СОДЕРЖАНИЕ

Петрухина Н. Н., Безруков Н. П., Антонов С. В. Получение и применение материалов для цветных дорожных покрытий (обзор)	275
Процессы и аппараты химической технологии	
<i>Кольцов Н. И.</i> Оценка констант скоростей стадий химических реакций в закрытом неизотермическом безградиентном реакторе	296
Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе	
<i>Барачевский В. А., Валова Т. М.</i> Флуоресцентные свойства полимерных систем с отрицательным фотохромизмом на основе комплексов спиропирана с ионами металлов	301
Валуева С. В., Вылегжанина М. Э., Митусова К. А., Боровикова Л. Н., Караваева А. В., Нестерова Н. А., Панарин Е. Ф. Серебросодержащие нанодисперсии на основе водорастворимого сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом: синтез, спектральные	
и структурно-морфологические характеристики	307
Волкова Е. Р., Кондрашова Н. Б., Перепада М. В., Слободинюк А. И. Использование металлооксидных кремнеземных наполнителей NiO–SiO ₂ и CuO–SiO ₂ в качестве активных модификаторов полиуретановых композитов	316
Неорганический синтез и технология неорганических производств	
Анпилогова Г. Р., Муринов Ю. И. Извлечение палладия(II) и платины(IV) гетероцепными комплексообразующими сорбентами из модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов и отработанного раствора аффинажного производства	324
Пилюшенко К. С., Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Перевалов С. А., Савельев Б. В., Винокуров С. Е., Мясоедов Б. Ф. Применение СВЧ-излучения для денитрации раствора уранилнитрата и последующего спекания топливных таблеток диоксида урана	332
Крайнова Д. А., Саетова Н. С., Фарленков А. С., Беляков С. А., Кузьмин А. В. Влияние добавок оксида хрома на стабильность стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов	338

Органический синтез и технология органических производств

Майорова А. В., Куликова Т. В., Горбунова Т. И., Первова М. Г.	
Термодинамическое моделирование взаимодействия полихлорбифенилов с гидроксидом калия в среде	
полиалканоламинов	346

Переработка возобновляемого сырья

Белесов А. В., Ладесов А. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С.	
Изучение состава летучих побочных продуктов, образующихся при растворении древесины в ионных жидкостях на основе 1-бутил-3-метилимидазолия	353
Кислов В. М., Глазов С. В., Салганская М. В., Пилипенко Е. Н., Цветкова Ю. Ю. Окислительная конверсия продуктов газификации древесины в реакторе смешения	363
Цветков М. В., Подлесный Д. Н., Зайченко А. Ю., Салганская М. В., Цветкова Ю. Ю., Фрейман В. М., Салганский Е. А.	
Плавкость золы отходов растениеводства в условиях высокотемпературной переработки	371

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

Мартыненко Е. А., Востриков С. В., Буланова А. В., Шафигулин Р. В., Пимерзин А. А.	
Влияние морфологии мезопористого углерода на электрокаталитическую активность Pt в восстановлении	
кислорода	380
Горшков Н. В., Яковлева Е. В., Краснов В. В., Киселев Н. В., Артюхов Д. И., Артюхов И. И., Яковлев А. В.	
Электрод для суперконденсатора на основе электрохимически синтезированного многослойного оксида	
графена	388

Различные технологические процессы

Соломянский А. Е., Сапсалёв Д. В., Мельникова Г. Б., Агабеков В. Е.	
Трибологические свойства композиционных покрытий Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты	
с нитридом бора	397
Лапатин Н. А., Борисов А. Н., Пак В. Н.	
Перфторсульфоновая мембрана, модифицированная катионами Ni ²⁺ , для визуального контроля влажности	
воздуха	403

Юбилеи

Ведущие ученые-химики г. Санкт-Петербурга						
Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, 2021 год	408					

УДК 665.775.4

ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦВЕТНЫХ ДОРОЖНЫХ ПОКРЫТИЙ (обзор)

© Н. Н. Петрухина, Н. П. Безруков, С. В. Антонов

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

> Поступила в Редакцию 16 ноября 2020 г. После доработки 20 января 2021 г. Принята к публикации 11 марта 2021 г.

В обзоре освещены материаловедческие аспекты проблемы создания цветных дорожных покрытий цветных асфальтобетонов и дорожной разметки. Охарактеризованы виды вяжущих, используемых в качестве основы для цветного асфальтобетона: темные нефтяные битумы, бесцветные полимерные вяжущие, биовяжущие. Описаны основные требования, предъявляемые к бесцветным вяжущим, показана взаимосвязь состава, физико-химических, механических, прочностных, реологических и эксплуатационных свойств. Рассмотрены основные типы материалов дорожной разметки, их рецептура и входящие в их состав компоненты. Важными тенденциями развития материалов дорожной разметки являются снижение содержания в рецептуре органических растворителей и их замена на биоразлагаемые растворители, получаемые из возобновляемого сырья. Кроме того, значительное внимание уделяется повышению визуальной контрастности дорожной разметки при различных погодных условиях. Для решения этой задачи разрабатываются высокотехнологичные «умные» и динамические системы разметки.

Ключевые слова: цветной асфальтобетон; бесцветное полимерное вяжущее; дорожная разметка; нефтеполимерная смола

DOI: 10.31857/S0044461821030014

Введение

Обеспечение безопасности дорожного движения, особенно при его высокой интенсивности, требует принятия специальных мер по организации движения, включая разделение транспортных потоков, визуальное обозначение препятствий и опасных участков. Достижению этих целей, помимо конструктивных решений и дорожных знаков, служит использование цветных дорожных покрытий.

Цветные дорожные покрытия по способу нанесения можно классифицировать [1]:

- на дорожную разметку, наносимую на поверхность существующего асфальтобетонного покрытия;
- на основное покрытие дорожного полотна с использованием цветных асфальтобетонов.

Дорожная разметка является важным и относительно дешевым средством организации дорожного движения транспортных средств и пешеходов, снижающим аварийность от 15 до 30% [2] и увеличивающим пропускную способность дорог более чем на 20% [3].

Дорожная разметка эффективна, если она обладает следующими характеристиками [2]:

- хорошо видима в любое время суток и в разных погодных условиях;
- обладает устойчивостью к изменениям температуры, химическим и метеорологическим воздействиям;
- обеспечивает необходимое для безопасного движения сцепление колеса с дорогой;
- быстро формируется после нанесения;
- имеет необходимый срок эксплуатации.

В отличие от дорожной разметки выделение цветом перекрестков, полос общественного транспорта, пешеходных переходов стало использоваться сравнительно недавно. Преимуществами цветных асфальтобетонов, применяемых для этих целей, перед покрытием, нанесенным краской, являются больший срок службы и существенно лучшее сцепление с колесами вследствие шероховатой поверхности [4]. В качестве вяжущего в цветных асфальтобетонах могут применяться [5]:

- традиционные нефтяные битумы;
- нефтяные битумы, получаемые деасфальтизацией, в том числе частичной, для обесцвечивания;
- полимерные бесцветные вяжущие;
- биовяжущие на основе продуктов переработки биомассы.

Как и дорожная разметка, цветной асфальт способствует повышению безопасности дорожного движения как за счет выделения цветом отдельных полос, перекрестков, пешеходных переходов и других элементов дорог, так и благодаря повышению видимости дороги в целом [6]. Исследование, выполненное в туннеле в г. Ортизеи (Италия) [7], показало, что светлое полимербетонное покрытие отличается большими значениями яркости и световозвращения по сравнению с асфальтовым покрытием на битумной основе. Ситуационное исследование дорожного движения в местах пересечения велосипедных и автомобильных полос, выполненное в г. Портленде (США) [8], показало повышение безопасности движения на перекрестках, выделенных цветным дорожным покрытием. Аналогичные результаты получены при исследовании в г. Тойота (Япония) [9], где выделение цветным покрытием перекрестков позволило снизить аварийность. Результаты опроса водителей свидетельствовали о повышенной концентрации внимания при проезде таких перекрестков.

Помимо основной функции обеспечения безопасности дорожного движения, цветные дорожные покрытия позволяют снизить затраты на освещение дорог [7], понизить температуру дорожного покрытия в жаркое время [10–13], обладают эстетической привлекательностью и могут являться средством организации городской среды.

Цель работы — анализ материаловедческих аспектов создания рецептур цветных дорожных покрытий: информации о составах, способах получения бесцветных вяжущих для дорожных покрытий, материалов для цветной дорожной разметки, их реологических и эксплуатационных свойствах.

Битумные вяжущие для цветных дорожных покрытий

Первый цветной асфальт был запатентован в США в 1935 г. [14]. Цветной асфальт на основе нефтяного битума может быть получен либо введением в битум большого количества пигмента (~12%), либо посредством предварительной деасфальтизации битума в целях обесцвечивания [15]. В последнем случае возможно уменьшение содержания пигмента до 4%. Повышение яркости покрытия может быть достигнуто за счет применения цветных минеральных компонентов, например гранитной крошки, либо светлых — крошки из известняка [16, 17]. Интересным побочным эффектом введения светлых наполнителей является уменьшение температуры дорожного покрытия и прилегающего слоя воздуха на трассах с интенсивным движением [17], что препятствует появлению колейности и повышает срок службы покрытия.

Основным преимуществом цветных покрытий на битумном вяжущем перед полимерным является их более низкая стоимость. Однако без деасфальтизации оказывается невозможно достичь яркой окраски даже при высоком содержании пигмента, а увеличение содержания пигмента повышает и себестоимость асфальтобетона. В то же время деасфальтизация в целях обесцвечивания [15, 18] негативно влияет на эксплуатационные свойства покрытия. Применение деасфальтизации в сочетании с сернокислотной очисткой для удаления темных компонентов нефтяного битума [14] в настоящее время не может быть реализовано ввиду сложности утилизации образующегося кислого гудрона. Альтернативой деасфальтизации в отношении удаления темных компонентов битума могло быть использование ароматических экстрактов побочных продуктов селективной очистки [19], однако применение данной технологии сдерживается как их ограниченным предложением на рынке, так и неудовлетворительными эксплуатационными характеристиками получаемых вяжущих.

Полимерные вяжущие для цветных дорожных покрытий

Полимерные вяжущие производят на основе светлых смол различного происхождения (нефтеполимерные, инден-кумароновые смолы, канифоль, политерпены, терпен-фенольные смолы [20–25]), в качестве добавок вводят пластификаторы и полимеры. Наиболее часто в качестве основы используют нефтеполимерные смолы. Применение канифоли и ее производных ограничено вследствие высокой стоимости данного вида смол. Серьезным недостатком инден-кумароновых смол по сравнению с нефтеполимерными является темный цвет первых, приводящий к тусклой окраске асфальта. Главным параметром при выборе нефтеполимерной смолы является ее температура размягчения.

Помимо нефтеполимерных смол, предлагается [26] готовить вяжущие на основе полиалкилакрилатов — полиэтил-, полиметил-, полибутилакрилата.

В качестве пластификаторов предлагаются минеральные масла [22–25], ароматические экстракты [20–27], алкилсебацинаты [27], диоктилфталат [28]. При выборе пластификатора исходят из влияния, оказываемого им на реологические свойства композиции, способности растворять смолу и полимерные добавки. Поэтому при использовании полимеров и нефтеполимерных смол с высоким содержанием ароматических фрагментов предпочтение отдается маслам и экстрактам с высоким содержанием ароматических углеводородов.

Прозрачные вяжущие, состоящие только из смолы и пластификатора, не соответствуют требованиям, предъявляемым к вяжущим для дорожных покрытий [29]. Для расширения температурного интервала пластичности вяжущего, повышения дуктильности, трещиностойкости и усталостной долговечности, улучшения морозостойкости вводят полимерные модификаторы. Выбор полимера-модификатора основывается на температурном интервале высокоэластического состояния — чем он шире, тем выше способность модификатора обеспечивать стабильность свойств вяжущего в широком интервале температур [30]. Наиболее оптимальными являются эластомеры — синтетические каучуки, обладающие высокой способностью к эластичным деформациям. Используют бутадиен-стирольный каучук [21, 28], полиизобутилен [20], атактический полипропилен, в том числе окисленный [21, 22, 24]. В ряде работ в качестве модификаторов рассматриваются полимерные отходы — вторичный полиэтилен [22, 30, 31], вторичный полимер, получаемый при переработке упаковки «Тетра Пак» [23]. Содержание в вяжущем всех полимерных модификаторов, как правило, не превышает 10 мас%.

Введение полимеров-модификаторов положительно влияет на устойчивость вяжущего к воздействию высоких температур и сдвиговой нагрузке [22]. Увеличение содержания полимера, как и смолы, ведет к повышению температуры размягчения и снижению показателя пенетрации. По-разному сказывается изменение концентрации полимера и смолы на дуктильность: увеличение содержания смолы приводит к уменьшению дуктильности [29], тогда как с изменением концентрации полимера дуктильность, как правило, проходит через максимум.

Для облегчения формирования контакта вяжущего с минеральным наполнителем в него вводят в количестве до 1 мас% адгезионные добавки — поверхностно-активные вещества, содержащие аминные, гидроксильные и карбоксильные группы: полиуретановые смолы, полиамины, этоксилированные алкилполиамины [24], амиды [32]. Добавление аминов, помимо улучшения адгезионных свойств, способствует уменьшению температуры, при которой вяжущее поддается обработке (смешению с минеральным компонентом) при неизменных реологических характеристиках [32]. Для улучшения прочностных свойств покрытия в состав вяжущего могут вводиться волокнистые материалы (целлюлоза, стекловолокно) [33] либо монтмориллонит [34].

Для придания необходимого цвета в композицию вяжущего вводят органические или неорганические пигменты. Последние используют чаще благодаря их экологической безопасности и стабильности цвета при воздействии высоких температур, кислорода и УФ-излучения. Применяют оксиды хрома, марганца, молибдена, кобальта, железооксидные пигменты. В качестве минерального наполнителя используют светлые минеральные компоненты — песок, щебень, гравий либо цветные минералы — гранитную крошку [14, 15, 29].

Отметим возможность нанесения тонких цветных покрытий из эмульсий синтетических вяжущих [35]. Эмульсии готовят путем стабилизации капель полимерного вяжущего в воде с добавлением ПАВ жирных спиртов и алкилполиаминов.

Очевидным преимуществом полимерных вяжущих перед битумными является прозрачность и светлый цвет, что позволяет получать яркие покрытия. Недостаток полимерных вяжущих — низкая устойчивость к окислению смол и полимеров, содержащих двойные связи. Окислительная деструкция усиливается под влиянием неорганических пигментов оксидов переходных металлов — и при повышении температуры. В результате вяжущее темнеет, ухудшается его пластичность. Для оценки изменения свойств вяжущего при окислении разработан ускоренный метод оценки стабильности, который предполагает определение свойств вяжущего до и после окисления кислородом воздуха в тонкой пленке [29]. Для повышения окислительной стабильности полимерных вяжущих возможно введение антиокислительных добавок [24], гидрирование нефтеполимерных смол, применяемых для получения вяжущих [36].

Биовяжущие для цветных дорожных покрытий

Тенденция постепенного перехода к получению топлив и продуктов нефтехимии из возобновляемого сырья обусловила его использование и для получения дорожных вяжущих, а также добавок к нефтяным битумам. Подробно получение и характеристики биовяжущих рассмотрены в [37].

Возможно производство вяжущих из растительных смол (канифоли) [25, 38], а также из продуктов пиролиза либо ожижения биомассы, т. е. бионефти [39]. На основе канифоли без ее химической модификации могут быть получены светлые прозрачные вяжущие. Для этого канифоль смешивают с маслом или экстрактом с высоким содержанием ароматических углеводородов [25, 38] либо с растительным маслом — триглицеридами, жирными кислотами таллового масла [40]. В качестве модификаторов вводят полимеры — полиэтилен, полипропилен, бутадиен-стирольный каучук.

Для усиления адгезионных свойств может быть проведена химическая модификация канифоли этерификация, малеинизация [24, 37, 41]. Так, в патенте [24] описано вяжущее на основе глицеринового эфира канифоли, инден-кумароновой смолы, в качестве пластификатора выступает нефтяное масло с высоким содержанием ароматических углеводородов. Модификация позволяет также улучшить способность канифоли к эластичным деформациям, тогда как сама по себе канифоль является хрупким материалом и не может обеспечить пластичность вяжущего [37]. Высокое содержание кислорода и непредельный характер смоляных кислот и растительных масел обусловливают низкую окислительную стабильность получаемых вяжущих. Как и в случае с вяжущими на основе нефтеполимерных смол, окислительную стабильность повышают путем гидрирования двойных связей и использования антиокислительных добавок.

Высокая стоимость канифоли и растительных масел приводит к тому, что производство из них вяжущих оказывается экономически нецелесообразным. Поэтому в настоящее время представляется целесообразным лишь использование жидких продуктов пиролиза биомассы как добавок к нефтяным битумам [37, 39].

Физико-химические и эксплуатационные свойства полимерных вяжущих

К цветным полимербетонам предъявляются те же требования, что и к асфальтобетонам: водостойкость, трещиностойкость при низких температурах, окислительная стабильность (устойчивость к старению), масло- и бензостойкость, устойчивость к колееобразованию, воздействию высоких температур окружающей среды, механическая прочность, сдвигоустойчивость [42–44]. Помимо этого, к цветным дорожным покрытиям предъявляются специфические требования по стабильности цвета при старении [43, 45–47].

Как уже отмечалось, физико-химические характеристики полимерных вяжущих (дуктильность, пенетрация, температура размягчения) определяются содержанием смолы и полимерных модификаторов, а также растворимостью полимеров в пластификаторе. Последний фактор часто не принимается во внимание, поэтому можно встретить противоречивые данные о влиянии полимера на дуктильность. Так, сообщается о повышении [44] и снижении [48] дуктильности при введении полиэтилена, что обусловлено разной природой используемого пластификатора. Показано [48], что при образовании гомогенной системы полимер-пластификатор (бутадиен-стирольный каучук или сополимер этилена и винилацетата в ароматическом масле) пенетрация снижается, дуктильность и температура размягчения повышаются. Кроме того, возрастают устойчивость полимербетона к воздействию высоких температур, сдвигоустойчивость и предел прочности.

В случае же низкой растворимости полимера в пластификаторе (полиэтилен в масле с высоким содержанием ароматических углеводородов) образуются две фазы, т. е. дисперсия полимера в растворе смолы в пластификаторе [48], и дуктильность вяжущего оказывается ниже, чем без полимерного модификатора.

Микроструктура и реологические свойства вяжущего зависят от концентрации полимера. При высоком содержании полимера формируется непрерывная содержащая полимер фаза, характеризующаяся высокой упругостью. В случае же низкого содержания полимера или очень высокого содержания смолы образуется непрерывная фаза, практически не содержащая полимера, с выраженной текучестью [49].

Немодифицированные битумы — термореологически простые материалы в области линейной вязкоупругости и установившегося потока [50–52]. Напротив, синтетические связующие, содержащие полимер (например, блок-сополимер стирол-бутадиен-стирол, сочетающий свойства эластомера и термопласта [38], или сополимер этилена с винилацетатом), являются термореологически сложными материалами. Это обусловлено как вязкоупругостью полимерных систем, так и формированием гетерофазной системы, состоящей из фазы, обогащенной смолой, и фазы, обогащенной полимером [25, 38, 49, 50, 52–55]. Реологические характеристики синтетических связующих не уступают нефтяному битуму [25], что позволяет их использовать в дорожном строительстве [56–58]. В области низких температур фазовый угол (соотношение между вязкой и упругой компонентами комплексного модуля) полимерных связующих уменьшается с понижением температуры медленнее, чем у нефтяного битума. Кроме того, при высоких температурах материал оказывается более эластичным, чем нефтяной битум. Отмечаются также более низкие температуры стеклования полимерных связующих по сравнению с битумными. Таким образом, полимерное связующее проявляет меньшую чувствительность к температуре [55, 57]. В результате введение полимерных связующих снижает риск образования колеи на дороге при высоких температурах и растрескивания материала при низких температурах, что способствует повышению эксплуатационных характеристик полотна [38, 55, 59-65].

Линейные вязкоупругие свойства и температурная зависимость вязкости связаны с микроструктурой [49], содержанием полимера и смолы, развитием обогащенной смолой или полимером фазы [25], условиями смешения. Последнее иллюстрирует работа [38], где рассмотрено влияние условий обработки композиций на основе блок-сополимера стирол-бутадиенстирол на их реологические свойства. При высоких содержаниях блок-сополимера [36, 49, 53] (11-15%) и мягких условиях смешения (150°С, 60 об·мин⁻¹) на частотной зависимости модуля упругости G' наблюдается область плато, что связано с формированием непрерывной обогащенной полимером фазы [38], обусловливающей упругий отклик системы [49]. «Плечо» на частотной зависимости модуля упругости G' наблюдается при низком содержании блок-сополимера, при этом микроструктура связующего состоит из непрерывной обогащенной смолой фазы и дисперсной фазы, обогащенной полимером. С повышением содержания полимера область стеклообразного состояния возникает при все более низких частотах (высоких температурах). Как только при охлаждении достигается температура стеклования полистирольных блоков, непрерывной становится фаза, обогащенная смолой [25]. При более жестких

условиях смешения (180°С и 1200 об мин⁻¹) и низкой концентрации блок-сополимера влияние полимера ослабляется, наблюдается непрерывный переход от стеклообразного к вязкотекучему состоянию [38, 49].

Применение более жестких условий обработки (более высокой температуры и скорости вращения роторов смесительного оборудования) в системах с высоким содержанием полимера может привести к инверсии фаз. Увеличение концентрации блок-сополимера или уменьшение содержания смолы приводит к снижению значений модулей упругости и потерь композиций в области высоких частот и увеличению при низких частотах. Это означает, что материал с большим содержанием полимерного компонента будет более эластичным при низких температурах, что необходимо для предотвращения растрескивания материала и роста трещин [66-69]. Показано, что термоокислительная деструкция блок-сополимера и окисление смол при обработке могут оказывать существенное влияние на микроструктуру смесей [38]. Окисление смолы приводит к увеличению жесткости композиции, а деструкция полимера снижает характерное время релаксации материала.

При низких и высоких частотах деформирования полимерное связующее на основе блок-сополимера характеризуется высокими значениями отношения величины комплексного модуля к синусу угла потерь, что свидетельствует о высоком сопротивлении образованию колеи. Увеличенный верхний температурный предел эксплуатации и более выраженный процесс восстановления после нагрузки — преимущества использования блок-сополимера стирол-бутадиенстирол перед сополимером этилена с винилацетатом [56]. Реологические исследования показывают улучшенные вязкоупругие свойства полимерных связующих с точки зрения увеличенного комплексного модуля сдвига и упругого отклика, особенно при высоких температурах и низких частотах [52].

При использовании связующих из возобновляемых ресурсов (полисахариды, растительные масла и белки) и на основе акрилатов (полиэтиленакрилат, полиметилакрилат, полибутилакрилат) температура стеклования полимера в большей степени влияет на эксплуатационные свойства вяжущего, чем его молекулярная масса [51, 70]. Более высокие значения молекулярной массы связующих соответствуют повышенной жесткости и упругому отклику [70]. По реологическим свойствам полиакрилатные связующие напоминают аморфный или частично кристаллический полимер с комплексным модулем упругости и сложным переходом от упругой к вязкой реакции [52]. Связующие на основе полиэтиленакрилата и полиметилакрилата имеют сходные реологические характеристики с полимерными связующими на основе блок-сополимера стирол-бутадиен-стирол с точки зрения частотных зависимостей компонент комплексного модуля сдвига. Олигомерный полибутилакрилат из-за его низкой вязкости используется как модификатор реологических свойств связующего [51, 70, 71].

В целом благодаря использованию ароматических пластификаторов и бутадиен-стирольных эластомеров полимерные вяжущие по водостойкости, трещиностойкости и устойчивости к высоким температурам превосходят нефтяные битумы [57, 72]. Нефтяные битумы не отличаются высокой растворяющей способностью по отношению к полимерным модификаторам [48].

Старение дорожных покрытий происходит под воздействием как высоких, так и низких температур окружающей среды, УФ-излучения, влаги, механического воздействия и выражается в ухудшении эксплуатационных характеристик и яркости цвета [45–47]. В случае цветного асфальта на битумном вяжущем вследствие окисления происходит потемнение покрытия [47].

В случае полимербетона наблюдается вымывание вяжущего с поверхности минерального наполнителя, растворение вяжущего нефтепродуктами [45]. Происходит изменение цвета и постепенное разрушение покрытия [73] вследствие нарушения адгезии вяжущего к минеральному наполнителю. Данная проблема может быть частично решена введением адгезионных добавок [24, 32].

Проблема изменения цвета покрытия частично решается выбором минерального наполнителя с цветом, максимально близким требуемому цвету покрытия [45]. Отмечается [72] интенсификация старения полимербетонного покрытия при увеличении содержания железооксидного пигмента выше 2 мас%, что связано с участием пигмента в катализе реакций окисления. По этой причине покрытия разного цвета имеют различную долговечность. Так, например, в [46] отмечается бо́льшая устойчивость красных покрытий, содержащих оксид хрома, чем зеленых, содержащих железооксидный пигмент.

Другая причина потемнения покрытия — следы шин [4, 74]. В качестве решения предложены [4] отмывка покрытий водой и нанесение защитного покрытия на основе полиакрилатов.

Еще одним специфическим эксплуатационным свойством цветных полимербетонных покрытий является способность отражать солнечный свет. В некоторых работах [12, 13] показана возможность применения светлых покрытий для снижения температуры поверхности дорог и окружающего воздуха, что способствует уменьшению теплового купола над крупными городами. Светоотражающая способность зависит от цвета покрытия, применяют материалы белого, бежевого, желтого цвета. При этом средняя температура поверхности в жаркий солнечный день может снизиться на 6–17° [12, 13]. Однако следует отметить, что светлые покрытия могут стать причиной слепящего эффекта. Эта и другие проблемы применения цветных дорожных покрытий будут рассмотрены в следующем разделе.

Дорожная разметка

Общие сведения о дорожной разметке. Дорожная разметка (маркировка) — открытые видимые, отражающие и (или) тактильные поверхности, нанесенные на дорожное полотно. Дорожная разметка реализована на дорожном полотне в виде изображения определенного вида либо с помощью элементов, выступающих над уровнем дорожного полотна или погруженных в него и вызывающих вибрацию автомобиля или акустические эффекты (так называемые «точки Боттса», шумовые полосы). Нанесение изображений на дорожное полотно на протяжении многих лет осуществлялось краской. Современные материалы для разметки (термопласты, ленты и др. [75, 76]) имеют значительные преимущества перед краской: увеличенная видимость и (или) светоотражательная способность, улучшенная долговечность и возможность временного нанесения, улучшенное сопротивление износу со стороны шин, высокая функциональность, быстрое высыхание после нанесения [3, 77–80].

В зависимости от условий нанесения маркировочные материалы делят на два класса: материалы, наносимые в холодном состоянии при температуре окружающего воздуха, и материалы, наносимые горячим способом (обычно это расплавы, нагретые до температуры 180-220°С). К первому классу относят краски, эмали на органических растворителях, водно-дисперсионные краски, отверждаемые системы и холодные пластики [78]. Ко второму классу относятся термопластики, спрей-пластики, а также термопластичные ленты, приклеиваемые к асфальту с помощью газовой горелки или адгезионного материала. Температура воздуха и покрытия при нанесении разметки этими материалами должна быть в интервале 5–35°С [77–79, 81–84]. Второй класс материалов часто делят на два подкласса: материалы, наносимые путем нагрева и путем плавления [85].

Требования к материалам дорожной разметки

Технические требования к материалам дорожной разметки можно условно разделить на эксплуатационные требования (долговечность, износостойкость, светоотражающая способность, морозостойкость, недопустимость растекания и раскатывания транспортом при высоких положительных температурах, недопустимость растрескивания или разрушения при отрицательных температурах, способность выдерживать многократные оттепели и заморозки) и требования, касающиеся технологии нанесения разметки на дорожное полотно (способность материала находиться в текучем состоянии при температуре выше 180°С, при охлаждении — отвердевать и сохранять форму) [3, 83].

Износостойкость разметочного материала зависит от следующих факторов: структурно-реологические и деформативные свойства разметочного материала и дорожного покрытия, адгезия материала разметки к дорожному покрытию, влияние климатических и погодных условий, присутствие замерзающей и оттаивающей в порах материалов воды, величина эксплуатационной нагрузки. Износостойкость термопластиков в любой период года оказывается выше, чем у других видов маркировочных материалов. Повышение интенсивности износа всех материалов наблюдается при низких температурах окружающей среды, а также при резких переходах между положительными и отрицательными температурами. Деформативные свойства маркировочных материалов определяются полимерным компонентом [86]. Различия деформативных свойств разметочного материала и дорожного покрытия при колебаниях температуры приводят к трещинам, разрушению материала разметки. Адгезия материала разметки к дорожному полотну не должна быть слишком высокой, обеспечивая возможность смещения материалов относительно друг друга с образованием новых адгезионных связей взамен разрушенных [78].

Дорожная разметка в ходе эксплуатации подвергается в основном сжимающим нагрузкам [87]. Материал должен быстро высыхать, застывать и набирать прочность после нанесения, иметь стойкость к истиранию. Этим требованиям часто соответствуют композиционные материалы с высокой степенью наполнения неорганическим наполнителем, которые при температурах эксплуатации находятся в стеклообразном состоянии [3, 78].

Требования к оптическим характеристикам дорожной разметки связаны с яркостью, цветом, световозвращением. Для придания маркировке повышенной яркости (особенно в ночное время) и световозвращающей способности в состав композиций разметки включают световозвращающие материалы. Решающим критерием для выбора цвета дорожной разметки является его контрастность по отношению к цвету дорожного покрытия. В основном используются желтый и белый цвета, как наиболее контрастные серому и черному цвету покрытия [87].

Немаловажную роль играет коэффициент трения. Высокое значение данного параметра будет препятствовать скольжению резины шин.

Кроме представленных выше требований, к материалам разметки предъявляются экономические (основным механизмом снижения стоимости является использование дешевых неорганических наполнителей [87]), экологические требования, которые не всегда учитываются из-за отсутствия данных о воздействии на окружающую среду всех компонентов дорожной разметки [83]. Экологические требования к материалу дорожной разметки связаны также с его сроком службы, возможностью повторного нанесения [85, 88] и обновления старой дорожной разметки [83]. Так, холодный пластик (холодный пластичный агломерат, например, метилметакрилатный) можно обновить распылением холодного пластика, введением стеклянных микрошариков, что восстанавливает утраченную из-за износа разметки шинами автомобилей световозвращающую способность. Для термопластов, характеризующихся высокой температурой плавления (200-220°С), это не всегда оказывается возможным. Высокая стойкость (долговечность) и возможность обновления холодного спреевого пластика приводит к меньшему воздействию на окружающую среду, чем в случае красок на основе растворителя или на водной основе. Например, в Германии, где протяженность дорог с твердым покрытием составляет 645 000 км, а интенсивность движения — около 10 000-15 000 транспортных средств на одну полосу движения в сутки, ежегодно сокращение выбросов в окружающую среду при обновлении холодным спреем составит 297 000 т СО2-эквивалента по сравнению с термопластичными агломератами. Это соответствует выбросам выхлопных газов от 63 000 пассажирских транспортных средств в год [83].

Основные материалы дорожной разметки, их состав и свойства

Композиции для дорожной разметки чаще всего представляют собой сложную систему, в которую, кроме связующего, входят компоненты различного назначения. Однако можно выделить общие компоненты, используемые в составе различных типов материалов разметки: пигменты, световозвращающие элементы, наполнители, усилители адгезии, пластификаторы, диспергаторы, стабилизаторы и др. [78].

Различимость дорожной разметки при различных погодных условиях — одна из проблем, которую можно решить путем контрастирования, используя яркую маркировку [82]. Цвет дорожной разметки в большинстве случаев обеспечивается введением в рецептуру пигментов. В большей степени распространены минеральные пигменты: так, белый цвет дает диоксид титана типа рутил [77, 80, 85, 89–6] или анатаз (реже) [89], оксид цинка, литопон (смесь BaSO₄ и ZnS) [77, 89]; желтый цвет — оксид железа(II) [91], хромат свинца [77, 80, 85, 89], ванадат висмута, титанат никеля, сульфид кадмия и др. [89]; красный цвет — оксид железа(III) [91], сульфид-селенид кадмия, сурик железный, свинцово-молибдатный крон и др.; зеленый цвет — титанат хрома, хромит кобальта, изумрудная зелень (Cr₂O₃·*n*H₂O) и др.; синий цвет — алюминат кобальта, железная лазурь, ультрамарин [89]. Могут использоваться также пигменты растительного происхождения — марена красильная (ярко-красный), резеда (желтый), дрок красильный (желтый), золотарник канадский (желтый), кореопсис красильный (красный), вайда красильная (синий и зеленый), кошениль (красный), облепиха (оранжевый) и др. [91].

Среди органических пигментов часто используют нафтолы [91], производные фталоцианина, азопроизводные (производные бензидина, толуидина и динитранилина) [89, 91], пигменты на основе изоиндолина или изоиндолинона, пигменты на основе дикето-пирроло-пиррола, производные антрахинона, производные перилена или производные тиоиндиго, хинакридоновые и диоксазиновые пигменты. Примерами органических пигментов желтого цвета являются бензимидазолон, хиназолиндионы, хиноксалиндионы, ариламид и их производные; зеленого цвета — трифенилметановые пигменты, фталоцианиновые пигменты; красного цвета — хинакридоновые пигменты, оксазиновые; синего цвета — трифенилметановый пигмент, производные трифеноксазина, фталоцианиновые пигменты; оранжевого цвета азопигменты, производное 4,5,6,7-тетрахлоризоиндолинона [89].

Поскольку чаще всего дорожная разметка имеет белый цвет, целесообразно остановиться подробнее на диоксиде титана — наиболее часто используемом белом пигменте. Диоксид титана имеет следующие аллотропные формы: рутил, анатаз, брукит. Анатазный и рутиловый диоксид титана обладают фотокаталитической активностью, первая форма является более активной. Диоксид титана — полупроводящий оксид, электронно-дырочные пары которого фотогенерируются, когда материал подвергается воздействию излучения с длиной волны менее 400 нм [воздействие естественного излучения (солнца) или искусственного облучения (лампы)]. Эти электронно-дырочные пары способны реагировать с кислородом, влагой окружающего воздуха, гидроксильными группами или органическими продуктами, адсорбированными на поверхности диоксида титана. В результате образуются радикалы, в том числе обладающие большой окислительной способностью супероксидные и гидроксильные радикалы. Таким образом, фотокатализ приводит к разрушению органических молекул на поверхности диоксида титана посредством образования радикалов, которые инициируют разрыв ковалентной связи. Также происходит разложение органического связующего (это явление называется «меление») на поверхности маркировки. При воздействии ультрафиолетового излучения на диоксид титана краевой угол смачивания уменьшается, поверхность становится гипергидрофильной по своей природе, вода хорошо распределяется по поверхности дорожной разметки и скользит между вяжущим и грязью. Это позволяет получить антиадгезионные свойства по отношению к загрязнениям, сохранить свойства видимости ночью и днем с течением времени. Течение воды и движение транспортных средств будут способствовать вымыванию разложившегося связующего, что будет также вести к удалению грязи с поверхности, причем процесс деструкции связующего может протекать в течение месяцев или лет. Таким образом обновляется поверхность маркировки и восстанавливаются ее свойства. Оптимальная вязкость состава для дорожной разметки достигается обычно при содержании анатаза меньше 6 мас%. Наноразмерная анатазная форма диоксида титана обладает прозрачностью, поэтому целесообразно использовать ее совместно с рутилом, который грубее по размеру и имеет высокий показатель преломления [89].

Улучшенная видимость достигается использованием в дорожной разметке световозвращающих материалов (например, светоотражающие стеклянные микрошарики). Стеклянные микрошарики помещают на дорожное покрытие как до, так и после нанесения дорожной разметки, возможно также сочетание этих двух способов [78, 89]. Для достижения большей эффективности светоотражения микрошарики должны частично возвышаться над поверхностью разметки [78, 97]. При выборе высоты, на которую стеклянные микрошарики выступают над поверхностью разметки, следует иметь в виду, что световозвращение существенно снижается в дождливую погоду, когда разметка покрыта пленкой воды [88]. Поэтому предпочтительной является ситуация, когда высота возвышения превышает толщину пленки воды. В то же время при большой высоте возвышения стеклянных микрошариков происходит быстрый износ материала разметки колесами автомобиля [78]. Выступающие частицы не препятствуют очистке от снега [88]. Если стеклянные микрошарики вводятся в состав материала разметки, они проявляются на ее поверхности только после разрушения ее верхнего слоя под воздействием ультрафиолета, воды и дорожного движения.

Стеклянные световозвращающие микрошарики получают чаще всего из переработанного стекла, имеющего показатель преломления *n* = 1.52 [89]. Этот фактор обеспечивает удовлетворительные светотехнические характеристики. В силу представленных выше соображений размеры стеклянных шариков оказываются соизмеримыми с толщиной наносимого слоя краски. Стеклянные микрошарики могут содержаться в разном количестве (до 70 мас% [80, 89, 98]), их размер может варьироваться от 0.8 до 3.5 мм (микрошарики, предварительно вводимые в состав материала разметки) и от 100 до 600 мкм (микрошарики, наносимые на поверхность разметки до момента полного отверждения) [83, 91, 98]. Сочетание средних и крупных стеклянных микрошариков уменьшает абразивный износ [97, 98]. Малый размер частиц микрошариков способствует ускорению застывания состава дорожной разметки, но ухудшает световозвращающие свойства [85]. В патенте [97] описывается введение в материал разметки структурированных агломератов стеклянных микрошариков, в которых центральный микрошарик крупного размера покрыт адгезионным слоем, удерживающим периферийную часть, состоящую из большого количества микрошариков мелкого размера.

Еще одной функцией светоотражающих микрошариков является обеспечение шероховатости поверхности разметки, необходимой для прочного сцепления с колесами автомобиля [75, 77, 80, 99]. Этому способствует придание микрошарикам гидрофильных свойств за счет обработки их поверхности специальными составами [78]. Чтобы не допустить седиментации стеклянных микрошариков, особенно крупных, в жидкой композиции, следует использовать тиксотропные адъюванты (диоксид кремния, глина, синтетический воск, волокнистые материалы); это также способствует формированию контурной шероховатой поверхности [85, 97, 98]. Для обеспечения требуемых светотехнических характеристик стеклянные микрошарики должны быть прозрачными и не содержать пузырьков газа. Также могут использоваться цветные светоотражающие микрошарики, при этом покрытая краской часть микрошариков должна составлять порядка 50% от общей площади его поверхности, а свободная часть должна оказаться достаточной для осуществления нужного светоотражения [97]. Таким образом, введение стеклянных микрошариков способствует сохранению изначального цвета разметки, а также повышению стойкости к воздействию ультрафиолетового излучения [97, 100].

Для придания дорожной разметке повышенной яркости в ночное время, помимо световозвращающих материалов, в составе композиций могут использоваться фотолюминесцентные и хемилюминесцентные материалы, которые окрашивают маркировку в различные цвета (зеленый, синий, красный, желтый и др.). Фотолюминесцентные материалы содержат люминофоры, к которым относят оксиды, нитриды, оксинитриды, сульфиды, селениды, галогениды или силикаты цинка, кадмия, марганца, алюминия, кремния, различных редкоземельных металлов и т.п., или их комбинации. В некоторых случаях люминофоры могут быть активированы путем использования легирующей добавки, также называемой активатором. Легирующие добавки включают медь, серебро, европий, церий, таллий и др., а также их комбинации. Примерами хемилюминесцентных материалов являются производные ксантена (флуоресцеин, родамин, зеленый орегон, эозин и красный техас), нафталина (производные дансила и продана), производные кумарина, производные оксадиазола и др. [96, 101].

Роль наполнителей, используемых в рецептуре дорожной разметки, — регулирование механических (прочностных) свойств [90, 98], электрических, химических, реологических характеристик [89], контроль блеска, повышение вязкости состава, износостойкости, придание антикоррозионных, огнестойких свойств [90, 98]. Введение наполнителей повышает также атмосферостойкость, сопротивление истиранию, адгезию состава. Наполнители используют и для придания пластичности, устойчивости к загрязнению и выцветанию. Они способствуют также улучшению контакта шин автомобилей с поверхностью разметки [89, 92]. Преимущественно используют минеральные (неорганические) наполнители: сульфаты (кальция, бария) [85, 91, 98], силикаты (тальк) [85, 89, 91, 93], алюмосиликаты [91], карбонаты (кальция, магния, бария, доломит) [85, 89, 91, 93, 98], оксиды (аморфный или кристаллизованный диоксид кремния) [80,

81, 85, 89, 98], гидроксиды (алюминия) [85], волокна [89], кислый плагиоклаз [91]. Из этих наполнителей карбонат кальция, сульфат бария, кварцевый порошок являются тонкими, а кварцы, корунды [80, 81, 89, 98], силикаты алюминия — грубыми [89, 92].

Вводимое в композицию количество наполнителя ограничено его влиянием на вязкость состава. Так, содержание наполнителя более 200 мас. ч. в расчете на 100 мас. ч. связующего приводит к резкому увеличению вязкости и соответственно сложности в нанесении маркировки. В то же время малое количество наполнителя (менее 10 мас. ч.) не обеспечивает заметного улучшения характеристик материала разметки [85].

Важным фактором, влияющим на комплекс свойств материала разметки, является размер частиц наполнителя. Отмечается, что пластичность материала разметки возрастает с удельной поверхностью частиц наполнителя; при этом усадка материала при сушке, прочность увеличиваются с уменьшением размера частиц. Совместное использование плагиоклаза с микротальком уменьшает пористость покрытий, что приводит к устойчивости к воздействию воды, щелочи, солей [91]. Размеры частиц наполнителя влияют также на скорость их седиментации, шероховатость поверхности разметки [102].

Поверхностная обработка наполнителя может существенно изменить его поведение и повлиять на свойства композиции. В работе [102] часть наполнителя, используемого в композиции, заменили аппретированным наполнителем, представляющим собой обработанный метилсиланом мелкодисперсный кристобалитовый порошок. Введение данного наполнителя в небольших количествах (до 1 мас%) приводит к увеличению текучести расплава, повышению коэффициента яркости, росту водопоглощения. По эксплуатационным свойствам термопластик, содержащий 1 мас% аппретированного наполнителя, превосходит аналогичные составы с немодифицированными неорганическими наполнителями. При увеличении содержания наполнителя текучесть уменьшается, и при содержании 25.5% композиция перестает течь. Рост вязкости обусловлен образованием сильных связей между связующим и поверхностью частиц наполнителя. Повышение межфазного взаимодействия наполнителя со связующим, обусловленное аппретированием, приводит как к росту температуры размягчения термопластика, так и к увеличению времени службы дорожной разметки.

Состав композиции для дорожной разметки может включать вещества, повышающие липкость (усилители адгезии), а также полиальфаолефиновое масло, которое используют для снижения температуры размягчения усилителей адгезии. К усилителям адгезии относятся алифатические, ароматические, циклоалифатические углеводородные смолы, которые, как отмечено выше, могут выступать и в качестве связующего [103]. В качестве усилителей адгезии применяют также нефтеполимерные и инден-кумароновые смолы [76, 79, 80, 89]. Широкую известность получили нефтеполимерные смолы торговой марки ESCOREZTM компании Exxon Chem, часто используемые в продуктах для горячей маркировки [89]. Смолы с привитыми группами (например, модифицированные малеиновой кислотой или ангидридом) способствуют диспергированию наполнителей и пигментов, что приводит к улучшенным характеристикам текучести и цветности. Ангидридные или кислотные группы смолы могут участвовать в процессах сшивки молекул смол между собой или с другими полимерами, присутствующими в композиции. Включение полярных функциональных групп в смолы способствует усилению адгезионного взаимодействия с такими субстратами, как асфальт, бетон. Сшивание происходит путем добавления бифункциональных агентов, способных реагировать с кислотными или ангидридными группами. В качестве таких агентов можно использовать компоненты, содержащие спиртовые и аминные функциональные группы (диолы, диамины) [104].

Пластификаторы понижают температуру текучести состава, тем самым позволяя наносить маркировку при более низкой и безопасной температуре, а также снижают вязкость расплава, что повышает производительность процесса нанесения разметки. При этом уменьшаются затраты энергии, необходимые для перевода гранул в расплав [76]. Выбор пластификатора обусловливается его способностью растворять смолу и другие компоненты. Роль пластификатора выполняют растительное (касторовое), минеральное [79, 80] масла, эфиры жирных кислот (алифатических монокислот, предпочтительно линолевая кислота), полиолы [89, 92], сложные эфиры фталевой кислоты (диизононилфталат [79, 80, 89, 92], диоктилфталат [85], дибутилортофталат, смесь дибутилортофталата с пентаэритритовым эфиром канифоли [90, 91]), полиэтиленового, парафинового восков [76, 79, 80, 89].

Диспергаторы (смачиватели) — это поверхностно-активные химические соединения, которые применяются для дезагрегирования частиц различных добавок, таких как пигменты и наполнители [89]. В качестве диспергаторов чаще всего используют синтетический или природный лецитин [85, 90, 91], спирты, углеводороды, производные гликоля и др. [89, 92]. Примерами диспергаторов являются 2-амино-2-метил-1-пропанол, диметиламиноэтанол, триполифосфат натрия, лимонная, полиакриловая, полиметакриловая и другие карбоновые кислоты [89].

Стабилизаторы включают антиоксиданты, фотостабилизаторы или ультрафиолетовые абсорберы [85]. Цель их введения — защита от неблагоприятного воздействия окружающей среды во время эксплуатации, придание устойчивости к ультрафиолетовому излучению или воздействию высоких температур [77, 80, 85]. Наиболее часто применяют антиоксиданты фенольного типа (2,4,6-три-*трет*-бутилфенол, производные гидрохинона) [77, 80, 85, 89, 92], антиоксиданты фосфитного типа (трифенилфосфит) [85, 89, 92], фосфины [89, 92], тиоэфиры (пентаэритритил-тетракис[3-лаурилтиопропионат]) [85]. К числу применяемых фотостабилизаторов относятся также соединения на основе стерически затрудненных аминов [например, бис(2,2,6,6-тетраметил-4-пиперидил)себацат] [77, 80, 85], производные бензофенона [77, 80, 89, 92], фосфаты, соединения цинка [77, 80] и др. В качестве абсорберов ультрафиолетового излучения находят применение бензотриазолы, салицилаты, комплексные соединения [80]. Содержание данных компонентов в рецептуре составляет до 5 мас% [77].

Модификаторы вязкости и текучести [75, 77, 79, 103] часто используются в рецептурах маркировок для контроля реологических свойств. К загустителям природного происхождения относят натуральную камедь, карбоксиметилцеллюлозу и гидроксиэтилцеллюлозу, аттапульгитовую глину, к искусственным — акриловые, гидрофобно модифицированные уретановые, на основе поливинилового спирта, органомодифицированный монтмориллонит, аэросил [77, 85, 89, 90]. Набухая в масляных средах, они образуют структурную сетку, удерживающую от оседания пигменты и наполнители (этот фактор очень важен при использовании крупных стеклянных микрошариков), придают составу термостойкость, вязкость, атмосферостойкость, долговечность [91]. В качестве реологических добавок также находят применение полигидроксикарбоксамиды, производные мочевины. Наибольшую эффективность демонстрируют реологические добавки на основе силанизированных коллоидных или осажденных кремнеземов [90, 92].

Связующее является важнейшим компонентом рецептуры дорожной разметки, влияющим на целый комплекс свойств (физико-механические, реологические). Используемое связующее определяет тип материала дорожной разметки, поэтому связующие будут рассмотрены ниже в соответствующих разделах.

Отверждаемые покрытия для дорожной разметки. Основой отверждаемых покрытий для дорожной разметки часто являются эпоксидные связующие. Эпоксидная дорожная разметка обеспечивает долговечность и устойчивость к ультрафиолетовому излучению. Эпоксидные связующие хорошо растекаются на асфальтовых и бетонных поверхностях, заполняя неровности рельефа, являются хорошим субстратом для нанесения световозвращающих стеклянных микрошариков. Рецептура эпоксидных отверждаемых покрытий включает следующие компоненты: эпоксидное связующее, отвердитель, пигменты, наполнители и др. Чаще всего композиции состоят из двух частей: одна часть содержит эпоксидные мономеры или олигомеры с наполнителями, пигментами различного цвета, другая часть — отвердители — одно или нескольких химических веществ, таких как амины, фенолы, спирты или их производные, соли металлов [89, 99]. Среди аминных отвердителей, используемых в составе дорожной разметки на основе эпоксидных смол, следует упомянуть этилендиамин, диэтилентриамин, циклогексильные, бензиловые амины, пиперазин, имидазол. Для интенсификации процесса нанесения разметки в состав композиции могут вводиться ускорители отверждения, в том числе алифатические спирты, фенолы и их производные. В этой роли также используют некоторые соли, например, нитраты натрия, калия или кальция [105].

При смешении двух частей композиции происходит реакция, приводящая к отверждению смолы. Отвердитель может быть нанесен на стеклянные микрошарики или пористый диоксид кремния, вводимые в эпоксидную смолу. Эти носители способствуют быстрому отверждению верхнего слоя эпоксидного покрытия из-за непосредственного контакта со связующим, при этом нижний слой остается текучим долгое время, что дает дополнительное время для прилипания к поверхности проезжей части. Так, сокращение времени отверждения на 50-60% наблюдалось при использовании отвердителей, нанесенных на пористый кремнезем, а нанесение отвердителей на стеклянные микрошарики сокращало продолжительность отверждения на 20-40%. Еще одним фактором, влияющим на время отверждения эпоксидных связующих, является толщина покрытия [105, 106].

Эпоксидные связующие используются во многих типах покрытий на разнообразных подложках, таких как бетон, металл, пластик и др. Примерами коммерческих эпоксидных связующих в дорожной разметке являются LS50, LS60 и LS65 компании Epoplex; Poly-Carb Mark 55, Poly-Carb 55.2, Poly-Carb 55.3, Poly-Carb Mark 55.4, Poly-Carb Mark 55.6 компании Dow Chemicals; Ennis HPS-2, Ennis HPS-3 и Ennis HPS-4 компании Flint-Ennis. Эпоксидное связующее для дорожной разметки применяют в интервале температур нанесения 40–55°С. Более высокие температуры нанесения коррелируют с более коротким временем отверждения и более высокой температурой стеклования отвержденного связующего.

Помимо эпоксидных составов, известны холодные пластики на основе акрилатов, смешиваемых перед применением с компонентами отверждающей системы, вызывающей полимеризацию. Такие холодные пластики часто используют для нанесения разметки в местах наибольшего износа (например, на пешеходных переходах, для изображения стрелок, указывающих полосы движения, формирования шумовых полос) [78, 89]. Они отличаются высокой износостойкостью и длительным сроком эксплуатации (более двух лет), атмосферостойкостью, адгезионной прочностью [78].

В состав холодного пластика (двухкомпонентного типа или на водных смолах однокомпонентного типа) могут входить смолы на основе метакрилата, сшивающий агент, ускорители, пигменты, наполнители, стеклянные микрошарики и др. [78, 89, 92, 107]. Известны реактивные смолы на основе метакрилата, содержащего уретанметакрилаты, метилметакрилаты, которые сшиваются при добавлении полифункциональных метакрилатов с образованием высокопрочного холодного дюропластика [83]. Возможно использование комбинации смол: основной смолы (н-бутилакрилат, метилметакрилат, отвердитель) и реактивной смолы (на основе акриловых полимеров, отвердитель, ускоритель). В качестве ускорителей процесса полимеризации могут выступать 2-этилгексилакрилат, N,N-дигидроксиэтил-*n*-толуидин, N,N-диметил-*n*-толуидин, ароматические замещенные третичные амины [89, 92], агентов передачи цепи — S-метакрилаты, инициаторов — пероксиды или азоинициаторы. Экзотермичность процесса полимеризации позволяет наносить данную разметку с меньшими энергозатратами.

Краски для дорожной разметки. Краски для дорожной разметки традиционно изготавливаются на основе растворов смол в органических растворителях с добавкой других компонентов — пигментов, наполнителей, пеногасителей и др. Смолы могут быть растительного (канифоль [79, 89–91] и ее производные, производные целлюлозы), нефтяного и синтетического происхождения. К последним, в частности, относятся акриловые смолы или их производные [89–91, 98, 108–110], алкидные, аминопластовые, фенопластовые смолы [79, 80, 89–91], дисперсионные связующие, содержащие пластификатор. Сочетание сложного эфира канифоли, имеющего низкое гидроксильное число, низкое кислотное число, с сополимером этилена с винилацетатом, сополимером этилена с н-бутилакрилатом обеспечивает улучшенные стабильные свойства (вязкость, цвет); сополимеры н-бутилакрилата имеют более низкую температуру стеклования по сравнению с сополимером этилена с винилацетатом [111]. Пеногасители — компоненты, которые используют для снижения и предотвращения образования пены [85, 89, 90]. Их роль выполняют силиконовые жидкости, минеральные масла, различные углеводороды и неионогенные поверхностно-активные вещества. Коалесцирующая добавка (коалесцент) представляет собой вещество, которое способствует снижению минимальной температуры пленкообразования, тем самым облегчая процесс коалесценции – слипания капель пленкообразующего. К коалесцирующим агентам относят простые эфиры гликолей, такие как полиэтиленгликоль, полипропиленгликоль и др. [89].

Растворители в рецептурах дорожной разметки используются для достижения требуемой консистенции, обеспечивающей удобство нанесения на дорожное полотно. С точки зрения как повышения долговечности наносимой разметки, так и сокращения выбросов растворителей в атмосферу, снижения пожароопасности, улучшения условий труда при высыхании краски следует стремиться к минимальному содержанию растворителей в рецептуре. В связи с этим в применяемых ныне составах доля сухого вещества может достигать 75% и более [78]. Растворителями для дорожной разметки могут быть как индивидуальные вещества (ароматические углеводороды, такие как толуол, ксилол, алифатические спирты, кетоны, сложные эфиры, метиловые эфиры, химически модифицированные метиловые, этиловые эфиры [85, 89, 91]), так и их смеси [89, 91].

Тенденцией последнего времени у зарубежных производителей является замещение растворителей нефтехимического происхождения малотоксичными биоразлагаемыми растворителями из возобновляемого растительного или животного сырья, что способствует уменьшению негативного воздействия на окружающую среду [89, 91]. Подобные растворители называют «биорастворителями» [90, 91]. Также возможно использование растворителей, которые участвуют в процессе сшивки (например, сиккативное масло) [91].

Альтернативным способом повышения экологической безопасности является применение в качестве растворителя (дисперсионной среды) воды. Основными недостатками подобных составов являются низкая эксплуатационная долговечность и длительное высыхание, хранение при температуре не ниже 0°С [78, 85]. Использование красок с включенными частицами твердого полимера или неорганического наполнителя приводит к улучшению скорости высыхания на дороге, а также увеличивает шероховатость поверхности, что способствует повышению сопротивления скольжению. Смешение частиц со стеклянными микрошариками при приготовлении композиции облегчает разрушение агломератов. Недостатком красок на водной основе является длительная сушка, особенно при повышенной влажности, а также образование корки на поверхности сохнущей краски, затрудняющей удаление влаги из нижних слоев. Для решения этой проблемы в краски могут вводиться частицы сорбента, ионообменной смолы. Подобные системы используются на поверхностях с большими площадями, таких как пешеходные переходы [94, 95].

Среди красок на водной основе стоит выделить латексы акриловых сополимеров с минимальным содержанием органического растворителя. Использование акриловых полимеров уменьшает износ краски в 2-10 раз, краска имеет яркий белый цвет, повышается седиментационная устойчивость [78]. Латексные краски, как правило, содержат, помимо акрилового эмульсионного полимера, летучее основание, пигменты, диспергатор пигмента, поверхностно-активные вещества, несиликоновый пеногаситель, воду, наполнитель, противозамерзающую добавку и др. [78, 93–95]. Температура стеклования акрилового полимера должна быть не ниже 0°С. В противном случае композиция становится излишне мягкой, что приводит к быстрому истиранию разметки и накоплению загрязнений. Используются полимеры и сополимеры альфа-, бета-этиленненасыщенных мономеров и их сложных эфиров (акриловых и метакриловых). Стабилизация латекса обеспечивается за счет использования анионных поверхностно-активных веществ или диспергаторов, вводимых во время эмульсионной полимеризации или добавляемых в эмульсию после полимеризации. Отрицательный заряд частиц латекса образуется также путем включения в полимер небольших количеств отрицательно заряженных функциональных групп [93].

В подобных красках также используются полифункциональные амины с массовым содержанием мономерных звеньев, включающих аминную группу, от 20 до 100% и не имеющие кислотных групп. Чаще всего применяют аминоалкилвиниловые эфиры или сульфиды (например, бета-аминоэтилвиниловый эфир), акриламидные или акриловые эфиры (например, диметиламиноэтилакрилат), N-акрилоксиалкилоксазолидины (например, оксазолидинилэтилметакрилат), а также мономеры, которые легко генерируют амины при гидролизе (альдимины) [93].

Летучее основание, способное испаряться в условиях сухого воздуха, повышает pH композиции до точки, в которой полифункциональный амин находится в неионном состоянии, что предотвращает взаимодействие полиаминов с анионно-стабилизированной эмульсией. После нанесения летучее основание испаряется, снижая pH композиции, что в свою очередь инициирует взаимодействие полиаминов с частицами латекса. Чаще всего в качестве летучего основания используют аммиак либо этилендиамин [93].

Поверхностно-активные вещества в основном используют для снижения поверхностного натяжения. Неионогенные поверхностно-активные вещества (например, комбинация полиэтиленгликолевого эфира и жирного спирта) получили широкое применение в рецептуре дорожной разметки [89].

В качестве стабилизатора в циклах замерзанияоттаивания в латексных составах используют этанол, в качестве коалесцента — тексанол. Добавление в состав латексной краски пористого кремнезема с удельной площадью поверхности от 300 до 400 м²·г⁻¹ и пористостью от 1.0 до 1.9 см³·г⁻¹ позволяет сформировать высоковязкую композицию. Пористый кремнезем, дисперсии которого имеют кислую среду с pH 6–6.5, снижает pH латексной краски. Это позволяет ускорить процесс высыхания и за счет этого увеличить толщину наносимого слоя, что делает композицию интересной альтернативой термопластичной маркировке, для которой требуется высокая температура нанесения [112].

Применение в латексных красках до 1 мас% неорганического оксида металла (хелатный оксид цинка, диоксид титана) повышает устойчивость дорожной разметки к ультрафиолетовому излучению. Хелатирование оксидов осуществляется при помощи основания, например, гидроксида натрия, аммиака, аргинина [93].

При выборе добавок следует стремиться к тому, чтобы они не влияли на pH состава. Содержание твердых веществ в таких красках может достигать 70% по объему. Подобные составы используются для разметки на дорогах, парковках, велосипедных дорожках. Преимуществами таких красок являются относительно быстрое высыхание, стабильность при хранении при повышенной температуре, хорошее сопротивление воздействию протектора шин [93].

Фотоотверждаемые составы для дорожной разметки. Фотоотверждаемые составы не требуют сушки и удаления растворителя, а также позволяют наносить более толстый слой разметки. Фотоотверждение реализуется за счет полимеризации мономера, имеющего ненасыщенные связи, по радикальному или катионному механизму под действием света. Присутствие в материале разметки пигментов, рассеивающих свет и затрудняющих его проникновение в нижние слои наносимой разметки, обусловливает важность выбора фотоинициатора, запускающего процесс полимеризации. Помимо мономера, фотоинициатора и пигментов, в состав композиции могут входить краситель, сенсибилизатор, ускоритель полимеризации, наполнители, стеклянные микрошарики, пластификаторы, диспергатор, пеногаситель. В силу трехмерной структуры формирующейся сетки химических связей фотоотверждаемая композиция имеет повышенную стойкость к истиранию, долговечность, атмосферостойкость [85].

Для мономеров, используемых в фотоотверждаемых составах, характерна температура кипения выше 150°С, что предотвращает загрязнение окружающей среды. Примерами таких соединений являются эпоксиметакрилатные, уретанметакрилатные, полиэфирметакрилатные, полибутадиенметакрилатные смолы, диэтиленгликольмоноэтиловый эфир метакрилата, другие моно- и полифункциональные мономеры. Эпоксиметакрилатные и уретанметакрилатные смолы имеют высокие скорости фотоотверждения, а отвержденные материалы на их основе характеризуются высокой стойкостью к истиранию и повышенной долговечностью при условии их содержания в композиции не менее 10%.

В патенте [85] для инициирования реакции фотоотверждения используется комбинация катионного красителя и УФ-сенсибилизатора на основе четвертичного аниона бора. Распад молекулы сенсибилизатора под действием УФ-излучения вызывает обесцвечивание красителя, что делает возможным прохождение реакции отверждения.

Используемые в таких системах инициаторы радикальной полимеризации возбуждаются при облучении ультрафиолетовыми лучами с длиной волны 400 нм или менее, что приводит к образованию радикала. Выделяют два типа инициаторов: фотоинициаторы типа P1, используемые как индивидуальные вещества, и фотоинициаторы типа P2, применяемые в сочетании с донорами водорода. Под донорами водорода понимаются вещества, способные передавать атом водорода молекуле инициатора, возбужденной действием света. К веществам группы P1 относятся соединения типа бензоина или ацетофенона, группы Р2 — типа бензофенона или тиоксантона.

Роль ускорителя полимеризации выполняют соли диарилиодония, триарилсульфония, N-алкоксипиридиния, соединения триазина, имеющие тригалогенметильную группу. Ускоритель принимает электрон от радикала, образующегося при облучении светом, образуя новый радикал. При содержании ускорителя меньше 0.005 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера он не оказывает существенного влияния на скорость отверждения, а при содержании больше 10 мас. ч. на 100 мас. ч. мономера отмечают ухудшение механических свойств отвержденной композиции.

Также в состав фотоотверждаемой композиции могут входить ингибиторы термической полимеризации, обеспечивающие стабильность композиции при хранении (гидрохинон, катехол, фенотиазин), компоненты, придающие седиментационную стабильность, инициаторы термополимеризации (бензоилпероксид, дикумилпероксид, соли кобальта) [85].

Термопластичные материалы для дорожной разметки. Большое распространение в качестве материала для дорожной разметки получили термопластики, представляющие собой полимерные многокомпонентные композиционные материалы на основе термопластичных связующих, наносимые горячим способом [3, 84]. Для обеспечения эксплуатационной долговечности разметочного материала необходимо определенное соотношение величин ударопрочности, эластичности и адгезии. Оно достигается введением в состав термопластика оптимальных количеств полимера, пластификатора, других добавок, обеспечивающих сохранность формы, а также эластомеров, повышающих стойкость к ударным воздействиям [84]. Для термопластика при использовании в дорожной разметке определяющим критерием является предел текучести, именно он показывает предельное напряжение, при котором возможна эксплуатация материала дорожной разметки. Термопластичные материалы сильно чувствительны к следующим факторам: чистота дорожного полотна, соблюдение технологии нанесения, интенсивность движения транспортных средств, правильность выбора типа материала с учетом условий окружающей среды. При температуре эксплуатации данные материалы находятся в стеклообразном состоянии, при этом они способны выдерживать довольно большие нагрузки без существенных деформаций, однако не являются столь же хрупкими, как силикатные стекла [3].

Технология получения термопластиков, применяемых в дорожной разметке, хорошо известна и уже несколько десятилетий успешно реализуется на промышленном уровне как в России, так и за рубежом [3]. По таким критериям, как текучесть, растекаемость, плотность, время отверждения, коэффициент яркости и истираемость, отечественные композиции не уступают зарубежным. Существенные различия между ними отмечаются по следующим показателям: водопоглощение (тысячные доли процента у зарубежных марок против десятых у отечественных), температура размягчения и адгезия при сдвиге. Высокое водопоглощение, недостаточная адгезия и низкая температура размягчения приводят к уменьшению срока службы дорожной разметки. Коэффициент сцепления с шинами связан с блеском термопластика: если блеск не превышает 14%, то коэффициент сцепления больше 0.3. При увеличении данного показателя сцепление оказывается ниже [78].

Нанесение термопластичной разметки на дорожное полотно горячим способом осуществляется следующим образом. Термопластичный материал нагревают до температур 160-230°С, а после его перехода в состояние расплава распыляют на поверхность дорожного покрытия. После охлаждения разметка приобретает форму твердой линии [79, 85, 89, 113]. Использование холодной воды после нанесения маркировки ускоряет процесс затвердевания, приводит к экономии времени и трудозатрат [79, 113]. Термопластичные материалы наносят достаточно толстым слоем — 2-4 мм, что обеспечивает длительный срок службы (в течение 2 лет и более) [78, 112], но сказывается на стоимости такой разметки — она оказывается выше, чем для лакокрасочных материалов [78]. Поэтому вопрос создания более дешевого материала для дорожной разметки, чем термопластики [112, 114], но не уступающего им по комплексу свойств, остается актуальным. Термопластичные материалы дорожной разметки обычно используются в качестве краевых, осевых линий, непрерывных, пунктирных или ограничительных полос для обозначения пешеходных переходов, железнодорожных переездов, аэропортов, автостоянок и в местах интенсивного движения (более 10 000 автомобилей в сутки) [75, 76, 79, 89, 113].

Термопластичный материал для нанесения разметки может изготавливаться и храниться в виде порошка, блочного материала и гранул (пеллет). Термопластик в порошковой форме способен впитывать влагу, что приводит к его слеживанию и очевидным затруднениям при нанесении дорожной разметки и снижению ее качества. Блочная форма материала также характеризуется неудобством нанесения в связи с необходимостью одновременного перевода в расплав большой массы материала. Поэтому оптимальной формой термопластиков для нанесения разметки является гранулированная. Помимо стабильности при хранении, она обеспечивает двукратное увеличение долговечности маркировки (до 3–6 лет) по сравнению с порошковой и блочной формами [75], устойчивость к атмосферному воздействию [75, 76]. Гранулы могут иметь специальное покрытие для предотвращения слеживания и комкования. Отмечается, что наличие такого покрытия не только позволяет интенсифицировать процесс нанесения термопластичной разметки, но и улучшает механические свойства и долговечность наносимой разметки.

Рецептура термопластика для дорожной разметки может содержать следующие компоненты: связующее [76, 79, 80, 89, 98, 104, 111], пластификатор [79, 80, 89], пигмент [77, 80, 89], наполнители [80, 89, 98, 102, 113], стеклянные микрошарики [77, 80, 89], эластомеры [75, 77, 79, 87, 102], модификаторы вязкости [75, 77, 79, 102], ультрафиолетовые стабилизаторы и др. [77, 80, 113]. Выпускаемые термопластичные материалы являются высоконаполненными композиционными материалами. Свойства таких композиций в большой степени определяются межфазным взаимодействием полимерной части с твердой поверхностью наполнителей [103].

Роль связующего в термопластиках могут выполнять полимеры и смолы, которые были описаны выше при рассмотрении других видов дорожной разметки, в частности, нефтеполимерные смолы, производные канифоли, полиэфирные смолы и т. п. Следует отметить использование полиамидной смолы (3-10 мас%) в составах термопластиков. Полиамиды обладают более высоким модулем упругости по сравнению с большинством полимерных систем, что способствует увеличению срока службы. Полиамидные связующие демонстрируют меньшую подверженность растрескиванию и расслаиванию в условиях замерзания-оттаивания по сравнению с другими термопластами. Увеличение содержания полиамидной смолы приводит к улучшению износостойкости, ударопрочности (уменьшается воздействие низких температур), долговечности, придает высокую термостойкость и хорошие прочностные характеристики. Температура размягчения составов на основе полиамидов находится в интервале 115-140°С. Термопластик горячего нанесения, содержащий в своем составе полиамидные смолы, стабильно выдерживает работы по техническому обслуживанию дорог, воздействие шин. Тем не менее использование полиамидных смол в современных термопластичных составах для дорожной разметки весьма ограниченно в связи с их высокой стоимостью [80].

Для повышения эластичности термопластиков используют тройные блок-сополимеры стирол-бутадиен-стирол [3, 75, 77, 79, 102], стирол-изопренстирол [3], сополимеры этилена с винилацетатом с различным содержанием винилацетатных групп [3, 77], малеинизированный полиэтилен, аморфные полиальфаолефины, сополимер этилена и октена [3], сополимер этилена с акриловой кислотой [77], полиуретаны, полиамиды [79]. Первые два сополимера, а также сополимер этилена с винилацетатом с высоким содержанием винилацетатных групп (до 70%) обладают низкими значениями предела текучести и модуля упругости, которые не позволяют материалу выдерживать высокие сжимающие нагрузки. Высокими значениями предела текучести и модуля упругости обладают сополимеры этилена с винилацетатом с содержанием винилацетатных групп 28% и менее, аморфные полиальфаолефины, сополимеры этилена и октена [3]. Сополимеры этилена с винилацетатом, с акриловой кислотой, содержащие привитой малеиновый ангидрид в количестве до 6 мас%, вводятся для улучшения трещиностойкости [77], а также для стабилизации вязкости дорожной разметки. Термопластичные полиуретаны и полиамиды используют для повышения эластичности и ударопрочности, износостойкости [79]. Бутадиеновый каучук может также выступать в роли модификатора ударной вязкости [77, 115].

Вследствие постепенного послойного истирания термопластичной разметки из нее удаляются мелкие частицы наполнителя. Это приводит к снижению сопротивления скольжению (особенно во влажных условиях) и устойчивости к воздействию шин. Чтобы увеличить долговременное сопротивление скольжению и уменьшить износ разметки шинами, целесообразно использовать в составе композиции разметки крупный зернистый наполнитель. Широкое применение имеют материалы с высоким коэффициентом трения (твердость по Моосу более 6): корунд, кварц, дробленый гравий, гранит, кальцинированная глина, никелевый шлак, диоксид кремния и др. [113].

Разновидностью термопластичной маркировки являются предварительно отформованные разметочные полосы, которые быстро прилипают в процессе нанесения к подложке за счет использования адгезивов или частичного нагрева [79, 85, 113]. Термопластичный материал для разметки дорог может предварительно иметь сформированный рисунок, включающий несколько секций, которые соединяются между собой в процессе нанесения на дорожное покрытие [79, 113]. Это используется для обозначения пешеходных переходов, перекрестков, парковок, зон взлета и посадки вертолетов; изображения цифр, букв на дороге (например, «СТОП»). Подобные составы содержат смолы (например, алкидную [79] или полиуретановую), керамические и стеклянные микрошарики, пигменты, наполнители и другие добавки, нанесенные на чувствительный к давлению клей [89, 113] или клей-расплав. Клей-расплав может быть изготовлен на основе полиамидов, сополимеров этилена с винилацетатом, сополимеров этилена с этилакрилатом, реакционноспособных полиуретанов, тройных блок-сополимеров стирол–изопрен–стирол, стирол–бутадиен–стирол (при этом радиальные блок-сополимеры стирола, содержащие по меньшей мере 40 мас% диблочных сополимеров, обеспечивают большую удерживающую способность и низкую вязкость расплава по сравнению с линейными блок-сополимерами [116]).

Развитие технологий и материалов дорожной разметки: тенденции последних лет

Значение дорожной разметки существенно изменилось с появлением во многих современных автомобилях систем помощи водителю, способных распознавать разметку, а затем и с появлением беспилотных автомобилей. Проблемы различимости разметки, в том числе в сложных погодных условиях, оказалось возможным решать не только за счет оптического контрастирования. Так, в состав разметки наряду со стеклянными микрошариками могут быть введены металлические частицы диаметром 0.5-2.5 мм (содержащие индивидуальные металлы или их сплавы). Этим достигается дополнительная отражающая способность дорожной разметки для электромагнитного излучения [для микроволн и (или) инфракрасного излучения]. Транспортное средство может быть оснащено соответствующим детектором, который обнаруживает отраженное излучение. Для закрепления металлических частиц на поверхности разметки могут быть использованы усилители адгезии: силаны, гидроксиэфиры (гидроксиэтилметакрилат), аминоэфиры (N-диметиламинопропилметакриламид), уретаны и др. Совместно с металлическими частицами могут использоваться поверхностно-силанизированные стеклянные микрошарики диаметром 600–1400 мкм [82]. Металлические частицы и стеклянные микрошарики также могут быть во время производства совместно добавлены в клейкую ленту для нанесения разметки. Если используется краска на водной основе либо холодный пластик (на смоле), то частицы вводятся незадолго до применения в один из компонентов либо рассеиваются во время (пистолетом под давлением) или после нанесения материала. Если такие частицы оказываются на поверхности, то они вносят дополнительный вклад в общее светоотражение [82].

Обеспечить улучшенную контрастность разметки также можно с помощью многослойного покрытия. Асфальт со временем меняет цвет, становясь беловато-серым. Бетонное же покрытие имеет светло-серый цвет изначально. Дорожная разметка чаще всего имеет белый, желтый/оранжевый цвета, которые обладают хорошими контрастностью и видимостью на свежем черном покрытии, однако контраст уменьшается с износом полотна. Черный цвет разметки или его комбинация с желтым/оранжевым цветом оказываются наиболее заметными на бетонных дорогах, а также на старых полотнах. Предлагаемый в патенте [117] способ маркировки подразумевает нанесение многослойного покрытия, включающего первый слой смолы, слой резины (с отверстиями), второй слой смолы со светоотражательными элементами. После нанесения всех слоев происходит охлаждение, затвердевание маркировки. Часть маркировки закрывается бумагой, затем она окрашивается краской в нужный цвет. Погодные условия и движение автомобильного транспорта способствуют удалению бумажного слоя с маркировки, обнажая черные (не закрашенные краской) фрагменты. Утверждается, что такая комбинированная дорожная разметка, сочетающая светлые (окрашенные краской) и черные (свободные от слоя краски) фрагменты, обладает повышенной видимостью по сравнению с маркировкой, выполненной только светлым цветом. Затекание битума в отверстия в резиновом слое и его последующее затвердевание в нем обеспечивает более прочное сцепление резинового слоя с дорожным покрытием. Предполагается, что восстановление такой маркировки после продолжительного использования будет включать повторное нанесение маскирующего бумажного слоя и затем слоя краски [117].

В Нидерландах в 2012 г. запущен проект по нанесению дорожной разметки флуоресцентными красками. Днем такая разметка заряжается от солнца, ночью же она может светиться в течение 10 ч. Там же термокраской нанесена динамическая дорожная разметка, реагирующая на внешние условия: если на улице холодно (ниже 3°С), то незаметные в обычном состоянии снежинки становятся видны, предупреждая о гололедице [87].

Заключение

Использование цветных асфальтобетонов на перекрестках, для выделения пешеходных переходов, велосипедных полос обусловлено в первую очередь снижением аварийности в зоне их применения. Для получения цветных асфальтобетонов наиболее перспективно применение полимерных бесцветных вяжущих, которые, в отличие от битумных вяжущих, обеспечивают яркий цвет покрытия. Полимерная основа таких асфальтобетонов придает им ценные механические свойства, способствуя большей эластичности при низких температурах и предотвращению появления колейности при высоких. Перспективным представляется использование в составе полимерных вяжущих полимерных отходов.

В области дорожной разметки следует отметить тенденции к использованию красок со сниженным содержанием органических растворителей, красок на водной основе, а также на биоразлагаемых растворителях, получаемых из природного сырья. Эти тенденции постепенно приводят к снижению доли традиционных красок на основе органических растворителей, являющихся наиболее широко используемым материалом для нанесения дорожной разметки. Получают распространение и разнообразные материалы, не содержащие растворителей, — термопластики, отверждаемые покрытия. Для нанесения различных элементов разметки целесообразным оказывается использование материалов, относящихся к разным видам маркировки и соответственно обладающих различными свойствами.

Активно разрабатываются высокотехнологичные системы разметки, в том числе многоцветные, «умные» динамические, с подсветкой.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Петрухина Наталья Николаевна, к.т.н., с.н.с. ИНХС РАН, ORCID: 0000-0002-6125-902Х

Безруков Николай Петрович, м.н.с. ИНХС РАН, ORCID: 0000-0001-9869-3834

Антонов Сергей Вячеславович, к.х.н., зам. директора ИНХС РАН, ORCID: 0000-0002-8966-7906

Список литературы

 [1] Lee R. W., Kim J. W., Kim D. W. Development of color pavement in Korea // J. Transp. Eng. 1985. V. 111.
 N 3. P. 292–302. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-947X(1985)111:3(292)

- [2] Голубенко В. В., Александров А. С., Сиротюк В. В. Анализ методов прогнозирования функциональной долговечности дорожной разметки // Вестн. Сибирской гос. автомобильно-дорожной академии. 2012. Т. 15. № 4. С. 574–587.
- https://doi.org/10.26518/2071-7296-2018-4-574-587
- [3] Демидёнок К. В., Соломкин И. А., Новиков А. И., Злобин В. Б., Алешинская С. В. Влияние эластомеров различной химической природы на физико-механические свойства термопластичных материалов для дорожной разметки // Интернет-журн. «Науковедение». 2013.№ 5. URL: https://naukovedenie. ru/PDF/90tvn513.pdf (дата обращения 20.12.2018).
- [4] Liu Q., Varamini S., Tighe S. Field Evaluation of Red-Coloured hot mix asphalt pavements for bus rapid transit lanes in Ontario, Canada // Coatings. 2017. V. 7. N 5. P. 58–69.

https://doi.org/10.3390/coatings7050058

- [5] Merusi F., Giuliani F. Chromatic and rheological characteristics of clear road binders // Transportation Research Record. 2012. N 2293. P. 114–122. https://doi.org/10.3141/2293-14
- [6] Autelitano F., Giuliani F. Daytime and nighttime color appearance of pigmented asphalt surface treatments // Construction Building Mater. 2019. V. 207. P. 98–107. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.02.100
- [7] Bocci M., Grilli A., Cardone F., Virgili A. Clear asphalt mixture for wearing course in tunnels: Experimental application in the Province of Bolzano // Procedia — Social and Behavioral Sci. 2012. V. 53. P. 115–124. https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2012.09.865
- [8] Hunter W. W., Harkey D. L., Stewart J. R., Birk M. L. Evaluation of blue bike-lane treatment in Portland, Oregon // Transportation Research Record J. of the Transportation Research Board. 2000. V. 1705. P. 107– 115. https://doi.org/10.3141/1705-16
- [9] Ando R., Inagaki T., Mimura Y. Does colored pavement make non-signalized intersections safer? A case study in Japan // Procedia — Social and Behavioral Sci. 2011. V. 20. P. 741–751.

https://doi.org/10.1016/j.sbspro.2011.08.082

- [10] Kyriakodis G.-E., Santamouris M. Using reflective pavements to mitigate urban heat island in warm climates — Results from a large scale urban mitigation project // Urban Climate. 2018. V. 24. P. 326–339. https://doi.org/10.1016/j.uclim.2017.02.002
- [11] Ekrias A., Eloholma M., Halonen L. The effects of colour contrast and pavement aggregate type on road lighting performance // Light & Eng. 2009. V. 17. N 3. P. 76–91.
- [12] Tukiran J., Ariffin J., Naser Abdul Ghani A. Comparison on colored coating for asphalt and concrete pavement based on thermal performance and cooling effect // J. Teknol. 2016. V. 78. N 5. P. 563– 570. https://doi.org/10.11113/jt.v78.8239

- [13] Synnefa A., Karlessi T., Gaitani N., Santamouris M., Assimakopoulos D. N., Papakatsikas C. Experimental testing of cool colored thin layer asphalt and estimation of its potential to improve the urban microclimate // Building and Environment. 2011. V. 46. N 1. P. 38–44. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2010.06.014
- [14] Pat. US 2195536 (publ. 1935). Light colored asphalt.
- [15] Сюньи Г.К. Цветной асфальтобетон. М.: Транспорт, 1964. С. 11–16.
- [16] Pat. US 2332311 (publ. 1940). Colored emulsifies asphalt composition.
- [17] Emery J. J., Guo P., Stolle D. F. E., Hernandez J., Zhang L. Light-coloured grey asphalt pavements: From theory to practice // Int. J. Pavement Eng. 2014. V. 15. N 1. P. 23–35. https://doi.org/10.1080/10298436.2013.782402
- [18] Pat. application US 2010/0029808 (publ. 2020). Pigmentable asphalt binder composition.
- [19] Pat. GB 1011260 (publ. 1961). Pigmentable Binder suitable for use in applications from which Petroleum Bitumens and Coal Tars are Disqualified by reason of their Dark Color.
- [20] Pat. CA 712211 (publ. 1965). Pigmentable binder suitable for use in road surfacing.
- [21] Pat. application EP 0330281 (publ. 1988). Pigmentable binder composition.
- [22] Пат. RU 2418019 (опубл. 2011). Вяжущее для дорожных пластобетонов.
- [23] Пат. RU 2537596 (опубл. 2015). Вяжущее для цветных асфальтобетонов.
- [24] Пат. RU 2620120 (опубл. 2017). Вяжущее для цветного асфальтобетона.
- [25] Matinez-Boza F., Partal P., Conde B., Callegos C. Steady-state flow behavior of synthetic binders // Fuel. 2001. V. 80. N 3. P. 357–365. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00096-X
- [26] Airey G. D., Mohammed M. H., Fichter C. Rheological characteristics of synthetic road binders // Fuel. 2008.
 V. 87. N 10–11. P. 1763–1775. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.012
- [27] *Кулясова И. С., Печеный Б. Г.* Свойства цветных пластбетонов с добавками полимеров // Технология бетонов. 2013. № 7. С. 40–41.
- [28] Pat. application US 2008/0300351 (publ. 2008). Colored binder for pavement of a road and method for producing the same.
- [29] Xu W., Luo R., Zhang K., Feng G., Zhang D. Experimental investigation on preparation and performance of clear asphalt // Int. J. Pavement Eng. 2018. V. 19. N 5. P. 416–421. https://doi.org/10.1080/10298436.2017.1402602
- [30] Задорожний Д. В., Горелов С. В., Колев В. Г. Комплексное полимерное связующее для цветных пластбетонов // Интернет-журн. «Науковедение». 2012. № 4.

https://naukovedenie.ru/PDF/88trgsu412.pdf (дата обращения 23.10.2020).

- [31] Мардиросова И. В., Черных Д. С. Исследование методом ИК-спектроскопии полимерного вяжущего для цветных пластбетонов // Наука и техника в дорожной отрасли. 2012. № 2. С. 26-28.
- [32] Pat. application 2005/0038147 (publ. 2005). Pigmentable binder composition.
- [33] Pat. US 6358621 (publ. 2002). Synthetic asphalt.
- [34] Tang X., Kong C., Tian J., Li Y., Jin Z., Bai H. Preparation and pavement performance of colored asphalt // Appl. Mechanics Mater. 2015. V. 727-728. P. 362–365. https://doi.org/10.4028/www.scientific. net/AMM.727-728.362
- [35] Robati M., Lommerts B. J., Carter A., Cotiuga I. New colored micro-surfacing formulation with improved durability and performance // 13th Int. Conf. on Asphalt, Pavement Engineering and Infrastructure. Liverpool, UK, 2014. V. 13. P. 29.
- [36] Антонов С. В., Петрухина Н. Н., Пахманова О. А., Максимов А. Л. Процесс гидрирования для получения светлых нефтеполимерных смол — компонентов адгезивов и клеев-расплавов (обзор) // Нефтехимия. 2017. T. 57. № 6. C. 605-623 [Antonov S. V., Petrukhina N. N., Pakhmanova O. A., Maksimov A. L. Hydrogenation process for producing light petroleum resins as adhesive and hot-melt components (review) // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 12. P. 983-1001. https://doi.org/10.1134/S0965544117120027].
- [37] Chailleux E., Audo M., Goyer S., Queffelec C., Marzouk O. Advances in the development of alternative binders from biomass for the production of biosourced road binders // Advances Asphalt Mater. Elsevier Ltd, 2015. P. 347-362. http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100269-8.00011-8
- [38] Navarro F. J., Partal P., Martínez-Boza F., Gallegos C. Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders // Eur. Polym. J. 2005. V. 41. N 6. P. 1429–1438. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2004.12.006
- [39] Yang S.-H., Suciptan T. Rheological behavior of Japanese cedar-based biobinder as partial replacement for bituminous binder // Construction Building Mater. 2016. V. 114. P. 127-133. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.100
- [40] Pat. US 5021476 (publ. 1991). Dyeable pavement material.
- [41] Pat. EP 1466878 (publ. 2004). Vegetal binder for the realisation of materials for buildings and/or public works.
- [42] Pierard N., De Visscher J., Vansteenkiste S., Vanelstraete A. Colored asphalt pavements: Mix design and laboratory performance testing // 8th RILEM Int. Symp. on Testing and Characterization of Sustainable and Innovative Bituminous Materials. 2016. RILEM Bookseries 11.
 - https://doi.org/10.1007/978-94-017-7342-3_23

- [43] Xin Z. Research application of colored asphalt mixture pavement // Advanced Mater. Res. 2014. V. 900. P. 459–462. https://doi.org/10.4028/www.scientific. net/AMR.900.459
- [44] Черных Д. С., Илиополов С. К., Мардиросова И. В. Модифицированный цветной пластбетон для дорожного строительства // Наука и техника в дорожной отрасли. 2010. № 4. С. 24-27.
- [45] Destrée A., Piérard N., Vanelstraete A. Development of a test method to determine the colour durability of coloured bituminous mixtures // Road Mater. Pavement Design. 2015. V. 16. P. 170-186. https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1029670
- [46] Lin D.-F., Luo H.-L. Fading and color changes in colored asphalt quantified by the image analysis method // Construction Building Mater. 2004. V. 18. N 4. P. 255–261. https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2004.01.004
- [47] Gao M., Xiao B., Liao K., Cong Y.-F., Dai Y. Aging behavior of colored paving asphalt // Petrol. Sci. Technol. 2006. V. 24. N 6. P. 689-698. http://dx.doi.org/10.1081/LFT-200041176
- [48] Tang P., Mo L., Pan C., Fang H., Javilla B., Riara M. Investigation of rheological properties of light colored synthetic asphalt binders containing different polymer modifiers // Construction Building Mater. 2018. V. 161. P. 175-185.

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.098

- [49] Martinez-Boza F., Partal P., Conde B., Gallegos C. Influence of temperature and composition on the linear viscoelastic properties of synthetic binders // Energy & Fuels. 2000. V. 14. P. 131-137. https://doi.org/10.1021/ef990072f
- [50] Partal P., Martinez-Boza F., Conde B., Gallegos C. Rheological characterization of synthetic binders and unmodified bitumes // Fuel. 1999. V. 78. P. 1-10. https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00121-5
- [51] Airey G., Mohammed M. Rheological properties of polyacrylates used as synthetic road binders // Rheologica Acta. 2008. V. 47. P. 751-763. https://doi.org/10.1007/s00397-007-0250-3
- [52] Airey G., Grenfell J., Apeagyei A., Subhy A., Lo Presti D. Time dependent viscoelastic rheological response of pure, modified and synthetic bituminous binders // Mechanics Time-Dependent Mater. 2016. V. 20. P. 455-480. https://doi.org/10.1007%2Fs11043-016-9295-y
- [53] Brule B., Le Bourlot F., Potti J. Synthetic binder emulsion: Application // First Congress on Emulsion. 1993. V. 3. P. 1-5.
- [54] Whiteoak D. Shell Bitumen Handbook. Shell Bitumen UK, Riversdell Hause: Surrey, 1990. P. 14-16.
- [55] Vonk W., Van Gosswilligen G. Shell Laboratorium: Amsterdam, 1991. Report 8.18. P. 1–14.
- [56] Sengoz B., Bagayogo L., Oner J., Topal A. Investigation of rheological properties of transparent

bitumen // Construction Building Mater. 2017. V. 154. P. 1105–1111.

https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.239

- [57] Lee H., Kim Y. Laboratory evaluation of color polymer concrete pavement with synthetic resin binder for exclusive bus lanes // Transportation Research Record: J. Transportation Research Board. 1991. P. 124–132. https://doi.org/10.3141/1991-15
- [58] Santagata F., Canestrari F., Ferrotti G., Graziani A. Experimental characterization of transparent synthetic binder mixes reinforced with cellulose fibres // Proceedings of the 4th Int. SIIV Congress. Palermo, Italy, 2007. P. 1–11.
- [59] Adedeji A., Grunfelder T., Bates F., Macosko C., Stroup-Gardiner M., Newcomb D. Asphalt modified by SBS triblock copolymer: Structures and properties // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. P. 1707–1723. https://doi.org/10.1002/pen.10567
- [60] Lewandowski L. Polymer modification of paving asphalt binders // Rubber Chem. Technol. 1994. V. 67. N 3. P. 447–480. https://doi.org/10.5254/1.3538685
- [61] Isacsson U., Lu X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens: State of the art // Mater. Structures. 1995. V. 28. P. 139–159. https://doi.org/10.1007/BF02473221
- [62] Ho R.-M., Adedeji A. Giles W., Hajduk D., Macosko C., Bates F. Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers // J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys. 1997. V. 35. P. 2857–2877. https://doi.org/10.1002/ (SICI)1099-0488(199712)35:17%3C2857::AID-POLB10%3E3.0.CO;2-6
- [63] King G., King H., Harders O., Arand W., Chaverot P., Planche J. Influence of asphalt grade and polymer concentration on the low temperature performance of polymer modified asphalt // J. Association Asphalt Paving Technol. 1993. V. 62. P. 1–22.
- [64] Collins J., Boulding M., Gelles R., Berker A. Improved performance of paving asphalt by polymer modification // J. Association Asphalt Paving Technol. 1991. V. 60. P. 43–79.
- [65] Lu X., Isacsson U. Characterization of styrenebutadiene-styrene polymer modified bitumes comparison of conventional methods and dynamic mechanical analyses // J. Testing Evaluation. 1997. V. 25. N 4. P. 383–390. https://doi.org/10.1520/JTE11874J
- [66] Yousefi A., Ait-Kadi A., Roy C. Effect of used-tirederived pyrolytic oil residue on the properties of polymer-modified asphalts // Fuel. 2000. V. 79. N 8. P. 975–986.

https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00216-1

- [67] Ati-Kadi A., Brahimi H., Bousmina M. Polymer blends for enhanced asphalt binders // Polym. Eng. Sci. 1996.
 V. 36. P. 1724–1733. https://doi.org/10.1002/pen.10568
- [68] Dutta U. Compatibility and rheological study of ASR asphalt binder // J. Mater. Civil Eng. 1998.

V. 10. N 1. P. 40-44. https://doi.org/10.1061/ (ASCE)0899-1561(1998)10:1(40)

- [69] Martinez-Boza F., Partal P., Navarro F., Gallegos C. Rheology and microstructure of asphalt binders // Rheologica Acta. 2001. V. 40. P. 135–141. https://doi.org/10.1007/s003970000140
- [70] Airey G., Wilmot J., Grenfell J., Irvine D., Barker I., El Harfi J. Rheology of polyacrylate binders produced via catalytic chain transfer polymerization as an alternative to bitumen in road pavement materials // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. N 6. P. 1300–1314. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2011.03.002
- [71] Airey G., Mohammed M., Collop A., Hayes C., Parry T. Linear viscoelastic behavior of polyacrylate binders and bitumen blends // Road Mater. Pavement Design. 2008. V. 9. P. 13–35. https://doi.org/10.1080/14680629.2008.9690157
- [72] Chen C., Zhang W. The Pavement Performance Research on the Powder Colored Asphalt Mixture // MATEC Web of Conf. 2017. V. 95. Paper 01008. https://doi.org/10.1051/matecconf/20179501008
- [73] Оксак С. В. Свойства цветных дорожных бетонов на термопластичном вяжущем // Вестн. Харьков. нац. автомобил.-дорож. ун-та. 2008. № 40. С. 96–98.
- [74] Luo R., Zhang K., Xu W., Feng G. Quantification of the tyre-track resistance of coloured asphalt mixtures // Road Mater. Pavement Design. 2017. V. 18. N 4. P. 817–832.

https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1194881

- [75] Pat. US 9771492 (publ. 2018). Thermoplastic pavement marking composition and method.
- [76] Pat. US 10308816 (publ. 2019). Coatings for pelletized thermoplastic pavement marking compositions.
- [77] Pat. WO 2015/048033 Al (publ. 2015). Crack-resistant thermoplastic road marking.
- [78] Барабаш Д. Е., Шубин А. В., Шубин Р. В. Термопластичный материал для разметки автомобильных дорог // Строительные материалы. 2010. № 10. С. 68–70.
- [79] Pat. US 2011/0123769 (publ. 2011). Composition and system for preformed thermoplastic road marking with sequential features.
- [80] Pat. US 10214649 (publ. 2019). High content polyamide hot-applied thermoplastic composition.
- [81] Костова Н. З., Юмашев В. М. Новые стандарты и материалы для разметки дорог // Тр. Союздорнии. М.: Гос. дорож. науч.-исслед. ин-т ФГЦП «Союздорнии», 2007. Вып. 209. С. 5–27.
- [82] Pat. US 9701846 (publ. 2017). Type of road markings for supporting the environment detection of vehicles.
- [83] Cruz M., Klein A., Steiner V. Sustainability assessment of road marking systems // Transportation Research Procedia. 2016. V. 14. P. 869–875. https://doi.org/10.1016/j.trpro.2016.05.035.
- [84] *Carlos A., Lopez P.* Pavement Marking Handbook. Texas Department of Transportation, 2004. P. 95.

- [85] Pat. US 6211260 (publ. 2001). Photocurable paint composition for road markings.
- [86] Юшков Б. С., Бургонутдинов А. М., Юшков В. С. Исследование долговечности дорожной горизонтальной разметки в климатических условиях Урала // Техн. науки: проблемы и перспективы. 2011. С. 208–212.
- [87] Кузнецова А. П. История дорожной разметки // САПР и ГИС автомобильных дорог. 2015. № 2. С. 152–158. https://doi.org/10.17273/CADGIS.2015.2.22
- [88] Pat. US 4856931 (publ. 1989). Process and device for producing or renewing a horizontal marking on roads and horizontal marking produced in accordance with the process.
- [89] Pat. US 8183308 (publ. 2012). Road marking products with self-cleaning photocatalytic properties and with a renewable hyperhydrophilic surface.
- [90] Pat. US 8317911 (publ. 2012). Use of solvents derived from renewable resources, paints and coating including them, method for preparing them.
- [91] Пат. RU 2385337 (опубл. 2010). Краска дорожная разметочная.
- [92] Pat. US 9175171 (publ. 2015). Methacrylate resins for producing road markings.
- [93] Pat. US 9303183 (publ. 2016). Stabilized water-based latex emulsion using chelated metal oxides for fast drying paints.
- [94] Pat. US 6132132 (publ. 2000). Water-based road marking paint.
- [95] Pat. US 5947632 (publ. 1999). Method of drying a water-based road marking paint.
- [96] Pat. US 10066349 (publ. 2018). Highly visible colored pavement treatments.
- [97] Pat. US 10330833 (publ. 2019). Agglomerated retroreflective beads for pavement marking and methods for fabrication and use thereof.
- [98] Pat. US 6368660 (publ. 2002). Retroreflecting road marking system.
- [99] Pat. US 8702342 (publ. 2014). Multi-application apparatus, methods and surface markings.
- [100] Pat. US 7279528 (publ. 2007). Adhesive components and process for manufacture.
- [101] Pat. US 4875799 (publ. 1989). Traffic lane marking device.

- [102] Шакуров М. И., Харисов И. И., Гарипов Р. М. Изучение влияния наполнителей на свойства термопластичной дорожной разметки // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2010. № 9. С. 385–389.
- [103] Pat. US 7595365 (publ. 2009). Combinations of tackifier and polyalphaolefin oil.
- [104] Pat. US 5456546 (publ. 1995). Reflective bodies made of transparent material to be applied on traffic surfaces or traffic guiding surfaces.
- [105] Pat. US 10266704 (publ. 2019). Method for marking a transportation corridor.
- [106] Pat. US 10184048 (publ. 2019). Dispensing system for marking a transportation corridor.
- [107] Пат. RU 2415223 (опубл. 2011). Состав для дорожной разметки.
- [108] Pat. US 8207254 (publ. 2012). Use of a biopolymerbased binder for roads, road-related and civil engineering applications.
- [109] Пат. RU 2263127 (опубл. 2005). Термопластичная мастика для разметки автомобильных дорог и аэродромов с асфальтобетонным покрытием.
- [110] Пат. RU 2357991 (опубл. 2009). Акриловая лакокрасочная композиция.
- [111] Pat. US 10336922 (publ. 2019). Compositions containing ethylene polymers.
- [112] Pat. US 9145651 (publ. 2015). Durable, thick waterborne latex paint compositions for highway markings.
- [113] Pat. US 9732481 (publ. 2017). Preformed thermoplastic pavement marking and method utilizing large aggregate for improved long term skid resistance and reduced tire tracking.
- [114] Костова Н. З., Юмашев В. М. Разметка автомобильных дорог — самый эффективный способ повышения безопасности дорожного движения // Дороги России. 2005. № 5. С. 74–79.
- [115] Хацкин В. Л. Регулирование эксплуатационной долговечности термопластиков // Тр. Союздорнии. М.: Гос. дорож. науч.-исслед. ин-т ФГЦП «Союздорнии», 2005. Вып. 206. С. 113–116.
- [116] Pat. US 7906583 (publ. 2011). Radial block copolymers and adhesives based thereon with improved die-cutting performance.
- [117] Pat. US 9163368 (publ. 2015). Pavement marking arrangement.

= ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ =

УДК 541.12

ОЦЕНКА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В ЗАКРЫТОМ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ БЕЗГРАДИЕНТНОМ РЕАКТОРЕ

© Н. И. Кольцов

Чувашский государственный университет им. И. Н. Ульянова, 428015, г. Чебоксары, Московский пр., д. 15 E-mail: koltsovni@mail.ru

> Поступила в Редакцию 04 июля 2020 г. После доработки 14 января 2021 г. Принята к публикации 19 января 2021 г.

Описан метод оценки констант скоростей стадий химических реакций без использования алгоритмов оптимизации. Идея метода состоит в расширении предполагаемого механизма реакции линейно-зависимыми медленными стадиями, не влияющими на динамику процесса. Эффективность метода проиллюстрирована на реакции гидроалюминирования олефинов.

Ключевые слова: обратная задача; константы скоростей стадий; неизотермический безградиентный реактор; гидроалюминирование олефинов DOI: 10.31857/S0044461821030026

Оценка констант скоростей стадий химических реакций относится к обратным задачам химической кинетики. Для решения таких задач, как правило, используются сложные математические методы оптимизации [1]. В работах [2-6] изложен альтернативный подход к оценке констант скоростей стадий без использования оптимизационных методов для реакций, протекающих в изотермическом безградиентном реакторе. В работе [2] предложен метод решения обратной задачи для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии. На его основе в [3-5] по временам релаксации и нестационарным концентрациям диоксида углерода оценены константы скоростей стадий адсорбции-десорбции диоксида углерода на различных катализаторах. В [6] на реакции гидроалюминирования олефинов апробирован метод решения обратной задачи с учетом особенностей различных временных участков изменения концентраций реагентов. С учетом того что результаты работ [2-6] и использованные в них математические модели применимы только к реакциям, протекающим в изотермическом безградиентном реакторе, разработка новых методов решения обратных задач в неизотермических условиях является актуальной проблемой.

Цель исследования — разработка метода оценки констант скоростей элементарных стадий химических реакций в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе без использования оптимизационных методов и апробирование разработанного метода на примерах конкретных химических реакций, протекающих в нестационарных режимах при различных температурах.

Методическая часть

Рассмотрим химическую реакцию, протекающую по стадийной схеме

$$\sum a_{+ij} \mathbf{A}_j \rightleftharpoons \sum a_{-ij} \mathbf{A}_j, i = 1, \dots, I, j = 1, \dots, J, \quad (1)$$

где $a_{\pm ij} \ge 0$ — стехиометрические коэффициенты реагента A_i в *i*-той стадии.

Динамика этой реакции в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе описывается системой обыкновенных дифференциальных уравнений [7]

$$A_{j}' = \sum_{i} (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}), A_{j}(0) = A_{j}^{0};$$
(2)

$$\theta' = \sum_{i} (r_{+i} - r_{-i})Q_i + \alpha(\theta_x - \theta), \ \theta(0) = \theta^0, \tag{3}$$

где $A_j = A_j(t)$ — концентрации реагентов (мол. доли), t — время (c), $r_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_j A_k a^{\pm i j}$ — скорости стадий в прямом и обратном направлениях (1/c), $k_{\pm i} = k_{\pm i0} \exp(-E_{\pm i}/R\theta)$ — константы скоростей стадий (1/c), $k_{\pm i0}$ — предэкспоненты (1/c), $E_{\pm i}$ — энергии активации (ккал·моль⁻¹), R — газовая постоянная (кал·моль⁻¹·K⁻¹), θ — безразмерная температура (при 300 K); A_j^0 и θ^0 — начальные условия (н. у.), Q_i безразмерные относительные тепловые эффекты стадий, α — коэффициент теплопередачи через стенку реактора (1/c), θ_x — безразмерная температура стенки реактора.

Число независимых реагентов равно рангу матрицы стехиометрических коэффициентов $K = \operatorname{rank}(a_{+ij} - a_{-ij})$. Независимые линейные законы сохранения (ЛЗС) имеют вид [8]

$$\sum \gamma_{mj} A_j = C_m, m = 1, 2, ..., J - K,$$
 (4)

где $\gamma_{mj} = \gamma_{mj}(a_{\pm ij})$ и C_m — константы.

Исключим из (2), (3) с помощью (4) зависимые реагенты и получим систему K + 1 независимых уравнений. Для ее разрешимости необходимо $(K + 1) \cdot N^* \le L$, где N^* — число опорных точек для расчетов, L — число неизвестных констант скоростей стадий.



Отсюда следует критерий однозначной разрешимости обратной задачи:

$$(K+1)\cdot N^* = L + S, (5)$$

где *S* — число дополнительных необратимых стадий.

Это равенство выполнимо только при некоторых значениях S и N*. Чтобы найти эти значения, разделим (визуально) кривые изменения концентраций реагентов и температуры на участки быстрой, средней и медленной релаксации (см. рисунок). Если использовать первые два наиболее информативных участка $(N^* = 2)$ и выбрать по одной опорной точке t_1^* и t_2^* на каждом из них, то из (5) получим S = 2(K + 1) - L. Следовательно, для разрешимости обратной задачи, например, для двустадийных обратимых реакций (L = 4) с двумя независимыми реагентами (K = 2) необходимо и достаточно S = 2 необратимых или одной обратимой стадии и т. д. Считая, что критерий (5) выполним, добавим в схему (1) S линейных комбинаций исходных стадий. При этом ЛЗС (4) не изменятся, а «расширенная» система уравнений (2), (3) примет вид

$$A_{j}' = \sum_{i} (a_{-ij} - a_{+ij})(r_{+i} - r_{-i}) + \sum_{l} (a_{-lj} - a_{+lj})(r_{+l} - r_{-l}), \quad (6)$$

$$\theta' = \sum_{i} (r_{+i} - r_{-i})Q_{i} + \sum_{l} (r_{+l} - r_{-l})Q_{l} + \alpha(\theta_{x} - \theta), \quad (7)$$

где $l = I + 1, \dots, S; r_{\pm l0} \ll 1.$

Динамика систем (2), (3) и (6), (7) будет близка, если дополнительные стадии будут достаточно медленными. Найдем с помощью критерия (6) для S выбранных дополнительных стадий число опорных точек N^* . Экспериментальные значения концентраций и температур в моменты времени t_n , k = 1,..., K,



Расчетные и экспериментальные зависимости концентраций исходного вещества (1, 3) и температуры (2, 4) реакции гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAlBu₂ⁱ при уровне шума: $a - S = 0, \delta - S = 5\%$.

n = 1, 2, ..., N обозначим через A_{kn} и θ_n . Вычислим A_{kn}^*, θ_n^* и скорости их изменения в N^* точках (линейной интерполяцией участков быстрой и средней релаксации), подставим эти значения в (6), (7) и получим

$$\sum (a_{-ik} - a_{+ik})(r_{+in}^* - r_{-in}^*) = A_{kn}'^*, \qquad (8)$$

$$\sum (r_{+in}^* - r_{-in}^*)Q_i + \alpha(\theta_x - \theta_n^*) = \theta_n^{\prime *}, \qquad (9)$$

где $r_{\pm in}^* = k_{\pm i0}^* \exp(-E_{\pm i}/R\theta_n^*) \prod_j (A_{kn}^*)^{a\pm ij}, i = 1, ...,$ $I + S, k = 1, 2, ..., K, n = 1, 2, ..., N^*.$

Решение этой системы линейных уравнений единственно и дает точечные значения предэкспонент

$$k_{\pm i0} = \Delta_{\pm i} / \Delta, \ i = 1, \ \dots, \ I + S,$$
 (10)

где $\Delta \neq 0$ и $\Delta_{\pm i}$ — главный и вспомогательный определители системы (8), (9).

Значения (10) будут физичными при $\Delta_{\pm i} \Delta > 0$. Устойчивость метода оценим, изменяя погрешность измерений

$$A_{kn}^{s} = A_{kn}^{s} SR_{k}(1+S) \text{sgn}(S-0.5),$$

$$\theta_{n}^{s} = \theta_{n}^{s} SR_{k}(1+S) \text{sgn}(S-0.5),$$
(11)

где A_{kn}^{s} и θ_{n}^{s} — «зашумленные» значения концентраций реагентов и температуры, S — максимальный уровень шума (доли), R_{k} — случайные числа в интервале (0, 1); sgn — функция «знак».

Верхние и нижние границы положительных значений расчетных предэкспонент констант скоростей основных стадий будем считать оценками решений обратной задачи, а отрицательные — границей устойчивости метода. Точность метода оценим по формулам

$$R_{Ak} = 100 \sum_{n} [(A_{kn} - A_{kn}^*)^2]^{0.5/N},$$

$$R_{\theta} = 100 \sum_{n} [(\theta_n - \theta_n^*)^2]^{0.5/N}, n = 1, ..., N^*,$$
 (12)

$$E = 100\sum_{i} [(k_{\pm i0} - k_{\pm i0}^*)^2 / k^*_{\pm i0}^2]^{0.5} / (L+S), i = 1, \dots, I+S,$$

где R_{Ak} , R_{θ} и E — среднеквадратичные отклонения «истинных» значений (*) от расчетных для концентраций реагентов, температуры и предэкспонент констант скоростей стадий.

Обсуждение результатов

В работах [8, 9] установлено, что реакция гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений HAlBu₂ⁱ (диизобутилалюминийгидрид) в присутствии катализатора Cp₂ZrCl₂ (дихлорид дикоперниция-циркония) при температурах –60÷50°С (213÷323 К) протекает по схеме

1)
$$\mathbf{A_1} \rightleftharpoons \mathbf{2A_2}, 2$$
) $\mathbf{A_2} + \mathbf{A_5} \rightleftharpoons \mathbf{A_8},$ (13)

rge $\mathbf{A} \equiv \mathbf{A}_1 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i]_2, \mathbf{B} \equiv \mathbf{A}_2 = [Cp_2ZrH_2 \cdot ClAlBu_2^i], \mathbf{C} \equiv \mathbf{A}_5 = HAlBu_2^i, \mathbf{D} \equiv \mathbf{A}_8 = [Cp_2ZrH_2 \cdot HAlBu_2^i \cdot ClAlBu_2^i]_2.$

Для этой схемы уравнения (2), (3) запишутся в виде

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, B' = 2r_{+1} - 2r_{-1} - r_{+2} + r_{-2},$$

$$C' = -r_{+2} + r_{-2}, D' = r_{+2} - r_{-2},$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$
(14)

где $r_{+1} = k_{+1}A$, $r_{-1} = k_{-1}B^2$, $r_{+2} = k_{+2}BC$, $r_{-2} = k_{-2}D$, $k_{\pm i} = k_{\pm i0}\exp(-E_{\pm i}/R\theta)$.

Для схемы (13) число реагентов J = 4, ранг стехиометрической матрицы K = 2, и J - K = 2 законов сохранения (4) можно записать как 2A + B + D = 2 и C + D = 1. Выразим с их помощью концентрации **В** и **D** через **A** и **D**, исключим их из (14) и получим систему уравнений для независимых переменных

$$A' = -r_{+1} + r_{-1}, D' = r_{+2} - r_{-2},$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$
(15)

где $r_{-1} = k_{-1}(2 - 2A - D)^2$, $r_{+2} = k_{+2}(2 - 2A - D)(1 - D)$. Добавим в схему (13) медленную стадию (3*):

1)
$$\mathbf{A} \rightleftharpoons 2\mathbf{B}, 2$$
) $\mathbf{B} + \mathbf{C} \rightleftharpoons \mathbf{D}, 3^*$) $\mathbf{A} \rightleftharpoons 2\mathbf{B}. (13^*)$

Запишем уравнения (6), (7) для этой «расширенной» схемы:

$$A' = -r_{+1} + r_{-1} - r_{+3} + r_{-3}, D' = r_{+2} - r_{-2}, \quad (16)$$

$$\theta' = Q_1(r_{+1} - r_{-1}) + Q_2(r_{+2} - r_{-2}) + Q_3(r_{+3} - r_{-3}) + \alpha(\theta_x - \theta),$$

где $r_{+3} = k_{+3}A$, $r_{-3} = k_{-3}(2 - 2A - D)^2$, $k_{\pm 3} = k_{\pm 30} \exp(-E_{\pm 3}/R\theta)$.

Согласно [7, 8], при -40° С «истинные» значения $k_{+1}^* = 0.066$, $k_{-1}^* = 0.0829$, $k_{+2}^* = 0.263$, $k_{-2}^* = 0.0287$ для $A^0 = 1$, $B^0 = D^0 = 0$, $C^0 = 1$, $\theta^0 = 1$, $\alpha = 0.1$, $Q_1 = 1/2$, $Q_2 = 1/3$, R = 2, $E_{+1} = 3.4$, $E_{-1} = 3.2$, $E_{+2} = 6.7$, $E_{-2} = 10.2$. Зададим параметры медленной стадии $E_{+3} = E_{-3} = 1$, $Q_3 = 1/4$, $k_{+30} = k_{-30} = 0.001$. Разделим экспериментальные данные на $N^* = 2$ фрагмента: $F_1 = \{1-3\}$ — быстрая релаксация и $F_2 = \{3-10\}$ — средняя релаксация. Выполним линейную интерполяцию этих фрагментов, выберем опорные точки t_1^*

			1				v 1	
IIIwa	Предэкспоненты констант скоростей стадий				Среднеквадратичные отклонения, %			
шум (<i>S</i> , %)	<i>k</i> ₊₁₀	<i>k</i> ₋₁₀	k ₊₂₀	k_20	по реагенту А <i>R</i> _A	по реагенту D <i>R</i> _D	по температуре R_{θ}	по предэкспонентам Е
0	2.5793	6.4992	312.6108	1376.14	0.7373	1.0672	1.8250	2.9945
1	3.1205	7.9069	303.7435	1313.02	0.6523	1.0223	1.9606	3.9225
2	3.6759	9.3900	295.7928	1256.22	0.5951	0.9733	2.0976	4.8377
3	4.2462	10.9524	288.6406	1204.73	0.5794	0.9235	2.2330	5.7398
4	4.8324	12.5982	282.1890	1157.84	0.6124	0.8771	2.3649	6.6285
5	5.4354	14.3320	276.3558	1115.04	0.6894	0.8395	2.4921	7.5035

Предэкспоненты констант скоростей стадий реакции гидроалюминирования олефинов для алюминийорганических соединений $HAlBu_2^i$ с учетом шума при $T = -40^{\circ}C$

и t_2^* в их серединах и вычислим скорости изменения концентраций реагентов и температуры в этих точках. Подставим эти значения в (16) и получим систему вида (8), (9), удовлетворяющую критерию разрешимости обратной задачи (5):

$$A_{1}' = -k_{+10}E^{*}_{+11}A_{1} + k_{-10}E^{*}_{-11}B_{1}^{2} - k_{+30}E^{*}_{+31}A_{1} + k_{-30}E^{*}_{-31}B_{1}^{2},$$

$$D_{1}' = k_{+20}E^{*}_{+21}B_{1}C_{1} - k_{-20}E^{*}_{-21}D_{1},$$
(17)

$$\theta_1' = Q_1(k_{+10}E^*_{+11}A_1 - k_{-10}E^*_{-11}B_1^2) +$$

$$+ Q_2(k_{+20}E^*_{+21}B_1C_1 - k_{-20}E^*_{-21}D_1) +$$

+
$$Q_3(k_{+30}E^*_{+31}A_1 - k_{-30}E^*_{-31}B_1^2) + \alpha(\theta_x - \theta_1),$$

$$\begin{aligned} A_{2}' &= -k_{+10}E^{*}_{+12}A_{2} + k_{-10}E^{*}_{-12}B_{2}^{2} - \\ &- k_{+30}E^{*}_{+32}A_{2} + k_{-30}E^{*}_{-32}B_{2}^{2}, \\ D_{2}' &= k_{+20}E^{*}_{+21}B_{2}C_{2} - k_{-20}E^{*}_{-21}D_{2}, \\ \theta_{2}' &= Q_{1}(k_{+10}E^{*}_{+12}A_{2} - k_{-10}E^{*}_{-12}B_{2}^{2}) + \\ &+ Q_{2}(k_{+20}E^{*}_{+22}B_{2}C_{2} - k_{-20}E^{*}_{-22}D_{2}) + \\ &+ Q_{3}(k_{+30}E^{*}_{+32}A_{2} - k_{-30}E^{*}_{-32}B_{2}^{2}) + \alpha(\theta_{x} - \theta_{2}) \end{aligned}$$

rge $B_1 = 2 - 2A_1 - D_1$, $B_2 = 2 - 2A_2 - D_2$, $C_1 = D_1$, $C_2 = D_2$, $E^*_{+11} = \exp(-E_{+1}/R\theta_1)$, $E^*_{-11} = \exp(-E_{-1}/R\theta_1)$, $E^*_{+21} = \exp(-E_{+2}/R\theta_1)$, $E^*_{-21} = \exp(-E_{-2}/R\theta_1)$, $E^*_{+31} = \exp(-E_{+3}/R\theta_1)$, $E^*_{-31} = \exp(-E_{-3}/R\theta_1)$, $E^*_{+12} = \exp(-E_{+1}/R\theta_2)$, $E^*_{-12} = \exp(-E_{-1}/R\theta_2)$, $E^*_{+22} = \exp(-E_{+2}/R\theta_2)$, $E^*_{-22} = \exp(-E_{-2}/R\theta_2)$, $E^*_{+32} = \exp(-E_{+3}/R\theta_2)$, $E^*_{-32} = \exp(-E_{-3}/R\theta_2)$.

Результаты решения этой системы приведены в таблице.

Из данных таблицы видно, что оценками констант скоростей стадий реакции (13) с 5% шума являются интервалы $k_{+10} \in [2.57, 5.43], k_{-10} \in [6.49, 14.33],$ $k_{+20} \in [276.35, 312.61], k_{-20} \in [1115, 1376.1],$ которые подтверждают результаты [8, 9]: $k_{+10} \in [0.86, 3.18], k_{-10} \in [2.02, 6.67], k_{+20} \in [103.97, 466.68], k_{-20} \in [962.6, 4643.3].$ Иллюстрация решения обратной задачи дана на рисунке.

Выводы

Разработан метод решения обратной задачи химической кинетики без использования оптимизационных алгоритмов, развивающий результаты работ [2–6] и применимый для реакций, протекающих в неизотермическом закрытом безградиентном реакторе. При этом применена новая идея — расширение механизма реакции линейно-зависимыми медленными стадиями, не влияющими на число независимых реагентов и слабо влияющими на динамическое поведение реакции. Приведен критерий однозначной разрешимости обратной задачи с использованием таких стадий. Такой метод для решения обратных задач по данным нестационарных экспериментов характеризуется достаточно высокой точностью и ранее в литературе не описывался.

Благодарности

Автор выражает благодарность за обсуждение результатов работы к.х.н. В. Х. Федотову.

Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кольцов Николай Иванович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2264-1370

Список литературы

- Ягола А. Г., Янфей В., Степанова И. Э., Титаренко В. Н. Обратные задачи и методы их решения. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2014. С. 113–141.
- [2] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Разработка метода решения обратной задачи химической кинетики для каталитических реакций с участием основных веществ в каждой стадии // Хим. физика. 2016. Т. 35. № 10. С. 9–15.

https://doi.org/10.7868/s0207401x1610006x [*Fedotov V.Kh., Koltsov N. I.* Method of solving the inverse problem of chemical kinetics for catalytic reactions in which each step involves main reactants // Russ. J. Phys. Chem. B. 2016.V. 10. N 5. P. 753–759. https://doi.org/10.1134/S1990793116050195].

- [3] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ботавина М. А., Лапидус А. Л. Исследование адсорбции диоксида углерода на хромоксидном катализаторе по линейному времени релаксации // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 5. С. 582– 591 [Fedotov V. Kh., Kol'tsov N. I., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Botavina M. A., Lapidus A. L. Study of carbon dioxide adsorption on chromium oxide and gallium oxide catalysts on the basis of linear relaxation times // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 5. P. 719– 726. https://doi.org/10.1134/S1070427216050062].
- [4] Кольцов Н. И. Исследование адсорбции CO₂ на хромоксидном катализаторе по нелинейным временам

релаксации // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 2. С. 46–52.

https://doi.org/10.6060/tcct.20186102.5584

- [5] Федотов В. Х., Кольцов Н. И. Исследование адсорбции СО₂ на хромоксидном катализаторе по нестационарным концентрациям // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 37–43. https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186107.5714
- [6] Кольцов Н. И. Метод определения констант скоростей стадий химических реакций в закрытом безградиентном реакторе // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1474–1481. https://doi.org/10.31857/S0044461820100096
 [Kol'tsov N. I. Method for determining the rate constants of chemical reaction stages in an enclosed gradientless reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1544–1552. https://doi.org/10.1134/S1070427220100092].
- [7] Быков В. И., Цыбенова С. Б. Нелинейные модели химической кинетики. М.: URSS, 2011. С. 83–92.
- [8] Исмагилова А. С., Спивак С. И. Обратные задачи химической кинетики. Saarbrucken: Lap Lambert Acad. Publ., 2013. С. 91–110.
- [9] Parfenova L. V., Vil'danova R. F., Pechatkina S. V., Khalilov L. M., Dzhemilev U. M. Zr,Al-complexes as new reagents for olefin hydrometallation // J. Organom. Chem. 2007. V. 692. P. 3424–3429.

= ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ —

УДК 539.1.044:535.683

ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ С ОТРИЦАТЕЛЬНЫМ ФОТОХРОМИЗМОМ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ СПИРОПИРАНА С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

© В. А. Барачевский^{1,2}, Т. М. Валова¹

 Центр фотохимии Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН, 119421, г. Москва, ул. Новаторов, д. 7а, к. 1
 Межведомственный центр аналитических исследований в области физики, химии и биологии при Президиуме РАН, 117997, г. Москва, Профсоюзная ул., д. 65, стр. 6 E-mail: barva@photonics.ru

L-man: bai va@photomes.ru

Поступила в Редакцию 6 апреля 2019 г. После доработки 14 января 2021 г. Принята к публикации 25 января 2021 г.

Проведено спектрально-кинетическое исследование флуоресцентных свойств комплексов молекул фотохромного нитрозамещенного спиропирана с катионами металлов, различающихся сродством к электрону, в полимерных матрицах различной природы. Показано, что фотоиндуцированное динамическое изменение окраски определяется изменением не только поглощения, но и люминесценции комплексов, проявляющих отрицательный фотохромизм. Выявлена роль протонных комплексов в фотохромных превращениях мероцианиновой формы спиропирана.

Ключевые слова: фотохромизм; спектроскопия; спиропиран; катионы металлов; комплексы DOI: 10.31857/S0044461821030038

Расширение сфер применения фотохромных материалов [1] способствовало возрастанию интереса к исследованию явления отрицательного фотохромизма, заключающегося в обратимом фотообесцвечивании фотохромных веществ [2, 3].

Ранее нами было показано, что фотохромные системы с отрицательным фотохромизмом могут быть созданы на основе комплексов фотохромных нитрозамещенных спиропиранов с ионами металлов, образующихся как в растворах, так и в полимерных матрицах [4]. Настоящая работа является логическим продолжением ранее выполненного исследования. Цель работы — изучение флуоресцентных свойств полимерных систем на основе комплексов спиропирана с ионами металлов, проявляющих отрицательный фотохромизм в полимерных матрицах различной природы.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись комплексы спиропирана [4] с ионами металлов Mg²⁺ и Tb³⁺, образующимися при растворении безводных солей

Mg(ClO₄)₂ (кат. № 222283, Aldrich) и Tb(NO₃)₃ (кат. № 217212, Aldrich).



Полимерными связующими служили коммерческие полиметилметакрилат (кат. № 445746, Aldrich), ацетобутират целлюлозы (кат. № 419036, Aldrich) и амидсодержащий сополимер АС-А (ТУ 2216-009-95611404-2006, ООО «НПК «ШУРАВИ»). В качестве растворителей для получения пленок на основе сополимера АС-А применяли смесь ацетонитрила (кат. № 271004, Aldrich) и толуола (кат. № 244511, Aldrich). Полиметилметакрилатные пленки готовили с использованием смеси ацетонитрила и ацетона (кат. № 154598, Aldrich). В случае получения пленок с использованием полимера ацетобутират целлюлозы применяли ацетонитрил. Полимерные фотохромные композиции получали смешиванием растворов полимера и фотохромного соединения или его комплекса. Для проведения исследований были приготовлены полимерные композиции с содержанием спиропирана c = 0.75 мас% по

отношению к массе сухого полимера. Соотношение содержания спиропирана и ионов металла составляло 1:100. Приготовленные полимерные композиции наносили на кварцевые стекла методом полива, сушили при комнатной температуре в темном месте до полного испарения растворителя, а затем досушивали в сушильном шкафу при 60°С в течение 60 мин.

Спектральные измерения полимерных пленок проводили с использованием спектрофотометра Cary 50 bio (Varian). Спектры флуоресценции регистрировали на спектрофлуориметре Cary Eclipse (Varian).

Фотоокрашивание полимерных слоев осуществляли УФ-излучением ксеноновой лампы L8253 осветителя LC-4 (Hamamatsu) через светофильтр УФС-1, фотообесцвечивание достигалось воздействием излучения видимого диапазона через светофильтр ЖС-10.

Обсуждение результатов

Обратимые изменения фотоиндуцированных спектров поглощения, возбуждения флуоресценции и флуоресценции (рис. 1) спиропирана в полиметилметакрилатной пленке свидетельствуют о проявлении этим соединением положительного фотохромизма, который заключается в обратимом его фотоокрашивании и темновом обесцвечивании:



При облучении фотохромной пленки УФ-светом циклическая форма А спиропирана в результате фотодиссоциации связи —С—О— в пирановом фрагменте и последующей темновой *цис-транс* изомеризации превращается в открытую мероцианиновую форму В, которая спонтанно или под действием видимого излучения возвращается в исходную форму А [схема (1)] [4]. Этот процесс ускоряется при нагревании пленки.

Спектры возбуждения флуоресценции (рис. 1, кривые 3, 5, 7) свидетельствуют о том, что появление флуоресценции (рис. 1, кривые 4, 6, 8) обусловлено фотоиндуцированным образованием мероцианиновой формы спиропирана. Спектры поглощения и флуоресценции характеризуются максимумами при 555 и 600 нм соответственно (см. таблицу). Интенсивность флуоресценции изменяется в процессе фотохромных превращений симбатно с изменением оптической плотности в полосе поглощения мероцианиновой формы.

После введения в полимерный раствор ионов магния спектр поглощения спиропирана изменяется. В спектре появляются полосы поглощения в видимой области с двумя максимумами при 430 и 500 нм (см. таблицу; рис. 2, кривая 1). Облучение пленки видимым светом приводит к ее обратимому обесцвечиванию (см. таблицу; рис. 2, кривая 2), т. е. к проявлению



Рис. 1. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 600 нм (3, 5, 7) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 555 нм (4, 6, 8) спиропирана в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4), после УФ-облучения через светофильтр УФС-1 (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7, 8).

отрицательного фотохромизма [4], обусловленному образованием в темновых условиях фотохромного комплекса иона металла с фенолятным кислородом мероцианиновой формы спиропирана [схема (1)].

Полоса флуоресценция с максимумом при 575 нм (рис. 2, кривая 4) обусловлена присутствием в пленке молекул спиропирана в мероцианиновой форме, образующих комплексы с ионами магния. Она гипсохромно сдвинута на 25 нм относительно полосы поглощения мероцианиновой формы, регистрируемой в отсутствие ионов в полимере (см. таблицу). Вторая коротковолновая полоса поглощения, по-видимому, принадлежит протонированной мероцианиновой форме спиропирана [3], которая не проявляет люминесцентных свойств.



Рис. 2. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 575 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 525 нм (4, 6, 7) спиропирана в присутствии Mg²⁺ в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4), после облучения видимым светом (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7).



Рис. 3. Спектры поглощения (1, 2), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 563 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 510 нм (4, 6) спиропирана с Tb³⁺ в полиметилметакрилатной пленке до (1, 3, 4) и после облучения видимым светом (2, 5, 6).

Подобные спектральные и флуоресцентные изменения наблюдаются для спиропирана с катионами тербия (см. таблицу; рис. 3). В отличие от комплексов с ионами магния в спектре поглощения наблюдается только длинноволновая полоса поглощения комплекса мероцианиновой формы с ионом тербия, максимум которой сдвигается на 35 нм в коротковолновую область спектра относительно максимума полосы поглощения мероцианиновой формы, регистрируемой в отсутствие катиона тербия (см. таблицу). При этом полоса поглощения протонного комплекса с максимумом при 430 нм спектрально не проявляется (см. таблицу).

Использование в качестве полимерного связующего ацетобутирата целлюлозы практически не приводит к существенным различиям в изменении



Рис. 4. Спектры поглощения (1, 2, 7), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 575 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 515 нм (4, 6, 8) спиропирана с Mg²⁺ в сополимере AC-A до (1, 3, 4), после облучения видимым светом (2, 5, 6) и последующей темновой релаксации (7, 8).

Полимер	Ион	Максимум полосы (оптическая плотн полосы пог	а поглощения λ, нм юсть в максимуме лощения D)	Максимум полосы флуоресценции λ _{фл} , нм (интенсивность флуоресценции в максимуме полосы флуоресценции <i>I</i> _{фл} , отн. ед.)	
		до облучения	после облучения	до облучения	после облучения
Полиметилметакрилат		355 (0.16) 445 (0.04) 555 (0.01)	555 (0.17)	600 (35)	625 (275)
	Mg ²⁺	430 (0.66) 500пл (0.36)	380 (0.24) 500 (0.12)	575 (420)	575 (220)
	Tb ³⁺	388 (0.43) 485 (0.68)	380 (0.38) 485 (0.48)	565 (75)	565 (60)
Ацетобутират целлюлозы		350 (0.08) 550 (0.03)	550 (0.08)	600 (70)	620 (140)
	Mg ²⁺	430 (0.46) 505пл (0.25)	380 (0.27) 505 (0.07)	572 (240)	565 (65)
	Tb ³⁺	377 (0.30) 490 (0.45)	370 (0.29) 490 (0.34)	555 (55)	555 (50)
Амидосодержащий сополи- мер АС-А (образец изго-		350 (0.13)	375 (0.28) 560 (0.71)	600 (45)	630 (675)
товлен в 2017 г.)	Mg ²⁺	430 (0.57) 515пл (0.25)	365 (0.28) 515 (0.10)	575 (760)	575 (185)
	Tb ³⁺	375 (0.32) 490 (0.56)	500 (0.36)	560 (65)	560 (52)
Амидосодержащий сополи- мер АС-А (образец изго- товлен в 2015 г.)	_	350 (0.26) 465 (0.03) 560 (0.01)	370 (0.34) 560 (0.71)	595 (65)	623 (775)
	Mg ²⁺	430 (0.77) 515пл (0.35)	415 (0.28) 515 (0.09)	555 (1275)	580 (500)
	Tb ³⁺	430 (0.62) 510пл (0.26)	420 (0.38) 510 (0.11)	577 (740)	517 (577)

Спектральные и люминесцентные характеристики спиропирана в полимерных пленках без и в присутствии ионов металлов (при соотношении концентраций спиропирана и ионов металлов 1:100)

Примечание. пл — плечо полосы поглощения.

спектральных и флуоресцентных свойств полимерных пленок, содержащих комплексы спиропирана с ионами магния и тербия (см. таблицу).

Близкие результаты получены для фотохромных пленок с прямым и обратным фотохромизмом с использованием сополимера АС-А, который характеризуется большим свободным молекулярным объемом (рис. 4, 5). Отличительной особенностью является более интенсивная флуоресценция комплексов мероцианиновой формы спиропирана с ионами металлов (см. таблицу).

Интересные особенности спектрального проявления комплексообразования мероцианиновой формы спиропирана с ионами металлов наблюдаются для образцов, которые хранились в течение длительного времени (см. таблицу). Если спектры поглощения комплексов мероцианиновой формы спиропирана с ионами магния остаются неизменными спустя 2 года (см. таблицу), то в спектрах поглощения комплексов с ионами тербия проявляются значительные изменения (см. таблицу; рис. 6). Как и в случае полимерных слоев, содержащих комплексы с ионами магния, появляется полоса поглощения протонированной мероцианиновой формы спиропирана с максимумом при 430 нм. Следует отметить, что интенсивность флуоресценции усиливается с временем хранения фо-



Рис. 5. Спектры поглощения (1–3), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 560 нм (4) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 490 нм (5–7) спиропирана с Tb³⁺ в сополимере AC-A до (1, 4, 5), после (2, 6) облучения видимым светом и последующей темновой релаксации (3, 7).

Образец получен в 2017 г.



Рис. 6. Спектры поглощения (1, 2, 7), возбуждения флуоресценции при измерении на длине 577 нм (3, 5) и флуоресценции при возбуждении светом с длиной волны 530 нм (4, 6, 8) образца спиропирана с Tb³⁺ в сополимере AC-A до (1, 5, 6), после облучения видимым светом (2–4) и последующей пятидневной темновой релаксации (7, 8).

Образец получен в 2015 г.

тохромных пленок, что можно объяснить испарением остатков растворителя и, как следствие, увеличением жесткости полимерной матрицы.

Результаты исследования флуоресцентных свойств полимерных пленок на основе фотохромного спиропирана в отсутствие ионов металлов показывают, что пленки, обладая положительным фотохромизмом, проявляют, как и в растворах, фотоиндуцированную флуоресценцию, обусловленную образованием мероцианиновой формы под действием УФ-света. Эти же свойства проявляют и полимерные пленки на основе комплексов спиропирана и ионов металлов, обладающие отрицательным фотохромизмом. Однако флуоресцентные свойства этих пленок обусловлены образующимися в темноте комплексами мероцианиновой формы с ионами металлов.

Наблюдаемая в спектрах поглощения полоса поглощения в спектральной области при 430 нм связана с появлением в полимерной матрице нелюминесцирующих протонных комплексов молекул спиропирана, которые образуются в результате разрушения комплексов с ионами металлов. Отсутствие полос поглощения протонных комплексов спиропирана с ионами тербия в свежеприготовленных полимерных слоях по сравнению с комплексами спиропирана с ионами магния и их появление спустя 2 года, по-видимому, обусловлено более высокой эффективностью взаимодействия фенолятного кислорода мероцианиновой формы спиропирана с этим ионом в силу более высокого сродства ионов тербия к электрону по сравнению с ионами магния [3].

Выводы

Фотохромные полимерные материалы на основе комплексов нитрозамещенного спиропирана с ионами металлов проявляют обратимое фотоиндуцированное изменение не только абсорбционных, но и флуоресцентных свойств, обусловленных комплексами мероцианиновой формы с ионами металлов. Это открывает новые возможности для совершенствования покрытий различного типа с динамическим изменением окраски за счет фотоиндуцированного изменения не только поглощения, но и люминесценции. При разработке таких покрытий следует обращать внимание на образование нелюминесцирующих протонных комплексов, образование которых зависит как от природы фотохромного соединения, так и сродства катионов металлов к электрону.

Благодарности

Авторы благодарят В. А. Арсенова за предоставление образца спиропирана.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по государственному заданию МЦАИ РАН (в части спектрально-кинетических исследований) и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН (в части получения фотохромных полимерных пленок).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Барачевский Валерий Александрович, к. ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6524-9646 Валова Татьяна Михайловна, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2103-8011

Список литературы

 Photochromic мaterials: preparation, properties and applications / Eds H. Tian and J. Zhang. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.Weinheim, Germany, 2016. Р. 393– 415.

- [2] Barachevsky V.A. Negative photochromism in organic systems // Rev. J. Chem. 2017. V. 7. N 3. P. 334–371. https://doi.org/10.1134/S2079978017030013
- [3] Aiken S., Edgar R. J. L., Gabbutt C. D., Heron B. M., Hobson P. A. Negatively photochromic organic compounds: Exploring the dark side // Dyes and Pigments. 2018. V. 149. P. 92–121. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.057
- [4] Барачевский В. А., Валова Т. М. Спектральнокинетическое исследование отрицательного фотохромизма систем на основе комплексов спиропиранов с ионами металлов // Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 123. № 3. С. 377–383 [Barachevsky V. A., Valova T. M. A spectral-kinetic investigation of the negative photochromism of systems based on complexes of spiropyrans with metal ions // Opt. Spectrosc. 2017. V. 123. N 3. P. 404–410. https://doi.org/10/7868/S0030403417090069].

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3

УДК 54.168:544.77:535.34:620.186

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОДИСПЕРСИИ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С N-КРОТИЛ-N-АМИНОСАЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ И КРОТИЛОВЫМ СПИРТОМ: СИНТЕЗ, СПЕКТРАЛЬНЫЕ И СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

© С. В. Валуева¹, М. Э. Вылегжанина¹, К. А. Митусова¹, Л. Н. Боровикова¹, А. В. Караваева², Н. А. Нестерова¹, Е. Ф. Панарин¹

 ¹ Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31
 ² Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет Министерства здравоохранения Российской Федерации, 197376, г. Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, д. 14 E-mail: svalu67@mail.ru

> Поступила в Редакцию 1 декабря 2020 г. После доработки 14 декабря 2020 г. Принята к публикации 25 января 2021 г.

Синтезированы серебросодержащие наносистемы на основе тройного сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом в широком диапазоне варьирования концентрации серебра. Методами УФ/видимой спектроскопии, атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии показано влияние содержания серебра на спектральные и структурно-морфологические характеристики серебросодержащих нанодисперсий. Установлено, что изученные нанодисперсии проявляют антибактериальную активность в отношении грамположительных бактерий S. aureus и грамотрицательных бактерий E. Coli, подавляя их рост при концентрации серебра 0.01 мас%.

Ключевые слова: *серебросодержащие нанодисперсии; тройной сополимер; УФ/видимая спектроскопия; атомно-силовая и просвечивающая электронная микроскопия; антибактериальная активность* DOI: 10.31857/S004446182103004X

Наночастицы Ag^0 проявляют выраженные антимикробные свойства [1–4], однако в свободном состоянии неустойчивы в растворе, способны к агломерации и к окислению. В качестве стабилизаторов могут использоваться полимерные соединения [1, 5]. Благодаря нековалентным (адсорбционным) взаимодействиям полимерных цепей с поверхностью растущих наночастиц образуются макромолекулярные экраны, препятствующие росту частиц и предохраняющие их от агрегации. Также необходимо отметить, что в присутствии сополимеров процесс восстановления ионов может протекать с более высокой скоростью, чем в случае соответствующих гомополимеров [1].

Некоторые сополимеры способны проявлять собственную биологическую активность. Так, например, сополимеры, содержащие в своем составе N-кротил-N-аминосалицилат натрия, активны против микобактерий туберкулеза [6]. Таким образом, интерес представляет как исследование эффективности использования сополимеров в процессе стабилизации наночастиц серебра, так и изучение физико-химических свойств гибридных наносистем наночастица/ сополимер с полифункциональной биологической активностью.

Цель работы — синтез дисперсных систем, в которых наночастицы серебра стабилизированы водорастворимым тройным сополимером N-винилпирролидона с хелатобразующими звеньями N-кротил-N-аминосалицилата натрия и кротиловым спиртом (состав 89.6:1.8:8.6 мол%) (ТСП), при варьировании концентрации наночастиц серебра в растворе; исследование влияния состава дисперсий на их спектральные и структурно-морфологические характеристики, а также на их антибактериальную активность. Структурная формула сополимера представлена ниже:



Экспериментальная часть

В работе использовали: N-винилпирролидон (Aldrich, кат. № V340-9), очищенный перегонкой в вакууме ($T_{кип} = 69^{\circ}$ С при 3 мм рт. ст., n^{D}_{20} 1.5120); кротоновый альдегид (ч., ООО «Компания Пущинские лаборатории»), очищеннный перегонкой ($T_{кип} =$ = 102.15°С, n^{D}_{20} 1.4370); 2,2'-азобисизобутиронитрил (Порофор ЧХЗ-57, 99%, ООО «ЛДХим»); 4-аминосалициловую кислоту (99%, Acros Organics, кат. № 104621000); NaBH₄ (95%, х.ч., АО «Вектон»); AgNO₃ (х.ч., ООО «ЭкросХим»); диэтиловый эфир (ч.д.а., ООО «Кузбассоргхим»); солянокислый гидроксиламин (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»); NaOH (х.ч., АО «ЛенРеактив»).

Синтез тройного сополимера, содержащего 4-аминосалициловую кислоту, проводили реакцией замещения в цепях водорастворимого сополимера N-винилпирролидона с кротоновым альдегидом. Исходный сополимер N-винилпирролидона с кротоновым альдегидом, содержащий 7.6 мол% кротонового альдегида, получали радикальной сополимеризацией по методике [7]. Сополимеры выделяли осаждением в диэтиловый эфир и сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по содержанию альдегидных групп, проводя реакцию оксимирования с солянокислым гидроксиламином.

Строение синтезированных соединений подтверждали данными ИК-спектроскопии по наличию полосы поглощения альдегидных групп при 1720 см⁻¹. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурьеспектрофотометре Vertex-70 (Bruker) с приставкой АТК (Pike). Молекулярную массу оценивали на основе вискозиметрических данных. Характеристическую вязкость [η] определяли с помощью вискозиметра Уббеллоде при 25°С в 0.1 М растворе CH₃COONa (х.ч., АО «Вектон»). Молекулярную массу рассчитывали, используя зависимость Марка–Куна–Хаувинка для поли-N-винилпирролидона: [η] = 8.86·10⁻⁵·M^{0.74} [8]. Молекулярная масса сополимера составила 5000.

Синтез сополимера, содержащего 4-аминосалициловую кислоту, проводили реакцией замещения в цепях исходного сополимера, содержащего альдегидные группы, с последующим восстановлением образовавшегося основания Шиффа. В 16%-ный водный раствор сополимера N-винилпирролидона с кротоновым альдегидом при комнатной температуре добавляли 4-аминосалициловую кислоту (мольное соотношение компонентов составляло 3:1). Для формирования азометиновых связей между альдегидными группами сополимера и 4-аминосалициловой кислоты pH реакционной среды доводили 1 М NaOH до 9 и поддерживали в течение 3 ч. Образовавшееся основание Шиффа подвергали гидрированию NaBH₄, для этого в реакционную среду вносили рассчитанное количество NaBH₄ и выдерживали при перемешивании в течение 16 ч, при этом непрореагировавшие карбонильные группы альдегида восстанавливались до гидроксильных. Модифицированный сополимер
диализовали, затем выделяли методом лиофильной сушки.

Строение сополимера подтверждали данными УФ-спектроскопии. На УФ-спектре ТСП регистрируются полосы поглощения при 309 и 280 нм, характерные для 4-аминосалициловой кислоты в ионизованной форме. Содержание звеньев N-кротил-N-аминосалициловой кислоты в ТСП определяли методом потенциометрического титрования, предварительно пропустив сополимер через ионообменную колонку с катионитом КУ-2-8 в H⁺-форме (ООО «Взор»). Содержание звеньев N-кротил-Nаминосалициловой кислоты составляло 1.8 мол%.

Наночастицы Ag⁰ получали в результате окислительно-восстановительной реакции AgNO₃ с NaBH₄ по методике [1]. Синтез проводили из расчета $c_{Ag} = 0.001-0.01$ мас% и $c_{TC\Pi} = 0.1$ мас% (соответственно отношение v концентраций серебра и сополимера составляло $v = c_{Ag}/c_{TC\Pi} = 0.01-0.1$). В результате восстановления серебра сформировались дисперсии желтовато-коричневатого цвета разной степени насыщенности (рис. 1). Наиболее интенсивно окрашена дисперсия при отношении v = 0.1.

Для измерения pH среды использовали милливольтметр И-160 МИ (НПО «Измерительная техника»). Величина pH серебросодержащих растворов составляла 9.5–10.5. Полученные дисперсии стабильны не менее 2–3 мес.

Измерения оптической плотности (D) водных растворов тройного сополимера и соответствующих серебросодержащих дисперсий Ag⁰/TCП проводили на спектрофотометре Shimadzu UV-1280 в диапазоне длин волн 185–900 нм в термостатируемом режиме, толщина фотометрического слоя 1 см.



Рис. 1. Фотография серебросодержащих дисперсий, стабилизированных тройным сополимером N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом (состав 89.6:1.8:8.6 мол%) через 24 ч после завершения реакции.

Представлены 4 пробы с фиксированной концентрацией сополимера ($c_{\rm TC\Pi} = 0.1 \text{ мас}\%$) и варьируемым отношением v концентраций серебра и сополимера $c_{\rm Ag}/c_{\rm TC\Pi}$: 1 - 0.01, 2 - 0.025, 3 - 0.05, 4 - 0.1.

Исследование морфологической картины дисперсий Ag⁰/TCП проводили методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО «Микротестмашины»). Растворы дисперсий наносили на поверхность свежего скола слюды. Измерения выполняли в атмосферных условиях в контактном режиме с использованием кремниевых кантилеверов FMG01 с коэффициентом жесткости $k = 3.0 \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. В контактном режиме сканирования одновременно с получением топографии поверхности происходит сканирование образца методом латеральных сил. Полученное изображение контраста латеральных сил позволяет визуализировать области с различным коэффициентом трения. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer, в том числе рассчитывали среднеарифметическое отклонение профиля *R*_a и среднеквадратичное отклонение профиля *R*_q для отображаемого участка поверхности.*

Исследования серебросодержащих дисперсий методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили на электронном микроскопе BS-500 (Tesla) при ускоряющем напряжении U = 60 кВ, в диапазоне увеличений 9000–30 000. Перед исследованием дисперсии наносили на медную сетку, покрытую формваровой пленкой, и сушили на воздухе.

Гидродинамические радиусы наноструктур R_h в дисперсиях определяли методом динамического светорассеяния (ДСР) на корреляционном спектрометре Photocor Complex (источник света — гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощностью 20 мВт с длиной волны $\lambda = 632.8$ нм). Обработку корреляционной функции осуществляли с помощью программы DynaLS. Величины гидродинамических радиусов наноструктур рассчитывали из значений коэффицентов диффузии по уравнению Эйнштейна–Стокса [9].

Методом радиальной диффузии в агар** была определена антибактериальная активность водного раствора ТСП [$c_{\text{ТСП}} = 0.2$ мас% (образец № 1)] и серебросодержащих дисперсий [v = 0.05, $c_{\text{Ag}} = 0.005$ мас%, $c_{\text{ТСП}} = 0.1$ мас% (образец № 2) и v = 0.05, $c_{\text{Ag}} = 0.01$ мас%, $c_{\text{ТСП}} = 0.2$ мас% (образец № 3)]. При микробиологическом тестирова-

^{*} ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения (СТ СЭВ 1156–78).

^{**} ОФС.1.2.4.0010.18. Определение антимикробной активности антибиотиков методом диффузии в агар. Государственная фармакопея Российской Федерации, XIV изд.

нии *in vitro* использовали два тест-микроорганизма: Staphylococcus aureus ATCC 209Р и Escherichia coli ATCC. Для посева брали суточную культуру тест-микроорганизмов, выращенных на скошенном мясопептонном агаре (МПА; ЗАО СП «ХИМПРОМ») в фазе логарифмического роста. Чашки Петри с МПА засевали «газоном» тест-микроорганизмами из расчета 10⁸ клеток на чашку. Чашки инкубировали при температуре 37°C в течение 20 ч, затем измеряли диаметр зоны задержки роста микроорганизмов.

Обсуждение результатов

На спектре тройного сополимера регистрируются две ярко выраженные полосы поглощения при $\lambda = 285$ и 310 нм (рис. 2, *a*), которые соответствуют N-кротил-N-аминосалициловой кислоте. Максимум в спектрах исследуемых дисперсий регистрировался при λ = 400-420 нм (рис. 2, б, табл. 1), что соответствует полосе поверхностного плазмонного резонанса в водном растворе наночастиц серебра в нуль-валентном состоянии [1, 10]. При отношении v концентраций серебра и сополимера, равном 0.1, наблюдался гипсохромный сдвиг полос поглощения I и II (табл. 1) по сравнению со спектром свободного сополимера. В интервале v = 0.01 - 0.05 положение полос I и II оставалось неизменным. Для полосы поглощения III, характерной для наночастиц серебра $(\lambda = 400-420 \text{ нм})$, зависимости положения максимума на спектрах поглощения от параметра у при v = 0.01 - 0.05 не наблюдалось: $\lambda = 420$ нм. При v = 0.1максимум полосы поглощения III фиксируется при $\lambda = 400$ нм (табл. 1). Можно предположить, что гипсохромный сдвиг максимума полосы III (рис. 2, б, кривая 4) при максимальной концентрации серебра в дисперсии Ag0/TCП может быть обусловлен уменьшением размеров серебросодержащих наноструктур (наночастицы нуль-валентного серебра вместе с органической фазой), поскольку батохромный сдвиг максимума полосы поглощения обычно связан с агло-



Рис. 2. Спектры поглощения тройного сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом (состав 89.6:1.8:8.6 мол%) при $c_{\rm TC\Pi} = 0.4$ (1) и 0.2 мас% (2) (*a*) и дисперсий Ag⁰/TCП ($c_{\rm TC\Pi} = 0.1$ мас%) при варьировании отношения концентраций $c_{\rm Ag}/c_{\rm TC\Pi}$: 1 — 0.01, 2 — 0.025, 3 — 0.05, 4 — 0.1 (*б*).

мерацией частиц в растворе. Это подтверждается данными динамического светорассеяния: при v = 0.1 (максимальное содержание серебра в дисперсии) гидродинамический радиус наноструктуры R_h достигает наименьшего значения (табл. 2). Важно отметить, что в спектрах дисперсий Ag⁰/TCП четко прослежи-

от отношения концентраций серебра и сополимера в дисперсии						
Отношение концентраций серебра и сополимера в лисперсии у	λ, нм					
Отношение концентрации сереора и сополимера в дисперсии у	полоса I	полоса II	полоса III			
0.01	285	310	420			
0.025	285	310	420			
0.05	285	310	420			
0.1	275	305	400			

Таблица 1 Положения максимумов на спектрах поглощения серебросодержащих дисперсий Ag⁰/TCП в зависимости



Рис. 3. Зависимость величины оптической плотности в точках максимумов характеристических полос поглощения от отношения концентраций серебра и сополимера в дисперсии: полоса I (1), полоса II (2) и полоса III (3).

вается тенденция возрастания величины оптической плотности *D* от v для полосы поглощения III на фоне падения интенсивности полос I и II (рис. 3).

На изображениях, полученных для дисперсии $Ag^0/TC\Pi$ при v = 0.01 (рис. 4), визуализируются структуры двух морфологических типов: сферические наноструктуры диаметром до 50 нм (радиусом до 25 нм) (табл. 2) и высотой над поверхностью подложки ~3 нм; тонкие ажурные кольцевые структуры размером ~200-300 нм, имеющие высоту над поверхностью подложки не более 1 нм. Радиусы сферических наноструктур, оцененные методом АСМ (табл. 2), достаточно хорошо коррелируют с геометрическими размерами наноструктур, полученными методом динамического светорассеяния, $R_{sp} = 16$ нм $(R_{\rm sp} = 1.29R_{\rm h} - - соотношение, выполняемое для сфе$ рической модели наноструктуры). Для пленки, отлитой из дисперсии $Ag^{0}/TC\Pi$ при v = 0.01 (рис. 4, *e*), характерна островковая морфология: наночастицы



Рис. 4. Изображения поверхности тонкой пленки из дисперсии Ag⁰/TCП при отношении концентраций серебра и сополимера в дисперсии, равном 0.01, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

a — топография поверхности, δ — профиль выделенного участка, s — контраст латеральных сил, c — 3D-изображение.

Таблица 2

Размеры наноструктур и параметры отклонений (R_a , R_q), определенные при варьировании отношения v концентраций серебра и сополимера в серебросодержащих дисперсиях Ag⁰/TCП методом динамического светорассеяния (R_h) для дисперсий и методом атомно-силовой микроскопии (R_{ACM}) для пленок, полученных на слюде из соответствующих дисперсий

Отношение концентраций серебра и сополимера в дисперсии v	Гидродинамический радиус наноструктуры <i>R</i> _h , нм	Радиус наноструктуры, $R_{\rm ACM}$, нм	Среднеарифметическое отклонение профиля <i>R</i> _a , нм	Среднеквадратичное отклонение профиля <i>R</i> _q , нм
0.01	13	25	1.4	1.9
0.025	16			
0.05	20	25 и 80–100	4.8	6.8
0.1	8	25 и 200-400	0.4	0.9

серебра находятся в органической матрице, однако их «погружение» в матрицу весьма неоднородно.

На АСМ-изображениях пленок, отлитых из растворов Аg⁰/ТСП при $\nu = 0.05$ (рис. 5, *а*–*г*), фиксируются

сферические сферы двух типов: большинство имеют размеры (радиус) до 25 нм, но также присутствуют отдельные наноструктуры диаметром ~80–100 нм [соответственно радиусом ~40–50 нм (табл. 2)]. Размеры



Рис. 5. Изображения поверхности тонкой пленки из дисперсии Ag⁰/TCП при отношении v концентраций серебра и сополимера в дисперсии, равном 0.05, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

а — топография поверхности, *б* — профиль выделенного участка, *в* — контраст латеральных сил, *г* — 3D-изображение. меньших наноструктур, оцененные методом ACM, $R_{ACM} = 25$ нм (табл. 2), хорошо коррелируют с размерами наноструктур $R_{sp} = 26$ нм, полученными методом динамического светорассеяния. Высота мелких наноструктур над поверхностью подложки ~1–2 нм, высота более крупных наноструктур над поверхностью подложки приблизительно 10–14 нм (рис. 5, *г*). Параметры среднеарифметического R_a и среднеквадратичного R_q отклонений профиля поверхности пленки в этом случае имеют большие величины, чем в предыдущем случае, и составляют: $R_a = 4.8$ нм и $R_q = 6.8$ нм (табл. 2; рис. 5, *г*).

При v = 0.1 регистрируются изолированные сферические наноструктуры диаметром ~50 нм (соответственно радиусом ~25 нм) и высотой над поверхностью подложки около 1 нм (рис. 5, *a*-*e*; табл. 2), однако отсутствует корреляция размеров наноструктур, определенных методом АСМ, с размерами нано-

структур, определенными методом ДСР (табл. 2). Для наносистемы с максимальным содержанием серебра хорошо визуализируются достаточно крупные образования неправильной формы, для которых характерна заметная разница в коэффициенте трения с полимерной матрицей, из чего можно сделать вывод, что эти образования покрыты стабилизатором не полностью (рис. 6, в). По-видимому, при достаточно большой концентрации серебра в растворе сравнительно короткие цепи сополимера не способны эффективно препятствовать агрегации наночастиц. Это предположение подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии. Сформировавшиеся при v = 0.05 наночастицы Ag⁰ образуют конгломераты неправильной формы размером 50-100 нм, частично покрытые тройным сополимером (рис. 7, а). С увеличением концентрации серебра в растворе (v = 0.1) тенденция к агрегированию наночастиц серебра уси-



Рис. 6. Изображения поверхности тонкой пленки из дисперсии Ag⁰/TCП при отношении концентраций серебра и сополимера в дисперсии, равном 0.1, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

a — топография поверхности, δ — профиль выделенного участка, s — контраст латеральных сил, c — 3D-изображение.



Рис. 7. Микрофотографии дисперсий Ag⁰/TCΠ при отношении концентраций серебра и сополимера в дисперсии, равном 0.05 (*a*) и 0.1 (*б*) (данные просвечивающей электронной микроскопии).

ливается, и размеры конгломератов достигают уже 200–400 нм (рис. 7, δ).

При микробиологическом тестировании in vitro было обнаружено, что образцы, не содержащие серебра (№ 1), и серебросодержащая дисперсия (v = 0.05, $c_{Ag} = 0.005$ мас%, $c_{TC\Pi} = 0.1$ мас%, № 2) не обладают антибактериальной активностью. По-видимому, содержание в образце № 1 хелатобразующих звеньев N-кротил-N-аминосалицилата натрия (1.8 мол%) ниже, чем требуется для проявления антибактериальной активности ТСП, а образец № 2 не содержит достаточного количества серебра. Тем не менее серебросодержащая дисперсия с большей концентрацией серебра (образец № 3, v = 0.05, $c_{Ag} = 0.01$ мас%, $c_{\rm TC\Pi} = 0.2$ мас%) обнаруживает антибактериальную активность в отношении как грамположительных бактерий S. aureus, так и грамотрицательных бактерий E. coli, причем диаметр задержки роста идентичен.

Выводы

Путем варьирования содержания серебра в серебросодержащей дисперсии на основе тройного сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-Nаминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом можно целенаправленно управлять размерами и формой образующихся наноструктур. В частности, восстановление в водном растворе ионов серебра в присутствии указанного сополимера при массовом отношении реагентов v, не превышающим 0.05, позволяет получать стабильные серебросодержащие дисперсии, состоящие из наноструктур преимущественно сферической формы. Показано, что концентрация серебра $c_{Ag} = 0.01$ мас% в дисперсии является наименьшей концентрацией антибактериального препарата, при которой наблюдается подавление роста микрофлоры.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке минобрнауки России (грант № 13.1902.21.0011).

Конфликт интересов

Е. Ф. Панарин является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

С. В. Валуева — организация экспериментальной работы, анализ, систематизация и описание результатов экспериментальных исследований серебросодержащих нанодисперсий на основе тройного сополимера N-винилпирролидона с N-кротил-N-аминосалицилатом натрия и кротиловым спиртом методами атомно-силовой (ACM) и просвечивающей электронной (ПЭМ) микроскопии, динамического светорассеяния, УФ/видимой спектроскопии; М. Э. Вылегжанина — исследование серебросодержащих нанодисперсий методом ACM; Л. Н. Боровикова — синтез серебросодержащих нанодисперсий и их исследование методом УФ/видимой спектроскопии; К. А. Митусова — исследование серебросодержащих нанодисперсий методом ПЭМ; Н. А. Нестерова — проведение и описание синтеза ТСП; А. В. Караваева — проведение микробиологического тестирования ТСП и серебросодержащих нанодисперсий на основе ТСП *in vitro*; Е. Ф. Панарин постановка задачи.

Информация об авторах

Валуева Светлана Валерьевна, к.ф.-м.н., с.н.с. ИВС РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9446-4233

Вылегжанина Милана Эрнестовна, н.с. ИВС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4334-7595

Митусова Ксения Андреевна, м.н.с. ИВС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3820-4899

Боровикова Людмила Николаевна, н.с. ИВС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1034-6713

Караваева Анна Владимировна, к.б.н., СПХФУ, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8231-6364

Нестерова Наталья Александровна, м.н.с. ИВС РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5459-3513

Панарин Евгений Федорович, д.х.н., проф., научный руководитель ИВС РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7005-5838

Список литературы

[1] Валуева С. В., Вылегжанина М. Э., Боровикова Л. Н., Назарова О. В., Безрукова М. А., Золотова Ю. И., Панарин Е. Ф. Синтез, морфология и спектральные характеристики медь-, серебро- и селенсодержащих гибридных наносистем на основе сополимера 2-деокси-2-метакриламидо-D-глюкозы с 2-диметиламиноэтилметакрилатом // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 8. С. 1248–1255.

https://doi.org/10.31857/S0044453720080294

[Valueva S. V., Vylegzhaninaa M. E., Borovikova L. N., Nazarova O. V., Bezrukova M. A., Zolotova Yu. I., Panarin E. F. Synthesis, morphology, and spectral characteristics of copper, silver, and seleniumcontaining hybrid nanosystems based on 2-deoxy-2-metacrylamido-D-glucose copolymer with 2-dimethylaminoethyl methacrylate // Russ. J. Phys. Chem. Ser. A⁺. 2020. V. 94. N 8. P. 1663–1670. https:// doi.org/10.1134/S0036024420080294].

- [2] Tran Q., Nguyen V. Q., Le Anh-Tuan. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives// Adv. Natur. Sci.: Nanosci. Nanotech. 2013. V. 4. N 3. P. 1–20. https://doi.org/10.2147/IJN.S200254
- [3] Mohammed F. A., Ao Z., Girila M., Chen L., Xiao X., Kalaichelvan P. T., Yao X. Inactivation of microbial

infectiousness by silver nanoparticles-coated condom: A new approach to inhibit HIV- and HSV-transmitted infection // Int. J. Nanomed. 2012. N 7. P. 5007–5018. https://doi.org/10.2147/IJN.S34973

- [4] Пат. РФ 2542280 (опубл. 2015). Способ получения пленок с наноструктурным серебром.
- [5] Валуева С. В., Вылегжанина М. Э., Митусова К. А., Безрукова М. А., Назарова О. В., Золотова Ю. И., Панарин Е. Ф. Структурно-морфологические и спектральные характеристики гибридных биоактивных медь-, селен- и серебросодержащих наносистем на основе поли-4-акрилоилморфолина // Поверхность. Рентген. синхротр. и нейтрон. исслед. 2021. № 2. С. 15–26. https://doi.org/10.31857/S1028096021020151

[Valueva S. V., Vylegzhanina M. E., Mitusova K. A., Bezrukova M. A., Nazarova O. V., Zolotova Yu. I., Panarin E. F. Structural, morphological, and spectral characteristics of hybrid bioactive copper-, seleniumand silver-containing nanosystems based on poly-4acryloylmorpholine // J. Surf. Investig-X-RA. 2021. V. 15. N 1. P. 110–120.

https://doi.org/10.1134/S102745102101033X].

- [6] Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. Л.: Химия, 1986. С. 12–14.
- [7] Ушаков С. Н., Трухманова Л. Б., Маркелова Т. М., Кропачёв В. А. О сополимеризации кротонового альдегида с винилпирролидоном // Высокомолекуляр. соединения. 1967. Т. 9А. № 5. С. 999–1004.
- [8] Павлов Г. М., Панарин Е. Ф., Корнеева Е. В., Курочкин К. В., Байков В. Е., Ушакова В. Н. Гидродинамические свойства молекул поливинилпирролидона по данным седиментационно-диффузионного анализа и вискозиметрии // Высокомолекуляр. соединения. 1990. Т. 32А. № 6. С. 1190–1196.
- [9] Brown W. Dynamic Light Scattering: The Method and Some Applications. Oxford: Clarendon Press, 1993. P. 305–307.
- [10] Низамов Т. Р., Евстафьев И. В., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Формирование моно- и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро // Коллоид. журн. 2014. Т. 76. № 4. С. 513–517. https://doi.org/10.7868/S0023291214040120
 [Nizamov T. R., Evstaf'ev I. V., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V. The formation of mono- and bimetallic silver-containing seed nanoparticles // Colloid J. 2014. V. 76. N 4. P. 471–475. https://doi.org/10.1134/S1061933X14040127].
- [11] Moores A., Goettmann F. The plasmon band in noble metal nanoparticles: An introduction to theory and applications // New J. Chem. 2006. V. 30. N 8. P. 1121–1132. https://doi.org/10.1039/B604038C

= КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ =

УДК 678.046.36

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ NiO-SiO₂ И CuO-SiO₂ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ МОДИФИКАТОРОВ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИТОВ

© Е. Р. Волкова, Н. Б. Кондрашова, М. В. Перепада, А. И. Слободинюк

Институт технической химии Уро РАН филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614990, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: volkova-elrud@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 27 марта 2020 г. После доработки 14 декабря 2020 г. Принята к публикации 19 января 2021 г.

Исследована возможность использования металлооксидных кремнеземных наполнителей в качестве активных модификаторов полиуретанов, синтезируемых с использованием гидроксилсодержащих олигомеров и полифункционального изоцианата. Методом ротационной вискозиметрии исследована кинетика отверждения полиуретановой композиции в присутствии наполнителя. Выявлена зависимость констант скорости процесса отвержения от удельной поверхности наполнителей. Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено, что введение металлооксидных кремнеземных наполнителей в процессе синтеза полиуретанов способствует образованию новых химических связей, в том числе водородных, что влияет на процесс структурообразования полимеров. Проанализированы причины повышения прочностных показателей полиуретанов, синтезированных в присутствии металлооксидных кремнеземных наполнителей. Установлено, что введение 0.5 мас% наполнителя способствует получению материала с улучшенными реологическими и физико-механическими характеристиками по сравнению с немодифицированным полиуретаном.

Ключевые слова: полиуретановые композиты; металлооксидные кремнеземные наполнители; реокинетика отверждения; структура водородных связей; физико-механические свойства DOI: 10.31857/S0044461821030051

Полиуретаны — универсальный класс блок-сополимеров, структура и свойства которых регулируются в широких пределах различными способами [1]. Использование в качестве олигомерной основы смеси полиэфиров различной функциональности обеспечивает формирование отдельной группы полиуретанов с широким спектром желаемых свойств [2], которые нашли применение в различных отраслях промышленности в виде жестких конструкционных материалов, эластомеров или клеевых композиций [3]. Свойства таких полиуретанов обусловлены микрофазовым разделением на жесткие и гибкие сегменты, что позволяет полимерам сохранять эластичность при очень высокой прочности и жесткости. Изучение закономерностей формирования образующейся в результате указанного разделения надмолекулярной структуры полимера, исследование реакционной способности исходных олигомеров в процессе уретанообразования и установление факторов, влияющих на эксплуатационные и технологические свойства, дают возможность достижения нового уровня функциональных свойств материала.

Наиболее простым способом улучшения эксплуатационных свойств полиуретанов с изоцианатной системой отверждения является модификация их наноразмерным кремнеземом [4–7]. В среднем на каждые 100 Å² поверхности кремнезема приходится 3Si—OH-группы [8]. Формирование прочных химических связей между поверхностью SiO₂ и полимерной матрицей возможно за счет взаимодействия реакционноспособных OH-групп из числа силанольных с NCO-группами полиизоцианата или концевыми NCO-группами образующегося полиуретанового преполимера. Механизм включения кремнезема в структуру полиуретана представлен на схеме.

При формировании структуры отвержденного полиуретана частицы SiO₂ могут как находиться на концах растущих полимерных цепей, так и выступать в качестве уретан-кремнеземных узлов пространственной сетки, соединенных полимерными цепями (см. схему). Также часть ОН-групп может оставаться свободными. Так или иначе, полиуретановые цепи оказываются химически связанными с частицами кремнезема, которые в свою очередь становятся частью жесткого сегмента.

Обнаружено, что добавление нанокремнезема в полиуретан изменяет степень микрофазового разделения между жесткими и мягкими сегментами [9], и после отверждения полиуретан, модифицированный SiO₂, имеет более высокую степень сшивки [10].

Известно, что при использовании наполнителей, в том числе наноразмерных, в качестве модификаторов полимеров происходит агрегация их частиц. Для устранения этого нежелательного эффекта, а также для повышения межфазного взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем предложено использовать мезопористый кремнезем, который отличается высокой удельной поверхностью, однородными размерами нанопор и высокой концентрацией поверхностных гидроксильных групп [11–13]. Благодаря упорядоченной структуре открытых пор мезопористые кремнеземные материалы могут быть использованы в качестве нанореакторов для синтеза в них наночастиц оксидов металлов, повторяющих размер мезопор. При этом частицы SiO₂ выполняют функцию инертного каркаса, предотвращающего агрегацию металлооксидных частиц.

Цель работы — повышение прочности и улучшение реологических свойств полиуретана низкотемпературного отверждения путем модифиции полимерной матрицы металлооксидными кремнеземными наполнителями CuO–SiO₂ и NiO–SiO₂.

Экспериментальная часть

Наполнители — мезопористые кремнеземные системы NiO–SiO₂ и CuO–SiO₂ со структурой пор MCM-48 — синтезировали двумя способами: со-конденсацией оксидов в процессе темплатного ги-дротермального синтеза и постсинтетической мо-

Схема взаимодействия поверхностных силанольных групп SiOH с NCO-группами реакционной смеси



Таблица 1 Удельная поверхность наполнителей MeO—SiO₂, полученных различными способами

Метод синтеза наполнителя	Образец наполнителя	Удельная поверхность $S_{\rm yg}$, м ² ·г ⁻¹
Темплатный гидротермальный синтез	CuO—SiO ₂ (I)	571
	NiO—SiO ₂ (I)	661
Постсинтетическая модификация МСМ-48	CuO—SiO ₂ (II)	1049
	NiO—SiO ₂ (II)	1105

дификацией кремнеземной матрицы по методикам, приведенным в [14]. Текстурные свойства наполнителей исследовали методом низкотемпературной сорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics Instrument Corporation) после дегазации исследуемого материала в вакууме при температуре 350°С в течение 3 ч. Удельную поверхность образцов (S_{BET}) и общий объем пор (V_{tot}) определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), распределение пор по размерам определяли по изотермам десорбции, используя метод Баррета–Джойнера–Халенды (BJH), в интервале размеров пор 1.7 300 нм (табл. 1).

В качестве олигомерной основы полиуретановой матрицы использовали смесь полиолов: олигооксиэтилендиола (торговое название ПЭГ-400, ТУ 2226-074-05766801-2006, ПАО «Нижнекамскнефтехим»), олигооксипропилентриола (торговая марка Puranol 373, Jiahua Chemical Co., Ltd), оксипропилированного этилендиамина с четырьмя гидроксильными группами N,N,N',N'-тетракис-(-2гидроксипропил)-этилендиамина (торговая марка Puranol 294, Jiahua Chemical Co., Ltd), взятых в мольном соотношении 6:2:2.

В качестве отвердителя использовали полиизоцианат (Yantai Wanhua Polyuretanes Co., Ltd) с содержанием NCO-групп 30.8 мас%. Количество реагентов в системе рассчитывали исходя из мольного соотношения реагирующих NCO-групп отвердителя и OH-групп олигомерной смеси. Учитывая, что введение в реакционную смесь SiO₂ приведет к увеличению концентрации функциональных OH-групп и, как следствие, к увеличению числа химических взаимодействий с NCO-группами реакционной смеси, количество отвердителя в пересчете на NCO-группы при синтезе полиуретана в присутствии кремнезема брали с определенным запасом — NCO:OH = 1.1:1. Температура синтеза композиции и отверждения полиуретановых образцов составляла $25 \pm 1^{\circ}$ С.

Для обеспечения равномерного распределения наполнителя во всем объеме полимерной матрицы использовали только малые его концентрации. Для этого MeO–SiO₂ диспергировали в олигомерной смеси под действием ультразвука на гомогенизаторе

BandelinHD-3200 (BANDELIN electronic GmbH & Co. KG) с погружным титановым зондом при частоте колебаний 20 кГц в течение 1 мин. К полученной суспензии сразу приливали отвердитель, смесь вакуумировали при интенсивном перемешивании в течение 2 мин. Концентрация наполнителя в полиуретановой композиции составляла 0.5 мас%.

Изменение вязкости η полимерной композиции в процессе отверждения определяли на ротационном вискозиметре Rheotest 2.1 (Rheotest Manufactory GmbH) с рабочим узлом конус–плита при температуре 25 ± 0.5°С и скорости сдвига 180 с⁻¹. Константу скорости гелеобразования K_{η} определяли по углу наклона зависимости ln $\eta(t)$.

Физико-механические характеристики полимеров (прочность при разрыве σ_p , относительную критическую деформацию є и модуль Юнга *Е* — напряжение при растяжении 1–5%) определяли на универсальной машине Instron 3365 (Instron Corporation) при температуре $25 \pm 0.5^{\circ}$ С и скорости растяжения 0.056 с⁻¹.

Наличие поверхностных ОН-групп в образцах наполнителей MeO–SiO₂ оценивали методом ИК-спектроскопии по интенсивности полосы поглощения валентных колебаний v(O—H) в области 3600–1500 см⁻¹. Спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре IFS-66 (Bruker). Условия регистрации: суспензия в вазелиновом масле, стекла KBr, разрешение 2 см⁻¹, 100 сканов. Спектры нормировались по полосе поглощения SiO₂ 1231 см⁻¹.

Систему водородных связей в полиуретанах исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопии) в области валентных колебаний С=О (Амид I) по полосе 1690–1750 см⁻¹. Спектры записывали на многофункциональном спектрометре комбинационного рассеяния света Senterra (Bruker). Полученные спектры приводили к нулевой базовой линии и разделяли сложные контуры полос пропускания на индивидуальные компоненты с помощью стандартной процедуры программного обеспечения OPUS-6.5. Для каждой отдельной полосы определяли волновое число (v), полуширину, пиковую и интегральную интенсивности.

Обсуждение результатов

Важными факторами, влияющими на структуру наполненных полиуретанов, являются развитость и химический состав поверхности наполнителя. ИКспектры четырех материалов MeO-SiO₂ (рис. 1) демонстрируют широкий пик с центром около 3440 см⁻¹ и пик 1627 см⁻¹, которые принято относить к валентным колебаниям (О—Н) поверхностных силанольных групп [7, 15]. Максимальная интенсивность сигналов при 3440 и 1627 см⁻¹ наблюдается для материалов NiO-SiO₂ (II) (рис. 1, кривая 1) и CuO-SiO₂ (II) (рис. 1, кривая 2). С одной стороны, это связано с их высокой удельной поверхностью: 1105 м²·г⁻¹ у NiO-SiO₂ (II) и 1049 м²·г⁻¹ у СиО-SiO₂ (II) (табл. 1), с другой — развитость поверхности, по-видимому, зависит от способа модификации кремнеземной матрицы оксидами металлов.

Если рассматривать интенсивность валентных колебаний v(O-H) как функцию, прямо пропорциональную количеству OH-групп на поверхности MeO-SiO₂, то по способности образования химических связей с NCO-группами полимерной матрицы, т. е. по числу возможных контактов полиуретан–наполнитель, исследуемые наполнители можно расположить в ряд NiO-SiO₂ (II) > CuO-SiO₂ (II) > NiO-SiO₂ (I) > CuO-SiO₂ (I).

Закономерно, что присутствие наполнителя с поверхностными гидроксильными группами при синтезе полимера по классической схеме уретанообразования скажется на реологических свойствах полиуретановой композиции. Теоретически при введении в реакционную смесь кремнезема резко возрастает концентрация реакционных ОН-групп в системе, что приведет к возникновению дополнительных водородных связей, в результате чего возрастет



Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров поглощения материалов: NiO–SiO₂ (II) (1), CuO–SiO₂ (II) (2), NiO–SiO₂ (I) (3) и CuO–SiO₂ (I) (4) — в области валентных колебаний ОН-групп.

динамическая вязкость отверждаемой композиции. Действительно, введение $MeO-SiO_2$ в исходную реакционную смесь оказывает влияние на изменение вязкости композиции в процессе ее отверждения и в итоге на кинетику процесса формирования полиуретана (рис. 2).

Максимальная скорость отверждения наблюдается при использовании систем CuO–SiO₂ (II) и NiO–SiO₂ (II) (рис. 2, кривые 4 и 5 соответственно), что свидетельствует об ускорении процесса структурообразования в реакционной системе. Для определения характера влияния каждого из наполнителей на реокинетику при формировании полиуретановых композитов были рассчитаны константы скорости гелеобразования K_{η} по начальному участку зависимостям ln $\eta(t)$ и установлен ряд активности MeO–SiO₂ относительно их способности к гелеобразованию в процессе отверждения композиции: NiO–SiO₂ (II) > CuO–SiO₂ (II) > NiO–SiO₂ (I) > CuO–SiO₂ (I).

Следует отметить, что величина K_{η} , соответствующая скорости начала структурообразования композиции, синтезированной в присутствии NiO–SiO₂ (II), превышает значение K_{η} исходной реакционной смеси в ~1.6 раза.

Принимая во внимание данные табл. 1, можно заключить, что скорость отверждения кремнезем-уретановой композиции зависит от S_{yg} наполнителя: чем больше S_{vg} наполнителя, тем больше на его поверно-



Рис. 2. Кинетические кривые нарастания динамической вязкости в процессе отверждения полиуретановых композиций без наполнителя (1), в присутствии CuO–SiO₂ (I) (2), NiO–SiO₂ (I) (3), CuO–SiO₂ (II) (4) и NiO–SiO₂ (II) (5) при температуре $25 \pm 0.5^{\circ}$ C.

0.49

0.53

0.33

0.48

NiO-SiO₂(I)

NiO-SiO₂ (II)

CuO-SiO₂(I)

CuO-SiO₂ (II)

Физико-механические характеристики и показатель водородных связей полиуретановых композитов, модифицированных MeO–SiO ₂						
Наполнитель	Прочность σ_p , МПа	Модуль Юнга Е, МПа	Деформация є, %	Показатель водородных связей R		
	48.3	430	17	0.27		

13

10

12

12

780

800

760

760

Таблица 2

сти находится реакционных ОН-групп, способных взаимодействовать как с NCO-группами отвердителя, так и с концевыми NCO-группами растущих полимерных цепей. В результате такого взаимодействия увеличивается доля жесткоцепных уретановых фрагментов в структуре полимера за счет формирования химических связей на границе наполнитель-полиуретан. В отличие от модельного состава (рис. 2, кривая 1), когда фрагменты полимерных цепей из межмолекулярных зацеплений, попадая в сдвиговое поле, замедляют тем самым процесс отверждения композиции [16], MeO-SiO₂ формирует кремнеземуретановые узлы пространственной сетки, которые тормозят или препятствуют такому выскальзыванию.

76.2

79.4

57.3

64.5

Возникновение кремнезем-уретановых фрагментов в структуре полиуретана приводит к повышению прочностных показателей (прочности при разрыве и модуля Юнга) (табл. 2).

Улучшение прочностных показателей можно объяснить ростом плотности сшивки за счет химического встраивания частиц кремнезема в структуру полиуретана. Возникновение кремнезем-уретановых фрагментов, выполняющих роль дополнительных поперечных связей, приводит к уменьшению подвижности и гибкости полимерных цепей при растяжении, результатом чего является повышение ор и Е и уменьшение є при разрыве. Несмотря на то что каталитическая активность рассматриваемых наполнителей коррелирует с развитостью их поверхности, корреляции физико-механических характеристик с текстурными свойствами MeO-SiO2 не наблюдается. Однако обращает на себя внимание повышение в ~1.6 и ~2 раза прочности и модуля Юнга соответственно полиуретана, модифицированного NiO-SiO₂ (II), по сравнению с аналогичными показателями модельного состава. В любом случае наполнитель, встраиваясь в растущие полимерные цепи, влияет на структуру трехмерной полимерной сетки. Скорее всего частицы MeO-SiO₂, являясь новыми узлами химической сшивки, способствуют увеличению и прочности узлов физической сетки, в результате чего происходит усиление межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, повышение прочностных показателей кремнеземсодержащих полиуретанов происходит за счет формирования более густой сетки межмолекулярных водородных связей.

Изменение структуры полиуретана, синтезированного в присутствии MeO-SiO2, исследовали по состоянию водородных связей в области валентных колебаний С=О в уретановой группе (Амид I) по полосе 1690–1750 см⁻¹ (рис. 3).

Для сравнения спектров определяли относительную интенсивность $I_{\text{отн.}i} = A_i / \Sigma A_i$ (A_i и ΣA_i — интегральная интенсивность *i*-той полосы и суммарная интенсивность соответственно).

Для анализа фазовой организации полученных композитов были изучены фрагменты КР-спектров



Рис. 3. Фрагменты КР-спектров пропускания полиуретановых композитов: исходного (1) и наполненных $CuO-SiO_2$ (II) (2), $CuO-SiO_2$ (I) (3), $NiO-SiO_2$ (II) (4) и NiO-SiO₂ (I) (5) — в области валентных колебаний C=O (Амид I).

отвержденных композитов в области колебания карбонилов [17, 18]. Известно, что полоса поглощения при 1702 см⁻¹ относится к колебаниям карбонилов уретановых групп, включенных в наиболее прочные структурные образования [17], так называемые водородно-связанные карбонильные группы [18]. Полоса поглощения при 1712 см⁻¹ соответствует поглощению карбонилов уретановых групп, входящих в менее упорядоченные структуры (слабоводородные связи). Полоса при 1690 см⁻¹ характерна для асимметричных колебаний свободных от водородных связей карбонильных групп.

Анализ КР-спектров показывает, что наиболее выраженные изменения Іотн наблюдаются для компонент 1702 и 1712 см⁻¹ (рис. 4). В присутствии MeO-SiO₂ происходит рост *I*_{отн} полосы 1702 см⁻¹, *I*_{отн} полосы 1712 см-1 уменьшается. Закономерно, что с ростом *I*_{отн} компоненты 1702 см⁻¹, свидетельствующим о появлении хорошо упорядоченной структуры жестких сегментов, сшитых водородными связями, Іотн полосы 1690 см⁻¹ уменьшается. Изменения *I*_{отн} полос валентных колебаний ассоциированных С=О-групп 1702 и 1712 см⁻¹ свидетельствуют о том, что присутствие MeO-SiO₂ изменяет структуру сегментированных полиуретанов за счет перераспределения сетки межмолекулярных водородных связей. В свою очередь дополнительные водородные связи, возникающие между молекулами уретановой основы и приводящие к супрамолекулярному сшиванию, ответственны за значительное улучшение прочностных свойств полиуретанов [19].



Рис. 4. Гистограмма изменения микроструктуры полиуретановых композитов без наполнителя (1) и наполненных CuO–SiO₂ (I) (2), CuO–SiO₂ (II) (3), NiO–SiO₂ (I) (4) и NiO–SiO₂ (II) (5).

О степени участия карбонилов в водородных связях судили по показателю $R = I_{1702}/I_{1712}$, характеризующему соотношение связанных и свободно-связанных водородной связью карбонилов уретановых групп (табл. 2), которые являются основным видом водородных связей в полиуретанах на основе простых полиэфиров. Существенное увеличение значения показателя R (в ~2 раза), характерного для материала с максимальной прочностью и модулем Юнга [полиуретан, модифицированный NiO–SiO₂ (II)], по сравнению с R исходного немодифицированного полимера свидетельствует о формировании прочной сетки физических связей, значительный вклад в которые вносят межцепные водородные связи.

По данным КР-спектроскопии, металлооксидные кремнеземные материалы активно влияют на процессы структурообразования полиуретановой матрицы за счет увеличения числа межцепных водородных связей, что приводит к увеличению плотности пространственной сетки. Полиуретановые композиты, модифицированные такими наполнителями, характеризуются улучшенными прочностными характеристиками и отличаются более прочной сеткой водородных связей, узлами которой являются не только жесткие уретановые сегменты, но и уретан-кремнеземные фрагменты, «вплетенные» в структуру полимера.

Таким образом, способ получения металлооксидных кремнеземных наполнителей влияет на реологические свойства композиции в сторону увеличения скорости отверждения реакционной смеси при использовании систем MeO–SiO₂, полученных методом постсинтетической модификации кремнеземной матрицы (рис. 2), однако не влияет на физико-механические свойства готового материала (табл. 2). Максимальное увеличение прочностных характеристик наблюдается при введении в полиуретан NiO– SiO₂ независимо от способа его получения.

Выводы

Показана перспективность использования металлооксидных кремнеземных материалов при формировании полиуретановых композитов с изоцианатной системой отверждения, обусловленная способностью наполнителя встраиваться в основную цепь полимера за счет химического взаимодействия поверхностных гидроксильных групп наполнителя с изоцианатными группами реакционной смеси. За счет образования химических связей между частицами наполнителя и макромолекулярными цепями частицы наполнителя становятся частью жестких уретановых сегментов в структуре образующегося полиуретана. Структурные превращения в процессе отверждения полимерной композиции в присутствии исследованных наполнителей приводят к ускорению процесса гелеобразования и зависят от развитости их поверхности. Структура кремнеземсодержащего полиуретана изменяется за счет образования дополнительных водородных и химических связей между частицами наполнителя и полиуретановой матрицей, что приводит к увеличению плотности сшивки и способствует росту прочностных показателей готового материала. Прочность при растяжении и модуль Юнга полиуретана после модификации его наполнителем NiO-SiO₂ (II) возрастают в ~1.6 и ~2 раза соответственно. Способность металлооксидных кремнеземных материалов повышать скорость отверждения реакционной смеси в ~1.6 раза позволяет рассматривать их в качестве альтернативы традиционным металлоорганическим катализаторам уретанообразования. Показано, что в полимерных композициях с изоцианатной системой отверждения металлооксидный кремнеземный наполнитель играет роль не только усиливающего агента, но и катализатора уретанообразования, что может быть использовано при разработке наполненных композиций полиуретанового типа.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН. Авторы выражают благодарность к.ф.-м.н. В. И. Карманову за регистрацию ИК- и КР-спектров.

Финансирование работы

Работа выполнена с использованием средств государственного бюджета в рамках госзадания Института технической химии УрО РАН (№ г. р. АААА-А18-118022290056-8).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Волкова Елена Рудольфовна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3436-0875 Кондрашова Наталья Борисовна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8535-8033 Перепада Мария Владимировна, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3355-6913 Слободинюк Алексей Игоревич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0411-2125

Список литературы

- [1] Polyurethane elastomers / Ed. by C. Hepburn. Springer Science & Business Media, 2012. P. 2–27.
- [2] Волкова Е. Р., Терешатов В. В., Карманов В. И. Зависимость структуры и свойств полиуретанов низкотемпературного отверждения от концентрации трис-ацетилацетоната железа(III), используемого в качестве катализатора уретанообразования // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 8. С. 1350–1354 [Volkova E. R., Tereshatov V. V., Karmanov V. I. Influence of the concentration of Iron(III) tris(acetylacetonate) used as urethane formation catalyst on the structure and properties of cold-cure polyurethanes // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 8. P. 1414–1417. https://doi.org/10.1134/S1070427211080209].
- [3] Akindoyo J. O., Beg M., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R. Polyurethane types, synthesis and applications — a review // Rsc Advances. 2016. V. 6. N 115. P. 114453–114482. http://dx.doi.org/10.1039/C6RA14525F
- [4] Chen L., Wang X., Jia Z., Luo Y., Jia D. Use of precipitated silica with silanol groups as an inorganic chain extender in polyurethane // Mater. Des. 2015. V. 87. P. 324–330.

http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.049

[5] Rao Y. Q., Munro J., Ge S., Garcia-Meitin E. PU elastomers comprising spherical nanosilicas: Balancing rheology and properties // Polymer. 2014. V. 55. N 23. P. 6076–6084.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.09.065

- [6] Maganty S., Roma M. P. C., Meschter S. J., Starkey D., Gomez M., Edwards D. G., Ekin A., Elsken K., Cho J. Enhanced mechanical properties of polyurethane composite coatings through nanosilica addition // Prog. Org. Coat. 2016. V. 90. P. 243–251. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.10.016
- [7] Maji P. K., Bhowmick A. K. Structure-property correlation of polyurethane nanocomposites: Influence of loading and nature of nanosilica and microstructure of hyperbranchedpolyol // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. N 6. P. 4492–4504. https://doi.org/10.1002/app.38063
- [8] Наполнители для полимерных композиционных материалов / Под ред. Г. С. Каца, Д. В. Милевски / Пер. с англ. под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. С. 172–178 [Handbook of fillers and reinforcements for plastics / Ed. by H. S. Katz, J. V. Milewski. New York: Van Nostrand Reinhold, 1978].

- Bahattab M. A., Donate-Robles J., García-Pacios V., Martín-Martínez J. M. Characterization of polyurethane adhesives containing nanosilicas of different particle size // Int. J. Adhes. Adhes. 2011. V. 31. N 2. P. 97–103. https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2010.11.001
- [10] Mills D. J., Jamali S., Paprocka K. Investigation into the effect of nano-silica on the protective properties of polyurethane coatings // Surf. Coat.Technol. 2012. V. 209. P. 137–142. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.08.056
- [11] Ver Meer M. A., Narasimhan B., Shanks B. H., Mallapragada S. K. Effect of mesoporosity on thermal and mechanical properties of polystyrene/silica composites // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2010. V. 2. N 1. P. 41–47. https://doi.org/10.1021/am900540x
- [12] Li L., Sun Y., Cao B., Song H., Xiao Q., Yi W. Preparation and performance of polyurethane/ mesoporous silica composites for coated urea // Mater. Des. 2016. V. 99. P. 21–25. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.043
- [13] Ghalei B., Isfahani A. P., Sadeghi M., Vakili E., Jalili A. Polyurethane-mesoporous silica gas separation membranes // Polym. Adv. Technol. 2018. V. 29. N 2. P. 874–883. https://doi.org/10.1002/pat.4198
- [14] Кондрашова Н. Б., Старостин А. С., Вальцифер В. А., Митрофанов В. Я., Упоров С. А., Бормашенко Э. Получение и свойства магнитных супергидрофобных мезопористых композитов Fe₂O₃-SiO₂ // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 12. С. 1546-1554 [Kondrashova N. B., Starostin A. S., Val'tsifer V. A., Mitrofanov V. Ya., Uporov S. A., Bormashenko E. Synthesis and properties of

magnetic superhydrophobic mesoporous $Fe_2O_3-SiO_2$ composites // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 12. P. 1958–1966.

https://doi.org/10.1134/S1070427216120065].

[15] Chuayjuljit S., Luecha W. XSBR/NR Rubber blends filled with polystyrene-encapsulated nanosilica prepared by in situ differential microemulsion polymerization // J. Elastomer. Plast. 2011. V. 43. N 5. P. 407–427.

https://doi.org/10.1177/0095244311405001

- [16] Малкин А. Я. Современное состояние реологии полимеров: достижения и проблемы // Высокомолекуляр. соединения. 2009. Т. 51А. № 1. С. 106–136 [Malkin A. Ya. The state of the art in the rheology of polymers: Achievements and challenges // Polym. Sci. Ser. A. 2009. V. 51. N 1. P. 80–102. https://doi.org/10.1134/S0965545X09010076].
- [17] Zharkov V. V., Strikovsky A. G., Verteletskaya T. E. Amide I absorption band: Description of the urethane group association scheme in polyether urethane elastomers // Polymer. 1993. V. 34. N 5. P. 938–941. https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90211-R
- [18] Bistričić L., Baranović G., Leskovac M., Govorčin Bajsić E. Hydrogen bonding in polyurethane-silica nanocomposites // Macromol. Symp. 2011. V. 305. N 1. P. 126–131.

https://doi.org/10.1002/masy.201000141

[19] Malkappa K., Jana T. Simultaneous improvement of tensile strength and elongation: An unprecedented observation in the case of hydroxyl terminated polybutadiene polyurethanes // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. N 36. P. 12887–12896. https://doi.org/10.1021/ie401923e

= НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ —

УДК 541.183.1:546.98+546.924

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) И ПЛАТИНЫ(IV) ГЕТЕРОЦЕПНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ ИЗ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И ОТРАБОТАННОГО РАСТВОРА АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Г. Р. Анпилогова, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69 E-mail: hisam@anrb.ru

> Поступила в Редакцию 28 мая 2020 г. После доработки 29 декабря 2020 г. Принята к публикации 15 января 2021 г.

В статических условиях изучена возможность селективного извлечения палладия(II) и платины(IV) гетероцепными комплексообразующими сорбентами поликонденсационного типа из солянокислых модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов и модельного маточного раствора после осаждения гексахлороплатината аммония. Показано, что при температуре 19°C и времени контакта фаз 2 ч сорбент с 1-(2-аминоэтил)пиперазиновыми и диметиленсульфидными функциональными группами извлекает более 99.9% палладия(II) из модельного раствора выщелачивания платино-никелевого катализатора ($E_{Pt} = 501 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) и 97–98% платины(IV) из раствора выщелачивания платино-никелевого катализатора ($E_{Pt} = 86 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) с селективным отделением палладия(II) от Al(III) и платины(IV) от Al(III) и Ni(II). Полиметиленмоносульфид при 80°C и времени контакта фаз 3 ч практически нацело извлекает палладий(II) ($E_{Pd} = 34 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) и 95% платины(IV) ($E_{Pt} = 6 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) из модельного маточного раствора с селективным отделением платиноние (IV) ($E_{Pt} = 6 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) из модельного маточного раствора с селективным отделением платиновых маточиски нацело извлекает палладий(II) ($E_{Pd} = 34 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) и 95% платины(IV) ($E_{Pt} = 6 \text{ мг}\cdot z^{-1}$) из модельного маточного раствора с селективным отделением платиновых металлов от сопутствующих элементов Си(II), Zn(II), Fe(III) и Sn(IV).

Ключевые слова: полиметиленмоносульфид; полимерный аминотиоэфир; палладий(II); платина(IV); сорбция

DOI: 10.31857/S0044461821030063

Потребление палладия и платины ежегодно возрастает и в настоящее время превышает объем их добычи из первичного сырья, в связи с чем в переработку вовлекаются бедные и упорные руды, разнообразные промышленные и техногенные отходы. Значимыми вторичными источниками Pd и Pt являются отработанные промышленные и автомобильные катализаторы.*,** Растворы, получаемые при выщелачивании бедного сырья, характеризуются слож-

^{*} *Cowley A*. Pgm Market Report February 2020. Johnson Matthey PLC, 2020. P. 1–19.

^{**} Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14-2016. Производство драгоценных металлов. М.: Бюро НДТ, 2016. С. 3–8, 29.

ным составом и низким содержанием благородных металлов. В аффинажном производстве существует проблема глубокого доизвлечения малых количеств благородных металлов из больших объемов отработанных растворов [1-3]. На отечественных и зарубежных предприятиях извлечение благородных металлов из бедных растворов осуществляется обычно осаждением в виде труднорастворимых соединений или цементацией [1, 3], при этом не всегда обеспечивается достаточно полное извлечение целевых металлов, растворы дополнительно загрязняются реагентом-осадителем или ионами цементирующего металла, образуется значительное количество бедных промпродуктов, требующих дальнейшей переработки или утилизации. Перспективным, более технологичным и эффективным гидрометаллургическим методом селективного извлечения и концентрирования малых количеств благородных металлов из сложных растворов является сорбция [2-4].*

Сорбционная технология пока не находит широкого применения в гидрометаллургии платиновых металлов, что, в частности, обусловлено высокой стоимостью селективных промышленных сорбентов и трудностью подбора эффективных и технологически подходящих элюентов. Однако высокая стоимость драгоценных металлов, эффективность и стоимость сорбента определяют целесообразность сжигания сорбтива для получения зольного концентрата извлеченных металлов [2, 3, 5–7].

Высокоэффективные и селективные комплексообразующие гетероцепные S- и S,N-содержащие сорбенты поликонденсационного типа — полимерный тиоэфир полиметиленмоносульфид и полимерные аминотиоэфиры — используются для предварительного концентрирования благородных металлов при определении их содержания в разнообразных технологических и геологических объектах гибридными методами анализа [8].** Сорбенты получают простыми одностадийными методами синтеза с применением относительно недорогих и доступных реагентов [9, 10], что определяет их существенно меньшую стоимость по сравнению с промышленными селективными сорбентами, получаемыми сложными многостадийными методами. Гетероцепные сорбенты представляют интерес для извлечения малых количеств благородных металлов из сложных технологических и отработанных растворов с получением зольных концентратов [9].

Цель работы — изучение возможности применения полиметиленмоносульфида и полимерного аминотиоэфира, содержащего 1-(2-аминоэтил)пиперазиновые и диметиленсульфидные группы, для глубокого селективного сорбционного извлечения палладия(II) и платины(IV) из модельных солянокислых растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов на основе оксида алюминия и модельного маточного раствора после осаждения гексахлороплатината аммония.

Экспериментальная часть

В работе использовали гетероцепные комплексообразующие сорбенты поликонденсационного типа полиметиленмоносульфид и полимерный аминотиоэфир, представляющие собой мелкодисперсные порошки белого цвета:

$$(-CH_2-S)_n$$

Полиметиленмоносульфид

$$[-CH_2-NH-CH_2-CH_2-N N-(-CH_2-S)_n]_m$$



Полиметиленмоносульфид синтезирован методом поликонденсации формальдегида с сероводородом в щелочной среде [11].

```
Найдено (%): С 25.6, Н 4.3, S 69.2.
```

CH₂S. Вычислено (%): С 26.1, Н 4.4, S 69.6.

Размер частиц сорбента составлял 0.10–0.20 мм, насыпная масса — 0.12 г·см⁻³, содержание концевых кислотных групп (СОЕ_{0.1 н NaOH}, определенная в статических условиях сорбции стандартным методом [12]) — 1.00 мг-экв·г⁻¹. Среднечисловая молекулярная масса сорбента, рассчитанная по концентрации концевых групп, составляла 2000. Величина полной статической сорбционной емкости по серебру $E_{Ag} = 21.6$ ммоль·г⁻¹ соответствовала концентрации серосодержащих групп в сорбенте $E_{S} =$ = 21.7 мг-атом S/г.

Полимерный аминотиоэфир получен взаимодействием 1-(2-аминоэтил)пиперазина (99%, Acros, каталожный номер 40076) с формальдегидом (1:3) и сероводородом в среде диметилформамида (х.ч.,

^{*} Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям ИТС 14–2016. Производство драгоценных металлов. М.: Бюро НДТ, 2016. С. 19–21, 49.

^{**} Золотов Ю. А., Цизин Г. И., Дмитриенко С. Г., Моросанова Е. И. Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. С. 109–115.

АО «ЭКОС-1») при пропускании тока H_2S , температуре 20°С и перемешивании в течение 3 ч [13]. Элементный состав сорбента (%): С 36.7, Н 6.2, N 11.1, S 46.8; средний размер частиц 0.056 мм; насыпная масса 0.50 г·см⁻³.

В работе использовали водный раствор формальдегида (37 мас%) — формалин технический высшего сорта марки ФМ (ОАО «НЗСП»).

Для приготовления водных растворов использовали PdCl₂ и H₂PtCl₆·6H₂O (ч., OAO «Красцветмет»), AlCl₃·6H₂O (ч., Донецкий завод химреактивов), FeCl₃·6H₂O (ч., OOO «Компонент-Ректив»), ZnCl₂ (ч.д.а., OAO «Алмалыкский ГМК»), CuCl₂·2H₂O (ч.д.а., Донецкий завод химреактивов), AgNO₃ (ч.д.а., Уральский завод химреактивов), NiCl₂·6H₂O (х.ч., Черкасский завод химреактивов), SnCl₄ (99.995%, Sigma-Aldrich 217913), NH₄Cl (х.ч., OAO «Лисичанская сода»), HNO₃ (ч.д.а., AO HAK «Азот») и HCl (х.ч., AO «БСК»).

В табл. 1 приведены литературные данные по составу солянокислых растворов, принятых в качестве модельных: усредненный состав отработанного раствора аффинажного цеха одного из отечественных предприятий (маточный раствор после осаждения гексахлороплатината аммония) и состав растворов, которые могут быть получены при выщелачивании отработанных промышленных катализаторов на основе оксида алюминия.

Концентрацию палладия(II) и платины(IV) в растворах определяли спектрофотометрическими методами с хлоридом олова(II)* на спектрофотометре Specord M40. Определению платины(IV) в исходных сложных растворах, моделирующих состав отработанного аффинажного раствора, мешало присутствие палладия(II), концентрация которого девятикратно превышала концентрацию платины(IV) (табл. 1), поэтому исходную концентрацию платины(IV) рассчитывали по концентрации стандартизованного раствора платины(IV), используемого для приготовления таких растворов. Присутствие платины(IV) не мешало анализу палладия(II) в растворах типа № 1 до и после сорбции палладия(II) и платины(IV) полиметиленмоносульфидом, так как отсутствовало заметное поглощение окрашенных соединений платины с хлоридом олова(II) при длине волны 635 нм. Следовые концентрации палладия(II), не превышающие предел его обнаружения (~1 мг·л⁻¹), не оказывали влияния на

спектрофотометрическое определение платины(IV) в таких растворах после сорбции палладия(II) и платины(IV). Низкие значения концентрации палладия(II) (не более 0.5 мг·л⁻¹) в сложных растворах после совместной сорбции палладия(II) и платины(IV) были подтверждены методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрофотометр Hitachi 508, пламя ацетилен–воздух, аналитическая длина волны определения палладия 247.6 нм).

Концентрацию неблагородных металлов в индивидуальных растворах их солей определяли комплексонометрическими методами: Zn(II) — с индикатором эриохром черный T, Cu(II) и Ni(II) — мурексид [16], Fe(III) — сульфосалициловая кислота;** Al(III) и Sn(IV) — с индикатором ксиленоловый оранжевый методами обратного титрования раствором ZnSO₄ *** и [17] соответственно. Концентрацию Ag(I) в азотнокислых растворах определяли методом Фольгарда.****

Сорбцию ионов металлов изучали статическим методом отдельных навесок при соотношении массы сорбента (г) и объема раствора (см³) m: V = 1:200 при перемешивании со скоростью 800 об мин-1 (магнитная мешалка типа MM-2A) при комнатной ($20 \pm 1^{\circ}$ C) или повышенной температуре. Сорбцию при повышенной температуре проводили в термостатированных ячейках, температура поддерживалась с точностью $\pm 0.2^{\circ}$ С (термостат типа UH 4). Сорбцию Zn(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Al(III) и Sn(IV) из индивидуальных солянокислых растворов изучали при исходной концентрации ионов металла 0.05 моль л⁻¹. Полную сорбционную емкость полиметиленмоносульфида по Ag(I) определяли при исходной концентрации 0.95 моль·л⁻¹ AgNO₃ в растворе 1 моль·л⁻¹ HNO₃, при комнатной температуре, m: V = 1:100 и времени контакта фаз 24 ч. Погрешность определения сорбционной емкости по ионам металлов не превышала 5%.

Обсуждение результатов

Зависимость сорбционной емкости гетероцепных сорбентов по платине(IV) и палладию(II) от исходной концентрации соляной кислоты в индивидуальных растворах соединений платиновых металлов (рис. 1) получена при времени контакта

^{*} Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 321, 328.

^{**} Марков В. К., Верный Е. А., Виноградов А. В., Елисон С. В., Клыгин А. Е., Моисеев И. В. Уран. Методы его определения. М.: Атомиздат, 1964. С. 360–361.

^{***} *Тихонов В. Н.* Аналитическая химия алюминия. М.: Наука, 1971. С. 67–69.

^{****} Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2 кн. Кн. 1. Гравиметрический и титриметрический методы анализа. М.: Высш. шк., 1989. С. 259.

Таблица 1

№ раствора	Раствор	Состав, моль л-1	Литературный источник
1	Маточный раствор после осаждения гексахлоропла- тината аммония	HCl 3 NH ₄ Cl 1 Pd(II) 0.0014 Pt(IV) 0.00015 Zn(II), Cu(II), Fe(III), Sn(IV) по 0.05	[2, 14]
2	Раствор выщелачивания платино-никелевого ката- лизатора изомеризации и гидрирования углеводо- родов	HCl 3–5 Pt(IV) 0.0015–0.0022 Ni(II) 0.012–0.058 Al(III) 0.15–0.53	[15]
3	Раствор выщелачивания алюмопалладиевого катали- затора АПК-2	HCl 3-4 Pd(II) 0.014-0.016 Al(III) 0.20-0.64	[15]

Состав модельного маточного раствора после осаждения гексахлороплатината аммония и модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов на основе оксида алюминия

фаз 6 ч, достаточном для достижения равновесия сорбции палладия(II) из солянокислых растворов полимерным аминотиоэфиром [18] и полиметиленмоносульфидом (рис. 2) при комнатной температуре. В изученном диапазоне концентраций кислоты (рис. 1) палладий(II) сорбируется полиметиленмоносульфидом с более высокими коэффициентами распределения ($K_d = 74-225$ см³·г⁻¹), чем платина(IV)



Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости полиметиленмоносульфида (1, 2) и полимерного аминотиоэфира (3, 4) по платине(IV) (1, 4) и палладию(II) (2, 3) от концентрации соляной кислоты.

 $T = 20^{\circ}$ С, время контакта фаз 6 ч. 1, 4 — $c_{\text{Pt}} = 0.0056$ моль·л⁻¹, 2 — $c_{\text{Pd}} = 0.0056$ моль·л⁻¹; 3 — $c_{\text{Pd}} = 0.0051$ моль·л⁻¹. $(K_{\rm d} = 19-34 \text{ см}^3 \cdot \Gamma^{-1})$. В представляющей интерес области концентраций 3–5 моль $\cdot \pi^{-1}$ HCl сорбционная емкость данного сорбента по платине(IV) и палладию(II) незначительно зависит от кислотности раствора. Полимерный аминотиоэфир существенно эффективнее извлекает платину(IV) и палладий(II), чем полиметиленмоносульфид. Сорбция платиновых металлов этим сорбентом в изученном диапазоне концентраций кислоты характеризуется высокой степенью извлечения (>99%) и высокими значениями коэффициентов распределения ($K_{\rm d} \sim 10^4 \text{ см}^3 \cdot \Gamma^{-1}$) данных металлов.

Полимерный аминотиоэфир с высокой эффективностью сорбирует медь(II) из растворов 1–5 моль·л⁻¹ HCl [18], что не позволяет использовать его для селективного извлечения платиновых



Рис. 2. Кинетическая кривая сорбции палладия(II) полиметиленмоносульфидом из раствора 1 моль- π^{-1} HCl. $c_{\rm Pd} = 0.0059$ моль- π^{-1} , $T = 20^{\circ}$ C.

металлов из отработанного аффинажного раствора № 1. Полиметиленмоносульфид является одним из наиболее селективных сорбентов платиновых металлов. При температуре кипения раствора железо(III) не извлекается сорбентом при кислотности водной фазы 1-10 моль·л⁻¹ HCl, а сорбция меди(II) из растворов 3–10 моль·л⁻¹ НСІ незначительна [19]. Данный сорбент был выбран для изучения возможности глубокого селективного извлечения платиновых металлов из отработанного аффинажного раствора № 1. Установлено, что оба сорбента не извлекают Ni(II) и Al(III) из индивидуальных растворов ионов металлов, содержащих 3-5 моль·л⁻¹ HCl, при комнатной температуре, а полиметиленмоносульфид — также и при 60 и 80°С. Следовательно, они представляют интерес для изучения возможности селективной сорбции платиновых металлов из растворов выщелачивания отработанных катализаторов № 2, 3.

Изучение сорбции платиновых металлов полиметиленмоносульфидом из индивидуальных растворов, моделирующих состав раствора № 1 по содержанию HCl (3 моль·л⁻¹) и NH₄Cl (1 моль·л⁻¹) и содержащих 0.0014 моль·л⁻¹ палладия(II) или 0.00015 моль·л⁻¹ платины(IV), показало, что степень извлечения палладия(II) при времени контакта фаз 6 ч возрастает от 75.7 до >99% с увеличением температуры от 20 до 60°С. Время контакта фаз, необходимое для практически полного извлечения (>99%) палладия(II) и платины(IV) из их индивидуальных растворов при 60°С составляет 2 и 1.5 ч соответственно. Однако при совместном присутствии платиновых металлов в растворе глубокое извлечение платины(IV) при данной температуре не достигается даже при увеличении времени контакта фаз до 6 ч (табл. 2). Повышение температуры до 80°С и времени контакта фаз до 3 ч позволяет практически полностью извлечь платиновые металлы при их совместном присутствии в растворе (табл. 2). Установлено отсутствие сорбции Zn(II), Cu(II), Fe(III) и Sn(IV) из индивидуальных растворов, содержащих 3 моль·л⁻¹ HCl и 1 моль·л⁻¹ NH₄Cl, при температуре 20, 60 и 80°С и времени контакта фаз 2 ч (в пределах ошибки определения концентрации ионов металлов). Следовательно, данный сорбент позволяет селективно отделять платиновые металлы от сопутствующих. В оптимальных условиях сорбции из модельного раствора, содержащего сопутствующие элементы, полиметиленмоносульфидом глубоко извлекаются палладий(II) (остаточная концентрация не более 1 мг·л⁻¹, $E_{Pd} = 34.3 \text{ мг·г}^{-1}$) и платина(IV) (остаточная концентрация 1.6 мг·л⁻¹, $E_{\rm Pt} = 5.7 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) (табл. 2).

Изучение сорбции палладия(II) и платины(IV) из модельных растворов выщелачивания промышленных катализаторов показало, что даже при повышенных температурах полиметиленмоносульфид не обеспечивает полноты извлечения более высоких, чем в растворе № 1, количеств платиновых металлов (табл. 3). Достоинством полимерного аминотиоэфира является высокая скорость сорбции палладия(II) при кислотности водной фазы более 1 моль·л⁻¹ HCl [18]. Установлено, что данный сорбент с высокой степенью извлечения сорбирует платину(IV) из раствора

Таблица 2

Влияние температуры и времени контакта фаз на степень извлечения палладия(II) и платины(IV) полиметиленмоносульфидом из растворов, моделирующих состав отработанного аффинажного раствора № 1 Концентрация HCl — 3 и NH₄Cl — 1 моль·л⁻¹

$c_{\rm M}$ MOIL: π^{-1}	$T \circ C$	Dealer volumente dan u	Степень извлечения, %		
см, моль л	<i>I</i> , C	время контакта фаз, ч	Pd(II)	Pt(IV)	
Pd 0.00139	60	2	>99	66.9	
Pt 0.00015					
Pd 0.00139 Pt 0.00015	60	6	>99	72.2	
Pd 0.00141 Pt 0.00015	80	2	>99	90.9	
Pd 0.00141 Pt 0.00015	80	3	>99	>99	
Pd 0.00161 Pt 0.00015 Zn, Cu, Fe, Sn по 0.05	80	3	>99	95.0	

20	C 1		T OC	Время контакта	Степень из	влечения, %
№ раствора	Состав, моль-л-1	Сороент	<i>I</i> , °C	фаз, ч	Pd(II)	Pt(IV)
2	HCl 4, Pt(IV) 0.0023, Ni(II) 0.058, Al(III) 0.53	Полиметиленмоносульфид	60	2		28.2
2	HCl 4, Pt(IV) 0.0023, Ni(II) 0.058, Al(III) 0.53	Полиметиленмоносульфид	80	3		66.4
2	HCl 3–5, Pt(IV) 0.0023, Ni(II) 0.058, Al(III) 0.17; 0.54	Полимерный аминотиоэфир	20	2		97–98
3	HCl 3.5, Pd(II) 0.015, Al(III) 0.32	Полиметиленмоносульфид	60	3	46.0	
3	HCl 3–4, Pd(II) 0.015, Al(III) 0.32; 0.64	Полимерный аминотиоэфир	19	1	>99.9	

Таблица 3

Сорбция палладия(II) и платины(IV) гетероцепными сорбентами из модельных растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов

№ 2 и практически полностью — палладий(II) из раствора № 3 при комнатной температуре и времени контакта фаз 2 и 1 ч соответственно (табл. 3). При этом сорбционная емкость полимерного аминотиоэфира по платине(IV) и палладию(II) составляет 85–88 и 319 мг·г⁻¹ соответственно. Высокая эффективность этого сорбента позволяет практически нацело извлекать палладий(II) из раствора № 3, содержащего HCl — 3.5, Al(III) — 0.32, Pd(II) — 0.016 моль·л⁻¹, при m:V = 1:300 и времени контакта фаз 1 ч с высоким значением $E_{Pd} = 501 \text{ мг·г}^{-1}$ [остаточная концентрация палладия(II) не более 1 мг·л⁻¹].

Поскольку сорбция палладия(II) и платины(IV) изученными гетероцепными сорбентами необратима [18, 20], сорбтивы платиновых металлов можно перерабатывать сжиганием с получением зольных концентратов, что целесообразно при относительно небольшой стоимости сорбентов и высокой сорбционной емкости полимерного аминотиоэфира.

Выводы

Высокоселективный гетероцепный комплексообразующий сорбент полиметиленмоносульфид может быть рекомендован для глубокого доизвлечения и концентрирования палладия(II) и платины(IV) из маточного раствора после осаждения гексахлороплатината аммония с селективным отделением платиновых металлов от Zn(II), Cu(II), Fe(III) и Sn(IV) в оптимальных условиях сорбции: $m:V = 1:200, T = 80^{\circ}$ С, время контакта фаз — 3 ч. Гетероцепный сорбент полимерный аминотиоэфир может быть предложен для эффективного и селективного извлечения и концентрирования палладия(II) и платины(IV) из солянокислых растворов выщелачивания отработанных промышленных катализаторов на основе оксида алюминия (АПК-2 и платино-никелевый катализатор) при комнатной температуре.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования «Химия» УфИХ УФИЦ РАН и Региональный центр коллективного пользования «Агидель» УФИЦ РАН за проведение элементного анализа сорбентов.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А20-120012090027-6.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Анпилогова Галина Рудольфовна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6541-3285 Муринов Юрий Ильич, д.х.н., проф., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-8199-1912

Список литературы

- [1] Ильяшевич В. Д., Павлова Е. И., Жеребцова О. В., Сиротина Д. Ю., Лукина К. В., Кривошеев Н. О. Новый подход к обезблагораживанию производственных растворов в Красцветмете // XXII Междунар. Черняевская конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Сб. тез. М., 2019. С. 85.
- [2] Блохин А. А., Абовский Н. Д., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А. Сорбционное извлечение платины и палладия из отработанных аффинажных растворов с их низким содержанием // Цветные металлы Сибири-2009: Сб. докладов Первого междунар. конгресса. Красноярск: ООО «Версо», 2009. С. 587–592.
- [3] Yahorava V., Kotze M. Ion exchange technology for the efficient recovery of precious metals from waste and low-grade streams // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 2014. V. 114. N 2. P. 173–181.
- [4] Nikoloski A. N., Ang K.-L. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Rev. 2014. V. 35. N 6. P. 369–389.
 - https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875
- [5] Ehrlich H. V., Buslaeva T. M., Maryutina T. A. Trends in sorption of platinum metals: A critical survey // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. N 14. P. 1797–1818. https:// doi.org/10.1134/S0036023617140030
- [6] Tatarnikov A. V., Sokolskaya I., Shneerson Ya. M., Lapin A. Yu., Goncharov P. M. Treatment of platinum flotation products // Platinum Metals Rev. 2004. V. 48. N 3. P. 125–132.
 - https://doi.org/10.1595/147106704X1667
- [7] Богданов В. И., Барабошкин В. Е., Гроховский С. В. Аффинажное производство // Драг. металлы. Драг. камни. 2005. № 8. С. 86–113.
- [8] Дальнова О. А., Барановская В. Б., Дальнова Ю. С., Карпов Ю. А. Новые комплексообразующие полимерные аминотиоэфирные сорбенты в аналитическом контроле возвратного металлсодержащего сырья редких и благородных металлов // ЖАХ. 2018. Т. 73. № 3. С. 181–188.

https://doi.org/10.7868/S0044450218030027

[*Dal'nova O. A., Baranovskaya V. B, Dal'nova Yu. S., Karpov Yu. A.* New complexing polymer aminothioether sorbents in the analytical control of recyclable metal-containing raw material of rare and noble metals // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. N 3. P. 221–227.

https://doi.org/10.1134/S1061934818030036].

- [9] Пат. РФ 2205237 (опубл. 2003). Способ извлечения драгоценных и тяжелых металлов из растворов.
- [10] Семенов Д. Г., Афонин В. М., де Векки Д. А., Симанова С. А. Хемосорбция хлоридных комплексов Rh(III) и Ir(III и IV) полиметиленсульфидом // Изв. СПбГТИ (ТУ). 2019. № 50 (76). С. 3–15.
- [11] Рафиков С. Р., Алеев Р. С., Масагутов Р. М., Данилов В. Т., Дальнова Ю. С. Реакция формальдегида с сероводородом // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. № 7. С. 1631–1633 [Rafikov S. R., Aleev R. S., Masagutov R. M., Danilov V. T., Dal'nova Yu. S. Reaction of formaldehyde with hydrogen sulfide // Russ. Chem. Bull. 1982. V. 31. P. 1452–1453. https://doi.org/10.1007/BF00954173].
- [12] Салдадзе К. И., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. С. 104–105.
- [13] Анпилогова Г. Р. Сорбционные свойства S- и N-содержащих гетероцепных сорбентов по отношению к благородным металлам: Автореф. канд. дис. Уфа, 1997. 24 с.
- [14] Блохин А. А., Абовский Н. Д., Мурашкин Ю. В. Ионообменное извлечение палладия(II) из хлоридных растворов сложного состава // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 7. С. 1089–1093 [Blokhin A. A., Abovskii N. D., Murashkin Yu. V. Ion-exchange recovery of palladium(II) from multicomponent chloride solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 7. P. 1058–1062.

https://doi.org/10.1134/S1070427207070087].

- [15] Анпилогова Г. Р., Хисамутдинов Р. А., Голубятникова Л. Г., Муринов Ю. И. Пропиконазол и пенконазол — эффективные экстрагенты для селективного извлечения и концентрирования платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов выщелачивания алюмоплатиновых и алюмопалладиевого отработанных катализаторов // ЖПХ. 2016. T. 89. № 2. C. 195–201 [Anpilogova G. R., Khisamutdinov R. A., Golubyatnikova L. G., Murinov Yu. I. Propiconazole and penconazole as effective extractants for selective recovery and concentration of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions formed in leaching of spent aluminoplatinum and aluminopalladium catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 2. P. 206-211. https://doi.org/10.1134/S1070427216020075].
- [16] Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М.: Химия, 1984. С. 86.

- [17] Мышляева Л. В., Максимова Т. Г. Комплексонометрический метод в анализе элементокремнийорганических и элементоорганических соединений // ЖАХ. 1968. Т. 23. № 10. С. 1584–1586.
- [18] Анпилогова Г. Р., Алеев Р. С., Афзалетдинова Н. Г., Хисамутдинов Р. А., Шишлов Н. С., Муринов Ю. И. Новый гетероцепный сероазотсодержащий комплексит для благородных металлов // ЖНХ. 1995. Т. 40. № 3. С. 466–471.
- [19] Шестаков В. А., Малофеева Г. И., Петрухин О. М., Ширяева О. А., Колонина Л. Н., Марчева Е. В., Муринов Ю. И., Бикбаева Г. Г., Никитин Ю. Е., Золотов Ю. А. Сорбционнорентгенофлуоресцентное определение платиновых металлов с использованием полимерного тиоэфира // ЖАХ. 1981. Т. 36. № 9. С. 1784–1792 [Shestakov V. A., Malofeeva G. I.,

Petrukhin O. M., Shiryaeva O. A., Kolonina L. N., Marcheva E. V., Murinov Y. I., Bikbaeva G. G., Nikitin Y. E., Zolotov Y. A. Sorption-x-ray fluorescence determination of the platinum metals by means of a thioether polymer // J. Anal. Chem. USSR. 1981. V. 36. N 9. P. 1250–1256].

[20] Петрухин О. М., Малофеева Г. И., Нефедов В. И., Салынь Я. В., Марчева Е. В., Шестаков В. А., Ширяева О. А., Муринов Ю. И., Никитин Ю. Е., Золотов Ю. А. Сорбция платиновых металлов полимерным тиоэфиром // ЖАХ. 1983. Т. 38. № 2. С. 250–255 [Petrukhin O. M., Malofeeva G. I., Nefedov V. I., Salyn Y. V., Marcheva E. V., Shestakov V. A., Shiryaeva O. A., Murinov Y. I., Nikitin Y. E., Zolotov Y. A. Sorption of platinum metals by a polymer thioether // J. Anal. Chem. USSR. 1983. V. 38. N 2. P. 196–201].

УДК 621.039.7

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ-ИЗЛУЧЕНИЯ ДЛЯ ДЕНИТРАЦИИ РАСТВОРА УРАНИЛНИТРАТА И ПОСЛЕДУЮЩЕГО СПЕКАНИЯ ТОПЛИВНЫХ ТАБЛЕТОК ДИОКСИДА УРАНА

© К. С. Пилюшенко, Ю. М. Куляко*, Т. И. Трофимов, С. А. Перевалов, Б. В. Савельев, С. Е. Винокуров, Б. Ф. Мясоедов

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19 * E-mail: kulyako@geokhi.ru

> Поступила в Редакцию 31 марта 2020 г. После доработки 29 декабря 2020 г. Принята к публикации 4 февраля 2021 г.

Статья посвящена изучению процесса изготовления керамических топливных таблеток UO_2 при использовании CBЧ-излучения. Порошок UO_2 получали в результате CBЧ-денитрации азотнокислого раствора, содержащего 400 г·л⁻¹ урана. Насыпная плотность с утряской (2.39 г·см⁻³) и полная удельная поверхность (2.70 м²·г⁻¹) полученного порошка соответствовали требованиям, предъявляемым к порошку для изготовления ядерного топлива (TУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»). Из порошка UO₂ прессовали таблетки, варьируя условия прессования, в том числе давление и способ его приложения, длительность прессования, наличие связующего вещества. Спрессованные таблетки спекали при 1650°С в течение 2 ч в газовой атмосфере смеси Ar с 10 об% H₂ при воздействии CBЧ-излучения. Плотность полученных образцов 10.40 \pm 0.02 г·см⁻³ соответствует требованиям, предъявляемым к керамическим топливным таблет-кам, используемым в реакторах на тепловых нейтронах.

Ключевые слова: *СВЧ-излучение; денитрация; растворы уранилнитрата; актиниды; диоксид урана; спекание таблеток; ядерное топливо* DOI: 10.31857/S0044461821030075

Топливные таблетки UO2 используются в качестве ядерного топлива реакторов на тепловых нейтронах. Высокая плотность, пористая структура и большой размер гранул являются важными параметрами для квалификации в качестве ядерного топлива. Таблетки ядерного топлива спекают в электрических печах сопротивления, при этом используется большое количество дорогих нагревательных элементов и огнеупорных материалов для достижения и поддержания высокой температуры в течение длительного времени. Кроме того, такая печь потребляет много электроэнергии. Использование СВЧ-излучения в термических процессах, применяемых в технологии производства оксидного ядерного топлива, является перспективным, так как UO₂ и U₃O₈ — диэлектрики, которые интенсивно поглощают энергию

СВЧ-излучения и нагреваются до высоких температур при значительно меньшем расходе электроэнергии по сравнению с конвективным нагревом [1].

Известно о зарубежном опыте применения CBЧизлучения при спекании таблеток UO₂ [2–6], однако во всех указанных исследованиях не были получены таблетки, соответствующие требованиям, предъявляемым к топливным таблеткам UO₂ (TV 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»).

Цель работы — определение возможности приготовления керамических таблеток UO_2 с применением СВЧ-излучения, в том числе в процессах получения порошка UO_2 из азотнокислого раствора $UO_2(NO_3)_2$ и последующего спекания спрессованных топливных таблеток.

Экспериментальная часть

В исследованиях использовались следующие вещества и реактивы: $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а., содержание U-235 — 0.21 мас%, ВТУ-РУ 966-53, Министерство химической промышленности СССР); HNO₃ (х.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); HCl (х.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); HF (ос.ч., ООО «ТД «ХИММЕД»); Zn (ч., ООО «АО Реахим»); бидистиллированная H₂O (ГОСТ 4517–87); газовая смесь Ar с 10% H₂ (по объему) (ТУ 2114-0, 16-459057115–2015, НИИ КМ); глицерин (ч.д.а., ООО «АО Реахим»).

Порошок UO₂ готовили путем воздействия СВЧизлучения на раствор UO₂(NO₃)₂, с содержащий 400 г·л⁻¹ U. Кварцевую колбу емкостью 500 мл с 250 мл раствора UO₂(NO₃)₂ помещали в камеру СВЧ-печи Samsung MW73VR (частота излучения 2.45 ГГц, мощность магнетрона до 800 Вт) на термозащитную подставку из легковесного волокнистого керамокомпозита. Колбу герметизировали пришлифованной тефлоновой пробкой с двумя отверстиями диаметром 3 и 6 мм, в которые вставлялись тефлоновая и кварцевая трубки соответствующего диаметра. Через отверстие в верхней части камеры диаметром 15 мм тефлоновую трубку соединяли с газовым баллоном для подачи восстановительной газовой смеси Ar с 10 об% H₂, а кварцевую — с предварительно подготовленной системой сбора конденсата и улавливания оксидов азота, состоящую из обратного холодильника, емкости для сбора конденсата, буферной емкости и двух ловушек-гидрозатворов с водой.

Раствор UO₂(NO₃)₂ упаривали при мощности СВЧ-излучения 800 Вт в потоке газовой смеси Аг и 10 об% Н₂ до образования губчатого кека черного цвета. СВЧ-печь выключали, а колбу с кеком вынимали из печи, встряхивали для отделения частиц от стенок и измельчали порошок в колбе вручную шпателем. Затем колбу с полученным порошком снова помещали в СВЧ-печь, соединяли с системами подачи газовой смеси и сбора конденсата, включали магнетрон на мощности СВЧ-излучения 180 Вт и в токе используемой газовой смеси с расходом 1 л·мин⁻¹ нагревали порошок в течение 4 ч. Полученный порошок помещали в виброситовой анализатор Hsiangtai LS-300 (Hsiangtai Machinery Industry Co., Ltd) на сито с диаметром 20 см и размером ячеек не более 0.4 мм. На порошок в сито также помещали протирочный диск из дюралюминия диаметром 19.8 см и толщиной 2 мм. Измельчение частиц порошка и фракционирование по их размерам с использованием дополнительных сит с размерами ячеек 0.125, 0.05 и 0.025 мм проводили при частоте вращения двигателя установки 3000 об мин⁻¹ в течение 15 мин. После определения гранулометрического состава порошка фракции объединяли и перемешивали, а полученный порошок исследовали на соответствие нормативным требованиям (ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»).

Массовую долю U и соответственно полноту его восстановления в полученном порошке определяли по разработанной ранее методике [7]; для этого применяли методы спектрофотометрии (Unicam UV-300), термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (синхронный термоанализатор STA 409 PC Luxx, Netzsch), а также порошковой рентгеновской дифрактометрии (ULTIMA-IV, Rigaku). Удельную поверхность порошка UO₂ определяли при использовании установки Quadrasorb SI/Kr; насыпную плотность с утряской — в соответствии с методикой ОИ 001.350-2004 «Порошки оксидов урана. Методика испытаний для определения насыпной плотности с использованием утряски» на устройстве Autotap (Quantachrome) с частотой 4.4 ударов/с при общем времени анализа 30 мин. Содержание влаги в порошке оценивали по данным термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Таблетки из полученного порошка UO₂ получали путем прессования на лабораторном гидравлическом прессе ПГР (LAB TOOLS) с диаметром матрицы и пуансона 10 мм. Поверхность пресс-формы смазывали глицерином. При прессовании таблеток варьировали давление (от 2 до 6 тс · см⁻²), способ прессования (одностороннее или двухстороннее), массу порошка на 1 таблетку, а также наличие пластификатора (водная суспензия 8.5% поливинилового спирта и 0.5 мас% глицерина). Массу измеряли на аналитических весах HR-250AZG (A&D Company, Ltd); размерные характеристики образцов (диаметр и высота) — микрометром ТОРЕХ 0-25 мм 31С629 (ТОРЕХ), погрешность измерения 10 мкм. Перед последующим спеканием полученные спрессованные таблетки подсушивали при 90°С до остаточной влаги не более 1 мас%.

Для спекания использовали СВЧ-печь КОСАТЕQ MWO2100/34 Е (Korean Refrigeration Company Incorporated) мощностью до 2.1 кВт и частотой СВЧ-излучения 2.45 ГГц (рис. 1). Печь оснащена двумя диссекторами для равномерного распределения микроволн в камере печи. Таблетки устанавливали в герметичный реактор, размещенный в камере печи и состоящий из алундовой трубки длиной 400 мм, ди-





 микроволновая печь, 2 — пришлифованная кварцевая пробка с патрубком для подачи или отвода газовой смеси,
 алундовая трубка со шлифами, 4 — таблетки из UO₂,
 термозащитный кожух из легковесного волокнистого керамокомпозита, 6 — ловушка-гидрозатвор с водой, 7 визуальный пирометр. аметром 32 мм и толщиной стенки 2 мм, в которую с обоих концов вставлялись пришлифованные к ее внутренней поверхности кварцевые пробки с патрубками для подачи в реактор и отвода газовой смеси через ловушку в атмосферу, что исключало попадание в реактор атмосферного воздуха. Реактор размещался в термозащитном кожухе из легковесного волокнистого керамокомпозита (ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС).

Мощность магнетрона при спекании таблеток регулировали с помощью стабилизатора напряжения и лабораторного автотрансформатора. Таблетки нагревали до $1650 \pm 20^{\circ}$ С со скоростью около 9 град·мин⁻¹, выдерживали при этой температуре в течение 4 ч, а затем охлаждались до ~800°С со скоростью около 8 град·мин⁻¹ в газовой смеси Ar и 10 об% H₂ без подачи CBЧ-излучения. Температуру спекаемых таблеток контролировали через прозрачные кварцевые пробки визуальным пирометром «Проминь» (ГК «Теплоприбор»).

Плотность спеченных таблеток определяли методом гидростатического взвешивания на аналитических весах HR-250AZG с приспособлением для гидростатического взвешивания Sartorius YDK-01 (Sartorius Corporate).

Обсуждение результатов

В результате CBЧ-денитрации азотнокислого раствора $UO_2(NO_3)_2$ получен порошок UO_2 с размером частиц порошка (табл. 1) преимущественно в диапазоне 25–400 мкм (рис. 2, 3). Установлено (табл. 1), что насыпная плотность с утряской полученного порошка и его удельная поверхность соответствуют требова-

Таблица 1
Характеристики порошка, полученного СВЧ-денитрацией азотнокислых растворов UO ₂ (NO ₃) ₂

Характеристика	Значения, определенные в данной работе	Требования ТУ 95 414–2005 «Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%»
Размер частиц, мкм (доля фракции в образце, %)	x > 400 (0.3) $125 < x < 400 (46.5)$ $50 < x < 125 (28.1)$ $25 < x < 50 (25.0)$ $x < 25 (0.1)$	Не нормируется
Массовая доля урана (полнота восстановления урана), %	88.1 (99.6)	Не менее 87.4
Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹	2.70	2.0–3.5
Насыпная плотность с утряской, г·см-3	2.39	1.8–2.5
Массовая доля влаги, %	~0.1	Не более 0.4



Рис. 2. Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании на воздухе порошка, полученного в результате СВЧ-денитрации.



Рис. 3. Дифрактограмма полученного в процессе СВЧденитрации порошка.

ниям,* также отмечено отсутствие в масс-спектре газовой фазы характерного пика воды ($M=18 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$).

Для выбора оптимального режима спекания изучали зависимость плотности UO₂ в получаемых спеченных таблетках от условий прессования и спекания (рис. 4); в экспериментах использовали по две спрессованные таблетки UO₂.

Достижение требуемой плотности спеченных таблеток не менее 10.40 г·см⁻³ (95% от теоретической плотности UO₂, равной 10.97 г·см⁻³) происходит в температурном режиме, включающем выдержку при 1650 \pm 20°C в течение не менее 4 ч. Уменьшение времени выдержки с 4 до 2 ч приводит к снижению

плотности полученных таблеток до ~10.35 г·см⁻³. Плотность получаемых таблеток практически не зависит ни от массы спекаемой таблетки в интервале 2–6 г (табл. 2), ни от давления прессования таблеток от 2 до 6 тс·см⁻² или способа прессования (одно- или двухстороннее) (табл. 3).

Кроме того, прессовали и спекали в выбранном режиме таблетки UO₂ из подготовленного порошка, содержащего 80% фракции порошка UO₂ с размером частиц 1–0.5 мм, 5% фракции 0.2–0.1 мм и 15% фракции 0.01–0.003 мм. Такой гранулометрический состав порошка UO₂ должен обеспечивать достижение плотности 96% от теоретической плотности UO₂. В результате спекания таблеток UO₂, спрессованных по указанной методике, заметного увеличения плотности UO₂ в спеченных таблетках установлено не было.



Рис. 4. Фотографии спрессованной (*a*) и спеченной под действием СВЧ-излучения таблетки UO₂ (*б*).

^{*} ТУ 95 414–2005. Порошок диоксида урана керамического сорта с содержанием изотопа уран-235 менее 5.0%.

Таблица 2

Плотность спрессованных и спеченных под воздействием СВЧ-излучения таблеток UO2

Условия прессования : давление прессования 3 тс · см^{−2} (60 атм), время прессования 15 мин (одностороннее), спекание при 1650°С в течение 4 ч

Magaa Hanauura E	Масса та	блетки, г	Плотность таблетки, г/см3		
	спрессованной	спеченной	спрессованной	спеченной	
2.0021	1.9932	1.9828	6.44	10.43	
3.0889	3.0849	3.0502	6.51	10.41	
5.0194	5.0008	4.9702	6.57	10.40	

Таблица 3

Плотность спрессованных и спеченных под воздействием СВЧ-излучения таблеток UO₂ в зависимости от давления и способа прессования порошка UO₂

Условия прессования: масса порошка около 5 г, время прессования 15 мин (одностороннее) и 15 + 15 мин (двухстороннее), спекание при 1650°С в течение 4 ч

Паржаниа	Плотность спрессова	нной таблетки, г·см ⁻³	Плотность спеченной таблетки, г · см-3		
давление прессования, тс∙см ⁻²	одностороннее прессование	двухстороннее прессование	одностороннее прессование	двухстороннее прессование	
2	6.50	6.59	10.39	10.38	
3	6.56	6.64	10.42	10.39	
4	6.65	6.68	10.40	10.43	
6	6.79	6.81	10.38	10.41	
Среднее			10.40 ± 0.02	10.40 ± 0.02	

Выводы

Установлена возможность изготовления топливных таблеток UO₂ при использовании CBЧизлучения. Полученные при термической денитрации азотнокислых растворов UO₂(NO₃)₂ порошки UO₂ соответствуют нормативным требованиям к ядерному топливу TУ 95 414–2005, а сам процесс исключает образование жидких радиоактивных отходов. Показано, что процесс спекания топливных таблеток UO₂ с использованием CBЧ-излучения проходит за меньшее время, чем традиционный метод спекания, а полученные таблетки UO₂ соответствуют нормативным требованиям: плотность спеченных таблеток не менее 10.40 г·см⁻³.

Результаты представляют несомненный интерес для реализации процесса изготовления ядерного керамического топлива под воздействием СВЧизлучения, которое значительно менее энергозатратно по сравнению со спеканием таблеток конвективным нагревом в современных технологиях производства ядерного топлива в трехсекционных электрических печах.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН (тема 0137-2019-0022).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

К. С. Пилюшенко и Т. И. Трофимов — выполнение экспериментальных исследований по получению порошков и спеканию таблеток; Ю. М. Куляко планирование экспериментов по денитрации азотнокислых растворов U, обработка экспериментальных данных, формулирование выводов; С. А. Перевалов и Б. В. Савельев — создание экспериментальной установки, прессование таблеток и исследование их характеристик; С. Е. Винокуров и Б. Ф. Мясоедов формулировка целей и задач исследования, планирование экспериментов по спеканию таблеток UO₂.

Информация об авторах

Пилюшенко Константин Сергеевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2434-8410

Куляко Юрий Михайлович, д.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3979-4349 Трофимов Трофим Иванович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7449-5614 Перевалов Сергей Анатольевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5911-5350 Савельев Борис Витальевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5978-1161 Винокуров Сергей Евгеньевич, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1384-1066

Мясоедов Борис Федорович, д.х.н., академик РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9341-5536

Список литературы

- [1] Диденко А. Н., Дмитриев М. С., Коляскин А. Д., Пименов Ю. В. Высокотемпературное воздействие СВЧ-излучения на несовершенные диэлектрики // Изв. АН. Энергетика. 2008. № 2. С. 55–63.
- [2] Koizumi M., Ohtsuka K., Isagawa H., Akiyama H., Todokoro A. Development of a process for the coconversion of Pu-U nitrate mixed solutions to mixedoxide powder using a microwave heating method // Nucl. Technol. 1983. V. 61. P. 55–70. https://doi.org/10.13182/NT83-A33143

- [3] Chandramouli V., Anthonysamy S., Vasudeva Rao P. R., Divakar R., Sundararaman D. PVA aided microwave synthesis: A novel route for the production of nanocrystalline thoria powder // J. Nucl. Mater. 1996. V. 231. P. 213–220. ISSN 0022-3115. https://doi.org/10.1016/0022-3115(96)00368-6
- [4] Bao W., Chang V., Guo Z. The research for applying microwave denitration on the conversion of High-Enriched Uranium (HEU) // At. Energy Sci. Technol. 1995. V. 29. P. 268–274.
- [5] Pat. US 5589140 (publ. 1996). Continuous denitration apparatus.
- [6] Yang J. H, Song K. W., Lee Y. W., Kim J. H., Kang K. W., Kim K. S., Jung Y. H. Microwave process for sintering of uranium dioxide // J. Nucl. Mater. 2001. V. 325. P. 210– 216. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.12.003
- [7] Куляко Ю. М., Трофимов Т. И., Пилюшенко К. С., Маликов Д. А., Перевалов С. А., Винокуров С. Е., Савельев Б. В., Мясоедов Б. Ф. Получение порошков оксидов урана денитрацией его азотнокислых растворов с использованием СВЧ излучения // Радиохимия. 2019. Т. 61. № 1. С. 3–6. http://doi.org/10.1134/S0033831119010015 [Kulyako Yu. M., Trofimov T. I., Pilyushenko K. S., Malikov D. A., Perevalov S. A., Vinokurov S. E., Savel'ev B. V., Myasoedov B. F. Preparation of Powdered Uranium Oxides by Denitration of Nitric Acid Uranium Solutions Using UHF Radiation // Radiochemistry. 2019. V. 61. N 1. P. 1–4. https://doi.org/10.1134/S1066362219010016].

337

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОКСИДА ХРОМА НА СТАБИЛЬНОСТЬ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ГЕРМЕТИКОВ ДЛЯ ТВЕРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© Д. А. Крайнова¹, Н. С. Саетова¹, А. С. Фарленков¹, С. А. Беляков¹, А. В. Кузьмин^{1,2,*}

 ¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20
 ² Вятский государственный университет, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36
 * E-mail: a.v.kuzmin@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 18 мая 2020 г. После доработки 14 января 2021 г. Принята к публикации 3 февраля 2021 г.

Для создания электрохимических генераторов на основе твердооксидных топливных элементов необходима разработка герметизирующих материалов, обеспечивающих газоплотное соединение единичных элементов и обладающих химической и термической совместимостью с другими функциональными материалами. В данной работе изучено влияние малых добавок Cr₂O₃ на термические свойства и химическую стабильность стеклогерметика состава 54.39SiO₂–13.78Na₂O–1.67K₂O– 5.02CaO–12.37MgO–0.61Y₂O₃–11.26Al₂O₃–0.9B₂O₃. Показано, что введение оксида хрома приводит к увеличению термического коэффициента линейного расширения по сравнению с исходным составом, но не влияет на величину температуры склейки и фазовый состав стеклокерамики. Разработанные материалы обладают хорошей химической стабильностью в контакте с хромсодержащим сплавом Сгоfer 22APU и могут быть рекомендованы для использования в качестве герметиков для твердооксидных топливных элементов.

Ключевые слова: твердооксидный топливный элемент; оксид хрома; стеклогерметик; интерконнектор; термический коэффициент линейного расширения; химическая стабильность DOI: 10.31857/S0044461821030087

Среди перспективных источников энергии высокой эффективностью отличаются топливные элементы на основе твердых оксидных электролитов с кислородной проводимостью. Рабочая температура твердооксидных топливных элементов определяется, как правило, электропроводностью электролита, которая достигает приемлемых значений при высоких температурах 700–900°С [1]. В качестве электролита чаще всего используются кубические твердые растворы на основе стабилизированного оксида циркония [например, оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (YSZ) и скандия (SSZ)] [2, 3], обладающие высокой проводимостью, химической устойчивостью и механической прочностью.

Сочленение единичных топливных элементов осуществляется через интерконнекторы, изготовленные из хромсодержащих сплавов типа Crofer22APU или керамики [2]. Для организации газоплотного соединения, как правило, применяются стеклянные или стеклокерамические материалы — стеклогерметики [4-6]. В стеклогерметиках неизбежно присутствуют оксиды щелочных и щелочноземельных элементов, необходимые для снижения температур синтеза и размягчения стекла, варьирования его термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР). Наиболее часто используются силикатные или алюмосиликатные стекла. Керамика на основе оксида циркония инертна по отношению к силикатным стеклам, но на границе стеклогерметик интерконнектор процессы взаимодействия могут протекать достаточно интенсивно [7]. Наличие хрома в составе интерконнектора приводит как к отравлению электродных материалов, так и к образованию плохопроводящей окалины на границе за счет взаимодействия с немостиковыми атомами кислорода в стеклогерметике, что негативно сказывается на мощности устройства [8]. Дальнейшая диффузия хрома в слой стеклогерметика может приводить к образованию хроматов щелочных и щелочноземельных элементов, характеризующихся высоким ТКЛР, что может вызвать появление механических напряжений и, как следствие, нарушение герметичности соединения. В условиях продолжительной (до 40 000 ч) работы при повышенных температурах это является серьезной проблемой.

Для предотвращения диффузии хрома из интерконнектора в объем герметика используют различные защитные покрытия (например, шпинели на основе Mn-Co [9], Cr-Mn [10]) и алюминирование, что не всегда приводит к желаемому результату [11]. Другим подходом к улучшению химической совместимости стеклогерметика с интерконнектором является введение в состав стекла оксидов металлов с переменной валентностью, способных вступать в конкурентную реакцию и предотвращать образование хроматов. Например, Чен и др. [12] установили, что добавка MnO2 в Sr-содержащее боросиликатное стекло позволяет подавить взаимодействие стронция с хромом за счет образования Мп-Сг-окалины на границе герметик интерконнектор. В [13] выявлено, что одновременное введение в состав стекла Bi₂O₃ и оксидов-модификаторов способствует переходу Ві3+ в Bi⁵⁺, что является конкурентной реакцией образованию хроматов и предотвращает взаимодействие интерконнектора со стеклогерметиком. Замедлению нежелательной реакции также может способствовать введение в стекло оксида ниобия. Например, благодаря добавке Nb₂O₅ толщина реакционного слоя снизилась с 4 до 2 мкм после выдержки смеси Cr₂O₃ со стеклогерметиком при 650°С [14].

Ни один из перечисленных способов не позволяет полностью предотвратить диффузию хрома из материалов интерконнектора в стеклогерметик. Целесообразно рассмотреть введение оксида хрома в стекло, что позволит уменьшить градиент концентраций ионов хрома между стеклогерметиком и сплавом и замедлить нежелательные процессы диффузии ионов. Например, в работе [15] показано, что добавка оксида хрома способствует более равномерному распределению и уменьшению зерен диопсида в стеклогерметиках, что благоприятно сказывается на их стабильности.

Цель работы — изучение влияния частичной замены оксида алюминия на оксид хрома (0.25–0.5 мас%) в составе разработанного нами ранее перспективного состава стеклогерметика $54.39SiO_2-13.78Na_2O_1.67K_2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y_2O_3-11.26Al_2O_3-0.9B_2O_3$ [16] на его физико-химические свойства и стабильность в контакте с хромсодержащим материалом интерконнектора Crofer22APU.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов для синтеза стекол использовали: SiO₂ (technical grade, PanReac), Na₂CO₃ (х.ч., OOO «Химреактивснаб»), K_2 CO₃ (х.ч., ООО «Химреактивснаб»), СаСО₃ (х.ч., ООО «Химреактивснаб»), *m*MgCO₃·Mg(OH)₂·*n*H₂O (ос.ч., ООО «АО Реахим»), Y₂O₃ (ИтО-В, Редкийметалл), Al₂O₃ (ч.д.а., ООО «Химреактивснаб»), B₂O₃ (ос.ч., ООО «АО Реахим»), предварительно прокаленные до постоянной массы. Навески были взяты согласно заданным пропорциям с учетом потери массы при прокаливании. Смесь компонентов была спрессована в таблетки для улучшения взаимодействия компонентов шихты и получения однородного стекла. Стекла получали плавлением шихты в корундовом тигле при температуре 1500°С с последующей отливкой расплава в стеклоуглеродную форму. После отливки для снятия термических напряжений проводили отжиг стекол при 600°С в течение 30 мин. Полученные стекла измельчали в фарфоровой ступке до порошка с размером частиц менее 50 мкм.

Определение фазового состава образца стекол проводили методом порошковой дифракции на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200V в излучении $Cu_{K_{\alpha}}$ ($\lambda = 1.5418$ Å) в интервале углов $10^{\circ} < 20 < 75^{\circ}$ при угловой скорости сканирования 2 град мин⁻¹.

Определение химического состава полученных стекол проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Optima 4300 DV (Perkin Elmer). Общая ошибка определения не превышала 2–3 отн%.

Для определения характеристических температур и термической стабильности стекол были проведены измерения методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе термического анализа STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Образец стекла в виде порошка массой 3 мг был помещен в платиновый тигель и нагрет со скоростью 10 град·мин⁻¹ в интервале температур 35–1100°С. Измерения проводили в потоке воздуха, подаваемого со скоростью 20 мл·мин⁻¹. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения Netzsch Proteus.

Температуру склейки определяли по углу смачивания (<90°) капли стекла на керамической подложке YSZ. Для этого порошок стекла, смешанный с этиловым спиртом, наносили на подложку и нагревали до различных температур. Подробное описание методики определения температуры склейки представлено в работе [16].

Получаемые в данной работе герметики предназначаются для соединения типичных функциональных материалов трубчатых твердооксидных топливных элементов, а именно, электролита YSZ с термическим коэффициентом линейного расширения (~9.5-10.5)·10-6 К-1 и хромсодержащего сплава Crofer22APU (VDM Metals) с ТКЛР ~12·10⁻⁶ К⁻¹ в качестве интерконнектора. Вся конструкция предполагает работу при высоких температурах в интервале 700-900°С, до которых она должна быть безопасно нагрета. При высоких температурах стекла склонны к кристаллизации, в результате которой изменяются их термические свойства, поэтому в наших работах мы проводим измерение ТКЛР как исходных стекол, так и кристаллизованных образцов. Кристаллизованные образцы готовили путем прессования порошка стекла и последующего обжига при 950°С. Термическое расширение материалов исследовали с помощью кварцевого дилатометра с цифровым измерителем Tesatronic TT-80 (измерительный щуп TESA GT 21HP, диапазон измерений ±200 мкм, чувствительность 0.01 мкм) на образцах длиной ~10-15 мм. Измерения проведены на воздухе в интервале температур 50-750°С при скорости нагрева 2 град мин⁻¹. Для поверки дилатометра использовали стандартизованный эталон в виде рубинового монокристаллического стержня. Обработку экспериментальных данных проводили по методике, подробно изложенной в работе [17].

Для исследования химической совместимости герметика с интерконнектором порошок стекла, смешанный со спиртом, наносили на поверхность пластины сплава Crofer22APU, после чего нагревали до температуры склейки и выдерживали при рабочей температуре 850°С в течение 48 ч. Для получения микрофотографий поперечного сечения на растровом электронном микроскопе MIRA 3LMU (TESCAN) с системой рентгеновского энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 X-max 80 (Oxford Instruments) образцы под вакуумом заливали в эпоксидную смолу и шлифовали на шлифовально-полировальном станке Labopol (Struers) с использованием алмазных суспензий.

Обсуждение результатов

Синтез образцов был проведен по схеме, представленной в экспериментальной части. Для изучения влияния оксида хрома на свойства стеклогерметиков проводили частичное замещение оксида алюминия в составе стекла $54.39SiO_2-13.78Na_2O-1.67K_2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y_2O_3-(11.26 - x) Al_2O_3-0.9B_2O_3-xCr_2O_3$ (x = 0; 0.25 и 0.5 мол%). Для обозначения составов использовались сокращения типа Cr_2O_3 -0, где цифра показывает содержание оксида хрома в стекле. Согласно результатам анализа химического состава, выполненного методом атомно-эмиссионной спектроскопии (табл. 1), реальные составы стекол близки к заданным, что свидетельствует о правильности подбора режима синтеза.

Аморфность полученных стекол была подтверждена с помощью рентгенофазового анализа (рис. 1); пики кристаллических включений на дифрактограммах отсутствуют.

Характеристические температуры стеклования и кристаллизации были определены с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2). На всех кривых в области температур 600–

Состав	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	B ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃
Cr ₂ O ₃ -0* [16]	54.39	11.26	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	
Cr ₂ O ₃ -0**	55.30	10.73	5.69	13.92	10.79	1.56	0.94	0.64	
Cr ₂ O ₃ -0.25*	54.39	11.01	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	0.25
Cr ₂ O ₃ -0.25**	53.14	12.11	5.63	14.07	12.43	0.93	0.88	0.56	0.24
Cr ₂ O ₃ -0.5*	54.39	10.76	5.02	13.78	12.37	1.67	0.9	0.61	0.5
Cr ₂ O ₃ -0.5**	51.96	11.62	5.76	14.41	12.37	1.81	0.94	0.54	0.58

Таблица 1 Химический состав стекол системы SiO₂–Na₂O–K₂O–CaO–MgO–Y₂O₃–Al₂O₃–B₂O₃–Cr₂O₃

* Теоретический состав.

** Результаты анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии.



Рис. 1. Дифрактограммы стекол 54.39SiO₂-13.78Na₂O-1.67K₂O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y₂O₃-(11.26 - *x*)Al₂O₃-0.9B₂O₃-*x*Cr₂O₃ (мас%).

630°С наблюдаются перегибы, обусловленные процессом стеклования, а при температурах 890–905°С появляются экзотермические пики, свидетельствующие о протекании процесса кристаллизации.

Температура стеклования повышается по мере увеличения концентрации оксида хрома (табл. 2). Введение оксида хрома в состав стекла приводит к росту температуры кристаллизации по сравнению с исходным стеклом, однако дальнейшее увеличение содержания Cr_2O_3 приводит к снижению температуры кристаллизации T_c , так как оксид хрома действует



Рис. 2. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии стекол 54.39SiO₂-13.78Na₂O-1.67K₂O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y₂O₃-(11.26 - *x*)Al₂O₃-0.9B₂O₃-*x*Cr₂O₃ (мас%).

Таблица 2 Характеристические температуры исследованных стекол

Состав	Температура стеклования $T_{\rm g}$, °C	Температура кристаллизации <i>T</i> _c , °C	
Cr ₂ O ₃ -0 [16]	608	893	
Cr ₂ O ₃ -0.25	619	916	
Cr ₂ O ₃ -0.5	617	904	

в качестве зародышеобразователя [18]. Ранее нами было установлено, что частичное замещение оксида алюминия на оксид церия оказывает подобное влияние на температуру стеклования, увеличивая ее относительно исходного состава, и значительно сильнее влияет на температуру кристаллизации, увеличивая ее до ~950°C [19].

Коэффициенты термического расширения определены для стекол, а также для стеклокерамических образцов, фазовый состав которых представлен фазами диопсида, нефелина (рис. 3) и остаточной стеклянной фазой.

При замещении оксида алюминия оксидом хрома ТКЛР стекол заметно возрастает, однако последующее увеличение концентрации оксида хрома почти не оказывает влияния на величину ТКЛР (рис. 4, табл. 3). Следует отметить, что расхождение в значениях ТКЛР, рассчитанных по методике, предложен-



Рис. 3. Дифрактограммы стеклокерамических образцов системы 54.39SiO₂-13.78Na₂O-1.67K₂O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y₂O₃-(11.26 - *x*)Al₂O₃-0.9B₂O₃-*x*Cr₂O₃ (мас%).

Гаолица 3
Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР), рассчитанные для интервала температур
298–673 К

Comp	ТКЛР стекла, рассчитанный по методике Аппена α_A , 106 K ⁻¹	α ₂₉₈₋₆₇₃ , 10 ⁶ K ⁻¹			
Состав		стекло	стеклокерамика		
Cr ₂ O ₃ -0 [16]	9.4	9.8	10.6		
Cr ₂ O ₃ -0.25	9.3	11.2	11.5		
Cr ₂ O ₃ -0.5	9.7	11.2	11.3		
ТКЛР функциональных материалов α ₂₉₈₋₆₇₃ , 10 ⁶ K ⁻¹					
Керамика 0.9 ZrO $_2 + 0.1$ Y $_2$ O $_3$	9.5 [16]				
Хромсодержащий сплав Crofer22APU	12 [16]				



Рис. 4. Дилатометрические кривые стекол (непрерывная линия) и стеклокерамик (пунктирная линия) системы 54.39SiO₂-13.78Na₂O-1.67K₂O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y₂O₃-(11.26 - *x*)Al₂O₃-0.9B₂O₃-*x*Cr₂O₃ (мас%).

ной Аппеном,* и определенных экспериментально (табл. 3), также возрастает при увеличении концентрации оксида хрома в его составе. Это связано с тем, что методика расчета теоретического значения ТКЛР не содержит поправочного коэффициента для Cr₂O₃, поэтому вместо него был взят коэффициента для Al₂O₃. Данный подход не позволил точно спрогнозировать величину ТКЛР стекол — между расчетными и экспериментальными данными наблюдается большое расхождение.

При введении Cr₂O₃ в состав стеклогерметика величины ТКЛР аморфных и стеклокерамических образцов различаются незначительно, что позволяет снизить механические напряжения из-за процесса кристаллизации в ходе склейки. Схожий эффект наблюдался при введении оксида церия в стеклогерметики аналогичного состава, однако до добавки в 2 мас% различие между ТКЛР стекол и кристаллизованных образцов достаточно велико (например, ТКЛР состава с 0.61 мас% CeO₂ составил 9.03·10⁻⁶ и 11.50 · 10⁻⁶ К⁻¹ для аморфного и кристаллического образцов соответственно) [19]. В целом увеличение ТКЛР Cr₂O₃-содержащих стекол согласуется с представленными в литературе данными. Так, в [20] ТКЛР стекол с добавкой Cr₂O₃ изменяется нелинейно и достигает пикового значения при концентрации 2 мол% (11·10⁻⁶ К⁻¹). В работе [21] добавка Cr₂O₃ увеличивает ТКЛР стеклокерамик по сравнению с исходными образцами, но его величина остается почти неизменной после выдержки при температуре 900°С в течение 300 ч.

На дилатометрических кривых (рис. 4) невозможно отметить температуры, соответствующие переходу материалов в вязкотекучее состояние, но можно выделить температуры их размягчения, которые равны ~610°С. Это значение несколько ниже значений $T_{\rm g}$, определенных методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Разница в величинах, определенных разными методами, связана с различными скоростями нагрева и приложением дополнительной нагрузки к образцу при дилатометрических измерениях. При введении в состав стекла оксида хрома удалось сохранить подходящую для используемых функциональных материалов температуру склейки 1090°С.

Исследование взаимодействия полученных стекол со сплавом Crofer22APU после выдержки при рабочей температуре в течение 48 ч было проведено методами растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа (рис. 5). Для всех исследованных составов не наблюдается взаимодействия стеклогерметика с керамикой, однако на гра-

^{*} Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. С. 311.

нице стекло|Crofer22APU четко виден тонкий слой хрома, являющийся результатом его диффузии из материала сплава в стекло. Ввиду ограничений метода энергодисперсионного анализа не удалось точно определить толщину этого слоя, тем не менее на микрофотографиях видно, что значительных изменений толщины по мере увеличения содержания оксида хрома не наблюдается.

При термообработке по режиму склейки в стекле происходит образование кристаллических фаз, таких как диопсид (MgSi₂O₆) и нефелин (Al₄K_{0.675}Na₃Si₄O₁₆), которые являются типичными продуктами кристаллизации магний- и кальцийсодержащих алюмосиликатных стекол, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа и полученными микрофотографиями. Образования хромсодержащих фаз не обнаружено ни в объеме стекла, ни на границе стекло|сплав. Также не наблюдается значительной диффузии хрома из материала интерконнектора в объем стекла.

Частичное замещение оксида алюминия оксидом хрома в стекле системы $54.39 \text{SiO}_2-13.78 \text{Na}_2 \text{O}-1.67 \text{K}_2 \text{O}-5.02 \text{CaO}-12.37 \text{MgO}-0.61 \text{Y}_2 \text{O}_3-(11.26 - x)$ Al₂O₃-0.9B₂O₃-xCr₂O₃ (x = 0.25 и 0.5 мас%) приводит к значительному увеличению величины ТКЛР, что ограничивает возможность применения хромсодержащих стекол для коммутации элементов конструкции, полученных с использованием керамик на основе YSZ. Несмотря на то что во время склейки не



Рис. 5. Профили распределения элементов на границе сплав|стеклогерметик (Cr₂O₃-0 — *a*, Cr₂O₃-0.25 — *б*, Cr₂O₃-0.5 — *в*) после выдержки при температуре 850°C в течение 48 ч.

наблюдается растрескивания керамики YSZ, в условиях длительной работы твердооксидного топливного элемента возможно нарушение ее целостности из-за разницы величин коэффициентов термического расширения керамики и стеклогерметика. Тем не менее данные стеклогерметики являются термически совместимыми с анодными материалами на основе NiO-YSZ.

Выводы

Изучено влияние частичного замещения оксида алюминия оксидом хрома на физико-химические свойства стеклогерметиков состава 54.39SiO₂-13.78Na2O-1.67K2O-5.02CaO-12.37MgO-0.61Y2O3- $(11.26 - x)Al_2O_3 - 0.9B_2O_3 - xCr_2O_3$ (x = 0.25 и 0.5 мас%) и их химическую стабильность в контакте с электролитной керамикой YSZ и хромсодержащим сплавом интерконнектора Crofer22APU. Установлено, что введение минимального количества Cr₂O₃ приводит к существенному увеличению ТКЛР стеклогерметика. Последующее увеличение концентрации оксида хрома практически не оказывает влияния на величину ТКЛР. Характеристические температуры стеклования и кристаллизации исследуемых материалов в зависимости от концентрации Cr₂O₃ изменяются незначительно, а температура склейки не изменяется. Методом растровой электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа показано, что хромсодержащие стеклогерметики демонстрируют высокую химическую устойчивость в контакте с материалом интерконнектора при высоких температурах.

Разработанные материалы могут быть использованы для коммутации твердооксидных топливных элементов с NiO-YSZ несущим анодом.

Благодарности

Аналитическая часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН. Авторы выражают благодарность С. В. Плаксину за помощь в исследовании фазового состава, Н. И. Москаленко за помощь в определении химического состава, Е. А. Ильиной за помощь в измерении термических характеристик материалов.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. А. Крайнова синтезировала исследуемые материалы, проводила обработку и анализ экспериментальных данных и работала над текстом статьи; Н. С. Саетова проводила обработку и анализ экспериментальных данных и работала над текстом статьи; А. С. Фарленков проводил исследования методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа, обработку и анализ экспериментальных данных; С. А. Беляков проводил дилатометрические изменения, обработку и анализ экспериментальных данных; А. В. Кузьмин планировал эксперимент и работал над текстом статьи.

Информация об авторах

Кузьмин Антон Валериевич, к.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0700-662X Крайнова Дарья Андреевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0886-3885 Саетова Наиля Саетовна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0721-3944 Фарленков Андрей Сергеевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5507-7783 Беляков Семен Александрович,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9237-8307

Список литературы

- [1] Irshad M., Siraj K., Raza R., Ali A., Tiwari P., Zhu B., Rafique A., Ali A., Kaleem Ullah M., Usman A. A brief description of high temperature solid oxide fuel cell's operation, materials, design, fabrication technologies and performance // Appl. Sci. 2016. V. 6. N 3. 75. https://doi.org/10.3390/app6030075
- Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review // Progr. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 141–337.

https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001

 [3] Hwang K. J., Shin M., Lee M. H., Lee H., Oh M. Y., Shin T. H. Investigation on the phase stability of yttriastabilized zirconia electrolytes for high-temperature electrochemical application // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 7. P. 9462–9467.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.026

 [4] Goel A., Pascual M. J., Ferreira J. M. Stable glassceramic sealants for solid oxide fuel cells: Influence of Bi₂O₃ doping // Int. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. N 13. P. 6911–6923.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.106

[5] Yang Z., Stevenson J. W., Meinhardt K. D. Chemical interactions of barium–calcium–aluminosilicate-based

sealing glasses with oxidation resistant alloys // Solid State Ionics. 2003. V. 160 N 3–4. P. 213–225. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00160-7

[6] Bansal N. P., Gamble E. A. Crystallization kinetics of a solid oxide fuel cell seal glass by differential thermal analysis // J. Power Sources. 2005. V. 147. N 1–2. P. 107–115.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.010

[7] Kaur G., Pandey O. P., Singh K. Chemical interaction study between lanthanum based different alkaline earth glass sealants with Crofer22APU for solid oxide fuel cell applications // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. V. 37. N 4. P. 3883–3889.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.04.104

- [8] Kaur G. Solid oxide fuel cell components. Cham: Springer Int. Publ., 2016. P. 222. https://doi.org/10.1007/978-3-319-25598-9
- [9] Sabato A. G., Chrysanthou A., Salvo M., Cempura G., Smeacetto F. Interface stability between bare, MnCo spinel coated AISI 441 stainless steel and a diopsidebased glass-ceramic sealant // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. N 3. P. 1824–1834. https://doi.org/10.1016/j.jihydene.2017.11.150
- [10] Smeacetto F., Chrysanthou A., Moskalewicz T., Salvo M. Thermal cycling of Crofer22APU-sealantanode supported electrolyte joined structures for planar SOFCs up to 3000 h // Mater. Lett. 2013. V. 111. P. 143–146. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.08.025
- [11] Chou Y. S., Stevenson J. W., Singh P. Effect of aluminizing of Cr-containing ferritic alloys on the seal strength of a novel high-temperature solid oxide fuel cell sealing glass // J. Power Sources. 2008. V. 185. N 2. P. 1001–1008.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.09.004

[12] Chen S., Lin J., Yang H., Tang D., Zhang T. Controlling the redox reaction at the interface between sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of competitive reaction // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 753–759.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.004

- [13] Zhang Q., Fang L., Shen J., Pascual M. J., Zhang T. Tuning the interfacial reaction between bismuthcontaining sealing glasses and Cr-containing interconnect: Effect of ZnO // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. N 12. P. 3797–3806. https://doi.org/10.1111/jace.13779
- [14] Zhang Q., Du X., Tan S., Tang D., Chen K., Zhang T. Effect of Nb₂O₅ doping on improving the thermomechanical stability of sealing interfaces for solid oxide fuel cells // Sci. Rep-UK. 2017. V. 7. N 1. ID 5355. https://doi.org/10.1038/s41598-017-05725-y
- [15] Zhang S., Zhang Y., Qu Z. Effect of soluble Cr₂O₃ on the silicate network, crystallization kinetics, mineral phase, microstructure of CaO–MgO–SiO₂-(Na₂O)
glass ceramics with different CaO/MgO ratio // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 9. P. 11216–11225. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.106

- [16] Krainova D. A., Saetova N. S., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Eremin V. A., Ananyev M. V., Steinberger-Wilckens R. Non-crystallising glass sealants for SOFC: Effect of Y₂O₃ addition // Ceram. Int. 2020. V. 46 N 4. P. 5193–5200. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.266
- [17] Saetova N. S., Krainova D. A., Kuzmin A. V., Raskovalov A. A., Zharkinova S. T., Porotnikova N. M., Farlenkov A. S., Moskalenko N. I., Ananyev M. V., Dyadenko M. V., Ghosh S. Alumina–silica glass– ceramic sealants for tubular solid oxide fuel cells // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. N 6. P. 4532–4545. https://doi.org/10.1007/s10853-018-3181-8
- [18] Barbieri L., Leonelli C., Manfredini T., Pellacani G. C., Siligardi C., Tondello E., Bertoncello R. Solubility, reactivity and nucleation effect of Cr₂O₃ in the CaO– MgO–Al₂O₃–SiO₂ glassy system // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. N 23. P. 6273–6280. https://doi.org/10.1007/BF00354571
- [19] Крайнова Д. А., Жаркинова С. Т., Саетова Н. С., Расковалов А. А., Кузьмин А. В., Еремин В. А., Шерстобитова Е. А., Першина С. В., Дяденко М. В.,

Zhang X., Jiang S. Влияние оксида церия на свойства стеклокерамических герметиков для твердооксидных топливных элементов // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 8. С. 1047–1053 [Krainova D. A., Zharkinova S. T., Saetova N. S., Raskovalov A. A., Kuz'min A. V., Eremin V. A., Sherstobitova E. A., Pershina S. V., Dyadenko M. V., Zhang X., Jiang S. Influence of cerium oxide on properties of glass–ceramic sealants for solid oxide fuel cells // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 8. P. 1278–1284.

https://doi.org/10.1134/S1070427217080146].

- [20] Goswami M., Kumar R., Patil A. S., Sahu A. K., Kothiyal G. P. Effect of Cr₂O₃ on solubility and thermo-physical properties of BaO–CaO–Al₂O₃– B₂O₃–SiO₂ glass system // AIP Conf. Proc. 2012. V. 1447. N 1. P. 609–610. https://doi.org/10.1063/1.4710151
- [21] Goel A., Tulyaganov D. U., Kharton V. V., Yaremchenko A. A., Ferreira J. M. The effect of Cr₂O₃ addition on crystallization and properties of La₂O₃containing diopside glass-ceramics // Acta Mater. 2008. V. 56. N 13. P. 3065–3076. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.02.036

= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 547.621

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ С ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ В СРЕДЕ ПОЛИАЛКАНОЛАМИНОВ

© А. В. Майорова¹, Т. В. Куликова¹, Т. И. Горбунова², М. Г. Первова²

 ¹ Институт металлургии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
 ² Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, д. 22/20 E-mail: imeturoran@mail.ru

> Поступила в Редакцию 17 сентября 2020 г. После доработки 14 декабря 2020 г. Принята к публикации 29 декабря 2020 г.

Методом термодинамического моделирования исследованы взаимодействия конгенеров технических смесей полихлорбифенилов (марок Трихлорбифенил, Совол) с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов [диэтаноламина, триэтаноламина, 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола, N-метилдиэтаноламина]. Установлено, что диэтаноламин и триэтаноламин являются наиболее эффективными растворителями, обеспечивающими максимальную степень конверсии исходных конгенеров смесей полихлорбифенилов при температуре 200°С в условиях нуклеофильного замещения.

Ключевые слова: полихлорбифенилы; нуклеофильное замещение; термодинамическое моделирование; полиалканоламины

DOI: 10.31857/S0044461821030099

Полихлорированные бифенилы являются экотоксикантами и подлежат обязательному уничтожению [1, 2]. Метод сжигания не решает проблему уничтожения полихлорбифенилов, поскольку при термической обработке хлораренов в качестве продуктов выделяются еще более токсичные фосген, полихлордибензодиоксины и дибензофураны, оксиды хлора и т. д. [3].

Подавить полностью или минимизировать протекание процесса образования вредных выбросов при термолизе полихлорбифенилов можно, если предварительно подготовить конгенеры смесей полихлорбифенилов путем химической модификации, а именно их взаимодействием с нуклеофилами (S_N). В результате нуклеофильного замещения происходит частичный обмен атомов хлора на углеводородные группы. К сожалению, многочисленные экспериментальные работы показали, что осуществить исчерпывающее замещение атомов хлора на другие функциональные группы практически невозможно [4]. Тем не менее предподготовка полихлорбифенилов с частичной заменой атомов галогена на другие функциональные группы позволяет получать производные полихлорбифенилов со сниженным содержанием хлора и при термолизе минимизировать риск образования более опасных хлорорганических веществ [5, 6].

Из-за многокомпонентности составов технических смесей полихлорбифенилов, содержащих несколько десятков конгенеров, обладающих разными физико-химическими свойствами, экспериментальный подбор условий нуклеофильного замещения является длительным и трудоемким [7]. Ранее метод термодинамического моделирования химических взаимодействий успешно применялся для подбора условий нуклеофильного замещения (температура, состав исходных компонентов и т. д.) [8]. Так, с помощью моделирования подобраны условия взаимодействия смеси полихлорбифенилов марки Совол с гидроксидом калия в среде 2-аминоэтанола [8], что позволило на практике увеличить степень конверсии, а также содержание гидроксипроизводных в смеси конечных продуктов [аминоэтокси-, гидрокси- и аминоэтокси(гидрокси)производных полихлорбифенилов]. Последнее уточнение, касающееся гидроксипроизводных полихлорбифенилов, является существенным, поскольку при термическом окислении, протекающем по радикальному механизму, гидроксигруппа превращается в воду.

Ранее было показано, что использование для синтеза гидроксипроизводных полихлорбифенилов различных полиалканоламинов [диэтаноламина (ДЭА), триэтаноламина (ТЭА), 2-(N,N-диметиламино)этанола (ДМАЭ), 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола (ДМАП), N-метилдиэтаноламина (МДЭА)] в качестве среды во взаимодействиях конгенеров смесей полихлорбифенилов Совол и Трихлорбифенил с гидроксидом калия является менее эффективным (см. схему) [9] по сравнению с применением 2-аминоэтанола [8]. Кроме того, в среде 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N.N-диметиламино)-1-пропанола при взаимодействии смеси полихлорбифенилов Совол с гидроксидом калия кроме гидроксипроизводных были зарегистрированы продукты нуклеофильного замещения атомов хлора на соответствующие алкоксигруппы, сгенерированные из примененных полиалканоламинов. Представленные факты трудно объяснить, не прибегая к расчетным методам. Их можно попытаться интерпретировать с помощью термодинамического моделирования. Понимание механизма нуклеофильного замещения атомов хлора на гидрокси- и алкоксигруппы в среде различных растворителей позволит теоретически подбирать не только исходные параметры (состав, температуру) взаимодействий, но и реакционную среду, обеспечивающую максимально возможную степень конверсии конгенеров полихлорбифенилов.



Цель работы — исследование влияния растворителей из ряда полиалканоламинов на поведение исходных конгенеров полихлорбифенилов смесей Совол (I) и Трихлорбифенил (II) в реакциях с гидроксидом калия с помощью термодинамического моделирования.

Обсуждение результатов

Для моделирования реакций замещений исследуемых технических смесей использовали известные термохимические характеристики соединений, участвующих в реакциях замещения [стандартную энтальпию образования (ΔH°_{298}), приращение энтальпии от 0 до 298 К ($H^{\circ}_{298} - H^{\circ}_{0}$), стандартную теплоемкость ($C_p^{\circ}_{298}$) и ее зависимость от температуры $C_p(T)$, энтропию (S°_{298}) и т. д.], взятые из базы данных программного комплекса по термодинамическому моделированию HSC. Термохимические характеристики для полиалканоламинов и производных полихлорбифенилов (IV) рассчитывали методом групповых составляющих Joback [10] и сравнивали с известными литературными данными из базы данных HSC. Термохимические характеристики гидроксипроизводных полихлорбифенилов (III), образованных на основе конгенеров входящих в состав смесей Совол (I) и Трихлорбифенил (II), рассчитаны нами ранее и представлены в работе [8].

Поскольку основной вклад в смесь Совол (I) вносят пентахлорбифенилы, а в смесь Трихлорбифенил (II) — трихлорбифенилы [8, 9], расчет термохимических характеристик продуктов (IV) произведен для производных на основе пента- и трихлорбифенилов соответственно (см. таблицу).

Рассчитанные нами термохимические характеристики для ДЭА, ТЭА, ДМАЭ, МДЭА (см. таблицу) и приведенные в базе данных программного комплекса HSC удовлетворительно сходятся.

Рассчитанные значения термохимических характеристик для полиалканоламинов и производных полихлорбифенилов (IV) вводили в базу данных программного комплекса HSC и использовали при термодинамическом моделировании (модуль Equilibrium Composition).

При подборе условий взаимодействий любых реагентов с помощью термодинамического моделирования широко применяются модели идеального раствора и газа. Эти приближения ранее доказали свою эффективность во многих исследованиях [8]. При моделировании не учитывается скорость протекания реакции. В связи с этим определенные по результатам моделирования массы исходных компонентов и показатели температуры следует рассматривать как максимально возможные значения.

В работе [9] для экспериментального осуществления нуклеофильного замещения атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов смесей Трихлорбифенил (II) и Совол (I) в среде полиалканоламинов под действием гидроксида калия рассматривали условия, в которых по результатам моделирования удается достичь 100% конверсии в присутствии растворителя 2-аминоэтанола [8]: 170°С, 6-кратный мольный избыток нуклеофильного агента (гидроксида калия) по отношению к смеси полихлорбифенилов. Для обоснования влияния полиалканоламинов на величину степени конверсии конгенеров полихлорбифенилов представленные выше условия применять для моделирования некорректно. При условии, что полиалканоламины также являются нуклеофилами во взаимодействии смесей полихлорбифенилов со щелочью, мольные доли гидроксида калия и полиалканоламинов необходимо приравнять. Однако в этом случае полиалканоламины не будут относиться к растворителям.

С использованием термодинамического моделирования и программного комплекса HSC проведено моделирование процессов, протекающих в среде 0.3 моль полиалканоламинов (ДЭА, ТЭА, ДМАП, ДМАЭ, МДЭА) между 0.05 моль смеси полихлорбифенилов Трихлорбифенил (II), Совол (I) и 0.1 моль гидроксида калия. Учитывали температурный интервал 100–200°С, поскольку температура кипения некоторых растворителей низкая [$T_{кип}$ (ДМАЭ) = 134°С, $T_{\text{кип}}(\text{ДМАП}) = 162-164^{\circ}\text{C}]$, а также при температуре процесса более 200°C возможно образование высокотоксичных полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов и дибензофуранов.

Учитываемый исходный состав (0.1 моль гидроксида калия и 0.3 моль полиалканоламина) не является оптимальным, поскольку в продуктах остаются непрореагировавшие исходные конгенеры, входящие в состав смесей полихлорбифенилов.

При исследовании влияния диэтаноламина, триэтаноламина, 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,Nдиметиламино)-1-пропанола, N-метилдиэтаноламина на поведение конгенеров полихлорбифенилов смесей Совол (I) и Трихлорбифенил (II) во взаимодействии с гидроксидом калия необходимо оценить результаты моделирования [реакционную способность конгенеров, входящих в состав исходных смесей полихлорбифенилов, влияние температуры на конверсию исходных конгенеров смесей Трихлорбифенил (II), Совол (I)] и выявить наиболее эффективный растворитель из ряда полиалканоламинов (рис. 1, a, δ).

Реакционная способность конгенеров смесей полихлорбифенилов Трихлорбифенил (II) и Совол (I). При моделировании процессов, протекающих в среде полиалканоламинов между Трихлорбифенилом (II) и гидроксидом калия, в продуктах реакции концентрация исходных конгенеров в разы выше по сравнению с аналогичным взаимодействием Совола (I). Данные моделирования согласуются с ранее сделанными выводами о меньшей реакционной способности групп конгенеров полихлорбифенилов, входящих в состав смеси Трихлорбифенила (II), в сравнении с группами конгенеров из Совола (I) [9]. Экспериментальные исследования процессов замещения между конгенерами смесей полихлорбифенилов и гидроксидом калия в присутствии полиалканоламинов также показали меньшую степень конверсии из смеси Трихлорбифенил (II), чем из смеси Совол (I) [9].

Основными продуктами при моделировании взаимодействия смесей полихлорбифенилов Трихлорбифенил (II) и Совол (I) с гидроксидом калия являются производные (III), а производные (IV) зарегистрированы в смеси продуктов в концентрации менее 10^{-20} мол. доли. Это позволяет сделать вывод о термодинамической нестабильности производных (IV) и отнести их к промежуточным продуктам, из которых далее образуются производные (III) в результате нуклеофильного обмена алкокси- на гидроксигруппы. Отметим, что моделирование не учитывает скорость протекания реакции и соответственно не дает количественных рекомендаций о времени осуществления взаимодействия. С этим связаны отличия результатов

-	4	4		-		-			
Соединение	Стандартная энтальпия образования	Стандартная энергия Гиббса	Стандартная энтропия _С о _{лое}	Приращение энтальпии от 0 до 298 К	$C_{\rm p} = a +$	$p \cdot 10^{-3}T + d$ Дж мол	MKOCTB $\cdot 10^{-6}T^2 + c$ $b^{-1} \cdot K^{-1}$	$\cdot 10^{5}T^{-2}$,	Стандартная теплоемкость С.°200
	∆ <i>Н</i> ° ₂₉₈ , кДж∙моль ^{−1}	∆G° ₂₉₈ , кДж∙моль ^{−1}	Дж моль ⁻¹ .К ⁻¹	<i>H</i> ° ₂₉₈ − <i>H</i> °0, кДж∙моль ^{−1}	а	p	с	d	дж·моль ⁻¹ .К ⁻¹
		Раств	орители						
3-(N,N-Диметиламино)-1-пропанол С ₅ H ₁₃ NO	-231.23	-20.75	415.61	22.56	34.873	523.21	-7.86	-208.4	151.34
N-метилдиэтаноламин С5H ₁₃ NO ₂	-383.46	-171.64	466.39	24.38	101.18	364.88	-35.38	-111.38	163.51
	-379.91^{*}		469.00*						160.26 [15]
2-(N,N-Диметиламино)этанол С4H ₁₁ NO	-210.59	-43.24	377.05	19.04	55.64	342.81	-19.50	-113.77	127.72
Триэтаноламин С ₆ Н15NO3	-201.93°	-300.04	555.74	29.76	115.46	460.32	-38.31	-148.16	[c1] 67.621 199.61
	-561.95*		537.77*						196.44 [15]
Диэтаноламин С ₄ Н ₁₁ NO ₂	-376.88 -364.91*	-201.45	452.44 446.00*	21.01	65.47	351.83	-17.55	-118.11	140.96 140.14 [16]
								_	
	прои	зводные п(риодокхикс	енилов					
(N,N-Диметиламиноэтокси)дихлорбифенил С15H7Cl5[O(CH3)5N(CH3)5]	-31.09	261.69	635.59	47.28	58.33	1041.35	-11.65	-434.24	317.13
(N,N-Диметиламиноэтокси) тетрахлорбифенил	-85.51	218.57	687.87	52.11	101.65	982.29	-9.28	-405.34	349.55
$C_{12}H_5Cl_4[O(CH_2)_2N(CH_3)_2]$									
(N,N-Диметиламинопропокси)тетрахлорбифенил	-106.15	226.99	728.42	55.54	104.86	934.39	-10.16	-435.67	372.57
С12115С14[ОС112/314(С113/2] (N.N-Лиметиламинопропокси)лихлорбифенил	-57.13	270.11	674.14	51.02	61.56	1121.48	-12.54	-464.55	342.23
C ₁₂ H ₇ Cl ₂ [O(CH ₂) ₃ N(CH ₃) ₂]									
[2-(N-Метилэтаноламино)этокси]дихлорбифенил	-203.96	133.29	724.93	52.74	73.71	1127.88	-14.01	-455.06	353.81
С12117-012/0(С112)2/1(С112)2-011] [2-(N-Метилэтаноламино)этокси]тетрахлорбифенил	-258.38	90.17	779.21	57.24	113.58	1080.89	-10.90	-446.21	383.95
C ₁₂ H ₅ Cl ₄ [O(CH ₂) ₂ N(CH ₃)(CH ₂) ₂ OH]									
[2-(N,N-Диэтаноламино)этокси]тетрахлорбифенил	-431.25	-38.23	868.55	62.35	125.51	1176.54	-12.52	-487.07	418.25
$C_{12}H_5Cl_4[O(CH_2)_2N((CH_2)_2OH)_2]$									
[2-(N,N-Диэтаноламино)этокси]дихлорбифенил	-376.83	4.89	814.27	58.05	82.20	1240.36	-14.89	-515.97	389.43
		103 48				1050 10			00 000
[2-(N-Этаноламино)этокси дихлороифенил С ₁₂ H7Cl2[O(CH2)2NH(CH2)2OH]	-19/.38	103.48	/ 6.01/	49.55	c1./0	1033.40	-10.3/	-435.20	550.89
[2-(N-Этаноламино)этокси]тетрахлорбифенил С.а.н.ст.носсн.э.мнсстнэ.онт	-251.80	60.36	765.25	43.94	110.47	992.54	-8.00	-406.36	294.77
CI107(ZII0)IIN12(ZII0)01410CI1210									

Рассчитанные термохимические характеристики полиалканоламинов и производных полихлорбифенилов

* База данных программного комплекса HSC.



Рис. 1. Зависимость равновесного состава конгенеров и производных полихлорбифенилов от температуры. Исходный состав: 0.05 моль смеси полихлорбифенилов, 0.1 моль гидроксида калия, 0.3 моль растворителя, *P* = 1 атм. *а* — Трихлорбифенил (II), *б* — Совол (I).

Полиалканоламин: *1* — триэтаноламин, *2* — диэтаноламин, *3* — 2-(N,N-диметиламино)этанол, *4* — N-метилдиэтаноламин, *5* — 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанол.

На зависимостях представлены соединения, концентрация которых более 0.05 мол. доли. Сумма мольных долей всех конгенеров и производных полихлорбифенилов равна 1.

термодинамического моделирования от экспериментальных.

С учетом полученных данных моделирования можно спрогнозировать, что производные полихлорбифенилов (IV) будут отсутствовать в смесях продуктов реакции при осуществлении нуклеофильного замещения в среде 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола, если время взаимодействия будет увеличено относительно учитываемого в работе [9].

Влияние температуры на конверсию конгенеров полихлорбифенилов смесей Трихлорбифенил (II) и Совол (I). С увеличением температуры возрастает конверсия исходных конгенеров полихлорбифенилов смесей Трихлорбифенил (II) и Совол (I) в реакции с гидроксидом калия при использовании в качестве среды диэтаноламина, триэтаноламина, 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола, N-метилдиэтаноламина. В продуктах реакций концентрация исходных конгенеров полихлорбифенилов, а также их гидроксипроизводных (III) как продуктов неполного замещения падает. При этом возрастает концентрация производных, представляющих собой продукты исчерпывающего замещения атомов хлора. Следовательно, процесс целесообразно осуществлять при максимальной возможной температуре 200°С. Поскольку для некоторых растворителей температура кипения менее 200°С [$T_{\text{кип}}$ (ДМАЭ) = $= 134^{\circ}$ С, $T_{\text{кип}}$ (ДМАП) $= 162 - 164^{\circ}$ С], взаимодействие необходимо реализовывать при температуре кипения

реакционной массы, что было осуществлено экспериментально в случае с 2-(N,N-диметиламино)этанолом и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанолом в работе [9].

Выявление наиболее эффективных растворителей диэтаноламина, триэтаноламина, 2-(N,Nдиметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола, N-метилдиэтаноламина. При моделировании взаимодействия в среде полиалканоламинов Трихлорбифенила (II), Совола (I) с гидроксидом калия конверсия конгенеров смесей полихлорбифенилов имеет разные значения. В продуктах реакции концентрация производных полихлорбифенилов (III) уменьшается в ряду ТЭА \rightarrow ДЭА \rightarrow МДЭА \rightarrow ДМЭА \rightarrow ДМАП. Отметим, что результаты моделирования и эксперимент [9] относительно эффективности полиалканоламинов в реакциях замещения конгенеров полихлорбифенилов смеси Трихлорбифенил (II) и Совол (I) с гидроксидом калия удовлетворительно согласуются (рис. 2).

Различия в результатах моделирования при использовании диэтаноламина и триэтаноламина наблюдаются в температурном интервале 100–150°С (рис. 1). При более высокой температуре осуществления взаимодействия концентрации получаемых производных полихлорбифенилов (III) идентичны.

Наименьшая степень конверсии в применяемых условиях замещения получена в среде 2-(N,Nдиметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола (рис. 1, 2). При температуре кипения



Рис. 2. Конверсия исходных конгенеров полихлорбифенилов смесей Совол (I) (*a*) и Трихлорбифенил (II) (*б*) в реакции с гидроксидом калия в среде диэтаноламина (ДЭА), триэтаноламина (ТЭА), 2-(N,N-диметиламино)этанола (ДМАЭ), 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола (ДМАП), N-метилдиэтаноламина (МДЭА) по результатам моделирования (*T* = 150°C) и экспериментальных исследований [13 ч, *T* = 170°C; для 2-(N,N-диметиламино)-этанола *T* = 134°C, для 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола *T* = 162°C] [10].

реакционной массы (не более 160°С) содержание в продуктах реакции исходных малореакционных конгенеров полихлорбифенилов (дихлор-, трихлор-) значительно выше, чем при 200°С. Из-за низкой величины температуры кипения 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола без автоклава невозможно осуществить процесс замещения при более высоких температурах. Однако в случае с полихлорбифенилами применение закрытых сосудов для осуществления химических взаимодействий обоснованно запрещено.

Наблюдается четкая закономерность при сравнении стандартной энергии Гиббса (ΔG°_{298}) в ряду ТЭА \rightarrow ДЭА \rightarrow МДЭА \rightarrow ДМЭА \rightarrow ДМАП (см. таблицу). Значения ΔG°_{298} наиболее эффективных (реакционноспособных), по результатам термодинамического моделирования, растворителей триэтаноламина и диэтаноламина меньше в сравнении с менее эффективными 2-(N,N-диметиламино)этанолом и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанолом, что полностью согласуется с экспериментальными данными [9]. Эффективность полиалканоламинов в изучаемом процессе связана с протеканием процесса алкоголиза, где растворители одновременно выступают также нуклеофильными агентами. Обнаружение в работе [9] в продуктах производных полихлорбифенилов (IV) при использовании 2-(N,N-диметиламино)этанола и 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола является следствием процесса алкоголиза.

Использование наиболее реакционноспособных растворителей приводит к уменьшению ΔG°_{298} реакции и увеличению скорости прямой реакции замещения по сравнению с менее реакционноспособными растворителями.

В продуктах реакции смесей полихлорбифенилов Совол (I), Трихлорбифенил (II) с гидроксидом калия в среде растворителей триэтаноламина и диэтаноламина отсутствуют производные полихлорбифенилов (IV), а в среде 2-(N,N-диметиламино)этанола, 3-(N,N-диметиламино)-1-пропанола присутствуют [9]. Вероятно, в случае применения триэтаноламина и диэтаноламина также могут быть получены производные (IV), если существенно снизить время осуществления процесса по сравнению с аналогичным параметром из работы [9], но тогда и конверсия исходных конгенеров полихлорбифенилов будет минимальна.

Выводы

По результатам моделирования установлено, что замещение атомов хлора в структуре полихлорбифенилов в реакции с гидроксидом калия в среде полиалканоламинов является сложным многостадийным процессом, который характеризуется образованием как термодинамически неустойчивых производных (IV), так и стабильных продуктов (III). Увеличение степени конверсии конгенеров полихлорбифенилов коммерческих смесей Совол (I) или Трихлорбифенил (II) при взаимодействии со щелочью в среде полиалканоламинов по сравнению с данными из работы [9] возможно только при условии повышения температуры в зоне реакции.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24126).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

- Майорова Анна Владимировна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1143-9209 Куликова Татьяна Владимировна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3855-3984 Горбунова Татьяна Ивановна, д.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4288-1988 Первова Марина Геннадьевна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4620-5418

Список литературы

- Porta M., Zumeta E. Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants // Environ. Med. 2002.
 V. 59. P. 651–652.
 - https://doi.org/10.1136/oem.59.10.6512
- [2] Майстеренко В. Н., Клюев Н. А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004. С. 2–30.
- [3] Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трегер Ю. А. Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 7. С. 667–675 [Zanaveskin L. N., Averyanov V. A., Treger Yu. A. Prospects for the development of methods for the prosessing of organohalogen waste. Characteristic features of the catalytic hydrogenolysis of halogencontaining compounds // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. N 7. P. 617–624.

https://doi.org/10.1070/RC1996v065n07ABEH000271].

- [4] Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения. Екатеринбург: Урал. ун-т, 2018. С. 96–99.
- [5] Kawamoto K., Mabuchi K. Formation characteristics of polychlorinated dibenzo-p-dioxins, polychlorinated dibenzofurans, and coplanar PCBs in fly ash from a gasification-melting process of municipal solid waste // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2001. V. 3. P. 38–47. https://doi.org/10.1007/s10163-000-0039-2
- [6] Vermeulen I., Caneghem J.V., Vandecasteele C. Indication of PCDD/F formation through precursor condensationin a full-scale hazardous waste incinerator // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2014. V. 16. P. 167–171. https://doi.org/10.1007/s10163-013-0160-7
- [7] Kamarehie B., Jafari A. J., Mahabadi H. A. Dechlorination and decomposition of Aroclor 1242 in real wastetransformer oil using a nucleophilic material with a modifieddomestic microwave oven // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2014. V. 16. P. 711–720. https://doi.org/10.1007/s10163-013-0185-y
- [8] Майорова А. В., Куликова Т. В., Шуняев К. Ю., Горбунова Т. И., Первова М. Г., Плотникова К. А. Оптимизация взаимодействия полихлорбифенилов с бинуклеофилом с помощью термодинамического моделирования // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 6. С. 761– 769 [Maiorova A. V., Kulikova T. V., Shunyaev K. Y., Gorbunova T. I., Pervova M. G., Plotnikova K. A. Optimization of the reaction of polychlorobiphenyls with a binucleophile by thermodynamic modeling // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 6. P. 915–922. https://doi.org/10.1134/S107042721706012X].
- [9] Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И., Чупахин О. Н. Реагентная предподготовка полихлорбифенилов к уничтожению // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. С. 947–952. https://doi.org/10.1134/S004446181907017X [Gorbunova T. I., Pervova M. G., Saloutin V. I., Chupakhin O. N. Reagent pretreatment of polychlorobiphenyls prior to breakdown // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 7. P. 1039–1044. https://doi.org/10.1134/S1070427219070218].
- [10] Joback K. G., Reid R. C. Estimation of pure component properties from group-contributions // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 57. P. 233–243. https://doi.org/10.1080/00986448708960487

= ПЕРЕРАБОТКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ =

УДК 54-145.82:665.947.4

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ЛЕТУЧИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ДРЕВЕСИНЫ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ НА ОСНОВЕ 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ

© А. В. Белесов, А. В. Ладесов, С. А. Покрышкин, Д. С. Косяков*

Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Центр коллективного пользования научным оборудованием «Арктика», 163002, г. Архангельск, наб. Северной Двины, д. 17 * E-mail: d.kosyakov@narfu.ru

> Поступила в Редакцию 4 июля 2020 г. После доработки 13 нваря 2021 г. Принята к публикации 19 января 2021 г.

Методом газовой хроматомасс-спектрометрии изучен состав продуктов деструкции ионных жидкостей и древесины, выделяющихся в паровую фазу в ходе растворения лигноцеллюлозной биомассы в ацетате и метилсульфате 1-бутил-3-метилимидазолия и их бинарных смесях с диметилсульфоксидом. Установлено, что образование летучих соединений происходит при температурах >100°C, а при 150°C их количество может достигать 6% от массы исходной реакционной смеси. Среди них преобладают метанол и бутанол, сложные эфиры уксусной и бензойной кислот, бутил- и метилимидазол, ароматические и алифатические амины, толуол. Присутствие древесины оказывает значительное влияние на процессы термического разложения ионных жидкостей, в том числе за счет наличия остаточной влаги. Применение в качестве растворителя древесины системы метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия–диметилсульфоксид приводит к выделению в паровую фазу большого количества токсичных и дурнопахнущих сераорганических соединений.

Ключевые слова: ионные жидкости; бинарные растворители; древесина; лигноцеллюлозные материалы; ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия; метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия; лигнин DOI: 10.31857/S0044461821030105

Лигноцеллюлозная биомасса является перспективным возобновляемым и доступным сырьем для получения разнообразных химических продуктов и материалов. Ее глубокая химическая переработка подразумевает в первую очередь разделение на полисахаридную и лигнинную составляющие и может быть реализована как традиционными методами (например, получение целлюлозы сульфитным, натронным или сульфатным способами), так и с использованием активно разрабатываемых в настоящее время «зеленых» технологий. В числе последних особое место принадлежит применению ионных жидкостей, способных целиком растворять растительное сырье [1] с последующим его фракционированием путем раздельного осаждения отдельных компонентов [2].

Ионные жидкости представляют собой жидкие при комнатной температуре или легкоплавкие $(T_{пл} < 100^{\circ}C)$ органические соли. Их высокая сольватирующая способность по отношению как к лигнину, так и полисахаридам связана с высокой реакционной способностью катионов и анионов ионных жидкостей, не имеющих сольватных оболочек в отсутствие значительных количеств (до 20% [3]) молекулярного (неионного) растворителя. Экологичность ионных жидкостей как растворителей принято связывать с их низкой токсичностью, незначительным давлением паров, негорючестью и термостабильностью [4]. Эти свойства позволяют осуществлять эффективную регенерацию ионных жидкостей и многократно использовать их в замкнутом технологическом процессе [5].

Для растворения древесины наибольшее применение нахолят ионные жилкости на основе катионов алкилимидазолия [6-8], преимущественно 1-этил-3-метилимидазолия (emim) и 1-бутил-3-метилимидазолия (bmim). В качестве анионов используют хлорид (дает твердые при комнатной температуре ионные жидкости), а также ацетат (OAc) и метилсульфат (MeSO₄) [6, 9, 10], обеспечивающие более приемлемые температуры плавления ионных жидкостей (<0°С). Полнота и скорость растворения растительных биополимеров в ионных жидкостях возрастают при повышении температуры, типичный рабочий диапазон при этом составляет 80–150°С [11–13]. Его верхняя граница обусловлена термической стабильностью алкилимидазолиевых ионных жидкостей, активное разложение которых начинается при температурах выше 170°С [14].

В недавнем исследовании [6] нами предложен подход к фракционированию хвойной древесины, основанный на ее полном растворении в бинарной смеси [bmim]ОАс-диметилсульфоксид (80:20 мас.). Добавка диметилсульфоксида обеспечила понижение вязкости ионной жидкости, а также снижение стоимости растворителя, не оказывая негативного влияния на процессы растворения лигноцеллюлозного материала и выделения отдельных компонентов из полученного раствора последовательным осаждением ацетоном (полисахариды) и водой (лигнин). Установлено, что полное растворение древесных опилок может быть достигнуто при температуре 120°С и времени обработки 4-6 ч. Полученная целлюлоза имела аморфную структуру и содержала до 15% остаточного лигнина, в то время как выделенный ионно-жидкостный лигнин отличался отсутствием примесей углеводов и оказался близким по свойствам к органосольвентным препаратам, таким как диоксанлигнин. С учетом наличия в нем заметных количеств азота выдвинуто предположение о возможности протекания побочных реакций с ионной жидкостью, приводящих к ковалентному связыванию алкилимидазолиевого катиона [15]. Еще одним побочным процессом варки древесины в среде ионной жидкости является выделение некоторого количества газообразных продуктов, состав которых остался невыясненным. Их источником может являться как ионная жидкость или присутствующие в ней примеси, так и компоненты древесины, способные подвергаться глубокой деструкции в среде ионной жидкости при высоких температурах. Данный факт до сих пор не привлекал внимания исследователей и практически не отражен в литературе. Известно, что при термической деструкции алкилимидазолиевых ионных жидкостей образуются простые эфиры, кислоты, а также производные имидазола, при этом добавление компонентов древесины может приводить к понижению термической стабильности ионных жидкостей [16–20]. Большинство доступных в литературе исследований направлено на изучение термохимических параметров деструкции ионных жидкостей, а не состава образующихся соединений. В то же время наличие заметного количества газовых выбросов может поставить под сомнение экологичность ионных жидкостей как промышленных сред для переработки растительной биомассы и потребовать учета при разработке соответствующих технологий.

Цель работы — изучение закономерностей протекания процесса фракционирования древесины, характерной особенностью которого является использование ионных жидкостей на основе 1-бутил-3-метилимидазолия; выявление влияния условий проведения процесса (температура, продолжительность обработки, содержание остаточной влаги в используемом сырье) на состав образующихся летучих соединений.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. Ацетат и метилсульфат 1-бутил-3-метилимидазолия (BASF quality, >95%, Sigma-Aldrich, кат. № 39952 и 53177). Перед проведением экспериментов ионные жидкости осушали над молекулярным ситом 4А (ООО «НеваРеактив») в вакууме, контролируя остаточное количество влаги методом ИК-спектроскопии. Для приготовления бинарного растворителя использовали диметилсульфоксид квалификации х.ч. (ООО «Компонент-Реактив»). В качестве стандартных образцов для количественного анализа использовали диметилсульфоксид (кат. № 276855), бутилацетат (кат. № 270687), 1-метилимидазол (кат. № 336092), изопропанол (кат. № 34863), толуол (кат. № 34866) и фурфурол (кат. № 319910) чистотой >99% (Sigma-Aldrich).

Растительный материал. В качестве объекта исследования использовали древесину ели Picea Abies (возраст дерева 60–80 лет) с содержанием лигнина и целлюлозы 28 и 48% соответственно. Древесину предварительно нарезали на небольшие фрагменты и далее размалывали в шаровой мельнице (Retsch) до достижения размера частиц <0.2 мм. Для удаления экстрактивных веществ (смоляные кислоты, липиды, фенольные соединения) полученную древесную муку экстрагировали ацетоном в аппарате Сокслета в течение 48 ч, после чего высушивали на воздухе. В экспериментах по изучению влияния влажности растительного сырья ее предварительно высушивали в вакууме в течение 1 сут.

Идентификация газообразных продуктов. Навеску опилок массой 50 мг смешивали с 1 г ионной жидкости (в случае бинарного растворителя добавляли 0.8 г ионной жидкости и 0.2 г диметилсульфоксида) в стеклянной виале емкостью 20 мл. Виалу герметизировали обжимной алюминиевой крышкой с силиконовой септой, имеющей тефлоновое покрытие, и выдерживали при заданной температуре (80, 100, 120 и 150°С) в твердотельном термостате в течение 24 ч. При аналогичных условиях проводили эксперименты с ионной жидкостью без добавления опилок. При изучении влияния влажности растительного сырья к опилкам добавляли 50 мг воды и после пропитки в течение нескольких минут добавляли ионную жидкость или ее смесь с диметилсульфоксидом по описанной выше процедуре.

Равновесную паровую фазу в виалах с исследуемыми образцами анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС) с парофазным вводом. Использовали ГХ-МС систему GC-MS QP-2010 Ultra (Shimadzu), оснащенную роботизированным автосамплером AOC-5000 Plus (Shimadzu) с обогреваемым газоплотным шприцем. Хроматографическое разделение проводили на капиллярной колонке Rxi-5Sil MS (Restek), $30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм}$, с толщиной неподвижной фазы 0.25 мкм. Объем вводимой паровой фазы составлял 2 мл в режиме с делением потока 1:50 при повышенном давлении 100 кПа. Программа термостата: начальная температура 30°С выдерживалась 5 мин с последующим повышением до 250°С с шагом 20 град мин⁻¹ и выдерживанием в течение 7 мин. Температура устройства ввода составляла 230°С. Газ-носитель — гелий (1 мл·мин⁻¹). Масс-спектрометрическое детектирование проводили в режиме ионизации электронами (70 эВ) при сканировании диапазона *m/z* 15–300, скорость сканирования 1600 Да·с⁻¹. Обработка масс-спектров и идентификация газообразных продуктов производились с использованием программного обеспечения прибора GC-MS Solution и библиотеки масс-спектров NIST 14 (индекс сходимости полученного масс-спектра с библиотечным >800).

Анализ конденсата. Навеску опилок массой 2.5 г и 50 г ионной жидкости (в случае бинарной смеси 40 г ионной жидкости и 10 г диметилсульфоксида) помещали в двугорлую стеклянную колбу емкостью 100 мл и выдерживали при температуре 150°С в течение 6 ч. Аналогичный эксперимент проводили без добавления опилок. В процессе выдерживания летучие продукты отгоняли с током азота (99.99%) и конденсировали в стеклянной криоловушке, охлаждаемой смесью льда с хлоридом натрия до температуры -15°С. Полученный конденсат анализировали методом ГХ-МС в условиях, аналогичных описанным выше при использовании ввода жидкой пробы (0.3 мкл). Для определения концентраций компонентов конденсата использовали метод внешней калибровки по следующим аналитам: метанол, диметилсульфоксид, бутилацетат, 1-метилимидазол, изопропанол, толуол, фурфурол. Исходную смесь указанных стандартов в ацетоне (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив») с концентрациями каждого компонента 10 мг·мл⁻¹ готовили весовым методом. Путем последовательных разбавлений ацетоном получали серию растворов в интервале концентраций 0.01–10 мг·мл⁻¹, по которым осуществлялась градуировка ГХ-МС системы. При необходимости анализируемые конденсаты разбавляли ацетоном для получения концентраций в диапазоне градуировки. Из-за отсутствия стандартных образцов части идентифицированных соединений их концентрации оценивались полуколичественно с использованием имеющихся градуировок для 1-метилимидазола (азотсодержащие соединения), бутилацетата (сложные эфиры), метанола (спирты и серосодержащие соединения).

Обсуждение результатов

Результаты ГХ-МС анализа равновесной паровой фазы над ацетатом 1-бутил-3-метилимидазолия (табл. 1) показывают, что при температуре 80°С ионная жидкость демонстрирует устойчивость — два обнаруживаемых в паровой фазе соединения (метанол и метилацетат), по-видимому, изначально присутствуют в исследуемом препарате в качестве примесей. Заметное образование продуктов разложения ионной жидкости начинается при нагревании до 100°С. Об этом свидетельствует переход в паровую фазу азотсодержащих соединений, важнейшими из которых являются 1-бутанамин, 1-бутилимидазол, триметиламин. В небольших количествах образуются также нитрилы уксусной и масляной кислот, а также диметилбутиламин. Среди не содержащих азот продуктов

Таблица 1 Компонентный состав равновесной паровой фазы над [bmim]ОАс и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

C	Площадь хро	матографического п	ика, усл. ед., при тег	мпературе, °С
Соединение	80	100	120	150
Метанол	580	1300	3500	11500
Метиловый эфир уксусной кислоты	870	3700	21700	95100
1-Бутанамин		280	1800	27500
1-Бутилимидазол		180	1700	32200
Триметиламин		125	800	3010
Метиловый эфир бутановой кислоты		100	500	1670
Бутиловый эфир уксусной кислоты		77	1600	46900
N-Бутилиден-1-бутиламин		44	1110	34200
2-Бутанон		41	190	520
Метиловый эфир пропановой кислоты		37	190	410
Бутаннитрил		14	64	1070
N,N-Диметил-1-бутиламин		5.3	1300	37000
Ацетонитрил		46	250	3400
N-Пропилизоцианат				16900
N-Метилэтиламин				8100
1-Метилимидазол				1870
1-Бутанол				800
N,N-Дибутилформамид				400

преобладает метилацетат, площадь пика которого составляет более 50% общей площади пиков всех детектируемых соединений.

Дальнейшее повышение температуры ведет к пропорциональному росту содержания указанных продуктов разложения в паровой фазе, а при достижении температуры 150°С в ней обнаруживаются новые компоненты, которые могут образовываться непосредственно из ионной жидкости и являться вторичными продуктами ее термической деградации. Среди них максимальная интенсивность сигналов на хроматограмме характерна для N-пропилизоцианата и метилэтиламина. Исходя из состава продуктов разложения [bmim]ОАс очевидно, что в протекающих реакциях принимают участие как катион, так и анион ионной жидкости. Последний, по-видимому, играет ключевую роль и на начальном этапе деструкции 1-бутил-3-метилимидазолия за счет его депротонирования (С-Н-связь при С2-атоме обладает повышенной кислотностью) с образованием нестабильного и реакционноспособного гетероциклического карбена [17], подвергающегося дальнейшим превращениям с раскрытием цикла (см. схему).

Протекание данных реакций будет в значительной степени зависеть от степени депротонирования катиона [bmim]⁺ на начальной стадии и, следовательно, основности аниона. В связи с этим закономерна большая термическая стабильность ионной жидкости [bmim]MeSO₄, анион которой обладает меньшим сродством к протону (образует сильную метилсерную кислоту). Это наглядно демонстрируется результатами анализа паровой фазы над метилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия (табл. 2), в которой обнаруживается только одно азотсодержащее соединение (диэтилбензиламин), на долю которого приходится менее 5% общей площади хроматограммы. Наибольшие сигналы принадлежат метанолу и толуолу, которые могут быть продуктами разложения ионной жидкости или присутствовать в ней в виде примесей. При повышенных температурах значительные сигналы дает группа метиловых эфиров низших жирных кислот и бензойной кислоты, образующихся, вероятно, за счет метилирующего действия аниона ионной жидкости.

Такие соединения, как бутаналь, ацетон, метоксиметан, 2-метил-2-пропеналь, 2-этилакролеин и 2-про-



H₂C-

Схема предполагаемого механизма термической деструкции ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия

пеналь, могут образовываться в результате окисления примесей и побочных реакций, механизм которых на данный момент трудно установить.

CH₃

Состав паровой фазы над системой ионная жидкость-древесина должен включать как продукты термического разложения, характерные для отдельных ее составляющих, так и специфические соединения, образование которых обусловлено взаимодействием ионной жидкости с компонентами растительного материала. К таким взаимодействиям помимо перехода в системе ионная жидкость-растворитель из древесины остаточной влаги и изменения рН среды можно отнести также образование продуктов присоединения 1-бутил-3-метилимидазолия к карбонильным группам лигнина, в пользу которого говорят недавние исследования [15]. Результаты парофазного ГХ-МС анализа смесей [bmim]ОАс и [bmim]MeSO₄ с древесной мукой позволили обнаружить более десяти основных компонентов, переходящих в газовую фазу и отсутствующих в значительных количествах в парах над чистым препаратом ионной жидкости (табл. 3).

Обращает на себя внимание, что среди появившихся в паровой фазе над системой [bmim]ОАс-древесина дополнительных компонентов преобладают азотсодержащие соединения. Это говорит о значительном влиянии древесины на процессы термического разложения ионной жидкости. Наиболее активно они развиваются при температуре 150°С, когда в паровой фазе появляются значительные количества ациклических соединений — дибутилформамида, дибутилацетамида и алифатических аминов. Появление больших количеств ацетона и толуола в составе газовой фазы, несопоставимых с количествами, обнаруженными над чистым [bmim]ОАс, может быть связано с термической деградацией компонентов древесины, в частности лигнина, в среде ионной жидкости.

H₂C

ĊH₃

Иная картина характерна для системы [bmim]MeSO₄-древесина. В парах над ней в заметных количествах обнаруживается только одно дополнительное (по сравнению с чистой ионной жидкостью) азотсодержащее соединение — 1-бутилимидазол. Основу же компонентного состава продуктов взаимодействия ионной жидкости с древесиной составляют

358

Таблица 2

Компонентный состав равновесной паровой фазы над [bmim]MeSO₄ и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

Coorrespondence	Площадь хроматографического пика, усл. ед., при температуре, °С				
Соединение	80	100	120	150	
Метанол	150	980	9800	44200	
1-Бутанол	260	510	590	68	
Толуол	4300	6500	18000	13400	
Бензальдегид	12	48	160	540	
о-Ксилол	12	22	56	55	
н-Бутаналь	43	99	55	72	
Ацетон	19	33	37	200	
Диметоксиметан	310	390	1320	790	
N,N-Диэтилбензиламин	77	230	1200	3390	
Метиловый эфир уксусной кислоты	61	100	280	170	
Метиловый эфир бутановой кислоты	33	60	200	130	
Метиловый эфир муравьиной кислоты	27	46	130	510	
Метиловый эфир бензойной кислоты		25	68	210	
Метиловый эфир пропановой кислоты		18	26	30	
4-Гептанон		15	26	27	
3-Бутен-2-он		11	58	730	
2-Этилакролеин				350	
2-Метил-2-пропеналь				68	
Метиловый эфир 2-(фенилметокси)-пропановой				280	
кислоты					
2-Пропеналь				98	

метилпропионат (в незначительных количествах обнаружен над чистой ионной жидкостью), дибутиловый эфир, *n*-ксилол, метоксиметилбензол, углеводороды. При максимальной температуре добавляются несколько соединений, среди которых кротоновый альдегид, известный своими раздражающими свойствами.

В целом большинство соединений, выделяющихся в паровую фазу при обработке древесины в обеих исследованных ионных жидкостях, представляют собой существенную опасность вследствие их токсичности для человека и негативного воздействия на окружающую среду.

Значительное влияние на состав образующихся паров может оказывать наличие воды в растительном сырье, а также в составе применяемой ионной жидкости в качестве примеси. Эксперименты с введением небольших количеств воды (5%) в ионной жидкости показали отсутствие заметного влияния влаги на состав паровой фазы как в случае [bmim]OAc, так и [bmim]MeSO₄. Однако при увеличении влажности древесины, растворяемой в ионной жидкости, наблюдаются существенные изменения в компонентном составе переходящих в газовую фазу соединений. Наиболее выражен этот эффект для [bmim]OAc, для которого характерно как увеличение площадей пиков обнаруженных ранее соединений (на 40%), так и появление в парах ряда азинов (метилпиразин, этилпиразин, 2-этил-3-метилпиразин, 1-бутилпирролидин, 3-этилпиридин). Для системы [bmim]MeSO₄–древесина наличие влаги в меньшей степени отражается на составе паровой фазы. Наблюдается увеличение площадей пиков метиловых эфиров, значительное уменьшение содержания 1-бутилимидазола и появление интенсивного пика фурфурола. Последний является продуктом гидролиза и деструкции углеводов в кислой среде, образующейся в присутствии воды.

Добавление сорастворителя способно оказывать значительное влияние на состав газовой фазы как за счет разбавления ионной жидкости и изменения условий ее термической деградации, так и за счет образования специфических продуктов деструкции самого молекулярного растворителя. Эксперименты по введению в исследуемые ионные жидкости и их

Таблица 3

		Площадь хроматогра	фического пика, усл. ед.	, при температуре, °С
Ионная жидкость	Соединение	100	120	150
[bmim]OAc	Ацетон	9600	12700	2170
	Толуол	5300	9670	3870
	1-Метилпиррол	54	1620	1900
	1-Бутилпиррол	89	1900	1800
	2-Этил-4-метилпиррол	_	310	1490
	Этилацетат	_	17	520
	Пропаннитрил	_	80	312
	N-Этил-1-бутанамин			7500
	N-Этил-N-метил-1-бутанамин	_		4800
	N,N-Диэтил-1-бутанамин	_		1400
	N,N-Дибутилформамид			3200
	N-Бутилацетамид	_		1650
[bmim]MeSO ₄	1-Бутилимидазол	44	100	430
	Ундекан	26	47	63
	1-Децен	29	48	70
	н-Бутиловый эфир	26	94	140
	Метилпропионат	_	100	520
	<i>п</i> -Ксилол	_	81	140
	Метоксиметилбензол	_	39	130
	2,2-Диметоксибутан	_		230
	1,1-Диметоксипропан	_		110
	Метилакрилат	_		180
	Метакролеин	_	—	340
	Пропаналь	_		110

Компоненты равновесной паровой фазы, образующиеся при действии ионной жидкости на древесину, и площади хроматографических пиков идентифицированных соединений

смеси с древесиной 20% диметилсульфоксида показали, что состав продуктов разложения ионных жидкостей и древесины, переходящих в паровую фазу, не претерпевает существенных изменений. В случае [bmim]OAc за счет изменения условий депротонирования катиона [bmim] уже при 100°С наблюдается появление небольших количеств бутилиденбутанамина и бутилдиметиламина. Как и следовало ожидать, введение диметилсульфоксида не привело к появлению новых азотсодержащих продуктов разложения [bmim]MeSO₄.

Характерной особенностью диметилсульфоксида является его частичная деградация при нагревании в среде ионных жидкостей и особенно их смесей с древесиной. В ее механизме значительную роль играют восстановительные процессы с образованием органических соединений двухвалентной серы. Если в присутствии [bmim]ОАс в паровой фазе детектируются (помимо самого диметилсульфоксида) лишь слабые сигналы диметилсульфида, то в среде [bmim]MeSO₄ состав серосодержащих соединений становится разнообразным, а их количества в паровой фазе оказываются сопоставимыми с основными упомянутыми продуктами разложения ионной жидкости. При температурах 100–120°С идентифицированы бисметилсульфанилметан, метил- и этилмеркаптаны, диметилдисульфид, а при нагревании до 150°С дополнительно появляется меркаптоэтанол. Указанные соединения относятся к дурнопахнущим и обладают заметной токсичностью, что не позволяет рекомендовать применение диметилсульфоксида в сочетании с метилсульфатом 1-бутил-3-метилимидазолия.

Для оценки реальных количеств побочных продуктов, способных выделяться в паровую фазу при реализации технологий фракционирования древесины в среде ионной жидкости, был поставлен эксперимент по отгонке летучих и полулетучих соединений из реакционной смеси с потоком инертного газа, их сбору

Таблица 4

Количества конденсатов паровой фазы, образовавшихся при нагреве реакционных смесей при 150°C в течение 6 ч

	Коли	чество конденсата, % от и	сходной реакционной	смеси, для системы
Ионная жидкость	ионная жидкость	ионная жидкость–древесина	ионная жидкость- диметилсульфоксид	ионная жидкость– диметилсульфоксид–древесина
[bmim]OAc	2.1	0.97	1.9	5.6
[bmim]MeSO ₄	1.6	1.2	2.3	6.3

Таблица 5

Состав конденсатов паровой фазы при температуре 150°С и времени отгонки 6 ч для ионных жидкостей и их смесей с диметилсульфоксидом и древесиной

		Концентрация, мг·мл ⁻¹ , для реакционной смеси				
Ионная жид- кость	Соединение	ионная жидкость	ионная жидкость– древесина	ионная жидкость- диметилсульфоксид	ионная жидкость– диметилсульфоксид– древесина	
[bmim]OAc	Диметилсульфоксид			467.3	174.5	
	1-Бутилимидазол	23.8	183.0	36.6	81.4	
	Метанол	8.6	21.7	24.1	21.2	
	Метиловый эфир уксусной кислоты	11.1	8.3	11.8	14.3	
	Бутиловый эфир уксусной кислоты	16.6	19.2	8.2	11.8	
	1-Бутанамин	3.2	4.1	5.7	0.5	
	N,N-Диметил-1-бутанамин	3.4	2.1	5.3	8.7	
	1-Метилимидазол	2.9	23.2	1.6	1.6	
	N-Бутилацетамид	1.9	6.6	0.6	1.4	
	1-Бутанол	1.5	8.5	0.3	5.3	
	Изопропанол	2.3	0.0	0.2	0.2	
	Ацетонитрил	3.3	1.5		—	
[bmim]MeSO ₄	Метанол	25.7	35.2	24.8	33.2	
	Изопропанол	13.4	4.1	0.0	0.0	
	N,N-Диэтилбензиламин	5.4	5.3	17.2	2.8	
	Бензальдегид	1.2	1.8	2.3	0.3	
	1-Бутилимидазол	0.7	0.1	4.3	0.9	
	Метилбензоат	0.6	0.4	0.9	—	
	1-Бутанол	0.5	0.4	0.2	—	
	1,2-Этандиол	0.1		40.1	50.3	
	Диметилсульфоксид	—		435.5	69.0	
	Бисметилсульфанилметан	—		71.7	73.9	
	2-Метилтиоэтанол	—		55.9	119.5	
	Диметилдисульфид	—		21.6	97.3	
	п-Дитиан-1,2-диол	—		10.1	2.9	
	Ацетон	—	0.2	5.7	6.9	
	Диметилсульфид			3.1	44.9	
	Толуол		0.7	0.6	0.6	
	Фурфурол		0.9			

в криоловушке и количественному (для некоторых компонентов полуколичественному) анализу методом ГХ-МС. Массы образовавшихся конденсатов при температуре обработки 150°С и продолжительности 6 ч (табл. 4) в большинстве случае превышают 1% от массы реакционной смеси и сильно зависят от состава последней. Примечательно, что добавление к ионной жидкости древесины приводит к уменьшению количества отгоняемого из системы конденсата, этот эффект наиболее выражен для [bmim]ОАс, что говорит о стабилизации данной ионной жидкости при высоких температурах в присутствии растительного материала. Добавление древесной муки к системе ионная жидкость-диметилсульфоксид, напротив, ведет к значительному росту объемов конденсата, основу которого составляет диметилсульфоксид.

Результаты анализа полученных конденсатов (табл. 5) ожидаемо показали присутствие в них соединений, обнаруженных методом парофазного анализа (табл. 1-3). Основу их состава формируют вода, метанол, а в случае [bmim]ОАс также 1-бутанол и 1-бутилимидазол, суммарное содержание которых достигает ~80%. Обращает на себя внимание абсолютное доминирование 1-бутилимидазола (>500 г ⋅ л − 1) в конденсате паровой фазы, отобранной над чистым ацетатом 1-бутил-3-метилимидазолия, и двукратное снижение его концентрации (четырехкратное снижение общего количества) при введении в ионную жидкость древесных опилок. Данное наблюдение хорошо согласуется с представленными выше результатами (табл. 1-3), демонстрирующими повышение термической устойчивости ионной жидкости в присутствии растительного материала.

При применении в качестве сорастворителя диметилсульфоксида его содержание в конденсате достигает ~40% и снижается при переходе к системе ионная жидкость–древесина пропорционально росту общего объема жидкости. Важно отметить, что для системы [bmim]MeSO₄–диметилсульфоксид–древесина масса выделяемых сераорганических соединений (помимо диметилсульфоксида) превышает 20% от массы конденсата и достигает 1.2% от массы исходной реакционной смеси.

Выводы

При создании новых способов и технологий переработки и фракционирования лигноцеллюлозного сырья, основанных на растворении растительной биомассы в ионных жидкостях и их смесях с молекулярными растворителями, необходимо учитывать протекание побочных процессов деструкции компонентов растворителя и лигноцеллюлозы, сопровождающихся выделением десятков летучих и полулетучих соединений. При использовании ионных жидкостей на основе катионов 1-бутил-3-метилимидазолия к ним относятся в первую очередь метанол и бутанол, бутил- и метилимидазол, ароматические и алифатические амины. Введение в ионную жидкость древесины оказывает значительное влияние на компонентный состав паровой фазы над раствором, в том числе за счет участия остаточной влаги в процессах деструкции ионной жидкости. Применение диметилсульфоксида в качестве сорастворителя для [bmim]MeSO₄ приводит к выделению в паровую фазу большого количества токсичных и дурнопахнущих сераорганических соединений, что не позволяет рекомендовать такую систему для практического использования.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета имени М. В. Ломоносова.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-73-00282). Работа А. В. Белесова поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований для аспирантов № 20-33-90153-асп.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

- *Белесов Артём Владимирович,* ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9857-4373
- Ладесов Антон Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9102-9578
- Покрышкин Сергей Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1775-9606
- *Косяков Дмитрий Сергеевич*, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5223-6857
 - ACID. https://orcid.org/0000-0001-5225-0657

Список литературы

 Kilpeläinen I., Xie H., King A., Granstrom M., Heikkinen S., Argyropoulos D. S. Dissolution of wood in ionic liquids // J. Agric. Food. Chem. 2007. V. 55. N 22. P. 9142–9148. https://doi.org/10.1021/jf071692e

- [2] Lan W., Liu C.-F., Sun R.-C. Fractionation of bagasse into cellulose, hemicelluloses, and lignin with ionic liquid treatment followed by alkaline extraction // J. Agric. Food. Chem. 2011. V. 59. N 16. P. 8691–8701. https://doi.org/10.1021/jf201508g
- [3] Ладесов А. В., Косяков Д. С., Боголицин К. Г., Горбова Н. С. Сольватохромные параметры полярности бинарных смесей ацетата 1-бутил-3-метилимидазолия с водой, метанолом и диметилсульфоксидом // ЖФХ. 2015. Т. 89. № 10. С. 1814–1820. https://doi.org/10.7868/S0044453715100167 [Ladesov A. V., Kosyakov D. S., Bogolitsyn K. G., Gorbova N. S. Solvatochromic polarity parameters for binarymixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate with water, methanol, and dimethylsulfoxide // Russ. J. Phys. Chem. A 2015. V. 89. N 10. P. 1814– 1820.

https://doi.org/10.1134/S0036024415100167].

- [4] Amde M., Liu J.-F., Pang L. Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids: A review // Environ. Sci. Technol. 2015. V. 49. N 21. P. 12611– 12627. https://doi.org/10.1021/acs.est.5b03123
- [5] Shill K., Padmanabhan S., Xin Q., Prausnitz J. M., Clark D. S., Blanch H. W. Ionic liquid pretreatment of cellulosic biomass: Enzymatic hydrolysis and ionic liquid recycle // Biotechnol. Bioeng. 2011. V. 108. N 3. P. 511–520. https://doi.org/10.1002/bit.23014
- [6] Ладесов А. В., Белесов А. В., Кузнецова М. В., Почтовалова А. С., Малков А. В., Шестаков С. Л., Косяков Д. С. Фракционирование древесины с применением бинарного растворителя ацетат 1-бутил-3-метилимидазолия-диметилсульфоксид // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 4. С. 663–670 [Ladesov A. V., Belesov A. V., Kuznetsova M. V., Pochtovalova A. S., Malkov A. V., Shestakov S. L., Kosyakov D. S. Fractionation of wood with binary solvent 1-butyl-3-methylimidazolium acetate + dimethyl sulfoxide // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 4. P. 663–670. https://doi.org/10.1134/S1070427218040201].
- [7] Pinkert A., Goeke D. F., Marsh K. N., Pang S. Extracting wood lignin without dissolving or degrading cellulose: Investigations on the use of food additive-derived ionic liquids // Green Chem. 2011.
 V. 13. N 11. P. 3124.
 - https://doi.org/10.1039/c1gc15671c
- [8] Pu Y., Jiang N., Ragauskas A. J. Ionic liquid as a green solvent for lignin // J. Wood Chem. Technol. 2007.
 V. 27. N 1. P. 23–33. https://doi.org/10.1080/02773810701282330
- [9] Ovejero-Pérez A., Rigual V., Domínguez J. C., Alonso M. V., Oliet M., Rodriguez F. Acidic depolymerization vs ionic liquid solubilization in
- depolymerization vs ionic liquid solubilization in lignin extraction from eucalyptus wood using the protic ionic liquid 1-methylimidazolium chloride // Int.
 J. Biol. Macromol. 2020. V. 157. N 15. P. 461–469. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.194

- [10] Brandt A., Ray M. J., To T. Q., Leak D. J., Murphy R. J., Welton T. Ionic liquid pretreatment of lignocellulosic biomass with ionic liquid–water mixtures // Green Chem. 2011. V. 13. N 9. P. 2489–2499. https://doi.org/10.1039/c1gc15374a
- [11] Zhang P., Dong S.-J., Ma H.-H., Zhang B.-X., Wang Y.-F., Hu X.-M. Fractionation of corn stover into cellulose, hemicellulose and lignin using a series of ionic liquids // Ind. Crops Prod. 2015. V. 76. N 1. P. 688–696.

https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.07.037

- [12] Castro M. C., Rodríguez H., Arce A., Soto A. Mixtures of ethanol and the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate for the fractionated solubility of biopolymers of lignocellulosic biomass // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. N 29. P. 11850– 11861. https://doi.org/10.1021/ie501956x
- [13] Verdía P., Brandt A., Hallett J. P., Ray M. J., Welton T. Fractionation of lignocellulosic biomass with the ionic liquid 1-butylimidazolium hydrogen sulfate // Green Chem. 2014. V. 16. N 3. P. 1617. https://doi.org/10.1039/c3gc41742e
- [14] Clough M. T., Geyer K., Hunt P. A., Mertes J., Welton T. Thermal decomposition of carboxylate ionic liquids: Trends and mechanisms // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. V. 15. N 47. P. 20480–20495. https://doi.org/10.1039/c3cp53648c
- [15] Belesov A. V., Ladesov A. V., Pikovskoi I. I., Faleva A. V., Kosyakov D. S. Characterization of ionic liquid lignins isolated from spruce wood with 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and methyl sulfate and their binary mixtures with DMSO // Molecules. 2020. V. 25. N 11. P. 2479.
 - https://doi.org/10.3390/molecules25112479
- [16] Chiarotto I., Feroci M., Inesi A. First direct evidence of N-heterocyclic carbene in bmim acetate ionic liquids. An electrochemical and chemical study on the role of temperature // New J. Chem. 2017. V. 41. N 16. P. 7840–7843. https://doi.org/10.1039/c7nj00779e
- [17] Sowmiah S., Srinivasadesikan V., Tseng M. C., Chu Y. H. On the chemical stabilities of ionic liquids // Molecules. 2009. V. 14. N 9. P. 3780–3813. https://doi.org/10.3390/molecules14093780
- [18] Yan F., Dhumal N. R., Kim H. J. CO₂ capture in ionic liquid 1-alkyl-3-methylimidazolium acetate: A concerted mechanism without carbene // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. V. 19. N 2. P. 1361–1368. https://doi.org/10.1039/c6cp06556b
- [19] Wendler F., Todi L. N., Meister F. Thermostability of imidazolium ionic liquids as direct solvents for cellulose // Thermochim. Acta. 2012. V. 528. N 1. P. 76–84. https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.015
- [20] Ohtani H., Ishimura S., Kumai M. Thermal decomposition behaviors of imidazolium-type ionic liquids studied by pyrolysis-gas chromatography // Anal. Sci. 2008. V. 24. N 10. P. 1335–1340. https://doi.org/10.2116/analsci.24.1335

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ КОНВЕРСИЯ ПРОДУКТОВ ГАЗИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В РЕАКТОРЕ СМЕШЕНИЯ

© В. М. Кислов¹, С. В. Глазов¹, М. В. Салганская^{1,2}, Е. Н. Пилипенко¹, Ю. Ю. Цветкова¹

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

> Поступила в Редакцию 15 октября 2020 г. После доработки 29 декабря 2020 г. Принята к публикации 25 января 2021 г.

Приведены результаты термодинамического расчета и экспериментальные данные конверсии смол газификации древесины в составе пиролизного газа в бессмольный горючий газ методом парциального окисления воздухом. В качестве основного управляющего параметра конверсии использовали расход воздуха, подаваемого в конвертор, выраженный через коэффициент избытка воздуха J. Расчет показал, что в оптимальном режиме конверсии (J = 0.45) смолы конвертируются полностью с образованием газообразных продуктов, не уступающих по теплоте сгорания исходным продуктам, а их объем увеличивается примерно в 3 раза. В экспериментах из-за влияния боковых теплопотерь при расходе воздуха, соответствующем коэффициенту J = 0.45-0.50, температура конверсии примерно на 400°С ниже, поэтому степень конверсии смолы достигала лишь 80%. Теплота сгорания газообразных продуктов газификации, а объем газообразных продуктов конверсии увеличился в 2.5–3 раза.

Ключевые слова: газификация биомассы; пиролизные смолы; окислительная конверсия DOI: 10.31857/S0044461821030117

Использование твердых топлив органического происхождения в качестве исходного сырья для получения синтез-газа посредством газификации в значительной степени ограничено наличием большого количества пиролизных смол в продуктах газификации [1, 2]. Из-за способности конденсироваться на поверхности контактирующих с ними деталей и узлов оборудования и трубопроводов и увеличивать скорость коррозии их металлических компонентов пиролизные смолы могут приводить к выходу из строя оборудования. Современные химическая промышленность и энергетика предъявляют весьма высокие требования к чистоте используемого горючего газа. Так, например, при использовании горючего газа с целью выработки электроэнергии с помощью газовых двигателей содержание смол

не должно превышать 0.1 г ⋅ м-3, при использовании современных топливных ячеек — 100 ррт, а в синтезе Фишера-Тропша — 1 ррт [3]. Содержание смол в продуктах газификации зависит не только от вида сырья, но и от условий проведения процесса, т. е. от метода газификации [3, 4]. Так, например, для прямой газификации биомассы в плотном слое характерно большое количество пиролизных смол (30-200 г·м-3), в то время как обращенный процесс характеризуется относительно низким содержанием смолы (0.1-6.0 г м-3) [3, 5, 6]. Традиционно именно обращенный процесс газификации использовался для получения «бессмольного» горючего газа, однако в большинстве случаев при газификации биомассы содержание смолы оказывается выше 0.3 г·м⁻³ [5, 6], поэтому такой газ не может использоваться в газовых

УДК 536.452+662.6

двигателях, для которых, как сказано выше, это значение не должно превышать 0.1 г⋅м⁻³.

В основе способов очистки продуктов пиролиза и газификации лежат как физические методы выделения смол, например, с помощью скрубберов и электрофильтров, так и другие способы очистки газообразных продуктов от содержащихся в них смол (химические или термохимические), в том числе с использованием катализаторов [7, 8].

Проведенные ранее исследования по выходу пиролизных смол при газификации древесины в сверхадиабатическом режиме фильтрационного горения показали, что концентрация пиролизных смол может достигать 500 г м-3 [9]. Очистка такого газа от пиролизных смол — сама по себе сложная задача. Кроме того, при очистке будут накапливаться трудноутилизируемые жидкие токсичные отходы. Содержащиеся в этих отходах вещества не представляют большой ценности как химические продукты, поскольку наряду с широким спектром органических кислот, фенолов и углеводородов содержат значительное количество воды. К тому же теплота сгорания газа после удаления присутствующих в нем углеводородов будет (в зависимости от используемого органического сырья) на 30-65% ниже, чем у исходных продуктов газификации, что является критичной потерей. Следовательно, целесообразным будет либо непосредственное сжигание полученного газа вместе с присутствующими в нем смолами, либо включение дополнительной стадии термохимической конверсии пиролизных смол в синтез-газ.

Термохимическая конверсия продуктов газификации представляется перспективным направлением получения синтез-газа, так как она позволяет не только очищать газ от смол, но и преобразовать их в газообразные продукты, увеличивая объем и сохраняя требуемые свойства образующегося синтез-газа [10]. Наиболее простым и очевидным вариантом термохимической конверсии является парциальное окисление пиролизных смол воздухом или кислородом, которое при недостатке кислорода позволит преобразовать пиролизные смолы в компоненты синтез-газа. Благодаря тепловыделению при парциальном окислении смол дополнительных затрат энергии (за исключением стадии инициирования) для проведения процесса конверсии не требуется. Использование в качестве окислителя кислорода дает ряд преимуществ, однако это существенно удорожает процесс и повышает его опасность [11]. Кроме того, использование кислорода для конверсии аэрозоля, полученного при воздушной газификации, нецелесообразно,

поскольку в нем содержится большое количество балластного компонента (азота).

Среди исследований по конверсии продуктов пиролиза можно отметить работы [12, 13], в которых представлены результаты исследований парциального окисления смолы пиролиза рисовой соломы. Авторы работ отмечают, что наиболее важным управляющим параметром процесса конверсии является количество кислорода, подаваемого в конвертор. Определен оптимальный расход окислителя (ER = 0.34), при котором количество смол снижается с исходных 10.15 до 0.26%, а выход газообразных продуктов увеличивается примерно в 2.5 раза.

Ранее нами были проведены исследования конверсии продуктов газификации древесины, торфа, отходов обогащения каменного угля (кека) и горючего сланца методом парциального окисления воздухом в проточном реакторе, заполненном частицами инертной (фарфоровые кольца Рашига) и химически активной (частицы древесного угля, цеолитовый катализатор) пористой засыпки [14]. Для всех указанных видов топлив определены режимы конверсии, при которых теплота сгорания газа, выходящего из конвертора, не ниже теплоты сгорания исходных газообразных компонентов продуктов газификации. Степень конверсии пиролизных смол, определяемая как массовая доля смол, преобразовавшихся в газообразные компоненты в процессе конверсии, составляла 60-80% и незначительно зависела от вида засыпки. Остаточное содержание смол в продуктах конверсии составляло примерно 50 г м⁻³.

Цель работы — исследование конверсии аэрозоля, полученного при газификации древесины, в горючий газ в проточном реакторе смешения методом парциального окисления. Предметом изучения являлась зависимость степени конверсии смол термического разложения древесины от количества воздуха, поданного для конверсии.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на установке, состоящей из цилиндрического кварцевого газификатора периодического действия диаметром 115 мм, в котором осуществляли газификацию древесины в режиме фильтрационного горения со сверхадиабатическим разогревом, и расположенного непосредственно над газификатором проточного смесительного конвертора диаметром 45 мм, в котором проводили окислительную конверсию продуктов газификации древесины (рис. 1).





1 — газификатор, 2 — электроспираль газификатора, 3 — теплоотражающий экран, 4 — пробоотборники, 5 — конвертор, 6 — воздуховод, 7 — электроспираль конвертора, 8 — термопары, 9 — охладитель продуктов конверсии, 10 — исходное топливо, 11 — зона горения, 12 — зольный остаток.

Газификатор 1 снабжен наружной электроспиралью для предварительного прогрева 2, теплоотражающим экраном 3 для снижения боковых теплопотерь. Теплоотражающий экран имел узкие продольные прорези, что позволяло визуально наблюдать за положением зоны горения и определять скорость горения. Нижний торец газификатора снабжен системой контролируемой подачи воздуха для осуществления газификации, а в верхнем торце кроме центрального вывода продуктов газификации располагался боковой вывод для периодического отбора проб газообразных продуктов в пробоотборники 4.

В газификатор загружали два вида смесей кубиков сосновой древесины и крошки шамотного кирпича ШЛ-1.3 (ГОСТ 5040-96 «Изделия огнеупорные и высокоогнеупорные легковесные теплоизоляционные. Технические условия»). Содержание древесины в смеси в одной из серий экспериментов составляло 50, в другой — 67 мас%. Размер частиц кусочков древесины и крошки шамотного кирпича составлял 5-7 мм, влажность древесины — 7%. Данные составы позволяют получать продукт-газ с достаточно высокой теплотой сгорания и высоким содержанием смол [7], а сам процесс газификации таких составов идет значительно более стабильно, чем газификация составов с большим содержанием древесины. Масса загруженной в газификатор древесины составляла 1 кг, что при удельном расходе воздуха 83.22 м³·ч·м⁻²

 $(0.023 \text{ м} \cdot \text{c}^{-1})$ в расчете на пустое сечение реактора обеспечивало длительность стабильной работы установки около 1 ч.

Продуктом воздушной газификации различных смесей древесины и крошки шамотного кирпича являлся горючий аэрозоль, состоящий из газообразных продуктов (смесь N₂, CO₂, CO, H₂, CH₄ и C₂H₄), пиролизных смол и водяного пара (соответственно примерно 0.42 и 0.27 кг·кг⁻¹ древесины). Выходящие продукты газификации попадали в конвертор 5, представляющий собой проточный реактор смешения, где при контролируемой подаче вторичного воздуха через трубку воздуховода 6 происходило парциальное окисление смол, содержащихся в продуктах газификации, и преобразование их в газообразные продукты. Воспламенение смеси аэрозоля с воздухом осуществлялось в начале процесса с помощью электроспирали 7, которую отключали сразу после воспламенения смеси. Конвертор снабжен термопарами 8 для контроля температуры процесса. Спаи термопар располагались на внутренней стенке реактора. Продукты конверсии выводили из верхней части конвертора и после охлаждения направляли на отбор проб газообразных продуктов в пробоотборники 4.

В ходе эксперимента расходы воздуха в газификатор и конвертор контролировали с помощью электронных расходомеров Mass-view MV-306. Показания хромель-алюмелевых термопар поступали на аналого-цифровой преобразователь и затем на компьютер, который отображал текущие показания температуры всех термопар в режиме реального времени. Пробы исходных продуктов газификации и продуктов конверсии отбирали одновременно, а после эксперимента состав отобранных проб анализировали с помощью газового хроматографа Кристалл-5000. Относительная погрешность определения концентраций газов составляла не более 2%.

Определение содержания пиролизных смол как в продуктах газификации, так и продуктах конверсии непосредственно в процессе эксперимента затруднительно, более того, в ходе эксперимента выход смол может несколько изменяться. Тем не менее среднее количество смол и их общий элементный состав можно определить из материального баланса процесса, составленного на основе полученных экспериментальных данных.

При составлении материального баланса использовали результаты анализа влажности и элементного состава сухой древесины и образующейся из нее смолы, а также данные, полученные в ходе эксперимента: массовая скорость газификации, расходы воздуха в газификатор и конвертор, выход и состав газообразных компонентов (на каждой из стадий). Считали, что поступающий с воздухом азот в реакциях не участвует.

Схематично материальный баланс газификации выражается следующим образом:

$$\begin{split} A[C_1H_{1.52}O_{0.65}]_{\text{древесина}} + X[H_2O]_{\text{влага}} + B([O_2] + \\ &+ 3.76[N_2])_{\text{воздух}1} = (3.76B[N_2] + [C_dO_eH_f])_{\text{газ}1} + \\ &+ Y[H_2O]_{\text{пар}1} + [C_nH_mO_k]_{\text{смола1}}. \end{split}$$

Схема материального баланса конверсии:

$$(3.76B[N_2] + [C_dO_eH_f])_{ra3} + Y[H_2O]_{пар} + + [C_nH_mO_k]_{смола} + Z([O_2] + 3.76[N_2])_{воздух2} = = (3.76(B + Z)[N_2] + [C_{d2}O_{e2}H_{f2}])_{ra32} + Y_2[H_2O]_{пар2} + + [C_n2H_{m2}O_{k2}]_{смола2}.$$

Известные расходные характеристики (задаваемые расходы воздуха и измеряемый по длительности установившегося режима газификации расход древесины) позволяют выразить поэлементный баланс углерода, водорода, кислорода и азота, входящих в реактор в виде древесины и воздуха и выходящих из него в виде газообразных продуктов, смолы и воды. Содержание соответствующих компонентов в газообразных продуктах рассчитывали с использованием результатов газового анализа. Суммарный массовый выход жидких продуктов (смолы и воды) определяли по разности исходя из известного их элементного состава.

По оценкам, сделанным в работе [13], расхождение между результатами расчета выхода смол при газификации различных твердых топлив и экспериментальными данными их прямого определения не превышает 10%.

Как и в [12, 13], в данной работе варьировали количество воздуха, подаваемого в конвертор, расход которого выражали в виде безразмерного коэффициента избытка воздуха J (J = 0 -исходный аэрозоль, J = 1 -полное сгорание всех продуктов газификации).

Методика термодинамического расчета воздушной конверсии продуктов газификации подробно описана в [15]. Исходными данными служил состав аэрозоля продуктов газификации, определенный в работе [14] (об%): $CO_2 - 17.5$, CO - 17.5, $H_2 - 3.1$, $N_2 - 61.9$, также газообразные продукты содержат 0.45 кг·м⁻³ (н. у.) смолы, состав которой описывается брутто-формулой $C_{1.0}H_{1.2}O_{0.3}$, и 0.26 кг·м⁻³ (н. у.) водяного пара. Теплота сгорания сухих газообразных продуктов составляет 2.54 МДж·м⁻³, смолы — 25.6 МДж·кг⁻¹.

Обсуждение результатов

Термодинамический расчет равновесного состава и температуры конверсии аэрозоля газификации древесины в адиабатических условиях при различном количестве подаваемого воздуха показывает, что минимальный расход воздуха, достаточный для полной конверсии пиролизных смол в горючий газ (без образования сажи), соответствует коэффициенту J = 0.45 (рис. 2). Данные условия являются оптимальными, поскольку при меньших расходах воздуха в продуктах конверсии происходит образование частиц сажи, а при больших расходах — избыточное окисление горючих газообразных компонентов. Так, при увеличении расхода до значений, соответствующих J = 0.67, содержание СО снижается с 12.9 до 8.6%, содержание H₂ — с 9.1 до 2.8%, а температура за счет более полного окисления продуктов конверсии увеличивается с 1172 до 1544°С.

В оптимальном режиме процесс конверсии характеризуется следующими показателями: состав газообразных продуктов (об%): CO₂ — 13.5, CO — 12.9, H₂ — 9.1, N₂ — 53.0, H₂O — 11.5. Теплота сгорания влажных газообразных продуктов — 2.60 МДж·м⁻³ (в пересчете на сухие — 2.94 МДж·м⁻³), объем газообразных продуктов после конверсии увеличивается примерно в 3 раза.

Типичный средний состав исходных продуктов газификации (до конверсии) для составов с содержанием древесины 50 (аэрозоль А) и 67% (аэрозоль Б) приведен в таблице.

Средний элементный состав пиролизной смолы одинаков для обеих серий экспериментов (мас%):



Рис. 2. Термодинамический расчет равновесного состава газообразных продуктов и температуры в зависимости от расхода воздуха на конверсию продуктов газификации древесины.

V	Продукты газификации составов с содержанием древесины, %				
Характеристика	50 (аэрозоль А)	67 (аэрозоль Б)			
Содержание газообразных продуктов, об%:					
CO ₂	11.41	10.67			
C_3H_6	0.24	0.03			
Ar	0.77	0.74			
N ₂	58.21	55.51			
СО	24.60	27.40			
C_2H_4	0.05	0.07			
CH ₄	1.19	1.63			
H ₂	3.53	3.95			
Теплота сгорания газообразных продуктов $Q_{\rm r}$,					
МДж·м-3	4.14	4.53			
Содержание смолы, кг∙м ⁻³ газа	0.47	0.46			
Содержание воды, кг·м ⁻³ газа	0.31	0.30			

Характеристика исходных продуктов газификации, поступающих на конверсию

[C] — 66.7, [H] — 6.7, [O] — 26.4, [N] — 0.2. Различие в составе продуктов газификации аэрозолей А и Б связано с различным содержанием крошки шамотного кирпича в газифицируемом материале. Крошка шамотного кирпича является химически инертным компонентом и в реакциях газификации непосредственно не участвует, но, находясь внутри газификатора, участвует в теплообмене на всех стадиях газификации. В зонах сушки и нагрева крошка шамотного кирпича нагревается, охлаждая выходящие из зоны горения горячие продукты газификации, в зоне охлаждения — отдает накопленное тепло, нагревая поступающий в газификатор окислитель. Таким образом, добавка подобного инертного материала играет роль теплоносителя, влияющего на температурный режим и ширину зон газификации, что в свою очередь влияет на состав и выход продуктов газификации [9, 16].

Эксперименты по конверсии аэрозолей A и Б показали результаты, качественно схожие с результатами термодинамических расчетов: с увеличением количества подаваемого воздуха температура конверсии возрастала, а содержание горючих компонентов (СО и H_2) в продуктах конверсии снижалось (рис. 3). Температуры конверсии при различных расходах воздуха в обеих сериях экспериментов практически одинаковы, состав газообразных продуктов отличался более высоким содержанием СО (примерно на 3 об%) для аэрозоля Б по сравнению с аэрозолем A.





В целом в проведенных экспериментах содержание CO в продуктах конверсии было несколько выше, а водорода примерно в 2 раза ниже, чем в расчете. Из-за влияния теплопотерь температура конверсии была значительно ниже расчетной: при J = 0.3 в эксперименте температура составляла 740°C, тогда как в расчете она равнялась 1016°C, при J = 0.8 — соответственно 1030 и 1529°C, а при полном сгорании аэрозоля (J = 1) — 1140 и 1768°C соответственно.

Приведенные на рис. 3 данные показывают изменение состава газообразных продуктов конверсии, но не отражают значительное изменение их объема. Для определения выхода продуктов конверсии по усредненным данным материального баланса газификации и конверсии были рассчитаны количества веществ в образующихся в единицу времени продуктах конверсии: CO₂, CO, H₂, CH₄, смолы (в пересчете по среднему составу на условную брутто-формулу $C_{1.0}H_{1.2}O_{0.3}$) и H₂O — при различном расходе воздуха, подаваемого для конверсии аэрозоля Б (рис. 4). Для конверсии продуктов газификации аэрозоля А данные не приведены, так как зависимости имеют аналогичный вид.

При увеличении расхода воздуха в конвертор до величины, соответствующей значению коэффициента J = 0.5, основная масса смолы конвертируется в газообразные продукты: CO₂, CO, H₂ и CH₄, выход которых значительно увеличивается. При расходе воздуха, соответствующем значениям J = 0.5, содержание смолы в аэрозоле уже невелико, и ее наличие в продуктах конверсии становится визуально незаметно. При отборе проб смола осаждается тонким



Рис. 4. Количество веществ в продуктах конверсии, образующихся в единицу времени, при различных значениях коэффициента избытка воздуха, подаваемого в конвертор, для аэрозоля Б (смесь с содержанием древесины 67%).

незаметным слоем на стенках трубок и пробоотборников. Ее наличие становится заметным только по характерному изменению цвета растворителя при промывке пробоотборников перед последующим использованием. По оценкам, сделанным из расчета материального баланса, содержание смол в продуктах конверсии при расходе воздуха, соответствующем значениям J = 0.5, составляет 15–30 г·м⁻³. При расходах воздуха, соответствующих значениям J > 0.5, наряду с окислением смолы также начинается окисление газообразных продуктов. Количества образующихся при пиролизе древесины воды, водорода и метана практически не изменяются до значений J = 0.7, при которых водород и метан начинают окисляться. Количество образующейся при этом воды увеличивается.

В отличие от результатов расчетов процесса конверсии, в экспериментах смола полностью превращалась в газообразные продукты только при расходах воздуха в конвертор, соответствующих J > 0.7, т. е. вблизи границы полного сгорания продуктов газификации, потому что из-за теплопотерь только при значительном избытке подаваемого воздуха температура конверсии оказывается достаточно высокой, чтобы обеспечить требуемые скорости окисления содержащихся в смоле химических компонентов. Теплота сгорания газообразных продуктов, получаемых при этом из аэрозоля А, составляла 1.2 МДж·м⁻³, из аэрозоля Б — 2.0 МДж·м⁻³. Достаточно высокая степень конверсии (80%) при относительно высокой теплоте сгорания продуктов (2.5–4.0 МДж м⁻³) достигалась при J = 0.5 (рис. 5).



Рис. 5. Зависимости теплоты сгорания газообразных продуктов и степени конверсии смолы от коэффициента избытка воздуха.

Аэрозоль А (продукт газификации смеси с содержанием древесины 50%): 1 — теплота сгорания, 3 — степень конверсии; аэрозоль Б (продукт газификации смеси с содержанием древесины 67%): 2 — теплота сгорания, 4 — степень конверсии.

Выводы

Проведенные расчеты и эксперименты показывают перспективность процесса окислительной конверсии в проточном реакторе смешения для преобразования смол термического разложения, содержащихся в продуктах газификации твердых топлив.

Расчеты показывают, что данный способ позволяет проводить полную конверсию содержащейся в аэрозоле смолы в горючий газ. Процесс может быть проведен за счет тепла, выделяющегося при парциальном окислении смол, введения дополнительных источников энергии для его осуществления не требуется. В оптимальном режиме процесс должен протекать без выделения сажи, теплота сгорания образующихся газообразных продуктов конверсии должна быть как минимум не ниже, чем у газообразной компоненты исходного аэрозоля, а объем газообразных продуктов увеличиваться примерно в 3 раза.

Эксперименты качественно подтверждают расчетные данные, однако вследствие высоких теплопотерь температура конверсии была примерно на 400°С ниже расчетной, поэтому при аналогичных расходах воздуха парциальное окисление пиролизных смол не успевало проходить полностью. В режиме, близком по расчетам к оптимальному, степень конверсии составляла 80%, теплота сгорания газообразных продуктов была на 20–30% ниже, а объем газообразных продуктов увеличился в 2.5–3 раза.

Тем не менее приведенные результаты говорят о том, что при всех ограничениях, связанных с малым масштабом установки и высоким уровнем теплопотерь, данный способ пригоден для конверсии смол в горючие газообразные продукты.

Благодарности

Определение элементного состава пиролизной смолы выполнено сотрудником АЦКП ИПХФ РАН ст. инженером Г. В. Гусевой.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке государственного задания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. В. Глазов участвовал в постановке задачи исследования, выполнил термодинамический расчет равновесного состава газообразных продуктов и температуры конверсии продуктов газификации древесины, является основным автором вступительной части, участвовал в написании разделов «Обсуждение результатов» и «Выводы»; В. М. Кислов участвовал в постановке задачи исследования, провел расчет материального баланса процессов газификации древесины и конверсии продуктов газификации в горючий газ, является основным автором раздела «Экспериментальная часть», участвовал в написании разделов «Обсуждение результатов» и «Выводы»; Е. Н. Пилипенко и Ю. Ю. Цветкова проводили поиск и анализ литературных источников; М. В. Салганская проводила анализ газообразных продуктов газификации и конверсии.

Информация об авторах

- *Кислов Владимир Михайлович*, к.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0374-9733
- *Глазов Сергей Владимирович*, д.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3876-8894,
- *Салганская Марина Вячеславовна*, к.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2713-4813
- Пилипенко Екатерина Николаевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0849-639X Цветкова Юлия Юрьевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1014-6698

Список литературы

- [1] Richardson Y., Blin J., Julbe A. A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts // Prog. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. N 6. P. 765–781. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.12.001
- [2] Shen Y., Yoshikawa K. Recent progresses in catalytic tar elimination during biomass gasification or pyrolysis — A review // Renewable Sustainable Energy Rev. 2013. V. 21. P. 371–392.
- http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2012.12.062 [3] *Asadullah M*. Biomass gasification gas cleaning for downstream applications: A comparative critical review
- downstream applications: A comparative critical review
 // Renewable Sustainable Energy Rev. 2014. V. 40.
 P. 118–132. http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.132
- [4] Донской И.Г. Численное моделирование и оптимизация режимов газификации древесной биомассы

в потоке парокислородного дутья // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 506–514.

http://dx.doi.org/10.31857/S0044461820040052 [*Donskoi I.G.* Simulation and optimization of wood biomass gasification regimes in a flow of steam-oxygen blast // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 4. P. 519– 526. https://doi.org/10.1134/S1070427220040060].

- [5] Pérez J. F., Melgar A., Benjumea P.N. Effect of operating and design parameters on the gasification/ combustion process of waste biomass in fixed bed downdraft reactors: An experimental study // Fuel. 2012. V. 96. N 6. P. 487–496. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.01.064
- [6] Rios M. L. V., González A. M., Lora E. E. S., del Olmo O. A. A. Reduction of tar generated during
- biomass gasification: A review // Biomass and Bioenergy. 2018. V. 108. N 1. P. 345–370. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002
- [7] Heidenreich S., Foscolo P.U. New concepts in biomass gasification // Prog. Energy Combust. Sci. 2015. V. 46.
 P. 72–95. http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002
- [8] Hasler P.H., Nussbaumer T. Gas cleaning for IC engine application from fixed bed biomass gasification // Biomass Bioenergy. 1999. V. 16. N 6. P. 385–395. https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00018-5
- [9] Кислов В. М., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б., Салганский Е.А. Влияние стадии пиролиза на фильтрационное горение твердых органических топлив // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 1. С. 61–67. https://doi.org/10.1134/S0044461819010080 [Kislov V. M., Zholudev A. F., Kislov M. B., Salgansky E.A. Effect of the pyrolysis step on the filtration combustion of solid organic fuels // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 1. P. 57–63. https://doi.org/10.1134/S1070427219010087].
- [10] Vershinina K., Shlegel N., Strizhak P. Combustion of wet coal processing waste and coal slime as components of fuel slurries // Combust. Sci. Technol. 2019.

https://doi.org/10.1080/00102202.2019.1684908

[11] de Sales C., Ap V.B., Maya D. M.Y., Lora E.E.S., Jaén R. L., Reyes A. M. M., González A. M., Andrade R.V., Martínez J.D. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a twostage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents // Energy Conversion and Management. 2017. V. 145. P. 314–323.

http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101

- [12] Su Y., Luo Y., Chen Y., Wu W., Zhang Y. Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment // Fuel Process. Technol. 2011. V. 92. N 8. P. 1513–1524. http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.03.013
- [13] Wu W. G., Luo Y. H., Chen Y., Su Y., Zhang Y. L., Zhao S. H., Wang Y. Experimental investigation of tar conversion under inert and partial oxidation conditions in a continuous reactor // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 6. P. 2721–2729. https://doi.org/10.1002/ente.201500159
- [14] Глазов С. В., Кислов В. М., Размыслов А. В., Салганская М.В. Конверсия продуктов газификации органических топлив в проточном фильтрационном конверторе с насадкой // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 7. С. 927–937. https://doi.org/10.1134/S0044461819070156
 [Glazov S. V., Kislov V. M., Razmyslov A. V., Salganskaya M. V. Conversion of products formed in gasification of organic fuels in a flow-through filtration converter with packing // Russ. J. Appl. Chem. 2019.

V. 92. N 7. P. 1020–1029. https://doi.org/10.1134/S107042721907019X].

- [15] Salgansky E. A., Kislov V. M., Glazov S. V., Salganskaya M. V. Formation of liquid products at the filtration combustion of solid fuels // J. Combust. 2016. V. 2016. ID 9637082. http://dx.doi.org/10.1155/2016/9637082
- [16] Глазов С. В. Оценка характеристик конверсии продуктов газификации органического топлива в синтез-газ методом парциального окисления // Теорет. основы хим. технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 290–301.

http://dx.doi.org/10.1134/S0040357119020052 [*Glazov S. V.* Estimation of the characteristics of the partial oxidation conversion of organic fuel gasification products to a synthesis gas // Theor. Found. Chem. Eng. 2019. V. 53. N 3. P. 378–388. https://doi.org/10.1134/S0040579519020052]. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3

ПЛАВКОСТЬ ЗОЛЫ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

© М. В. Цветков, Д. Н. Подлесный, А. Ю. Зайченко, М. В. Салганская, Ю. Ю. Цветкова, В. М. Фрейман, Е. А. Салганский

Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1 E-mail: tsvetkov@icp.ac.ru

> Поступила в Редакцию 21 декабря 2020 г. После доработки 29 декабря 2020 г. Принята в публикации 22 января 2021 г.

Экспериментально охарактеризованы отходы растениеводства: пшеничной соломы, рисовой шелухи, лузги семян подсолнечника. Определен химический состав золы рассматриваемых отходов при различных температурах методами рентгеноспектрального микроанализа, рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. Химический состав минеральных соединений золы отходов растениеводства варьируется, но преобладают следующие компоненты: CaO, SiO₂, K₂O. Термодинамические расчеты показали, что в золе рисовой шелухи преобладает SiO₂, в золе пшеничной соломы — K₂Si₂O₅ и Ca₃Si₂O₇, в золе лузги семян подсолнечника — соединения калия (K₂O, K₂SiO₃, KCl, K₂SO₄). Методом характерных температур определены температуры плавления золы. Не выявлено какой-либо четкой зависимости между температурами плавления золы и содержанием щелочных металлов в золе. Рассчитаны основные показатели илакообразования: основно-кислотное соотношение, индекс вязкости илака, коэффициент обрастания. Зола пшеничной соломы и лузги семян подсолнечника склонна к илакованию и обрастанию на стенках реактора в отличие от золы рисовой шелухи.

Ключевые слова: биомасса; отходы растениеводства; температуры плавления золы; шлакуемость; шелочные металлы; термодинамические расчеты DOI: 10.31857/S0044461821030129

Одной из проблем сельского хозяйства является эффективная утилизация и переработка образующихся отходов, объем которых будет возрастать с развитием отрасли. В России ежегодно образуется не менее 160 млн т отходов растениеводства (солома злаковых культур, лузга семян подсолнечника, зерноотходы, шелуха риса, гречихи, проса, отходы сахарного тростника, костра льна и др.), из которых порядка 80 млн т могут быть использованы в качестве топлива [1]. В долгосрочной перспективе спрос на энергию, получаемую при сжигании отходов растениеводства, будет увеличиваться благодаря климатически нейтральному выбросу CO_2 : количество выбросов CO_2 при сжигании отходов растениеводства равноценно количеству поглощения CO_2 при росте сельхозкультур.

Технологии термической конверсии биомассы (сжигание, пиролиз, газификация) являются наибо-

лее распространенными технологиями использования биомассы в промышленности [2–4]. Во время термических процессов конверсии биомассы зола часто шлакуется, что приводит к увеличению эксплуатационных затрат на обслуживание теплогенерирующей установки [5, 6].

Количество золы, образующейся во время сжигания, зависит от происхождения топлива и составляет от 1 (для древесной биомассы) до более чем 10% (для сельскохозяйственной биомассы). Несмотря на низкую зольность биомассы, ее зола активно разрушает внутреннюю поверхность тепловой установки из-за высокого содержания щелочных металлов.

В золе биомассы обычно присутствуют хлориды, сульфаты, фосфаты, силикаты и алюмосиликаты натрия, калия, кальция и магния, а также оксиды кремния и железа. Соединения щелочных металлов являются наиболее важными составляющими золы биомассы, влияющими на процессы шлакования [7]. Во время сжигания топлива соединения щелочных металлов (KOH, KCl, K₂SO₄, NaCl, Na₂SO₄) испаряются и могут образовывать аэрозоли в газовой фазе. Когда температура выходящих газов снижается, аэрозоли могут конденсироваться на частицах летучей золы и стенках реактора с образованием шлаковых отложений. Кроме того, аэрозоли щелочных металлов могут взаимодействовать с другими компонентами золы, например, SiO₂ и Fe₂O₃ с образованием эвтектических смесей [8]. Щелочные металлы могут существовать в твердой фазе в форме силикатов (например, K₂Si₂O₅, Na₂SiO₃) и алюмосиликатов (например, KAlSi₃O₈, KAlSiO₄, NaSi₃AlO₈) [9].

Одним из перспективных методов термической переработки сельскохозяйственных отходов растениеводства является газификация в режиме фильтрационного горения [10]. Газификация твердых топлив в режиме фильтрационного горения в противоточных системах обладает рядом преимуществ: высокой чистотой отходящих газов, высокой эффективностью процесса, возможностью использования низкокалорийных и мелкодисперсных отходов [11]. При газификации топлива образуется продукт-газ (смесь СО, Н₂, СО₂ и др.), который после очистки можно использовать для получения тепловой или электрической энергии [12, 13]. Технология газификации в режиме фильтрационного горения предполагает твердое золоудаление, поэтому плавление золы ограничивает работу реактора при высоких температурах.

Для исключения проблем со шлакованием золы температура горения в реакторе не должна превышать температуры деформации золы. Для этого необходимо до начала сжигания отходов растениеводства определить химический состав золы и температуру ее деформации или применять иные методы предотвращения спекания золы [14].

Цель работы — изучение плавкости золы отходов растениеводства и поведения минеральных компонентов золы в условиях высокотемпературной газификации.

Экспериментальная часть

Объектами изучения служили 3 вида сельскохозяйственных отходов растениеводства: пшеничная солома, рисовая шелуха, лузга семян подсолнечника. Предварительно проведен их технический анализ по ГОСТ 32975.2–2014 «Биотопливо твердое. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 2. Общая влага. Ускоренный метод», ГОСТ 32988–2014 «Биотопливо твердое. Определение зольности», ГОСТ 32990–2014 «Биотопливо твердое. Определение выхода летучих веществ». Элементный состав топлив определяли на CHNS/О элементном анализаторе Vario Microcube (Elementar GmbH) методом сжигания в потоке кислорода (табл. 1).

Золу после охлаждения до комнатной температуры хранили в герметичной таре для последующих анализов. Микроструктуру и химический состав золы определяли с помощью сканирующего автоэмиссионного электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25. Для определения кристаллических фаз золу отходов растениеводства анализировали на рентгеновском порошковом дифрактометре ДРОН-УМ2 с рентгеновской трубкой с $Cu_{K_{\alpha}}$ -излучением с размером шага 0.04° в диапазоне $2\theta = 10-80^\circ$. Для идентификации фаз использовали электронную базу данных PDF-4 + ICDD.

Золу анализировали на ИК-Фурье-спектрометре Bruker VERTEX 70 в спектральной области от 50 до 5000 см⁻¹. Для определения температур плавления золы отходов растениеводства использовали высокотемпературную муфельную печь SNOL с возможностью нагрева до 1650°С, в которую помещали образцы золы высотой 10 мм и диаметром 6 мм. Скорость нагрева образцов до температуры 550°С составляла 20 град·мин⁻¹, затем скорость нагрева уменьшали до 2 град·мин⁻¹ до достижения изменения формы образца.

Для определения зависимости содержания стабильных конденсированных фаз от температуры в золе отходов растениеводства использовали программу термодинамических расчетов Terra, основанную

Вид сельскохозяйственных		Элемент	ный сост	ав, мас%			Технический анал	ииз, мас%	
отходов	C	Н	N	S	0	влажность	выход летучих	выход кокса	зола
Пшеничная солома	43.22	6.35	0.08	0.06	34.39	10.7	61.3	22.8	5.2
Рисовая шелуха	35.78	5.34	0.21	0.11	35.06	8.8	47.6	28.9	14.7
Лузга семян подсолнечника	50.13	6.91	0.75	0.08	29.03	10.3	57.8	29.1	2.8

Таблица 1 Характеристика сельскохозяйственных отходов растениеводства

на минимизации общей энергии Гиббса исследуемой системы [15]. Исследовали температурный интервал 600–1400°С с шагом 20°С в окислительной атмосфере при давлении 0.1 МПа.

Основно-кислотное соотношение ($R_{B/A}$) часто используется как мера склонности золы к шлакованию и вычисляется по эмпирической формуле (1), определяющей соотношения между содержаниями оксидов (в мас%). Индекс вязкости шлака (S_R) рассчитывается по формуле (2), коэффициент обрастания (F_U) определяется по формуле (3) [16]:

$$R_{B/A} = ([Fe_2O_3] + [CaO] + [MgO] + [Na_2O] + + [K_2O])/([SiO_2] + [Al_2O_3]),$$
(1)

$$S_{\rm R} = 100[{\rm SiO}_2]/([{\rm SiO}_2] + [{\rm Fe}_2{\rm O}_3] + + [{\rm CaO}] + [{\rm MgO}]),$$
(2)

 $F_{\rm U} = R_{\rm B/A}([{\rm Na_2O}] + [{\rm K_2O}]).$ (3)

Обсуждение результатов

Химический состав минеральных соединений золы отходов растениеводства варьируется, преобладающими компонентами являются CaO, SiO₂, K₂O (табл. 2).

Температура деформации золы имеет параболическую зависимость по отношению к $R_{\rm B/A}$, достигая минимума при промежуточных значениях $R_{\rm B/A}$. Для золы углей минимум находится примерно при $R_{\rm B/A} = 0.75$, а для биомассы минимум проявляется при более низких значениях ($R_{\rm B/A} = 0.6$), при этом минимальные значения температуры деформации золы составляют 900°С [17]. Основно-кислотное соотношение показывает, что зола лузги подсолнечника будет сильно склонна к шлакованию ($R_{\rm B/A} > 2$), зола пшеничной соломы будет характеризоваться средней степенью шлакуемости ($0.6 < R_{\rm B/A} < 2$), а зола рисовой шелухи шлаковаться не будет ($R_{\rm B/A} < 0.6$) (табл. 3).

Зола пшеничной соломы и рисовой шелухи характеризуется высокой вязкостью шлака ($S_{\rm R} > 72$) и, следовательно, низкой склонностью к шлакованию в отличие от золы лузги подсолнечника, которая будет шлаковаться значительно ($S_{\rm R} < 65$). Зола рисовой шелухи относится к золе с низкой степенью обрастания ($F_{\rm U} < 0.6$), а зола пшеничной соломы и лузги подсолнечника к золе с чрезвычайно высокой степенью обрастания ($F_{\rm U} > 40$).

При повышении температуры с 550 до 815°С наблюдали постепенное выгорание остаточного углерода, что заметно по осветлению всех исследуемых образцов золы, а также испарение соединений калия, что визуально наблюдали по белому налету на тигле (для золы пшеничной соломы и лузги семян подсолнечника), это согласуется с химическим составом золы при этих температурах. Содержание калия в золе всех образцов практически линейно падает с повышением температуры, что согласуется с литературными данными [18, 19].

При повышении температуры с 550 до 700°С, несмотря на сохранение цилиндрической формы, наблюдали усадку образца золы пшеничной соломы, что говорит о начальных стадиях плавления образца. Цвет золы при этом изменялся с серого на корич-

	1		
Vortenaut	Соде	ржание отдельных компонентов,	мас%
Компонент	зола пшеничной соломы	зола рисовой шелухи	зола лузги подсолнечника
SiO ₂	40.16	89.39	6.80
K ₂ O	34.95	5.04	55.24
CaO	8.82	1.30	14.46
MgO	2.60	0.57	6.46
Al_2O_3	0.79	0.22	0.65
Fe ₂ O ₃	0.60	0.40	0.58
Na ₂ O	2.14	0.35	1.23
P_2O_5	1.12	0.87	3.22
SO ₃	3.13	1.35	6.09
Cl-	4.35	0.1	4.03
Прочие вещества	1.34	0.42	1.24

Таблица 2 Химический состав золы отходов растениеводства

	• • • • • • • • • • • • • • • • • • •		
Параметр шлакования	Зола пшеничной соломы	Зола рисовой шелухи	Зола лузги подсолнечника
Основно-кислотное соотношение	1.20	0.09	10.46
Индекс вязкости шлака	77	98	24
Коэффициент обрастания	44	0.46	591

Таблица 3 Основные параметры шлакования золы

невый. С повышением температуры происходило укрупнение частиц золы (рис. 1). При температуре деформации (DT) золы, равной 810°С, происходило изменение формы образца — сглаживание верхней кромки, при температуре 970°С образовывалась сфера (температура сферы, ST), а при 1010°С — полусфера (температура полусферы, HT). При температуре 1050°С наблюдали полное плавление образца (температура растекания, FT) и растекание его на керамической подложке.

При нагревании золы лузги семян подсолнечника до температуры 550°С наблюдали образование множества отдельных частиц (рис. 2), которые при повышении температуры до 700°С начинали агрегироваться за счет плавления легкоплавких компонентов. При дальнейшем нагреве образца не происходило изменения его формы вплоть до температуры деформации золы (1230°С). Несмотря на сохранение исходной формы образца, внутри него образовались крупные пустоты, что свидетельствует о значительном уносе легколетучих компонентов (соединений щелочных металлов), поэтому метод характерных температур, основанный на изменении формы образца, не подходит для определения остальных характерных температур плавления золы лузги подсолнечника. Усадка образцов золы пшеничной соломы и лузги семян подсолнечника при 800°С составила около 20–30%, а при 1000°С — 40–50%.

При нагревании образца золы рисовой шелухи с 550 до 1000°С изменения объема практически не







Рис. 1. Фотографии образцов золы пшеничной соломы, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.



Рис. 2. Фотографии образцов золы лузги семян подсолнечника, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

наблюдалось, цвет изменялся с серого на белый. Характерные температуры плавления составили выше 1400°С, однако уже при 1000°С на фотографии идентифицируются сплавленные частицы золы (рис. 3).

Термодинамические расчеты равновесного состава золы рисовой шелухи показали, что при температурах 600-1400 °C основным соединением является SiO₂ (75–79 мас%), также образуются K₂Si₄O₉ (12– 18 мас%) и K₂SO₄ (0–3 мас%). Содержание остальных компонентов (каждого по отдельности) не превышает 2 мас%: Ca₃(PO₄)₂, MgSiO₃, CaSiO₃, KCl, Al_2O_3 , Fe₂O₃. При температуре выше 680°C диоксид кремния переходит в тетрасиликат калия, при этом одновременно снижается концентрация сульфата калия в результате сплавления по реакции $K_2SO_4 +$ $+ 4SiO_2 \rightarrow K_2Si_4O_9 + SO_3^{\uparrow}$. Присутствие калия снижает температуру плавления золы из-за образования силикатов калия.

Термодинамический анализ расчетов химического состава золы пшеничной соломы показал, что во всем рассматриваемом диапазоне температур образуется $K_2Si_2O_5$ (~55 мас%), $Ca_3Si_2O_7$ (~13 мас%), KCl (0–9 мас%), K_2SO_4 (~6.9 мас%), Mg_2SiO_4 (~4.6 мас%).



Рис. 3. Фотографии образцов золы рисовой шелухи, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

Содержание остальных компонентов (каждого по отдельности) не превышает 4 мас%: Ca₃(PO₄)₂, Na₂SiO₃, Ca₃(PO₄)₂, KAlO₂, NaFeO₂. При температуре выше 1000°С хлорид калия начинает испаряться и постепенно переходить в газовую фазу, окончательный переход — при 1380°С. Содержание остальных неорганических соединений практически не изменяется.

Термодинамический анализ расчетов химического состава золы лузги семян подсолнечника показал, что образуется K₂O (~30 мас%), K₂SiO₃ (~17.7 мас%), KCl (8.6 мас%), K₂SO₄ (~13.4 мас%), CaO (~11 мас%), MgO (~6.5 мас%), Ca₃(PO₄)₂ (~7 мас%) во всем диапазоне температур. Содержание остальных компонентов по отдельности не превышает 2 мас%: Na₂O, KO₂, КАЮ2 и NaFeO2. При температуре выше 1340°С хлорид калия в золе семян подсолнечника и пшеничной соломы начинает испаряться и переходить в газовую фазу. Содержание остальных неорганических соединений практически не изменяется. Существование фаз диоксида кремния в золе рисовой шелухи, хлорида калия и силиката кальция в золе пшеничной соломы, хлорида калия и оксида кальция в золе лузги подсолнечника подтверждается данными рентгенофазового анализа.

В реальных системах составы золы могут отличаться от рассчитанных в условиях термодинамического равновесия из-за неоднородности состава отдельных частиц золы и относительно медленно протекающих химических реакций.

Рентгенограмма образца золы пшеничной соломы, полученного при 550°С, показала, что основными кристаллическими фазами являются KCl, SiO₂ и Ca₂SiO₄ (рис. 4, *a*). При повышении температуры до 815°С снижалась интенсивность пиков хлорида калия из-за его сплавления с диоксидом кремния с образованием силикатов калия и хлороводорода, качественный состав кристаллических фаз при этом не изменялся. Рентгенограмма образца золы пшеничной соломы, полученного при 1000°С, аналогична рентгенограмме образца золы, полученного при 815°С.

При 550°С основными кристаллическими фазами образца лузги подсолнечника являются KCl, карбонат кальция-натрия Na₂Ca(CO₃)₂, а также метасиликат кальция-магния CaMg(SiO₃)₂ (рис. 4, δ). При повышении температуры до 815°С появляется фаза оксида кальция из-за частичного разложения карбоната кальция-натрия. Интенсивность пиков хлорида калия снижалась, подобно случаю с образцом золы пшеничной соломы, полученным при 815°С. Рентгенограммы образцов золы лузги подсолнечника, полученных при 815 и 1000°С, идентичны.



Рис. 4. Рентгенограммы образца золы пшеничной соломы, полученного при 550°С (*1* — KCl, *2* — SiO₂, *3* — Ca₂SiO₄) (*a*), лузги подсолнечника, полученного при 550°С [*1* — KCl, *2* — Na₂Ca(CO₃)₂, *3* — CaMg(SiO₃)₂] (*б*), рисовой шелухи, полученного при 815°С [*1* — SiO₂ (кристобалит)] (*в*).

Рентгенограмма образца золы рисовой шелухи, полученного при 550°С, показала, что какие-либо кристаллические фазы отсутствуют. Это можно объяснить недостаточно полным выгоранием углерода (зола серого цвета). При повышении температуры до 815° С зола белела, на рентгенограмме появляется фаза кристобалита (SiO₂) (рис. 4, *в*). Аналогичная картина наблюдалась с образцом золы, полученным при 1000°С, пики становились еще более выраженными.

Наиболее интенсивные изменения полос поглощения ИК-спектров золы сельскохозяйственных отходов, полученных после прокаливания при 700°С, наблюдаются в интервале 200–3500 см⁻¹ (рис. 5). На ИК-спектрах образцов золы рисовой шелухи наблюдали полосы поглощения с максимумами при 790 и 1040 см⁻¹, что характеризует валентные колебания связи Si—O. Полосы спектров золы лузги семян подсолнечника в области 706 и 880 см⁻¹ характеризуют валентные колебания (симметричные и асимметрич-



Рис. 5. ИК-Фурье-спектры золы отходов, полученных после прокаливания при 700°С.

1 — зола рисовой шелухи, 2 — зола лузги семян подсолнечника, 3 — зола пшеничной соломы.

ные соответственно) связей в карбонатных группах, а полоса 1449 см⁻¹ — валентные асимметричные колебания связей, характерных для карбонатных групп. Полоса поглощения с максимумами 616 см⁻¹ характеризует деформационные колебания сульфатной группы, а полоса поглощения с максимумом 1111 см⁻¹ валентные колебания сульфатной группы. Широкая полоса поглощения с максимумом при 3159 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи О—Н, что говорит о присутствии гидроксидов в золе (КОН). Во всех спектрах образцов золы наблюдали полосы поглощения при 400–500 см⁻¹, которые относятся к деформационным колебаниям кремний-кислородных группировок, что подтверждает присутствие оксида кремния и (или) силикатов в составе твердой фазы.

Выводы

В составе золы отходов растениеводства преобладают KCl, SiO₂, CaO, а также продукты реакции (сплавления) этих соединений: различные силикаты калия и кальция. Наличие сульфатов и хлоридов щелочных металлов в золе приводит к серьезным эксплуатационным проблемам: шлакованию золы в реакторе-газификаторе и коррозии внутренних поверхностей теплообменников.

Зола пшеничной соломы обладает меньшими характерными температурами плавления по сравнению с золой лузги семян подсолнечника и рисовой шелухи, зола пшеничной соломы и лузги семян подсолнечника склонна к шлакованию и обрастанию на стенках реактора в отличие от золы рисовой шелухи. Экспериментальные данные о температурах плавления золы отходов растениеводства, полученные в работе, позволят выбрать температурные режимы горения, при которых не будет происходить плавление зольного остатка. Снизить шлакуемость золы отходов растениеводства можно путем их совместного сжигания с другими топливами (твердыми коммунальными отходами, углем), имеющими более тугоплавкую золу.

Благодарности

Определение элементного состава отходов растениеводства, микроструктуры и состава золы выполнено сотрудниками АЦКП ИПХФ РАН ст. инженером Г. В. Гусевой и с.н.с., к.ф.-м.н. Н. Н. Дрёмовой. Рентгенофазовый анализ и расшифровка рентгенограмм выполнена в лаборатории структурной химии Д. В. Корчагиным и Г. В. Шиловым. ИК-спектроскопический анализ выполнен в лаборатории инженерии материалов для твердотельных устройств П. С. Барбашовой.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-08-00244 и государственного задания № 0089-2019-0018, номер госрегистрации АААА-А19-119-022690098-3.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Ю. Зайченко и М. В. Цветков участвовали в постановке задачи, проводили выбор объектов исследования, внесли основной вклад в написание раздела «Обсуждение результатов»; М. В. Салганская проводила эксперименты по определению характерных температур плавления золы; Д. Н. Подлесный — технический анализ образцов отходов растениеводства; В. М. Фрейман и Е. А. Салганский — термодинамические расчеты; Ю. Ю. Цветкова выполнила большую часть литературного поиска, является основным автором раздела «Экспериментальная часть».

Информация об авторах

Цветков Максим Вадимович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0797-0419 Подлесный Дмитрий Николаевич, к.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3527-324X

- *Зайченко Андрей Юрьевич*, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1237-1995
- Салганская Марина Вячеславовна, к.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2713-4813

Цветкова Юлия Юрьевна,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1014-6698 Фрейман Владимир Михайлович,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6014-356X Салганский Евгений Александрович, д.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0243-9992

Список литературы

 Namsaraev Z. B., Gotovtsev P. M., Komova A. V., Vasilov R. G. Current status and potential of bioenergy in the Russian Federation // Renew. Sustain. Energ. Rev. 2018. V. 81. P. 625–634.

https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.045

- Hupa M., Karlström O., Vainio E. Biomass combustion technology development — It is all about chemical details // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. N 1. P. 113–134. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.152
- [3] Кислов В. М., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б., Салганский Е. А. Влияние стадии пиролиза на фильтрационное горение твердых органических топлив // ЖПХ. 2019 Т. 92. № 1. С. 61–67. https://doi.org/10.1134/S0044461819010080 [Kislov V. M., Zholudev A. F., Kislov M. B., Salgansky E. A. Effect of the pyrolysis step on the filtration combustion of solid organic fuels // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 1. P. 57–63. https://doi.org/10.1134/S1070427219010087].
- [4] Molino A., Chianese S., Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview // J. Energy Chem. 2016. V. 25. N 1. P. 10–25. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005
- [5] Niu Y, Tan H., Hui S. Ash-related issues during biomass combustion: Alkali-induced slagging, silicate meltinduced slagging (ash fusion), agglomeration, corrosion, ash utilization, and related countermeasures // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 52. P. 1–61. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2015.09.003
- [6] Цветков М. В., Подлесный Д. Н., Фрейман В. М., Цветкова Ю. Ю., Салганская М. В., Зюкин И. В., Зайченко А. Ю.. Салганский Е. А. О поведении золы осадка сточных вод в условиях высокотемпературной переработки // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 873–880.

https://doi.org/10.31857/S0044461820060134

[Tsvetkov M. V., Podlesniy D. N., Freyman V. M., Tsvetkova Yu. Yu., Salganskaya M. V., Zyukin I. V., Zaichenko A. Yu., Salgansky E. A. Behavior of the sewage sludge ash under the conditions of hightemperature processing // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 6. P. 881–887.

https://doi.org/10.1134/S1070427220060154].

- [7] Цветков М. В., Подлесный Д. Н., Фрейман В. М., Салганский Е. А., Цветкова Ю. Ю., Зюкин И. В., Зайченко А. Ю. Салганская М. В. Влияние оксида натрия на плавкость золы твердых коммунальных отходов // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 8. С. 51– 57. https://doi.org/10.31857/S0207401X20080142 [Tsvetkov M. V., Podlesnii D. N., Freiman V. M., Salgansky E. A., Tsvetkova Yu. Yu., Zyukin I. V., Zaichenko A. Yu., Salganskaya M. V. Influence of sodium oxide on the fusion of solid municipal waste ash // Russ. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 4. P. 647– 653. https://doi.org/10.1134/S1990793120040260].
- [8] Lindberg D., Backman R., Chartrand P., Hupa M. Towards a comprehensive thermodynamic database for ash-forming elements in biomass and waste combustion — Current situation and future developments // Fuel Process. Technol. 2013. V. 105. P. 129–141.

https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.08.008

- [9] Mlonka-Mędrala A., Magdziarz A., Gajek M., Nowińska K., Nowak W. Alkali metals association in biomass and their impact on ash melting behaviour // Fuel. 2020. V. 261. ID 116421. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116421
- [10] Toledo M., Rosales C., Silvestre C., Caro S. Numerical simulation of the hybrid filtration combustion of biomass // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. V. 41. N 46. P. 21131–21139.

https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.09.120

- [11] Guerrero F., Arriagada A., Muñoz F., Silva P., Ripoll N., Toledo M. Particulate matter emissions reduction from residential wood stove using inert porous material inside its combustion chamber // Fuel. 2020. V. 289. ID 119756. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119756
- [12] Dorofeenko S. O., Polianczyk E. V. Enhancing efficiency of hydrocarbons to synthesis gas conversion in a counterflow moving bed filtration combustion reactor // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 57. P. 30039–30052. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.09.208
- [13] Lutsenko N. A., Levin V. A. Smoldering of porous media: Numerical model and comparison of calculations with experiment // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 894. P. 1–7. https://doi.org/10.1088/1742-6596/894/1/012054

[14] Ibraeva K., Tabakaev R., Yazykov N., Rudmin M., Dubinin Y., Zavorin A. Flour-milling waste as a potential energy source. The study of the mineral part // Fuel. 2021. V. 285. ID 119240.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119240

[15] Трусов Б. Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равнове-

сий при высоких температурах // III Междунар. симп. «Горение и плазмохимия». Алмата: Казах. нац. ун-т, 2005. С. 24–26 [*Trusov B. G.* TERRA program system for modeling of phase and chemical equilibria at high temperatures, III Mezhdunarodnyi simpozium «Gorenie i plazmokhimiya» (III Int. Symp. «Combustion and Plasma Chemistry»). Almaty: Kaz. Nats. Univ., 2005. P. 24–26].

 [16] *Pronobis M.* Evaluation of the influence of biomass co-combustion on boiler furnace slagging by means of fusibility correlations // Biomass Bioenergy. 2005.
 V. 28. N 4. P. 375–383.

https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.11.003

[17] Li Q. H., Zhang Y. G., Meng A. H., Li L., Li G. X. Study on ash fusion temperature using original and simulated biomass ashes // Fuel Process. Technol. 2013. V. 107. P. 107–112.

https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.08.012

- [18] Song Y. C., Li Q. T., Li F. Z., Wang L. S., Hu C. C., Feng J., Li W. Y. Pathway of biomass-potassium migration in co-gasification of coal and biomass // Fuel. 2019. V. 239. P. 365–372. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.11.023
- [19] Li F., Yu B., Li J., Wang Z., Guo M., Fan H., Wang T., Fang Y. Exploration of potassium migration behavior in straw ashes under reducing atmosphere and its modification by additives // Renew. Energy. 2020. V. 145. P. 2286–2295.

https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.07.141

= ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ —

УДК 541.128: 541.13

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ МЕЗОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА НА ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ Pt В ВОССТАНОВЛЕНИИ КИСЛОРОДА

© Е. А. Мартыненко¹, С. В. Востриков¹, А. В. Буланова², Р. В. Шафигулин², А. А. Пимерзин

 ¹ Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244
 ² Самарский национальный исследовательский университет им. академика С. П. Королева, 443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, д. 34 E-mail: martynenko.ea@samgtu.ru

> Поступила в Редакцию 24 сентября 2020 г. После доработки 14 декабря 2020 г. Принята к публикации 25 декабря 2020 г.

Синтезированы мезоструктурированные силикаты MCM-48, SBA-15 и MCM-41 и на их основе — соответствующие упорядоченные мезопористые углероды CMK-1, CMK-3 и CS41. Неупорядоченный мезопористый углерод WMC был синтезирован на основе аморфного SiO₂. Полученные углеродные материалы использовались в качестве носителей для Pt-электрокатализаторов, которые испытывались в модельной реакции восстановления кислорода. Носители и катализаторов, которые испытывались в модельной реакции восстановления кислорода. Носители и катализаторы исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Катализатор на основе упорядоченного углеродного материала CMK-1 проявляет более высокую активность по сравнению с катализаторами на основе CMK-3, CS41 и WMC. Полученные результаты показывают, что морфология пор углеродных носителей играет важную роль в электрокаталитической активности частиц Pt и правильный выбор углеродных носителей может обеспечить значительную экономию затрат за счет снижения содержания металла в катализаторе.

Ключевые слова: мезопористые силикаты; мезопористый углерод; восстановление кислорода; Pt-катализаторы

DOI: 10.31857/S0044461821030130

Водородно-кислородные топливные элементы находятся в центре внимания научных исследований вследствие их высокой экологичности и низких рабочих температур. Основными препятствиями на пути к повсеместному применению таких топливных элементов являются их стоимость и надежность работы электродных материалов. В таких ячейках катодные катализаторы обычно содержат частицы платины, нанесенные на углеродные материалы. Главными недостатками платиновых катализаторов являются высокая стоимость, ограниченность запасов, деградация под действием СО и (или) других примесей, нестабильная работа в кислых средах. Для решения перечисленных проблем ученые по всему миру
пытаются минимизировать количество платины в электродных материалах за счет модификации катализаторов восстановления кислорода.

Выбор углеродных материалов в качестве носителей обусловлен их высокой электропроводностью, химической стабильностью как в кислой, так и в щелочной среде и низкой стоимостью. Наиболее часто применяется мезопористый углерод, в котором преобладают мезопоры размером 2-50 нм, поскольку микропоры затрудняют диффузию молекул и ионов, а макропоры не дают высокой площади поверхности. Традиционным методом синтеза мезопористых углеродных материалов является карбонизация сахарозы или других органических прекурсоров внутри пор силикатных материалов с последующим удалением силикатной матрицы раствором НF или NaOH. Применение в качестве темплата структурированных силикатных материалов позволяет получить мезопористый углерод с упорядоченной структурой пор. Высокая удельная поверхность этих материалов позволяет повысить дисперсность нанесенного металла, а единая система взаимосвязанных мезопор способствует эффективной диффузии реагентов к активным центрам [1–3]. Такие материалы в последнее время активно исследуются в качестве электродных материалов с точки зрения увеличения производительности катализаторов и, следовательно, их конечного применения.

Большинство исследований сосредоточено на изучении влияния удельной площади поверхности, размера пор и химического состава поверхности углеродных носителей на активность и стабильность катализаторов [4]. В работе [5] показано влияние морфологии пор углеродных носителей на электрокаталитическую активность частиц Pt при примерно одинаковых характеристиках пор носителя (объем пор, площадь поверхности, размер мезопор). Основываясь на этих данных, можно сделать вывод, что текстурные характеристики являются очень важными свойствами углеродных материалов с точки зрения каталитической активности.

Цель работы — изучение влияния морфологии мезопористого углерода на активность Pt-содержащих катализаторов в реакции электровосстановления кислорода.

Экспериментальная часть

Синтезированы четыре вида мезопористых углеродных материалов — WMC (wormhole-like mesoporous carbon), CMK-1, CMK-3 и CS41, для которых в качестве темплатов использовали коммерче-

ский оксид кремния SiO₂ (99.8%, CAS 112945-52-5, Sigma-Aldrich), и мезопористые силикаты, синтезированные нами по известным методикам: SBA-15 [6], MCM-48 [7], MCM-41 [8].

Для получения мезопористых углеродов синтезированные образцы силикатных материалов дважды пропитывали водным раствором сахарозы, содержащим серную кислоту, аналогично методике [3]. Карбонизацию завершали пиролизом с нагревом до 600°С в атмосфере азота. Полученный углеродсиликатный композит обрабатывали раствором HF при температуре 50°С в течение 3 ч для удаления силикатного темплата. Полученный таким образом углеродный материал фильтровали, промывали этанолом и сушили при температуре 120°С. Полученные углеродные материалы обозначали с использованием международной номенклатуры: образец на основе MCM-48 — CMK-1, SBA-15 — CMK-3, MCM-41 — CS41, SiO₂ — WMC.

Для приготовления катализаторов на углеродные носители наносили активный компонент (5 мас%) методом однократной пропитки по влагоемкости. В качестве прекурсора использовали раствор хлороплатиновой кислоты H_2PtCl_6 (199.9 мг·мл⁻¹, CAS 18497-13-7, Sigma-Aldrich). Пропитанные образцы выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре, а затем сушили при 60°С в течение 6 ч и прокаливали при 200°С в атмосфере воздуха в течение 1 ч. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода (марка A, 99.99%, АО ЛГР) при 350°С в течение 2 ч.

С использованием вышеописанной методики нами дополнительно был синтезирован образец, нанесенный на широко распространенный углеродный носитель Vulcan XC-72.

Текстурные характеристики синтезированных носителей и катализаторов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на порозиметре Quantochrome Autosorb-1 (Quantachrome instruments). Удельная площадь поверхности была рассчитана по модели Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

Восстановленные образцы катализаторов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения с помощью микроскопа Tecnai G2 20 (FEI) с LaB6 катодом, разрешением 0.14 нм и ускоряющим напряжением 200 кВ. Образцы помещали на перфорированную углеродную пленку на медной сетке, затем для каждого образца получали 10–15 микрофотографий. С целью определения средних размеров частиц металла на поверхности снимки с высоким разрешением анализировали с помощью метода Фурье. Термогравиметрические анализы были выполнены на приборе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch) в интервале температур 35–800°С при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в потоке воздуха с расходом 200 мл·мин⁻¹. Рентгенофазовый анализ на малых углах проводили на дифрактометре MiniFlex 300/600 + (Rigaku), излучение $Cu_{K_{\alpha}}$ в диапазоне 20 1°–80°.

Исследование электрохимического поведения полученных материалов проводили с использованием потенциостата-гальваностата ИПС-15-1 и установки ВЭД-06М (ООО «НТФ «Вольта») в стеклянной трехэлектродной ячейке с вращающимся дисковом электродом, площадь которого составляла 0.07 см² (диаметр ~3 мм). В качестве электролита использовали 0.1 М раствор КОН, насыщенный кислородом (99.99%, АО ЛГР) при атмосферном давлении (через рабочий раствор не менее 30 мин пропускали ток кислорода). Потенциодинамические исследования проводили при скорости вращения дискового электрода 1500 об·мин⁻¹. Рабочий диапазон потенциалов рабочего электрода составлял -1.2÷0.5 В, скорость развертки потенциала — 20 мВ·с⁻¹. Исследуемый образец катализатора диспергировался в изопропиловом спирте с помощью ультразвука не менее 60 мин. Полученные таким образом каталитические чернила наносили на торец обезжиренного стеклоуглеродного электрода. Вспомогательный электрод представлял собой платиновую проволоку, электрод сравнения хлорсеребряный электрод (SCE, Ag/AgCl). Оценку электрохимически активной площади поверхности определяли путем измерения заряда, затраченного на электрохимическую адсорбцию и десорбцию водорода в процессе регистрации циклической вольтамперограммы.

Обсуждение результатов

Кривые адсорбции–десорбции азота, зарегистрированные для синтезированных силикатных материалов (рис. 1, *a*), относятся к типу IV (классификация IUPAC) и хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе для данных мезопористых материалов [9].

Для изотермы адсорбции SiO₂ характерна петля гистерезиса в области высоких парциальных давлений азота (0.65–0.9), что свидетельствует о наличии крупных пор с широким распределением по размерам с пиком около 9 нм (рис. 2, *a*). Изотерма образца SBA-15 характеризуется четкой петлей гистерезиса в области парциальных давлений $P/P_0 = 0.6-0.7$, что, согласно литературным данным, соответствует капиллярной конденсации и десорбции в открытых цилиндрических порах [10, 11].

Для мезопористых силикатов МСМ-48 и МСМ-41 наблюдается типичная изотерма адсорбции без петли гистерезиса с резким перегибом при относительных давлениях P/P_0 между 0.2 и 0.4, что обусловлено капиллярной конденсацией внутри пор [12, 13].

Для коммерческого SiO₂ характерны малая площадь поверхности и широкое распределение пор по размерам (рис. 2) по сравнению с мезоструктурированными силикатами MCM-41, MCM-48 и SBA-15 (табл. 1), для которых характерны высокие значения площади поверхности и узкое распределение пор по размерам.

Для синтезированных углеродных материалов характерны изотермы IV типа с четкой петлей гистерезиса (рис. 1, δ), что свидетельствует о мезопористой природе подготовленных образцов. Изотерма адсорбции–десорбции для углерода Vulcan XC-72 относится



Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота синтезированных силикатных (а) и углеродных материалов (б).



Рис. 2. Распределение пор по диаметру в силикатных (а) и углеродных материалах (б).

к типу II в соответствии с классификацией IUPAC. Это говорит о том, что этот материал обладает малой пористостью и низкой площадью поверхности ~200 м²·г⁻¹. Площадь поверхности углеродных материалов WMC (1082 м²·г⁻¹) и CMK-3 (1279 м²·г⁻¹) превосходит площадь поверхности исходных силикатных темплатов (SiO₂ и SBA-15 соответственно). Однако углеродный материал WMC имеет примерно такой же объем пор, как и исходный аморфный SiO₂, в то время как для CMK-3 (SBA-15) объем пор уменьшился почти в 2 раза. Для образцов WMC (SiO₂) и CMK-3 (SBA-15) характерно узкое распределение пор по размерам со средним размером 5 и 3 нм соот-

ветственно (рис. 2, δ). У обоих образцов увеличился объем микропор, которые образовались в результате карбонизации углеродного прекурсора [14]: для WMC (SiO₂) объем микропор составляет около 9% от общего объема пор, а для образца CMK-3 (SBA-15) — около 70%.

Для образцов CS41 (MCM-41) и CMK-1 (MCM-48) общий объем пор (мезо- и микропоры) возрос по сравнению с исходными силикатными темплатами. При этом объем микропор углеродных материалов снизился примерно в 2 раза (в сравнении с силикатами), что, видимо, связано с частичной закупоркой микропор углеродным прекурсором.

05	Площадь поверхности S _{БЭТ} , м ² ·г ⁻¹	О	Диаметр пор			
Ооразец		общий	микропоры	мезопоры	<i>D</i> _Р , нм	
SiO ₂	360	0.99	0	0.99	9.5	
SBA-15	849	0.86	0.11	0.75	5.6	
MCM-41	1334	0.83	0.64	0.19	3.4	
MCM-48	1561	1.01	0.79	0.22	2.7	
Vulcan XC-72	209	1.43	0.05	1.38		
WMC (SiO ₂)	1082	1.02	0.09	0.93	5.1	
CMK-3 (SBA-15)	1137	0.50	0.36	0.14	3.4	
CS41 (MCM-41)	883	0.46	0.31	0.15	3.8	
CMK-1 (MCM-48)	802	0.48	0.31	0.17	3.8	
Pt/WMC	725	1.03	0.07	0.96	5.1	
Pt/CMK-3	834	0.42	0.23	0.19	3.8	
Pt/CS41	618	0.46	0.23	0.23	3.8	
Pt/CMK-1	532	0.49	0.21	0.27	3.8	

Таблица 1 Текстурные характеристики синтезированных силикатных, углеродных материалов и катализаторов

При нанесении металла значения S_{БЭТ} для всех образцов снижались на 25-30%. В случае упорядоченных углеродов СМК-1, СМК-3, СS41 объем микропор также немного снижался, а объем мезопор соответственно возрастал, что, возможно, связано с условиями термообработки при приготовлении катализаторов и частичной утратой упорядоченной структуры [15].

Наличие упорядоченной структуры у синтезированных мезопористых силикатов устанавливали методом дифракции рентгеновских лучей (дифрактограммы не приведены). На дифрактограммах образца МСМ-48 наблюдалось наличие трех пиков при $2\theta = 2.5^{\circ}, 3.1^{\circ}$ и 4.9°, что соответствует (211), (220) и (332) кристаллическим граням, которые принадлежат кубической пространственной группе Ia3d [8]. Рентгеновская дифрактограмма МСМ-41 показала характерные пики, а именно интенсивный пик (100) и два небольших пика (110) и (200), свидетельствующие о регулярной структуре МСМ-41, которая соответствует пространственной группе р6т. На дифрактограммах образца SBA-15 наблюдались интенсивный пик $2\theta = 0.8^{\circ}$ и два небольших пика в диапазоне $1.6^{\circ}-2^{\circ}$, которые индексируются как (100),



SBA-15



MCM-41

(110), и (200) и соответствуют двумерной гексагональной структуре.

Также наличие упорядоченной пористой структуры у синтезированных материалов подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. На микрофотографиях (рис. 3) видна система пор, что согласуется с ранее опубликованными данными для этой серии материалов [16, 17]. В образце Pt/WMC (SiO₂) частицы платины равномерно распределены по поверхности углерода и представляют собой мелкие кристаллиты с узким распределением частиц по размерам (рис. 3).

Термическое разложение синтезированных углеродных материалов и Pt-содержащих катализаторов исследовали методом совмещенного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. На кривых (рис. 4, а) можно выделить две хорошо различимые области потери массы этих материалов: в интервале температур 100-120 и 350-620°С. Незначительная потеря массы, наблюдаемая при 100-120°С, в основном связана с десорбцией воды с поверхности и пор носителя. Основная потеря массы из-за окисления углерода наблюдалась в интервале температур 350-620°С (рис. 4, *a*).



MCM-48



Рис. 3. Изображения образцов синтезированных мезопористых силикатов и нанесенного катализатора Pt/WMC, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии.



Рис. 4. Кривые совмещенного дифференциально-термического и термогравиметрического анализа углеродных материалов (*a*) и Pt-содержащих катализаторов (*б*).

Поведение образцов с нанесенным металлом (рис. 4, δ) в условиях термогравиметрического анализа было примерно одинаковым — незначительная потеря массы в интервале 120–150°С, что связано с десорбцией воды, и значительная потеря массы за счет окисления углерода наблюдалась в интервале температур 300–550°С. При температуре выше 600°С никакой дальнейшей потери массы у образцов не наблюдалось, а металлический остаток составлял 6–8 мас%.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), в атмосфере воздуха для всех образцов наблюдались экзотермические реакции, обусловленные окислением углерода. Для углеродных материалов пиковые температуры ДСК наблюдаются при ~500°С, а для платиновых катализаторов — при ~300°С. Более низкая температура окисления для образцов, содержащих Pt, объясняется мелкодисперсными частицами Pt, которые катализируют реакцию окисления [18].

Для оценки влияния структурной морфологии синтезированных углеродных материалов-носите-



Рис. 5. Поляризационные кривые восстановления кислорода на стеклоуглеродном электроде с нанесенным Рt-катализатором в насыщенном кислородом растворе 0.1 М KOH.

лей на электрохимическую активность платины в реакции восстановления кислорода были определены линейные вольт-амперные характеристики всех

Образец	Электрохимически активная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹ Pt	Начальный потенциал <i>E</i> onset, В	Потенциал полуволны <i>E</i> _{1/2} , В	Предельная плотность тока <i>i</i> , мА·см ⁻²
Pt /Vulcan XC-72	7	-0.066	-0.118	-0.76
Pt/WMC	2	-0.040	-0.287	-0.80
Pt/CMK-3	10	-0.018	-0.291	-0.73
Pt/CS41	3	-0.178	-0.304	-0.75
Pt/CMK-1	19	-0.055	-0.112	-0.73

Таблица 2 Характеристики нанесенных Рt-катализаторов

образцов. Кривые поляризации для указанной окислительно-восстановительной реакции фиксировались в насыщенном кислородом 0.1 М растворе КОН при температуре 25°С. Значения предельного тока для всех образцов примерно одинаковы (табл. 2), поэтому начальный потенциал Eonset и потенциал полуволны Е_{1/2} являются основными параметрами для сопоставления каталитических характеристик материалов (рис. 5). Среди синтезированных образцов самую высокую активность продемонстрировал образец, нанесенный на СМК-1 (углеродный материал на основе MCM-48). Значение $E_{1/2}$ для Pt/CMK-1 и Pt/Vulcan XC-72 составило -0.11 В, а для образцов Pt/CMK-3, Pt/CS41 и Pt/WMC потенциал полуволны определен как -0.3 В. Таким образом, из синтезированных нами образцов только СМК-1 может сравниться по активности с Pt/Vulcan XC-72, активность остальных образцов по сравнению с ним довольно низка. Полученные данные свидетельствуют о том, что при нанесении одного и того же количества Pt можно получить высокоактивный электрокатализатор в случае использования в качестве носителя углерода с упорядоченной структурой. Это подтверждается высоким значением электрохимически активной площади поверхности для образца Pt/CMK-1 (табл. 2).

Следует отметить, что образцы на основе СМК-3 (SBA-15) и CS41 (МСМ-41), для которых характерна упорядоченная структура с прямыми каналами, проявили более низкую активность по сравнению с образцом СМК-1 (МСМ-48) с извилистыми мезопорами. Видимо, упорядоченная структура с высокой связностью мезопор в образце Pt/CMK-1 позволяет обеспечить более легкий массоперенос и, следовательно, более легкий доступ реагентов к Pt-активным центрам [5]. Согласно литературным данным, высокая удельная поверхность упорядоченных мезопористых углеродов позволяет повысить дисперсность нанесенного металла, что положительно сказывается на каталитической активности образцов [19]. При этом образцы катализаторов на основе СМК-3 (SBA-15), CS41 (MCM-41) и WMC (SiO₂), несмотря на высокие значения площади поверхности (табл. 2), видимо, обладают относительно низкой связностью мезопор, что неблагоприятно сказывается на массопереносе и доступности наночастиц Pt.

Выводы

Синтезированные в работе образцы Рt-катализаторов, нанесенных на мезопористые углероды СМК-1, СМК-3, СS41 и WMC, имели одинаковый химический состав, схожие текстурные характеристики и разную морфологию пор. Среди всех изученных в работе катализаторов Pt/CMK-1 проявляет самую высокую каталитическую активность для реакции электровосстановления кислорода благодаря более высокой величине электрохимически активной площади поверхности и высокой связности мезопор. Полученные результаты показывают, что большая площадь поверхности носителя не всегда обеспечивает лучшую каталитическую активность, морфология пор углеродных материалов тоже играет важную роль.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных иссследований в рамках научного проекта БРИКС № 19-53-80033.

Конфликт интересов

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

Информации о вкладе авторов

Е. А. Мартыненко — синтез и изучение физико-химических свойств образцов мезопористых силикатов, катализаторов, изучение активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода; С. В. Востриков — синтез образцов мезопористых углеродов, изучение активности катализаторов в реакции электровосстановления кислорода; Р. В. Шафигулин — постановка электрохимического эксперимента, обзор публикаций по теме статьи; А. В. Буланова — интерпретация и обсуждение результатов электрохимического эксперимента; А. А. Пимерзин — интерпретация и обсуждение результатов синтеза и характеризации мезопористых материалов, корректирование хода исследований, выстраивание логики подачи результатов синтеза и определения физико-химических свойств мезопористых силикатов и углеродных материалов.

Информация об авторах

Мартыненко Евгения Андреевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6327-6571 Востриков Сергей Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1102-473X Шафигулин Роман Владимирович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9981-1249 Буланова Анджела Владимировна, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6243-8444

Пимерзин Андрей Алексеевич, д.х.н., проф. (04.10.1956–17.07.2020),

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8988-4652

Список литературы

- [1] Viva F. A., Bruno M. M., Franceschini E. A., Thomas Y. R. J., Sanchez G. R., Solorza-Feria O., Corti H. R. Mesoporous carbon as Pt support for PEM fuel cell // Int. J. Hydrog. Energy. 2014. N 39. P. 8821– 8826. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.027
- [2] Banham D., Feng F., Fürstenhaupt T., Pei K., Ye S., Birss V. Novel mesoporous carbon supports for PEMFC catalysts // Catalysts. 2015. N 5. P. 1046–1067. https://doi.org/10.3390/catal5031046
- [3] Xu W., Wu Z., Tao S. Recent progress in electrocatalysts with mesoporous structures for application in polymer electrolyte membrane fuel cells // J. Mater. Chem. A. 2016. N 4. P. 16272–16287. https://doi.org/10.1039/C6TA05304A
- [4] Eftekhari A., Fan Z. Ordered mesoporous carbon and its applications for electrochemical energy storage and conversion // Mater. Chem. Frontiers. 2017. N 1. P. 1001–1027. https://doi.org/10.1039/C6QM00298F
- [5] Song S., Liang Y., Li Z., Wang Y., Fu R., Wu D., Tsiakaras P. Effect of pore morphology of mesoporous carbons on the electrocatalytic activity of Pt nanoparticles for fuel cell reactions // Appl. Catal. B. 2010. N 98. P. 132–137.
 - https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.021
- [6] Zhao D., Huo Q., Fe5ng J., Chmelka B. F., Stucky G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures // J. Am. Chem. Soc. 1998. N 120. P. 6024–6036. https://doi.org/10.1021/ja974025i
- [7] Schumacher K., Ravikovitch P. I., Du Chesne A., Neimark A. V., Unger K. K. Characterization of MCM-48 // Langmuir. 2000. N 16. P. 4648–4654. https://doi.org/10.1021/la991595i
- [8] Meynen V., Cool P., Vansant E. F. Verified syntheses of mesoporous materials // Micropor. Mesopor. Mater. 2009. N 125. P. 170–223.

https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.03.046

[9] Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // J. Am. Chem. Soc. 1992. N 114. P. 10834–10843. https://doi.org/10.1007/0-306-47066-7_1

- [10] Wang H., Liu C.-J. Preparation and characterization of SBA-15 supported Pd catalyst for CO oxidation // Appl. Catal. B. 2011. N 106 (3–4) P. 672–680. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.06.034
- [11] Kruk M., Jaroniec M., Ko C., Ryoo R. Characterization of the porous structure of SBA-15 supporting information // Chem. Mater. 2000. N 12. P. 1961– 1968. https://doi.org/10.1021/cm000164e
- Wei F. Y., Liu Z. W., Lu J., Liu Z. T. Synthesis of mesoporous MCM-48 using fumed silica and mixed surfactants // Micropor. Mesopor. Mater. 2010. N 131 (1–3). P. 224–229.

https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2009.12.027

- [13] Taralkar U. S., Kasture M. W., Joshi P. N. Influence of synthesis conditions on structural properties of MCM-48 // J. Phys. Chem. Solids. 2008. N 69. P. 2075–2081. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2008.03.004
- [14] Liu Y., Li Z., Yang X. Performance of mesoporous silicas (MCM-41 and SBA-15) and carbon (CMK-3) in the removal of gas-phase naphthalene: Adsorption capacity, rate and regenerability // RSC Adv. 2016. N 6. P. 21193–21203. https://doi.org/10.1039/C5RA27289K
- [15] Calvillo L., Gangeri M., Perathoner S., Centi G., Moliner R., Lázaro M. J. Synthesis and performance of platinum supported on ordered mesoporous carbons as catalyst for PEM fuel cells: Effect of the surface chemistry of the support // Int. J. Hydrogen Energy. 2011. V. 36. P. 9805–9814. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.03.023
- [16] Flodström K., Alfredsson V. Influence of the block length of triblock copolymers on the formation of mesoporous silica // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. N 59. P. 167–176.

https://doi.org/10.1016/S1387-1811(03)00308-1

- [17] Huirache-Acuña R., Nava R., Peza-Ledesma C., Lara-Romero J., Alonso-Núñez G., Pawelec B., Rivera-Muñoz E. M. SBA-15 Mesoporous silica as catalytic support for hydrodesulfurization catalysts review // Materials. 2013. N 6. P. 4139–4167. https://doi.org/10.3390/ma6094139
- [18] Aly Aboud M. F., Alothman Z. A., Habila M. A., Zlotea C., Latroche M., Cuevas F. Hydrogen storage in pristine and d10-block metal-anchored activated carbon made from local wastes // Energies. 2015. N 8. P. 3578–3590. https://doi.org/10.3390/en8053578
- [19] Kuppan B., Selvam P. Platinum-supported mesoporous carbon (Pt/CMK-3) as anodic catalyst for direct methanol fuel cell applications: The effect of preparation and deposition methods // Prog. Nat. Sci. 2012. N 22. P. 616–623. https://doi.org/10.1016/j.prog.2012.11.005

https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2012.11.005

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3

ЭЛЕКТРОД ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© Н. В. Горшков^{1,2}, Е. В. Яковлева¹, В. В. Краснов¹, Н. В. Киселев¹, Д. И. Артюхов¹, И. И. Артюхов¹, А. В. Яковлев^{1*}

 ¹ Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А., 410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77
 ² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 * E-mail: aw_71@mail.ru

> Поступила в Редакцию 9 июля 2020 г. После доработки 13 января 2021 г. Принята к публикации 1 февраля 2021 г.

Анодным окислением дисперсного графита синтезирован многослойный оксид графена, показана эффективность его использования в качестве электродного материала суперконденсатора. В спиртовой суспензии толщина частиц многослойного оксида графена составляет менее 0.1 мкм с площадью более 100 мкм². Электрод из многослойного оксида графена имеет высокую удельную емкость 107 $\Phi \cdot c^{-1}$ и высокую сохранность заряда 97% после 5000 циклов при циклировании током 2 $A \cdot c^{-1}$. Электрод из многослойного оксида графена показал максимальную удельную энергию 8.7 Вт·ч·к z^{-1} при плотности тока 0.1 $A \cdot c^{-1}$ и максимальную мощность 2291.1 Вт·к z^{-1} при плотности тока 4 $A \cdot c^{-1}$. Анализ данных импеданса при различных напряжениях постоянного тока показал, что после 5000 циклов сопротивление переноса заряда увеличивается на 26%. Установлено, что многослойный оксид графена, синтезированный электрохимическим способом, является перспективным электродным материалом для создания симметричного суперконденсатора.

Ключевые слова: многослойный оксид графена; анодное окисление; электрод; суперконденсатор; импеданс

DOI: 10.31857/S0044461821030142

Активированный уголь, углеродные наночастицы и наносферы, углеродные нанотрубки традиционно используются при создании устройств накопления энергии. Определенный интерес в данном приложении вызывают графен и его прекурсоры (оксид графена и восстановленный оксид графена). Оксид графена чаще всего получают методом Хаммерса, через стадию образования интеркалированных соединений графита [1, 2]. Основным недостатком данного метода является использование сильных химических окислителей (например, KMnO₄) и концентрированной серной кислоты. Также для получения оксида графена используется и электрохимический метод [3–5], который в отличие от химического обеспечивает высокую однородность химического и гранулометрического состава частиц оксида графена [6]. Стабильные и однородные по размеру частиц суспензии оксида графена позволяют получать различные макроструктуры, например, электропроводящие пленки [5], графитированную бумагу [7], многофункциональные мембраны [7, 8] и др., которые могут использоваться для создания электродов суперконденсатора, литиевых источников тока и топливных элементов [7, 9]. Электродные материалы суперконденсаторов на основе оксида графена, полученного методом Хаммерса, обладают высокой удельной емкостью выше 100 $\Phi \cdot r^{-1}$ [10], при этом накопление электрохимической энергии происходит в результате окислительно-восстановительных реакций на границе электрод–электролит с участием поверхностных функциональных групп [11].

Цель работы — исследование многослойного оксида графена, синтезированного электрохимическим окислением дисперсного графита, в качестве электрода симметричного суперконденсатора.

Экспериментальная часть

В работе использовалась фракция 160–200 мкм порошка природного графита (GB/T 3518-95 Sunshine Resources Holdings Limited Beijing, China). В качестве электролита использовалась 83%-ная H₂SO₄, полученная путем последовательного разбавления бидистиллированной водой концентрированной H₂SO₄ (ос.ч., AO «ЭКОС-1»). Бидистиллированную воду получали с помощью бидистиллятора БЭ-2 (ПФ Ливам).

Электрохимический синтез многослойного оксида графена и механизм диспергирования природного порошка графита в сернокислых электролитах подробно описан в наших предыдущих исследованиях [6, 12]. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pro MF (HT Φ «Вольта») с ртутно-сульфатным электродом сравнения. Электрохимически окисленный графит с сообщением количества электричества 700 мА ч г -1 в гальваностатическом режиме промывали в бидистиллированной воде ($T = 15 - 18^{\circ}$ C) в течение 15 мин для удаления остаточных соединений серной кислоты. Водную дисперсию окисленного графита фильтровали через фильтровальную полипропиленовую ткань (арт. 56306, ЗАО «СИНТЕКС»), затем отделенную твердую фазу распределяли в лосьоне косметическом «Чистый» (ООО Парфюмерно-косметическое предприятие «Т-косметикс»), содержащем 95 об% этилового спирта. Концентрацию этилового спирта в лосьоне косметическом «Чистый» определяли пикнометрическим методом по ГОСТ 3639-79 «Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта». Углеродный материал диспергировали в 95%-ном растворе этилового спирта с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН 2Т (ООО «НПП «Укрросприбор») мощностью 450 Вт в течение 20 мин. Таким образом получали спиртовую дисперсию окисленного графита концентрацией 1.4 мг мл⁻¹.

Пленки электрохимически окисленного графита наносили на стальные (Stainless Steel 304) диски площадью 2 см² капельным методом с помощью микродозатора 200 мкл при температуре 25°С и сушили при 60°С в течение 5 ч. Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в суспензиях проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch GmbH) с диапазоном измерения 0.01–2100 мкм. Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex Corporation). Сопротивление углеродных пленок определяли с помощью измерителя RLC E7-22 (CHY Firemate Co., Ltd).

Суперконденсаторы на основе полученного углеродного материала собирали в симметричном исполнении в корпусе coin cell CR2025. В качестве электролита использовался 6 М водный раствор КОН (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Электрохимическое тестирование образцов: циклические вольтамперограммы и гальваностатические зарядно-разрядные кривые — были получены с помощью потенциостата P-50 PRO (ООО «Элинс») по двухэлектродной схеме. Рабочее напряжение симметричных суперконденсаторов на основе углеродных материалов с водным электролитом ограничено диапазоном потенциала, при котором не происходит разложение электролита. Так, для электродов на основе оксида графена, синтезированного модифицированным методом Хаммерса, диапазон потенциала в водном 1 М КОН составляет –0.8÷0.0 В относительно хлорсеребряного электрода [13], поэтому рабочий диапазон напряжений для исследуемых симметричных суперконденсаторов составляет от 0.0 до 0.8 В.

Тестирование симметричным зарядом–разрядом выполнено от 0 до 800 мВ при плотностях постоянного тока 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и 4.0 А · г⁻¹.

Из циклических вольтамперограмм и кривых гальваностатического заряда–разряда рассчитывали удельные емкости электродного материала симметричного суперконденсатора по уравнениям (1) и (2) соответственно [14]:

$$C_{\rm sn} = 2 \frac{\int I d\nu}{m_{\rm sn} V \Delta \nu}, \, \Phi \cdot r^{-1}; \tag{1}$$

$$C_{\rm sn} = 4 \frac{J\Delta t}{m_{\rm sn}\Delta V}, \, \Phi \cdot \Gamma^{-1}, \tag{2}$$

где $\int I dv$ — интеграл кривой тока графика циклической вольтамперограммы, $m_{3\pi}$ — активная масса одного электрода (г), V — окно потенциала кривой циклической вольтамперограммы (В), Δv — скорость сканирования (мВ·с⁻¹), I — величина тока гальваностатического разряда (мА), Δt — время разряда (с), ΔV — падение напряжения за цикл разряда (мВ). Для расчета удельных энергии и мощности использовались уравнения (3) и (4) соответственно:

$$E = \frac{C_{\rm sn}\Delta V^2}{7.2}, \, \mathrm{Br} \cdot \mathbf{y} \cdot \mathbf{\kappa} \Gamma^{-1};$$
(3)

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}, \operatorname{Bt} \cdot \kappa r^{-1}.$$
 (4)

Сохранность емкости электрода суперконденсатора с активным материалом на основе оксида графена тестировали в течение 5000 циклов заряда–разряда плотностью тока 2 А·г⁻¹.

Электрохимическая импедансная спектроскопия была выполнена импедансметром Z1000P (ООО «Элинс») в двухэлектродной схеме в диапазоне потенциалов от 0 до 800 мВ при переменном напряжении в диапазоне частот от 50 мГц до 500 кГц.

При заряде симметричного суперкондексатора накопление псевдоемкости происходит только на отрицательном электроде. Соответственно при росте постоянного напряжения (DC) наибольшее изменение контактного сопротивления наблюдается на отрицательном электроде, а для положительного электрода оно неизменно и определялось для DC 0 мВ. Контактное сопротивление отрицательного электрода рассчитывалось по формуле

$$R_{(c)}^{DC} = 2R_{ct} - R_{(a)}^{DC = 0 \text{ MB}}$$

где $R_{(c)}^{DC}$ — контактное сопротивление катода при постоянном напряжении на суперконденсаторе (Ом); $2R_{ct}$ — суммарное контактное сопротивление суперконденсатора, рассчитанное из импеданса (Ом); $R_{(a)}^{DC=0 \text{ мB}}$ — контактное сопротивление анода при постоянном напряжении величиной 0 мВ на суперконденсаторе (Ом).

Обсуждение результатов

Поскольку осаждение пленок из многослойного оксида графена осуществляется из жидкой фазы. проводили исследования водных и спиртовых дисперсий данного материала. Как отмечалось в [12], взаимодействие окисленного графита с водой приводит к эксфолиации графитовых частиц в результате поглощения молекул воды молекулами H₂SO₄ в межслоевых пространствах графитовой матрицы и сопровождается увеличением объема частиц графита в 10–11 раз по сравнению с исходным графитом. По данным лазерной спектроскопии диапазон распределения частиц окисленного графита в водной суспензии составляет 0.2-1800 мкм, модальный размер 355.4 мкм (рис. 1, а). Доля частиц с размерами менее размера исходной фракции графита составляет 10%, а доля частиц с размером более размера исходной фракции — 85%, 5% частиц соответствует исходным размерам, что можно объяснить сохранением связей, удерживающих соседние слои графита, несмотря на значительное (2-3 раза) увеличение межплоскостных расстояний в оксиде графена по сравнению с графитом и вероятной агломерацией частиц окисленного графита с размерами <10 мкм в водной дисперсии. Для расслоения частиц окисленного графита с образованием многослойного оксида графена требуется ультразвуковое воздействие, в результате которого максимальные значения размеров частиц дисперсной фазы уменьшаются до 400 мкм, а модальный размер составляет 90.83 мкм (рис. 1, а). Также отмечается увеличение доли частиц с размером менее размера частиц исходного графита до 87%. Наличие частиц, характеризующихся размером >200 мкм, доля которых составляет 6%, может быть связана с агломерацией частиц <1 мкм даже при воздействии ультразвука.



Рис. 1. Распределение частиц окисленного графита по размерам в водной суспензии (при воздействии ультразвука 50 Вт) (*a*), в спиртовой суспензии (*б*).

Очевидно, что вода не обеспечивает устойчивость дисперсии многослойного оксида графена вследствие высокой поверхностной энергии частиц дисперсной фазы, возникающей в результате увеличения отношения поверхности частицы к ее объему при диспергировании. Кроме того, агломерации частиц углеродного материала могут способствовать поверхностные кислородсодержащие функциональные группы: ---ОН (гидроксильные и фенольные группы, ≡С—О—С≡ (эпоксигруппы) и —СООН (карбоксильные группы) [6], а также *sp*²-гибридизация С=С-связей в структуре графена [12]. Агломерация частиц многослойного оксида графена в спиртовой суспензии значительно снижается, что подтверждается увеличением доли частиц ≤10 мкм до 43% при уменьшении модального размера частиц до 17.33 мкм (рис. 1, б).

Структура частиц многослойного оксида графена представляет собой периодически повторяющиеся упорядоченные слои толщиной <0.1 мкм и площадью >100 мкм² (рис. 2, a-в).

Полученные дисперсии многослойного оксида графена в спирте использовались для осаждения пленок толщиной 50 мкм и массой 2.8 мг на стальной

подложке капельным методом. Структура пленки представляет собой плоско ориентированные относительно подложки частицы многослойного оксида графена (рис. 2, *г*–*е*). Расчетная плотность пленки составила 0.28 г·см⁻³, удельное электрическое сопротивление ~22·10⁻⁵ Ом·м. После термовосстановления пленки многослойного оксида графена при температуре 120°С в течение 2 ч, удельное электрическое сопротивление снижалось до ~3.1·10⁻⁵ Ом·м.

Псевдоемкость суперконденсатора обусловлена взаимодействием электролита с поверхностными группами, включающими гидроксильные, карбонильные и хинонные комплексы [15], например, по реакциям

$$C \longrightarrow OH \rightleftharpoons C \Longrightarrow O + H^+ + e, \qquad (5)$$

$$C = 0 + e \rightleftharpoons C - 0^{-}, \qquad (6)$$

$$-C -OOH \rightleftharpoons -COO + H^+ + e.$$
(7)



Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита (*a–в*) и пленки многослойного оксида графена (*z–е*).



Рис. 3. Электрохимические характеристики электрода на основе многослойного оксида графена. Циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала (*a*), зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала циклических вольтамперограмм (*б*), кривые симметричного заряда–разряда при различных плотностях зарядно-разрядного тока (*в*), зависимость удельной емкости от плотности тока (*г*).

С ростом скорости развертки потенциала плотность тока циклических вольтамперограмм возрастает (рис. 3, *a*), при этом удельная емкость уменьшается от 107.02 до 57.23 $\Phi \cdot \Gamma^{-1}$ для скоростей развертки 1 и 100 мВ·с⁻¹ соответственно (рис. 3, *б*). Такое уменьшение связано с ограничениями диффузионных процессов при увеличении скорости развертки потенциала, а именно с уменьшением доступности внутренней поверхности пор, поскольку процесс накопления заряда протекает преимущественно на их внешней поверхности [16].

Кривые симметричного заряда–разряда (рис. 3, *в*) имеют квазилинейный характер, что свидетельствует о псевдоемкостном характере накопления энергии. Между циклами заряда и разряда наблюдалось падение напряжения (IR), величина которого связана с эквивалентным распределенным сопротивлением [17]. Различия в значениях удельной емкости при изменении плотности тока симметричного заряда– разряда (рис. 3, *г*) вызваны наличием двух составляющих в накоплении энергии — диффузионной и поверхностной. Так, значения удельной емкости одного электрода составляют от 75.4 до 102.1 $\Phi \cdot \Gamma^{-1}$ для плотности тока 4.0 и 0.1 $A \cdot \Gamma^{-1}$. Значения удельной энергии уменьшаются с увеличением удельной мощности с 8.7 до 0.8 Вт·ч·кг⁻¹ для 155.5 и 2291.1 Вт·кг⁻¹ (рис. 4, *a*). Сохранение емкости суперконденсатора после 5000 циклов заряда–разряда составило 97.35% (рис. 4, *б*).

Графики импеданса суперконденсатора в координатах Коула–Коула (рис. 5, a, b) имеют форму двух полуокружностей и линейного участка. Полуокружность в высокочастотной области имеет значительно меньший диаметр и может интерпретироваться как импеданс подложки, на которую нанесена активная масса. Полуокружность импеданса в средних частотах соответствует импедансу границы электролит–электрод и интерпретируется как параллельно соединенные емкость двойного электрического слоя и контактное сопротивление. Линейные



Рис. 4. Диаграмма Рагоне электрода на основе многослойного оксида графена (*a*) и сохранность емкости при циклировании симметричным зарядом–разрядом плотностью тока 2 А·г⁻¹ (*б*).

участки годографов импеданса имеют угол относительно оси реальной составляющей импеданса (Z'), близкий к 90°, что свидетельствует о емкостном поведении [18]. Импеданс суперконденсатора в полной ячейке имеет разделение катодных и анодных элементов эквивалентной схемы (рис. 5, *в*, вставка верхняя [19, 20]). Для интерпретации импеданса исследованного суперконденсатора воспользовались упрощенной эквивалентной схемой (рис. 5, *в*, нижняя вставка [20]) для симметричной сборки (см. таблицу). С увеличением DC на суперконденсаторе суммарное контактное сопротивление снижается с 70.2 до 51.7 Ом до тестирования и с 124.9 до 84.3 Ом после 5000 циклов.

После 5000 циклов симметричного заряда–разряда постоянным током наблюдается рост контактного сопротивления на величину 5.3 Ом (рис. 5, *г*, вставка), что соответствует увеличению IR на 6.4 Ом (рис. 5, *г*). Контактное сопротивление углеродных частиц определяется размерами, морфологией, природой и степенью функционализации поверхности [10]. Во время циклирования в результате интеркаляции увеличиваются межплоскостные расстояния графитовой матрицы, что приводит к отслоению ее отдельных фрагментов и разрушению π – π -сопряжений [21–23].



Рис. 5. Кривые импеданса в координатах Коула–Коула при различных значениях постоянного напряжения до циклирования (*a*) и после циклирования (*б*), годографы импеданса и кривые моделирования эквивалентной схемы при напряжении постоянного тока 800 мВ для суперконденсатора (*b*) (вставка — эквивалентная схема импеданса: $R_{\rm s}$ — сопротивление электролита; $R_{\rm ct(a)}$, $R_{\rm ct(c)}$ — контактное сопротивление анода и катода соответственно; $C_{\rm dl(a)}$, $C_{\rm dl(c)}$ — емкость двойного электрического слоя анода и катода соответственно; $W_{\rm (a)}$, $W_{\rm (c)}$ — импеданс Варбурга анода и катода соответственно; $E_{\rm a}$, $E_{\rm c}$ — потенциал анода и катода соответственно; $C_{\rm el}$ — емкость электродов), кривые гальваностатического заряда–разряда током 2 А·г⁻¹ для суперконденсатора до и после циклирования (*г*) (вставка — сопротивление контакта, рассчитанное по импедансу для различных значений напряжения постоянного тока до и после циклирования).



Рис. 5. Продолжение.

Характеристики эквивалентных схем на основе данных импеданса при различном напряжении постоянного тока суперконденсатора

Параметр		До циклирования				После циклирования				
Постоянное напряжение DC, мВ	0	200	400	600	800	0	200	400	600	800
Сопротивление электролита <i>R</i> _{el} , Ом	2.1	2.2	2.1	1.9	2.4	9.3	9.6	9.2	8.4	6.5
Контактное сопротивление $2R_{ct}$, Ом	70.2	66.9	64.5	59.7	51.7	124.9	119.5	113.6	101.0	84.3
Элемент постоянной фазы $0.5 \text{CPE}_{dl}, \times 10^{-3} ~ \Phi$	0.265	0.282	0.300	0.375	0.518	0.259	0.273	0.273	0.353	0.497
Степенной показатель n _{dl}	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.74	0.74	0.74	0.74	0.72
Элемент Варбурга 2 <i>W</i> , Ом с ^{-0.5}	5.4	6.0	6.1	6.5	9.9	4.1	4.6	5.4	8.7	15.0
Емкость электродов $0.5C_{ m el}, imes 10^{-3}$ Ф	70.6	70.2	70.9	74.5	91.7	47.4	38.7	41.0	48.2	57.5

Выводы

Установлено, что устойчивость дисперсий оксида многослойного графена увеличивается при использовании в качестве дисперсионной среды этилового спирта при концентрации дисперсной фазы 1.4 мг·мл⁻¹. Следует отметить, что ультразвуковое воздействие на дисперсию многослойного оксида графена приводит к уменьшению модального размера частиц дисперсной фазы и повышению стабильности суспензии. Из спиртовых дисперсий получены пленки на стальной подложке без использования связующего для использования в качестве электродов симметричного суперконденсатора. Полученные электроды из оксида многослойного графена обеспечивают высокие значения удельных емкости и мощности, что обусловлено наличием диффузионной и поверхностной составляющих в накоплении заряда. При продолжительном циклировании суперконденсатора происходит разрушение п-п-сопряжений в структуре многослойного оксида графена в результате увеличения межплоскостных расстояний в графитовой матрице при интеркаляции–деинтеркаляции электролита. Обнаруженный рост контактного сопротивления электрода на основе оксида графена после 5000 циклов симметричного заряда– разряда постоянным током подтверждает деградацию электродного материала и объясняет снижение емкости.

Благодарности

Н. В. Горшков благодарит Германскую службу академических обменов (DAAD), а также Д. А. Михайлову (IFW Dresden) и М. В. Горбунова (IFW Dresden) за обсуждения механизмов накопления электрохимической энергии углеродными материалами.

Финансирование работы

Финансовая поддержка этой работы в проведении синтеза многослойного оксида графена путем анодного окисления дисперсного графита и СЭМ была предоставлена Российским научным фондом (контракт № 19-73-10133). Подготовка электрода из многослойного оксида графена и электрохимические испытания были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева и В. В. Краснов разработали методику электрохимического синтеза многослойного оксида графена, получения пленок многослойного оксида графена из водных и спиртовых дисперсий без связующего; В. В. Краснов и Е. В. Яковлева провели синтез образцов; А. В. Яковлев провел исследования на сканирующем электронном микроскопе и лазерном анализаторе частиц многослойного оксида графена; Н. В. Горшков, Д. И. Артюхов, И. И. Артюхов и Н. В. Киселев провели электрохимическое исследование симметричного суперконденсатора с электродами на основе оксида графена.

Информация об авторах

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

Яковлева Елена Владимировна, к.х.н., доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8489-9804

Краснов Владимир Васильевич, к.х.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6302-0728

Горшков Николай Вячеславович, к.т.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», мл.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3248-3257 Киселев Николай Витальевич, инженер научно-исследовательской лаборатории «Ионика твердого тела», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9753-8875

Артюхов Денис Иванович, инженер научно-исследовательской лаборатории «Ионика твердого тела», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9753-8875

Артюхов Иван Иванович, д.т.н., профессор кафедры «Электроэнергетика и электротехника», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8699-4066

Список литературы

- Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2010. V. 49. N 38. P. 6965–6968. https://doi.org/10.1002/anie.201002160
- [2] Li Q., Guo X., Zhang Y., Zhang W., Ge C., Zhao L., Wang X., Zhang H., Chen J., Wang Z., Sun L. Porous graphene paper for supercapacitor applications // J. Mater. Sci. Technol. 2017. V. 33. N 8. P. 793–799. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018
- [3] Yang S., Lohe M. R., Müllen K., Feng X. New-generation graphene from electrochemical approaches: Production and applications // Adv. Mater. 2016. V. 28. N 29. P. 6213–6221. https://doi.org/10.1002/adma.201505326
- [4] Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Финаенов А. И. Исследование возможности анодного окисления суспензий дисперсный графит–азотная кислота // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1621– 1625 [Yakovlev A. V., Zabud'kov S. L., Yakovleva E. V., Finaenov A. I. A study of the possibility of anodic oxidation of suspensions formed by dispersed graphite and nitric acid // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1600–1604.

https://doi.org/10.1134/S1070427206100077].

- [5] Wang P., Yao T., Sun B., Fan X., Dong S., Bai Y., Shi Y. A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated grapheme // Colloids Surf. A. 2017. V. 513. P. 396–401. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.002
- [6] Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Рахметулина Л. А., Фролов И. Н. Электрохимический синтез многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 12. С. 1463–1470. https://doi.org/10.1124/S0424857010120102

https://doi.org/10.1134/S0424857019120193

[Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite // Russ. J. Electrochem. 2019. V. 55. N 12. P. 1196–1202.

https://doi.org/10.1134/S102319351912019X].

- [7] Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.-M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // Nat. Commun. 2018. V. 9.
 P. 145. https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z
- [8] Cao J., He P., Mohammed M., Zhao X., Young R., Derby B., Kinloch I., Dryfe R. Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide // J. Am. Chem. Soc. 2017. V. 139. P. 17446–17456. https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515
- [9] Ali G., Yusoff M. M., Chong K.-F. Graphene: Electrochemical production and its energy storage properties // ARPN J. Eng. Appl. Sci. 2016. V. 11. N 16. P. 9712–9717.
- [10] Jiang B., Tian C., Wang L., Sun L., Chen C., Nong X., Qiao Y., Fu H. Highly concentrated, stable nitrogendoped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. P. 3438–3443.

https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.091

- [11] Li Z., Gadipelli S., Yang Y., Guo Z. Design of 3D graphene-oxide spheres and their derived hierarchical porous structures for high performance supercapacitors // Small. 2017. V. 13. N 44. P. 1702474. https://doi.org/10.1002/smll.201702474
- [12] Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Викулова М. А., Фролов И. Н., Рахметулина Л. А. Синтез многослойного оксида графена при электрохимическом диспергировании графита в H₂SO₄ // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 2. С. 222–228.

https://doi.org/10.31857/S0044461820020097

[Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Vikulova M. A., Frolov I. H., Rakhmetulina L. A. Synthesis of multilayer graphene oxide in electrochemical graphite dispersion in H₂SO₄ // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 2. P. 219–224. https://doi.org/10.1134/S1070427220020093].

 [13] Ye J., Zhang H., Chen Y., Cheng Z., Hu L., Ran Q. Supercapacitors based on low-temperature partially exfoliated and reduced graphite oxide // J. Power Sources. 2012. V. 212. P. 105–110.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.101

- [14] Wang J., Salihi E., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine // Mater. Sci. Eng. C. 2017. V. 72. P. 1–6. https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017
- [15] Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis: Relationship to applications // Nanoscale. 2013. V. 5. N 1. P. 38–51. https://doi.org/10,1039/c2nr32629a
- [16] Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene: Synthesis and applications // Mater. Today. 2012. V. 15. N 3. P 86–97.

https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5

- [17] Hou R., Gund G. S., Qi K., Nakhanivej P., Liu H., Li F., Park H. S. Hybridization design of materials and devices for flexible electrochemical energy storage // Energy Stor. Mater. 2019. V. 19. P. 212–241. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.002
- [18] Salitra G., Soffer A., Eliad L., Cohen Y., Aurbach D. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 2486–2493. https://doi.org/10.1149/1.1393557
- [19] Li Z., Chen J. An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors // Microelectron. Eng. 2008. V. 85. N 7. P. 1549–1554. https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.02.016
- [20] Fic K., He M., Berg E. J., Novák P., Frackowiak E. Comparative operando study of degradation mechanisms in carbon-based electrochemical capacitors with Li₂SO₄ and LiNO₃ electrolytes // Carbon. 2017. V. 120. P. 281–293. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.061
- [21] He M., Fic K., Frąckowiak E., Novák P., Berg E. J. Towards more durable electrochemical capacitors by elucidating the ageing mechanisms under different testing procedures // ChemElectroChem. 2019. V. 6. N 2. P. 566–573.

https://doi.org/10.1002/celc.201801146

- [22] Liu F, Cao X., Cui L., Yue L., Jia D., Liu J. Scalable fabrication of electrochemically oxidized and moderately reduced graphite paper electrode for flexible energy storage with ultrahigh rate capability // J. Power Sources. 2019. V. 421. P. 169–178. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.011
- [23] Rui B., Yang M., Zhang L., Jia Y., Shi Y., Histed R., Fan L. Reduced graphene oxide-modified biochar electrodes via electrophoretic deposition with high rate capability for supercapacitors // J. Appl. Electrochem. 2020. V. 50. P. 407–420. https://doi.org/10.1007/s10800-020-01397-1

= РАЗЛИЧНЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 547.296.16+661.657.5

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЛЕНГМЮРА–БЛОДЖЕТТ ЦЕРОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ С НИТРИДОМ БОРА

© А. Е. Соломянский¹, Д. В. Сапсалёв², Г. Б. Мельникова³, В. Е. Агабеков¹

 ¹ Институт химии новых материалов НАН Беларуси, 220141, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Ф. Скорины, д. 36
 ² Белорусский государственный педагогический университет им. Максима Танка, 220030, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Советская, д. 18
 ³ Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, 220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. П. Бровки, д. 15 E-mail: solasy@mail.ru

> Поступила в Редакцию 6 июля 2020 г. После доработки 13 января 2021 г. Принята к публикации 27 января 2021 г.

Методом горизонтального осаждения на кремниевых и стальных поверхностях сформированы композиционные покрытия Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты с нитридом бора гексагональной аллотропной модификации (α-BN). Изучены их морфология и трибологические свойства. Показано, что введение в монослои церотиновой кислоты частиц α-BN увеличивает их износоустойчивость в 3.5 и 3.0 раза на кремнии и стали соответственно. Наличие частиц α-BN, а также их агрегатов размером от ~ 600 нм до 7.0 мкм в слоях церотиновой кислоты подтверждено методом сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: пленки Ленгмюра–Блоджетт; церотиновая кислота; нитрид бора; защитные покрытия; трибометр

DOI: 10.31857/S0044461821030154

Для получения покрытий для защиты различных материалов от изнашивания и истирания используют, как правило, методы физического или химического осаждения из газовой фазы, например, ионно-плазменное азотирование, вакуумное осаждение многослойных покрытий на основе карбидов и нитридов титана, оксида алюминия [1–4]. Другие способы поверхностного и объемного упрочнения твердых поверхностей (ионно-плазменное напыление, наплавка, химико-термическая обработка, поверхностное легирование лазерным лучом) имеют недостатки, которые сдерживают применение этих способов: сложность получения покрытий на готовых изделиях из-за высоких температур процессов, приводящих к деформации и разупрочнению; малая производительность и сложность процесса, его высокая трудоемкость и энергоемкость; дороговизна применяемого оборудования и компонентов и др. [1, 4].

Упорядоченные моно- и мультимолекулярные пленки, самоорганизованные монослои органических амфифильных соединений могут быть сформированы из растворов или активной газовой фазы для защиты поверхностей микроэлектромеханических устройств [2–4]. Одним из подходов, позволяющих улучшить триботехнические характеристики прецизионных узлов трения, является использование в качестве зацитных пленок композиционных слоев Ленгмюра– Блоджетт на основе высших жирных кислот с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации [3, 4]. Технология Ленгмюра–Блоджетт не требует вакуумирования и высоких температур [4, 5]. Ленгмюровские слои амфифильных соединений с неорганическими частицами представляют собой плотноупакованные структуры, сформированные на водной поверхности, которые после их переноса на твердую подложку методом Ленгмюра–Блоджетт образуют бездефектные моно- и мультислойные пленки [2, 3].

Для формирования композиционных монослоев Ленгмюра–Блоджетт используют в основном традиционную технологию Ленгмюра–Блоджетт — метод вертикального осаждения [2, 6]. К недостаткам процесса вертикального переноса монослоя относятся локальный коллапс и разрывы в пленке, агрегация компонентов ленгмюровского слоя и их «соскальзывание» в момент погружения подложки в субфазу [6].

Применение для получения пленок Ленгмюра– Блоджетт способа горизонтального осаждения позволяет сформировать более упорядоченные монослои по сравнению с традиционной технологией Ленгмюра–Блоджетт независимо от химической структуры амфифильных соединений и размера неорганических частиц [4–6]. Стабильность к механическому воздействию пленок Ленгмюра–Блоджетт жирных кислот, полученных способом горизонтального осаждения, возрастает при увеличении длины алкильной цепи молекул [5].

Цель работы — формирование покрытий на основе композиционных пленок Ленгмюра–Блоджетт церотиновой кислоты (ЦК) с нитридом бора гексагональной аллотропной модификации (α-BN) и исследование их трибологических свойств.

Экспериментальная часть

Монослои церотиновой кислоты и покрытия церотиновой кислоты с частицами α -BN гексагональной аллотропной модификации (ЦК– α -BN) формировали на кремниевых и стальных пластинах прямоугольной формы площадью ~1.5 см². Кремниевые подложки, вырезанные из пластин монокристаллического кремния с ориентацией <100> (ТУ РБ 200181967.026–2002, ОАО Интеграл) предварительно гидрофилизировали кипячением при 70°С в течение 15 мин в смеси H₂O₂ (30%, х.ч., ГОСТ 177–88, ООО «Химреактивкомплект») и H₂SO₄ (94.6%, х.ч., ГОСТ 4204–77, ООО «Химреактивкомплект») в соотношении по объему 1:3 соответственно и высушивали в токе азота. Стальные подложки (марка стали 12Х17, ОАО «Интеграл») несколько раз промывали хлороформом (х.ч., стабилизированный, этанол 0.6–1.0%, ОАО «Вектон»).

Ленгмюровские слои C₂₅H₅₁COOH 90% (кат. № 52200, Aldrich), ЦК–α-ВN формировали из суспензий α-BN в растворе церотиновой кислоты концентрацией 1 мг·мл⁻¹ в хлороформе. Наночастицы α-BN 99% (кат. № МК-hBN, Lowfriction) со средним размером ~70 нм диспергировали в течение 10 с в ультразвуковой ванне при частоте 35 кГц. Содержание α-BN в растворе церотиновой кислоты составляло 10, 20 и 30 мас%. Монослои церотиновой кислоты, ЦК–α-BN получали методом горизонтального осаждения при поверхностном давлении, соответствующем фазовому состоянию ленгмюровского слоя церотиновой кислоты «твердая пленка» при 25 мН·м⁻¹ [5, 6].

Износоустойчивость образцов изучали на микротрибометре возвратно-поступательного типа RPT-02 (Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси) [7], регистрируя изменение коэффициента трения ($k_{\rm f}$) стального индентора по исследуемому образцу в зависимости от числа циклов скольжения [5, 7]. В качестве индентора использовали стальной шарик диаметром 3 мм (сталь 95Х18) с шероховатостью поверхности *R*_a~0.1 мкм. Триботехнические испытания покрытий проводили по методике [7] при следующих условиях: приложенная нагрузка 0.5 Н; длина хода индентора в одном направлении 3 мм, в цикле 6 мм; линейная скорость 4 мм · с-1. Граничными условиями проведения эксперимента являлись значения k_f ~0.4 и 0.5 для образцов на кремнии и стали соответственно [8, 9]. Для оценки воспроизводимости результатов триботехнических испытаний образцы тестировали трижды.

Морфологию полученных образцов исследовали методами атомно-силовой микроскопии (ACM) на сканирующем зондовом микроскопе Nanoscope IIID (Veeco) и сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JSM6000 (JEOL). Условия сканирования ACM: контактный режим, кантилевер из нитрида кремния с константой жесткости 0.32 H·м⁻¹, скорость сканирования 1–5 Гц, опорное значение силы взаимодействия 1–10 нН, плотность информации 512 × 512 точек. Изображения сканирующего электронного микроскопа получены в режиме высокого вакуума при ускоряющем напряжении 15 кВ и увеличениях 300 и 1500. Толщину монослоя церотиновой кислоты оценивали по профилю сечения поверхности через

искусственно созданный кантилевером микроскопа дефект в структуре покрытия [10]. Шероховатость немодифицированных стальных и кремниевых пластин измеряли на профилометре M2 (Mahr).

Обсуждение результатов

Значения минимальной эффективной посадочной площадки, приходящейся на молекулу (A_0) в композиционных ленгмюровских слоях ЦК– α -BN, полученные путем экстраполяции линейных участков изотерм к нулевому поверхностному давлению, при увеличении содержания α -BN в суспензиях от 10 до 30 мас% изменяются от 0.26 до 0.28 нм² (рис. 1). Увеличение значений A_0 по сравнению с монослоем церотиновой кислоты, для которого $A_0 \sim 0.195$ нм² (рис. 1, кривая I), свидетельствует о встраивании частиц α -BN и их агрегатов в пленку церотиновой кислоты [5, 11].

Толщина монослоя церотиновой кислоты составляет ~3.2 нм (рис. 2), что свидетельствует о вертикальной ориентации гидрофобных хвостов молекул церотиновой кислоты относительно плоскости поверхности монослоя [12]. На поверхности покрытия церотиновой кислоты наблюдается небольшое количество точечных углублений, так называемых дефектов «пинхол», возникающих в процессе переноса ленгмюровского слоя насыщенных жирных кислот с поверхности водной субфазы на подложку [13].

В композиционных покрытиях ЦК– α -BN, полученных из суспензий, содержащих 10 и 20% α -BN, размер агрегатов составляет от 600 нм до 1.8 мкм и от 740 нм до 5.0 мкм соответственно (рис. 3). Изменение содержания α -BN в суспензии до 30% увеличивает размер агрегатов α -BN в покрытии до 7.0 мкм (рис. 3, ϵ), высота агрегатов α -BN в монослоях церотиновой кислоты для всех образцов не превышает 250 нм.



Рис. 1. Изотермы сжатия ленгмюровских слоев церотиновой кислоты (1) и композиционных монослоев церотиновой кислоты с частицами α -BN, полученных из суспензий с содержанием α -BN 10 (2), 20 (3), 30 мас% (4).

При нагрузке 0.5 Н немодифицированная кремниевая подложка изнашивается после первого цикла скольжения (рис. 4, *a*, кривая *1*), а покрытия ЦК– α -BN, сформированные из суспензий, содержащих 10, 20 и 30 мас% α -BN, удаляются из зоны контакта поверхностей после 3595 ± 40, 3950 ± 60 и 2950 ± 20 циклов соответственно (рис. 4, *a*). Структура α -BN подобна графиту [14], вследствие чего наличие частиц α -BN и их агрегатов в зоне контакта поверхностей (рис. 5) увеличивает износоустойчивость композиционных покрытий ЦК– α -BN по сравнению с монослоем церотиновой кислоты, который разрушается после 1140 ± 30 циклов (рис. 4, *a*, кривая 2).

Наибольшую износоустойчивость имеет покрытие ЦК–α-ВN, полученное из суспензии с содержанием



Рис. 2. Изображение дефекта, искусственно созданного в монослое церотиновой кислоты, и профиль его поперечного сечения.



Рис. 3. Изображения покрытий церотиновой кислоты с частицами нитрида бора гексагональной аллотропной модификации, полученных на кремниевой подложке из суспензий с содержанием α-BN 10 (*a*), 20 (*б*) 30 мас% (*в*).

 α -BN 20 мас% (рис. 4, *a*, кривая 4). Увеличение в нем количества α -BN приводит к уменьшению стабильности монослоя в процессе трения (рис. 4, *a*, кривая 5), ввиду того что основная часть частиц α-BN и их агрегатов находится на поверхности слоя церотиновой кислоты [5].



Рис. 4. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения.

1 — немодифицированная кремниевая поверхность; 2 — монослой церотиновой кислоты; композиционные монослои церотиновой кислоты с частицами α-BN, полученные из суспензий с содержанием α-BN 10 (3), 20 (4), 30 мас% (5).

100 мкм

100 мкм





Рис. 5. Изображение трека в покрытии церотиновой кислоты с α-BN, полученного на кремниевой (*a*) и стальной (б) подложке из суспензии с содержанием α-BN 20 мас%.

б

а



Рис. 6. Зависимость коэффициента трения от числа циклов скольжения.

1 — немодифицированная стальная поверхность; 2 — монослой церотиновой кислоты; 3 — покрытие церотиновой кислоты с частицами α-BN, полученное из суспензии с содержанием α-BN 20 мас%.

Рис. 7. Изображение стальной подложки до (а) и после (б) формирования на ее поверхности покрытия церотиновой кислоты с частицами α-BN из суспензии с содержанием α-BN 20 мас%.

Монослои церотиновой кислоты и композиционное покрытие ЦК-α-ВN, сформированное на стали из суспензии с содержанием α-BN 20%, разрушаются после 97 ± 10 и 305 ± 20 циклов скольжения соответственно (рис. 6), при этом исходная стальная подложка изнашивается после 11 ± 3 циклов скольжения (рис. 6, кривая 1). Уменьшение износоустойчивости покрытий на стальной подложке по сравнению с кремниевой, возможно, связано с увеличением ее шероховатости (значение R_{max} ~238 нм), в то время как у кремниевой пластины R_{max} ~48 нм [15]. По этой же причине покрытие ЦК-α-ВN на стали (рис. 7) характеризуется большим количеством дефектов, чем на кремнии.

По-видимому, увеличение износоустойчивости модифицированных монослоем церотиновой кислоты кремния и стали по сравнению с исходными подложками обусловлено обратимым переносом молекул церотиновой кислоты между трущимися поверхностями [3].

Выводы

Введение наночастиц α -BN в монослои Ленгмюра– Блоджетт церотиновой кислоты, полученные методом горизонтального осаждения, увеличивает их износоустойчивость в 3.0 раза на стали и 3.5 раза на кремнии. Увеличение обусловлено наличием частиц α -BN и их агрегатов размером от 600 нм до 7.0 мкм в зоне контакта поверхностей, которые предохраняют их от изнашивания в процессе трения. Разработанные покрытия Ленгмюра–Блоджетт могут быть использованы для защиты поверхностей деталей прецизионных узлов трения (слои ЦК– α -BN) и микроэлектромеханических систем (монослои церотиновой кислоты).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8355-8867

Сапсалёв Дмитрий Владимирович,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0375-6482 Мельникова Галина Борисовна, к.т.н., доцент,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4891-7523

Агабеков Владимир Енокович, д.х.н., проф., академик НАН Беларуси,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7218-3649

Список литературы

- Tyagi A., Walia R. S., Murtaza Q., Pandey S. M., Tyagi P. K., Bajaj B. A critical review of diamond like carbon coating for wear resistance applications // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2018. V. 78. P. 107–122. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.09.006
- [2] Жавнерко Г. К., Парибок И. В. Функциональные покрытия на твердой поверхности: структура, свойства, применение // Весці Нац. ак. навук Беларусі. Сер. хім. навук. 2013. № 4. С. 31–42.
- [3] Kim D.-I., Zhavnerko G. K., Ahn H.-S., Choi D.-H. Tribological properties of Langmuir–Blodgett films on silicon surface in microscale sliding contact // Tribol. Lett. 2004. V. 17. N 2. P. 169–177. https://doi.org/10.1023/B:TRIL.0000032442.03009.21
- [4] Bhushan B., Wiley J. and Sons. Principles and applications of tribology. GB: Ltd, Chichester, 2013. P. 508–510.
- [5] Salamianski A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E. Tribological behavior of composite Langmuir — Blodgett films of triacontanoic acid // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 227. P 62–64. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.024

- [6] Пат. РБ 15411 (опубл. 2012). Устройство для получения на твердой поверхности моно- или мультислойных пленок амфифильных соединений.
- [7] Комков О. Ю. Микротрибометр возвратно-поступательного типа, работающий в области малых нагрузок: конструктивные особенности и методика испытания образцов // Трение и износ. 2003. Т. 24. № 6. С. 642–648.
- [8] Дубравин А. М., Комков О. Ю., Мышкин Н. К. Анализ акустической эмиссии на микротрибометре возвратно-поступательного типа // Трение и износ. 2004. Т. 25. № 4. С. 363–367.
- [9] Sahoo R. R., Biswas S. K. Frictional response of fatty acids on steel // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 333. P. 707–718. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.01.046
- [10] Соломянский А. Е., Жавнерко Г. К., Агабеков В. Е., Марчик Н. А. Триботехнические характеристики пленок Ленгмюра–Блоджетт поливинилпиридина // ЖОХ. 2010. Т. 80. Вып. 6. С. 886–889 [Solomyanskii A. E., Zhavnerko G. K., Agabekov V. E., Marchik N. A. Tribotechnical characteristics of the Langmuir-Blodgett polyvinylpyridine films // Russ. J. Gen. Chem. 2010. V. 80. N 6. P. 1056–1059. https://doi.org/10.1134/S1070363210060034].
- [11] Соломянский А. Е., Агабеков В. Е. Формирование и трибологические свойства композиционных пленок Ленгмюра–Блоджетт стеариновой кислоты с дисульфидом молибдена и аморфным углеродом // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 5. С. 620–624 [Salamianski A. E., Agabekov V. E. Formation and tribological properties of composite Langmuir– Blodgett films of stearic acid with molybdenum disulfide and amorphous carbon // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 5. P. 754–758. https://doi.org/10.1134/S1070427217050147].
- [12] Folayan A. J., Anawe P. A. L., Aladejare A. E., Ayen A. O. Experimental investigation of the effect of fatty acids configuration, chain length, branching and degree of unsaturation on biodiesel fuel properties obtained from lauric oils, high-oleic and high-linoleic vegetable oil biomass // Energy Rep. 2019. V. 5. P. 793–806. https://doi.org/10.1016/j.egyr.2019.06.013
- [13] Jiang X., Zhang X., Dai S., Wang D., Li Y., Du Z. Reorganization of behenic acid monolayer on mica // Surf. Rev. Lett. 2005. V. 12. P. 59–66. https://doi.org/10.1142/S0218625X05006792
- [14] Zedlitz R., Heintze M., Schubertn M. B. Properties of amorphous boron nitride thin films // J. Non-Cryst. Solids. 1996. V. 198–200. P. 403–406. https://doi.org/10.1016/0022-3093(95)00748-2
- [15] Пасюта В. М., Голоудина С. И. Комплекс для получения моно- и мультислойных органических нанокомпозиций на основе метода Ленгмюра — Блоджетт // Петербургский журн. электроники. 2001. Т. 4. С. 71–78.

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 3

ПЕРФТОРСУЛЬФОНОВАЯ МЕМБРАНА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ КАТИОНАМИ Ni²⁺, ДЛЯ ВИЗУАЛЬНОГО КОНТРОЛЯ ВЛАЖНОСТИ ВОЗДУХА

© Н. А. Лапатин, А. Н. Борисов, В. Н. Пак

Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена, 191186, г. Санкт-Петербург, наб. р. Мойки, д. 48 E-mail: NICOLJAPAT@mail.ru

> Поступила в Редакцию 1 ноября 2020 г. После доработки 29 декабря 2020 г. Принята к публикации 19 января 2021 г.

Проведено ионообменное закрепление и охарактеризовано состояние катионов Ni²⁺ в перфторсульфоновой мембране. Рассмотрены изменения электронных спектров поглощения Ni²⁺ в процессах дегидратации и последующего взаимодействия с парами воды. Показана возможность использования модифицированной мембраны для визуального контроля влажности воздуха.

Ключевые слова: *перфторсульфоновая мембрана; катионы Ni²⁺; ионный обмен; оптические спектры; контроль влажности*

DOI: 10.31857/S0044461821030166

Развитое пористое пространство перфторсульфоновых мембран в сочетании с их высокой прозрачностью определяют возможность их модификации, в том числе путем включения соединений, способных изменять цвет в зависимости от влажности среды. Пленочные композиты с аквахромными свойствами можно рассматривать в качестве перспективных материалов для создания простых и надежных средств визуального контроля влажности воздуха и газовых сред. В частности, индикатор метиловый фиолетовый, введенный в перфторсульфоновую мембрану, обеспечивает целый ряд отчетливо регистрируемых цветовых переходов в зависимости от давления паров воды [1].

Цель работы — исследование особенностей сорбции перфторсуфоновой мембраной катионов Ni²⁺ и возможности проявления цветового отклика полученного композита на изменение влажности.

Экспериментальная часть

Образцы мембраны МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») толщиной 0.25 мм и массой ~0.1 г выдерживали в течение 1 сут в 20 мл раствора Ni(NO₃)₂ концентрацией 0.1-2.5 моль·л⁻¹, приготовленного из Ni(NO₃)₂·6H₂O (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), после чего тщательно отмывали водой.

О содержании прочно связанных мембраной катионов Ni²⁺ судили после их извлечения 25– 30 мас%-ным раствором азотной кислоты объемом 15 мл в течение 2 ч (х.ч., ЗАО «Вектон») по результатам комплексонометрического титрования 0.01 М раствором двузамещенной натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) (стандарт-титр ЗАО «УРАЛХИМИНВЕСТ»). Титрование проводили в аммиачной буферной среде (pH 10), полученной с использованием 25%-ного раствора NH₃·H₂O (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и NH₄Cl (х.ч., ЗАО «Вектон»). Для определения конечной точки титрования, определяемой переходом окраски желтой в сиренево-фиолетовую, был использован мурексид (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Во всех случаях результаты относили к массе образцов мембран, высушенных при 95°С (дальнейшее повышение температуры вызывает постепенное сокращение объема пор [2–4]); указанному условию отвечает установленное ранее [5] содержание сульфогрупп в мембранах [—SO₃H] = 0.84 ± 0.04 ммоль·г⁻¹.

УДК 541.135.4

Адсорбцию воды образцами исходной и модифицированной мембран осуществляли при комнатной температуре в эксикаторах с относительным давлением пара над растворами серной кислоты различной концентрации от 10 до 90 мас%.

Поглощение мембран в видимой и УФ-области регистрировали в режиме пропускания с использованием спектрофотометра Shimadzu UV-2550.

Обсуждение результатов

Ионный обмен в условиях экспериментов протекает при значительном избытке (от ~25 до ~600 в мольном выражении) катионов Ni²⁺ в растворе по отношению к содержанию сульфогрупп в образцах мембраны. Характерным результатом при этом является уверенно воспроизводимое значение сорбции $[Ni^{2+}] = 0.29 \pm 0.03$ ммоль r^{-1} , т. е. по существу ее независимость от концентрации раствора. Вполне вероятным в связи с этим можно считать, что необратимо закрепленными, устойчиво сохраняемыми являются поверхностные группировки (— SO_3^-) $_2Ni(H_2O)_n$, в образовании которых участвует около 0.6 ммоль-г-1 (~70%) сульфогрупп мембраны, тогда как солевые формы (—SO₃⁻)Ni(NO₃), слабо удерживаемые на разрозненных одиночных обменных центрах, обратимо вымываются водой. Такая трактовка отвечает естественной неоднородности распределения сульфогрупп на доступной поверхности мембраны [3, 4].

Модифицирование приводит к существенному повышению термической устойчивости мембраны: в ходе ее прогрева объем пор, определяемый по их заполнению водой, сохраняется на уровне 0.15 ± 0.03 см³·г⁻¹ вплоть до 200°С. Это дает возможность проследить за изменениями спектров поглощения мембраны при осуществлении ее глубокой дегидратации и последующей адсорбции воды.

Модифицированная мембрана остается прозрачной и бесцветной как во влажном, так и воздушно-сухом состояниях. В ее спектре регистрируется лишь слабо выраженная широкая полоса поглощения с максимумом 390 нм (рис. 1), типичная для катиона Ni²⁺ в октаэдрическом кислородном окружении, вызываемая электронным *d*-*d*-переходом ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}({}^{3}P)$, запрещенным по четности. При этом переход ${}^{3}A_{2g}({}^{3}F) \rightarrow {}^{3}T_{1g}({}^{3}F)$, ожидаемый в длинноволновой области спектра, еще менее интенсивен и практически не проявляется при низком содержании Ni²⁺ и малой толщине мембраны.*



Рис. 1. Спектры Ni²⁺-содержащей мембраны во влажном состоянии (1) и после прогрева при температуре 100 (2), 120 (3), 150 (4) и 180°С (5).

По мере последовательного повышения температуры коротковолновое поглощение мембраны становится более интенсивным и смещается в видимую область (рис. 1), что определяет появление и усиление желтой, переходящей в яркую желто-оранжевую окраски. Наиболее вероятной причиной эволюции спектров представляется постепенная дегидратация поверхностных группировок (—SO₃⁻)₂Ni(H₂O)₆, завершаемая их трансформацией в тетраэдрические фрагменты (—SO₃⁻)₂Ni(H₂O)₄. Формируемую в итоге полосу с максимумом 440 нм, единственную в видимом диапазоне, следует отнести к переходу ${}^{3}T_{1}(F) \rightarrow {}^{3}T_{1}(P)$ катиона Ni²⁺ в тетраэдрической координации; при этом отсутствие центра симметрии в хромофорных группах снимает запрет переходов по четности, что вызывает значительное увеличение интенсивности поглощения.**

Перенос окрашенной мембраны во влажную атмосферу вызывает ее обесцвечивание. Потеря цвета существенно замедляется по мере снижения влажности (рис. 2); при достижении порогового значения $p/p_0 \le 0.1$ окраска мембраны сохраняется более 30 дней. При этом адсорбция воды протекает лишь на свободных сульфогруппах, тогда как достраивание ее молекулами координационной сферы тетраэдрических фрагментов (—SO₃⁻)₂Ni(H₂O)₄ оказывается невозможным. Окрашивание и обесцвечивание мембраны полностью воспроизводимы при многократном чередовании термической обработки и гидратации,



^{*} *Ливер* Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. Ч. 2. М.: Мир, 1987. С. 147–149, 171–173.

^{**} Там же.



Рис. 2. Зависимость оптической плотности при $\lambda = 440$ нм от времени выдерживания дегидратированной Ni²⁺-содержащей мембраны в атмосфере с относительной влажностью 0.1 (1), 0.2 (2), 0.3 (3), 0.5 (4), 0.8 (5), 0.95 (6).

что в условиях эксперимента составило свыше 15 циклов.

Выводы

Практически необходимым условием визуального контроля окраски мембраны являются обеспечение и сохранение давления пара воды в определенном интервале значений. В этом плане компактный пленочный сенсор в виде перфторсульфоновой мембраны, модифицированной катионами Ni²⁺, может служить полезным и удобным средством визуального контроля относительной влажности воздуха на уровне $p/p_0 \leq 0.1$.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства просвещения Российской Федерации (проект № FSZN-2020-0026).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Лапатин Николай Анатольевич, к.х.н., н.с. НИИ физики, РГПУ им. А. И. Герцена,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6306-2968

Борисов Алексей Николаевич, к.х.н., доцент кафедры неорганической химии РГПУ им. А. И. Герцена, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8737-2899

Пак Вячеслав Николаевич, д.х.н. (12.06.1945– 02.12.2020),

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4928-2374

Список литературы

- [1] Пак В. Н., Курова А. А., Борисов А. Н. Метиловый фиолетовый как индикатор кислотных свойств перфторсульфоновой мембраны // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 6. С. 998–1000 [*Pak V. N., Kurova A. A., Borisov A. N.* Methyl violet as an indicator of perfluorosulfonic membrane acid properties // Russ. J. Gen. Chem. 2017. V. 87. N 6. P. 1217–1219. https://doi.org/10.1134/S1070363217060184].
- [2] Chen M. Y., Xue S., Liu L., Li Z. B., Wang H. Y., Tan C. L., Yang J., Hu X., Jiang X., Cheng Y., Wang H., Xing X., He S. A highly stable optical humidity sensor // Sensors and Actuators. B. 2019. V. 287. P. 329–337. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.051
- [3] Ярославцев А. Б. Перфторированные ионообменные мембраны // Высокомолекуляр. соединения. 2013. Т. 55А. № 11. С. 1367–1392 [Yaroslavtsev A. B. Perfluorinated ion-exchange membranes // Polym. Sci. Ser. A. 2013. V. 55. N 11. P. 674–690. https://doi.org/10.7868/S0507547513110068].
- [4] Kristensen M. B., Catalano J., Haldrupa S., Bělský P., Tomáš M., Bentien A. Tuning the ion channel network of perfluorosulfonated membranes via a facile sacrificial porogen approach // J. Membr. Sci. 2018. V. 545. P. 275–283.

https://doi.org/10.1016/j.membsci.2017.09.079

[5] Пак В. Н., Лапатин Н. А., Борисов А. Н. Особенности сорбции и люминесценции катионов Tb^{3+} и азометиновых оснований в перфторсульфоновой мембране // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 9. С. 1425–1430 [*Pak V.N.*, *Lapatin N.A.*, *Borisov A. N.* Special features of sorption and luminescence of Tb^{3+} cations and azomethine bases in perfluorosulfonic membrane // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 9. P. 1826–1829. https://doi.org/10.1134/S1070363219090160].

ВЕДУЩИЕ УЧЕНЫЕ-ХИМИКИ Г. САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

В 2021 г. 5 марта исполняется 80 лет академику Владимиру Ярославовичу Шевченко



Владимир Ярославович в 1963 г. окончил физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова по специальности «Физика» и с 1963 по 1977 г. работал в академических институтах: Институте радиотехники и электроники АН СССР и Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР. В разные годы В. Я. Шевченко возглавлял Институт химии ДО АН СССР (1980-1983), Межотраслевой научно-исследовательский центр технической керамики АН СССР (1991-1998). С 1998 по 2017 г. академик В. Я. Шевченко руководил Институтом химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН, внес огромный вклад в его развитие. В. Я. Шевченко является известным ученым в области физикохимии и технологии керамических материалов, он создатель и руководитель широко известной в стране и за рубежом научной школы керамистов-материаловедов, автор более 300 научных работ, в том числе 10 монографий, ряда справочных изданий и обзоров, 30 изобретений и патентов. Им разработана теория прочности керамических материалов при интенсивных механических и тепловых нагрузках, что позволило создать первые отечественные бронеконструкции для бронежилетов и машин. Результатом указанных работ стала также организация по решению министра обороны СССР Д. Ф. Устинова в Москве в составе АН СССР Института технической керамики.

В. Я. Шевченко сформулировал и доказал ряд идей в области структурной химии, базирующихся на представлениях о фундаментальных конфигурациях, лежащих в основе строения вещества. Развиваемые подходы позволили по-новому представить структуры десятков тысяч веществ, включая такие «традиционные», как NaCd₂, «кентавры» — наночастицы ZrO₂, цеолиты и т. п. Полученные результаты позволили также определить наносостояние вещества в области пространства, где оно формируется, что легло в основу разработки идеи трижды периодических поверхностей минимальных энергий, впервые сформулированной еще фон Шнерингом в 1982 г.

В сочетании с теорией реакционно-диффузионных процессов А. Тьюринга, позволяющей получать периодические структуры, В. Я. Шевченко предложил экспериментальную реализацию таких структур в неорганических системах для гетерогенетических пар углерод (алмаз)–кремний, что привело к получению композита алмаз–карбид кремния со свойствами, близкими к алмазу. Результаты таких исследований существенно расширили представления о наносостоянии вещества, процессах его образования, самоорганизации, нашли применение при прогнозировании

Заметка представлена в авторской редакции.

условий получения ряда новых веществ (некоторые из них уже синтезированы).

Наряду с научной деятельностью Владимир Ярославович Шевченко выполняет большую организационную работу по развитию связей академических учреждений с учебными заведениями. Под его руководством созданы базовые кафедры наноматериалов и нанотехнологий в радиоэлектронике в Санкт-Петербургском государственном электротехническом университете «ЛЭТИ» имени В. И. Ульянова (Ленина), а также химии, физики и биологии наноразмерного состояния в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете).

Научная и организационная деятельность известного ученого нашла широкое признание в отечественном и международном сообществе.

В. Я. Шевченко является президентом Российского керамического общества, Национальной комиссии по стеклу, председателем Научного совета РАН по керамическим материалам, председателем Объединенного научного совета по химическим наукам СПб НЦ РАН, членом научно-технического совета государственной корпорации «Российская корпорация нанотехнологий» (ГК «Роснанотех»), председателем диссертационного совета ИХС РАН, входит в состав Постоянного исполкома Европейского керамического общества, Международной федерации керамики, Международной комиссии по стеклу, Международной академии керамики. Он является главным редактором журнала «Физика и химия стекла», членом редколлегий журналов «Journal of Ceramics Science and Technology», «Огнеупоры и техническая керамика», «Химическая технология», входит в состав международного редакционного совета журнала «Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)».

В. Я. Шевченко — почетный профессор Ариэльского университета в Израиле (г. Ариэль), Санкт-Петербургского технологического института (технического университета).

В. Я. Шевченко удостоен премий имени И.В. Гребенщикова Российской академии наук, имени Д.И. Менделеева в области химических наук Правительства Санкт-Петербурга и Санкт-Петербургского Научного центра РАН, награжден именными медалями С.И. Мосина, Н.Н. Семенова, П.Л. Капицы. В.Я. Шевченко — лауреат Государственной премии Российской Федерации.

Деятельность известного ученого отмечена государственными наградами: орденами Почета, Дружбы, Александра Невского.

Владимир Ярославович Шевченко — один из признанных лидеров и организаторов отечественной науки, желаем ему крепкого здоровья и новых достижений!

> Врио ректора СПбГТИ (ТУ) д.т.н. А. П. Шевчик

DOI: 10.31857/S0044461821030178

Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, 2021 год

Номер	Страница	Напечатано	Следует читать		
2	163, аннотация, шестая строка	MgAl ₂ (OH) _{1.85} (NO ₃) _{0.88} ·0.13H ₂ O	[Mg _{0.33} Al _{0.66} (OH) ₂](NO ₃) _{0.64} ·0.013H ₂ O		
	168, таблица	MgAl ₂ (OH) _{1.85} (NO ₃) _{0.88} ·0.13H ₂ O	[Mg _{0.33} Al _{0.66} (OH) ₂](NO ₃) _{0.64} ·0.013H ₂ O		
	169, правый столбец, вторая строка сверху	NO ³ -	NO ₃ -		
	171, левый столбец, четвертая строка снизу	MgAl ₂ (OH) _{1.85} (NO ₃) _{0.88} ·0.13H ₂ O	[Mg _{0.33} Al _{0.66} (OH) ₂](NO ₃) _{0.64} ·0.013H ₂ O		
	171, правый столбец, шестая строка сверху	MgAl ₂ (OH) _{1.85} (NO ₃) _{0.88} ·0.13H ₂ O	[Mg _{0.33} Al _{0.66} (OH) ₂](NO ₃) _{0.64} ·0.013H ₂ O		