинными алифатическими цепями (Arquad 2HT-75) — для гидрофобизации поверхности глины; диаллилдиметиламмоний хлорида (ДАДМАХ) — для прививки растущей полимерной цепи к поверхности глины. Такие органоглины могут быть эффективны как наноразмерные наполнители для получения полимерных композитов высокой прочности методом полимеризации *in situ* виниловых мономеров.

Экспериментальная часть

В работе использовался натриевый монтмориллонит (Na^+ -ММТ) марки Cloisite Na^+ (Southern Clay Products, Inc.), емкость катионного обмена (ЕКО) — 95 мэкв/100 г глины, средний диаметр частиц сухого порошка — 10 мкм. Состав Cloisite Na^+ характеризуется формулой $(\text{Na}_{0.42}\text{Ca}_{0.04})(\text{Al}_{1.55}\text{Fe}_{0.23}\text{Mg}_{0.22}\text{Ti}_{0.01}) \times (\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

При получении органоглин в качестве модификаторов использовали следующие реагенты: Arquad 2HT-75 (далее для краткости Arquad): четвертичная аммониевая соль общей формулы $\text{R}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Cl}^-$, где R — прямоцепочные радикалы (~65% C_{18} ; ~30% C_{16} ; ~5% C_{14}), х.ч., Akzo Nobel, поставляется в виде 75%-ного раствора в смеси воды и 2-пропанола, молекулярная масса $531.6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$; диаллилдиметиламмоний хлорид х.ч., поставляется в виде 65%-ного раствора в воде (Sigma-Aldrich, кат. № 348279), молекулярная масса $161.7 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением напольного аквадистиллятора ДЭ-4-2М.

Ранее было показано, что различные двухцепные модификаторы — четвертичные аммониевые соли с длиной алифатической цепи более C_{14} адсорбируются на монтмориллоните примерно одинаково. Так, органоглины, содержащие Arquad и чистый модификатор диоктадецилдиметиламмоний бромид ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}$) $_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_2\text{Br}^-$), образуют тактоиды с одинаковыми межслоевыми расстояниями; кривые термодеструкции органоглин, содержащих эквивалентные количества Arquad и диоктадецилдиметиламмоний бромид, практически совпадают; по литературным данным [15], подобные органоглины

практически одинаково набухают в полярных и неполярных растворителях. Поэтому можно считать, что модификатор Arquad 2НТ-75, хоть и содержащий углеводородные цепи различной длины C_{14} – C_{18} , адсорбируется на монтмориллоните как индивидуальное вещество.

Для получения нанокомпозитов методом радикальной полимеризации в качестве мономера применен бутилметакрилат (х.ч., Merck), инициатор — пероксид бензоила (х.ч., Merck).

Дифрактограммы порошков органоглин получали с применением дифрактометра Rigaku RU-200 Rotaflex (генератор мощностью 12 кВт с вращающимся медным анодом, напряжение 40 кВ, сила тока 140 мА), температура 20–25°C, гониометр Rigaku D/Max-RC).

Элементный анализ образцов органоглин проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе ARL PERFORM' X" (Thermo Fischer Scientific) с использованием родиевой рентгеновской трубки.

Состав органической фазы органоглин (содержание элементов С, N, P, H) определяли методом хроматографии продуктов пиролиза образцов на анализаторе Thermo Fischer Scientific CHNS, температура 2000°C, газ-носитель — гелий, масса образца 1–4 мг.

Термогравиметрический анализ образцов органоглин проводили с применением прибора синхронного термического анализа Netzsch STA 2500 Regulus. Условия анализа: регистрация в инертной атмосфере (99.996% азот, расход 70 мл·мин⁻¹), скорость сканирования 10 град·мин⁻¹, температурный интервал 45–980°C, открытые корундовые тигли. Предварительно установку продували чистым азотом при 30°C в течение 20 мин, чтобы удалить следы веществ от предыдущих экспериментов.

Для механических испытаний синтезированных нанокомпозитов прессовали пленки толщиной 0.2 мм (температура прессования 120°C). Из пленок вырубали двухсторонние лопатки (не менее 7 образцов) с рабочей частью 10 × 2 × 0.2 мм, которые испытывались методом одноосного растяжения с применением разрывной машины TIRAtest-2200, скорость растяжения 20 мм·мин⁻¹.

Органомодификацию монтмориллонита проводили по следующей методике. Все компоненты высушивали при температуре 105°C и измельчали в шаровой мельнице. Для модификации готовили суспензию монтмориллонита в дистиллированной воде концентрацией 2 мас%, модификацию проводили при естественном рН суспензии при комнатной температуре. Рассчитанные количества модификато-

ров вводили в суспензию глины порциями (не менее четырех) один раз в 30 мин. При получении глин с двумя модификаторами сначала вводили в суспензию Arquad, затем — ДАДМАХ. После ввода модификатора суспензию перемешивали еще в течение 2 ч, оставляли без перемешивания минимум на 12 ч, далее центрифугировали при 4000 об·мин⁻¹, осадок органоглины отделяли от маточного раствора, сушили на лиофильной сушилке и помещали в закрытые контейнеры (для предотвращения поглощения воды из атмосферы).

По описанной процедуре были получены органоглины, модифицированные смесями модификаторов (двумя четвертичными аммониевыми солями) и, для сравнения, индивидуальными модификаторами (табл. 1).

Композиты получали по следующей методике. Мономер бутилметакрилат предварительно подвергали вакуумной перегонке. В реакционную массу вводили наполнитель (органоглину) в количестве 0.5 мас% и инициатор — пероксид бензоила в количестве 2 мас%. Полимеризацию проводили после продувки азотом в закрытых ампулах без использования растворителей при температуре 70°C, которая поддерживалась с применением водяного термостата. Во избежание седиментации наполнителя ампулы фиксировались в зажимах вибрационного стола и встряхивались на протяжении процесса полимеризации. Полимеризацию проводили в течение 4 ч, затем ампулы охлаждали, полимерный композит извлекали из ампул и прессовали на термопрессе.

Обсуждение результатов

Свойства органоглины определяются не только количеством адсорбированного модификатора, но также и механизмом адсорбции [14]: в результате ионного обмена формируются слои модификатора, более прочно связанные с поверхностью монтмориллонита, чем при физической адсорбции модификатора, за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий (аминный модификатор при этом адсорбируется в солевой форме вместе с противоионом или реже — как третичный амин). В связи с этим состав полученных органоглин (со смесевыми модификаторами и, для сравнения, с индивидуальными модификаторами) был охарактеризован несколькими методами — для определения количества адсорбированного модификатора, так и количества замещенных обменных катионов исходного монтмориллонита.

Содержание органической фазы в органоглинах (т. е. количество адсорбированного модификатора) определяли термогравиметрическим методом.

Таблица 1
Составы полученных органоглин
(по загрузке компонентов исходной реакционной смеси для модификации монтмориллонита)

Образец органоглины	Содержание модификатора в органоглине (по загрузке)			
	Arquad 2HT-75		диаллилдиметиламмоний хлорид	
	г·г ⁻¹ ММТ	ЕКО	г·г ⁻¹ ММТ	ЕКО
ММТ	0	0	0	0
ММТ-А0.25	0.140	0.25	0	0
ММТ-А0.5	0.281	0.50	0	0
ММТ-А0.75	0.422	0.75	0	0
ММТ-А1.0	0.563	1.0	0	0
ММТ-Д0.25	0	0	0.038	0.25
ММТ-Д0.5	0	0	0.077	0.50
ММТ-Д0.75	0	0	0.115	0.75
ММТ-Д1.0	0	0	0.154	1.0
ММТ-А0.25-Д0.75	0.140	0.25	0.115	0.75
ММТ-А0.5-Д0.5	0.281	0.50	0.077	0.50
ММТ-А0.75-Д0.25	0.422	0.75	0.038	0.25

Примечание. г·г⁻¹ ММТ — масса модификатора, добавляемого к суспензии монтмориллонита при модификации, из расчета на 1 г исходного монтмориллонита; ЕКО — расчетное количество модификатора в долях от емкости катионного обмена монтмориллонита, принятой по данным производителя 95 мэкв/100 г глины.

Предварительно по термограммам была определена температура, при которой из образцов полностью удаляется адсорбированная вода (около 110°C). Наибольшее количество адсорбированной воды наблюдается в образце немодифицированного монтмориллонита (3.8 мас%) и в органоглине, модифицированной полярным модификатором ДАДМАХ (3.0 мас%), в других образцах содержание воды меньше (1.5–2.0%).

Количество модификаторов на глине определяли по изменению массы предварительно высушенных образцов органоглины в интервале температур 160–950°C с учетом потери массы (5.5%) на дегидроксилирование монтмориллонита в интервале температур 550–700°C (термограммы представлены в приложении к статье — см. Дополнительные материалы).

По данным термогравиметрии рассчитано фактическое содержание адсорбированных модификаторов в полученных образцах органоглин в массовых долях и в долях от емкости катионного обмена монтмориллонита (рис. 1). Два участка штриховых линий на рис. 1, а, соответствующие идеальному ионному обмену двух модификаторов разной молекулярной массы, построены с учетом того, что в реакционную смесь вводится модификатор в солевой форме с противоионом Cl⁻, а адсорбируется на монтмориллоните катион модификатора без противоиона.

Полученные органоглины существенно обогащены модификаторами по сравнению с составом исходной реакционной смеси (табл. 1): экспериментальные кривые — выше штриховых линий. По-видимому, это связано с кооперативным характером адсорбции модификаторов: можно предположить, что адсорбция более интенсивно происходит в тех межслоевых пространствах монтмориллонита, где уже произошла интеркаляция части модификатора с раздвижением алюмосиликатных пластин, так как при этом увеличивается доступность активных центров алюмосиликатной поверхности.

Значение критической концентрации мицеллообразования Arquad (10^{-6.8} моль·л⁻¹) [16] ниже концентрации Arquad в исходном растворе (до 10⁻³ моль·л⁻¹), поэтому возможно также, что кооперативная адсорбция Arquad обусловлена взаимодействием мицелл (а не индивидуальных молекул) с поверхностью алюмосиликатных пластин: часть молекул мицеллы участвует в катионном обмене, а другие молекулы формируют слой модификатора, адсорбированный за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

Еще одним фактором, способствующим неравномерной адсорбции модификаторов на монтмориллоните, является неоднородность распределения заряда

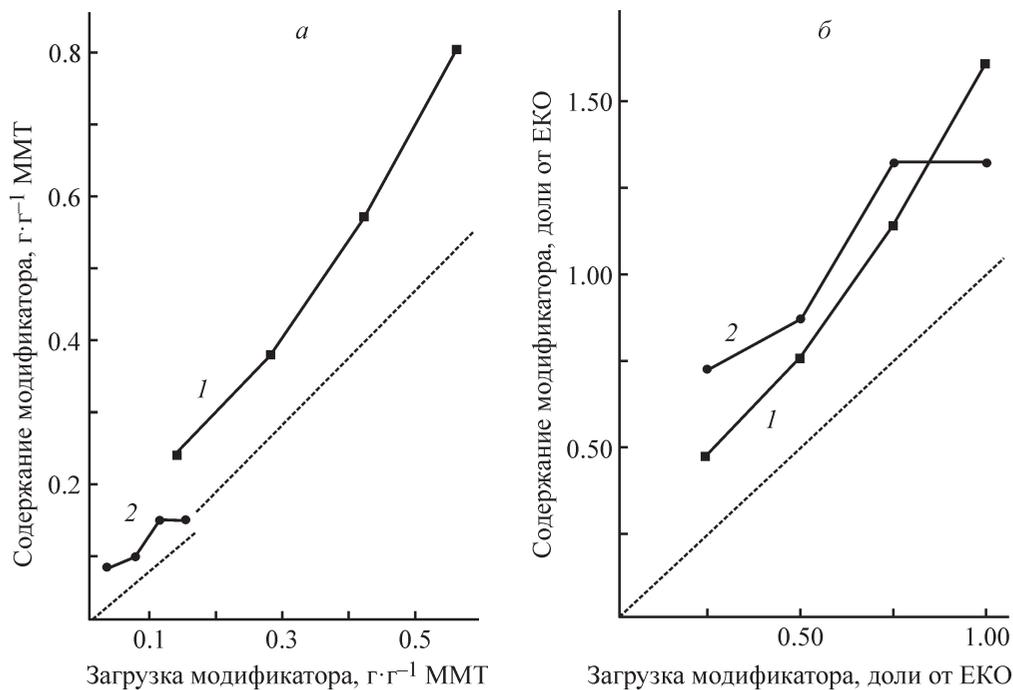


Рис. 1. Фактическое содержание модификаторов Arquad 2НТ-75 (1) и диаллилдиметиламмоний хлорида (2) в органоглинах (по данным термогравиметрии) в зависимости от количества модификатора (а — в единицах массы, б — в долях от ЕКО монтмориллонита) в реакционной смеси при органоимодификации монтмориллонита.

Штриховые линии — расчет для идеального случая ионного обмена (т. е. в допущении количественного замещения обменных катионов модификатором без побочных процессов).

по частицам природных слоистых силикатов, в том числе монтмориллонита [12].

При адсорбции различных аминов монтмориллонит в той или иной степени гидрофобизируется и поэтому образует в водной суспензии агломераты частиц больших размеров по сравнению с сильно набухающими исходным (немодифицированным) или частично модифицированным монтмориллонитом, и эти крупные частицы в первую очередь отделяются от раствора при центрифугировании. Эксперимент показал, что высушенный надосадочный раствор после центрифугирования содержал практически немодифицированный монтмориллонит в количестве до 40 мас% от количества исходной глины, взятой для модификации.

Из изложенного очевидно, что при органоимодификации монтмориллонита необходимо учитывать неравномерность процесса модификации и, как следствие, количественное отклонение состава продукта от исходного соотношения компонентов в реакционной смеси. Это может быть важным в тех областях практического применения органоглин, где необходимо однородное распределение модификатора в наполнителе, в том числе для получения нанокмозитов полимеризацией *in situ* с прививкой

полимерных цепей к алюмосиликатной поверхности, так как неоднородность распределения модификатора по поверхности наполнителя может приводить к увеличению внутренних напряжений в композите и образованию дефектов при его деформировании. Эффективным методом разделения неоднородных продуктов модификации монтмориллонита может быть центрифугирование суспензии органоглины при относительно невысоких ускорениях (10^2 – $10^{4.5}$)g. Так, в работе [17] центрифугированием суспензии после органоимодификации глины при ускорении 100g обеспечено получение равномерно модифицированной органоглины с выходом ~80%.

Для контроля глубины протекания ионного обмена при органоимодификации монтмориллонита проведен элементный анализ образцов органоглин методом рентгенофлуоресцентного анализа. Содержание кремния и алюминия в алюмосиликатах, как правило, не изменяется при ионообменной адсорбции, поэтому изменение отношения массы обменных катионов в образце к массе кремния или алюминия характеризует относительное изменение содержания обменных катионов монтмориллонита (рис. 2).

При адсорбции ДАДМАХ ионы натрия и кальция замещаются примерно на 40–60%, и увеличение

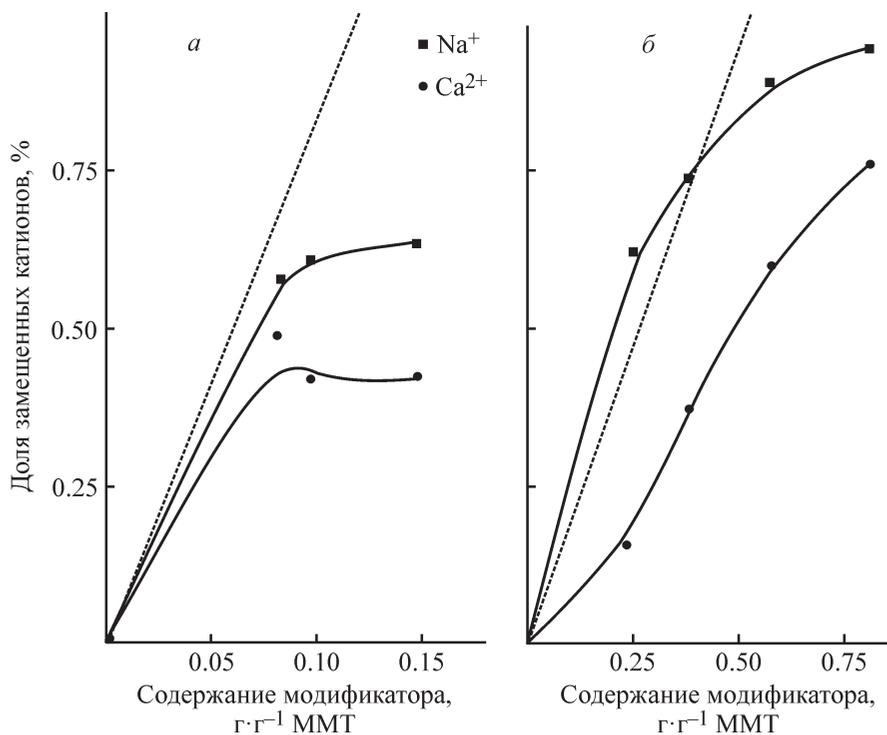


Рис. 2. Зависимости доли замещенных обменных катионов (Na⁺, Ca²⁺) в образцах органоглин от количества адсорбированных индивидуальных модификаторов диаллилдиметиламмоний хлорида (а), Arquad 2HT-75 (б) по данным термогравиметрии.

Штриховые линии — расчет для идеального случая ионного обмена.

количества адсорбированного на глине ДАДМАХ незначительно влияет на долю замещенных катионов, т. е. только часть ДАДМАХ адсорбируется по катионообменному механизму. Увеличение содержания ДАДМАХ в органоглинах свыше ~0.07 г·г⁻¹ ММТ обеспечивается преимущественно в результате физической адсорбции.

При адсорбции Arquad в количестве до ~0.75 ЕКО (~0.4 г·г⁻¹ ММТ) доля замещенных ионов натрия и кальция в монтмориллоните возрастает пропорционально количеству адсорбированного модификатора. При адсорбции большого избытка Arquad (~1.7 ЕКО монтмориллонита) происходит практически полное замещение катионов натрия (на ~95%) и кальция (на ~80%).

Таким образом, во всех образцах органоглин с индивидуальными модификаторами часть модификатора адсорбирована по ионообменному механизму, другая часть — в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий с поверхностью монтмориллонита и с другими молекулами модификатора. При этом активность модификатора Arquad в реакции ионного обмена выше активности ДАДМАХ. Следует отметить, что доля замещенных катионов кальция всегда меньше, чем доля замещенных катионов натрия.

Последовательной адсорбцией Arquad и ДАДМАХ на монтмориллоните получены органоглины со смешевыми модификаторами (табл. 1), характеристики которых были сопоставлены с характеристиками органоглин с индивидуальными модификаторами. Суммарное (по загрузке) количество двух модификаторов в исходных суспензиях при органоимодификации глин соответствовало 1 ЕКО монтмориллонита.

При последовательной обработке глины несколькими аминными модификаторами может происходить замещение одного модификатора другим (даже если суммарное количество модификаторов не превышает емкость катионного обмена глины); кроме того, стерические затруднения и межмолекулярные взаимодействия в реакционной системе могут приводить к тому, что состав адсорбционных слоев на поверхности монтмориллонита будет отличаться от состава исходной реакционной смеси не только по общему содержанию модификаторов, но и по их количественному соотношению. При этом адсорбция Arquad, с одной стороны, способствует раздвижению алюмосиликатных пластин и увеличению доступности обменных позиций глины, а с другой — приводит к экранированию части алюмосиликатной поверхности иммобилизованными около поверхности углеводо-

родными цепями, которые при адсорбции Arquad в небольших количествах ориентируются параллельно поверхности алюмосиликатных пластин [18].

Для оценки количественного соотношения двух модификаторов в полученных органоглинах было определено содержание углерода и азота в образцах органоглин. Для ДАДМАХ отношение C/N составляет 6,8, для Arquad — 32,4, при этом других источников углерода и азота в органоглинах нет, соответственно по значениям соотношения C/N несложно рассчитать количественное соотношение модификаторов в органоглинах. Результаты этого расчета и данные термогравиметрического анализа образцов органоглин приведены в табл. 2 (термограммы органоглин представлены в приложении к статье — см. Дополнительные материалы).

Получаемая при последовательной модификации органоглина обогащена ДАДМАХ по сравнению с составом исходной реакционной смеси, что может быть связано с частичным замещением молекул Arquad (адсорбированных на первом этапе органоимодификации монтмориллонита) молекулами ДАДМАХ.

При адсорбции модификаторов на поверхности монтмориллонита возможно формирование адсорбционных слоев различной структуры. Структура адсорбционного слоя существенно влияет на свойства органоглин (в том числе на характеристики нанокомпозитов с органоглинами) и на возможность интеркаляции молекул жидкой среды в межслоевое пространство органоглины, что необходимо для эффективного получения нанокомпозитов полимеризацией *in situ*.

На дифрактограмме исходного монтмориллонита наблюдается пик при 7.1° (межплоскостное расстояние 1,2 нм), характерный для воздушно-сухой натриевой глины (с одним слоем связанной воды в межслоевом пространстве). При адсорбции Arquad в различных количествах (рис. 3) формируется глина смешаннослойной структуры (рефлексы 1,3, 2,2,

3,5 нм). Так как межслоевое расстояние безводного монтмориллонита составляет 0,96 нм, то широкий рефлекс с максимумом около 1,3 нм может быть обусловлен формированием тактоидов с интеркаляцией планарно ориентированных алифатических цепей (диаметром 0,4 нм) в часть галерей глины при вытеснении межслоевой воды. При повышении содержания Arquad в органоглине закономерно увеличивается интенсивность рефлексов с межплоскостными расстояниями 2,2 (вертикальный «парафиновый» монослой Arquad) и 3,5 нм (вертикальный «парафиновый» бислой Arquad), т. е. при повышении содержания модификатора формируются адсорбционные слои большей толщины. В опубликованных работах, например [18], для органоглин с подобными модификаторами получены аналогичные дифрактограммы, но без определения доли модификатора, адсорбированного по ионообменному механизму.

При адсорбции ДАДМАХ смешаннослойная структура не формируется: образуются слои с межплоскостным расстоянием около 1,4 нм независимо от содержания ДАДМАХ в образце. Учитывая практически постоянное количество замещенных катионов натрия в глине при адсорбции ДАДМАХ, можно предположить, что адсорбированные по катионообменному механизму молекулы ДАДМАХ экранируют поверхность алюмосиликатных пластин, и в дальнейшем молекулы ДАДМАХ (как и молекулы Arquad) адсорбируются в результате ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Однако молекулы ДАДМАХ (в отличие от Arquad) не образуют упорядоченные структуры, поэтому при физической адсорбции ДАДМАХ межплоскостное расстояние органоглины не увеличивается. При адсорбции полимера ДАДМАХ также формируются слои с межплоскостным расстоянием около 1,4 нм [19].

Во всех образцах органоглин со смесевыми модификаторами (рис. 4) сохраняется рефлекс 1,4 нм,

Таблица 2
Состав органоглин со смесевыми модификаторами

Образец органоглины	C/N	Доля диаллилдиметиламмоний хлорида, мас%		Содержание модификаторов, г·г ⁻¹ ММТ		
		в реакционной смеси	в органоглине	всего	Arquad 2HT-75	диаллилдиметиламмоний хлорид
ММТ-А1.0	32.4	0	0	0.807	0.807	0
ММТ-А0.75-Д0.25	25.9	7.4	25.4	0.557	0.418	0.139
ММТ-А0.5-Д0.5	20.3	19.3	47.3	0.432	0.229	0.203
ММТ-А0.25-Д0.75	15.7	41.8	65.2	0.275	0.096	0.179
ММТ-Д1.0	6.8	100	100	0.148	0	0.148

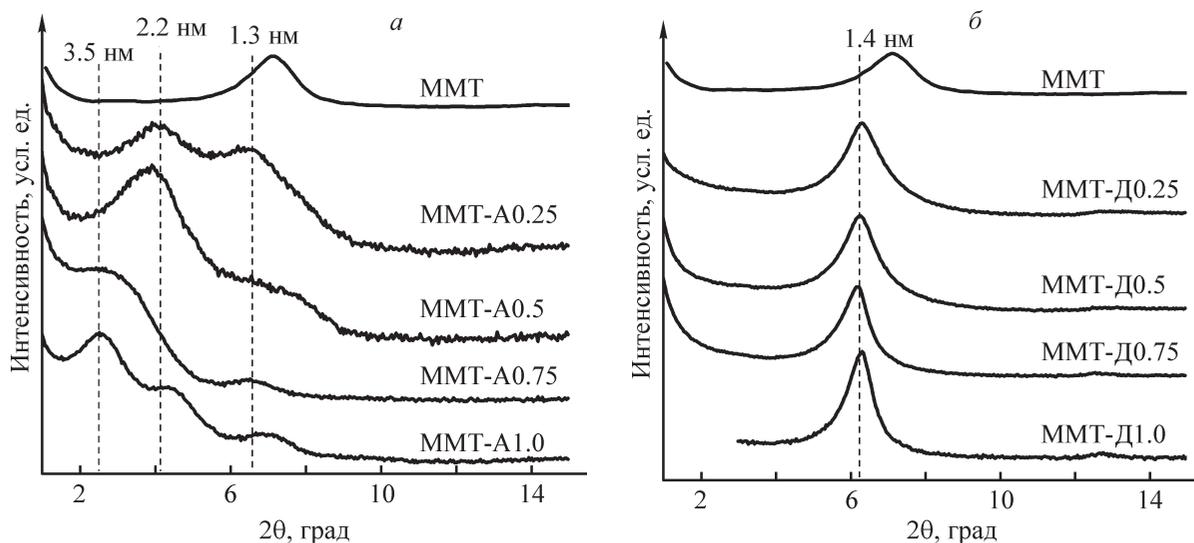


Рис. 3. Дифрактограммы органоглин с различными модификаторами.

Модификатор: *a* — Arquad 2HT-75, *б* — диаллилдиметиламмоний хлорид.

Кривые приведены сверху вниз по возрастанию количества модификатора. Штриховыми линиями отмечены базальные рефлексы органоглин с указанием соответствующих межплоскостных расстояний.

вероятно соответствующий адсорбционным слоям, образованным молекулами ДАДМАХ. Рефлексы в области углов дифракции до 6° , предположительно соответствующие адсорбционным слоям Arquad или смешанным слоям, смещены в малоугловую область (по сравнению с органоглинами только с Arquad), т. е. межслоевые расстояния в органоглинах со смесевыми модификаторами больше (до 4.2 нм), чем в органоглинах с индивидуальными модификаторами. Это может быть связано с тем, что при формировании слоев смешанного состава стерические ограничения приводят к увеличению свободного объема адсорбционного слоя (затруднительно компактное упорядочивание молекул разной структуры).

Для проверки возможности применения полученных органоглин со смесевыми модификаторами как усиливающих наполнителей проведен синтез полимерных композитов на основе бутилметакрилата методом радикальной полимеризации в присутствии органоглин со смесевыми модификаторами и (для сравнения) с индивидуальными модификаторами в количестве 1 ЕКО.

В интервале дифракционных углов $2\theta = 2-8^\circ$, соответствующем характерному диапазону базальных рефлексов органоглины, на дифрактограммах композитов (рис. 5) не наблюдается выраженных пиков, характерных для порошков органоглин. Следовательно, в процессе радикальной полимеризации пластины органоглины в значительной степени разориентируются и раздвигаются, что связано с проникновением полимеризующегося бутилметакрилата в межслоевое

пространство органоглины. Структуру композитов можно охарактеризовать как смешанную интеркалированную-экслоирированную.

Основным ожидаемым эффектом от применения смесового модификатора является улучшение межфазной адгезии в нанокompозите, что наиболее существенно отражается на модуле упругости материала. Поэтому были определены механические характеристики полученных нанокompозитов и ненаполненного

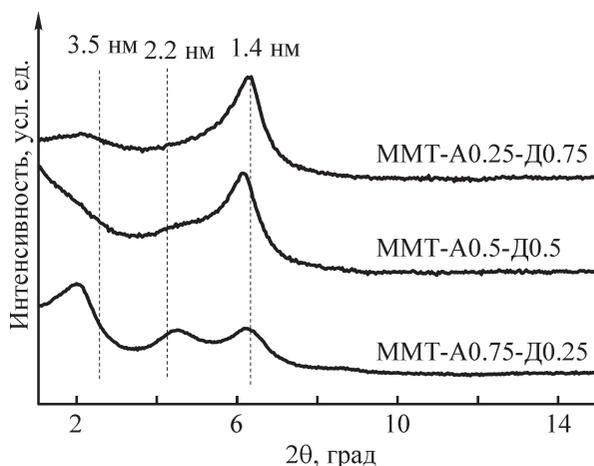


Рис. 4. Дифрактограммы органоглин со смесевыми модификаторами (верхняя кривая — с преобладанием диаллилдиметиламмоний хлорида, нижняя — с преобладанием Arquad 2HT-75).

Штриховыми линиями показаны базальные рефлексы, характерные для органоглин с индивидуальными модификаторами (рис. 3).

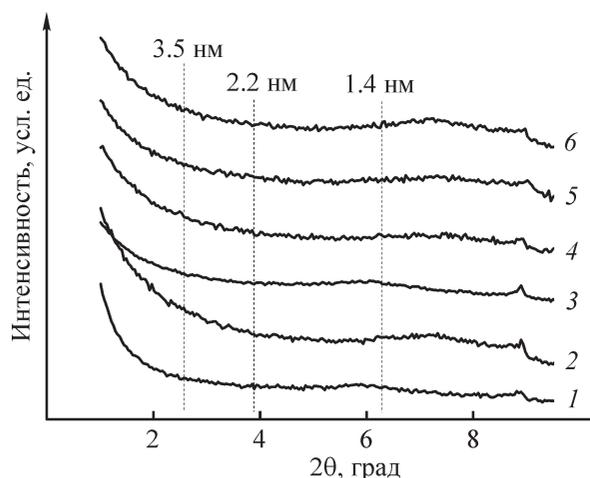


Рис. 5. Дифрактограммы полибутилметакрилата (1) и композитов полибутилметакрилата с органоглинами, содержащими индивидуальные модификаторы диаллилдиметиламмоний хлорид (2), Arquad 2HT-75 (6) и смесевые модификаторы (3–5).

Кривые 2–6 приведены снизу вверх по увеличению доли Arquad 2HT-75 в органоглине: 2 — ММТ-Д1.0, 3 — ММТ-А0.25-Д0.75, 4 — ММТ-А0.5-Д0.5, 5 — ММТ-А0.75-Д0.25, 6 — ММТ-А1.0.

Штриховыми линиями отмечено положение характерных базальных рефлексов порошков «свободных» органоглин.

полибутилметакрилата при одноосном растяжении образцов (табл. 3).

Два образца композитов с органоглинами, содержащими смесевые модификаторы (образцы ММТ-А0.75-Д0.25 и ММТ-А0.5-Д0.5, табл. 1), превосходят ненаполненный полимер по модулю упругости, различия в прочности композитов — в основном в пределах погрешности измерения. Композиты с наполнителями, содержащими индивидуальные модификаторы, имеют модуль упругости меньше, чем у полибутилметакрилата, что подтверждает целесо-

образность использования смеси двух модификаторов с различными свойствами для улучшения прочности адгезионной связи между полимером и наполнителем.

Наилучшими свойствами (наибольшим значением модуля упругости без существенного снижения прочности и удлинения при разрыве) отличается образец композита с наполнителем ММТ-А0.75-Д0.25 (с наибольшим содержанием Arquad среди органоглин со смесевыми модификаторами); этот результат можно объяснить следующим образом. Логично предположить, что для эффективной прививки синтезируемых полимерных цепей к поверхности наполнителя модификатор, содержащий реакционноспособные двойные связи (в нашем случае ДАДМАХ), должен быть как можно более устойчиво адсорбирован на алюмосиликатной поверхности (по механизму ионного обмена или с образованием ковалентных связей, как при использовании силанов [9]). По данным элементного анализа (рис. 2), количество ДАДМАХ, адсорбированного по механизму ионного обмена, во всех образцах примерно одинаково (остальная часть ДАДМАХ адсорбируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий). С учетом изложенного закономерно, что среди органоглин со смесевыми модификаторами наилучшие механические свойства характерны для образца, содержащего (кроме неизменного количества устойчиво адсорбированного ДАДМАХ) наибольшее количество модификатора Arquad, способствующего гидрофобизации поверхности наполнителя и раздвижению пластин, т. е. увеличению доступности поверхности наполнителя для взаимодействия с синтезируемым полимером.

Таким образом, результаты механических испытаний подтверждают перспективность применения органоглин со смесевыми модификаторами в качестве наполнителей полимеров: при оптимальном соотно-

Таблица 3

Физико-механические свойства композитов на основе полибутилметакрилата

Образец	Модуль упругости, МПа	Предел текучести, МПа	Прочность при разрыве, МПа	Удлинение при разрыве, %
Полибутилметакрилат без наполнителя	93 ± 24	8.7 ± 0.5	9.7 ± 0.7	246 ± 15
Полибутилметакрилат с наполнителем:				
ММТ-А1.0	52 ± 8	8.1 ± 0.9	9.9 ± 1.0	260 ± 25
ММТ-А0.75-Д0.25	158 ± 23	7.8 ± 1.8	9.6 ± 1.6	192 ± 47
ММТ-А0.5-Д0.5	116 ± 32	9.7 ± 0.7	9.1 ± 1.4	129 ± 57
ММТ-А0.25-Д0.75	62 ± 6	9.4 ± 0.6	10.4 ± 0.3	225 ± 26
ММТ-Д1.0	64 ± 8	8.0 ± 0.6	9.0 ± 0.7	254 ± 39

Примечание. Наполнители-органоглины приведены по возрастанию содержания диаллилдиметиламмоний хлорида (и соответственно по убыванию содержания Arquad 2HT-75).

шении модификаторов обеспечивается существенное упрочнение композита по сравнению с исходным полимером, которое не достигается при использовании индивидуальных модификаторов.

Выводы

При создании полимер-алюмосиликатных нанокompозитов, в том числе методом полимеризации *in situ*, важной задачей является обеспечение межфазной адгезии в композите. Для достижения этой цели предлагается подход, основанный на применении смесевых модификаторов монтмориллонита, а именно комбинации двух четвертичных аммониевых солей: модификатора Arquad с двумя длинными алифатическими цепями (для гидрофобизации поверхности монтмориллонита) и модификатора ДАДМАХ с реакционноспособной двойной связью (для прививки полимера к поверхности монтмориллонита в процессе радикальной полимеризации виниловых мономеров).

При получении и использовании в качестве наполнителей органоглин со смесевыми модификаторами необходимо учитывать, что ДАДМАХ и Arquad адсорбируются на монтмориллоните незначительно: вследствие неравномерного протекания процессов кооперативной адсорбции одна часть глины обогащена модификатором, а другая часть, наоборот, содержит лишь небольшое количество модификатора. При этом ДАДМАХ менее активно вступает в реакцию ионного обмена (по сравнению с Arquad): даже при адсорбции значительного количества ДАДМАХ замещается только 40–60% обменных катионов исходного монтмориллонита.

При последовательной адсорбции двух модификаторов предварительно адсорбированный на монтмориллоните Arquad частично замещается ДАДМАХ, поэтому полученные органоглины обогащаются ДАДМАХ по сравнению с составом исходной реакционной смеси. Это может быть связано с различной величиной заряда на атоме азота модификаторов или с особенностями кооперативной адсорбции модификаторов разной химической структуры. При этом в межплоскостных пространствах глины формируется смешаннослойная структура модификаторов.

Полученные органоглины со смесевыми модификаторами эффективны в качестве упрочняющих наполнителей при синтезе нанокompозитов *in situ* методом радикальной полимеризации бутилметакрилата. При использовании органоглин рационально выбранного состава обеспечивается получение нанокompозитов интеркалированной–экслоирированной структуры, превосходящих по модулю упругости как

ненаполненный полибутилметакрилат, так и нанокompозиты с адсорбированными на глине индивидуальными модификаторами. Данный результат является подтверждением увеличения межфазной адгезии в нанокompозите и, следовательно, перспективности применения органоглин со смесевыми модификаторами для упрочнения полимеров.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Герасин Виктор Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2970-1121>
Погодин Иван Михайлович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2039-9349>
Куренков Виктор Владиславович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3499-1503>
Менделеев Дмитрий Иванович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5230-0641>

Список литературы

- [1] Alexander M., Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials // Mater. Sci. Eng. 2020. V. 28. P. 1–63.
[https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(00\)00012-7](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(00)00012-7)
- [2] Omanović-Miklićanin E., Badnjević A., Kazlagic A., Hajlovac M. Nanocomposites: A brief review // Health Technol. 2019. V. 10. P. 51–59.
<https://doi.org/10.1007/s12553-019-00380-x>
- [3] Sanusi O.M., Benelfellah A., Ait Hocine N. Clays and carbon nanotubes as hybrid nanofillers in thermoplastic-based nanocomposites — A review // Appl. Clay Sci. 2020. V. 185. ID 105408.
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105408>

- [4] Mukhopadhyay R., Bhaduri D., Sarkar B., Rusmin R., Hou D., Khanam R., Ok Y. S. Clay-polymer nanocomposites: Progress and challenges for use in sustainable water treatment // *J. Hazard. Mater.* 2020. V. 383. ID 121125. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121125>
- [5] Burgentzlé D., Duchet J., Gérard J. F., Jupin A., Fillon B. Solvent-based nanocomposite coatings: I. Dispersion of organophilic montmorillonite in organic solvents // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 278. N 1. P. 26–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.05.015>
- [6] Wang W., Zhao Y., Yi H., Chen T., Kang S., Li H., Song S. Preparation and characterization of self-assembly hydrogels with exfoliated montmorillonite nanosheets and chitosan // *Nanotechnology.* 2018. V. 29. ID 025605. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa9ba4>
- [7] Dhatarwal P., Sengwa R. J., Choudhary S. Effect of intercalated and exfoliated montmorillonite clay on the structural, dielectric and electrical properties of plasticized nanocomposite solid polymer electrolytes // *Compos. Commun.* 2017. V. 5. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2017.05.001>
- [8] Ji J., Ke Y., Pei Y., Zhang G. Effects of highly exfoliated montmorillonite layers on the properties of clay reinforced terpolymer nanocomposite plugging microspheres // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. ID 44894. <https://doi.org/10.1002/app.44894>
- [9] Харькова Е. М., Менделеев Д. И., Королев Ю. М., Шклярук Б. Ф., Герасин В. А., Антупов Е. М. Нанокompозиты на основе слоистых силикатов и сверхвысокомолекулярного полиэтилена, полученные полимеризацией in situ // *Высокомолекуляр. соединения.* 2013. Т. 55А. С. 1061–1070. <https://doi.org/10.7868/S0507547513070064> [Khar'kova E. M., Mendeleev D. I., Korolev Yu. M., Shklyaruk B. F., Gerasin V. A., Antipov E. M. Nanocomposites based on layered silicates and ultrahigh-molecular-mass polyethylene prepared via in situ polymerization // *Polym. Sci. Ser. A.* 2013. V. 55. P. 493–502. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1307002X>].
- [10] Akelah A., Moet A. Polymer-clay nanocomposites: Free-radical grafting of polystyrene on to organophilic montmorillonite interlayers // *J. Mater. Sci.* 1996. V. 31. P. 3589–3596. <https://doi.org/10.1007/BF00360767>
- [11] Viville P., Lazzaroni R., Pollet E., Alexandre M., Dubois P. Controlled polymer grafting on single clay nanoplatelets // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 9007–9012. <https://doi.org/10.1021/ja048657y>
- [12] Goulding K. W. T., Talibudeen O. Heterogeneity of cation-exchange sites for K-Ca exchange in aluminosilicates // *J. Colloid Interface Sci.* 1980. V. 78. P. 15–24. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(80\)90490-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(80)90490-7)
- [13] Verburg K. Hysteresis in the binary exchange of cations on 2:1 clay minerals: A critical review // *Clays and Clay Minerals.* 1994. V. 42. P. 207–220. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1994.0420211>
- [14] Lee S. Y., Cho W. J., Kim K. J., Ahn J. H., Lee M. Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition // *J. Colloid Interface Sci.* 2005. V. 284. P. 667–673. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.10.070>
- [15] Connolly J., Van Duijneveldt J. S., Klein S., Pizzey C., Richardson R. M. Effect of surfactant and solvent properties on the stacking behavior of non-aqueous suspensions of organically modified clays // *Langmuir.* 2006. V. 22. P. 6531–6538. <https://doi.org/10.1021/la0609219>
- [16] Patlewicz G. Y., Rodford R. A., Ellis G., Barratt M. D. A QSAR model for the eye irritation of cationic surfactants // *Toxicol. Vitr.* 2000. V. 14. P. 79–84. [https://doi.org/10.1016/S0887-2333\(99\)00086-7](https://doi.org/10.1016/S0887-2333(99)00086-7)
- [17] Yeşilyurt Z., Boylu F., Çinku K., Esenli F., Çelik M. S. Simultaneous purification and modification process for organobentonite production // *Appl. Clay Sci.* 2014. V. 95. P. 176–181. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.04.008>
- [18] Герасин В. А., Бахов Ф. Н., Мерекалова Н. Д., Королев Ю. М., Fischer H. R., Антупов Е. М. Структура формирующихся на Na⁺-монтмориллоните слоев поверхностно-активных веществ и совместимость модифицированной глины с полиолефинами // *Высокомолекуляр. соединения.* 2005. Т. 47А. № 9. С. 1635–1651 [Gerasin V. A., Bakhov F. N., Merekalova N. D., Korolev Y. M., Fischer H. R., Antipov E. M. Structure of surfactant layers formed on Na⁺-montmorillonite and compatibility of the modified clay with polyolefins // *Polym. Sci. Ser. A.* 2005. V. 47. N 9. P. 954–967].
- [19] Assem Y., Khalaf A. I., Rabia A. M., Yehia A. A., Zidan T. A. Poly(diallyldimethylammonium chloride)/clay nanocomposites: Effect of molecular weight and concentration of polymer on the structural, thermal, and dielectric properties // *Polym. Bull.* 2017. V. 74. P. 3015–3026. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1873-2>

ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ СВОЙСТВА БИОЦИДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

© Н. Н. Петров^{1,2}, Д. В. Грицун², Е. А. Дубровская², Н. А. Шкабара²,
Е. А. Чернявская², Е. О. Ектова², Т. Н. Мусорина², Н. Н. Буков²

¹ ООО «Интеллектуальные композиционные решения»,
350063, г. Краснодар, ул. Коммунаров, д. 31/1

² Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149
E-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в Редакцию 7 августа 2019 г.
После доработки 21 декабря 2021 г.
Принята к публикации 21 декабря 2021 г.

Проведено изучение комплексных систем, содержащих биоцид (изотиозолон-3), введенный в носитель — терморасширенный графит. Показано, что при введении в связующее терморасширенного графита изменяется кинетика высвобождения биоцида из системы, в том числе увеличивается максимальная скорость высвобождения биоцида, скорость спада скорости высвобождения уменьшается. Оценены противообрастающие свойства полученных композиций. Показано, что длительность периода эффективной защиты образцов покрытиями, содержащими терморасширенный графит, увеличивается.

Ключевые слова: пористый терморасширенный графит; биоцидсодержащие полимерные системы; изотиозолон-3, высвобождение; противообрастание

DOI: 10.31857/S004446182201008X, EDN: TDUCLF

Широко применяемым средством для защиты против обрастания являются лакокрасочные покрытия, содержащие биоцидные добавки, которые, высвобождаясь в водную среду, препятствуют оседанию и прикреплению организмов обрастателей [1, 2]. Системообразующей основой материалов подобных покрытий являются носители действующего вещества — массообменные матрицы. Такие матрицы должны обеспечивать длительный срок сохранения противообрастающего воздействия и обеспечивать сохранение экологического баланса при применении биоцидсодержащих покрытий [3].

Как было показано в работах [4, 5], эффективность защиты от биологического обрастания и длительность противообрастающего эффекта зависят от критической скорости высвобождения применяемого биоцида и продуктивности массообмена между водной средой и высвобождающими биоцид матрицами. Выделяют покрытия растворимого типа, где высвобождение биоцида происходит одновременно

с растворением матрицы покрытия, и контактного (диффузионного) типа, где высвобождение происходит за счет процессов диффузии биоцида через имеющиеся в нерастворимой матрице капилляры. В случае использования растворимых матриц, как правило, биоцид высвобождается в количествах, намного превышающих необходимые для подавления биообрастания, при этом поверхностные воды загрязняются балластными полимерными компонентами защитных покрытий. Нерастворимые полимерные матрицы, являющиеся связующей основой систем контактного типа, более экологичны как в производстве, так и при применении вследствие отсутствия загрязнения вод продуктами растворения.

Несмотря на преимущества покрытий контактного типа, такие системы характеризуются низкой проницаемостью твердой фазы [6], вследствие чего высвобождение биоцида затруднено, и значительные его количества остаются в покрытии или высвобождаются со скоростями ниже критических значений,

что сказывается на длительности противообрастающего эффекта.

Таким образом, для реализации рационального высвобождения биоцида и обеспечения длительной эффективной защиты против организмов-обрастателей необходима модификация полимерных матриц, применимых для покрытий контактного типа.

Цель работы — изучение кинетики высвобождения биоцида — изотиозолона-3 из систем, содержащих пористый неорганический носитель — терморасширенный графит, и оценка противообрастающих свойств таких систем.

Экспериментальная часть

Для приготовления состава покрытия использовали: связующее — смесь эпоксидной смолы DER 3531 (Olin Ероху) и алифатического разбавителя DER 736 в соотношении 1:4; отвердитель — состав на базе оснований Манниха D.E.H. 614 (Olin Ероху) в стехиометрическом соотношении с эпоксидным связующим 44:100; биоцид — раствор изотиозолона-3 в *o*-ксилоле (Seanine 211, Rohm and Haas); пористый наполнитель — терморасширенный графит, полученный по методике [7].

Гранулы терморасширенного графита помещали в сетчатую емкость и окунали в раствор биоцида до насыщения на величину сорбционной емкости, определенной заранее гравиметрически. Затем полученную композицию помещали в нагреваемый ниже температуры кипения изотиозолона-3 (120°C) ротационный испаритель и удаляли растворитель путем упаривания (до постоянной массы), получая при этом продукт в твердой фазе. Полученный продукт вводили в эпоксидное связующее, добавляли отвердитель, гомогенизировали смесь ручным перемешиванием до равномерного визуального распределения гранул терморасширенного графита по объему и наливом формировали слой требуемой толщины, контролируя ее гребенчатым толщиномером. Отверждение покрытий проводили при температуре $25 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 сут в помещении лаборатории, без попадания на поверхность прямых солнечных лучей, на воздухе при естественной влажности. В итоге получали как свободные пленки покрытий (без подложки), так и покрытия, нанесенные на подложку (низкоуглеродистая сталь Ст3, подготовленная до степени 02 по ГОСТ 9.402–80 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием»).

Для получения свободных твердых пленок отвержденный слой отслаивали от полипропиленового листа

и подрезали кромки для освобождения от материала формочки. В дальнейшем свободные пленки покрытий использовали для изучения высвобождения из них биоцида в лабораторных условиях, а покрытия на подложке из низкоуглеродистой стали — для натурных испытаний.

Были изучены системы: 1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), 2 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (9 мас%)], 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)]. Композиции системы 1 готовили с добавлением биоцида непосредственно в полимерное связующее, в композиции систем 2 и 3 биоцид вводили иммобилизованным на гранулах терморасширенного графита (биоцидную композицию получали пропиткой терморасширенного графита раствором биоцида с последующим удалением растворителя упариванием).

Характеризацию морфологии получаемых образцов проводили по микрофотографиям срезов. Микрофотографии получали с использованием электронного микроскопа JSM-7500F (JEOL).

Моделирование высвобождения (диффузии) биоцида проводили в 1.8 мас%-ном водно-солевом растворе [получаемом растворением NaCl (поваренная соль пищевая, высший сорт, ООО «Руссоль») в дистиллированной воде [получена на мембранном дистилляторе ДМ-1/Б (ЗАО «БМТ»)], имитирующей морскую среду Черного моря. Для этого изучаемые твердые пленки с удвоенной вследствие двустороннего контакта свободных пленок с раствором толщиной 1000 мкм помещали в закрытые и светонепропускающие стаканы, после двухнедельной экспозиции раствор обновляли, слитый раствор анализировали на содержание изотиозолона-3. Биоцид в растворе в условиях эксперимента оставался стабильным, его деструкции не наблюдалось.

Для определения концентрации биоцида использовали метод экстракционной газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ/МС) [8]. В качестве экстрагента использовали *n*-гексан (х.ч., АО «Криохром»). Условия ГХ/МС определения изотиозолона-3 в водном растворе: детектирование на газовом хроматографе Shimadzu GG-2010 с квадрупольным детектором GCMS-QP2010 PLUS; колонка капиллярная HP-ULTRA-1: длина 50 м, внутренний диаметр капилляра 0.20 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0.33 мкм; температура инжектора 290°C; температурная программа термостата 55°C/5 мин → 200°C/1 мин → 210°C/10 мин → 270°C/3 мин; температура ионного источника 200°C; температура интерфейса 280°C; ионизация электронами с энергией 70 эВ; газ-носитель — гелий, 79 мм·мин⁻¹.

С использованием растворов изотиозолона-3 с концентрациями $1.0\text{--}20.0\text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$ *n*-гексана была получена калибровочная зависимость концентрации изотиозолона-3 от полного ионного тока, определено время удерживания соединения и получен его масс-спектр. Проведенная проверка методом введено–найденно показала правильность подобранных условий для количественного определения биоцида. Относительная погрешность методики не превышала 10%.

Оценку длительности сохранения противообрастающих свойств полученных покрытий [система 3 — эпоксид/(терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)] проводили относительно системы 1 (с биоцидом, введенным непосредственно в эпоксидное связующее).

С целью верификации данных, характеризующих динамику высвобождения биоцида, проводили натурные испытания систем 1 и 3 с началом экспонирования в марте 2014 г. Кассета с испытуемыми образцами [изучаемые покрытия на стальной пластине [сталь Ст3 (АО ВМК «Красный октябрь», толщина покрытия 500 ± 50 мкм, площадь пластины 150 см^2)] была помещена в море на оборудованном стенде на стационарном пирсе (г. Геленджик, Черное море) на глубину 1.5 м. Для фиксации данных по обрастанию использовали фотосъемку. При наличии на образцах налипшей супесчаной взвеси перед фиксацией результатов проводили легкое (без нажима) обтирание образца поролоновой увлажненной губкой. Оценку результатов испытаний проводили по следующим критериям: физическое состояние поверхно-

сти (шелушение, растрескивание, вздутие); время, в течение которого покрытие теряет противообрастающие свойства; площадь обросшей и разрушенной поверхности образца.

Обсуждение результатов

Отвержденная биоцидная композиция представляет собой структуры с ячеистой открытой пористостью (рис. 1). Распределение гранул по объему полимерной матрицы стохастично, в композите наблюдается формируемая сеть каналов, местами заполненная биоцидным составом.

Так как эффективность защиты от обрастания определяется массоотдачей биоцида с поверхности покрытия, то для ее характеристики используют скорость высвобождения биоцида (количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности, в сутки, $\text{мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$). При этом важно установить скорость высвобождения, при которой покрытие теряет противообрастающие свойства (критической скорости), и периода, за который она достигается [5]. По определяемой скорости высвобождения может быть определен оптимальный состав покрытия и содержание биоцида.

Зависимость скорости высвобождения биоцида от времени экспозиции имеет экстремальный характер. Максимум высвобождения биоцида из системы, не содержащей терморасширенный графит, достигается на 15–20-е сутки экспозиции и составляет $10\text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$, при использовании системы с терморасширенным графитом максимум сдвинут

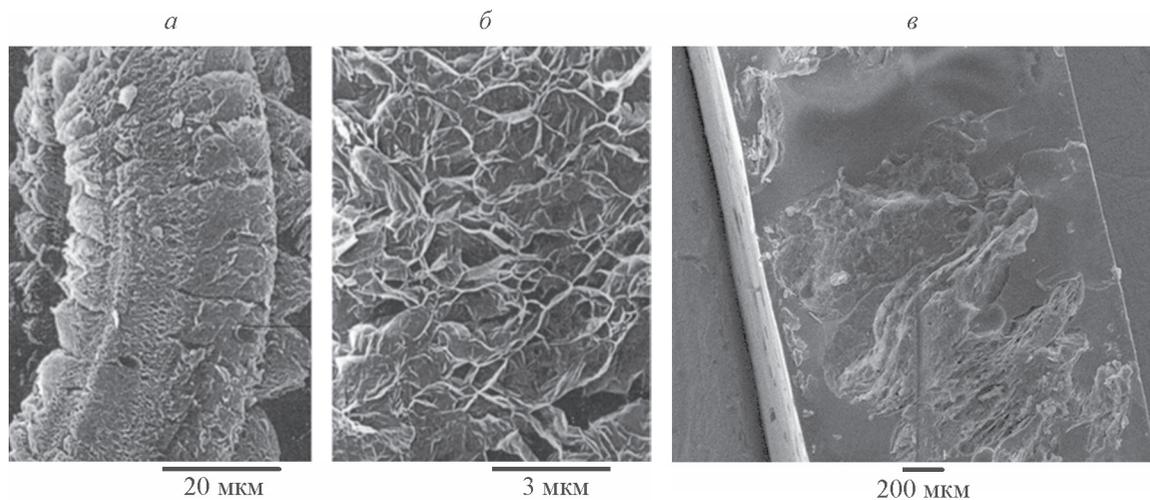


Рис. 1. Микрофотографии гранул терморасширенного графита и среза получаемого контактного слоя на их основе. *a* — гранула терморасширенного графита, *б* — структура пор гранулы терморасширенного графита, *в* — срез полимерного контактного слоя с иммобилизованным на терморасширенном графите изотиозолоном-3.

по времени до 70–90 сут, и максимальные скорости высвобождения составляют 13 и 15.5 $\text{мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ (рис. 2). Такой эффект считается «неклассическим» поведением [5], но достаточно характерным для противообрастающих систем контактного типа.

Начальный рост скорости высвобождения биоцида определяется как факторами, зависящими от характеристик внешней среды (соленость, бактериальная заселенность, pH раствора), так и факторами, связанными с морфологией покрытия. К сожалению, при помощи большинства известных математических моделей (кинетических, расходных) высвобождения соединений из полимерных материалов [9] невозможно оценить значение и время достижения максимума высвобождения, от величины которого зависит период дальнейшей стабильной диффузии применяемого биоцида. Вследствие увеличения концентрационного градиента, возникающего на поверхности раздела, при более высоких значениях максимальных скоростей высвобождения в системах с нерастворимой массообменной матрицей, как правило, наблюдается более длительный противообрастающий эффект при условии достаточного запаса биоцида. Однако на практике при создании противообрастающих рецептур с оптимальной длительностью защиты необходимо находить баланс между получаемым значением высоты максимума высвобождения и средней скоростью расходования запаса биоцида.

Влияние введения терморасширенного графита в биоцидные композиции на кинетику высвобождения биоцида проявляется повышением максимального

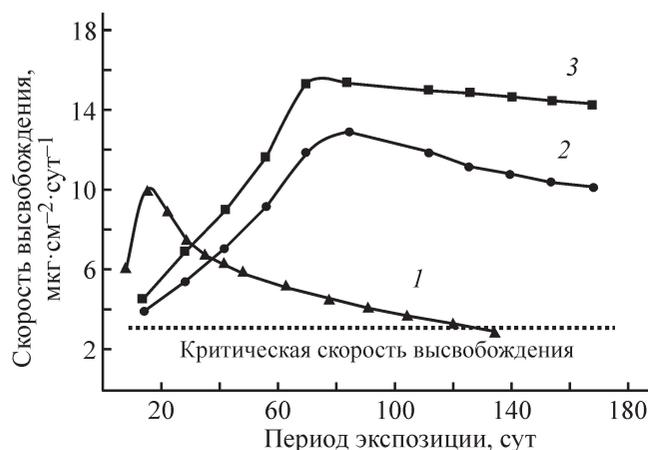


Рис. 2. Скорость высвобождения биоцида в 1.8 мас%ном водно-солевом растворе NaCl из изучаемых систем ($n = 3$, $P = 0.95$).

1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), 2 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (9 мас%)], 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)].

значения скорости высвобождения на кривой зависимости скорость высвобождения/время экспозиции и более плавным спадом скорости во времени по сравнению с кинетическими закономерностями высвобождения биоцида из системы, не содержащей графит (рис. 2). Достижение критических скоростей высвобождения в системах 2, 3 сдвигается по времени с увеличением периода противообрастающей активности данных покрытий. Критическая скорость высвобождения изотиозолон-3 составляет $2.9 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ [10]. При использовании систем 2 и 3 период, в течение которого скорости высвобождения выше критической, длительнее, чем в случае использования системы 1.

Существующие математические модели расходования позволяют оценить значение периода эффективного высвобождения биоцида по экспериментально-расчетным алгоритмам. При наличии интерполяционной выборки возможно установление закономерностей высвобождения экстраполяцией от значения максимума выхода биоцида до значений критической скорости высвобождения [5, 9].

Как показано в работах [11, 12], для прогнозирования продолжительности противообрастающего эффекта возможно применение параметрической модели Вейбула, отражающей зависимость скорости высвобождения ($\vartheta_{\text{release}}$) от продолжительности экспонирования покрытия (T). Решение получаемого экстраполяционного логарифмического уравнения при известной критической скорости высвобождения позволяет получить искомый период эффективного высвобождения.

Установленные закономерности высвобождения биоцида из систем 1–3 выражаются следующими уравнениями, полученными нами с использованием описанного выше подхода (соответственно): $\vartheta_{\text{release}} = -3.142 \ln T + 18.24$, $\vartheta_{\text{release}} = -5.749 \ln T + 39.29$, $\vartheta_{\text{release}} = -1.274 \ln T + 20.96$, значения периода эффективности высвобождения для систем 1 и 2 составляют 0.25 и 1.9 года соответственно, а для системы 3 этот период превышает 5 лет, так как критическая скорость за это время не достигается.

Длительность эффективной работы систем 2 и 3 возрастает не менее чем в 8 раз по сравнению с использованием системы 1. В течение периода наблюдения (пять лет) критическая скорость биоцида либо вообще не достигается, либо достигается (два года для системы 2) за очень длительный промежуток времени, что говорит о повышении эффективности действия создаваемых с использованием пористого носителя защитных систем.

Натурным испытаниям подвергали системы 1 и 3 (рис. 3). После трехмесячной экспозиции на поверх-

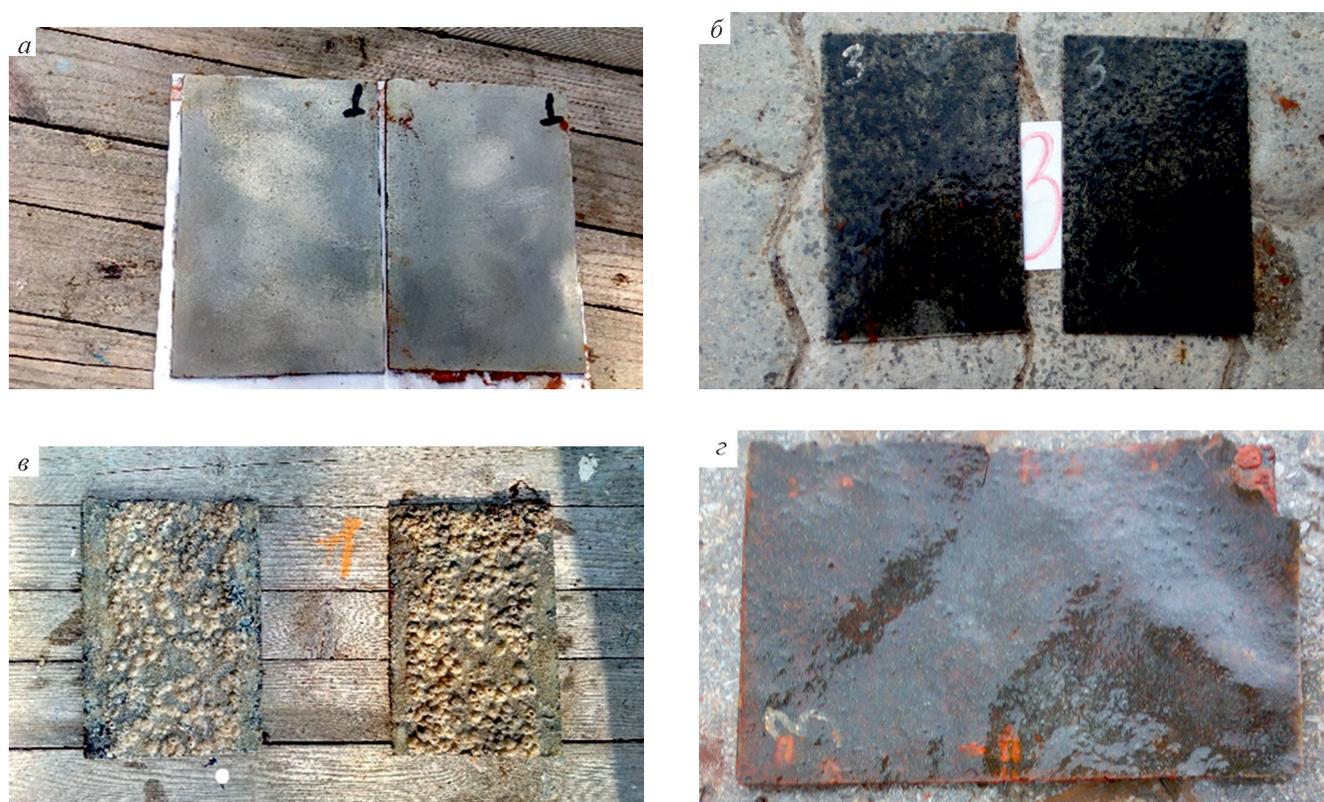


Рис. 3. Экспозиция противобрастающих систем 1, 3.

1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), а — начало экспозиции (апрель 2014 г.), в — период экспозиции 5 мес (август 2014 г.); 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)], б — начало экспозиции (апрель 2014 г.), г — период экспозиции 4 года (апрель 2019 г.).

ности образцов системы 1 фиксировалось начало роста одиночных домиков панцирных организмов и водорослей (доля обросшей поверхности около 1%), а с четвертого месяца — расселение панцирных организмов по всей их поверхности (доля обросшей поверхности 5–10%) с полным их зарастанием баянусами к шестому месяцу наблюдения. Наблюдение за поверхностью образцов системы 3 показало отсутствие обрастания за весь период наблюдения.

Длительность противобрастающего эффекта, оцененная по результатам натурных испытаний, коррелирует с кинетическими характеристиками высвобождения биоцида, оцененными в лабораторных условиях, и свидетельствует об эффективности решения о структурировании массообменной матрицы путем ввода пористого неорганического компонента в состав материала носителя. Длительность противобрастающего эффекта систем, содержащих терморасширенный графит, существенно возрастает, что связано с повышением эффективности массообмена в модифицированных системах и более полным расходом запаса биоцида, распределенного в объеме полимерного связующего.

Выводы

Установлено повышение скоростей высвобождения биоцида и их более плавный спад во времени при введении неорганического пористого материала — терморасширенного графита в комплексные полимерные системы, содержащие биоцид. Предложенный подход к формированию защитных противобрастающих покрытий с введением в композицию биоцида, иммобилизованного на пористом носителе, может быть использован в практике контроля над обрастанием конструкционных элементов биологическими организмами при эксплуатации конструкций в условиях морских акваторий.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р_а и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. Н. Петров, Н. Н. Буков — литературный обзор и формулировка цели исследования, планирование эксперимента; Т. Н. Мусорина, Е. А. Дубровская, Д. В. Грицун — постановка методики количественного определения изотиозолона-3 в водно-солевых растворах; Д. В. Грицун, Е. А. Дубровская — приготовление биоцидсодержащих композиций и покрытий на их основе; Е. А. Чернявская, Е. О. Ектова — изучение кинетики высвобождения биоцида (экстракция растворов); Т. Н. Мусорина, Е. А. Дубровская — ГХ/МС анализ; Н. Н. Петров, Е. А. Дубровская — построение модели высвобождения; Н. А. Шкабара, Е. А. Чернявская, Е. О. Ектова — натурные испытания.

Информация об авторах

Петров Николай Николаевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2574-2695>

Грицун Дарья Валерьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2481-2957>

Дубровская Екатерина Андреевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2719-3856>

Шкабара Наталья Александровна, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7364-5924>

Чернявская Екатерина Андреевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3603-0896>

Ектова Елизавета Олеговна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4808-5915>

Мусорина Татьяна Николаевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9561-9708>

Буков Николай Николаевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-110X>

Список литературы

- [1] Olsen S. M., Kiil S., Dam-Johansen K., Pedersen L. T., Hermann M. H. Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU), 2009. P. 36–38.
- [2] Elisabete Almeida, Teresa C. Diamantino, Orlando de Sousa. Marine paints: The particular case of antifouling paints // Progress in Organic Coatings. 2007. V. 59. P. 2–20.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.017>
- [3] Миронова Г. Л., Ильдарханова Ф. И., Контева В. В., Богословский К. Г. Пути совершенствования противокоррозионно-противообрастающих покрытий // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2010. № 1–2. С. 84–86.
- [4] Pat. US 20070045192 A1 (publ. 2007). Biocide management arrangement.
- [5] Карнов В. А., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Ильин И. Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных знаний КМК, 2007. С. 49–68.
- [6] Петров Н. Н., Мусорина Т. Н., Шкабара Н. А., Горохов Р. В., Буков Н. Н., Ревенко В. В. Экспериментальное моделирование высвобождения альтернативных биоцидов из эпоксидсодержащих материалов // Перспектив. материалы. 2011. № 5. С. 37–41.
- [7] Авдеев В. В., Сорокина Н. Е., Тверезовская О. А., Мартынова И. Ю., Сеземин А. В. Синтез соединений внедрения графита с HNO₃ // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 422–425.
- [8] Dimitra A. Lambropoulou, Vasilios A. Sakkas, Triantafyllos A. Albanis. Analysis of antifouling biocides Irgarol 1051 and Sea Nine 211 in environmental water samples using solid-phase microextraction and gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2002. V. 952. P. 215–227.
- [9] Goodesa L. R., Whartona J. A., Denningtona S. P., Stokesa K. R. Estimation of organic biocide leaching rate using a modified cavity jump diffusion model // Progress in Organic Coatings. 2014. V. 77. N 9. P. 1499–1505.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.016>
- [10] Iwao O. General aspects of tin-free antifouling paints // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3431–3448.
<https://doi.org/10.1021/cr030669z>
- [11] Карнов В. А., Калинина Э. В., Лапица А. Г., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Неуен Д. Ч. Оценка возможности использования моделей работы противообрастающих покрытий для прогноза их свойств // Климатическая и биологическая стойкость материалов. 2003. С. 41–50.
- [12] Petrov N. N., Gorokhov R. V., Musorina T. N., Kasatkina T. B., Shkabara N. A., Bukov N. N. The methodological way to diagnostic of efficiency active leaching materials // Mater. Sci. Applications. 2012. V. 3. N 2. P. 116–119.
<https://doi.org/10.4236/msa.2012.32018>

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ЭПОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

© А. С. Мостовой¹, А. В. Яковлев², В. Н. Целуйкин¹, А. А. Стрилец¹

¹ Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Гагарина Ю. А.,
413100, г. Энгельс, пл. Свободы, д. 17

² Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

E-mail: Mostovoy19@rambler.ru

Поступила в Редакцию 3 декабря 2021 г.

После доработки 16 января 2022 г.

Принята к публикации 26 января 2022 г.

Многослойные углеродные нанотрубки были модифицированы путем взаимодействия с γ -аминопропилтриэтоксисилоном и диспергированы в эпоксидной композиции. Свойства многослойных углеродных нанотрубок, обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном, охарактеризованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-Фурье-спектроскопии. Многослойные углеродные нанотрубки, модифицированные γ -аминопропилтриэтоксисилоном, равномерно распределяются в массе эпоксидной композиции. Введение модифицированных углеродных нанотрубок в эпоксидную композицию инициирует процесс отверждения эпоксидного олигомера, кроме того, приводит к упрочнению эпоксидных композитов: прочность при изгибе увеличивается на 194%, модуль упругости при изгибе увеличивается на 137%, прочность при растяжении увеличивается на 108%, модуль упругости при растяжении увеличивается на 52%, ударная вязкость увеличивается на 300% по сравнению с пластифицированным эпоксидным композитом, не содержащим многослойных углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: эпоксидный олигомер; модификация; пластификатор; наполнитель; многослойные углеродные нанотрубки; функционализация; γ -аминопропилтриэтоксисилан; термостойкость; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461822010091, EDN: HZNOAS

Углеродные нанотрубки широко используются в качестве модифицирующей добавки, повышающей электропроводность, теплопроводность и термостабильность полимерных композитов [1, 2]. Однако введение углеродных нанотрубок в эпоксидные композиции лишь незначительно увеличивает прочность композитов, а в некоторых случаях даже снижает ее. Это связано с агломерацией углеродных нанотрубок, следовательно, неравномерным их распределением в эпоксидной композиции, а также с плохой адгезией между углеродными нанотрубками и полимерной матрицей [3, 4].

Для достижения максимального упрочняющего эффекта от введения углеродных нанотрубок в по-

лимерные композиты поверхность углеродных нанотрубок модифицируют различными способами, включая фторирование [4], силанизацию [5], карбоксилирование и амидирование [6, 7]. Полимерные композиты, содержащие модифицированные углеродные нанотрубки, отличаются большей механической, термической и электрической прочностью, чем композиты, содержащие немодифицированные углеродные нанотрубки. Введение в композицию модифицированных углеродных нанотрубок изменяет протекание процесса отверждения композитов [8, 9]. Обнаружено, что процесс отверждения композиций, содержащих аминифункционализованные углеродные нанотрубки, протекает с большей скоростью

[8], а в работе [9] доказано повышение энтальпии реакции отверждения эпоксидных нанокompозитов, содержащих аминифункционализованные углеродные нанотрубки. Реакционноспособные аминогруппы на поверхности углеродных нанотрубок могут влиять на равномерность распределения углеродных нанотрубок в эпоксидной композиции и межфазное взаимодействие в эпоксидных композитах [10].

Цель работы — изучение влияния введения в эпоксидную композицию структурирующей добавки в виде карбоксилированных углеродных нанотрубок, функционализованных γ -аминопропилтриэтоксисиланом, на процессы структурообразования, физико-химические и механические характеристики эпоксидных композитов, пластифицированных трихлорэтилфосфатом.

Экспериментальная часть

Разрабатывали составы на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (АО «ХИМЭКС Лимитед»), характеризующейся низкой вязкостью и стабильностью физико-химических свойств. В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применяли отвердитель аминного типа — полиэтиленполиамин (АО «ХИМЭКС Лимитед»), способный формировать трехмерную сетчатую структуру без нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов в работе использовали трихлорэтилфосфат (Xuancheng City Trooyawn Refined Chemical Industry Co., Ltd) со степенью чистоты 95–99%. Молекула трихлорэтилфосфата содержит в составе фосфор (10.8%) и хлор (36.9%), что позволяет использовать это соединение в качестве антипирена [11]. При термодеструкции композита, содержащего трихлорэтилфосфат, отмечено повышение выхода карбонизованных структур, препятствующих выделению летучих продуктов пиролиза в газовую фазу, что обеспечивает снижение горючести эпоксидного композита [12, 13].

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав, состоящий из ЭД-20 (100 мас. ч.), трихлорэтилфосфата (40 мас. ч.) и полиэтиленполиамин (15 мас. ч.) [13].

Для упрочнения эпоксидных композитов применяли многослойные карбоксилированные углеродные нанотрубки (ООО «Нанотехцентр») (внутренний и внешний диаметры — 4–8 и 8–15 нм, длина >2 мкм), со степенью чистоты 99%.

Поверхность многослойных карбоксилированных углеродных нанотрубок обрабатывали γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9, ООО «ПЕНТА-91»). Для этого 0.5 г многослойных карбоксилированных

углеродных нанотрубок диспергировали в 100 мл 5%-ного раствора γ -аминопропилтриэтоксисилана в дистиллированной воде с помощью гомогенизатора в течение 10 мин. Суспензию кипятили с обратным холодильником при 80°C в течение 12 ч при постоянном низкоскоростном перемешивании при 100 об·мин⁻¹. Для повышения растворимости АГМ-9 в воде рН смеси доводили до 5 при постепенном введении ледяной уксусной кислоты (99.9%) (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»). Кислая среда способствует увеличению образования силанола и уменьшению реакций самоконденсации между гидролизованными силанольными группами. Полученную суспензию центрифугировали и дважды промывали дистиллированной H₂O для удаления оставшегося силанового соединения вокруг частиц многослойных углеродных нанотрубок. Затем продукт сушили при 80°C в течение 5 ч в лабораторной печи.

В пластифицированный трихлорэтилфосфатом эпоксидный состав многослойные углеродные нанотрубки вводились в качестве модифицирующей добавки (0.01–0.50 мас. ч.). Для повышения равномерности распределения и препятствия агрегации частиц применяли ультразвуковую обработку состава на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т (НПП «УкрРосПрибор»). Параметры ультразвукового воздействия: частота — 22 ± 2 кГц, мощность — 400 Вт, продолжительность — 60 мин. Смесь перед отверждением дегазировали при 25 ± 5°C в течение 30 мин в вакууме.

В работе исследования выполнены с применением следующих методов:

- определение изгибающего напряжения и модуля упругости при изгибе (ISO 178:2019 «Plastics — Determination of flexural properties»);

- определение прочности и модуля упругости при растяжении (ISO 527-2:2012 «Plastics — Determination of tensile properties. Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics»);

- определение прочности при сжатии (ISO 604:2002 «Plastics — Determination of compressive properties»);

- определение ударной вязкости (ISO 179-1:2010 «Plastics — Determination of Charpy impact properties. Part 1: Non-instrumented impact test»);

- определение твердости по Бринеллю (ISO 2039-1:2001 «Plastics — Determination of hardness. Part 1: Ball indentation method»);

- определение теплостойкости по Вика (ISO 306:2004 «Plastics — Thermoplastic materials — Determination of Vicat softening temperature»).

Изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов

изучали с применением метода термогравиметрического анализа с использованием дериватографа фирмы MOM марки Q-1500D, условия эксперимента: навеска — 100 мг, среда — воздух, интервал нагрева — до 800°C, скорость нагрева — 10 град·мин⁻¹, относительная ошибка не превышает 1%.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH.

Определение теплопроводности и термического сопротивления проводили на приборе ИТП-МГ4 «100» (ООО «ЭЛЕКТРОНПРИБОР») (ISO 22007-2:2015 «Plastics — Determination of thermal conductivity and thermal diffusivity. Part 2: Transient plane heat source (hot disc) method»).

ИК-Фурье-спектроскопию проводили на ИК-Фурье-спектрометре IRTracer-100 (Shimadzu). Исследование кинетики отверждения эпоксидной композиции проводили по методике [14]. Рамановские спектры регистрировали на микроскопе DXR Raman Microscope (Thermo Scientific) с лазерным возбуждением на длине волны 532 нм. Структуру многослойных углеродных нанотрубок изучали на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-1400.

Дисперсность многослойных углеродных нанотрубок была изучена методом динамического светорассеяния на приборе Nicomp 380 ZLS (Particle Sizing Systems, Inc.), для снижения вязкости эпоксидную композицию разбавляли изопропанолом (х.ч., ООО «Компонент-Реактив») в соотношении 1:1.

Удельную поверхность образцов определяли с помощью анализатора удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 2200 по начальному участку изотермы физической сорбции азота (99.999%). Исследуемые образцы помещали в ячейку, предварительно откалиброванную по внутреннему объему при температуре жидкого азота (около 78 К), который дегазировали в вакууме до постоянной массы при заданной температуре (150°C) в течение 3 ч.

После этого кювету устанавливали в устройство и регистрировали изотерму адсорбции азота в интервале давлений 0.03–0.3 P/P_0 . Удельную поверхность исследуемого образца рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера с помощью программы Quantachrome Nova 2200.

Обсуждение результатов

Проведенные исследования показали, что оптимальное содержание многослойных углеродных нанотрубок в качестве структурирующей добавки, обеспечивающей максимальный эффект упрочнения эпоксидного композита, составляет 0.1 мас. ч. (табл. 1), при этом разрушающее напряжение при изгибе увеличивается на 135%, модуль упругости при изгибе увеличивается на 90%, прочность при растяжении увеличивается на 88%, модуль упругости при растяжении увеличивается на 43%, ударная вязкость увеличивается на 225%.

Анализ спектров комбинационного рассеяния (рис. 1) показал, что значение R (отношение пика D и пика G) для немодифицированных многослойных углеродных нанотрубок значительно меньше, чем для обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном, что предполагает более регулярную структуру атомов углерода немодифицированных многослойных углеродных нанотрубок. В связи с этим можно сделать вывод о том, что модификация γ -аминопропилтриэтоксисилоном приводит к увеличению дефектности структуры многослойных углеродных нанотрубок.

По данным просвечивающей электронной микроскопии отмечено снижение агрегирования и степени спутанности частиц многослойных углеродных нанотрубок вследствие обработки γ -аминопропилтриэтоксисилоном, что подтверждается увеличением расстояния между отдельными частицами (рис. 2), а также увеличением их удельной поверхности от 105 до 182 м²·г⁻¹.

Таблица 1

Свойства эпоксидных композитов

Содержание многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидной композиции, мас. ч.	Изгибающее напряжение, МПа	Модуль упругости при изгибе, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, МПа	Ударная вязкость, кДж·м ⁻²
0	53 ± 2.6	1750 ± 70	36 ± 2.1	1610 ± 65	8 ± 0.4
0.01	115 ± 3.4	2522 ± 100	59 ± 3.5	2131 ± 85	20 ± 1.0
0.05	120 ± 3.6	2881 ± 115	62 ± 3.7	2210 ± 88	23 ± 1.1
0.10	125 ± 3.8	3325 ± 130	68 ± 4.1	2302 ± 92	26 ± 1.3
0.50	98 ± 2.9	4676 ± 187	38 ± 2.3	2474 ± 98	21 ± 1.1

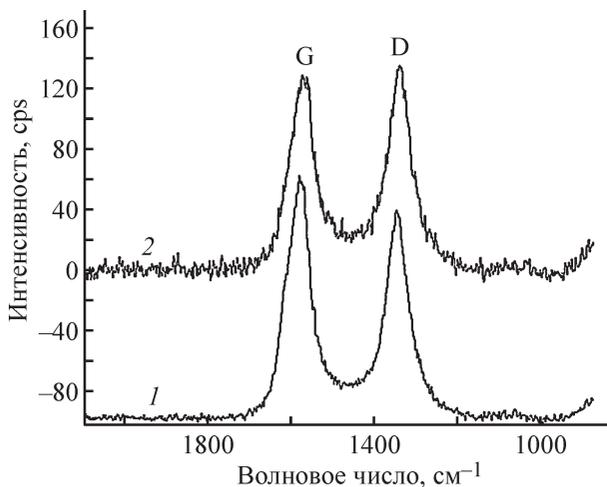


Рис. 1. Рамановские спектры необработанных (1) и обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном (2) многослойных углеродных нанотрубок.

Суспензия с многослойными углеродными нанотрубками является полидисперсной (рис. 3, а), зарегистрированы две фракции — частицы со средним размером 400 нм и около 7000 нм. Диаграмма распределения по эффективным размерам частиц суспензии многослойных углеродных нанотрубок, обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном, является монодисперсной, средний эффективный размер агломератов составляет 900 нм, причем агломераты большего размера не фиксируются. Таким образом, фракционный состав углеродных нанотрубок, обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном, представлен агломератами одного размера, что обеспечи-

вает их равномерное диспергирование в эпоксидной композиции.

Образование прочных связей между многослойными углеродными нанотрубками и γ -аминопропилтриэтоксисилоном было доказано методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 4). После модифицирования появляются пики, относящиеся к колебаниям связей, соответствующих γ -аминопропилтриэтоксисилану, снижается интенсивность пиков, относящихся к колебаниям гидроксогрупп ($3400\text{--}3200\text{ см}^{-1}$), которые участвуют в процессе формирования слоя γ -аминопропилтриэтоксисилана. Широкий максимум около 1000 см^{-1} свидетельствует о присутствии в образце связей Si—O, пики при 1040 и 630 см^{-1} подтверждают образование связи Si—O—C.

Химическое взаимодействие функциональных групп АГМ-9 и эпоксидного олигомера было также доказано с помощью ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 4). γ -Аминопропилтриэтоксисилан содержит аминогруппу, которая может взаимодействовать с эпоксидным кольцом смолы при добавлении в композит. После смешивания γ -аминопропилтриэтоксисилана и ЭД-20 в отсутствие отвердителя полиэтиленполиамина наблюдается значительное снижение интенсивности пика поглощения, соответствующего эпоксидному кольцу (910 см^{-1}). Это подтверждает наличие взаимодействия аминогрупп γ -аминопропилтриэтоксисилана с эпоксидными группами ЭД-20.

Введение в эпоксидную композицию обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном многослойных углеродных нанотрубок приводит к упрочнению

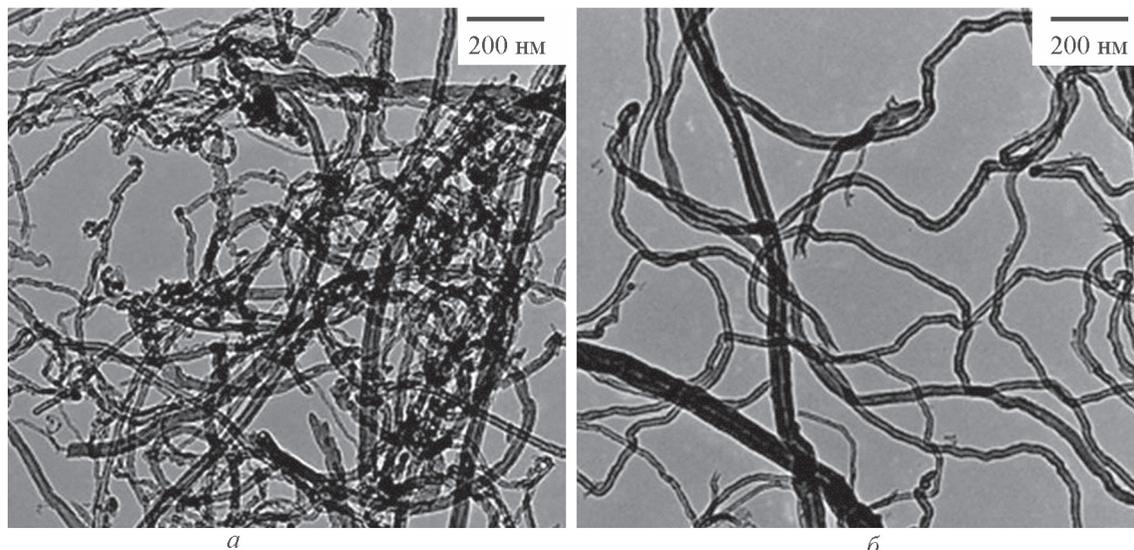


Рис. 2. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, необработанных (а) и обработанных γ -аминопропилтриэтоксисилоном (б) многослойных углеродных нанотрубок.

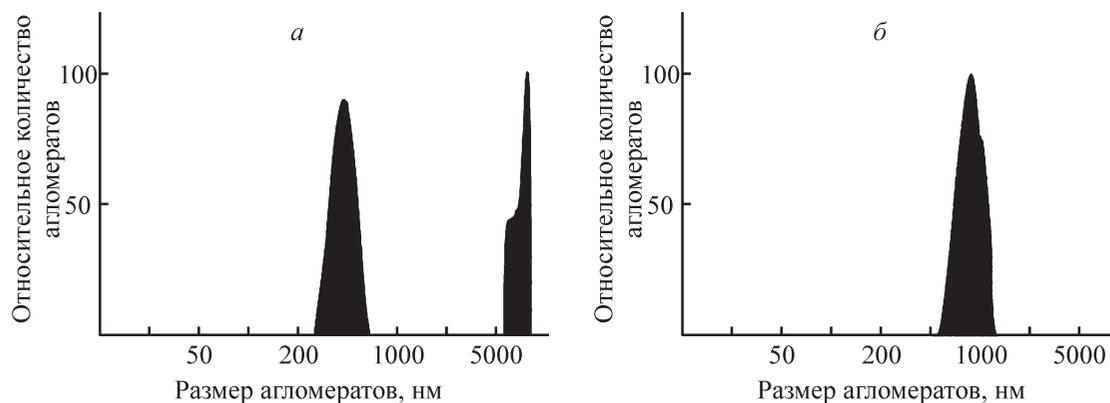


Рис. 3. Распределение по эффективным размерам частиц суспензии необработанных (*a*) и обработанных γ -аминопропилтриэтоксисиланом (*б*) многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидной смоле, разбавленной изопропанолом. Концентрация многослойных углеродных нанотрубок 0.1 мас. ч.

эпоксидных композитов: изгибающее напряжение увеличивается на 194%, модуль упругости при изгибе увеличивается на 137%, предел прочности при растяжении увеличивается на 108%, модуль упругости при растяжении увеличивается на 52%, ударная вязкость увеличивается на 300% по сравнению с пластифицированным эпоксидным композитом, не содержащим многослойных углеродных нанотрубок (рис. 5).

При оценке влияния модифицирующей добавки на сетчатые полимеры необходимо учитывать, что процесс отверждения происходит в присутствии наночастиц с развитой поверхностью (многослойных углеродных нанотрубок), способных влиять на ки-

нетические характеристики реакции полимеризации при отверждении, а также на процессы формирования фазовой структуры композита.

Присутствие в композите многослойных углеродных нанотрубок оказывает влияние на процессы структурообразования при отверждении эпоксидного композита (рис. 6). Введение в эпоксидную композицию многослойных углеродных нанотрубок, обработанных γ -аминопропилтриэтоксисиланом, инициирует процесс отверждения. Это проявляется в сокращении продолжительностей процесса гелеобразования с 65 до 52 мин и процесса отверждения с 78 до 61 мин. При этом отмечено повышение

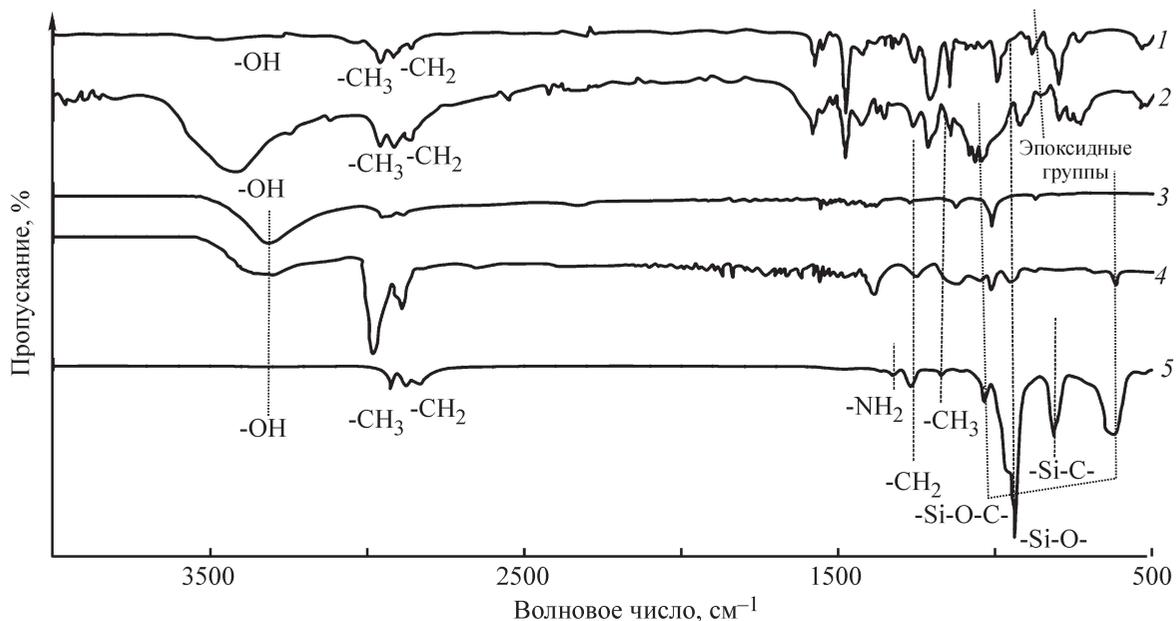


Рис. 4. ИК-Фурье-спектроскопия.

1 — ЭД-20; 2 — ЭД-20 + γ -аминопропилтриэтоксисилан; 3 — многослойные углеродные нанотрубки; 4 — многослойные углеродные нанотрубки, обработанные γ -аминопропилтриэтоксисиланом; 5 — γ -аминопропилтриэтоксисилан.

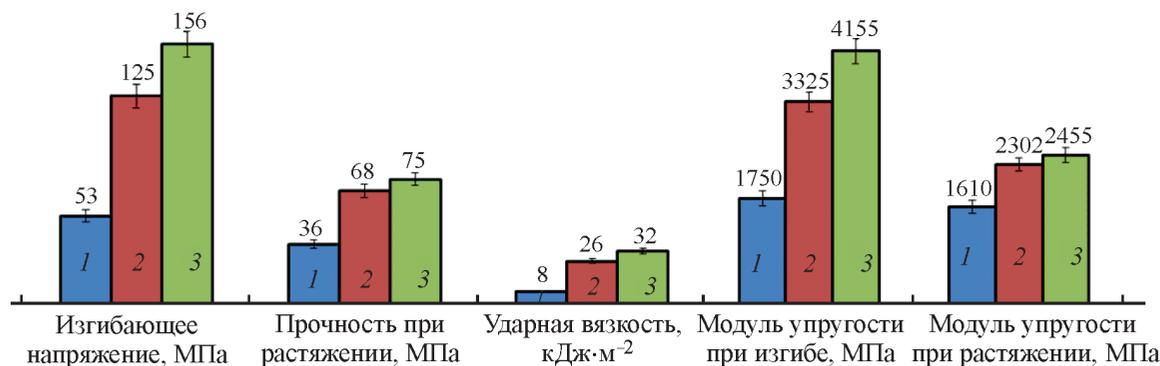


Рис. 5. Физико-механические характеристики эпоксидных композитов.

1 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.); 2 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + многослойные углеродные нанотрубки (0.1 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.); 3 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные γ -аминопропилтриэтоксисиланом (0.1 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.).

максимальной температуры отверждения со 132 до 172°C (табл. 2) в сравнении с процессом отверждения композиции, в состав которой входят немодифицированные многослойные углеродные нанотрубки, что подтверждает участие функциональных групп γ -аминопропилтриэтоксисилана в процессе отверждения.

Введение в эпоксидный композит от 0.05 до 0.5 мас. ч. многослойных углеродных нанотрубок различной природы приводит к увеличению коэффициента температуропроводности на 20–42% и коэффициента теплопроводности на 73–87% (табл. 3). Эпоксидные композиты, содержащие многослойные углеродные нанотрубки, обработанные γ -аминопропилтриэтоксисиланом, характеризуются лучшей термической стабильностью в интервале температур 100–800°C по сравнению с композитами, наполненными немодифицированными нанотрубками (табл. 4). Введение многослойных углеродных нанотрубок в эпоксидный композит приводит к повышению теплостойкости по Вика со 100 до 142–160°C и огнестойкости, что проявляется в снижении потери

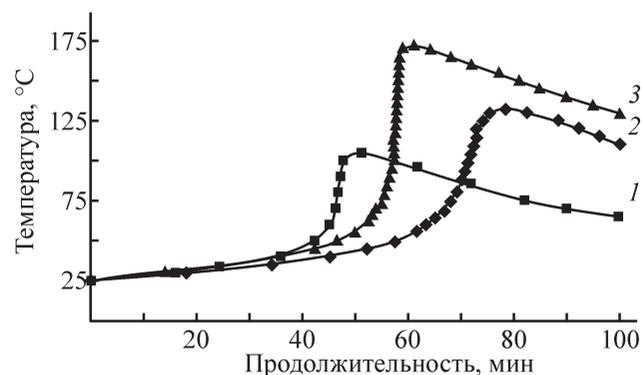


Рис. 6. Кинетические кривые процесса отверждения различных составов.

1 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.); 2 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + многослойные углеродные нанотрубки (0.1 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.); 3 — ЭД-20 (100 мас. ч.) + трихлорэтилфосфат (40 мас. ч.) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные γ -аминопропилтриэтоксисиланом (0.1 мас. ч.) + полиэтиленполиамин (15 мас. ч.).

Таблица 2

Показатели отверждения эпоксидных композиций

Состав композиции (мас. ч.), отвержденной полиэтиленполиамином (15 мас. ч.)	Продолжительность гелеобразования, мин	Продолжительность отверждения, мин	Максимальная температура саморазогрева образца при отверждении, °C
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40)	45	53	105
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки (0.1)	65	78	132
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные АГМ-9 (0.1)	52	61	172

Таблица 3

Температуропроводность и теплопроводность эпоксидных композитов, наполненных многослойными углеродными нанотрубками

Состав композиции (мас. ч.), отвержденной полиэтиленполиамином (15 мас. ч.)	Коэффициент теплопроводности, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	Коэффициент температуропроводности, 10 ⁻⁸ м ² ·с ⁻¹
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40)	0.123 ± 0.004	7.61 ± 0.26
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки (0.05)	0.213 ± 0.006	9.14 ± 0.28
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки (0.1)	0.215 ± 0.007	9.45 ± 0.28
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки (0.5)	0.218 ± 0.007	10.15 ± 0.30
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные АГМ-9 (0.05)	0.221 ± 0.007	9.22 ± 0.28
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные АГМ-9 (0.1)	0.224 ± 0.007	9.95 ± 0.29
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные АГМ-9 (0.5)	0.230 ± 0.008	10.81 ± 0.32

Таблица 4

Данные термогравиметрического анализа эпоксидных композитов

Состав композиции (мас. ч.), отвержденной полиэтиленполиамином (15 мас. ч.)	Потеря массы, %, при температуре термоллиза, °С									
	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40)	1.1	10.1	36.7	52.2	65.6	79.6	92.2	97.2	97.4	97.7
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки (0.1)	0	8.0	35.1	50.3	63.7	77.7	90.4	95.3	95.5	95.8
ЭД-20 (100) + трихлорэтилфосфат (40) + многослойные углеродные нанотрубки, обработанные АГМ-9 (0.1)	0	2.1	26.3	47.0	59.1	73.4	86.7	93.1	93.4	93.6

массы при поджигании на воздухе с 8.7 до 3.6–4.8% и повышению показателя воспламеняемости — кислородного индекса с 27 до 31–36 об%. Эпоксидные композиты, модифицированные многослойными углеродными нанотрубками, не поддерживают горение на воздухе и относятся к классу огнестойких материалов.

Выводы

Доказана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов с использованием малых добавок многослойных углеродных нанотрубок. Модификация углеродных

нанотрубок путем взаимодействия с γ -аминопропилтриэтоксисиланом приводит к изменению их структуры и фракционного состава, что обеспечивает их равномерное диспергирование в эпоксидной композиции. Введение в эпоксидную композицию модифицированных многослойных углеродных нанотрубок оказывает влияние на процессы структурообразования при отверждении эпоксидного композита, инициируя процесс отверждения, при этом сокращается продолжительность процесса гелеобразования и отверждения. Кроме того, приводит к упрочнению эпоксидного композита, а также к увеличению коэффициентов температуропроводности и теплопроводности, повышает теплостойкость по Вика и

огнестойкость эпоксидного композита в сравнении с композицией, содержащей немодифицированные многослойные углеродные нанотрубки, что подтверждает участие функциональных групп γ -аминопропилтриэтоксисилана в процессе отверждения и формирование прочных ковалентных связей на границе полимерная матрица/наполнитель.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10133).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. С. Мостовой разработал составы эпоксидных композитов, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками, и определил их механические характеристики; А. В. Яковлев и В. Н. Целуйкин провели обработку многослойных углеродных нанотрубок γ -аминопропилтриэтоксисиланом и исследовали их свойства; А. А. Стрилец провела исследование теплостойкости, термостойкости и огнестойкости эпоксидных композитов.

Информация об авторах

Мостовой Антон Станиславович, к.т.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», заведующий лабораторией «Современные методы исследования функциональных материалов и систем», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>

Яковлев Андрей Васильевич, д.т.н., доцент, профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

Целуйкин Виталий Николаевич, д.т.н., доцент, профессор кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6302-0728>

Стрилец Анастасия Александровна, к.т.н., старший преподаватель кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6431-6448>

Список литературы

- [1] *Kosarli M., Polymerou A., Foteinidis G., Vazouras C., Paipetis A. S.* Healing efficiency of CNTs-modified-UF microcapsules that provide higher electrical conductivity and EMI shielding properties // *Polymers*. 2021. V. 13. ID 2753. <https://doi.org/10.3390/polym13162753>
- [2] *Bao X., Wu F., Wang J.* Thermal degradation behavior of epoxy resin containing modified carbon nanotubes // *Polymers*. 2021. V. 13. ID 3332. <https://doi.org/10.3390/polym13193332>
- [3] *Irshidat M. R., Al-Saleh M. H., Almashagbeh H.* Effect of carbon nanotubes on strengthening of RC beams retrofitted with carbon fiber/epoxy composites // *Mater. Des.* 2016. V. 89. P. 225–234. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.166>
- [4] *Zhu J., Kim J., Peng H., Margrave J. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V.* Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization // *Nano Lett.* 2003. N 3. P. 1107–1113. <https://doi.org/10.1021/nl0342489>
- [5] *Lavorgna M., Romeo V., Martone A., Zarrelli M., Giordano M., Buonocore G. G., Qu M. Z., Fei G. X., Xia H. S.* Silanization and silica enrichment of multiwalled carbon nanotubes: Synergistic effects on the thermal-mechanical properties of epoxy nanocomposites // *Eur. Polym. J.* 2013. V. 49. P. 428–438. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2012.10.003>
- [6] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* The reinforcement role of different amino-functionalized multi-walled carbon nanotubes in epoxy nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. P. 3041–3050. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.04.025>
- [7] *Shen J. F., Huang W. S., Wu L. P., Hu Y. Z., Ye M. X.* Study on amino-functionalized multiwalled carbon nanotubes // *Mater. Sci. Eng. A.* 2007. V. 464. P. 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.02.091>
- [8] *Choi W. J., Powell R. L., Kim D. S.* Curing behavior and properties of epoxy nanocomposites with amine functionalized multiwall carbon nanotubes // *Polym. Compos.* 2009. V. 30. P. 415–421. <https://doi.org/10.1002/pc.20571>
- [9] *Saeb M. R., Najafi F., Bakhshandeh E., Khonakdar H. A., Mostafaiyan M., Simon F., Scheffler C., Mäder E.* Highly curable epoxy/MWCNTs nanocomposites:

- An effective approach to functionalization of carbon nanotubes // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 259. P. 117–125. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.116>
- [10] *Wu J., Guo J., Zhang Q., Gao L., Li H., Deng H., Jiang W., Sui G., Yang X.* Effect of different amino functionalized carbon nanotubes on curing behavior and mechanical properties of carbon fiber/epoxy composites // *Polym. Compos.* 2018. V. 39. P. E733–E744. <https://doi.org/10.1002/pc.24142>
- [11] *Ломакин С. М., Заиков Г. Е., Микитаев А. К., Кочнев А. М., Стоянов О. В., Шкодич В. Ф., Наумов С. В.* Замедлители горения для полимеров // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2012. № 7. С. 71–86.
- [12] *Мостовой А. С., Нуртазина А. С., Кадыкова Ю. А., Бекешев А. З.* Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // *Перспектив. материалы.* 2019. № 2. С. 36–43. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2019-2-36-43>
- [13] *Mostovoi A. S., Plakunova E. V., Panova L. G.* New epoxy composites based on potassium polytitanates // *Int. Polym. Sci. Technol.* 2013. V. 40. N 7. P. 49–51. <https://doi.org/10.1177/0307174X1304000711>
- [14] *Bekeshev A., Mostovoy A., Tastanova L., Kadykova Y., Kalganova S., Lopukhova M.* Reinforcement of epoxy composites with application of finely-ground ochre and electrophysical method of the composition modification // *Polymers.* 2020. V. 12. ID 1437. <https://doi.org/10.3390/polym12071437>
-

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ КОБАЛЬТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ

© А. С. Озерин¹, А. Е. Михайлюк², Ф. С. Радченко¹, И. А. Новаков¹

¹ Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28

² Южный научный центр РАН,
344006, г. Ростов-на-Дону, пр. Чехова, д. 41
E-mail: asozezrin@vstu.ru

Поступила в Редакцию 2 октября 2021 г.

После доработки 10 января 2022 г.

Принята к публикации 30 января 2022 г.

Изучен процесс образования частиц кобальта в присутствии водорастворимых полимеров различной природы. Использование полиэтиленimina позволило получить дисперсию частиц кобальта с узким распределением по размерам. Применение полистиролсульфокислоты и поли-N-винилпирролидона привело к образованию дисперсии частиц кобальта размером 1.8–35.0 нм. В присутствии полиакриловой кислоты образуются частицы размером 3.5–19.5 нм, состоящие из оксида кобальта и металлического кобальта.

Ключевые слова: *полиэтиленimin; полиакриловая кислота; полистиролсульфокислота; поли-N-винилпирролидон; кобальт; сульфат кобальта; наночастицы*

DOI: 10.31857/S0044461822010108, EDN: JSBRGQ

Получению и исследованию свойств композитов на основе полимеров и наноразмерных частиц кобальта уделяется большое внимание в связи с широкими возможностями их применения [1]. Свойства таких композитов во многом определяются размерными характеристиками и химическим составом частиц, входящих в их состав. Одним из способов получения подобных композитов является восстановление ионов Co^{2+} в растворах полимеров. Свойства получаемых частиц металла (в частности, их размер и устойчивость получаемой дисперсии) зависят от состава реакционной смеси, в том числе от выбора полимера-стабилизатора [2].

Цель работы — исследование процесса образования частиц кобальта в присутствии полимеров-стабилизаторов — полиэтиленimina, полиакриловой кислоты, полистиролсульфокислоты и поли-N-винилпирролидона.

Экспериментальная часть

В работе использовали водный раствор 25 мас% полиакриловой кислоты [молекулярная масса

250 000, кат. номер 44669, Alfa Aesar TM Thermo Fisher (Kandel) GmbH], полиэтиленimin (молекулярная масса 25 000, кат. номер 40872-7, Sigma-Aldrich), полистиролсульфокислоту [молекулярная масса 300 000, кат. номер 45049, Alfa Aesar TM Thermo Fisher (Kandel) GmbH], поли-N-винилпирролидон (молекулярная масса 360 000, кат. номер PVP360, Sigma-Aldrich), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, кат. номер C6768, Sigma-Aldrich), NaBH_4 (99%, кат. номер 480886, Sigma-Aldrich).

В качестве растворителя для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, полученную перегонкой кипячением при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды «Водолей» (ООО «НПП Химэлектроника»).

Спектрофотометрическое исследование водных растворов смесей полимеров ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и CoSO_4 ($0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) проводили с помощью спектрофотометра Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, Inc.) и кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1.0 см.

Получение частиц кобальта в присутствии полимеров проводили восстановлением Co^{2+} NaBH_4 , внося

при интенсивном перемешивании свежеприготовленный раствор NaBH_4 ($0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) в раствор смеси полимера ($0.01 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) и CoSO_4 ($0.002 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$). После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

Размерные характеристики полученных образцов дисперсий частиц определяли непосредственно после получения с помощью электронного микроскопа LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss MicroImaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Каплю исследуемой дисперсии помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц и анализа дифрактограмм дисперсий частиц использовали программный комплекс ImageJ,* обрабатывали выборку из 500–600 частиц.

Обсуждение результатов

В зависимости от способности полимера к комплексообразованию с ионами металлов и соотношения концентраций реагентов (концентрация мономерных звеньев к концентрации ионов металла) возможно образование частиц металлов либо во всем объеме реакционного раствора, либо преимущественно внутри макромолекул полимера (получение частиц в «нанореакторах» [3]).

В работах [4–7] были изучены процессы взаимодействия полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, полистиролсульфофосфорной кислоты и поли-N-винилпирролидона с ионами Co^{2+} в водных растворах. Исследования показали, что полиэтиленимин образует комплексы с ионами Co^{2+} в широком интервале мольных соотношении компонентов, оптимальным условием образования комплекса полиэтиленимина с ионами Co^{2+} является использование реагентов в соотношении [звено полимера]/ $[\text{Co}^{2+}] = 5$ [4]. Полиакриловая кислота, полистиролсульфофосфорная кислота и поли-N-винилпирролидон в водных растворах не образуют комплексов с ионами кобальта [5–7]. Таким образом, для получения частиц кобальта в присутствии полимеров в работе использовали смеси с мольным отношением реагентов [звено полимера]/ $[\text{Co}^{2+}] = 5$.

Дисперсия частиц кобальта, полученная с использованием в качестве прекурсора комплекса полиэтиленимина с ионами Co^{2+} , представляет собой совокупность малых частиц размером 2.2–2.5 нм (рис. 1) и характеризуется узким распределением частиц по

размерам. Полученный результат можно объяснить образованием частиц кобальта не в объеме раствора, а в «нанореакторах». Использование полиакриловой кислоты в качестве стабилизатора получаемых частиц привело к формированию частиц кобальта размерами 3.5–19.5 нм (рис. 1). Такой результат может быть объяснен тем, что прекурсором для образования частиц кобальта является комплекс полиакриловой кислоты с частицами $\text{Co}(\text{OH})_2$. Использование в качестве стабилизатора полистиролсульфофосфорной кислоты привело к образованию частиц кобальта размерами 1.8–32.0 нм, а в случае поли-N-винилпирролидона — частиц кобальта размерами 2.0–35.0 нм (рис. 1).

На картинах электронной дифракции от дисперсий частиц, полученных в присутствии полиэтиленимина, полистиролсульфофосфорной кислоты и поли-N-винилпирролидона (рис. 1), положение дифракционных колец одинаково, может быть отнесено к гексагональной плотноупакованной решетке кобальта. Дифракционные кольца соответствуют межплоскостным расстояниям 1.94 и 1.16 Å, что хорошо согласуется с межплоскостными расстояниями 1.92 и 1.14 Å кристаллической решетки кобальта.**

На дифрактограмме дисперсии частиц, полученных в присутствии полистиролсульфофосфорной кислоты, можно выделить дополнительное дифракционное кольцо (рис. 1). Ширина дифракционного кольца не позволяет количественно оценить величину межплоскостного расстояния и может быть объяснена дифракцией от подложки.

На дифрактограмме дисперсии, полученной в присутствии полиакриловой кислоты (рис. 1), определяются два дифракционных кольца. Первое соответствует межплоскостному расстоянию 2.15 Å, а второе — 1.12 Å, что хорошо согласуется со значением межплоскостного расстояния 2.12 Å для CoO^{***} и 1.14 Å для гексагональной плотноупакованной решетки кобальта. Наличие рефлексов CoO на дифрактограмме дисперсии, полученной в присутствии полиакриловой кислоты, согласуется с тем, что в результате взаимодействия полиакриловой кислоты и CoSO_4 образуется комплекс между макромолекулами полиакриловой кислоты и частицами $\text{Co}(\text{OH})_2$.

При добавлении NaBH_4 процесс восстановления начинается на поверхности частиц $\text{Co}(\text{OH})_2$. Можно предположить, что образуются частицы со структу-

** Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. С. 485.

*** Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Физматгиз, 1961. С. 488.

* <https://wsr.imagej.net/distros/win/ij153-win-java8.zip>

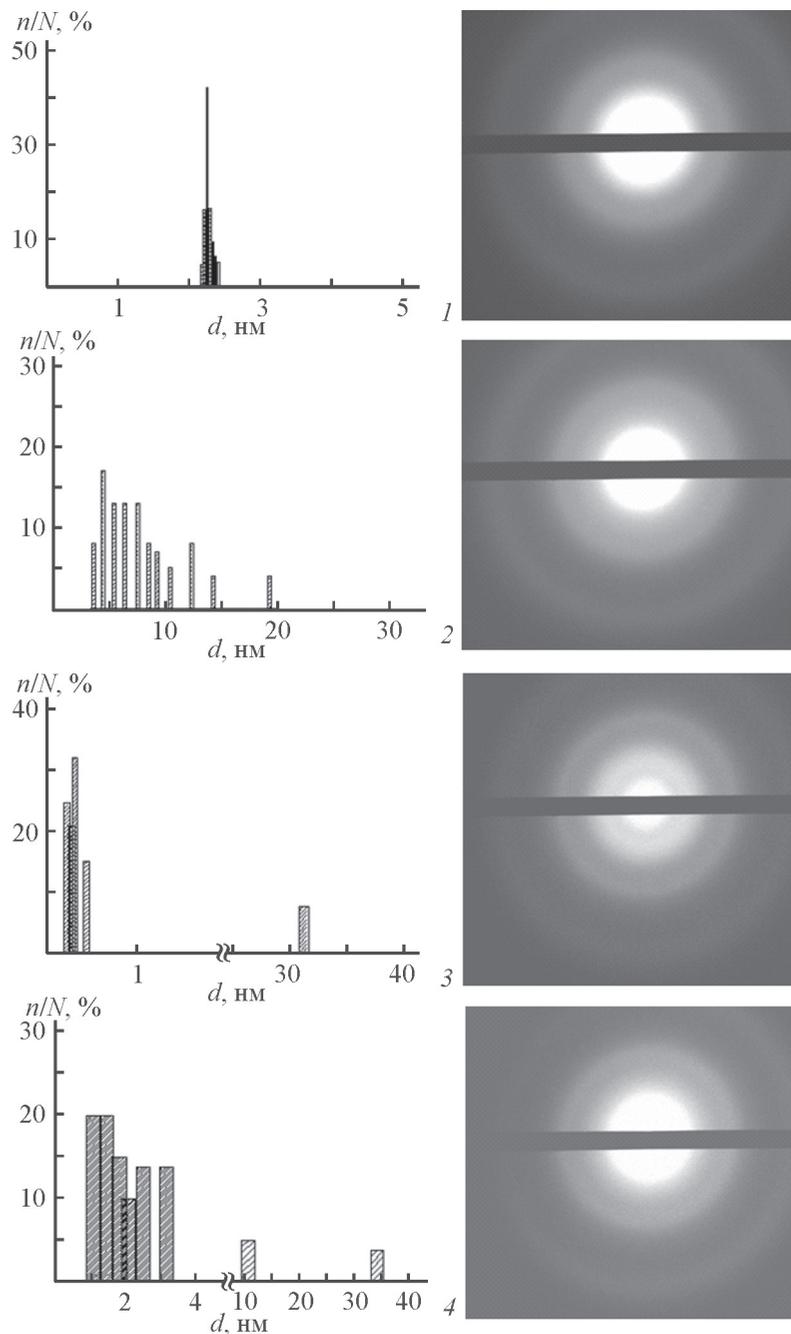


Рис. 1. Численное распределение частиц по размерам и дифрактограммы дисперсий, полученных в смеси 0.02 М CoSO_4 и 0.01 М полимеров: полиэтиленимина (1), полиакриловой кислоты (2), полистиролсульфокислоты (3), поли-N-винилпирролидона (4).

рой ядро–оболочка, где ядро — частица $\text{Co}(\text{OH})_2$, а оболочка — металлический кобальт.

Полученная в присутствии полиэтиленимина дисперсия частиц кобальта была проанализирована на устойчивость к агрегации во времени (рис. 2). Спектр поглощения дисперсии частиц кобальта, полученных в присутствии полиэтиленимина, характеризуется наличием плеча оптической плотности в интервале

длин волн 315–450 нм и максимумом в интервале длин волн 520–600 нм. После выдерживания полученной дисперсии частиц в течение 1 сут в спектре поглощения присутствует только максимум в интервале длин волн 300–350 нм, что характерно для спектров поглощения водных растворов комплексов полиэтиленимина с ионами кобальта. Вероятно, макромолекулы полиэтиленимина, адсорбируясь на

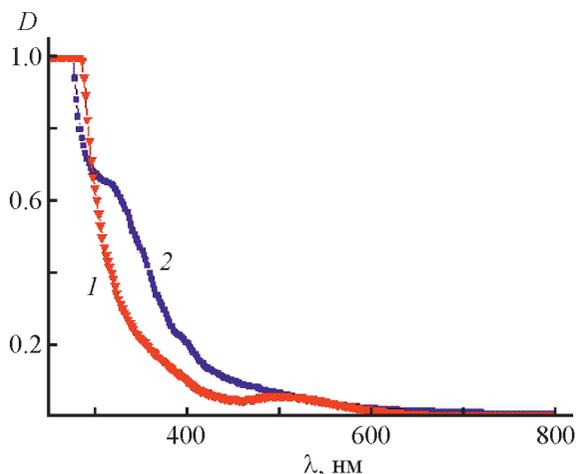


Рис. 2. Спектры поглощения водного раствора смеси 0.01 М полиэтиленимина и 0.002 М CoSO_4 сразу после добавления NaBH_4 (1) и спустя 1 сут (2).

поверхности частиц кобальта размером 2.2 нм, разрушают их.

Частицы, полученные в присутствии полиакриловой кислоты, полистиролсульфонокислоты и поли-N-винилпирролидона, неустойчивы во времени. Уже через 1 ч начинают образовываться агрегаты, которые выпадают в осадок. Наличие соединений кобальта или частиц металлического кобальта в надосадочных жидкостях каждой смеси методом спектрофотометрии зафиксировано не было. Все полученные осадки проявляли магнитные свойства. Это может косвенно свидетельствовать о том, что осадок содержит частицы металлического кобальта.

Выводы

Восстановление ионов кобальта в присутствии полиэтиленимина приводит к последовательному протеканию следующих процессов: образованию дисперсии частиц кобальта с узким распределением по размерам и средним размером частиц кобальта 2.2–2.5 нм, формированию комплекса полимер–частица кобальта, разрушению частиц кобальта и образованию комплекса полимер– Co^{2+} . Использование полиакриловой кислоты приводит к изменению химического состава и размера получаемых частиц. Поли-N-винилпирролидон и полистиролсульфонокислота в своей структуре содержат большие функциональные группы, что, вероятно, способствует получению частиц кобальта размером 1.8–5.0 нм. Взаимодействие этих полимеров с получаемыми частицами кобальта приводит к образованию нерастворимого в воде комплекса полимер–частица кобальта.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Южного научного центра Российской академии наук на 2022 г.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. С. Озерин синтезировал комплекс полиэтиленимина с ионами кобальта и получал частицы кобальта с использованием комплекса; А. Е. Михайлюк получала частицы кобальта в присутствии полиакриловой кислоты и полистиролсульфонокислоты, исследовала растворы смесей полученных частиц и полимеров методом спектрофотометрии; Ф. С. Радченко получал частицы кобальта в присутствии поли-N-винилпирролидона, выполнял анализ дифрактограм дисперсий частиц; И. А. Новаков поставил задачу исследования.

Информация об авторах

Озерин Александр Сергеевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7447-5055>

Михайлюк Алла Евгеньевна, к.т.н., РИНЦ AuthorID: 611139

Радченко Филипп Станиславович, д.х.н., доцент, РИНЦ Author ID: 418119

Новаков Иван Александрович, д.х.н., академик РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Список литературы

- [1] *Khusnuriyalova A. F., Caporali M., Hey-Hawkins E., Sinyashin O. G., Yakhvarov D. G.* Preparation of cobalt nanoparticles // *Eur. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 30. P. 3023–3047. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100367>
- [2] *Зезин А. А.* Синтез гибридных материалов в матрицах полиэлектролитов: контроль размеров и пространственной организации металлических наноструктур // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С.* 2016. Т. 58. № 1. С. 128–141. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010131> [*Zezin A. A.* Synthesis of hybrid materials in polyelectrolyte matrixes: Control over sizes and spatial organization of metallic nanostructures // *Polym. Sci. Ser. C.* 2016. V. 58. N 1. P. 118–130. <https://doi.org/10.1134/S1811238216010136>].
- [3] *Устьякина Д. Р., Чевтаев А. С., Табуницков А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А.*

- Комплексы полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 2019. Т. 61. № 3. С. 179–183.
<https://doi.org/10.1134/S230811391903015X>
[Ustyakina D. R., Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A. Polyethyleneimine with Cu^{2+} ions in aqueous solutions as precursors for obtaining copper nanoparticles // Polym. Sci. Ser. B. 2019. V. 61. P 261–265.
<https://doi.org/10.1134/S1560090419030151>].
- [4] Новаков И. А., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Чевтаев А. С., Табуничиков А. И., Устякина Д. Р. Закономерности взаимодействия полиэтиленимина с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2019. № 5 (228). С. 74–78.
- [5] Чевтаев А. С., Табуничиков А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А. Взаимодействие полиакриловой кислоты с ионами меди, кобальта и никеля в водных растворах // ЖОХ. 2020. Т. 90. № 5. С. 782–786 [Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A. Interaction of polyacrylic acid with copper, cobalt, and nickel ions in aqueous solutions // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 870–873.
<https://doi.org/10.1134/S1070363220050187>].
- [6] Вишинецкая Д. М., Соколова А. С., Озерин А. С., Михайлюк А. Е., Радченко Ф. С., Новаков И. А. Закономерности взаимодействия полистиролсульфонокислоты с ионами кобальта в водных растворах // Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов. 2021. № 5 (252). С. 61–65.
- [7] Izu N., Matsubara I., Uchida T., Itoh T., Shin W. Synthesis of spherical cobalt oxide nanoparticles by a polyol method // J. Ceram. Soc. Japan. 2017. V. 9. P. 701–704. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.17114>
-

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЕ НАНОВОЛОКОН ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ НАНОСЕКУНДНОГО ПУЧКА РЕЛЯТИВИСТСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ НА СИНТАКТНЫЕ ПЕНЫ С ПОЛИМЕРНЫМ СИЛОКСАНОВЫМ СВЯЗУЮЩИМ

© Д. Н. Садовничий¹, Ю. М. Милехин¹, К. Ю. Шереметьев¹, Е. Д. Казаков^{2,3},
М. Б. Марков³, Е. Б. Савенков³

¹ Федеральный центр двойных технологий «Союз»,
140090, Московская обл., г. Дзержинский, ул. Академика Жукова, д. 42

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»,
123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1

³ Институт прикладной математики им. М. В. Келдыша РАН,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 4
E-mail: soyuz@fcfdt.ru

Поступила в Редакцию 25 января 2022 г.

После доработки 25 января 2022 г.

Принята к публикации 2 февраля 2022 г.

Методами растровой электронной микроскопии и рентгеновской дифракции изучены превращения, вызванные воздействием потока релятивистских электронов с длительностью облучения на половине амплитудного значения 100 нс и мощностью 6.3–9.2 ГВт на синтактную пену, образованную стеклянными микросферами и силоксановым блок-сополимером, а также полимерную основу синтакта. Показано, что при разрушении стеклянных микросфер в синтактной пене от действия пучка релятивистских электронов наблюдается образование продолговатых структур микрометровых размеров и нитевидных структур с минимальным диаметром 40 нм (нановолокон). С использованием методов Монте-Карло проведены оценки распределения полей поглощенных доз и давления ударной волны. Обсуждаются обнаруженные изменения химического и фазового состава синтактной пены и ее полимерной основы, вызванные однократным воздействием пучка релятивистских электронов.

Ключевые слова: синтактная пена; силоксановые блок-сополимеры; наноструктуры; пучок релятивистских электронов; пиролиз; радиационная стойкость

DOI: 10.31857/S004446182201011X, EDN: HFISVS

Благодаря высокой термостойкости фенилсилесквиоксанные полимеры и синтактные пены на их основе представляют интерес для аэрокосмической техники [1–4]. Строение сегментированных сополимеров фенилсилесквиоксана и диметилсилоксана позволяет регулировать температурную зависимость изменения механических характеристик как самих полимеров, так и синтактных пен на их основе [5–8].

Воздействие импульсных пучков релятивистских электронов создает такие условия для радиационно-термических превращений материала, при которых реализуются высокая скорость нагре-

ва и интенсификация процессов массопереноса с высокой концентрацией продуктов радиолитического распада [9]. Сопутствующие воздействию пучков релятивистских электронов процессы генерации ударных волн и электрических полей также оказывают влияние на процесс радиационно-химических превращений материала. Начиная с определенной амплитуды, ударная волна способна вызвать химические превращения в материалах [10, 11]. На примере оксикарида кремния показано, что если пиролиз происходит в электрическом поле, то образование фаз углерода и SiC наблюдается при более низких температурах [12].

Повышение температуры и давления при одинаковых плотностях потока энергии тем больше, чем выше пористость материала синтактной пены [13, 14]. Таким образом, энерговыделение от пучка релятивистских электронов с длительностью облучения на половине амплитудного значения тока около 100 нс в синтактной пене, состоящей из полимерной основы и стеклянных микросфер, создает предпосылки для протекания химических реакций в экстремальных условиях — локально высоких давлений, температур и электрических полей.

Обычно в условиях воздействия ударных волн наблюдается образование наночастиц, например детонационных алмазов [15]. Для получения нановолокон наиболее эффективны методы матричного синтеза при гальваническом заполнении металлами пор трековых мембран («ядерных фильтров») [16]. Возможность формирования нановолокон при абляции металлов от воздействия лазерного излучения наносекундной длительности показана в работах [17, 18]. Отметим, что дробление микрометровых и субмикрометровых капель до наночастиц вследствие развития капиллярной неустойчивости в плазме факела, образующегося от воздействия на металлическую мишень лазерного излучения YAG:Nd с длительностью импульса 20–40 нс, применяется для получения смеси нанометровых частиц с узкой дисперсией размера (метод лазерного электродиспергирования) [19].

В работе [20] обнаружено появление нитевидных образований размером более 40 нм при воздействии пучка релятивистских электронов на синтактную пену с полимерной основой из кремнийорганического полимера и стеклосфер (диаметр 30–100 мкм), содержащих вольфрам. Снижение толщины синтакта до 4 мм и применение неметаллизированных стеклосфер сопровождалось исчезновением нитевидных образований [20]. Нитевидные структуры получены при толщине синтакта 10 мм от воздействия ударной волны, вызванной детонацией эквидистантно-поверхностного заряда взрывчатого вещества [21].

Отметим, что в работе [20] толщина синтакта с неметаллизированными стеклосферами составляла 4 мм, что всего в 2.6 раза превышает максимальный пробег электронов пучка (1.54 мм), тогда как нитевидные образования в синтактной пене с кремнийорганическим связующим и стеклосферами, содержащими модифицированный вольфрам, надежно регистрировались в образцах, толщина которых в 6.7 раза превышала максимальный пробег электронов пучка (1.2 мм). Как показано ранее в наших экспериментах [22], характерная длительность облучения

много меньше времени акустической разгрузки зоны облучения, поэтому ширина волны напряжений определяется шириной зоны энерговыделения, которая зависит от энергии падающих частиц [23, 24]. Если толщина образца сравнима с глубиной энерговыделения, то, очевидно, эффекты образования вторичных ударных волн способны сильно исказить динамику формирования ударно-волновых напряжений и, следовательно, картину течения полимерного связующего в объеме коллапсирующей стеклосферы.

Для выявления причин формирования нитевидных образований, в том числе наноразмерных, при испарении и разложении полимерного связующего в объеме коллапсирующей микросферы [22] целесообразно изучить воздействие пучков релятивистских электронов на синтактную пену, изготовленную на основе стеклянных микросфер и полимерного связующего, продукты пиролиза которого содержат конденсированную фазу. Для снижения влияния отраженных и дифракционных волн следует обеспечить превышение толщины образцов в 7 и более раз по сравнению с глубиной пробега электронов пучка.

Цель работы — изучение превращений, вызванных воздействием наносекундного пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» в синтактной пене на основе стеклянных микросфер и полимерного связующего на основе сополимера фенилсилсесквиоксана и диметилсилоксана, в условиях слабого влияния отраженных и дифракционных ударных волн.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы синтактной пены использовали силоксановый блок-сополимер ЛЕСТОСИЛ-СМ общей формулы $\text{HO} \{ [\text{C}_6\text{H}_5\text{SiO}_{1.5}]_n [\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_m \} \text{H}$, где $n = 30\text{--}60$, $m = 80\text{--}130$, содержащий линейные полидиметилсилоксановые и полифенилсилсесквиоксановые звенья (ФГУП «НИИСК»). Для приготовления синтактной пены блок-сополимер растворяли в толуоле (х.ч., АО «ЭКОС-1») в соотношении 67:50. В качестве сшивающего агента использовали винилтрис(ацетоксимо)силан (ПКФ «Арсенал Кама») (массовая доля в синтанкте 5 мас%). Стеклянные микросферы МС-А9 (ООО «ЕЗИМ») (массовая доля в синтанкте 28 мас%) добавляли в композицию, перемешивали в пропеллерно-лопастной мешалке и производили пневматическое напыление на подложку пятью слоями до толщины 11 мм с промежуточной выдержкой на каждом слое по 1 ч. После напыления образцы сушили при комнатной температуре в течение 48 ч и далее при температуре 383 К в течение 1 ч в термостате.

Образцы силоксанового блок-сополимера ЛЕСТОСИЛ-СМ изготавливали заливкой в ванночку из тефлона с применением одинаковой с синтактом концентрации сшивающего агента по приведенным выше температурно-временным режимам.

Плотность синтактной пены $600 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, плотность полимерной основы $1050 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Облучение образцов выполнено в диодном узле ускорителя «Кальмар» при остаточном давлении не выше 10^{-2} Па. Методика облучения и контроль параметров пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» представлены в работах [22, 25]. Температура испытаний комнатная. Воздействие пучков релятивистских электронов на образцы синтактной пены выполнено с подложкой из органического стекла толщиной 4 мм, а также без подложки, что позволяет оценить параметры ударно-волновых нагрузок.

Облучению подвергались как образцы полимерной основы толщиной 5–6 мм, так и слоевые образцы, состоящие из двух пластин толщиной по 3 мм.

Для взвешивания образцов использовали аналитические весы ВЛР-20 (НПП «Госметр») с абсолютной погрешностью $7.5 \cdot 10^{-5}$ г.

Морфологические исследования выполняли с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6490 (JEOL Ltd). Эксперименты по определению фазового состава проводили в кварцевой кювете методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D2 PHASER (Bruker) в излучении CuK_α с длиной волны 0.154 нм. Регистрацию дифрактограмм прово-

дили в интервале углов $2\theta = 2\text{--}110^\circ$ с шагом сканирования $2\theta = 0.05^\circ$ и выдержкой в точке 1 с. Рабочее напряжение 30 кВ, ток 10 мА. Обработку дифрактограмм выполняли с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA (Bruker) и базы данных ICCD PDF-2 (2012).

Спецификой генерации пучков релятивистских электронов на ускорителях с взрывоэмиссионным катодом является некоторый разброс параметров, поэтому в каждом эксперименте контролировалась кинетика тока и энергия пучка. Область облучения образцов контролировалась в каждом опыте с помощью камеры обскуры. Для удобства будем обозначать опыты по воздействию пучков релятивистских электронов на образцы синтактной пены и полимерной основы заглавными буквами S и P соответственно, далее номер опыта (табл. 1).

Воздействие пучков релятивистских электронов на образцы синтактной пены и полимерного связующего сопровождается абляцией поверхностных слоев, формированием кратера в зоне облучения и в ряде случаев образованием сквозного отверстия в центральной области облучения (рис. 1).

Типовое радиальное распределение плотности потока энергии на поверхности образца при воздействии пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» получено с использованием камеры обскуры (рис. 1, а). Глубина кратера в центральной части для синтактной пены достигает 2.3–3.0 мм (рис. 1, б, в). Поверхность кратера неровная, в центральной части кратера заметно образование кок-

Таблица 1

Параметры воздействия пучков релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» на образцы синтактной пены и полимерного связующего

Опыт	Энергия пучка электронов, падающая на поверхность образца, Дж	Максимальная мощность пучка электронов, ГВт	Площадь облучения на участке почти равномерного тока пучка электронов (в пределах 15%) S_{eq} , см^2	Амплитуда тока пучка электронов, соответствующая площади S_{eq} , кА	Средняя энергия электронов, кэВ	Длительность облучения на полувысоте амплитудного значения тока τ_0 , нс
S1	481	6.27	0.49	22.1	215	102
S2	570	6.52	0.70	22.9	258	98
S3	550	6.53	0.62	22.5	253	98
S4	650	7.27	0.79	27.4	237	100
S5*	650	7.89	0.72	31.6	208	98
P1	560	6.20	0.29	18.9	235	128
P2	720	8.74	0.47	31.2	228	103
P3	820	9.17	0.74	28.3	195	148
P4**	720	7.84	0.42	26.1	211	115

* При воздействии пучка релятивистских электронов отсутствовала подложка.

** Образец состоял из двух слоев по 3 мм каждый.

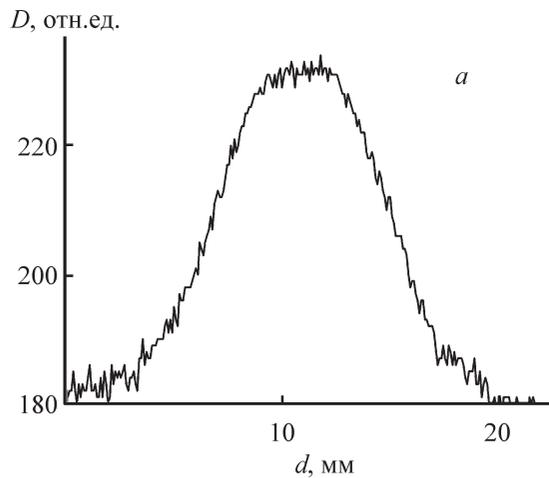
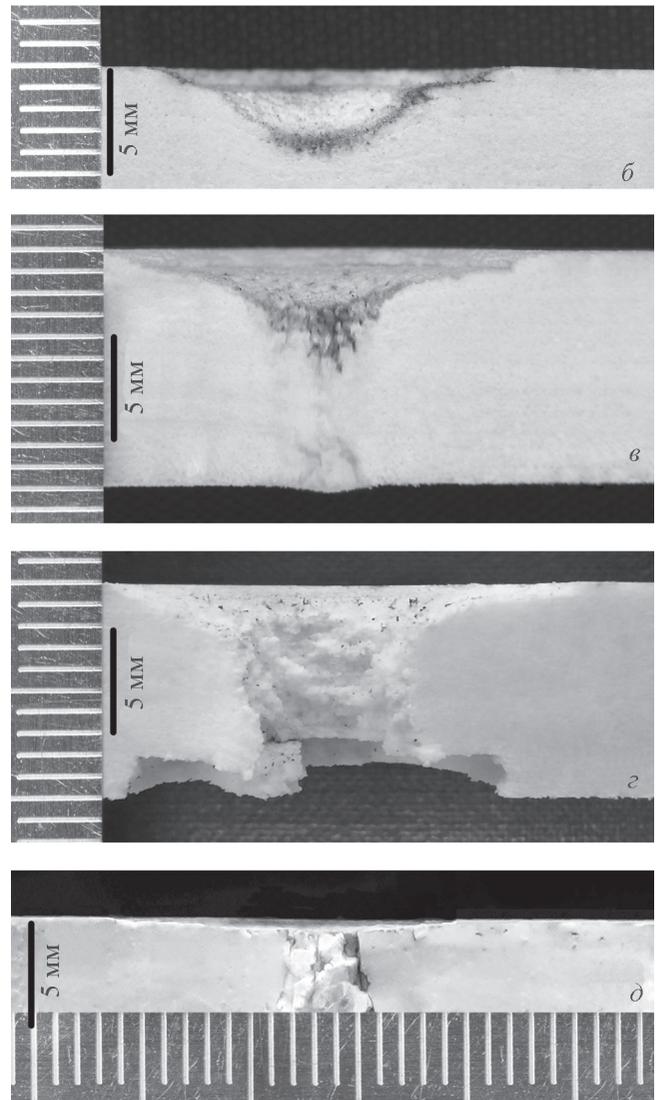


Рис. 1. Полученное с использованием камеры обскуры типовое радиальное распределение плотности потока энергии электронов на поверхности образца при воздействии пучка релятивистских электронов ускорителя «Кальмар» (а); фотография кратера в синтакте (энергия пучка 550 Дж, площадь облучения 0.62 см^2) (б); фотография кратера с трещинами и вздутия на тыльной стороне синтакта (энергия пучка 481 Дж, площадь облучения 0.49 см^2) (в); фотография разреза, проходящего через центр воздействия пучка релятивистских электронов на синтакт, с образовавшимся отколом на тыльной части образца в условиях облучения без подложки (энергия пучка 650 Дж, площадь облучения 0.72 см^2) (з); фотография кратера и разрушения центральной области силикоанового блок-сополимера (энергия пучка 720 Дж, площадь облучения 0.47 см^2) (д).

сового слоя, который проникает на глубину ~ 1 мм (рис. 1, б). В опыте S1 (табл. 1) на тыльной стороне образца под зоной воздействия пучка релятивистских электронов образовывалось «вздутие» на ~ 1 мм с 3–5 трещинами длиной до 3 мм, расходящимися от центра в радиальном направлении, а в центральной части кратера наблюдаются трещины со следами термического разложения, которые ориентированы под небольшим углом к направлению воздействия пучка электронов в объем синтакта (рис. 1, в). Эффективную удельную энергию уноса рассчитывали как отношение суммарной энергии пучка релятивистских электронов к унесенной массе образца. В изученном диапазоне параметров пучков релятивистских электронов эффективная удельная энергия уноса синтактной пены составляет $4.1 \pm 0.7 \text{ кДж} \cdot \text{г}^{-1}$.

При облучении образцов синтактной пены без подложки в центральной части наблюдаются образо-



вание сквозного отверстия диаметром 6 мм и откол на глубину 2 мм (рис. 1, з), который по диаметру практически совпадает с диаметром области облучения (параметры облучения соответствуют опыту S5).

Абляция полимерной основы выражена в меньшей степени, но во всех опытах наблюдается образование радиальных трещин на облучаемой поверхности и сквозной трещины в центральной части области облучения (рис. 1, д). Отметим, что в слоевом образце (опыт P4) центральное сквозное отверстие образуется только в первом облучаемом слое. Во втором слое образца опыт P4 обнаружены только нитевидные трещины, которые свидетельствуют о реализации достаточно высоких ударно-волновых напряжений.

Измеренное значение уносимой массы образца силикоанового блок-сополимера при воздействии релятивистских электронов с энергией пучка 720 Дж (опыт P2) составляет 0.2 г. Вещество уносится за счет

двух эффектов: абляции по облучаемой поверхности, которая достигает глубины 350 мкм, и выброса вещества из образующейся в центральной области кратера сети трещин. Расчет унесенной массы, исходя из максимальной толщины слоя абляции, диаметра зоны облучения и плотности полимерного связующего $\sim 1050 \text{ кг}\cdot\text{м}^{-3}$, дает величину уноса с поверхности $\sim 0.06 \text{ г}$. Тогда унос вещества из центральной трещины составляет $\sim 0.14 \text{ г}$, что соответствует диаметру эффективного сквозного отверстия цилиндрической формы, равному $\sim 320 \text{ мкм}$. По величине унесенной массы без учета формирования сквозного отверстия можно оценить эффективную удельную энергию сублимации величиной $12 \text{ кДж}\cdot\text{г}^{-1}$.

Типовые микрофотографии поверхности центральной области кратера в опыте S1 не обнаруживают каких-либо структур или остатков стеклосфер (рис. 2, а). На глубине более 2 мм от облучаемой поверхности, на внутренней поверхности разрушенных стеклосфер наблюдается формирование продолговатых структур длиной до 12 мкм и диаметром до 1 мкм (рис. 2, б). При большем увеличении обнаруживаются нитевидные структуры диаметром от 40 нм и длиной более 5 мкм, которые можно классифицировать как нановолокна (рис. 2, б, вставка).

Поверхность кратера полимерной основы неровная (рис. 3). Методом растровой электронной микроскопии на поверхности кратера обнаружены микроотверстия с неровными краями диаметром до 450 мкм, причем диаметр микроотверстия вглубь образца уменьшается до $\sim 70 \text{ мкм}$ (рис. 3, вставка). Подобная форма повреждений свидетельствует о выбросе вещества из объема и типична для электроразрядных процессов, обусловленных электрическим пробоем.

Микроотверстия электрического пробоя отчетливо наблюдаются в первом слое (опыт P4) и полностью отсутствуют во втором (тыльном) слое. Изучение электрического пробоя при наносекундных воздействиях высокого напряжения, как правило, осложнено инжекционными эффектами из электродов, и в данном случае оценка электрических полей, вызываемых пробоем, по всей видимости, близка к «истинной» электрической прочности кремнийорганических тонких пленок — $6\cdot 10^8 \text{ В}\cdot\text{м}^{-1}$ [26, 27].

Рентгеновская дифрактограмма полимерного связующего синтакта (рис. 4, б) типична для полифенилсилесквioxановых полимеров и характеризуется двумя рефlekсами [28–30]. Анализ дифрактограмм позволил дать оценку размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей. Малоугловой максимум реализуется на углах $2\theta \sim 11.97^\circ$ (межплоскостное расстояние 0.74 нм). Его малая ширина свидетельствует об ограничении движений вокруг продольной оси макромолекул, а размер ОКР составляет $2.5\text{--}2.9 \text{ нм}$. Второй рефлекс, более диффузный, достигает максимума при $2\theta \sim 19.61^\circ$ (межплоскостное расстояние 0.452 нм) и связан с толщиной полимерных цепей. Важно учитывать, что ЛЕСТОСИЛ-СМ является сегментированным блок-сополимером, в состав которого входят микрофазы полидиметилсилоксана и полифенилсилесквioxана. Воздействие пучка релятивистских электронов вызывает изменение соотношения максимумов первого и второго рефлексов (рис. 4, б, кривая 4) и соответственно снижение расчетной степени кристалличности с 26.0 до 16.5%. При этом наблюдается снижение размера ОКР, ассоциируемого с толщиной полимерной цепи [28], от $4.3\text{--}4.9$ до $\sim 3 \text{ нм}$.

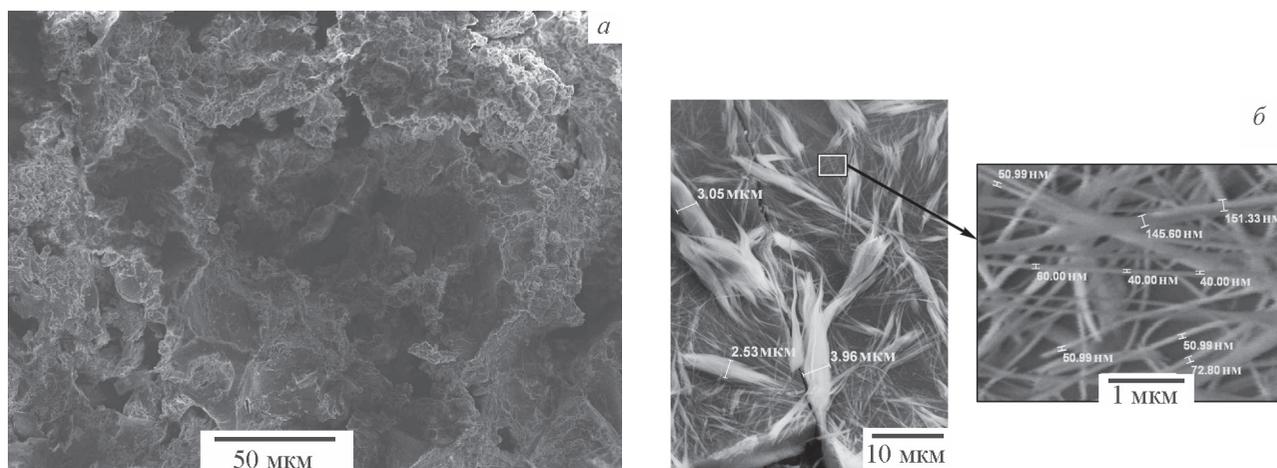


Рис. 2. Микрофотография поверхности синтакта в центральной области кратера после воздействия пучка релятивистских электронов (а), типовые микрофотографии разреза на глубине 2–7 мм под кратером после однократного воздействия пучка релятивистских электронов (б).

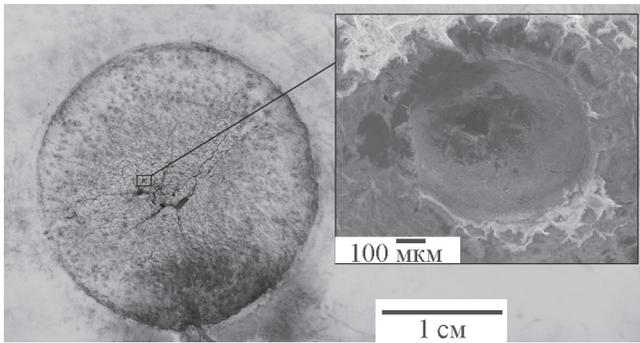


Рис. 3. Типовая микрофотография поверхности блок-сополимера и микрофотография округлого отверстия на его поверхности (вставка), образованного выбросом газоплазменных продуктов электрического пробоя после однократного воздействия пучка релятивистских электронов.

Рентгеновская дифрактограмма синтакта опыт S1 (рис. 4, *a*, кривая 1) формируется как индивидуальными свойствами стеклосфер и полимерного связующего, так и образованием дополнительного рефлекса при малых углах 2θ . Поскольку рефлекс при углах $2\theta = 8.07^\circ$ (межплоскостное расстояние 1.092 нм и ОКР 18.4 нм) наблюдается только в синтакте, следует ожидать, что его появление вызвано формированием мезофазных образований, обусловленных взаимодействием полимерного связующего с функциональными

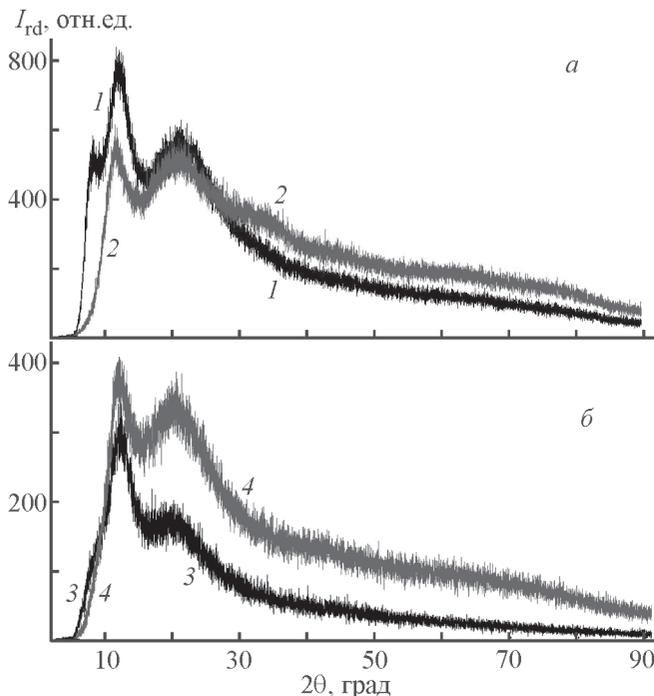


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы синтакта (*a*) и его полимерной основы (*b*) до (1, 3) и после однократного воздействия релятивистских электронов (2, 4).

группами на поверхности стеклосфер. Отметим, что в синтакте на основе бутадиен-нитрильного каучука и аналогичных стеклосфер рефлекс при углах $2\theta \sim 8^\circ$ отсутствовал [22].

Для рентгенодифракционных исследований из объема синтакта вырезали по четыре пластины толщиной 2 мм и площадью, близкой к площади облучения. На типовых дифрактограммах исходных и подвергнутых облучению пластин синтактной пены и ее полимерной основы видно, что в результате воздействия пучка релятивистских электронов наблюдается исчезновение рефлекса при $2\theta \sim 8.07^\circ$ (рис. 4, *a*, кривая 2) и появление размытого гало в области углов $33\text{--}36^\circ$. Отметим, что воздействие пучка релятивистских электронов не оказало значимого влияния на положение и форму рефлексов синтактной пены с максимумами при углах $2\theta \sim 11.55^\circ$ (межплоскостное расстояние 0.765 нм, размер ОКР 3.4–3.8 нм) и $2\theta \sim 21.4^\circ$ (межплоскостное расстояние 0.41 нм, размер ОКР 1.8 нм). Однако после воздействия пучка релятивистских электронов наблюдается снижение расчетной степени кристалличности от 21 до 14–15%. Отметим, что рефлекс при $2\theta \sim 8.07^\circ$ частично сохраняется после воздействия пучка релятивистских электронов только в слое синтакта толщиной 2 мм у тыльной стороны образца, примыкающего к подложке.

В контрольных экспериментах, выполненных на изучаемых образцах синтактных пен после статического и ударного сжатия длительностью 1–2 мс [31], разрушение стеклосфер не оказало влияния на форму рентгеновских дифрактограмм.

Обсуждение результатов

Поглощение энергии пучка релятивистских электронов малой длительности вызывает повышение температуры при практически неизменном облучаемом объеме. С использованием методов Монте-Карло выполнены расчеты пространственного распределения поглощенной дозы электронного излучения для проведенных экспериментов аналогично нашей работе [22]. Результаты расчетов представлены в табл. 2.

При расчете глубины от облучаемой поверхности, на которой достигается температура 1000 К, обозначенной далее L_T , принимались значения теплоемкости синтакта и его полимерного связующего 1550 и 1700 Дж·кг⁻¹·К⁻¹ соответственно. Отметим, что глубина уноса синтакта почти в 2 раза больше, чем рассчитанное значение L_T , а у полимерного связующего, наоборот, в 3 раза меньше. По всей видимости, это свидетельствует о различиях в механизмах уноса. В случае синтакта, по аналогии с ранее вы-

Таблица 2

Оценки распространения пучка релятивистских электронов в проведенных экспериментах

Опыт	Глубина пробега электронов, мкм	Глубина, на которой достигается температура 1000 К, L_T , мкм	Максимальное значение поглощенной дозы, МГр	Глубина, на которой достигается максимальное значение поглощенной дозы, мкм	Поглощенная доза на поверхности образца, МГр	Усредненное на глубине половинного ослабления пучка значение поглощенной дозы, МГр	Механический импульс давления I_m , Па·с	Давление, ГПа
S1	1560	1180	24.7	188	15.5	7.68	520	5.09
S2	1910	1440	15.3	363	10.1	6.65	523	5.33
S3	1700	1340	17.4	288	10.7	9.15	536	5.47
S4	1660	1290	16.3	338	12.4	8.50	499	4.98
S5*	1510	1170	21.2	37.5	17.5	9.59	501	5.11
P1	1020	850	39.1	37.5	34.0	18.2	2745	21.4
P2	1030	840	33.7	12.5	33.7	15.2	2173	21.1
P3	910	740	32.4	12.5	32.4	11.8	1370	9.26
P4**	930	750	35.5	113	30.3	13.6	2167	18.8

* При воздействии пучка релятивистских электронов отсутствовала подложка.

** Образец состоял из двух слоев по 3 мм каждый.

полненными экспериментами [22], унос облучаемой поверхности обусловлен откольным разрушением. Ударно-волновые нагрузки в образцах полимерного связующего скорее всего обусловлены испарением поверхностных слоев при воздействии пучка релятивистских электронов, при этом также реализуются и электроразрядные процессы, на которые указывают обнаруженные на поверхности округлые микроотверстия с неровными краями. Наличие почернения поверхности образцов однозначно свидетельствует о реализации достаточно высоких температур, однако при воздействии пучка релятивистских электронов на синтакт без подложки следы от почернения почти отсутствуют.

Оценки возникающего механического импульса давления с учетом реализации откольных эффектов и испарения выполнены с использованием консервативного подхода, изложенного в [32].

Импульс давления (I_m) при воздействии пучка релятивистских электронов на синтакт оценивали по рассчитанным значениям распределения поглощенной дозы электронного излучения $D(m)$:

$$I_m = \frac{\Gamma}{2} \int_0^{m_f} \frac{D(m)}{\sqrt{c_0^2 + \Gamma(\Gamma + 1)D(m)}} dm, \quad (1)$$

где $D(m)$ — функция распределения поглощенной дозы электронного излучения в зависимости от массовой координаты вглубь образца (m); c_0 — скорость звука [22]; Γ — эффективный коэффициент

Грюнайзена; m_f — массовая координата внутренней границы отколовшегося слоя, которая определяется из уравнения $\Gamma \rho_0 D(m) = 2\sigma_{от}$, для синтакта эффективный коэффициент Грюнайзена принимали равным 0.3 [33].

Импульс давления I_m в образцах полимерного связующего оценивали по формуле для испарительного импульса

$$I_m = \chi \int_0^{m_s} \sqrt{2[D(m) - \lambda Q_s]} dm, \quad (2)$$

где параметр χ принимался равным 0.7, $\lambda = 1$ для полностью сублимированного вещества, энергия сублимации Q_s для оценки импульса принималась равной 12 кДж·г⁻¹. Массовая толщина сублимированного слоя m_s определялась условием $D(m) = \lambda Q_s$.

Верхнюю оценку возникающего в образцах давления получали как I_m/τ_0 , считая, что длительность воздействия совпадает с τ_0 — длительностью облучения на полувысоте амплитудного значения тока.

Выполненные оценки показывают, что величина импульса давления в проведенных экспериментах для синтакта изменяется в пределах 10% (табл. 2). В случае воздействия пучка релятивистских электронов на синтакт $I_m = 499$ –536 Па·с, а для облучения образца полимерного связующего достигает двух раз: $I_m = 1370$ –2745 Па·с. При этом начальное давление в области поглощения пучка релятивистских электронов достигает в синтакте 5 ГПа, а в образцах полимерного связующего — от 9.3 до 21 ГПа.

Волновой характер нагрузки при воздействии пучка релятивистских электронов обусловлен интерференцией волн сжатия и разрежения, динамикой процессов упругопластического деформирования, физико-химических превращений и разрушения в материале. Отражение ударной волны от поверхности тела вызывает разрушение в условиях напряженного состояния, близкого к всестороннему растяжению. Характерные значения откольной прочности твердых полимеров находятся в интервале 0.15–0.3 ГПа при длительностях ударно-волновой нагрузки порядка 0.1–1 мкс [34]. Откольному разрушению эластомеров предшествует образование пор, которые зарождаются после малой деформации растяжения, при этом напряженное состояние между порами уходит от всестороннего растяжения, вследствие чего становятся возможными большие обратимые деформации, поскольку образование микроразрывов само по себе еще не является разрушением [34, 35]. Рассмотрение моделей появления зоны множественных разрушений и предсказание геометрических характеристик зоны разрушения в условиях откола представляется отдельным вопросом [36], который в настоящей работе не затрагивается.

Естественно, что при распространении по образцу амплитуда ударной волны будет уменьшаться, а длительность действия фазы сжатия возрастать. Образование откола на тыльной стороне синтакта (опыт S5) показывает, что даже пройдя 6–8 мм, ударная волна сохраняет достаточно высокую амплитуду — более 0.2 ГПа. При этом отколовшийся слой близок по толщине к глубине проникновения пучка релятивистских электронов в синтакт и практически совпадает с диаметром воздействующего пучка электронов. Поэтому образование сквозных отверстий на всю толщину синтакта при воздействии пучка релятивистских электронов без подложки в опыте S5, так же как при облучении однослойных образцов полимерного связующего на подложке, скорее свидетельствует об особенностях разрушения рассмотренных материалов при интерференции ударных волн, чем о неравномерности пучка релятивистских электронов по поверхности образцов. Отметим, что разрушение других полимерных материалов (полиметилметакрилат, полистирол, отвержденная эпоксидная смола) в условиях воздействия пучков релятивистских электронов отличается от полученных в настоящей работе и остается предметом обсуждения [37, 38].

Высокие давления при распространении ударной волны в материале реализуются в узкой зоне — фронте ударной волны, которая в наших экспериментах составляет 1.5–2 мм в синтакте и менее 1 мм в поли-

мерном связующем. Спустя ~1 мкс происходит спад давления в результате возникновения волн разгрузки [39]. Температура при прохождении ударной волны в пористом материале в несколько раз выше, чем в сплошном, и по завершении ударно-волнового процесса снижается более медленно по закону обычной теплопроводности.

Экспериментально показано, что воздействие на полидиметилсилоксан ударной волны с максимальной амплитудой более 10 ГПа сопровождается образованием межмолекулярных поперечных связей и гель-фракции [40]. Полученные дифрактограммы отвержденного силоксанового блок-сополимера обнаруживают снижение степени кристалличности с 26 до 16.5% и размера ОКР, соответствующего толщине полимерной цепи, от 4.3–4.9 до ~3 нм. Именно этот эффект наблюдается в первом облучаемом слое опыта P4, однако, несмотря на наличие механических трещин во втором слое, его рентгеновская дифрактограмма сохраняет параметры исходного образца. Трудно ожидать, что амплитуда ударной волны в опыте P4 снизится почти в 2 раза от 18.8 до менее 10 ГПа, если волна пройдет по образцу всего 3 мм.

В то же время, как показали численные расчеты переноса релятивистских электронов, после абляции поверхностных слоев на максимальную глубину 350 мкм остается до 700 мкм блок-сополимера с поглощенной дозой электронного излучения более 20 кГр. А толщина слоя с температурой выше 1000 К после уноса составит величину до 400 мкм. Воздействие гамма- и рентгеновского излучения при поглощенной дозе более 10 кГр также вызывает образование гель-фракции [41, 42]. Однако облучение с поглощенной дозой до 100 кГр не сказывается на термическом разложении изучаемого синтакта [43]. Поглощенная доза за максимальным пробегом релятивистских электронов, обусловленная тормозным излучением, в проведенных экспериментах составляет менее 1 кГр и не способна вызвать образование гель-фракции.

Таким образом, наблюдаемые закономерности изменения рентгеновских дифрактограмм силоксанового блок-сополимера следует связать с изменением фазовой структуры в результате радиационно-термического воздействия пучка релятивистских электронов в объеме, ограниченном областью поглощения релятивистских электронов.

Экспериментально показано, что температура, достигаемая при коллапсе стеклянных микросфер в ударной волне, составляет 1600 К [44]. Моделирование фазовых и химических равновесий в синтактной пене при высоких температурах выполнено с использованием программного кода TERRA [45].

Проведенные расчеты показали, что основными газообразными продуктами, образующимися в интервале температур 1050–1600 К, являются метан, водород и этан, а конденсированными — SiO_2 и SiC . Массовая доля углерода, нитрида кремния, метасиликата натрия $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, оксида алюминия и других веществ не превышает 1%. Согласно проведенному в [22] анализу, рефлекс в области углов $2\theta = 33\text{--}36^\circ$ в наибольшей степени может соответствовать образованию гексагональной (*P63mc*) сингонии SiC -6H.

Пиролиз фенилсилсесквиоксановых каучуков сопровождается образованием термостойких оксидов, карбидов, оксикарбидов кремния [46], а при температурах от 473 до 873 К полученные стекла содержат поры, в которых найдены волокна диаметром около 1 мкм из аморфных Si—O—Si -доменов [7]. При пиролизе полисилоксана общей формулы $[\text{—Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O—}]_3[\text{—Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{O—}]_2 \times \times [\text{—Si}(\text{CH}_3)(\text{CH}=\text{CH}_2)\text{O—}]_2$ (коммерческая марка SPR-684, Gelest Inc., США) в электрическом поле $5 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{м}^{-1}$ и токе 2 А при достаточно низкой температуре 1053 К наблюдается преимущественное образование гексагональной сингонии SiC [12]. Авторы связывают этот факт с увеличением скорости зародышеобразования под действием электрического поля, сопровождающегося джоулевым нагревом и электромиграцией. В экспериментах с воздействием пучков релятивистских электронов напряженность электрического поля очень велика и ограничивается достижением электрической прочности облучаемых образцов [47], а развитие электрических пробоев вызывает протекание в каналах пробоя токов проводимости с амплитудой, превышающей 1000 А [48, 49].

В настоящее время сложно однозначно указать механизм образования нитевидных структур, в том числе нанометрового диаметра, вызванных коллапсом стеклосфер в синтактных пенах при воздействии пучков релятивистских электронов с наносекундным фронтом. Отметим два подхода к объяснению формирования протяженных наноструктур при нано- и фемтосекундных воздействиях лазерного излучения.

В работе [50] образование, расширение и разрушение пены в результате действия сил поверхностного натяжения, остывания и замерзания расплава за счет электронной электропроводности использовано для объяснения образования нанорельефа поверхности при фемтосекундных воздействиях лазерного излучения на металлы.

В работе [18] образование нанопроволок при лазерной абляции металлов и полупроводников в сверхтекучий гелий связывают с последовательностью процессов образования при абляции поверхности

мишени атомов, димеров и кластеров (до нескольких десятков атомов) и их коагуляции при столкновениях. При этом энергии, выделяющейся за счет уменьшения их поверхности, хватает для плавления образующихся кластеров большего размера. Это продолжается до тех пор, пока размер кластера не станет столь большим, что перестанет расплавляться. Далее начинается процесс приплавления кластеров друг к другу с образованием продолговатых фрагментов, ориентированных вдоль оси вихря в сверхтекучем гелии.

Коллапсирующая от действия ударной волны микросфера формирует стенки «микрореактора». Испарение полимерного связующего в объеме «микрореактора» за короткое время 0.1–2 мкс сопровождается пиролизом с образованием конденсированных и газообразных продуктов, обладающих большей термостойкостью, в данном случае SiC . Образующиеся области пены из жидких и газообразных продуктов пиролиза полифенилсилсесквиоксана разрушаются под действием растягивающих напряжений, например на стадии прохождения волны растяжения, что будет способствовать формированию нитевидных образований. Дефекты структуры стеклосфер и места локализации частичных электрических разрядов могут служить точками преимущественной конденсации продуктов пиролиза при остывании локально нагретой выше 1600 К области. Дальнейший рост нитевидных структур может продолжаться при остывании локальных областей разрушенных микросфер достаточно длительное время, определяемое процессами теплопередачи.

Выводы

Воздействие пучков релятивистских электронов со средней плотностью потока энергии $200 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ (мощность 6.3–9.2 ГВт) создает высокие уровни как поглощенных доз электронного излучения — в синтакте до 25 МГр и в силоксановом блок-сополимере до 39 МГр, так и вторичных факторов — ударной волны, сопровождаемой откольными эффектами, и электрических полей, которые сопровождаются электрическими разрядами.

Высокие уровни ударной волны (более 5 ГПа) достаточны для коллапса стеклянных микросфер и повышения температуры более 1600 К, что обеспечивает протекание пиролиза в необлучаемой части синтактной пены с образованием гексагональной (*P63mc*) сингонии SiC -6H и разрушением мезофазных образований, предположительно обусловленных взаимодействием полимерного связующего с функциональными группами стеклосфер.

Изменение фазового состава блок-сополимера вызвано в основном терморadiационным действием пучка релятивистских электронов и сопровождается уменьшением в облучаемой области степени кристалличности с 26 до 16.5%, а также расчетного размера областей когерентного рассеяния, ассоциируемых с толщиной полимерной цепи.

Методами растровой электронной микроскопии после однократного воздействия пучка релятивистских электронов установлено образование на внутренней поверхности разрушенных стеклосфер нитевидных образований с минимальным диаметром 40 нм и длиной более 5 мкм, а также продолговатых образований микрометровых размеров.

Предложен возможный механизм образования нитевидных структур при коллапсе стеклосфер. Ударная волна от воздействия пучка релятивистских электронов разрушает стеклосферы и формирует локальные области своеобразного «микрореактора» с температурой, достаточной для испарения и пиролиза полимерного связующего за счет сжатия поры (диаметром до 100 мкм). Разрушение и затвердевание пены, образованной жидкими и газообразными продуктами пиролиза при наличии стабильной при высоких температурах конденсированной фазы, может сопровождаться образованием нитевидных структур при остывании в процессе дальнейшей теплопередачи. Затравкой для роста нитевидных структур могут выступать продукты конденсации испаренных в «микрореакторе» веществ, дефекты структуры стеклосфер и частичные электрические разряды.

Благодарности

Эксперименты на установке «Кальмар» выполнены при поддержке НИЦ «Курчатовский институт» (приказ № 3026 от 25.11.2021). Авторы признательны Д. В. Кондратьевой, Н. В. Перцеву, О. М. Борщевой за помощь в проведении работы.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. Н. Садовничий — литературный поиск, написание статьи, участие в проведении экспериментов по определению фазового состава и химических равновесий; Ю. М. Милехин — формулирование задач и цели исследования; К. Ю. Шереметьев — проведение теоретических оценок ударно-волновых процессов, анализ результатов, полученных методом растровой

электронной микроскопии; Е. Д. Казаков — проведение работ на ускорителе «Кальмар» по диагностике пучка релятивистских электронов; М. Б. Марков, Е. Б. Савенков — проведение численного моделирования переноса пучка релятивистских электронов в образцах методом Монте-Карло.

Информация об авторах

Садовничий Дмитрий Николаевич, д.т.н., профессор РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1993-2161>

Милехин Юрий Михайлович, д.т.н., академик РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0592-0618>

Шереметьев Константин Юрьевич,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1995-3130>

Казаков Евгений Давидович, к.ф.-м.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4334-2428>

Марков Михаил Борисович, д.ф.-м.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3428-9688>

Савенков Евгений Борисович, д.ф.-м.н.,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3363-7043>

Список литературы

- [1] *Baney R. H., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.* Silsesquioxanes // *Chem. Rev.* 1995. V. 95. P. 1409–1430. <https://doi.org/10.1021/cr00037a012>
- [2] *Temnikova M. N., Vasil'eva V. G., Buzina M. I., Muzaфарov A. M.* Synthesis and comparison of the rheological and thermal properties of acyclic and polycyclic forms of polyphenylsilsesquioxane // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 130. P. 109676. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109676>
- [3] *Afolabi L. O., Ariffb Z. M., Hashimb S. F. S., Alomayri T., Kamarudina S. M. K.-A., Muhammad I. D.* Syntactic foams formulations, production techniques, and industry applications: A review // *J. Mater. Res. Technol.* 2020. V. 9. N 5. P. 10698–10718. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.07.074>
- [4] *Семенов В. В., Кириллов А. И., Домрачев Г. А.* Гетерофазный синтез полимерных органосиланов // *ЖПХ.* 2010. Т. 83. № 1. С. 118–125 [*Semenov V. V., Kirillov A. I., Domrachev G. A.* Heterophase synthesis of polymeric organosilanes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 1. P. 115–122. <https://doi.org/10.1134/S1070427210010222>].
- [5] *Краев И. Д., Попков О. В., Шульцешов Е. М., Сорокин А. Е., Юрков Г. Ю.* Перспективы использования кремнийорганических полимеров при создании современных материалов и покрытий различных назначений // *Тр. ВИАМ.* 2017. № 12 (60). С. 48–62. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-12-5-5>
- [6] *Пряхина Т. А., Шрагин Д. И., Кононович Ю. Н., Васильев В. Г., Бузин М. И., Папков В. С., Музафа-*

- ров А. М. Синтез, реологические и термические свойства полидиметилсилоксанов, модифицированных длинноцепными углеводородными заместителями с полярными фрагментами // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 3. С. 605–612 [Pryakhina T. A., Shragin D. I., Kononevich Y. N., Vasilev V. G., Buzin M. I., Papkov V. S., Muzafarov A. M. Synthesis, rheological, and thermal properties of polydimethylsiloxanes modified with long-chain hydrocarbon substituents with polar fragments // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. N 3. P. 605–612. <https://doi.org/10.1007/s11172-015-0906-6>].
- [7] Haußmann M., Reznik B., Bockhorn H., Denev J. A. Thermal degradation of polymethylsiloxane and microstructure of the derived glasses // J. Anal. Appl. Pyrol. 2011. V. 91. P. 224–231. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.016>
- [8] Минасьян Р. М., Поливанов А. Н., Минасьян О. И. Пути повышения термостойкости кремнийорганических эластомерных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 7. С. 24–26.
- [9] Болдырев В. В., Воронин А. П., Ляхов Н. З., Канимов Б. К. Неорганические реакции в мощных пучках ускоренных электронов // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1990. Т. 35. № 5. С. 540–545.
- [10] Бацанов С. С. Неорганическая химия высоких динамических давлений // Успехи химии. 1986. Т. 55. № 4. С. 579–607.
- [11] Алымов М. И., Вадченко С. Г., Гордополова И. С., Сайков И. В., Милукова И. В. Влияние механоактивации при тепловом и ударно-волновом инициировании реакций тугоплавких металлов с тефлоном // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1242–1249. <https://doi.org/10.1134/S0002337X18110015> [Alymov M. I., Vadchenko S. G., Gordopolova I. S., Saikov I. V., Milyukova I. V. Effect of mechanical activation on thermally and shock wave initiated reactions of refractory metals with teflon // Inorg. Mater. 2018. V. 54. N 11. P. 1175–1182. <https://doi.org/10.1134/S0020168518110018>].
- [12] Ma R., Erb D., Lu K. Flash pyrolysis of polymer-derived SiOC ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2018. V. 38. N 15. P. 4906–4914. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2018.07.010>
- [13] Зельдович Я. Б., Райзер Ю. П. Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений. 3-е изд. М.: Физматлит, 2008. С. 524–527.
- [14] Dattelbaum D. M., Coe J. D. Shock-driven decomposition of polymers and polymeric foams // Polymers. 2019. V. 11. N 3. P. 493–516. <https://doi.org/10.3390/polym11030493>
- [15] Долматов В. Д. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 375–397 [Dolmatov V. Yu. Detonation-synthesis nanodiamonds: Synthesis, structure, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2007. V. 76. N 4. P. 339–360. <https://doi.org/10.1070/RC2007v076n04ABEH003643>].
- [16] Martin C. R. Nanomaterials: A membrane-based synthetic approach // Science. 1994. V. 266. N 5193. P. 1961–1966. <https://doi.org/10.1126/science.266.5193.1961>
- [17] Wang K., Chung S. Y., Kim D. Morphology of Si nanowires fabricated by laser ablation using gold catalysts // Appl. Phys. A. 2004. V. 79. P. 895–897. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2790-z>
- [18] Гордон Е. Б., Карабулин А. В., Краснокутский С. А., Матюшенко В. И., Ходес И. И. Образование наноструктур при коагуляции полупроводников в сверхтекучем гелии // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 4. С. 261–265. <https://doi.org/10.7868/S0023119317040040> [Gordon E. B., Karabulin A. V., Krasnokutski S. A., Matyushenko V. I., Khodos I. I. Formation of nanostructures during coagulation of semiconductors in superfluid helium // High Energy Chem. 2017. V. 51. N 4. P. 245–249. <https://doi.org/10.1134/S001814391704004X>].
- [19] Синтез, строение и свойства металл/полупроводник содержащих наноструктурированных композитов / Под ред. Л. И. Трахтенберга, М. Я. Мельникова. М.: Техносфера, 2016. С. 438–440.
- [20] Милехин Ю. М., Садовничий Д. Н., Шереметьев К. Ю., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Марков М. Б. Формирование нановискеров наносекундным потоком релятивистских электронов в сферопластике, содержащем вольфрам // ДАН. 2019. Т. 487. № 2. С. 159–163. <https://doi.org/10.31857/S0869-56524872159-163> [Milekhin Yu. M., Sadovnichii D. N., Sheremetyev K. Yu., Kalinin Yu. G., Kazakov E. D., Markov M. B. Formation of nanowiskers in tungsten-containing syntactic foam under nanosecond relativistic electron beam // Dokl. Chem. 2019. V. 487. N 1. P. 184–187. <https://doi.org/10.1134/S0012500819070085>].
- [21] Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин С. А., Потапенко А. И., Чепрунов А. А., Ульянников Р. В., Шереметьев К. Ю., Перцев Н. В., Марков М. Б., Савенков Е. Б. Экспериментальное исследование образования нитевидных структур и свойств сферопластика при ударно-волновом воздействии // Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 2. С. 123–131. <https://doi.org/10.15372/FGV20210213> [Sadovnichii D. N., Milekhin Yu. M., Malinin S. A., Potapenko A. I., Cheprunov A. A., Ulyanikov R. V., Sheremet'ev K. Yu., Pertsev N. V., Markov M. B., Savenkov E. B. Experimental study of whisker formation and properties of spheroplastic under shock-wave loading // Combust. Explos. Shock Waves. 2021. V. 57. N 2. P. 238–245. <https://doi.org/10.1134/S0010508221020131>].
- [22] Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Калинин Ю. Г., Казаков Е. Д., Шереметьев К. Ю., Марков М. Б.,

- Перцев Н. В., Крутиков Д. И.* Некоторые особенности воздействия наносекундного пучка релятивистских электронов на синтактную пену с полимерной основой из бутадиен-нитрильного каучука // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 8. С. 1065–1078. <https://doi.org/10.31857/S0044461821080132>
- [Sadovnichii D. N., Milekhin Y. M., Kalinin Y. G., Kazakov E. D., Sheremet'ev K. Yu., Markov M. B., Pertsev N. V., Krutikov D. I. Specific features of the action of a nanosecond relativistic electron beam on a syntactic foam with the butadiene-acrylonitrile rubber base // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1134–1146. <https://doi.org/10.1134/S1070427221080152>].
- [23] *Gering G. I., Eliseev N. A., Fedosov V. V.* Radiation-acoustic effect in polymers irradiated with high-current electron beams // Mech. Compos. Mater. 1992. V. 27. N 5. P. 609–613. <https://doi.org/10.1007/BF00613489>.
- [24] *Бойко В. И., Валяев А. Н., Погребняк А. Д.* Модификация металлических материалов импульсными мощными пучками частиц // Успехи физ. наук. 1999. Т. 169. № 11. С. 1243–1271 [Boiko V. I., Valyaev A. N., Pogrebnyak A. D. Metal modification by high-power pulsed particle beams // Phys.-Usp. 1999. V. 42. N 11. P. 1139–1166. <https://doi.org/10.1070/PU1999v042n11ABEN000471>].
- [25] *Ананьев С. С., Багдасаров Г. А., Гасилов В. А., Данько С. А., Демидов Б. А., Казаков Е. Д., Калинин Ю. Г., Курило А. А., Ольховская О. Г., Стрижаков М. Г., Ткаченко С. И.* Исследование динамики анодной плазмы при воздействии мощного электронного пучка на эпоксидную смолу // Физика плазмы. 2017. Т. 43. № 7. С. 608–615. <https://doi.org/10.7868/S0367292117070022> [Ananyev S. S., Bagdasarov G. A., Gasilov V. A., Dan'ko S. A., Demidov B. A., Kazakov E. D., Kalinin Yu. G., Kurilo A. A., Ol'khovskaya O. G., Strizhakov M. G., Tkachenko S. I. Study of the anode plasma dynamics under the action of a high-power electron beam on epoxy resin // Plasma Phys. Rep. 2017. V. 43. N 7. P. 726–732. <https://doi.org/10.1134/S1063780X17070029>].
- [26] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. Л.: Химия, 1986. С. 136.
- [27] *Закревский В. А., Пахотин В. А., Сударь Н. Т.* Влияние крутизны фронта импульса напряжения на электрическую прочность полимеров // ЖТФ. 2019. Т. 89. № 1. С. 120–125. <https://doi.org/10.21883/JTF.2019.01.46972.98-18> [Zakrevskii V. A., Pakhotin V. A., Sudar' N. T. Effect of the voltage pulse front steepness on the electric strength of polymers // Tech. Phys. 2018. V. 63. P. 1814–1819. <https://doi.org/10.1134/S1063784219010262>].
- [28] *Андреанов К. А., Слонимский Г. Л., Цванкин Д. Я., Папков В. С., Левин В. Ю., Квачев Ю. П., Ильина М. Н., Макарова Н. Н.* Рентгенографическое исследование полиарилалкилсилесквиоксанов // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. 1974. Т. 16. № 3. С. 208–211.
- [29] *Zhang L., Dai D., Zhang R.* The synthesis and X-ray diffraction study of the ladder-like polysilsesquioxanes with side-chain ester groups // Polym. Adv. Technol. 1997. V. 8. N 11. P. 662–665. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199711\)8:11%3c662::AID-PAT698%3e3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199711)8:11%3c662::AID-PAT698%3e3.0.CO;2-U)
- [30] *Liu C., Liu Z., Xie P., Dai D., Zhang R.* Synthesis and characterization of novel reactive ladder-like polysilsesquioxanes with side-chain ester groups (Ester-Ts) // Polym. Int. 2000. V. 49. P. 509–513. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200006\)49:6%3c509::AID-PI1390%3e3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200006)49:6%3c509::AID-PI1390%3e3.0.CO;2-L)
- [31] *Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Малинин С. А., Вихорнова Т. Л., Осавчук А. Н., Мельников В. П., Шереметьев К. Ю., Перцев Н. В.* Изменения диэлектрических и механических свойств сферопластика, содержащего металлизированные стеклянные микросферы, вызванные деформацией сжатия // ЖТФ. 2020. Т. 90. № 7. С. 1121–1127. <https://doi.org/10.21883/JTF.2020.07.49445.384-19> [Sadovnichii D. N., Milekhin Yu. M., Malinin S. A., Vikhornova T. L., Osavchuk A. N., Mel'nikov V. P., Sheremet'ev K. Yu., Pertsev N. V. Changes in dielectric and mechanical properties of spheroplastic containing metallized glass microspheres under compressive deformation // Tech. Phys. 2020. V. 65. N 7. P. 1076–1082. <https://doi.org/10.1134/S1063784220070166>].
- [32] *Фортон В. Е., Лоборев В. М., Шиловцев Б. А., Острик А. В.* Физика ядерного взрыва. В 5 т. Т. 2. Действие взрыва. М.: Физматлит, 2010. С. 353–356.
- [33] *Ефремов В. П., Потапенко А. И.* Термомеханические процессы в композиционных материалах под действием интенсивных потоков энергии // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 6. С. 924–930 [Efremov V. P., Potapenko A. I. Thermomechanical processes of composite materials under the action of intense energy fluxes // High Temp. 2010. V. 48. P. 881–886. <https://doi.org/10.1134/S0018151X10060155>].
- [34] *Каннель Г. И., Разоренов С. В., Уткин А. В., Фортон В. Е.* Ударно-волновые явления в конденсированных средах. М.: Янус-К, 1996. С. 208, 224–228.
- [35] *Калмыков Ю. Б., Канель Г. И., Пархоменко И. П., Уткин А. В., Фортон В. Е.* Поведение резины в ударных волнах и волнах разрежения // Прикл. механика и техн. физика. 1990. Т. 31. № 1 (179). С. 126–130.
- [36] *Петров Ю. В., Уткин А. А.* Неустойчивость критических и геометрических характеристик зоны разрушения в условиях откола // Изв. РАН. Механика твердого тела. 2020. № 3. С. 30–38. <https://doi.org/10.31857/S0572329920030149>

- [Petrov Y. V., Utkin A. A. Instability of critical and geometric characteristics of the fracture zone under spall conditions // *Mechanics of Solids*. 2020. V. 55. N 3. P. 324–331. <https://doi.org/10.3103/S0025654420030139>].
- [37] Демидов Б. А., Ефремов В. П., Петров В. А., Мещеряков А. Н. Динамика объемного разрушения прозрачных диэлектрических полимерных материалов при импульсном воздействии сильнофокусированного электронного пучка // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2009. № 9. С. 18–23.
- [38] Гуревич М. И., Казаков Е. Д., Калинин Ю. Г., Курило А. А., Тельковская О. В., Чукбар К. В. О разрушении упругих полимерных материалов под воздействием электронного пучка // *ЖТФ*. 2021. Т. 91. № 11. С. 1655–1661. <https://doi.org/10.21883/JTF.2021.11.51525.346-20>
- [39] Ададуров Г. А., Гольданский В. И. Превращения конденсированных веществ при их ударно-волновом сжатии в регулируемых термодинамических условиях // *Успехи химии*. 1981. Т. 50. № 10. С. 1810–1827.
- [40] Гольданский В. И., Ямпольский П. А., Баркалов И. М., Густов В. В., Дулин И. Н., Зубарев В. Н., Казакевич А. Г. Химические реакции в полимерах, вызванные ударными волнами // *Высокомолекулярное соединение*. Сер. А. 1968. Т. 10. № 4. С. 799–807.
- [41] Панкратова Л. Н., Тихонов Н. А., Ужегов К. В. Изучение изменения теплофизических и механических свойств силоксановых блок-сополимеров в присутствии циклосилоксанов под действием γ -излучения // *Химия высоких энергий*. 2014. Т. 48. № 1. С. 28–32.
- [42] Тихонов Н. А., Панкратова Л. Н., Полянина Д. А., Кутейникова Л. И. Влияние облучения на термические переходы в силоксановом блок-сополимере БСП 20:5 // *Химия высоких энергий*. 2012. Т. 46. № 2. С. 134–136 [Tikhonov N. A., Pankratova L. N., Polyayina D. A., Kuteinikova L. I. Effect of irradiation on thermal transitions in the siloxane block copolymer BCP 20:5 // *High Energy Chem*. 2012. V. 46. N 2. P. 91–94. <https://doi.org/10.1134/S0018143912020117>].
- [43] Милехин Ю. М., Коптелов А. А., Коптелов А. И., Садовничий Д. Н. Термическая стабильность облученных полимеров // *Тр. XXX Междунар. конф. «Радиационная физика твердого тела»*. Севастополь, 24–29 августа 2020 г. М: ФГБНУ НИИ ПМТ, 2020. С. 121–130.
- [44] Караханов С. М., Пластинин А. В., Бордзиловский Д. С., Бордзиловский С. А. Время формирования горячих точек при ударном сжатии микробаллонов в конденсированной среде // *Физика горения и взрыва*. 2016. Т. 52. № 3. С. 105–113. <https://doi.org/10.15372/FGV20160315> [Karakhanov S. M., Plastinin A. V., Bordzilovskii D. S., Bordzilovskii S. A. Time of hot-spot formation in shock compression of microballoons in a condensed medium // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2016. V. 52. N 3. P. 350–357. <https://doi.org/10.1134/S0010508216030151>].
- [45] Трусов Б. Г. Программная система моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // *Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Приборостроение*. 2012. № 2. С. 240–249.
- [46] Henderson E. J., Jonathan G. C. Veinot from phenylsiloxane polymer composition to size-controlled silicon carbide nanocrystals // *J. Am. Chem. Soc*. 2009. V. 131. P. 809–815. <https://doi.org/10.1021/ja807701y>
- [47] Олешко В. И., Бакуит Е. Х., Бураченко А. Г., Тарасенко В. Ф. О природе свечения полиметилметакрилата при возбуждении пучком электронов субнаносекундной и наносекундной длительности // *ЖТФ*. 2017. Т. 87. № 2. С. 271–276. <https://doi.org/10.21883/JTF.2017.02.44137.1860> [Oleshko V. I., Tarasenko V. F., Baksht E. K., Burachenko A. G. On the nature of emissions of polymethylmethacrylate excited by an electron beam of subnanosecond or nanosecond duration // *Tech. Phys*. 2017. V. 62. N 2. P. 299–304. <https://doi.org/10.1134/S1063784217020232>].
- [48] Буркин В. В., Кузнецова Н. С., Лопатин В. В. Волновая динамика электровзрыва в твердых диэлектриках // *ЖТФ*. 2009. Т. 79. № 5. С. 42–48. [Burkin V. V., Kuznetsova N. S., Lopatin V. V. Wave dynamics of electric explosion in solids // *Tech. Phys*. 2009. V. 54. N 5. P. 644–650. <https://doi.org/10.1134/S1063784209050065>].
- [49] Садовничий Д. Н., Милехин Ю. М., Лопаткин С. А., Вазов В. Ф., Гусев С. А., Бутенко Е. А. Импульсный электрический пробой смесевых энергетических конденсированных систем // *Физика горения и взрыва*. 2010. Т. 46. № 4. С. 107–115 [Sadovnichii D. N., Milekhin Y. M., Gusev S. A., Butenko E. A., Lopatkin S. A., Vazhov V. F. Pulsed electrical breakdown of energetic composite condensed systems // *Combust. Explos. Shock Waves*. 2010. V. 46. N 4. P. 464–471. <https://doi.org/10.1007/s10573-010-0061-1>].
- [50] Ашитков С. И., Комаров П. С., Овчинников А. В., Струлёва Е. В., Жаховский В. В., Иногамов Н. А., Агранат М. Б. Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. электрон.* 2014. Т. 44. № 6. С. 535–539 [Ashitkov S. I., Komarov P. S., Ovchinnikov A. V., Struleva E. V., Agranat M. B., Zhakhovskii V. V., Inogamov N. A. Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses // *Quantum Electron*. 2014. V. 44. N 6. P. 535–539. <https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015448>].

КОМПОЗИТНЫЕ ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГИДРАТЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В N-МЕТИЛМОРФОЛИН-N-ОКСИДЕ

© Ю. А. Егоров, Г. А. Шандрюк, М. И. Виноградов, И. С. Левин,
А. Н. Тавторкин, В. Г. Куличихин

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: yuegor@googlemail.com

Поступила в Редакцию 2 декабря 2021 г.
После доработки 10 января 2022 г.
Принята к публикации 14 февраля 2022 г.

На основе смесей твердых растворов целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде или его моногидрате и поли-N-винилпирролидона и последующего их перевода в вязкотекучее состояние получены гидрофильные композитные волокна различного состава. Исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде с различным содержанием воды. Показано, что при содержании поли-N-винилпирролидона до 30 мас% по отношению к целлюлозе и температуре 100–120°C рассматриваемые системы представляют собой эмульсии, реологическое поведение которых определяется особенностями дисперсной фазы, характером межфазной границы и ее устойчивостью в процессе деформирования. Дисперсная фаза поли-N-винилпирролидона, как и его предварительная иммобилизация на целлюлозе, не приводит к ухудшению реологических свойств расплава, что позволяет в условиях, аналогичных условиям формования гидратцеллюлозных волокон, получать композитные волокна. Результаты исследования волокон методами сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии свидетельствуют о плотной микрофибриллярной структуре волокна без дополнительного упорядочения, вызванного взаимодействием фаз, и интенсивном межфазном взаимодействии компонентов. Механические характеристики волокон, определенные методом испытания на разрыв, сопоставимы с показателями гидратцеллюлозных волокон.

Ключевые слова: целлюлоза; поли-N-винилпирролидон; N-метилморфолин-N-оксид; полимерные смеси; волокна; морфология; структура

DOI: 10.31857/S0044461822010121, EDN: AARSQA

Практически неограниченная доступность целлюлозы как возобновляемого биополимера, расширение областей использования и возрастающие требования к материалам из природного сырья определяют постоянный интерес к поиску эффективных методов ее переработки и получению новых композиционных материалов, содержащих в качестве компонента целлюлозу [1]. Особый интерес представляют гидрофильные полимерные системы на основе целлюлозы, структурно-функциональные свойства которых определяются межмолекулярными водородными связями. Результатам исследования свойств композиций целлюлозы с синтетическими и природными полимерами

для последующего получения волокон, пленок, гелей различного назначения и материалов на их основе посвящены работы [2–4].

Возможность прямого растворения целлюлозы и ее производных в оксидах третичных аминов, в частности в N-метилморфолин-N-оксиде, позволила получать композитные волокна с новыми функциональными свойствами [5–8]. Так, были получены и исследованы системы целлюлозы с крахмалом, карбоксиметилированным хитином, полиэтиленгликолем, хитозаном [9], а также фиброином шелка [10]. Способность целлюлозы и фиброина образовывать растворы в N-метилморфолин-N-оксиде в широком

интервале концентраций была использована для получения волокон с улучшенными механическими характеристиками и биосовместимостью по сравнению с гидратцеллюлозными волокнами.

В работе [11] исследовано реологическое поведение систем целлюлозы и сополимеров полиакрилонитрила в N-метилморфолин-N-оксиде, их совместные структурные превращения в процессе получения волокна и показана возможность получения новых композитных волокон — прекурсоров углеродных волокон. Отмечено, что введение сополимеров полиакрилонитрила способно ингибировать отдельные стадии процесса термической деструкции целлюлозы.

Образование растворов целлюлозы с другими полимерами в апротонных полярных растворителях, в том числе в ионных жидкостях, еще не является успешной предпосылкой для получения гомогенного волокна. Возникающие по мере удаления растворителя в процессе регенерации (коагуляции) ограниченные взаимодействия фрагментов полимерных цепей инициируют образование отдельных фаз компонентов системы [10, 12].

Так, результаты исследования структуры волокон, полученных из целлюлозы и полиакрилонитрила, растворенных в алкилпроизводных имидазолилхлорида, дают основание утверждать, что компоненты не образуют непрерывной фазы, что подтверждается способностью каждого компонента растворяться в диметилформамиде и куоксене отдельно [13]. Введение полиакрилонитрила привело к ухудшению прочностных характеристик волокна. Установлено, что только системы целлюлозы и ароматических полиамидов в ионных жидкостях дают гомогенные растворы, из которых возможно получение волокон [14]. В противоположность им алифатические полиамиды и полиакрилонитрил не образуют гомогенных растворов, и полученные из этих систем волокна проявляют неудовлетворительные механические характеристики. Исследованию образования композитных волокон из целлюлозы и родственных ей полисахаридов — карбоксиметилцеллюлозы, карбамата целлюлозы, ксантана, ксилана, кабоксиметилксилана, крахмала и некоторых камедей из N-метилморфолин-N-оксида, ионных жидкостей и раствора щелочи посвящены работы [15, 16]. Несмотря на структурное сходство полимеров, в большинстве случаев наблюдалась тенденция к разделению на отдельные фазы. Тем не менее композитные волокна могут быть получены методом сухо-мокрого формования из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, алкилимидазолилацетате и мокрого формования из щелочного раствора. При этом свойства волокон, полученных из растворов

в N-метилморфолин-N-оксиде и алкилимидазолилацетате, оказались сходны. Следует отметить, что во всех рассмотренных выше случаях введение второго компонента — полисахарида приводило к снижению кристалличности и в той или иной степени к ухудшению показателя прочности волокна на разрыв.

Известно, что многие водорастворимые синтетические полимеры, в частности поли-N-винилпирролидон, способны образовывать водородные связи и интерполимерные комплексы с макромолекулами целлюлозы, ее производными и другими полимерами природного происхождения [17]. Способность поли-N-винилпирролидона влиять на поведение широкого круга лекарственных средств в физиологических условиях, нетоксичность и биосовместимость определили успех его использования в качестве важной составляющей при создании лекарственных форм с улучшенной биодоступностью действующего активного компонента [18]. Его композиции с целлюлозой, как биоразлагаемой основой, могли бы стать перспективными в решении таких биомедицинских задач, как получение систем для направленной доставки лекарственных средств, мембранных материалов и пленок с улучшенными сорбционными, антибактериальными и другими свойствами по сравнению с целлюлозными материалами [19].

Методологические подходы к получению новых композиционных материалов и волокон на основе целлюлозы и поли-N-винилпирролидона нашли отражение в ряде публикаций [20–22]. Так, в работе [23] исследованы волокнистые материалы из нанокристаллической целлюлозы и поли-N-винилпирролидона, содержащие наночастицы серебра в качестве бактерицидной добавки, полученные электроформованием. Авторами отмечен ряд их преимуществ перед традиционными перевязочными материалами, в том числе улучшенные антибактериальные свойства. Получение композиционных мембран и пленок из нанокристаллической целлюлозы и поли-N-винилпирролидона для доставки лекарственных средств и отличающихся устойчивостью к действию ферментов описано в работе [24].

Некоторым закономерностям физико-химического поведения смесей целлюлозы и поли-N-винилпирролидона, их совместности и структуре получаемых волокон и пленок посвящены соответственно работы [25, 26]. Полученные результаты свидетельствуют о протекании процесса фазового распада при коагуляции из системы N-метилморфолин-N-оксид–диметилформамид и возможности получения структурно-однородного материала из системы диметилсульфоксид–параформальдегид.

Цель работы — исследование реологического поведения систем целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде, получение композитных волокон и изучение их структуры, термических и механических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали порошковую древесную целлюлозу Байкальского целлюлозно-бумажного комбината со степенью полимеризации 600 ± 10 , содержанием влаги $8 \pm 1\%$ и массовым содержанием α -целлюлозы $94 \pm 1\%$, поли-N-винилпирролидон (pharmaceutical grade, BASF Pharma) с торговыми наименованиями Kollidon K-17 ($M_w = 7\text{--}11$ кг·моль⁻¹) и Plasdone K-30 ($M_w = 50\text{--}60$ кг·моль⁻¹), далее обозначаемые как поли-N-винилпирролидон K-17 и поли-N-винилпирролидон K-30 соответственно, а также предотвращающий деструкцию целлюлозы пропилгаллат (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 820599). В качестве растворителя использовали N-метилморфолин-N-оксид (>98.0%, Demochem) с содержанием воды 8–10% и его моногидрат, содержащий 13.3% воды. Дистиллированную воду (2.5 мкСим·см⁻¹) получали, используя лабораторный монодистиллятор Puredist PD 8R (Lauda GFL).

Для получения композитных волокон были приготовлены твердые растворы целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде (или моногидрате N-метилморфолин-N-оксида) с различным содержанием поли-N-винилпирролидона. Рассчитанные для приготовления 10 г 16 или 12%-ного твердого раствора целлюлозы с содержанием 5–30% поли-N-винилпирролидона количества реагентов, взвешенные с точностью ± 0.0005 г, переносили в герметично закрывающуюся емкость и интенсивно перемешивали в течение 5 мин. Далее смесь переносили в фарфоровую ступку и осуществляли твердофазную активацию — получение твердого раствора путем интенсивного перетиранья смеси в течение 2–3 мин при комнатной температуре.

Иммобилизацию поли-N-винилпирролидона на целлюлозе выполняли в водном растворе. Навеску 2.5 г поли-N-винилпирролидона переносили в стакан, добавляли 50 мл дистиллированной воды и перемешивали до полного растворения (30 мин). Далее в полученный раствор вносили 5 г целлюлозы и оставляли при перемешивании на 3 сут. Твердую фазу отделяли на стеклянном фильтре и сушили при 100°C в течение 12 ч. Полученный продукт использовали для получения 16%-ного твердого раствора. Предварительно, для доказательства иммобилизации поли-N-винилпирролидона на целлюлозе, были заре-

гистрированы ИК-спектры целлюлозы, поли-N-винилпирролидона и продукта их взаимодействия.

Получение композитных волокон методом сухо-мокрого формования осуществляли на капиллярном реометре Rheoscope 1000 (CEAST), снабженном системой намотки. Приготовленную смесь в количестве 8–10 г вносили в нагревательный узел (термостатируемую камеру) реометра, дополнительно уплотняли, нагревали и выдерживали при заданной температуре (100–130°C) в течение 40–45 мин. Стабильное истечение раствора достигалось при использовании капилляра длиной 20 мм и диаметром 0.5 мм. Скорость подачи раствора составляла 2 мм·мин⁻¹, скорость намотки волокна — 50–90 м·мин⁻¹. Высота воздушного зазора между капилляром и коагулянт (дистиллированной водой) составляла 50–80 мм. Полученные волокна выдерживали в дистиллированной воде с четырехкратной заменой каждые 30 мин.

Для определения интервала температур начала плавления твердых растворов и их полной гомогенизации, а также изменения их морфологии использовали метод поляризационной оптической микроскопии (микроскоп Voetius, VEB Kombinat Nadema) с нагреваемой поверхностью. Для этого небольшое количество твердого раствора помещали на предметное стекло и сверху накрывали покровным стеклом. Далее фиксировали температуру, отвечающую моменту изменения фазового состояния, при необходимости используя интерференционные светофильтры. С помощью этого же микроскопа анализировали морфологию твердых струй (экструдатов) — предшественников композитного волокна.

Реологическое поведение полученных растворов изучали на ротационном реометре Physica MCR 301 (Anton Paar) в рабочем узле конус–плоскость (диаметр 25 мм) в условиях непрерывного режима деформирования в интервале скоростей сдвига $10^{-3}\text{--}10^3$ с⁻¹. Пробу раствора, отобранную при истечении из капилляра, помещали в термостатируемую измерительную ячейку. Были определены зависимости вязкости при установившемся сдвиговом течении от напряжения и скорости сдвига, а также модуля упругости (G') и модуля потерь (G'') от частоты (ω) в осцилляционном режиме. Измерения проводили в интервале температур 100–120°C.

Термическое поведение волокон исследовали на приборе DSC 823e (Mettler Toledo). Измерения проводили в алюминиевых тиглях объемом 40 мкл с перфорацией в интервале температур 20–200°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Расход инертного газа (азот) составлял 50 мл·мин⁻¹.

Для рентгеновской дифрактометрии использовали установку Rigaku Rotaflex RU-200, оснащенную вращающимся медным анодом (линейный фокус $0.5 \cdot 10$ мм, режим работы источника 50 кВ–100 мА, длина волны характеристического $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, вторичный графитовый монохроматор), горизонтальным гониометром D-Max/V и сцинтилляционным детектором. Рентгеновскую съемку производили в геометрии на «прохождение» по схеме Брэгга–Брентано в режиме непрерывного θ – 2θ сканирования в угловом диапазоне 5 – 40° при скорости $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ с шагом сканирования 0.04° . Измерения проводили при комнатной температуре. В качестве объектов использовали пучки из 100–150 моноволокон, которые закрепляли на плоской квадратной алюминиевой рамке перпендикулярно плоскости вращения детектора (экваториальное положение).

Морфологию композитных волокон исследовали с использованием сканирующего электронного микроскопа Phenom XL G2 (Thermo Fisher Scientific) при ускоряющем напряжении 15 кВ. Сколы волокон получали охлаждением и изломом их в жидком азоте с последующим напылением токопроводящего металлического слоя на установке автоматического вакуумного напыления Cressington Sputter Coater 108 Auto (Cressington Scientific Instruments).

Механические свойства волокон — модуль Юнга (E), прочность (σ_{max}) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_{max}) определяли на разрывной машине для испытания конструкционных материалов И11М (ООО «Точприбор-КБ») при скорости растяжения $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$, температуре 22 – 24°C и относительной влажности воздуха 25 – 30% согласно ГОСТ 11262–80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», длина образца 10 мм.

Элементный анализ на содержание азота с целью определения количества поли-N-винилпирролидона и N-метилморфолин-N-оксида, содержащихся в волокнах, выполнен на CHNS-анализаторе элементного состава органических соединений Thermo Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific) в условиях динамической вспышки.

Обсуждение результатов

Для получения композитных волокон из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде методом сухо-мокрого формования необходима исчерпывающая информация о растворимости каждого компонента системы, структурно-реологическом и фазовом состоянии раствора и его морфологии.

Несмотря на способность индивидуальных компонентов проявлять сродство к выбранному растворителю и ожидаемое взаимодействие между ними, одновременное их присутствие в выбранном растворителе приводит, как правило, к образованию гетерофазных систем [27, 28]. Известно лишь несколько композиций, содержащих целлюлозу, в которых компоненты проявляют полную взаимную совместимость [29–31], в то время общим правилом при смешении является формирование эмульсий. Можно предположить, что физико-химическое взаимодействие N-метилморфолин-N-оксида с целлюлозой будет влиять на возможность реализации аналогичных систем N-метилморфолин-N-оксид–поли-N-винилпирролидон и целлюлоза–поли-N-винилпирролидон. Как было уже отмечено во введении, присутствие в макромолекулах комплементарных функциональных групп является более существенным фактором, определяющим их возможную совместимость, чем различия в жесткости двух типов макромолекул [32].

Ранее методами оптической микроскопии и лазерной микроинтерферометрии была исследована растворимость поли-N-винилпирролидона в N-метилморфолин-N-оксиде и совместимость этих растворов с растворами целлюлозы в том же растворителе [33]. Полученные результаты позволили сделать вывод, что растворы поли-N-винилпирролидона и целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде или его моногидрате полностью совместимы лишь при небольших концентрациях поли-N-винилпирролидона (до 5%). Увеличение содержания поли-N-винилпирролидона до 20% приводит к расслоению системы и образованию эмульсии с дисперсной фазой раствора поли-N-винилпирролидона.

Моделирование формования волокон и пленок из совместного раствора целлюлозы и поли-N-винилпирролидона при взаимодействии 14%-ного раствора целлюлозы с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном различной молекулярной массы и осадителя — воды при 25 и 65°C привело к заключению, что иммобилизованный на целлюлозе поли-N-винилпирролидон в силу его гидрофильного характера не будет способствовать формированию плотного поверхностного слоя пленки [33, 34].

Для определения оптимальных условий получения композитных волокон на основе целлюлозы из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде изучены особенности реологического поведения систем целлюлоза–поли-N-винилпирролидон низкой и средней молекулярной массы. Растворы, пригодные для формования волокон, должны характеризоваться вязкостью 10^3 – $10^4 \text{ Па} \cdot \text{с}$ при температуре 90 – 120°C [8].

Содержание целлюлозы выше 18% приводит к их высокой структурированности, обусловленной сильным межцепным взаимодействием, проявляющейся в неньютоновском поведении, и менее интенсивным ростом компонент комплексного модуля упругости с частотой по сравнению с растворами гибкоцепных полимеров в области линейной вязкоупругости. Введение поли-N-винилпирролидона в количестве от 5 до 30 мас% по отношению к целлюлозе приводит к образованию гетерофазных систем — эмульсий. Сами же растворы поли-N-винилпирролидона в моногидрате N-метилморфолин-N-оксида при содержании 5–20% характеризуются относительно низкими значениями эффективной вязкости (10^{-2} – 10^{-1} Па·с) при напряжениях сдвига 10^{-1} – 10 Па и температуре 100–120°C.

Увеличение содержания маловязкой дисперсной фазы в эмульсии закономерно должно приводить к уменьшению вязкости гетерофазной системы в целом. Очевидно, что этот эффект будет зависеть от молекулярной массы полимера дисперсной фазы и температуры, определяя таким образом морфологию системы.

В области рассматриваемых концентраций растворы целлюлозы являются дисперсионной средой, в то время как раствор поли-N-винилпирролидона частично совместим с раствором целлюлозы (до 5%), а свыше того образует дисперсную фазу. В интервале напряжений сдвига 1– 10^2 Па рассматриваемые системы проявляют неньютоновский характер течения, причем введение раствора поли-N-винилпирролидона снижает не только вязкость, но и эффект ее аномалии (рис. 1, а). Повышение молекулярной массы по-

ли-N-винилпирролидона (50–60 кг·моль⁻¹) несколько снижает эффект падения вязкости эмульсий с повышением напряжения по сравнению с раствором целлюлозы (рис. 1, б). Снижение степени аномалии вязкости было отмечено уже для 7%-ного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде при 85°C при добавлении альбумина, полиэтиленimina и поли-N-винилпирролидона и связано с изменением надмолекулярной структуры растворов целлюлозы [32].

В условиях малоамплитудной осцилляции не происходит столь существенной деформации капель дисперсной фазы, как при стационарном сдвиге, поэтому измеряемые характеристики практически не зависят от присутствия дисперсной фазы, оставаясь в зоне линейной вязкоупругости, т. е. темпа роста с частотой $G' \sim \omega^2$ и $G'' \sim \omega$. Точка кроссовера находится при частоте ~ 10 с⁻¹, и ей соответствует значение модулей упругости и потерь $\sim 6 \cdot 10^3$ Па (рис. 2, а). При превышении данной частоты упругая реакция композиции становится превалирующей. В частности, комплекс реологических свойств свидетельствует о возможности успешного формирования волокон из исследованных эмульсий.

Системы, содержащие поли-N-винилпирролидон средней молекулярной массы (рис. 2, б), характеризуются большей эластичностью в области низких частот деформирующей нагрузки, по-видимому, за счет более высокой прочности межфазных границ, проявляя в то же время достаточную способность к течению. Точка кроссовера сдвигается в область более высоких напряжений, оставаясь при той же частоте 10 с⁻¹.

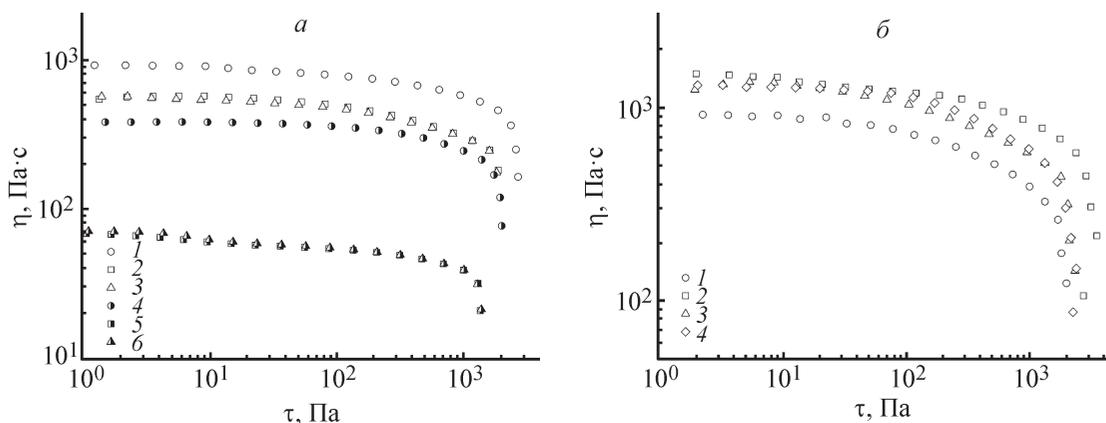


Рис. 1. Кривые течения (а) 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% (3) поли-N-винилпирролидона К-17 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C, 12%-ного раствора целлюлозы (4) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (5) и 20% (6) поли-N-винилпирролидона К-17 в моногидрате N-метилморфолин-N-оксида, при 100°C; (б) 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% (4) поли-N-винилпирролидона К-30 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C.

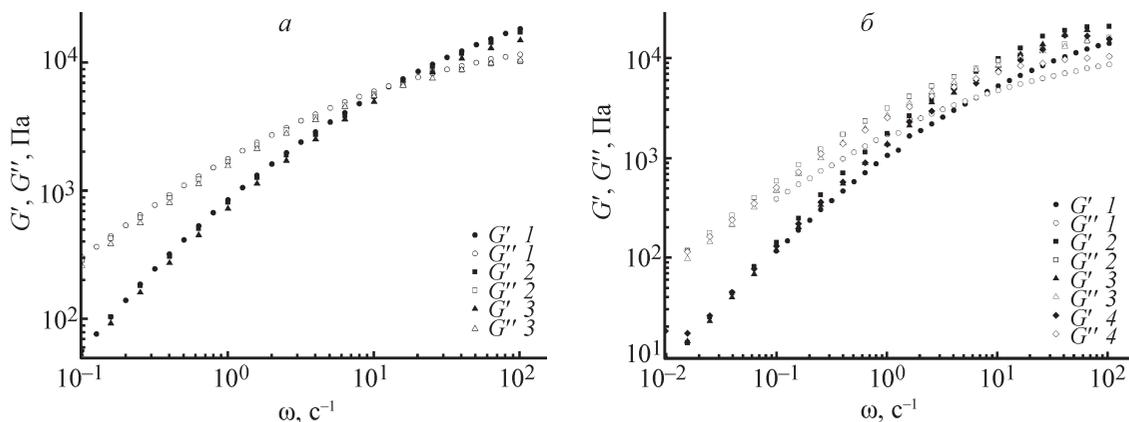
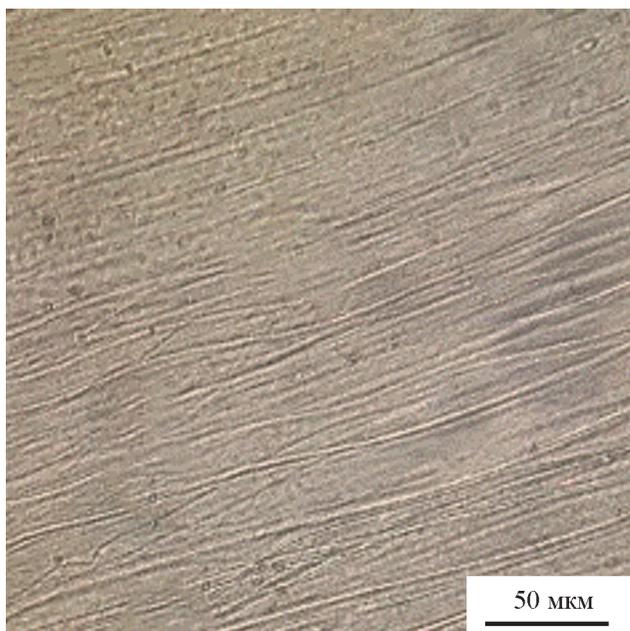


Рис. 2. Частотные зависимости модулей упругости и потерь (а) для 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2) и 20% (3) поли-N-винилпирролидона К-17 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 100°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па; (б) для 16%-ного раствора целлюлозы (1) и эмульсий на основе этого раствора, содержащих 10 (2), 20 (3) и 30% (4) поли-N-винилпирролидона К-30 в N-метилморфолин-N-оксиде, при 120°C и амплитуде напряжения сдвига 10 Па.

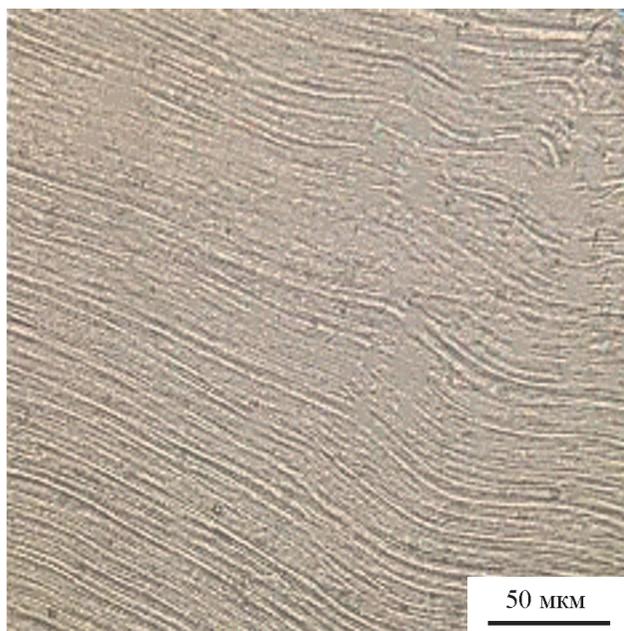
Реологическое поведение рассмотренных систем является характерным для эмульсий, образованных растворами двух полимеров в одном и том же растворителе. Максимальная эффективная вязкость системы в области низких напряжений сдвига в большой степени определяется размером и стабильностью капель дисперсной фазы, в то время как при высоких напряжениях сдвига — ее способностью к деформированию и свойствами межфазной границы. При этом следует отметить, что образование водородных

связей между целлюлозой и поли-N-винилпирролидоном, отмеченное ранее и зависящее от молекулярной массы последнего, практически не проявляется на уровне реологического поведения смесевых систем, но имеет решающее значение в образовании границы раздела фаз исследуемых систем и их устойчивости в процессе формирования волокон.

Структурная организация гидратцеллюлозных волокон, получаемых из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, определяется конкурентными процессами



а



б

Рис. 3. Морфология деформированных смесей 10 (а) и 20%-ного раствора (б) поли-N-винилпирролидона К-17 в 16%-ном растворе целлюлозы при температуре 120°C.

ориентации, коагуляции и образования упорядоченной фазы [35, 36]. В случае получения композитных волокон их морфология определяется размером, формой и распределением дисперсной фазы, совместимостью полимеров в растворе, скоростью коагуляции (фазового распада), а также величинами напряжения или скорости сдвиговой нагрузки. Присутствие комплементарных функциональных групп, как условие адгезии между фазами, а также реализация микрофибриллярной морфологии композитного волокна предпочтительны для достижения хороших механических характеристик получаемого волокна [37]. Так, сдвиговое деформирование эмульсий поли-N-винилпирролидона в растворе целлюлозы в процессе формования волокна приводит к фибриллярной морфологии экструдата (рис. 3).

Поскольку поли-N-винилпирролидон является водорастворимым полимером, использование воды в качестве осадителя должно приводить к уменьшению его содержания в композитном волокне. Прежде всего о его содержании в композитном волокне можно судить по содержанию азота. Наши эксперименты показали, что остаточное содержание азота в целлюлозном волокне после нескольких стадий промывки водой и приходящегося на N-метилморфолин-N-оксид не превышает 0.02%. Отсюда следует, что количество азота в волокне, превышающее приведенное значение, отражает содержание в нем поли-N-винилпирролидона.

Расчетное содержание азота с учетом относительной влажности образца 8–10% вычислено по формуле

$$\%N = 14m_{\text{П}}/111m_{\text{Ц+П}}(100 - \%В), \quad (1)$$

где $m_{\text{П}}$ — масса поли-N-винилпирролидона в смеси, $m_{\text{Ц+П}}$ — масса смеси, $(100 - \%В)$ — учет влажности, 14 — атомная масса азота ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), 111 — молекулярная масса звена поли-N-винилпирролидона ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), и приведено в табл. 1.

Результаты элементного анализа волокон после их формования и дополнительной промывки дистиллированной водой (табл. 1) показывают, что уве-

личение содержания поли-N-винилпирролидона в растворе для формования и свежеформованном волокне приводит к интенсивному снижению его количества в готовом волокне в процессе каждой последующей промывки. Таким образом, исследуемые волокна содержали от 5 до 10% поли-N-винилпирролидона (с учетом оценочного содержания воды ~8%), что ниже, чем было в растворе для формования, и подтверждает существенную иммобилизацию поли-N-винилпирролидона на целлюлозе в результате образования водородных связей. Использование процедуры предварительной иммобилизации поли-N-винилпирролидона в водной среде приводит к повышению его содержания в волокне от 5.5 до 6.5%.

Гидратцеллюлозные волокна (рис. 4, а), полученные из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуются гладкой поверхностью и характерной микрофибриллярной морфологией. Поверхность композитных волокон имеет умеренно выраженную шероховатость, которая может быть следствием взаимодействия поверхности экструдата с водой и частичным переходом поли-N-винилпирролидона в водную среду как в результате диффузионного контакта в процессе коагуляции, так и в процессе дополнительной промывки (рис. 4, а, б). Структура поверхности сколов также свидетельствует о микрофибриллярной структуре с латеральным расщеплением фибрилл без дефектов и очевидных признаков макроскопического выделения фазы поли-N-винилпирролидона.

Композитные волокна целлюлозы с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном, полученные из гомогенных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде (рис. 4, д, е), характеризуются регулярной организацией. Это согласуется с результатами исследования структуры композитных волокон целлюлозы с некоторыми природными и синтетическими полимерами, полученных из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде [10, 38, 39], и целлюлозы с *м*-арамидом, полученных из растворов в ионных жидкостях [14].

Отметим, что исследованные композитные волокна образуют плотную монолитную структуру, образование которой обеспечивается достаточным

Таблица 1
Содержание азота в композитных волокнах

Массовое соотношение целлюлоза:поли-N-винилпирролидон	Содержание азота, % (найденно/вычислено)
95:5	0.55 ± 0.05/0.60
90:10	0.75 ± 0.05/1.10
85:15	0.90 ± 0.05/1.60
80:20	1.05 ± 0.05/2.20

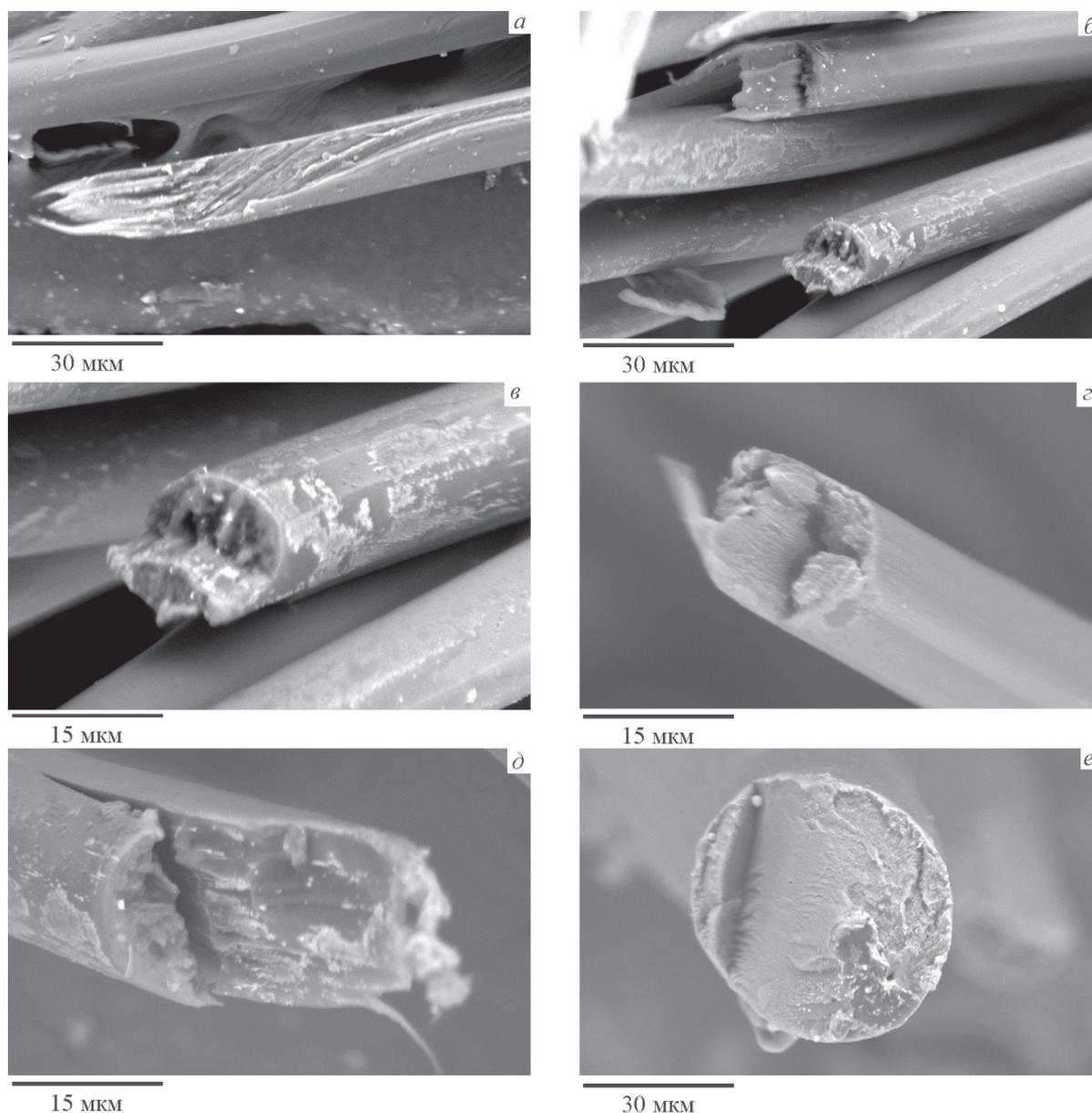


Рис. 4. Изображения сколов гидратцеллюлозного волокна (а); композитных волокон целлюлоза–поли-N-винилпирролидон, полученных из раствора целлюлозы, содержащего 10 (б, в) и 20% (г) поли-N-винилпирролидона К-17; композитных волокон целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-17 (д) и целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-30 (е).

адгезионным взаимодействием между фазами и вязкоупругими характеристиками формируемого раствора, что должно определять удовлетворительные механические характеристики получаемых волокон.

Дифракционная картина гидратцеллюлозного волокна, полученного из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуется основными рефлексами с угловыми положениями $2\theta = 12.1^\circ$, 20.0° и 21.9° (рис. 5, а, б), отвечающими кристаллографическим плоскостям (110), (110), (020), и свидетельствует о структурной организации волокна целлюлозы II,

т. е. полиморфа целлюлозы, получаемого в процессе мерсеризации нативной целлюлозы или при регенерации ее производных [40].

Дифрактограмма поли-N-винилпирролидона характеризуется диффузным рефлексом отражения с угловым положением $2\theta = 12.5^\circ$, соответствующим псевдокристаллической фазе, и гало с максимумом около 20.2° , указывающим на существование ближнего порядка в упорядоченных аморфных регионах [41]. Эти структурные данные отражают мезоморфный характер взаимной упаковки цепей поли-N-винил-

пирролидона, приводящей к ориентационной упорядоченности макромолекулы в целом. Полученные композитные волокна характеризуются аморфно-кристаллической структурой. Положение рефлексов, соответствующих целлюлозе II двух образцов композитных волокон с различным содержанием поли-N-винилпирролидона, остается без изменений (рис. 5, а), что говорит об отсутствии взаимодействия кристаллической фазы целлюлозы в процессе иммобилизации поли-N-винилпирролидона и структурной неизменности непрерывной фазы при получении волокна. На это также указывает и сопоставимая ширина рефлексов.

При очевидной возможности наложения рефлексов компонентов и неизменности кристаллической фазы целлюлозы нельзя исключать структурные изменения, вызванные увеличением содержания поли-N-винилпирролидона в волокне за счет образования новых водородных связей и межфазного вклада аморфных компонент. Показано, что образование композитных пленок и волокон приводит к образованию полностью аморфной фазы поли-N-винилпирролидона [42, 43]. Но это возможно лишь в случае хорошей совместимости компонентов. Тенденция к образованию межмолекулярных водородных связей между компонентами композитного волокна также может способствовать стабилизации мезоморфной фазы в области межфазной границы.

Характер рефлексов целлюлозы II на дифрактограммах композитных волокон, содержащих иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (рис. 5, б), свидетельствует об отсутствии дополнительного

упорядочения, вызванного его иммобилизацией. Очевидно, что небольшое количество иммобилизованного поли-N-винилпирролидона (~5%) в композитном волокне не влияет на структурную организацию целлюлозных фибрилл в процессе вытяжки волокна. Увеличение молекулярной массы иммобилизованного поли-N-винилпирролидона не приводит к изменению общей дифракционной картины. Сопоставимая ширина рефлексов композитных волокон, содержащих иммобилизованный поли-N-винилпирролидон, и гидратцеллюлозного волокна, определяемая размером кристаллитов, может указывать на преимущественное участие в межмолекулярных взаимодействиях только аморфной фазы, содержащей в достаточном количестве также молекулы воды.

Полученные данные не позволяют провести оценку возможных структурных дефектов в ориентированных доменах, вызванных взаимодействием макромолекул компонентов волокна. Также отсутствуют признаки образования упорядоченных кристаллических структур в полученных композитных волокнах.

Исходные образцы содержат воду в количестве 5–8%, удаление которой в процессе нагревания отвечает изменению энтальпии системы при первом цикле нагрева. Термическое поведение композитного волокна (рис. 6, а, кривая 1), полученного из 16%-ного раствора целлюлозы в N-метилморфолин-N-оксиде, содержащего 20% поли-N-винилпирролидона К-17, характеризуется несколькими последовательными эндотермическими пиками при 144, 152 и 168°C, по-видимому обусловленными увеличением

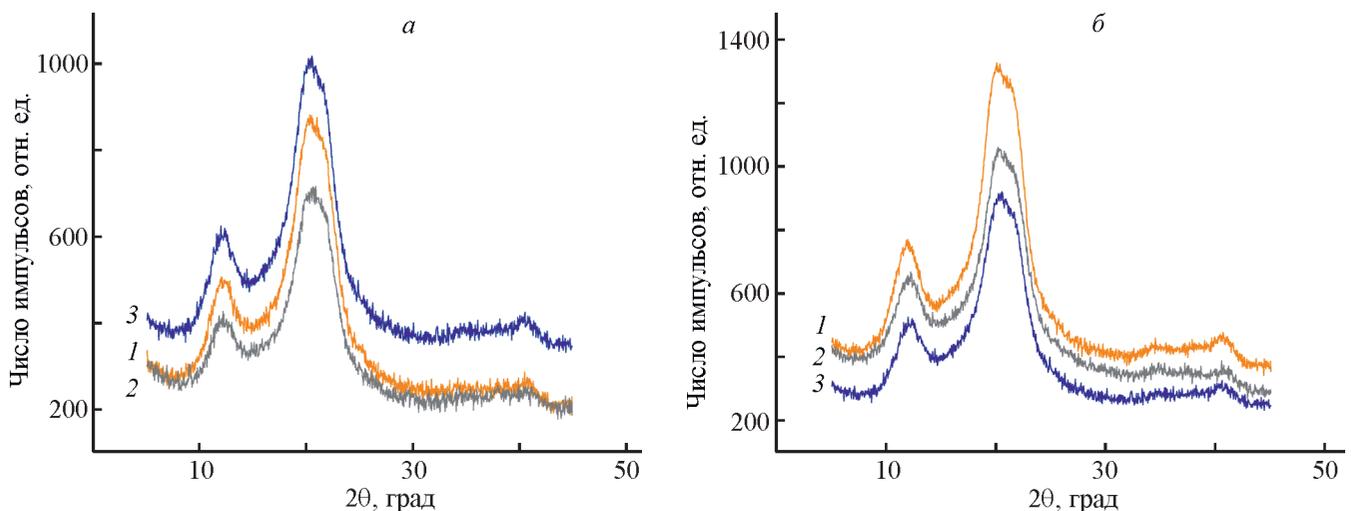


Рис. 5. Дифрактограммы (а) композитных волокон целлюлоза–поли-N-винилпирролидон, полученных из раствора целлюлозы, содержащего 10 (1), 20% (2) поли-N-винилпирролидона К-17, и гидратцеллюлозного волокна (3); (б) композитного волокна целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-17 (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон К-30 (2) и гидратцеллюлозного волокна (3).

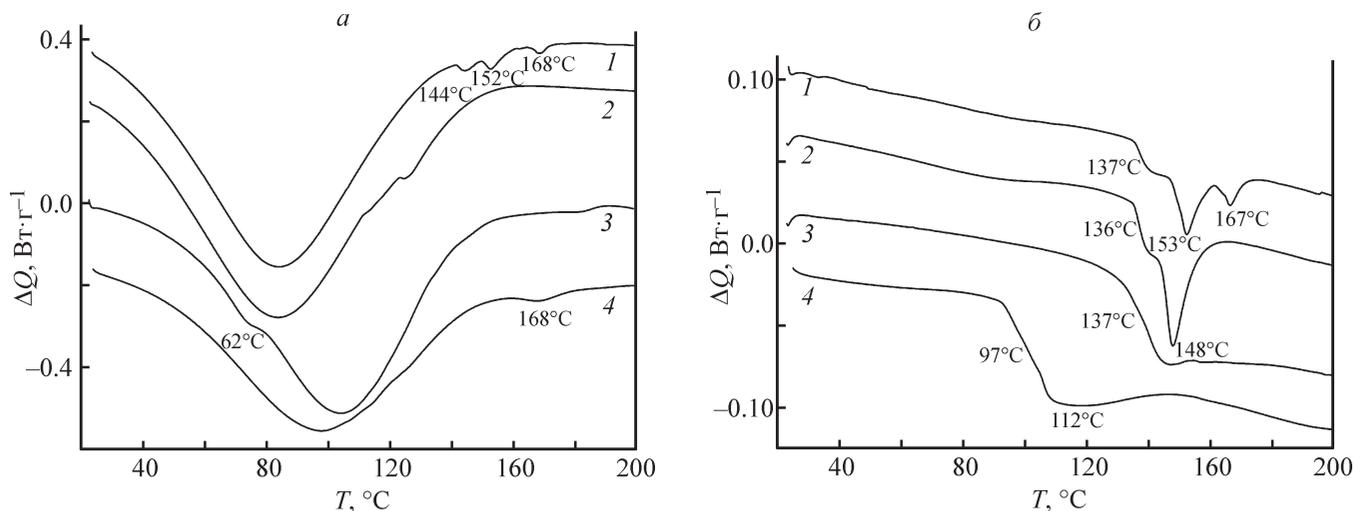


Рис. 6. Термограмма первого нагрева (*a*) композитного волокна целлюлоза–поли-N-винилпирролидон (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (2), поли-N-винилпирролидона (3) и гидратцеллюлозного волокна (4); второго нагрева (*б*) композитного волокна целлюлоза–поли-N-винилпирролидон (1), целлюлоза–иммобилизованный поли-N-винилпирролидон (2), поли-N-винилпирролидона (3) и гидратцеллюлозного волокна (4).

количества водородных связей между полимерами и разрушением мезоморфной фазы поли-N-винилпирролидона. В случае композитного волокна с иммобилизованным поли-N-винилпирролидоном (рис. 6, *a*, кривая 2) эти эффекты не наблюдаются. Излом на термограмме поли-N-винилпирролидона (рис. 6, *a*, кривая 3) свидетельствует о снижении температуры стеклования до 62°C за счет пластифицирующего действия воды. Согласно результатам второго нагрева (рис. 6, *б*, кривая 3), используемый поли-N-винилпирролидон характеризуется температурой стеклования 136–137°C.

В термограммах второго нагрева композитных волокон (рис. 6, *б*, кривые 1 и 2) проявляются пики, соответствующие температурам стеклования 137 и 136°C, и заметные эндотермические эффекты при 153, 167 и 148°C. Следует отметить, что характерное для гидратцеллюлозного волокна изменение теплоемкости при 97°C (рис. 6, *б*, кривая 4), отвечающее релаксационному переходу второго рода и связанное с подвижностью сегментов аморфных кластеров средней упаковки целлюлозы [44], практически отсутствует в композитных волокнах (рис. 6, *б*, кривые 1 и 2). Можно предположить, что присутствие поли-N-винилпирролидона и образование дополнительных водородных связей затрудняет подвижность сегментов, ответственных за этот переход. Об эффективном межмолекулярном взаимодействии сегментов целлюлозы и поли-N-винилпирролидона в композитном волокне может свидетельствовать изменение температуры стеклования [26].

Проявляющиеся в результате первого нагрева и хорошо воспроизводимые в результате второго нагрева эндотермические эффекты при 153 и 167°C (рис. 6, *a*, *б*, кривые 1) и 148°C (рис. 6, *б*, кривая 2), отмеченные ранее для композитных волокон, можно соотнести с изменением межмолекулярного взаимодействия после связывания воды поли-N-винилпирролидоном.

Образование термодинамически выгодных межфазных доменов с участием поли-N-винилпирролидона, вызываемое перераспределением в системе межслоевых водородных связей в композитном волокне, подтверждает также эндотермический эффект при температуре 112°C для гидратцеллюлозного волокна в результате второго нагрева (рис. 6, *б*, кривая 4) [45].

Таким образом, характер термического поведения композитных волокон в рассматриваемой области температур определяется межмолекулярным взаимодействием аморфных областей целлюлозы и поли-N-винилпирролидона с участием водородных связей в области межфазной границы.

Гидратцеллюлозные волокна, получаемые при формировании из растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, характеризуются высокой ориентацией кристаллических доменов, определяющей высокие значения модуля Юнга, прочности и относительно небольшие удлинения при разрыве.

Согласно полученным данным (табл. 2), композитные волокна, содержащие 5–20% поли-N-винилпирролидона в виде дисперсной фазы, характеризуются сопоставимыми значениями прочности и удлинения

Таблица 2

Механические свойства композитных волокон (содержание целлюлозы в растворе для формования 16%)

Волокно	Соотношение компонентов, %	Диаметр, мкм	Модуль Юнга E , ГПа	Прочность σ_{\max} , МПа	Относительное удлинение ε_{\max} , %
Целлюлоза	100	17 ± 2	38 ± 7	590 ± 70	10 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон	95:5	15 ± 3	31 ± 7	520 ± 80	7 ± 2
	90:10	16 ± 4	25 ± 6	550 ± 75	8 ± 2
	85:15	15 ± 4	20 ± 5	560 ± 80	8 ± 2
	80:20	16 ± 3	28 ± 5	590 ± 80	8 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон К-17 (иммобилизованный)	—	15 ± 3	28 ± 5	540 ± 80	10 ± 2
Целлюлоза–поли- <i>N</i> -винилпирролидон К-30 (иммобилизованный)	—	14 ± 3	27 ± 5	570 ± 80	6 ± 2

при разрыве и близкими к показателям для гидратцеллюлозного волокна.

Возможность предварительной иммобилизации поли-*N*-винилпирролидона на целлюлозе позволяет получить композитные волокна с механическими характеристиками, в целом сопоставимыми для волокон, содержащих неиммобилизованный поли-*N*-винилпирролидон, но отличающимися морфологией и комплексом свойств, характерных для гидрофильных волокон. Увеличение молекулярной массы иммобилизованного поли-*N*-винилпирролидона приводит к некоторому уменьшению относительного удлинения при разрыве.

Полученные результаты позволяют предположить, что присутствие поли-*N*-винилпирролидона в композитном волокне способствует образованию фибрилл дисперсной фазы, предположительно связанных с целлюлозной матрицей межфазным слоем, обеспечивающим достаточное адгезионное взаимодействие между ними.

Таким образом, механические свойства полученных композитных волокон в значительной мере определяются способностью одного из компонентов — поли-*N*-винилпирролидона в условиях формования гетерофазных растворов формировать фибриллярные структуры в целлюлозной фазе, а взаимодействие полярных групп компонентов ведет к сохранению монолитности волокон.

Выводы

Реализована возможность получения композитных волокон гидратцеллюлозы, содержащих гидрофильный поли-*N*-винилпирролидон, из растворов в

N-метилморфолин-*N*-оксиде методом сухо-мокрого формования.

Наличие дисперсной фазы поли-*N*-винилпирролидона незначительно влияет на характер зависимостей эффективной вязкости от напряжения сдвига и компонент комплексного модуля упругости от частоты. Повышение молекулярной массы поли-*N*-винилпирролидона приводит к увеличению размера капель дисперсной фазы и упрочнению межфазной границы, что влияет на последующий переход дисперсной фазы в устойчивую фибриллярную фазу в условиях сдвигового воздействия.

Использование растворов с высоким содержанием дисперсной фазы раствора поли-*N*-винилпирролидона обеспечивает стабильное формирование волокон с механическими характеристиками, не уступающими таковым для гидратцеллюлозных волокон. Предварительная иммобилизация поли-*N*-винилпирролидона на целлюлозе позволяет получить однородные растворы для последующего формования композитных волокон с малым его содержанием.

Данные структурных и термических исследований композитных волокон подтверждают предположение, что межфазное адгезионное взаимодействие дисперсной и непрерывной фаз композитного волокна, а также его микрофибрилярное строение способствуют образованию плотной монолитной структуры.

С учетом широкого использования поли-*N*-винилпирролидона и сополимеров на его основе в медицине и технике разработанный метод получения композитных гидрофильных волокон открывает дополнительные возможности для создания систем, совместимых с биологическими тканями, и таргетной доставки лекарственных средств.

Благодарности

Авторы работы выражают благодарность сотруднику аналитической лаборатории ИНХС РАН Е. Б. Крутько за выполнение элементного анализа образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 17-79-30108 и государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ю. А. Егоров — сбор литературных данных и оформление литературного обзора, планирование экспериментов, получение композитных волокон и исследование их механических свойств; Г. А. Шандрюк — термическое исследование волокон; М. И. Виноградов — выполнение реологических измерений; И. С. Левин — исследование волокон методом рентгенофазового анализа; А. Н. Тавторкин — исследование волокон методом сканирующей электронной микроскопии; В. Г. Куличихин — разработка методологии получения и исследования свойств композитных волокон.

Информация об авторах

Егоров Юрий Анатольевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2299-773X>
Шандрюк Георгий Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4349-5296>
Виноградов Маркел Игоревич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8308-8404>
Левин Иван Сергеевич, к.ф.-м.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0800-575X>
Тавторкин Александр Николаевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2161-3928>
Куличихин Валерий Григорьевич, д.х.н., чл.-корр.
РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8989-866X>

Список литературы

- [1] Woodings C. Regenerated cellulose fibers // Encyclopedia of polymer science and technology. John Wiley and Sons, Inc., 2005. V. 5. P. 532–569.
- [2] Rogovina S. Z., Vikhoreva G. A. Polysaccharide-based polymer blends: Methods of their production // Glycoconjug J. 2006. V. 23. P. 611–618. <https://doi.org/10.1007/s10719-006-8768-7>
- [3] Sionkowska A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review // Progr. Polym. Sci. 2011. V. 36. P. 1254–1276. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.05.003>
- [4] Douglass E. F., Avci H., Boy R., Rojas O. J., Kotek R. A review of cellulose and cellulose blends for preparation of bio-derived and conventional membranes, nanostructured thin films and composites // Polym. Rev. 2018. V. 158. P. 102–163. <https://doi.org/10.1080/15583724.2016.1269124>
- [5] Pat. 3,447,956 U.S. (publ. 1969).
- [6] Lenz J., Schurz J., Wrentschur E. The fibrillar structure of cellulosic man-made fibers spun from different solvent systems // J. Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 1987–2000. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070350801>
- [7] Coulseay A., Smith S. B. The formation and structure of a new cellulosic fiber // Lenzinger Ber. 1996. V. 75. P. 51–61.
- [8] Куличихин В. Г., Голова Л. К. Растворы целлюлозы в оксидах третичных аминов: межмолекулярные взаимодействия, структура и реология // Научные основы химической технологии углеводов / Отв. ред. А. Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 223–263.
- [9] Meister F., Vorbach D., Michels C., Maron R., Berghof K., Taeger E. Lyocell products with functional properties // Lenzinger Ber. 1998. V. 78. P. 59–64.
- [10] Marsano E., Corsini P., Canetti M., Freddi G. Regenerated cellulose-silk fibroin blends fibers // Int. J. Biol. Macromol. 2008. V. 43. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2008.03.009>
- [11] Куличихин В. Г., Голова Л. К., Макаров И. С., Бондаренко Г. Н., Беркович А. К., Ильин С. О. Смеси целлюлозы и со-полиакрилонитрила: свойства совместных растворов в N-метилморфолин-N-оксиде, формование и термолиз композитных волокон // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2016. Т. 58. № 1. С. 81–92. <https://doi.org/10.7868/S2308114716010064> [Kulichikhin V. G., Golova L. K., Makarov I. S., Bondarenko G. N., Berkovich A. K., Ilyin S. O. Cellulose-co(polyacrylonitrile) blends: Properties of combined solutions in N-methylmorpholine-N-oxide and the formation and thermolysis of composite fibers // Polym. Sci. Ser. C. 2016. V. 58. N 1. P. 74–84. <https://doi.org/10.1134/S1811238216010069>].
- [12] Zhang S. A., Li F. X., Yu J. Y. Novel cellulose/SPI blend bio-fibers prepared via direct dissolving approach // J. Eng. Fibers Fabr. 2011 V. 6. N 1. P. 31–37. <https://doi.org/10.1177/155892501100600105>

- [13] *Kosan B., Nechwatal A., Meister F.* Cellulose multi-component fibers from ionic liquids // *Chem. Fibers Int.* 2008. V. 58. P. 234–236.
- [14] *Ingildeev D., Hermanutz F., Bredereck K., Effenberger F.* Novel cellulose/polymer blend fibers obtained using ionic liquids // *Macromol. Mater. Eng.* 2012. V. 297. P. 585–594.
<https://doi.org/10.1002/mame.201100432>
- [15] *Wendler F., Meister F., Wawro D., Wesolowska E., Ciechanska D., Saake B., Puls J., Le Moigne N., Navard P.* Polysaccharide blend fibres formed from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *Fibres Text. East. Eur.* 2010. V. 18. P. 21–23.
- [16] *Wendler F., Persin Z., Stana-Kleinschek K., Reischl M., Ribitsch V., Bohn A., Fink H.-P., Meister F.* Morphology of polysaccharide blend fibers shaped from NaOH, N-methylmorpholine-N-oxide and 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate // *Cellulose.* 2011. V. 18. P. 1165–1178.
<https://doi.org/10.1007/s10570-011-9559-2>
- [17] *Kabanov V.* Fundamentals of polyelectrolyte complexes in solution and the bulk // *Multilayer thin films: Sequential assembly of nanocomposite materials* / Eds G. Decher, J. B. Schlenoff. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. P. 47–86.
<https://doi.org/10.1002/3527600574.ch2>
- [18] *Buehler V.* Polyvinylpyrrolidone excipients for pharmaceuticals. Springer-Verlag Berlin-Heidelberg, 2005. P. 102–124, 162–176, 217–219.
<https://doi.org/10.1007/b138598>
- [19] *Teodorescu M., Bercea M.* Poly(vinylpyrrolidone) — a versatile polymer for biomedical and beyond medical applications // *Polymer-Plastics Techn. Eng.* 2015. V. 54. P. 923–943.
<https://doi.org/10.1080/03602559.2014.979506>
- [20] *Going R. J., Sameoto D. E., Ayranci C.* Cellulose nanocrystals: Dispersion in co-solvent systems and effects on electrospun polyvinylpyrrolidone fiber mats // *J. Eng. Fibers Fabrics.* 2015. V. 10. N 3. P. 155–163.
<https://doi.org/10.1177/155892501501000310>
- [21] *Voronova M., Rubleva N., Kochkina N., Afineevskii A., Zakharov A., Surov O.* Preparation and characterization of polyvinylpyrrolidone/cellulose nanocrystals composites // *Nanomaterials.* 2018. V. 8. N 12. P. 1011–1032. <https://doi.org/10.3390/nano8121011>
- [22] *Hatch K. M., Hlavatá J., Paulett K., Liavitskaya T., Vyazovkin S., Stanishevsky A. V.* Nanocrystalline cellulose/polyvinylpyrrolidone fibrous composites prepared by electrospinning and thermal crosslinking // *Int. J. Polym. Sci.* 2019. ID 7103936.
<https://doi.org/10.1155/2019/7103936>
- [23] *Huang S., Zhou L., Li M.-C., Wu Q., Kojima Y., Zhou D.* Preparation and properties of electrospun poly (vinyl pyrrolidone)/cellulose nanocrystal/silver nanoparticle composite fibers // *Materials.* 2016. V. 9. N 7. P. 523–537. <https://doi.org/10.3390/ma9070523>
- [24] *Hasan A., Waibhaw G., Tiwari S., Dharmalingam K., Shukla I., Pandey L. M.* Fabrication and characterization of chitosan, polyvinylpyrrolidone, and cellulose nanowhiskers nanocomposite films for wound healing drug delivery application // *J. Biomed. Mat. Res. Part A.* 2017. V. 105. N 90. P. 2391–2404.
<https://doi.org/10.1002/jbm.a.36097>
- [25] *Paillet M., Cavaille J. Y., Desbrieres J., Dupeyre D., Peguy A.* Cellulose-poly(vinyl pyrrolidone) blends studied by scanning electron microscopy and dynamic mechanical measurements // *Coll. Polym. Sci.* 1993. V. 271. P. 311–321.
<https://doi.org/10.1007/BF00657413>
- [26] *Massont J.-F., Manley R. St. J.* Miscible blends of cellulose and poly(vinylpyrrolidone) // *Macromolecules.* 1991. V. 24. P. 6670–6679.
<https://doi.org/10.1021/ma00025a018>
- [27] *Olabisi O., Robeson L. M., Shaw M. T.* Polymer-polymer miscibility. Acad. Press, 1979. P. 31–47, 117–119, 206–210.
<https://doi.org/10.1021/ed058pa154.1>
- [28] *Мэнсон Дж., Сперлинг Л.* Полимерные смеси и композиты. М.: Химия, 1979. С. 60–64, 246–249 [*Manson J., Sperling L.* Polymer Blends and Composites. Plenum Press, New York-London, 1976. P. 51–75, 271–297.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1761-0>].
- [29] *Nishio Y., Roy S. K., Manley R. S. J.* Blends of cellulose with polyacrylonitrile prepared from N, N-dimethylacetamide-lithium chloride solutions // *Polymers.* 1987. V. 28. N 8. P. 1385–1390.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90456-3](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90456-3)
- [30] *Nishio Y., Manley R. S. J.* Cellulose-poly(vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride // *Macromolecules.* 1988. V. 21. N 5. P. 1270–1277.
<https://doi.org/10.1021/ma00183a016>
- [31] *Jolan A. H., Prudhomme R. E.* Studies of polymer-cellulose blends from solutions // *J. Appl. Polym. Sci.* 1978. V. 2. N 9. P. 2533–2542.
<https://doi.org/10.1002/app.1978.070220912>
- [32] *Сашина Е. С., Новоселов Н. П.* Физико-химические свойства растворов природных полимеров и их смесей // *Научные основы химической технологии углеводов* / Отв. ред. А. Г. Захаров. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. С. 111–129.
- [33] *Егоров Ю. А., Макарова В. В., Шандрюк Г. А., Куличихин В. Г.* Особенности поведения систем целлюлоза–поли-N-винилпирролидон в N-метилморфолин-N-оксиде и новые волокна на их основе // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2022. Т. 64. № 1. С. 45–60.
<https://doi.org/10.31857/S2308112022010023>

- [Egorov Yu. A., Makarova V. V., Shandryuk G. A., Kulichikhin V. G. Behavior of cellulose-poly(N-vinylpyrrolidone) systems in N-methylmorpholine-N-oxide and new fibers on their basis // *Polym. Sci. Ser. A*. 2022. <https://doi.org/10.1134/S0965545X22010023>].
- [34] Kulichikhin V., Makarov I., Mironova M., Golova L., Vinogradov M., Shandryuk G., Levin I., Arkharova N. A role of coagulant in structure formation of fibers and films spun from cellulose solutions // *Materials*. 2020. V. 13. N 16. ID 3495. <https://doi.org/10.3390/ma13163495>
- [35] Fink H.-P., Weigel P., Purz H.J., Ganster J. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions // *Progr. Polym. Sci.* 2001. V. 26. P. 1473–1524. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00025-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00025-9)
- [36] Голова Л. К. Новое целлюлозное волокно лиоцелл // *Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева)*. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 49–57.
- [37] Polymer blends processing, morphology, and properties / Eds E. Martuscelli, R. Palumbo, M. Kryszewski. Springer, Springer-Verlag NY, 1980. P. 265–280. <https://doi.org/10.1007/978-1-4613-3177-3>
- [38] Kulpinski P. Cellulose fibers modified by hydrophobic-type polymer // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 398–409. <https://doi.org/10.1002/app.25150>
- [39] Jin X., Liu X., Liu Q., Li Y. Manufacture and performance of ethylaminehydroxyethylchitosan/cellulose fiber in N-methylmorpholine-N-oxide system // *React. Funct. Polym.* 2015. V. 91–92. P. 62–70. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.04.008>
- [40] Isogai A., Usuda M., Kato T., Uryu T., Atalla R. H. Solid-state CP/MAS ¹³C NMR study of cellulose polymorphs // *Macromolecules*. 1989. V. 22. P. 3168–3172. <https://doi.org/10.1021/ma00197a045>
- [41] Nishio Y., Haratani T., Takahashi T. Miscibility and orientation behavior of poly(vinyl alcohol) / poly(vinyl pyrrolidone) blends // *J. Polym. Sci. Part B*. 1990. V. 28. P. 355–376. <https://doi.org/10.1002/polb.1990.090280308>
- [42] Кононова С. В., Губанова Г. Н., Ромашков К. А., Романов Д. П., Смирнова В. Е., Попов Е. Н., Власова Е. Н., Кручинина Е. В., Сайфутдинова И. Ф., Гофман И. В. Новые композиционные материалы на основе поливинилпирролидона и поли(дифенилоксидамидо-N-фенилфталимида) // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2016. Т. 58. № 3. С. 282–292. <https://doi.org/10.7868/S2308112016030111> [Kononova S. V., Gubanova G. N., Romashkov K. A., Smirnova V. E., Popov E. N., Vlasova E. N., Kruchinina E. V., Gofman I. F., Saifutdinova I. F., Romanov D. P. New composite materials based on polyvinylpyrrolidone and poly(diphenyloxi-amido-N-phenylphthalimide) // *Polym. Sci. Ser. A*. 2016. V. 58. N 3. P. 419–428. <https://doi.org/10.1134/S0965545X16030111>].
- [43] Jauhari J., Wiranata S., Rahma A., Nawawi Z., Sriyanti I. Polyvinylpyrrolidone/Cellulose Acetate nanofibers synthesized using electrospinning method and their characteristics // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 6. ID 064002. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab0b11>
- [44] Ioelovich M. Isophase transitions of cellulose (a short review) // *Athens J. Sci.* 2016. V. 3. N 4. P. 309–322.
- [45] Bergenstrahle M., Berglund L.A., Mazeau K. Thermal response in crystalline Iβ cellulose: A molecular dynamics study // *J. Phys. Chem. B*. 2007. V. 111. P. 9138–9145. <https://doi.org/10.1021/jp072258i>

СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИНКА ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

© К. О. Денисова, А. А. Ильин*, К. А. Верес, А. П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

* E-mail: ilyin@isuct.ru

Поступила в Редакцию 31 июля 2021 г.

После доработки 1 декабря 2021 г.

Принята к публикации 18 января 2022 г.

В работе определены условия синтеза адсорбента сероводорода на основе оксида цинка из основного карбоната цинка с целью получения прочных, пористых и непьюлящих гранул серопоглотительной массы. Предложено приготовление поглотителя методом смешения нанокристаллического и крупнодисперсного ZnO. Доказано, что введение растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы в экстразионную пасту позволяет снизить долю пластических деформаций в суспензии ZnO с 79.8 до 56.1%. В работе исследованы реологические свойства оксида цинка. Согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина, все исследуемые системы относятся к четвертому структурно-механическому типу. Испытания серопоглотителя на основе суспензий оксида цинка показали, что в интервале температур 300–400°C в реакционной газовой смеси H₂S — 10%, N₂ — 90% на выходе полностью отсутствуют соединения серы. Установлено, что формуемость пасты на основе ZnO возможна при оптимальной влажности 33.4%.

Ключевые слова: оксид цинка; сероочистка; адсорбент; реология; пластичность; активность

DOI: 10.31857/S0044461822010133, EDN: PNTQAT

Очистка природного газа от соединений серы — важный процесс химической промышленности. Соединения серы являются ядами для медьсодержащих катализаторов конверсии СО в производстве аммиака, синтеза метанола и никелевых катализаторов паровой и паровоздушной конверсии природного газа. При сжигании газов, не очищенных от серы, образуется сернистый ангидрид, который загрязняет атмосферу.

Широко используемым адсорбентом для удаления H₂S является ZnO, характеризующийся высокой статической и динамической сероёмкостью, развитой удельной поверхностью и повышенной адсорбционной ёмкостью. Степень очистки газа от серосодержащих соединений с использованием этого сорбента составляет около 100% при температурах 200–450°C

[1]. В промышленности разработаны и используются поглотители на основе оксида цинка (ПС-4, НТЗ-5, НИАП-01-01К и др.). Для тонкой очистки концентрированного газа разработан низкотемпературный поглотитель на основе оксидов цинка и меди ГИАП-10-2 [2].

Значительным недостатком цинкоксидных хемосорбентов является невысокая механическая прочность гранул [3]. Пористость и механическая прочность формованного серопоглотителя зависит от пластичности и прочности массы на стадии формования и состава твердой фазы.

Для повышения механической прочности и сорбционной ёмкости хемосорбенты на основе оксида цинка подвергают промотированию металлами и

оксидами (железом, кобальтом, марганцем, SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZrO_2) [4–6], а также поверхностно-активными веществами (ПАВ): поливиниловым спиртом, глицерином, триэтаноламином, карбоксиметилцеллюлозой. Следует отметить, что добавки с использованием в качестве связующего SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CaO значительно увеличивают механическую прочность, однако при этом снижается сероёмкость [7, 8]. Функциональное действие поверхностно-активных веществ в процессе экструзионного формования оксидных масс заключается в пластификации, модификации деформационных свойств массы и связывании экструдата. Основной количественной характеристикой ПАВ является поверхностная активность — способность вещества снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз жидкое–твёрдое тело [9].

При разработке технологии катализаторов важным является определение условий наиболее быстрого протекания на стадии смешения процесса разрушения крупных агрегатов до более мелких частиц. Качество диспергирования определяется большим числом факторов, из которых наиболее важными являются количественное соотношение между твёрдой и жидкой фазами, концентрация поверхностно-активных веществ в растворе, реологические свойства системы [9]. Учет влияния этих параметров на технологический процесс возможен только на основе изучения закономерностей процесса структурообразования в катализаторной суспензии.

Цель работы — определение химико-реологических характеристик серопоглотителя на основе оксида цинка.

Экспериментальная часть

Для проведения эксперимента использовали крупнодисперсный ZnO (х.ч., ООО «ВитаРеактив»), TiO_2 (ос.ч., ЗАО «Русхимсеть»), H_2SO_4 (х.ч., АО «Апатит»), H_2S (техн., 99.5%, ООО «БК Групп»), карбоксиметилцеллюлозу (КМЦ) (марка 75/400, CP Kelco), гидроксипропилцеллюлозу (ГПЦ) (марка НРС, Nisso Chemical Europe GmbH), дистиллированную воду (дистиллятор Cyclon008, Fistream).

Нанодисперсный ZnO получали по аммиачно-карбонатной технологии из крупнодисперсного ZnO по методике [10].

Исследования процесса развития деформаций во времени проводили на пластометре с параллельно смещающейся пластиной BN-4026 (Wuhan Bonnin Technology Ltd) согласно методике [11]. Масса навески оксида цинка составляла 20 г. Процесс развития деформаций при постоянных напряжениях

сдвига описывали уравнением Максвелла–Шведова и Кельвина:

$$\varepsilon = \frac{P}{E_1} + \frac{P}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{\tau E_2}{\mu_1}} \right) + \frac{P - P_{K1}}{\mu_1} \tau, \quad (1)$$

где ε — суммарная относительная деформация (%), E_1 — условно мгновенный модуль быстрой эластической деформации ($\text{дм} \cdot \text{см}^{-2}$), E_2 — модуль медленной эластичной деформации ($\text{дм} \cdot \text{см}^{-2}$), μ_1 — наибольшая пластическая вязкость ($\text{Па} \cdot \text{с}$), P_{K1} — условный статический предел текучести (Па), P — нагрузка (Па), τ — время процесса развития деформации (с).

Удельную поверхность и пористость поглотителей определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера по низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на приборе Sorbi®-MS (ЗАО «МЕТА»).

Показатель сероёмкости поглотителей определяли по поглощению H_2S статическим методом. Поглотитель фракции 0.5–0.25 мм помещали в реактор, находящийся в электропечи с регулируемой температурой. Осернение цинковых поглотителей проводили в течение 10–12 ч при температуре 100–400°C. После окончания осернения хемосорбент дробили, отбирали среднюю пробу, которую разлагали H_2SO_4 , а образовавшийся H_2S определяли иодометрически [12]. Сероёмкость a (%) рассчитывали по формуле

$$a = \frac{A \cdot 100}{g}, \quad (2)$$

где A — количество серы во всей осерненной массе (г), g — исходная навеска хемосорбента (г).

Активность образцов адсорбента исследовали на установке проточного типа ПКУ-2. Адсорбент фракции 0.25–0.5 мм загружали в стальной реактор. Состав исходной реакционной смеси: H_2S — 10%, N_2 — 90%; объемная скорость газа 20 000 ч^{-1} , температура в реакторе 100–550°C. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (ООО «НПФ «Мета-хром»).

Обсуждение результатов

Пространственная структура пасты ZnO , полученная по аммиачно-карбонатной технологии, отличается сильноразвитой межфазной поверхностью. Структурно-механические свойства такой системы полностью определяются числом контактов между частицами в единице объема и их прочностью. Свойствами контактов между частицами твёрдой фазы можно управлять путем введения в систему не-

значительных добавок ПАВ, снижающих прочность сцепления частиц ZnO [13, 14]. Изучение реологических свойств пасты ZnO с добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы показало, что данные системы неустойчивы и разрушаются при экструзионном формовании.

При относительной влажности 32–37% в системах на основе ZnO с добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы образуется значительное количество свободной воды, и с увеличением влагосодержания пластичная система переходит в суспензию (рис. 1). При введении в систему ZnO–H₂O поверхностно-активных добавок уменьшается количество воды, необходимой для получения однородной пасты адсорбента.

Система ZnO–H₂O имеет ярко выраженные пластические свойства, величина пластических деформаций в общей сумме составляет 75.6% (рис. 2). Преобладание пластических деформаций вызвано высокой оптимальной формовочной влажностью. Наличие высокоразвитых пластичных деформаций приводит к хрупкости гранул. Полученные гранулы поглотителя имеют большое количество дефектов в виде трещин. Для регулирования свойств такой системы необходимо снизить величину пластических деформаций и повысить долю эластических деформаций.

Улучшение структурно-механических свойств системы ZnO–H₂O осуществляется введением добавок

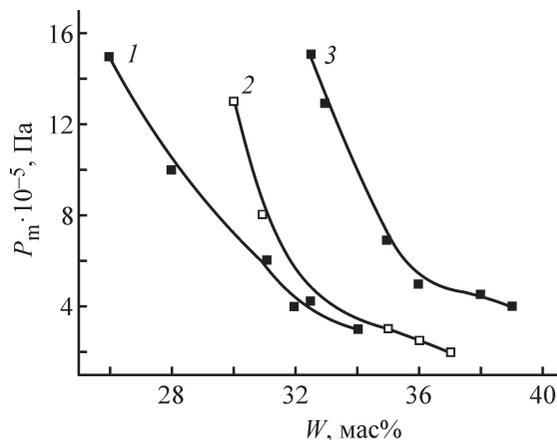


Рис. 1. Зависимость пластичности от влажности пасты. 1 — суспензия ZnO–H₂O, 2 — ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, 3 — ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы.

оксидов металлов, имеющих меньшую оптимальную формовочную влажность [1, 4]. Так, например, добавка TiO₂ в дисперсионной среде раствора карбоксиметилцеллюлозы позволяет увеличить значение медленных эластических деформаций и снизить пластические деформации [9]. Однако введение TiO₂ в серопоглотитель нецелесообразно, так как TiO₂ может уменьшить его сероемкость. В связи с этим использовалась добавка крупнодисперсного ZnO,

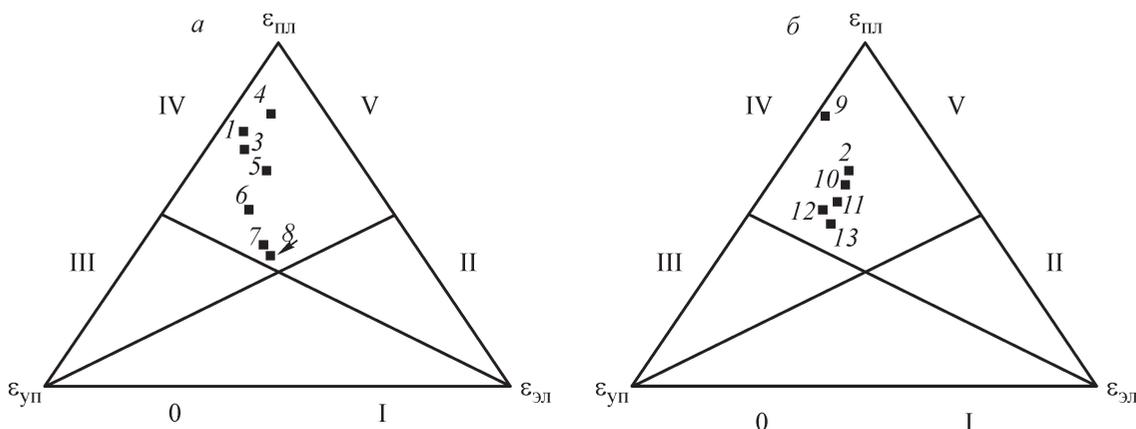


Рис. 2. Развитие деформаций в системах ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (а), ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы (б).

1–3 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка), 4 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 10% ZnO (крупнодисперсный), 5 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 20% ZnO (крупнодисперсный), 6 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 30% ZnO (крупнодисперсный), 7 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 40% ZnO (крупнодисперсный), 8 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 50% ZnO (крупнодисперсный), 9 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 10% ZnO (крупнодисперсный), 10 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 20% ZnO (крупнодисперсный), 11 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 30% ZnO (крупнодисперсный), 12 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 40% ZnO (крупнодисперсный), 13 — ZnO (полученный из основного карбоната цинка) + 50% ZnO (крупнодисперсный).

0–V — типы структурно-механической деформации согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина.

которая не оказывает отрицательного влияния на поглощательные свойства системы.

Применение в качестве связующих 1.5%-ных водных растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы позволяет получить гранулы сорбента с площадью удельной поверхности $34 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и, следовательно, большим размером частиц, а поглотитель из нанодисперсного ZnO, полученного по аммиачно-карбонатной технологии, имеет удельную поверхность $52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Введение крупнодисперсного ZnO изменяет условия структурообразования, вызывает увеличение пластической вязкости и некоторое уменьшение предела текучести (рис. 2). Согласно модели Максвелла–Шведова и Кельвина, все исследуемые в работе системы относятся к четвертому структурно-механическому типу, вследствие чего массы данных систем характеризуются достаточно хорошими экструзионными свойствами (рис. 2).

Изотермы адсорбции–десорбции азота образцов гранул ZnO в различных дисперсионных средах относятся к IV типу, такого рода изотермы свойственны материалам, имеющим преимущественно переходные поры (мезопоры) [14] по классификации Дубинина (с диаметром от десятков до сотен нанометров). Резкая десорбция при $P/P_0 = 0.6$ свидетельствует о процессе испарения адсорбата из пор цилиндрической формы. Показано, что в пористой структуре ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы преобладают мезопоры размером до 2 нм, причем их доля в ZnO–КМЦ составляет 0.5%, а в ZnO–ГПЦ — 0.2% (рис. 3). Образец ZnO–КМЦ имеет более высокую пористость (51.6%) за счет наличия большего количества макропор. Площадь

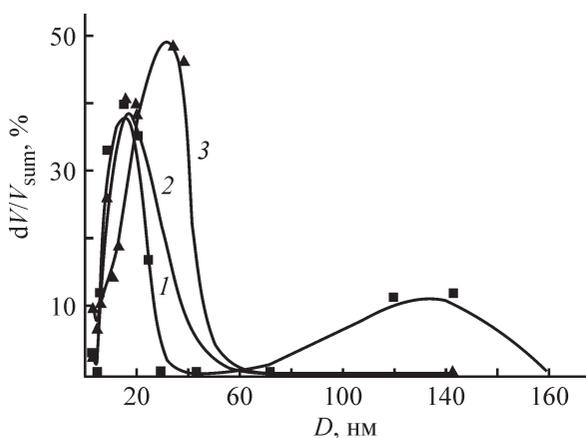


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота и распределение пор относительно их общего объема.

1 — ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы, 2 — ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы, 3 — суспензия ZnO–H₂O.

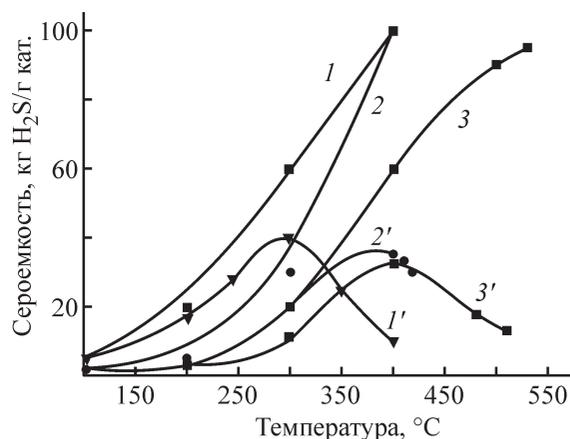


Рис. 4. Зависимость сероёмкости общей (I–3) и дифференциальной (I'–3') от температуры для образцов ZnO–1.5%-ный водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (1, I'), ZnO–1.5%-ный водный раствор гидроксипропилцеллюлозы (2, 2') и суспензии ZnO–H₂O (3, 3').

поверхности образцов составляет $31.9\text{--}44.6 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что в совокупности с развитой пористой структурой обеспечивает их высокую сероёмкость 40–35%.

Зависимость сероёмкости исследованных образцов от температуры (рис. 4) показывает, что при достаточно высоком содержании в системе суспензии ZnO–H₂O не создаются прочные структуры, препятствующие получению однородной массы адсорбента. Растворы гидроксипропилцеллюлозы и карбоксиметилцеллюлозы упрочняют структуру поглотителя на основе ZnO [14]. Содержание ZnO в образцах адсорбентов с добавкой водного раствора карбоксиметилцеллюлозы (ZnO–КМЦ) оказывает влияние на общую сероёмкость на всем интервале температур 100–350°C. Максимум сероёмкости на дифференциальной кривой зависимости сероёмкости от температуры ZnO с добавкой водного раствора карбоксиметилцеллюлозы на 100°C ниже, чем при применении водного раствора гидроксипропилцеллюлозы. Можно полагать, что смещение максимума дифференциальной кривой в область низких температур свидетельствует о большей реакционной способности, а следовательно, и адсорбционной активности образца ZnO–КМЦ.

Выводы

Для улучшения химико-реологических характеристик серопоглотителя на основе нанодисперсного ZnO в работе использовали механическую обработку системы с поверхностно-активными добавками растворов карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы, что позволило снизить долю пластических деформаций, повысить эластичность и получить

прочные гранулы адсорбента. Показана возможность получения формованного серопоглотителя из оксида цинка, полученного разложением основного карбоната цинка. Оптимальное содержание твердой фазы при диспергировании составило 40–50 мас% суспензии ZnO в растворах поверхностно-активных веществ. При добавлении к массе нанодисперсного ZnO добавки крупнодисперсного ZnO в количестве 30 мас% улучшаются структурно-механические свойства пасты. Для образцов суспензий ZnO, содержащих 1.5%-ные водные растворы карбоксиметилцеллюлозы и гидроксипропилцеллюлозы, максимум дифференцирования сероемкости приходится на температуры 300 и 400°C соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР и при стипендиальной поддержке Президента РФ. Темы № FZZW-2020-0010 и № 15493ГУ/2020. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ (при поддержке Минобрнауки России, соглашение № 075-15-2021-671).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Денисова Кристина Олеговна, к.т.н., м.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4768-963X>

Ильин Александр Александрович, д.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5233-4123>

Верес Ксения Андреевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3294-1932>

Ильин Александр Павлович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3884-6880>

Список литературы

- [1] Balsamo M., Cimino S., Flcao G., Erto A., Lisi L. ZnO–CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 304. P. 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085>
- [2] Голосман Е. З., Дульнев А. В., Ефремов В. Н., Круглова М. А. Инновационные катализаторы для химической, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности // Катализ в пром-сти. 2017. Т. 17. № 6. С. 487–493. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-6-487-509>
- [3] Прокофьев В. Ю., Ильин А. П., Басова Т. В. Исследование ранних стадий приготовления хемосорбента на основе оксида цинка // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2006. Т. 49. № 4. С. 9–95.
- [4] Chao Y., Jian W., Hui-Ling F., Ju S., Jie M., Chao H. Contributions of tailored oxygen vacancies in ZnO/Al₂O₃ composites to the enhanced ability for H₂S removal at room temperature // *Fuel.* 2018. V. 215. P. 695–703. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.11.037>
- [5] Christian F., Pekka S., Noora K., Esa K., Mary-Leena K. Desulfurization of biomass syngas using ZnO-based adsorbents: Long-term hydrogen sulfide breakthrough experiments // *Energy Fuels.* 2020. V. 34. N 3. P. 3316–3325. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04276>
- [6] Balsamo M., Cimino S., Flcao G., Erto A., Lisi L. ZnO–CuO supported on activated carbon for H₂S removal at room temperature // *Chem. Eng. J.* 2016. V. 304. P. 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.085>
- [7] Garces H. F., Galindo H. M., Garces L. J., Hunt J., Morey A., Suib S. L. Low temperature H₂S dry-desulfurization with zinc oxide // *Microp. Mesopor. Mater.* 2010. V. 127. N 3. P. 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.07.022>
- [8] Прокофьев В. Ю., Разговоров П. Б., Ильин А. П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов и сорбентов: монография / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. М.: КРАСАНД, 2013. С. 163–165.
- [9] Пат. РФ 2580731 (опубл. 2016). Способ получения ультрадисперсного оксида цинка.
- [10] Ильин А. А., Ильин А. П., Румянцев Р. Н., Смирнов Н. Н. Разработка метода получения оксида цинка с применением механохимического синтеза // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. № 1. С. 82–85.
- [11] Белкина Е. И., Орехова С. М. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: Учеб.-метод. пособие. СПб: Университет ИТМО, 2017. С. 37.
- [12] Ndue K., Devabrata M., Gaballah I., Bernard D. Thermal decomposition of zinc carbonates hydroxide // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 410. P. 93–100. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(03\)00396-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(03)00396-4)
- [13] Moezzi A., Cortie M., Dowd A., McDonagh A. On the formation of nanocrystalline active zinc oxide from zinc hydroxide carbonate // *J. Nanopart. Res.* 2014. V. 16. N 4. P. 2–7. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-014-2344-z>
- [14] Хейфец Л. И., Неймарк Д. В. Многофазные процессы в пористых средах. М.: Химия, 1982. С. 150–151.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ФТОРИРОВАННОГО ДИОКСИДА ТИТАНА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

© А. А. Садовников^{1,2}, Е. Р. Наранов², А. Л. Максимов²,
А. Е. Баранчиков¹, В. К. Иванов¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова РАН,
119991, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: trinki13@gmail.com

Поступила в Редакцию 3 марта 2021 г.
После доработки 17 декабря 2021 г.
Принята к публикации 17 декабря 2021 г.

Методом гидротермально-микроволновой обработки получен нанокристаллический (~10 нм) фторированный диоксид титана. Полученный порошок нанесен на поверхность пористого кварцевого стекла методом пропитки, загрузка TiO₂ составила 0.87 мас%. В результате in situ измерений показано, что полученный материал проявляет высокую фотокаталитическую активность в реакции разложения озона, при этом его фотокаталитическая активность превышает аналогичную характеристику коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 и Evonik Aeroxide® TiO₂ P25 более чем в 1.5 раза.

Ключевые слова: диоксид титана; гидротермально-микроволновая обработка; фотокатализ; фоторазложение озона

DOI: 10.31857/S0044461822010145, EDN: SZRFVQ

Озон является сильным окислителем и чрезвычайно реакционноспособным соединением. Вследствие высокой реакционной способности озон очень токсичен; среднесуточная предельно допустимая концентрация озона в атмосферном воздухе населенных мест составляет 0.03 мг·м⁻³.* Агентство по охране окружающей среды США установило нормы допу-

стимой концентрации приземного озона 70–75 ppb.** Негативные явления может вызвать присутствие озона в воздухе в концентрации 0.1 ppm. Особую опасность представляет сочетание в воздухе озона с твердыми частицами размером менее 2.5 мкм [1].

Озонирование является одной из технологий дезинфекции и обеззараживания, что приводит к повышению концентрации озона в атмосфере. Также озон образуется при эксплуатации оборудования, принцип действия которого основан на высоковольтном разряде или облучении ультрафиолетовым светом (напри-

* Постановление главного государственного санитарного врача Российской Федерации от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685–21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

** NAAQS, EPA, Criteria Pollutants, 2015. <https://www.epa.gov/criteria-air-pollutants/naaqs-table>

мер, копировальные аппараты, лазерные принтеры, стерилизаторы и т. д.).

Присутствующий в атмосфере озон может инициировать химические реакции с образованием формальдегида, карбоновых кислот и других токсичных продуктов окисления органических соединений [2]. Необходимо отметить, что озон является парниковым газом, его вклад составляет до 25% от вклада CO_2 [3]. В связи с этим существует значительный интерес к созданию новых технологий, применяющихся для удаления озона и разложения этого соединения до безвредных продуктов.

В. Ohtani и соавт. одними из первых для удаления озона из воздуха предложили использовать фотокаталитический метод [4]. К настоящему времени предложен ряд материалов, характеризующихся высокой фотокаталитической активностью в реакциях разложения озона на основе диоксида титана [4, 5], в том числе допированного металлами или углеродом [6–10], либо оксида железа(III) [11]. Было показано, что допирование диоксида титана ионами переходных металлов существенно увеличивает его фотокаталитическую активность в процессах фоторазложения озона. Анализ существующей литературы показывает, что к настоящему времени практически отсутствуют работы, посвященные получению фотокатализаторов на основе TiO_2 , допированного неметаллами (например, азотом или фтором), и их использованию для очистки воздуха от озона. В то же время известно, что такое допирование, а также контроль фазового состава диоксида титана позволяют получать материалы с улучшенными фотокаталитическими свойствами [12–17]. Ранее было показано, что синтез фторированного диоксида титана (в том числе в присутствии фторида аммония) позволяет получить дисперсный материал с высокой фотокаталитической активностью [18–20]. Показано, что высокая фотокаталитическая активность TiO_2/F обусловлена высокой концентрацией реакционноспособных кристаллографических граней $\{001\}$ в получаемом нанокристаллическом анатазе [21].

Цель работы — проведение *in situ* исследования фотокаталитических свойств фторированного диоксида титана в реакции фоторазложения озона. Ранее нами было продемонстрировано, что аналогичный материал [22, 23] проявляет высокую активность в процессах фотодеструкции некоторых органических соединений.

Экспериментальная часть

Для приготовления исходных растворов использовались следующие реактивы: NH_4F (ООО «ЗАО

РЕАХИМ», ос.ч.), $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, кат. номер 333980, synthesis grade), 25%-ный водный раствор NH_3 (ООО ТД «ХИММЕД», ч.д.а.), деионизованная вода (полученная с помощью системы очистки Millipore Simplicity UV system, Millipore SAS). Молярную массу $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ определяли методом гравиметрии путем медленного высушивания аликвот (3.00 мл) раствора TiOSO_4 (~0.6 М) с последующим прокаливанием сухого остатка при 1000°C. Молярная масса $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{H}_2\text{SO}_4$ составила 216 г·моль⁻¹.

Исходные растворы TiOSO_4 (0.6 М) и NH_4F (1 М) готовили растворением навесок соответствующих солей в дистиллированной воде. Для получения аморфного ксерогеля $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ к рассчитанному количеству раствора TiOSO_4 по каплям добавляли 2.75 М водный раствор NH_3 до pH 9 при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. pH суспензии контролировали с помощью pH-метра И-160МИ (ООО «Измерительная техника»). Полученный осадок отделяли центрифугированием и многократно промывали дистиллированной водой. Полноту промывки оценивали по электропроводности маточного раствора с использованием кондуктометра Hanna HI 98312. Конечное значение электропроводности маточного раствора составляло 0.03 мСм·см⁻¹.

Гидротермально-микроволновую обработку суспензии ксерогеля аморфного гидратированного $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (масса навески $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ составляла 0.5 г) в 1 М растворе NH_4F проводили с использованием микроволновой системы Berghof SPEEDWAVE four (Berghof Products + Instruments GmbH) при 200°C в течение 1 ч. Степень заполнения автоклава составляла 0.3.

Образовавшийся осадок отделяли центрифугированием, многократно промывали водой и готовили 10 мас%-ную водную суспензию. Инертный носитель из спеченного пористого кварцевого стекла (диаметр 48 мм, толщина 4 мм) пропитывали суспензией TiO_2 , высушивали при 80°C в течение 24 ч. Полученный образец обозначен TiO_2/F . Образцы нанесенных коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 (Sachtleben Chemie GmbH) и Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (Evonik Industries AG) готовили аналогичным образом.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance (CuK_α -излучение) в диапазоне 2θ 10°–80° с шагом 0.02° и выдержкой не менее 0.5 с на шаг.

Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и рентгеноспектральный микроанализ (РСМА) образцов проводили с использованием микроскопа Carl

Zeiss NVision 40 (Carl Zeiss, Inc.), оснащенного анализатором Oxford Instruments X-Max (80 мм²) (Oxford Instruments, plc). Ускоряющее напряжение при проведении анализа методом РЭМ составляло 1 кВ, методом РСМА — 20 кВ.

Измерения удельной поверхности порошков TiO₂ проводили методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием анализатора Катакон АТХ-06. В качестве газа-носителя использовали гелий марки А (АО «МГПЗ»). Перед измерениями образцы массой 50 мг дегазировали при 200°C в токе гелия в течение 30 мин. Парциальное давление азота определяли с использованием катарометра, температуру которого поддерживали равной 45.00°C. На основании полученных данных рассчитывали величину удельной поверхности образцов с использованием модели Брунауэра–Эммета–Теллера по 5 точкам.

Исследование фотокаталитической активности материалов проводили на примере реакции фотокаталитического разложения озона под действием УФ-излучения. В качестве образцов сравнения использовали коммерческие фотокатализаторы Evonik Aeroxide® TiO₂ P25 и Hombikat UV 100. Исследуемые

образцы катализатора, нанесенные на пористое кварцевое стекло, исследовали в установке, схема которой представлена на рис. 1, а, б. Принцип работы установки заключается в следующем:

— озон генерируется с использованием установки ОПТЕК ГС-024-25 (АО «ОПТЭК»), скорость потока изменяется от 1 до 5 л·мин⁻¹;

— озон поступает в реактор с нанесенным катализатором, облучаемым УФ-светом (лампа Vilber Lourmat VL-215.C (Vilber GmbH), мощность 2 × 15 Вт, длина волны 254 нм);

— концентрация озона (мкг·м⁻³), выходящего из реакционной камеры газового потока, определяется с помощью анализатора озона ОПТЕК 3.02П-Р.

Каталитическую активность (a_0) рассчитывали как отношение разности концентраций озона (мг·м⁻³) в газовом потоке на входе в фотокаталитическую ячейку ($c_{O_3\text{вх}}$) и под УФ-облучением (c_{O_3}) относительно концентрации озона в газовом потоке на входе в фотокаталитическую ячейку:

$$a_0 = \frac{c_{O_3\text{вх}} - c_{O_3}}{c_{O_3\text{вх}}} \quad (1)$$

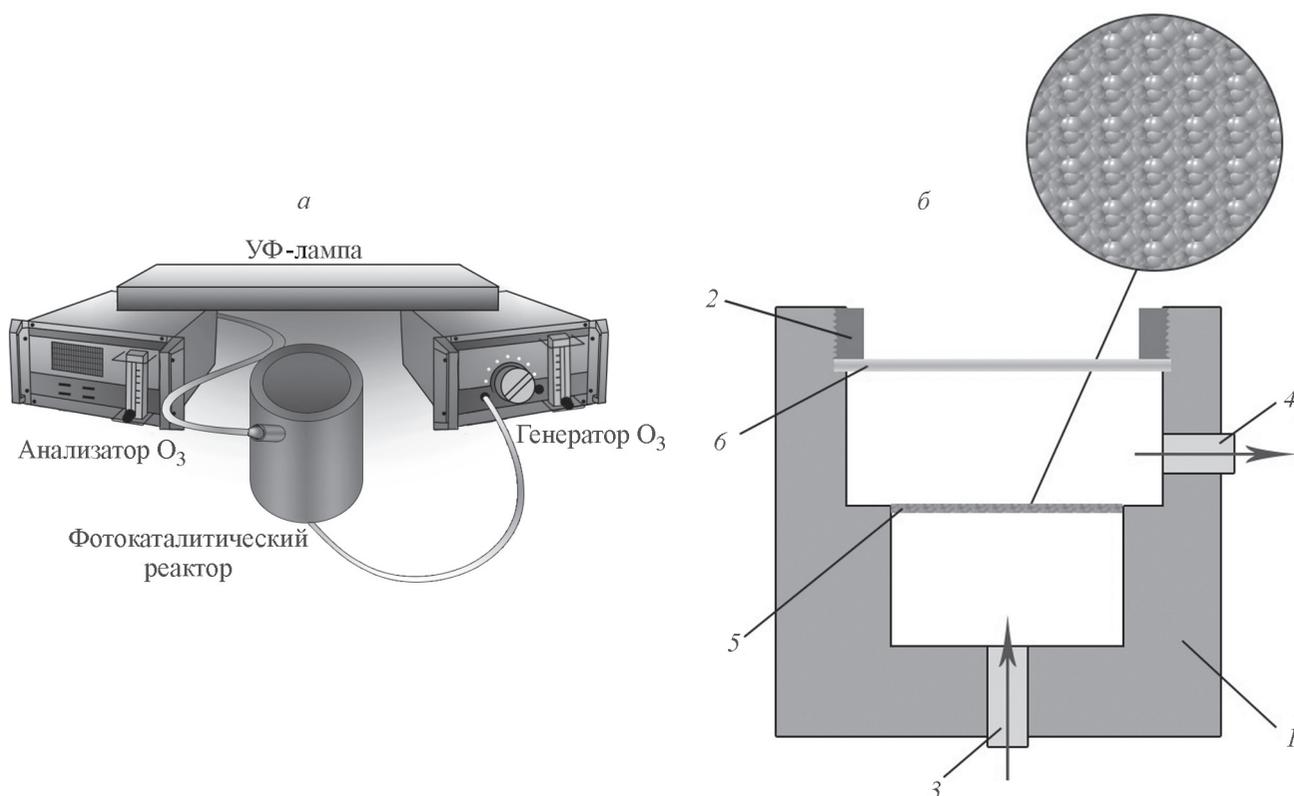


Рис. 1. Схема установки для фотокаталитического разложения озона (а) и схема фотокаталитического реактора (б).

1 — алюминиевая камера; 2 — крышка с резьбой; 3 — патрубок для ввода газа; 4 — патрубок для вывода газа; 5 — пористое кварцевое стекло с нанесенным фотокатализатором; 6 — кварцевое стекло, герметично закрывающее реакционную камеру.

Фотокаталитическую активность (a) рассчитывали как отношение разности концентраций озона ($\text{мг} \cdot \text{м}^{-3}$) в газовом потоке без УФ-излучения ($c_{\text{O}_3 0}$) и под УФ-облучением (c_{O_3}) относительно концентрации озона в газовом потоке без УФ-излучения:

$$a = \frac{c_{\text{O}_3 0} - c_{\text{O}_3}}{c_{\text{O}_3 0}} \quad (2)$$

Выбор длины волны обусловлен тем, что, согласно литературным данным, при облучении TiO_2 на длине волны 254 нм его фотокаталитическая активность, как правило, выше, чем при облучении светом с длиной волны 365 нм [24, 25]. Также мы не наблюдали увеличения концентрации озона при облучении газовой смеси светом с длиной волны 254 нм. Были проведены предварительные эксперименты при облучении фотокаталитической системы светом с длиной волны как 254, так и 365 нм (использовали лампу мощности 6 Вт), при этом фиксировали примерно одинаковое уменьшение концентрации озона, однако достоверно установить различие между результатами облучения в этих двух режимах не удалось.

Обсуждение результатов

Порошок, полученный в результате гидротермально-микроволновой обработки суспензии аморфного диоксида титана в присутствии 1 М NH_4F , представляет собой однофазный нанокристаллический TiO_2 со структурой анатаза (PDF #21-1272) (рис. 2). Размер частиц TiO_2 , определенный по формуле Шеррера, составляет 10–12 нм. Формирование метастабильного при нормальных условиях анатаза обусловлено избыточной свободной энергией за счет малого размера частиц TiO_2 [26]. Размер кристаллитов анатаза в коммерческих фотокатализаторах составляет 19–20 нм для Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 и 8–9 нм для Hombikat UV 100, что согласуется с литературными данными [27]. Удельная поверхность TiO_2 , полученного в гидротермально-микроволновых условиях, составляет $221 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 — $55 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, Hombikat UV 100 — $310 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Детальный анализ химического состава синтезированного нами нанокристаллического TiO_2 был выполнен ранее [22]. Было показано, что содержание фтора в образце TiO_2/F составляет 2.3 ат%, при этом фтор локализован преимущественно на поверхности наночастиц TiO_2 .

Выбранный способ получения нанесенных фотокатализаторов сравнительно прост и не всегда обеспечивает формирование равномерного слоя нанесенного компонента. В связи с этим поверхность пористого

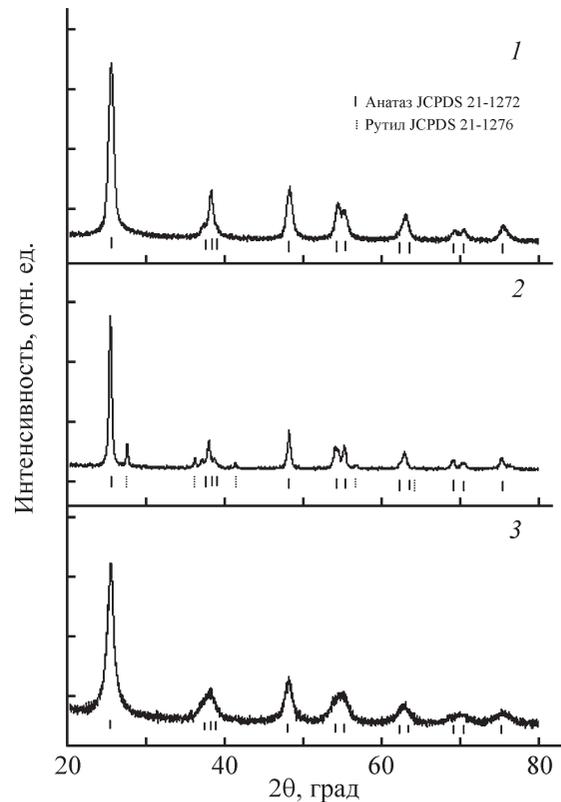


Рис. 2. Дифрактограммы образцов TiO_2/F (1), Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (2), Hombikat UV 100 (3).

кварцевого стекла после пропитки суспензией TiO_2 и сушки была исследована методом РЭМ. Установлено, что в выбранных условиях нанокристаллический TiO_2 , полученный гидротермально-микроволновым методом, и коммерческие образцы TiO_2 формируют на поверхности кварцевого стекла пористую пленку практически по всей поверхности сферических частиц носителя. Покрытие не является однородным по толщине, присутствуют трещины и неоднородности (рис. 3). Тем не менее для реализации процесса фотокаталитического разложения озона условие сплошности покрытия не является необходимым. Толщина покрытия, по данным РЭМ, составляет от 300 нм до 5 мкм.

Количество нанесенного фотокатализатора на носителе оценивали по разности масс до и после пропитки. Согласно приведенным данным, содержание различных фотокатализаторов на носителе сопоставимо и составляет от ~0.7 до ~1.1 (табл. 1).

Результаты исследования разложения озона на коммерческих фотокатализаторах Hombikat UV100, Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 и образце TiO_2/F представлены в табл. 2. В выбранных условиях реализации проточного эксперимента степень фоторазложения озона (33–42%) на образце TiO_2/F (рис. 4, б) суще-

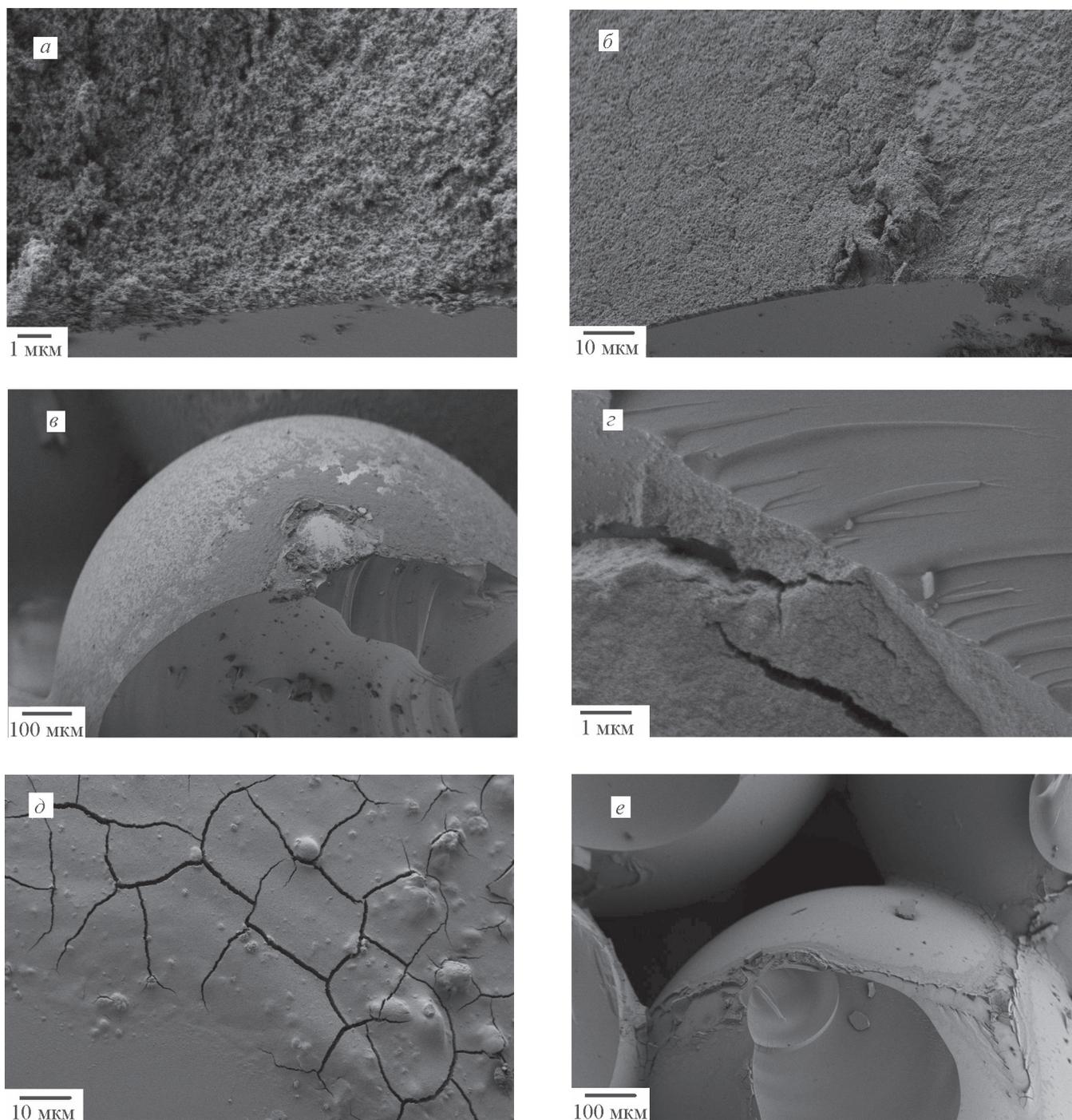


Рис. 3. Микрофотографии пористого кварцевого стекла, покрытого слоем TiO_2 Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 (а–б), TiO_2/F (г–е).

ственно выше, чем на коммерческих фотокатализаторах (для Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 данная величина составляет 20–30%, а для Hombikat UV 100 — 21–28%). Отметим, что в отсутствие TiO_2 УФ-излучение не приводит к снижению концентрации озона. В свою очередь в отсутствие УФ-излучения озон также разлагается на TiO_2 . Данный эффект может быть обу-

словлен взаимодействием озона с поверхностью TiO_2 . В данном случае максимальной степенью разложения обладает Hombikat UV 100 — 54–83%, в то время как степень разложения для TiO_2/F — 50–66% и Evonik Aeroxide® TiO_2 P25 — 48–57% (рис. 4, а).

Возможные механизмы процесса фотокаталитического разложения озона на TiO_2 были предложены

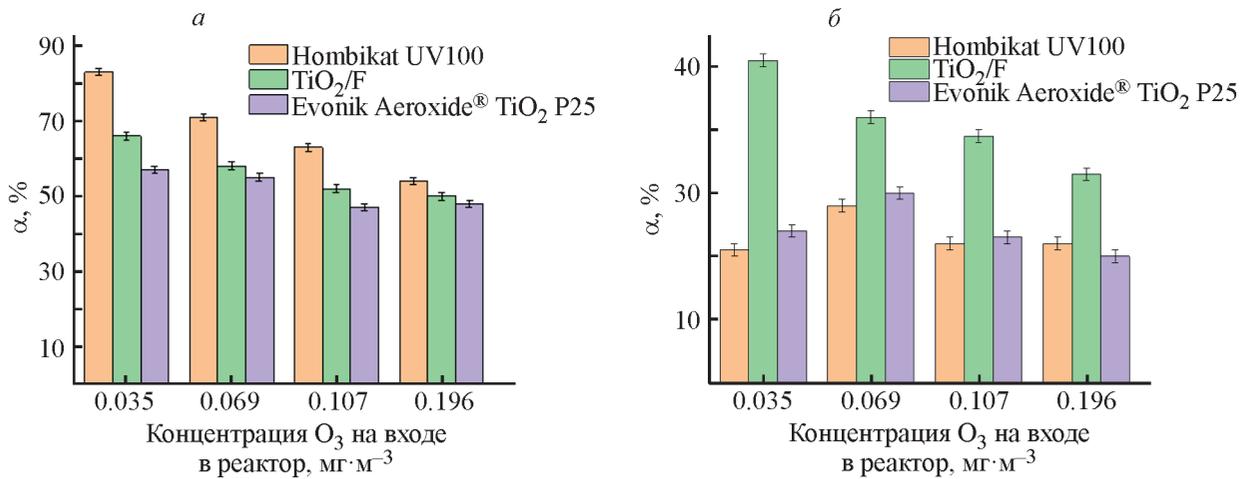


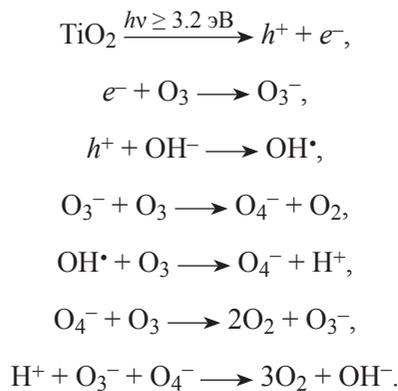
Рис. 4. Степень разложения (а), фоторазложения (б) озона на различных фотокатализаторах.

Таблица 1

Загрузка различных фотокатализаторов на носителе из пористого кварцевого стекла

Фотокатализатор	Загрузка фотокатализатора, мас%
Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	1.05 ± 0.05
TiO ₂ Hombikat UV100	0.74 ± 0.05
TiO ₂ /F	0.87 ± 0.05

в ряде работ [11, 28, 29]. Ниже представлена предполагаемая схема реакции:



Из приведенной схемы следует, что важную роль в процессе фотокаталитического разложения воды могут играть гидроксильные группы на поверхности TiO₂. Поскольку гидротермальный метод синтеза обеспечивает получение TiO₂ с гидратированной поверхностью [30, 31], его активность в подобных реакциях должна быть относительно высокой. В то же время коммерческие фотокатализаторы были получены высокотемпературной обработкой и являются практически безводными [27]. Отметим, что существуют

данные, указывающие на повышенное содержание связанной воды на поверхности TiO₂, получаемого в присутствии фторирующих агентов, по сравнению с немодифицированным фторид-ионами TiO₂ [32–34].

Высокую фотокаталитическую активность образца, полученного в присутствии фторид-ионов, можно также связать с наличием большего количества фотокаталитически активных граней {001}, формирующихся в результате гидротермального синтеза TiO₂ в присутствии фторид-анионов [18, 35–39]. В частности, авторами работы [39] было показано, что в про-

Таблица 2

Концентрация озона в фотокаталитических и контрольных экспериментах

Образец	CO ₃ , мкг·м ⁻³	
	без УФ	с УФ
Пористое кварцевое стекло	0.035	0.034
	0.069	0.070
	0.107	0.108
	0.169	0.170
Коммерческий TiO ₂ Hombikat UV100	0.007	0.006
	0.028	0.020
	0.051	0.040
	0.099	0.077
Коммерческий Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	0.019	0.015
	0.044	0.031
	0.074	0.057
	0.110	0.088
TiO ₂ /F	0.025	0.012
	0.049	0.029
	0.083	0.051
	0.128	0.085

Таблица 3

Рассчитанная каталитическая активность каскадных установок для очистки воздуха от озона с нанесенными фотокатализаторами

Образец	Каталитическая активность α_0 с количеством фильтров $n = 3$	Каталитическая активность α_0 с количеством фильтров $n = 5$
Кварцевая подложка + Evonik Aeroxide® TiO ₂ P25	0.86	0.96
Кварцевая подложка + TiO ₂ Hombikat UV100	0.91	0.98
Кварцевая подложка + TiO ₂ /F	0.87	0.97

цессе кристаллизации TiO₂ в присутствии фторид-ионов последние сорбируются преимущественно на гранях {001}, вследствие чего нанокристаллы растут вдоль направлений (010) и (100) [39], обеспечивая образование частиц TiO₂ с высокой фотокаталитической активностью.

Таким образом, для очистки воздуха в помещениях оптимальной может являться каскадная установка, принцип которой состоит в последовательном прохождении очищаемого воздуха через n фильтров с нанесенными фотокатализаторами (табл. 3).

Выводы

Нанокристаллический фторированный TiO₂, полученный гидротермально-микроволновой обработкой, в реакции разложения озона обладает фотокаталитической активностью, в 1.5 раза превышающей аналогичную характеристику для коммерческих фотокатализаторов Hombikat UV100 и Evonik Aeroxide® TiO₂ P25. Такие материалы могут быть использованы в каскадных установках для очистки воздуха от озона.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института общей и неорганической химии РАН в области фундаментальных научных исследований.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. А. Садовников провел синтез соединения для исследования, выполнил исследования каталитической активности исследованных объектов;

Е. Р. Наранов выполнил большую часть физико-химического анализа образцов, участвовал в подготовке иллюстрационного материала; А. Л. Максимов участвовал в постановке задач исследования, проводил анализ каталитических данных; А. Е. Баранчиков выполнил большую часть литературного поиска, выполнил исследование образцов методом растровой электронной микроскопии; В. К. Иванов участвовал в постановке задач исследования, проводил оценку эффективности ряда изучаемых фотокатализаторов.

Информация об авторах

Садовников Алексей Александрович,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3574-0039>
Наранов Евгений Русланович, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3815-9565>
Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9297-4950>
Баранчиков Александр Евгеньевич, к.х.н.,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2378-7446>
Иванов Владимир Константинович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2343-2140>

Список литературы

- [1] Fann N., Lamson A. D., Anenberg S. C., Wesson K., Risley D., Hubbell B. J. Estimating the national public health burden associated with exposure to ambient PM_{2.5} and ozone // *Risk Anal.* 2012. V. 32. N 1. P. 81–95.
<https://doi.org/10.1111/j.1539-6924.2011.01630.x>
- [2] Apte M. G., Buchanan I. S. H., Mendell M. J. Outdoor ozone and building-related symptoms in the BASE study // *Indoor Air.* 2008. V. 18. N 2. P. 156–170.
<https://doi.org/10.1111/j.1600-0668.2008.00521.x>
- [3] Cooper O. R., Parrish D. D., Stohl A., Trainer M., Nédélec P., Thouret V., Cammas J. P., Oltmans S. J., Johnson B. J., Tarasick D., Leblanc T., McDermid I. S., Jaffe D., Gao R., Stith J., Ryerson T., Aikin K., Campos T., Weinheimer A., Avery M.A. Increasing

- springtime ozone mixing ratios in the free troposphere over western North America // *Nature*. 2010. V. 463. N 7279. P. 344–348.
<https://doi.org/10.1038/nature08708>
- [4] Ohtani B., Zhang S.-W., Nishimoto S., Kagiya T. Catalytic and photocatalytic decomposition of ozone at room temperature over titanium(IV) oxide // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. N 7. P. 1049–1053.
<https://doi.org/10.1039/ft9928801049>
- [5] Kovalev I. A., Petrov A. A., Ibragimova O. A., Shokod'ko A. V., Chernyavskii A. S., Goodilin E. A., Solntseva K. A., Tarasov A. B. New hierarchical titania-based structures for photocatalysis // *Mendeleev Commun.* 2018. V. 28. N 5. P. 541–542.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.09.031>
- [6] Ye S. Y., Li M. B., Song X. L., Luo S. C., Fang Y. C. Enhanced photocatalytic decomposition of gaseous ozone in cold storage environments using a TiO₂/ACF film // *Chem. Eng. J.* 2011. V. 167. N 1. P. 28–34.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.11.102>
- [7] Patzsch J., Bloh J. Z. Improved photocatalytic ozone abatement over transition metal-grafted titanium dioxide // *Catal. Today*. 2018. V. 300. P. 2–11.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.07.010>
- [8] Ohtani B., Zhang S. W., Ogita T., Nishimoto S., Kagiya T. Photoactivation of silver loaded on titanium(IV) oxide for room-temperature decomposition of ozone // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1993. V. 71. N 2. P. 195–198.
[https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)85073-H](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)85073-H)
- [9] Lin Y., Lin C. Catalytic and photocatalytic degradation of ozone via utilization of controllable nano-Ag modified on TiO₂ // *Environ. Prog.* 2008. V. 27. N 4. P. 496–502. <https://doi.org/10.1002/ep.10305>.
- [10] Cho K.-C., Hwang K.-C., Sano T., Takeuchi K., Matsuzawa S. Photocatalytic performance of Pt-loaded TiO₂ in the decomposition of gaseous ozone // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2004. V. 161. N 2–3. P. 155–161.
[https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00287-9](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00287-9).
- [11] Chen H., Stanier C. O., Young M. A., Grassian V. H. A kinetic study of ozone decomposition on illuminated oxide surfaces // *J. Phys. Chem. A*. 2011. V. 115. N 43. P. 11979–11987.
<https://doi.org/10.1021/jp208164v>
- [12] Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G. Photocatalytic degradation of Orange G on nitrogen-doped TiO₂ catalysts under visible light and sunlight irradiation // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 155. N 1–2. P. 312–319.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.11.062>
- [13] Tarasov A., Minnekhanov A., Trusov G., Konstantinova E., Zyubin A., Zyubina T., Sadovnikov A., Dobrovolsky Y., Goodilin E. Shedding light on aging of N-doped titania photocatalysts // *J. Phys. Chem. C*. 2015. V. 119. N 32. P. 18663–18670.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02760>
- [14] Yu J., Xiang Q., Ran J., Mann S. One-step hydrothermal fabrication and photocatalytic activity of surface-fluorinated TiO₂ hollow microspheres and tabular anatase single micro-crystals with high-energy facets // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. N 3. P. 872–879. <https://doi.org/10.1039/B914385H>
- [15] Yu J., Liu S., Yu H. Microstructures and photoactivity of mesoporous anatase hollow microspheres fabricated by fluoride-mediated self-transformation // *J. Catal.* 2007. V. 249. N 1. P. 59–66.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.03.032>.
- [16] Zhukov V. P., Kostenko M. G., Rempel A. A., Shein I. R. Influence of carbon or nitrogen dopants on the electronic structure, optical properties and photocatalytic activity of partially reduced titanium dioxide // *Nanosyst.: Phys. Chem., Math.* 2019. V. 10. N 3. P. 374–382. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-3-374-382>
- [17] Zlobin V. V., Krasilin A. A., Almjashaeva O. V. Effect of heterogeneous inclusions on the formation of TiO₂ nanocrystals in hydrothermal conditions // *Nanosyst.: Phys., Chem., Math.* 2019. V. 10. N 6. P. 733–739. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2019-10-6-733-739>
- [18] Yang H. G., Sun C. H., Qiao S. Z., Zou J., Liu G., Smith S. C., Cheng H. M., Lu G. Q. Anatase TiO₂ single crystals with a large percentage of reactive facets // *Nature*. 2008. V. 453. N 7195. P. 638–641.
<https://doi.org/10.1038/nature06964>
- [19] Liu S., Yu J., Cheng B., Jaroniec M. Fluorinated semiconductor photocatalysts: Tunable synthesis and unique properties // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 173. P. 35–53.
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2012.02.004>
- [20] Lei B. X., Zhang P., Xie M. L., Li Y., Wang S. N., Yu Y. Y., Sun W., Sun Z. F. Constructing hierarchical porous titania microspheres from titania nanosheets with exposed (001) facets for dye-sensitized solar cells // *Electrochim. Acta*. 2015. V. 173. P. 497–505.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.05.089>
- [21] Dozzi M. V., Selli E. Specific facets-dominated anatase TiO₂: Fluorine-mediated synthesis and photoactivity // *Catal.* 2013. V. 3. N 2. P. 455–485.
<https://doi.org/10.3390/CATAL3020455>
- [22] Sadovnikov A. A., Baranchikov A. E., Zubavichus Y. V., Ivanova O. S., Murzin V. Y., Kozik V. V., Ivanov V. K. Photocatalytically active fluorinated nano-titania synthesized by microwave-assisted hydrothermal treatment // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2015. V. 303–304. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.01.010>
- [23] Sadovnikov A. A., Baranchikov A. E., Kozik V. V., Borilo L. P., Kozyukhin S. A., Ivanov V. K. One step microwave-assisted synthesis of fluorinated titania photocatalyst // *Key Eng. Mater.* 2015. V. 670. P. 177–182. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.670.177>

- [24] *Matthews R. W., McEvoy S. R.* A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 1992. V. 66. N 3. P. 355–366. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)80008-J](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)80008-J)
- [25] *Jeong J., Sekiguchi K., Sakamoto K.* Photochemical and photocatalytic degradation of gaseous toluene using short-wavelength UV irradiation with TiO₂ catalyst: Comparison of three UV sources // *Chemosphere*. 2004. V. 57. N 7. P. 663–671. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.037>
- [26] *Zhang H., Banfield J. F.* Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania // *J. Mater. Chem.* 1998. V. 8. N 9. P. 2073–2076. <https://doi.org/10.1039/a802619j>
- [27] *Alonso-Tellez A., Masson R., Robert D., Keller N., Keller V.* Comparison of Hombikat UV100 and P25 TiO₂ performance in gas-phase photocatalytic oxidation reactions // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2012. V. 250. P. 58–65. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2012.10.008>
- [28] *Mills A., Lee S. K., Lepre A.* Photodecomposition of ozone sensitized by a film of titanium dioxide on glass // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2003. V. 155. N 1–3. P. 199–205. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00388-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00388-X)
- [29] *González-Elipé A. R., Soria J., Munuera G.* Photodecomposition of ozone on TiO₂ // *Zeitschrift für Phys. Chemie*. 1981. V. 126. N 2. P. 251–257. <https://doi.org/10.1524/zpch.1981.126.2.251>
- [30] *Li G., Li L., Boerio-Goates J., Woodfield B. F.* High Purity Anatase TiO₂ Nanocrystals: Near room-temperature synthesis, grain growth kinetics, and surface hydration chemistry // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 24. P. 8659–8666. <https://doi.org/10.1021/ja050517g>
- [31] *Wu C.-Y., Tu K.-J., Deng J.-P., Lo Y.-S., Wu C.-H.* Markedly enhanced surface hydroxyl groups of TiO₂ nanoparticles with superior water-dispersibility for photocatalysis // *Materials*. 2017. V. 10. N 5. P. 566. <https://doi.org/10.3390/ma10050566>
- [32] *Vohra M. S., Kim S., Choi W.* Effects of surface fluorination of TiO₂ on the photocatalytic degradation of tetramethylammonium // *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*. 2003. V. 160. N 1–2. P. 55–60. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00221-1](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00221-1)
- [33] *Minella M., Faga M. G., Maurino V., Minero C., Pelizzetti E., Coluccia S., Martra G.* Effect of fluorination on the surface properties of titania P25 powder: An FTIR study // *Langmuir*. 2010. V. 26. N 4. P. 2521–2527. <https://doi.org/10.1021/la902807g>
- [34] *Dozzi M. V., Selli E.* Doping TiO₂ with p-block elements: Effects on photocatalytic activity // *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2013. V. 14. N 1. P. 13–28. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.09.002>
- [35] *Gong X.-Q., Selloni A.* Reactivity of anatase TiO₂ nanoparticles: The role of the minority (001) surface // *J. Phys. Chem. B*. 2005. V. 109. N 42. P. 19560–19562. <https://doi.org/10.1021/jp055311g>
- [36] *Selloni A.* Anatase shows its reactive side // *Nat. Mater.* 2008. V. 7. N 8. P. 613–615. <https://doi.org/10.1038/nmat2241>
- [37] *Feng J., Yin M., Wang Z., Yan S., Wan L., Li Z., Zou Z.* Facile synthesis of anatase TiO₂ mesocrystal sheets with dominant {001} facets based on topochemical conversion // *CrystEngComm*. 2010. V. 12. N 11. P. 3425–3429. <https://doi.org/10.1039/c0ce00070a>
- [38] *Chu L., Qin Z., Yang J., Li X.* Anatase TiO₂ nanoparticles with exposed {001} facets for efficient dye-sensitized solar cells // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. ID 12143. <https://doi.org/10.1038/srep12143>
- [39] *Han X., Kuang Q., Jin M., Xie Z., Zheng L.* Synthesis of titania nanosheets with a high percentage of exposed (001) facets and related photocatalytic properties // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. N 9. P. 3152–3153. <https://doi.org/10.1021/ja8092373>

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ БИФЕНИЛА И ДИФЕНИЛМЕТАНА

© В. Ю. Кондратьева¹, Е. А. Мартыненко¹, А. А. Пимерзин^{1,2}, С. П. Веревкин¹

¹ Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

² ООО «Газпромнефть - Промышленные Инновации»,
197350, г. Санкт-Петербург, дорога в Каменку, д. 74, литера А
E-mail: kondratieva97@yandex.ru

Поступила в Редакцию 23 ноября 2021 г.

После доработки 19 января 2022 г.

Принята к публикации 24 февраля 2022 г.

Приготовлены Pt/Sup катализаторы, где в качестве носителя (Sup) применяли SiO₂, MCM-48, Al₂O₃. Синтезированные катализаторы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, термoprogramмированного восстановления, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Исследование кинетических характеристик реакций гидрирования отдельных компонентов и эвтектической смеси бифенила и дифенилметана проводили на проточной каталитической установке при температурах 150–170°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 5–15 ч⁻¹ и кратности водород/сырье 500 нм³/м³. В качестве модельной смеси использовали эвтектическую смесь бифенила и дифенилметана с массовым соотношением 35:65. Согласно полученным данным, активность катализаторов снижается в ряду Pt/MCM-48 > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂. Использование в качестве носителя мезоструктурированного силиката MCM-48 позволяет увеличить дисперсность активной фазы по сравнению с традиционными SiO₂ и Al₂O₃, что повышает активность катализаторов в реакции гидрирования бифенила и дифенилметана.

Ключевые слова: гидрирование; бифенил; дифенилметан; эвтектическая смесь; Pt-содержащие катализаторы; MCM-48, Al₂O₃, SiO₂

DOI: 10.31857/S0044461822010157, EDN: ZONCOK

Практическая реализация приемов хранения водорода и его высвобождения до сих пор остается серьезной проблемой, так как для этого необходимо высокое давление и низкие температуры, что несет серьезные риски. Химически связанный водород представляет собой безопасную альтернативу сжиженному водороду. Среди возможных вариантов химического связывания водорода использование жидких органических носителей водорода в настоящее время является одним из перспективных методов, так как позволяет использовать существующую топливную инфраструктуру.

Согласно такой концепции, молекула органического носителя, ненасыщенная водородом, поглощает водород во время реакции гидрирования и превраща-

ется в водородонасыщенную молекулу. В таком виде носитель может храниться в течение длительного времени или транспортироваться с использованием существующей топливной инфраструктуры. Далее этот «насыщенный» водородом носитель дегидрируется в местах потребления энергии с высвобождением H₂ и образованием исходного органического соединения. Таким образом, цикл аккумуляции– высвобождения водорода, реализуемый с помощью концепции жидких органических носителей водорода, может повторяться многократно [1].

Одним из перспективных жидких органических носителей водорода является бифенил (БФ), обладающий высокой емкостью накопления водорода (7.3 мас%), низкой летучестью и высокой стабиль-

ностью. Гидрирование бифенила хорошо изучено в присутствии нанесенных катализаторов на основе Pt [2], Pd [3, 4], Ru, Rh [5], Pt–Pd [6]. В некоторых работах рассматриваются катализаторы на основе неблагородных металлов, например Ni [7, 8] или Co [9].

Недостатком бифенила является его кристаллическое состояние в нормальных условиях (температура плавления составляет 69.2°C), что сильно ограничивает его применение для хранения водорода. Одной из потенциальных стратегий снижения температуры плавления является использование эвтектической смеси, которая будет сохранять жидкое состояние при температуре 25°C и давлении 1 атм. В работе [10] рассмотрена эвтектическая смесь на основе бифенила и дифенилового эфира (26.5 и 73.5 мас% соответственно). Процесс гидрирования изучался на металлических катализаторах (Pt, Pd, Ru), нанесенных на Al₂O₃. Недостатком дифенилового эфира является низкая прочность связи C—O, что затрудняет процесс дегидрирования.

В работе [11] в качестве потенциального жидкого органического носителя была изучена эвтектическая смесь бифенила и дифенилметана (ДФМ) (35 и 65 мас% соответственно) при температуре 120°C и давлении 50 бар в присутствии катализатора Ru (5 мас%)/Al₂O₃. Показано, что эвтектическая смесь является жидкой при комнатной температуре 21°C и обладает высокой емкостью накопления водорода — 6.9 мас%.

В работе [12] проведено исследование гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана на катализаторе Pt (0.5 мас%)/Al₂O₃ и показано влияние свойств коммерческого носителя на условия реакции дегидрирования смеси. Однако недостатком катализаторов на традиционных носителях является более низкая активность по сравнению с катализаторами на носителях с высокоразвитой поверхностью.

Выбор носителя критически важен при разработке катализаторов, способных выдерживать множество циклов гидрирования–дегидрирования. Известно, что площадь поверхности и природа носителя оказывают существенное влияние на каталитическую активность наряду с содержанием активного компонента катализатора и размером его частиц, а также влияют на дисперсность применяемого металла, взаимодействие металл–подложка и адсорбцию субстрата [13].

В данной работе в качестве носителей для синтеза катализаторов были рассмотрены традиционные SiO₂ и Al₂O₃, которые являются крупнотоннажными и доступными, и мезопористый упорядоченный силикат MCM-48, который хорошо себя зарекомендовал

в качестве носителя для катализаторов гидрирования–дегидрирования в наших предыдущих работах [14, 15]. Данное семейство материалов обладает рядом свойств, обуславливающих к себе интерес как к эффективным носителям. Прежде всего, это высокая удельная поверхность (до 1600 м²·г⁻¹), упорядоченная система пор строго одинакового размера в интервале 2–10 нм, а также термическая стабильность вплоть до 800°C, позволяющая использовать их для проведения реакций при высоких температурах.

Цель работы — синтез и экспериментальное исследование каталитической активности платиновых катализаторов, нанесенных на SiO₂, Al₂O₃ и мезопористый силикат MCM-48, в гидрировании эвтектической смеси бифенила и дифенилметана.

Экспериментальная часть

В качестве носителей использовали коммерческий образец SiO₂ (99.8%, Sigma-Aldrich, кат. номер 381276) и синтезированные нами Al₂O₃ и мезопористый силикат MCM-48.

Носитель на основе оксида алюминия синтезировали в следующей последовательности: пептизация порошка псевдобемита TH-60 (SASOL) азотной кислотой (65%, х.ч., ООО «Реактив»), формование в экструдере с последующей сушкой при 60, 80, 120°C (по 2 ч) и прокаливанием при 550°C в течение 2 ч.

MCM-48 готовили по методике, описанной в [16, 17]. Цетилтриметиламмония бромид (99%, Carl Roth) смешивали с дистиллированной водой, приготовленной методом дистилляции (дистиллятор Simax IDPE, кат. номер 9500000678), и этанолом (ч.д.а., ООО «Экросхим»). После того как раствор стал прозрачным, в систему добавляли водный раствор аммиака (25%, ч.д.а., АО «Вектон»). Далее, при интенсивном перемешивании, добавляли тетраэтоксисилан (99%, ABCR AB111385) и перемешивали в течение 15 ч при комнатной температуре. Полученный осадок отфильтровывали, сушили при комнатной температуре (12 ч) и прокаливали при 560°C в течение 6 ч. Прокаленный осадок таблетировали под прессом 5 т.

Для приготовления катализаторов отформованные носители измельчали и отсеивали до фракции 0.25–0.50 мм. Эту фракцию в дальнейшем использовали для приготовления катализаторов.

Катализаторы готовили методом однократной пропитки по влагоемкости водным раствором хлороплатиновой кислоты H₂PtCl₆ (199.9 мг·мл⁻¹, Sigma-Aldrich, кат. номер 206083) с получением суммарной номинальной загрузки по металлу 2 мас%.

Содержание платины во всех образцах катализаторов считалось близким к расчетному. После выдержки катализаторов в течение 1 сут при комнатной температуре их сушили (при 60°C 2 ч, при 120°C 6 ч) и прокаливали при 450°C в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Восстановление образцов проводили в реакторе, в избытке водорода (марка А, 99.99%, АО «ЛГР»), непосредственно перед началом исследования при 400°C в течение 2 ч. Для обозначения синтезированных катализаторов использовали номенклатуру Pt/Sup (Sup — тип носителя).

Текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов были определены на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 методом низкотемпературной адсорбции азота. Термопрограммированное восстановление (ТПВ) проводили в токе водорода (5 об%) с аргоном при постоянном расходе газа 30 мл·мин⁻¹ при следующих параметрах: объемная скорость потока 50 мл·мин⁻¹, диапазон температур от комнатной до 1000°C, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹. Восстановление проводили в течение 1 ч. Размер частиц активной фазы определяли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на приборе Tecnai G2 20 с LaB₆ катодом при ускоряющем напряжении 200 кВ. Предварительно образцы были восстановлены в токе водорода при температуре 400°C и давлении 40 атм. Для расчета средних линейных размеров частиц было охарактеризовано более 500 частиц, произвольно выбранных на 8–10 участках поверхности катализатора.

Исследование кинетических характеристик реакций гидрирования отдельных компонентов и эвтектической смеси бифенила (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 102152278) и дифенилметана (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 101997504) проводили на проточной каталитической установке со стационарным слоем катализатора (объем загружаемого катализатора составлял 1.0 см³), при температуре 150–170°C, давлении 4 МПа, объемной скорости подачи сырья 5–15 ч⁻¹ и кратности водород/сырье 500 нм³/м³. В качестве сырья использовали чистые компоненты и эвтектическую смесь бифенила и дифенилметана с массовым соотношением 35:65.

Пробы отбирали не реже 1 раза в час и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии на приборе, снабженном пламенно-ионизационным детектором, Кристалл-2000М (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Идентификацию компонентов реакционной смеси проводили методом газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ/МС) с использованием прибора GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu).

Активность синтезированных катализаторов оценивали по значениям конверсии бифенила и дифенилметана:

$$X_{\text{БФ}} = \frac{c_{0,\text{БФ}} - c_{\text{БФ}}}{c_{0,\text{БФ}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$X_{\text{ДФМ}} = \frac{c_{0,\text{ДФМ}} - c_{\text{ДФМ}}}{c_{0,\text{ДФМ}}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $c_{0,\text{БФ}}$ и $c_{\text{БФ}}$ — начальная и текущая концентрация бифенила в реакционной массе соответственно (моль·л⁻¹), $c_{0,\text{ДФМ}}$ и $c_{\text{ДФМ}}$ — начальная и текущая концентрации дифенилметана в реакционной массе соответственно (моль·л⁻¹).

Гидрирование ароматических соединений хорошо описывается кинетической моделью псевдопервого порядка, наблюдаемая константа скорости ($k_{\text{Гид}}$) независимо от преобладающей стадии гидрирования рассчитывается по формуле

$$k_{\text{Гид}} = -\frac{F_{\text{БФ}}}{m} \ln\left(1 - \frac{X}{100}\right), \quad (3)$$

где $k_{\text{Гид}}$ — наблюдаемая константа скорости реакции гидрирования бифенила (дифенилметана) (ч⁻¹), $F_{\text{БФ}}$ — расход бифенила (дифенилметана) (г·ч⁻¹), m — масса катализатора (г), X — конверсия бифенила (дифенилметана).

Обсуждение результатов

Удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Общий объем пор ($V_{\text{пор}}$) и распределение пор по размерам ($D_{\text{пор}}$) рассчитывали по десорбционной кривой с использованием модели Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) (табл. 1).

Все изотермы адсорбции–десорбции относятся к IV типу по классификации IUPAC. Изотерма образца МСМ-48 характеризовалась узкой петлей гистерезиса с четкими кривыми адсорбции и десорбции при относительных давлениях от 0.2 до 0.4, что свидетельствует о равномерном распределении пор по размерам и их высокоупорядоченной структуре. Это подтверждается распределением пор по размерам, рассчитанным с помощью метода ВЖН (рис. 1). Наблюдается очень узкое распределение пор по размерам с максимумом пика около 2.7 нм. Для катализатора Pt/МСМ-48 наблюдалось уменьшение значений общей площади и объема пор по отношению к носителю, что может быть связано с частичной блокировкой пор МСМ-48 частицами металлов. Объем пор увеличился (0.56 против 0.32 см³·г⁻¹ у носителя), что, возможно, свя-

Таблица 1
Текстульные характеристики носителей и катализаторов

Образец	Площадь поверхности $S_{БЭТ}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор $V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Диаметр пор $D_{\text{пор}}$, нм
Носители			
Al_2O_3	203	0.73	11.6
MCM-48	1562	0.32	3.0
SiO_2	360	0.99	9.0
Катализаторы			
Pt/ Al_2O_3	229	0.81	11.2
Pt/MCM-48	1348	0.56	3.8
Pt/ SiO_2	320	0.93	8.4

зано с частичной потерей структурной упорядоченности мезопористых каналов в результате термообработки [18].

На изотермах образцов Pt/ SiO_2 и Pt/ Al_2O_3 не наблюдались изменения формы петли гистерезиса, что говорит о сохранении структуры носителя после на-

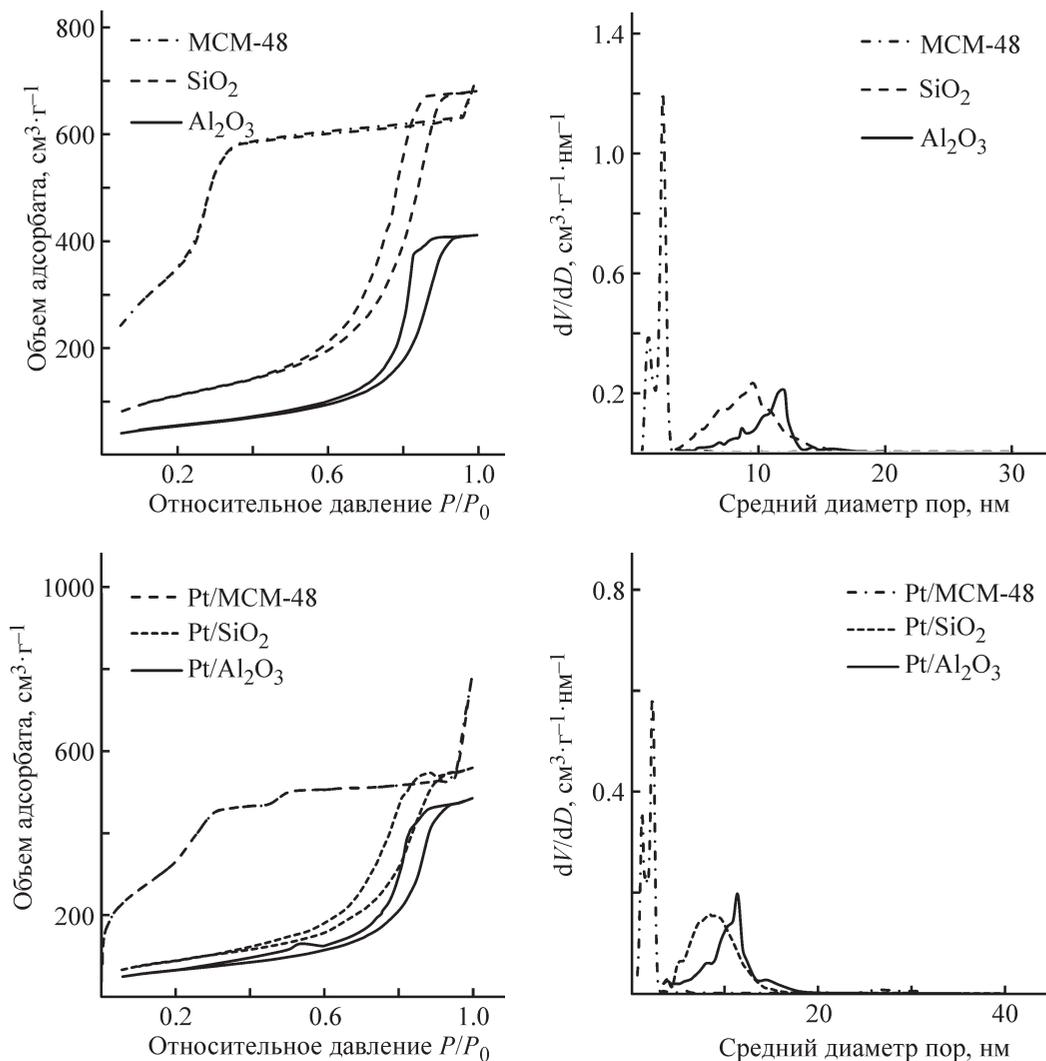


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота носителей и катализаторов.

несения металла. Распределение пор по размерам было широким и не изменялось после нанесения активной фазы.

Прокаленные образцы катализаторов исследовали методом термопрограммированного восстановления (профили показаны на рис. 2). Анализ данных ТПВ показал, что можно выделить несколько этапов при восстановлении оксида платины: первый до 100°C, второй при температуре 200°C и третий — около 450°C. Наличие нескольких пиков в восстановительных профилях платиновых катализаторов свидетельствует о том, что в катализаторах этой серии присутствуют несколько видов оксидов Pt, которые характеризуются различной степенью агломерации и прочностью взаимодействия металл–носитель [19]. Так, в случае катализаторов, нанесенных на SiO₂ и мезоструктурированный силикат MCM-48, четко выражен низкотемпературный пик в районе 100°C, который отсутствует в профиле ТПВ-H₂ для катализатора на основе Al₂O₃. Это подразумевает наличие мелких частиц оксидов платины Pt, для которых характерно слабое взаимодействие с носителем и более высокая способность к восстановлению [20, 21].

В результате статистической обработки снимков катализаторов был определен средний диаметр наночастиц активной фазы (табл. 2). У всех образцов катализатора наблюдается равномерное запол-

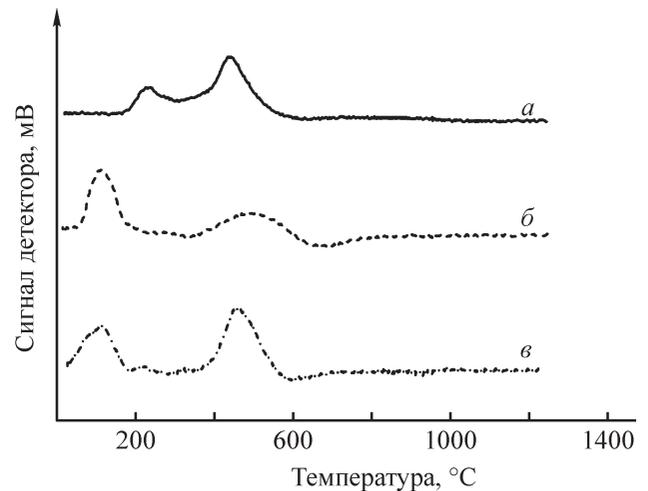


Рис. 2. Кривые термопрограммированного восстановления катализаторов Pt/Al₂O₃ (а), Pt/SiO₂ (б), Pt/MCM-48 (в).

Таблица 2
Характеристики катализаторов

Катализатор	Средний размер частиц Pt, нм	
	кристаллиты	агрегаты
Pt/SiO ₂	2.6	10–20
Pt/Al ₂ O ₃	5.4	<10
Pt/MCM-48	1.7	<10

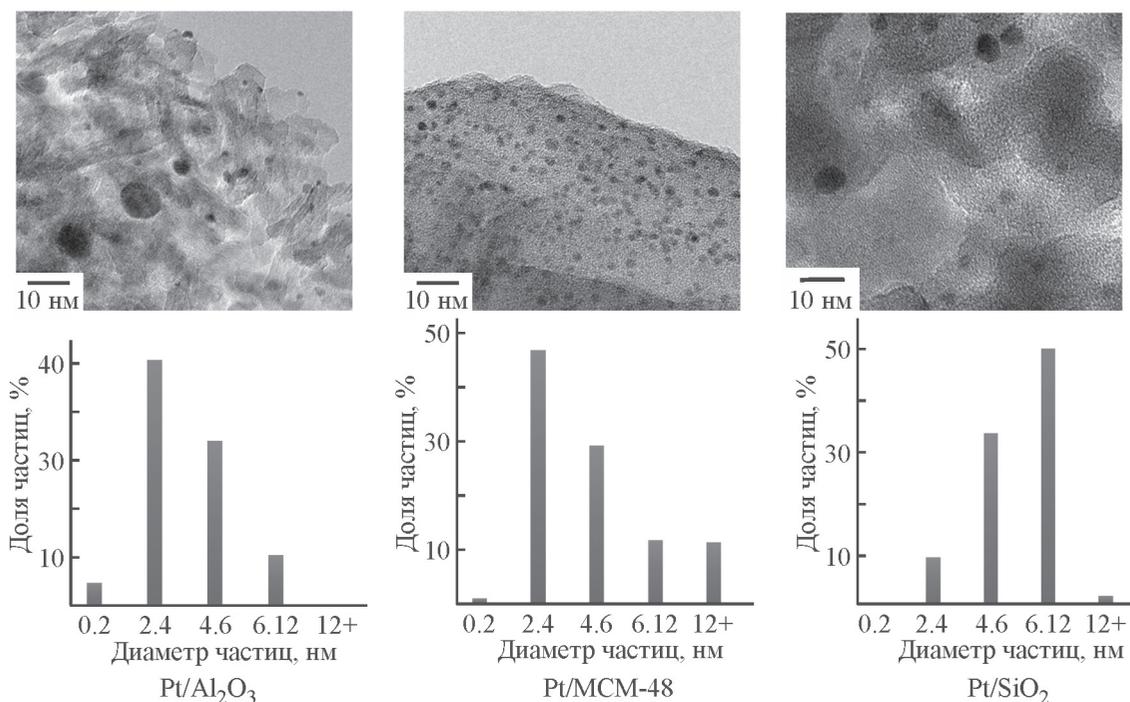


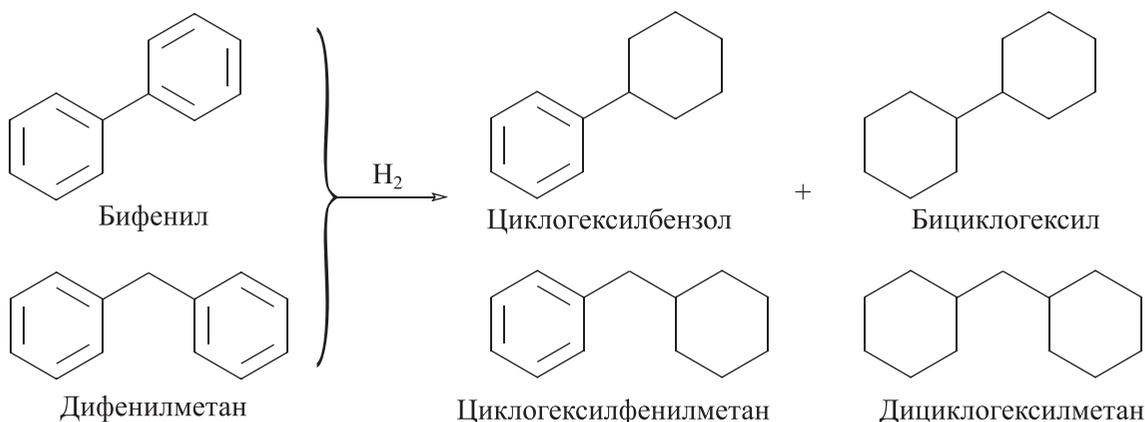
Рис. 3. Изображения, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии синтезированных катализаторов, и распределение их частиц по размерам.

нение поверхности носителя частицами металла (рис. 3).

Активная фаза катализаторов, нанесенных на различные носители, различается дисперсностью. Частицы платины на катализаторе Pt/SiO₂ представляют собой как отдельные кристаллиты со средним размером 2.6 нм, так и агрегаты (кластеры) с размерами 10 нм и более. Более половины частиц металла, нанесенных на аморфный SiO₂, агрегированы. Частицы металла на других катализаторах равномерно диспергированы на поверхности носителя преимущественно в виде отдельных кристаллитов. Образец

Pt/Al₂O₃ характеризуется крупными частицами со средним размером 5.4 нм, в то время как металлические частицы Pt, нанесенные на мезопористый силикат MCM-48, представлены в виде мелких частиц с узким распределением по размерам с максимумом около 2 нм. Размер наночастиц, видимо, напрямую связан с размерами и структурой пор упорядоченных силикатов, что подтверждается и другими исследованиями [22].

Реакция гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана является последовательной:



Экспериментально было определено, что скорость гидрирования дифенилметана выше скорости гидрирования бифенила во всем интервале температур (рис. 4, а). Эффективность гидрирования возрастает с ростом температуры в интервале 150–170°C, а время реакции (1/ОСПС) при температуре 160°C, необходимое для полного превращения субстрата, повышается (рис. 4, б).

Высокие значения конверсии достигались при 170°C на всех испытанных катализаторах, однако

катализатор, нанесенный на мезоструктурированный силикат MCM-48, проявляет более высокую активность, что связано с его меньшей массой при одинаковой объемной загрузке. Согласно полученным данным, активность катализаторов снижается в ряду Pt/MCM-48 > Pt/Al₂O₃ > Pt/SiO₂. Несмотря на малый размер кристаллитов металла, низкая активность катализатора Pt/SiO₂ связана с тем, что частицы металла преимущественно являются крупными агрегатами кристаллитов. Наибольшее зна-

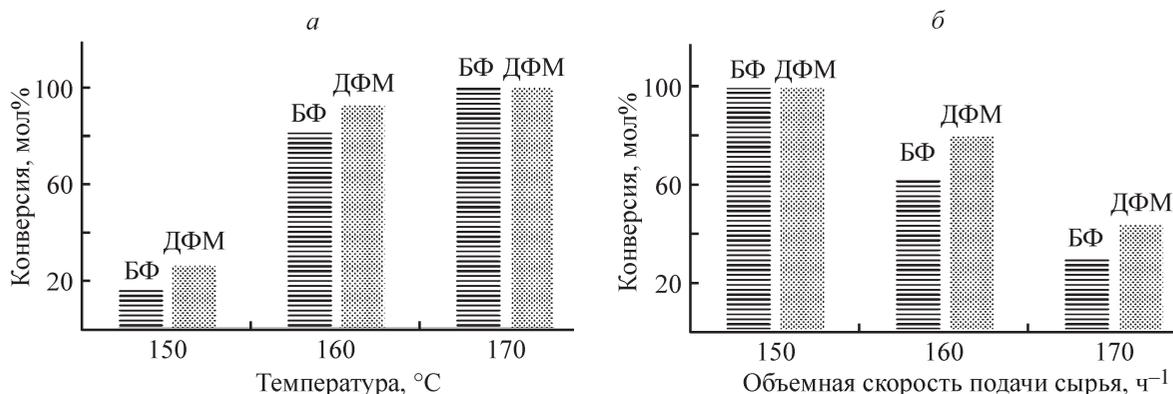


Рис. 4. Зависимость конверсии бифенила и дифенилметана от температуры (а) и объемной скорости подачи сырья (б) на катализаторе Pt/MCM-48.

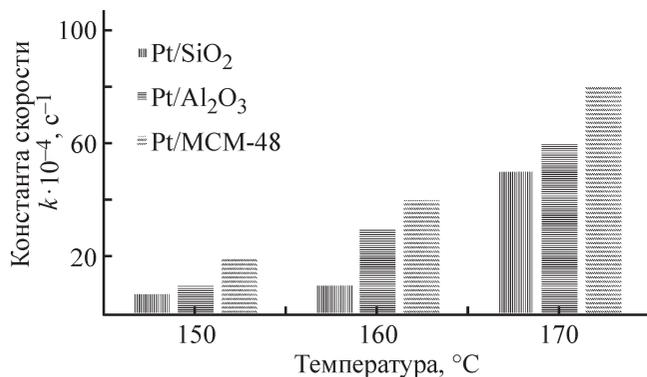


Рис. 5. Зависимость констант скорости гидрирования эвтектической смеси бифенила и дифенилметана от температуры на катализаторах Pt/Sup.

чение константы скорости соответствует процессу гидрирования на катализаторе Pt/MCM-48 во всем интервале температур при объемной скорости по-

дачи сырья 5 ч⁻¹ (рис. 5). В выбранных условиях эксперимента падения активности катализаторов не наблюдалось.

Содержание бифенила и дифенилметана в процессе гидрирования снижалось (рис. 6), в то время как концентрация полностью гидрированных продуктов (бициклогексил и дициклогексилметан) возрастала с увеличением времени контакта (снижением объемной скорости подачи сырья). Концентрация промежуточных продуктов, циклогексилбензола и циклогексилметилбензола, проходит через максимум при ОСПС 15 ч⁻¹ (время контакта — 4 мин) и значительно снижается при значениях ОСПС 5–10 ч⁻¹. Полученные закономерности согласуются с обнаруженными ранее в других работах по гидрированию бициклических ароматических систем [5, 11]. ГХ/МС анализ реакционной массы показал, что в процессе гидрирования образуются циклогексилбензол и циклогексилметил-

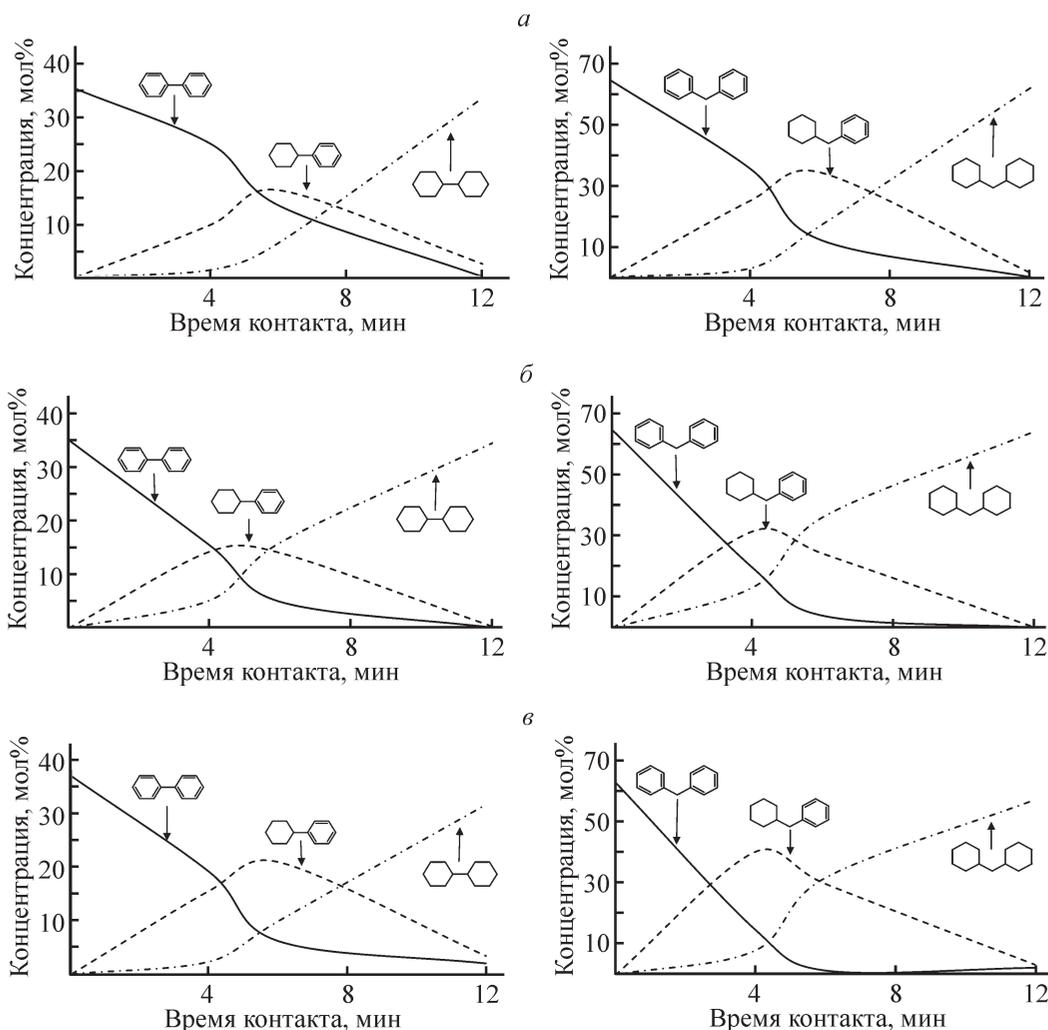


Рис. 6. Составы реакционной массы, полученные при гидрировании эвтектической смеси при 160°C и 4 МПа на катализаторах Pt/Al₂O₃ (а), Pt/SiO₂ (б), Pt/MCM-48 (в).

бензол в качестве промежуточных продуктов и бициклогексил и дициклогексилметан в качестве конечных продуктов гидрирования.

Таким образом, каталитическая реакция гидрирования смеси бифенила и дифенилметана является чувствительной к размеру частиц металла и соответственно дисперсности активной фазы: чем выше дисперсность, тем выше константа скорости. Аналогичные результаты мы получили и при изучении никелевых катализаторов в гидрировании бифенила [21]. Использование мезопористых структурированных силикатов в качестве носителя приводит к более однородному распределению и значительно большей дисперсности металла на поверхности образцов, что положительно сказывается на каталитических свойствах образцов.

Полученные данные могут служить основой для выбора носителя при разработке катализаторов для процессов гидрирования–дегидрирования жидких органических носителей водорода и при крупномасштабном производстве водорода.

Выводы

Эвтектическая смесь, состоящая из 35 мас% бифенила и 65 мас% дифенилметана, способна поглощать достаточное количество водорода (~6.9 мас%, или 60 г·л⁻¹), что экспериментально подтверждено при проведении процесса гидрирования на нанесенных платиновых катализаторах.

Результаты исследования кинетических характеристик реакции гидрирования бинарной системы на основе бифенила и дифенилметана позволили сделать ряд выводов. Природа носителя оказывает существенное влияние на дисперсность, размер частиц металла и их распределение по поверхности. Использование в качестве носителей мезоструктурированных силикатов (МСМ-48) позволяет увеличить дисперсность активной фазы по сравнению с традиционными оксидом кремния и оксидом алюминия. Видимо, реакция гидрирования бифенила является структурно-чувствительной, и более высокая дисперсность активной фазы позволяет проявлять платиновым катализаторам более высокую активность в реакции гидрирования ароматического субстрата.

Опираясь на полученные результаты, можно заключить, что изученная эвтектическая смесь в сочетании с эффективным катализатором может применяться для систем хранения и транспортировки водорода.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038, и в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № АААА-А12-1111100072-9).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кондратьева Вероника Юрьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4530-2358>
Мартыненко Евгения Андреевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6327-6571>
Пимерзин Алексей Андреевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1578-5106>
Веревкин Сергей Петрович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0957-5594>

Список литературы

- [1] *Кустов Л. М., Каленчук А. Н., Богдан В. И.* Системы аккумуляции, хранения и выделения водорода // Успехи химии. 2020. Т. 89. № 9. С. 897–916
[*Kustov L. M., Kalenchuk A. N., Bogdan V. I.* Systems for accumulation, storage and release of hydrogen // Russ. Chem. Rev. 2020. N 89 (9) P. 897–916. <https://doi.org/10.1070/RCR4940>].
- [2] *Каленчук А. Н., Черняк С. А., Богдан В. И., Лунин А. В.* Дегидрирование бициклогексила в присутствии катализатора Pt на основе окисленных углеродных нанотрубок // ДАН. 2018. Т. 482. № 1. С. 52–55 [Kalenchuk A. N., Chernyak S. A., Bogdan V. I., Lunin A. V. Dehydrogenation of bicyclohexyl on a Pt catalyst based on oxidized carbon nanotubes // Doklady Phys. Chem. 2018. N 482. P. 121–124. <https://doi.org/10.1134/S0012501618090014>].
- [3] *Yuan T., Marshall W. D.* Catalytic hydrogenation of polycyclic aromatic hydrocarbons over palladium/ γ -Al₂O₃ under mild conditions // J. Hazard. Mater. 2005. N 126. P. 149–157. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.06.022>
- [4] *Wang Y., Cui X., Deng Y., Shi F.* Catalytic hydrogenation of aromatic rings catalyzed by Pd/NiO // RSC Adv. 2014. N 4. P. 2729–2732. <https://doi.org/10.1039/c3ra45600e>

- [5] *Maegawa T., Akashi A., Yaguchi K.* Efficient and practical arene hydrogenation by heterogeneous catalysts under mild conditions // *Chem. Eur. J.* 2009. N 15. P. 6953–6963. <https://doi.org/10.1002/chem.200900361>
- [6] *Castaño P., van Herk D., Kreutzer M. T.* Kinetic and deactivation modelling of biphenyl liquid-phase hydrogenation over bimetallic Pt-Pd catalyst // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2009. N 88. P. 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.09.034>
- [7] *Lu L., Rong Z., Du W.* Selective hydrogenation of single benzene ring in biphenyl catalyzed by skeletal Ni // *ChemCatChem.* 2009. N 1. P. 369–371. <https://doi.org/10.1002/cctc.200900141>
- [8] *Чернова М. М., Минаев П. П., Мартыненко Е. А., Пимерзин А. А.* Влияние природы носителя и морфологии активной фазы на каталитические свойства Ni-содержащих катализаторов в реакции гидрирования бифенила // *ЖПХ.* 2018. Т. 91. № 10. С. 1506–1515 [*Chernova M. M., Minayev P. P., Martynenko Y. A., Pimerzin A. A.* An effect of a support nature and active phase morphology on catalytic properties of Ni-containing catalysts in hydrogenation of biphenyl // *Russ. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. P. 1701–1710. <https://doi.org/10.1134/S1070427218100191>].
- [9] *Sapre A. V., Gates B. C.* Hydrogenation of aromatic hydrocarbons catalyzed by sulfided CoO-MoO₃-Al₂O₃ // *Reactiv. React. Networks.* 1981. N 20. P. 68–73.
- [10] *Jang M., Shin B. S., Jo Y. S.* A study on hydrogen uptake and release of a eutectic mixture of biphenyl and diphenyl ether // *J. Energy Chem.* 2020. N 42. P. 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.05.024>
- [11] *Han D., Jo Y., Shin B.* A Novel eutectic mixture of biphenyl and diphenylmethane as a potential liquid organic hydrogen carrier: Catalytic hydrogenation // *Energy Technol.* 2019. N 7. P. 113–121. <https://doi.org/10.1002/ente.201700694>
- [12] *Kwak Y., Moon S., Ahn C.* Effect of the support properties in dehydrogenation of biphenyl-based eutectic mixture as liquid organic hydrogen carrier (LOHC) over Pt/Al₂O₃ catalysts // *Fuel.* 2021. N 284. P. 119285. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119285>
- [13] *Терехова Е. Н., Бакланова О. Н., Лавренов А. В.* Углеродсодержащие катализаторы для процессов гидропереработки нефтяных фракций. Обзор // *Катализ в пром-сти.* 2017. № 1. С. 18–30. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-1-18-30>
- [14] *Martynenko E. A., Pimerzin A. A., Savinov A. A., Verevkin S. P., Pimerzin A. A.* Hydrogen release from decalin by catalytic dehydrogenation over supported platinum catalysts // *Top. Catal.* 2020. <https://doi.org/10.1007/s11244-020-01228-9>
- [15] *Martynenko E. A., Vostrikov S. V., Pimerzin A. A.* Hydrogen production from decalin over silica-supported platinum catalysts: A kinetic and thermodynamic study // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2021. N 133. P. 713–728. <https://doi.org/10.1007/s11144-021-02037-1>
- [16] *Matei D., Cursaru D. L., Mihai S.* Preparation of MCM-48 mesoporous molecular sieve influence of preparation conditions on the structural properties // *Digest J. Nanomater. Biostruct.* 2016. N 11. P. 271–276.
- [17] *Schumacher K., Grün M., Unger K. K.* Novel synthesis of spherical MCM-48 // *Micropor. Mesopor. Mater.* 1999. N 27. P. 201–206. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00254-6](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00254-6)
- [18] *Souza M. J. B., Garrido Pedrosa A. M., Cecilia J. A.* Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over PtMo/MCM-48 catalysts // *Catal. Commun.* 2015. N 69. P. 217–222. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2015.07.004>
- [19] *Ivanova A. S., Slavinskaya E. M., Gulyaev R. V.* Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2010. N 97. P. 57–71. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.03.024>
- [20] *An N., Yuan X., Pan B.* Design of a highly active Pt/Al₂O₃ catalyst for low // *RSC Adv.* 2014. N 4. P. 38250–38257. <https://doi.org/10.1039/C4RA05646A>
- [21] *Piumetti M., Hussain M., Fino D., Russo N.* Mesoporous silica supported Rh catalysts for high concentration N₂O decomposition // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2015. N 165. P. 158–168. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.008>
- [22] *Joongjai P., Kanda P., James G., Piyasan P.* A comparative study of Pd/SiO₂ and Pd/MCM-41 catalysts in liquid-phase hydrogenation // *Catal. Commun.* 2004. N 5 (10). P. 583–590. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2004.07.008>