_

-

_

Том 57, номер 2, 2021

-

Физико-химические процессы на межфазных границах	
Закономерности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом (обзор)	
О. Д. Линников	115
Три вида двухфазных поверхностных натяжений расслаивающихся пара и жидкости внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками	
Е.С.Зайцева, Ю.К.Товбин	141
Адсорбция пропана на супермикропористом углеродном адсорбенте с широким распределением пор по размерам в условиях докритических температур	
С. Д. Артамонова, А. А. Фомкин, А. А. Прибылов, А. Л. Пулин	153
Влияние процессов адсорбции на структурные и каталитические свойства никеля	
А. В. Афинеевский, Д. А. Прозоров, Т. Ю. Осадчая, К. А. Никитин, А. В. Князев	160
Исследование адсорбции токсичных ионов электрогенерируемым гиббситом	
В. И. Дударев, Е. Г. Филатова	166
Плавление и кристаллизация полиэтиленов высокой и низкой плотности в смесях с некоторыми оксидами и ионными кристаллами после интенсивного пластического деформирования	
В. А. Жорин, М. Р. Киселев, В. А. Котенев	172
Флип-флоп эффект на пленках анодированного оксида алюминия В. В. Шелковников, Н. В. Васильева, С. В. Коротаев	180
Новые вещества, материалы и покрытия	
О роли межфазных эффектов в тепловлажностном старении арамидных композитов	
А. А. Далинкевич, Т. А. Ненашева, И. Г. Калинина	188
Физико-химические проблемы защиты материалов	
Улучшение противокоррозионных характеристик полимерных покрытий при модификации их композициями на основе органосиланов	
М. А. Петрунин, Н. А. Гладких, М. А. Малеева, А. А. Рыбкина, Е. В. Терехова, Т. А. Юрасова, В. Э. Игнатенко, Л. Б. Максаева, В. А. Котенев, А. Ю. Цивадзе	198
Методы изучения физико-химических систем	
Влияние морфологических неоднородностей поверхности на микорезистентность полимерных пленок	
Г. О. Рытиков, Ф. А. Доронин, А. Г. Евдокимов, Ю. В. Рудяк, В. Г. Назаров	215

_ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

541.1:544.7:537:546.06:628.386

ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ ХРОМА(VI) МАГНЕТИТОМ (ОБЗОР)

© 2021 г. О. Д. Линников*

ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН, ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, Россия *e-mail: linnikov@mail.ru Поступила в редакцию 08.09.2020 г. После доработки 15.09.2020 г.

Принята к публикации 22.09.2020 г.

Обзор посвяшен сорбщионным свойствам магнетита в отношении ионов шестивалентного хрома и возможности его использования в качестве сорбента для удаления этих токсичных ионов из загрязненных водных растворов. Рассмотрено также поведение наночастиц магнетита в водных растворах. Показано, что при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: обычная адсорбция и хемосорбция (окислительно-восстановительная реакция между ионами шестивалентного хрома и магнетитом). Последняя сопровождается окислением железа(II) в магнетите до железа(III) и восстановлением ионов хрома(VI) до хрома(III) с образованием в поверхностном слое магнетита (или на его поверхности) маггемита и ряда других соединений, в том числе смешанных соединений хрома(III) с железом. Показано, что кинетика окислительно-восстановительного процесса между хромом(VI) и магнетитом описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации ионов хрома(VI) в растворе. В результате протекания хемосорбции, в отличие от обычных сорбентов, происходит необратимое связывание хрома(VI) магнетитом, что исключает повторное попадание его ионов в окружающую среду. При этом сорбционная емкость магнетита, по мере насыщения его хромом, необратимо падает. Кроме того, сорбционная емкость магнетита по отношению к ионам хрома(VI) также снижается с ростом pH очищаемого раствора, и при pH > 11 она практически равна нулю.

Ключевые слова: сорбция, хемосорбция, шестивалентный хром, магнетит, оксиды железа, окислительно-восстановительная реакция, наночастицы, уравнение Ленгмюра

DOI: 10.31857/S0044185621020078

введение

Очистка природных и сточных вод от ионов тяжелых металлов представляет собой важную экологическую задачу в виду их высокой токсичности [1, 2]. Одними из наиболее опасных загрязнителей окружающей среды являются ионы шестивалентного хрома [3-5], которые попадают туда главным образом со стоками промышленных предприятий. Так, шестивалентный хром применяется при производстве нержавеющих сталей, текстильных красок и консервантов для дерева. Соли хрома широко используются в гальванике при хромировании, а также в кожевенной промышленности и ряде других производств. При этом соединения шестивалентного хрома легко проникают внутрь клеток живых организмов. У человека они являются одной из причин возникновения рака легких и желудка. Они могут разрушать ДНК, вызывать дермонтиты, заболевания почек, повреждать печень и нервные ткани, а также быть причиной многих других болезней [1-5]. В связи с этим в Европейском союзе директивой RoHS введено ограничение на использование соединений шестивалентного хрома в промышленности, а в России максимально допустимая концентрация ионов хрома(VI) в сточных водах, сбрасываемых в окружающую среду, ограничена значением 0.02 мг/л.

В настоящее время существует целый ряд методов удаления ионов хрома(VI) и других тяжелых металлов из загрязненных водных растворов [6–10]. Однако многие из них связаны с применением различных химических реагентов. Это приводит к изменению солесодержания и ионного состава очищаемых вод, что затрудняет их последующее использование в коммунальном хозяйстве и промышленности. Поэтому поиск новых методов очистки природных и сточных вод от ионов хрома(VI) и различных других загрязнителей продолжается.

Одним из очень перспективных способов удаления хрома(VI) из растворов является сорбционный метод. Его главное достоинство заключается в том, что он практически не вносит в очищаемый раствор новых посторонних ионов и веществ [10– 12]. Это позволяет применять данный метод для регенерации ряда технологических растворов (например, в гальванике), а также использовать его для очистки загрязненных природных вод с целью их последующего использования в коммунальном хозяйстве.

Сорбционная емкость адсорбентов в значительной степени определяется их удельной поверхностью, которая возрастает при уменьшении размера частиц сорбента. Однако при этом, соответственно, усложняются процессы отделения сорбента от раствора традиционными методами отстаивания и фильтрования. Поэтому важной задачей является получение сорбентов, которые: 1) обладают хорошими сорбшионными свойствами и 2) легко отделяются от раствора. Эта задача может быть решена, если в качестве сорбента использовать порошок из маленьких ферромагнитных частиц, которые после сорбции загрязнителей могут быть отделены от раствора под действием градиентного магнитного поля. Одним из примеров такого ферромагнитного сорбента является магнетит (Fe_3O_4).

Следует отметить, что в последние годы в литературе появилось большое количество статей, посвященных исследованию свойств магнетита и других окислов железа как сорбентов для очистки сточных и природных вод от различных загрязнителей [13-20]. Но в данной работе основное внимание будет уделено именно магнетиту и возможности его применения в качестве сорбента для удаления шестивалентного хрома из загрязненных природных и сточных вод. Перспективность применения магнетита в качестве сорбента обусловлена еще и тем, что он является недорогим материалом, который может быть получен, в частности, из отработанных травильных растворов, являющихся сточными водами целого ряда металлургических и метизных предприятий [21]. Заметим еше, что к настояшему времени накоплено достаточно большое количество экспериментальных данных по сорбции ионов шестивалентного хрома из водных растворов магнетитом, по поведению частиц магнетита в водных растворах, и данная работа является попыткой их обобщения. Особое внимание в ней уделено анализу механизма и кинетике сорбции хрома(VI) магнетитом.

СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ХРОМА(VI) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Шестивалентный хром(VI) существует в растворе в основном в виде ионов хромовой кислоты H₂CrO₄. Причем в зависимости от pH раствора формы состояния ионов меняются. Равновесия между различными формами ионов хрома(VI) описываются уравнениями [8, 11, 12, 22–24]:

$$H_2CrO_4 \leftrightarrow H^+ + HCrO_4^-$$

$$\mathrm{HCrO}_{4}^{-} \leftrightarrow \mathrm{H}^{+} + \mathrm{CrO}_{4}^{2-}.$$

При pH < 1 в растворе преобладают молекулы хромовой кислоты H_2CrO_4 , в диапазоне pH от 1 до 6.5 – ионы $HCrO_4^-$, а при pH > 6.5 – уже ионы CrO_4^{2-} . При повышении концентрации хрома(VI) свыше 1 г/л в растворе доминируют димеры $Cr_2O_7^{2-}$:

$$2\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}.$$

Однако для таких высоких концентраций ионов хрома(VI) в растворе использовать сорбционный метод для их удаления экономически нецелесообразно из-за возрастающей стоимости очистки.

НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ Свойства магнетита. Поведение Его наночастиц в водных растворах

Магнетит (Fe₃O₄) представляет собой двойной оксид железа FeO \cdot Fe₂O₃. Его главной отличительной особенностью от других оксидов железа является то, что атомы железа находятся в нем одновременно в двух степенях окисления: +2 и +3. Эта особенность придает данному соединению уникальные свойства и, в частности, высокую намагниченность. Кроме того, магнетит обладает хорошей химической и термической стойкостью. Трансформация магнетита в другие оксиды железа, маггемит (γ -Fe₂O₃) и гематит (α -Fe₂O₃), начинается только при его нагреве до температуры выше 200°С:

$$\operatorname{Fe}_{3}O_{4} \xrightarrow{200^{\circ}C} \gamma \operatorname{Fe}_{2}O_{3} \xrightarrow{400^{\circ}C} \alpha \operatorname{Fe}_{2}O_{3}.$$

Магнетит устойчив в щелочной среде и плохо растворим в кислотах [25]. Это позволяет рассматривать его в качестве перспективного сорбента, пригодного для использования в растворах различного солевого состава, разной кислотности и щелочности.

Магнетит может быть синтезирован при смешении растворов солей двухвалентного и трехвалентного железа с последующим подщелачиванием раствора [13–15, 20, 23]:

$$\mathrm{Fe}^{2+} + 2\mathrm{Fe}^{3+} + 8\mathrm{OH}^{-} \rightarrow \mathrm{Fe}_{3}\mathrm{O}_{4} + 4\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}_{4}$$

Этот способ является самым распространенным и простым. Существуют и другие методы получения магнетита [21, 26–29]. Например, магнетит может быть синтезирован при осаждении щелочью двухвалентного железа с последующим нагреванием и аэрацией образовавшейся суспензии [21, 29, 30]. Суммарное уравнение совокупно-



Рис. 1. Влияние ультразвука на гранулометрический состав агрегатов из наночастиц магнетита в растворе Na_2SO_4 (400 мг/л) [32]: (а) гранулометрический состав агрегатов перед обработкой суспензии ультразвуком; (б) то же самое после обработки ультразвуком. Q – массовая доля агрегатов диаметра (размера) d; d_{av} – средний диаметр агрегатов и S_{va} – их удельная площадь поверхности.

сти происходящих при этом химических реакций выглядит следующим образом:

$$6\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 6\text{H}_2\text{O}.$$

Данный способ позволяет получать магнетит из отработанных травильных растворов металлургических и метизных предприятий [21], что снижает стоимость его производства как сорбента. При этом, как и в большинстве других методов синтеза магнетита, образуются частицы нанометрового размера [31, 32].

Средний размер частиц в получаемых порошках магнетита может быть определен микроскопически, рассчитан исходя из их удельной поверхности (в предположении сферической формы частиц), определенной методом БЭТ, а также по области когерентного рассеяния при рентгенофазовом анализе. При этом наблюдается удовлетворительное совпадение всех полученных значений между собой. Это указывает на низкую пористость синтезированных частиц магнетита и отсутствие среди них крупных пористых агломератов [31, 32].

При помещении нанопорошка магнетита в водный раствор его частицы формируют довольно крупные агрегаты и приобретают электрический заряд, величина и знак которого зависит от pH и солевого состава раствора [14, 28, 32–37]. Так, согласно [32], порошок наномагнетита с размером частиц около 26 нм в водном растворе сульфата натрия образует устойчивые агрегаты со средним размером около 23 мкм (рис. 1а). При воздействии ультразвука эти агрегаты частично разрушаются, и их средний размер падает до 2.68 мкм, а удельная поверхность, рассчитанная по данным седиментационного метода анализа, увеличивается почти на порядок (рис. 16). Но полного диспергирования агрегатов до исходного состояния не происходит [32].

Измерение дзета-потенциала показало, что точка нулевого заряда частиц магнетита, в зависимости от состава раствора, его температуры и возраста магнетита, лежит в диапазоне pH 2–8 (чаще всего при pH 6–7) [25, 28, 33–37]. Так, в работе [28] были определены дзета-потенциал и функция распределения по размеру наночастиц магнетита со средним размером 84 нм, диспергированных ультразвуком в дистиллированной воде при разных значениях pH раствора. Полученные зависимости приведены на рис. 2 и 3.

Как следует из рис. 2, в нейтральной (при pH \approx 7) и щелочной (pH > 7-8) средах частицы магнетита имеют отрицательный заряд, что является типичным для оксидов металлов [38]. В кислом растворе (при pH < 7) заряд частиц магнетита становится положительным [28]. При этом наблюдаемое изменение заряда частиц магнетита (при изменении рН раствора) оказывает некоторое влияние на вид функции распределения их по размеру, показанной на рис. 3. Видно, что она имеет два максимумами: один в области 1 мкм и второй при 5 мкм соответственно [28]. Изменение рН раствора меняет величину этих пиков. Однако положение их почти не изменяется. Все это свидетельствует о том, что в суспензии магнетита силы взаимного магнитного притяжения между частицами преобладают над силами электростатического отталкивания.



Рис. 2. Зависимость дзета-потенциала (ZP) частиц магнетита в дистиллированной воде от ее pH [28].

Вследствие образования довольно крупных агрегатов из наночастиц магнетита, их седиментация в водном растворе протекает довольно быстро. При этом величина pH раствора также оказывает на нее некоторое влияние [28]. Как видно из рис. 4, светопропускание суспензии нанопорошка магнетита в дистиллированной воде начинает возрастать буквально через несколько секунд после прекращения перемешивания раствора, что свидетельствует о начале осаждения порошка магнетита. При понижении pH раствора кривые роста светопропускания смещаются влево и вверх, что указывает на возрастание скорости седиментации агрегатов из наночастиц магнетита (рис. 4).

Наблюдаемый эффект не совсем понятен, так как образование наиболее крупных агрегатов из наночастиц магнетита следует ожидать при рН около 6.5, что соответствует точке нулевого заряда поверхности магнетита (см. рис. 2). При этом значении рН между частицами магнетита отсутствуют силы электростатического отталкивания и действуют только силы взаимного магнитного притяжения. Поэтому должны образовываться наиболее крупные агрегаты. Следовательно, скорость седиментации порошка магнетита при этом должна быть самой высокой. Однако на практике наблюдается другой эффект: с ростом рН скорость седиментации несколько замедляется и наоборот ускоряется в кислом растворе (рис. 4). Возможно, все это связано с тем, что у данного образца магнетита точка нулевого заряда сдвинута в кислую область (pH < 6).

Потенциометрическое титрование суспензии магнетита раствором едкого натра свидетельствует о его способности адсорбировать на своей поверхности гидроксил-ионы (рис. 5) [31].



Рис. 3. Зависимость функции распределения (V) по размерам агрегатов из наночастиц магнетита в дистиллированной воде от ее рН [28].

Так из рис. 5 видно, что суспензия магнетита, в отличие от чистого раствора сульфата натрия, ведет себя как буферный раствор, препятствуя повышению pH раствора при добавлении в него щелочи, что указывает на адсорбцию магнетитом ионов OH⁻. Ионы водорода адсорбируются поверхностью магнетита, по-видимому, в меньших количествах. Об этом свидетельствуют данные рис. 2. Из представленной там зависимости видно, что с уменьшением pH раствора дзета-потенциал частиц магнетита становится положительным, возрастает и постепенно приближается к плато при значении около +20 мB, что указывает



Рис. 4. Изменение светопропускания дистиллированной воды при седиментации в ней порошка наномагнетита в зависимости от pH раствора [28].

на насыщение поверхности магнетита ионами Н⁺. С ростом же pH раствора наблюдается другая картина: заряд частиц магнетита становится отрицательным и по абсолютной величине продолжает возрастать, что свидетельствует о способности поверхности магнетита и дальше поглощать ионы ОН⁻. Это хорошо согласуется с кривой потенциометрического титрования суспензии магнетита щелочью на рис. 5. Видно, что там выход на плато еше не достигнут. Зависимости изменения дзета-потенциала частиц магнетита от рН раствора, аналогичные рис. 2, наблюдались также в работах [24, 33]. Там тоже при рН около 4 кривые дзета-потенциала приближались к плато при значении около +20 мВ, а при повышении рН свыше 6.5 заряд частиц магнетита становился отрицательным и продолжал падать. Схожая с рис. 2 кривая изменения дзета-потенциала частиц магнетита от рН раствора получена в [34]. Однако там, в отличие от [28, 33], при рН 8.5-9.5 удалось достичь плато для дзета-потенциала примерно при -140 мВ. С повышением температуры раствора дзета-потенциал частиц магнетита менялся: при рH < 6 он возрастал до +50-+90 мВ, а в щелочной области смещался до примерно -100 мВ [34].

СОРБЦИЯ ИОНОВ ХРОМА(VI) МАГНЕТИТОМ

После добавления порошка магнетита к водному раствору, содержашему ионы шестивалентного хрома, концентрация последних в растворе снижается. Поэтому наблюдаемое явление можно объяснить только процессом сорбции ионов хрома(VI) на поверхности частиц магнетита. Ниже мы рассмотрим влияние различных факторов на этот процесс, а также возможные механизмы его протекания. Отметим, что по своей природе сорбция может быть обратимой и необратимой. В первом случае она обусловлена простой физической (или ионообменной) адсорбцией, при которой в растворе между сорбентом и сорбатом устанавливается динамическое равновесие, и сорбент всегда может быть регенерирован до своего исходного состояния. Во втором – сорбция обусловлена хемосорбией, т.е. протеканием необратимой химической реакции между сорбатом и сорбентом, приводящей к образованию нового химического соединения с участием сорбата и сорбента. При этом для регенерации сорбента необходимо удалить (химически или механически) его поверхностный слой с этим образовавшимся новым химическим соединением.

Влияние различных факторов на сорбцию ионов хрома(VI) магнетитом

Сорбция ионов шестивалентного хрома порошками магнетита, синтезированными различ-



Рис. 5. Влияние магнетита на изменение pH раствора сульфата натрия (400 мг/л) при добавлении в него раствора NaOH [31]. $V_{\rm NaOH}$ — объем добавленного 0.1 N раствора NaOH.

ными методами, была изучена в целом ряде работ [15, 16, 19, 20, 24, 25, 28, 31, 32, 36, 37, 39–42]. И это далеко не полный их перечень. Мы здесь привели работы, в которых, на наш взгляд, были получены наиболее существенные результаты по данному вопросу.

На величину сорбции сильное влияние оказывает кислотность раствора. Так, согласно [36], с повышением pH раствора эффективность сорбции хрома(VI) магнетитом снижается. Лучше всего ионы шестивалентного хрома сорбируются магнетитом при низких значениях pH. Однако при pH < 3 зависимость выходит на плато. При повышении же pH раствора до значения выше 9 эффективность сорбции хрома(VI) магнетитом линейно падает до очень низких значений [36].

Линейное снижение эффективности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при повышении pH от 2 до 11 обнаружено также в работе [39]. Зависимость эффективности сорбции шестивалентного хрома магнетитом, схожая с данными [36], получена в [40]. Выход на плато там также происходит при pH < 3, но при повышении pH раствора понижение эффективности сорбшии ионов хрома(VI) магнетитом происходит не линейно, а по зависимости, близкой к гиперболе. Аналогичная зависимость снижения эффективности сорбции хрома(VI) магнетитом с повышением pH раствора установлена также в работе [41], где при pH > 11 величина сорбции падает практически до нуля. Интересно отметить, что при сорбции ионов шестивалентного хрома маггемитом наблюдается такое же почти линейное снижение эффективности сорбции с повышением рН раствора и с выходом на плато при pH < 3 [18].

В работе [32] было исследовано влияние структуры и размера частиц магнетита, полученного

ЛИННИКОВ

№ образца	Метод синтеза	Структура	<i>М</i> , А м ² /кг	<i>S</i> _{уд} (по БЭТ), м²/г	<i>d</i> _c (БЭТ/рентген), нм
1	Газофазный Орторомбичес		81	44.3	26/22
2	Газофазный	Орторомбическая	70	71.2	16/21
3	Химическое осаждение	Тетрагональная	82	21.9	53/32
	из водного раствора				
4	Газофазный	Тетрагональная	84	21.4	54/54
5	Лазерное распыление	Кубическая	76	68.8	17/не опред.
6	Лазерное распыление	Кубическая	74	49.9	23/не опред.

Таблица 1. Физико-химические свойства синтезированных порошков магнетита (*M* – намагниченность, *d*_с – средний диаметр частиц) [32]

разными способами, на сорбцию им ионов хрома(VI). Физико-химические характеристики синтезированных порошков магнетита приведены в табл. 1.

Сорбцию хрома(VI) изучали при периодическом перемешивании раствора с магнетитом в течение 7 суток [32]. Результаты показаны на рис. 6. Для объективного сравнения сорбционной способности синтезированных порошков магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома (с учетом их разной удельной поверхности), полученные экспериментальные данные были представлены в координатах: остаточная концентрация ионов хрома(VI) в растворе – общая поверхность порошка магнетита, добавленного в раствор [32].

Из рис. 6 следует, что все экспериментальные точки для разных порошков магнетита могут быть



Рис. 6. Изменение концентрации ионов хрома(VI) в растворе после сорбции их магнетитом при температуре $25 \pm 2^{\circ}$ С в зависимости от общей площади поверхности порошков магнетита, добавленных в раствор. Начальная концентрация ионов хрома(VI) в растворе – 50 мг/л, *S* – общая площадь поверхности частиц магнетита, помещенных в модельный раствор, *C* – концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе [32].

аппроксимированы двумя прямыми. На нижнюю прямую ложатся экспериментальные данные для нанопорошков магнетита, которые были синтезированы методом газофазного синтеза (образцы 1, 2 и 4) и путем химического осаждения из водного раствора (образец 3), а на верхнюю – точки для нанопорошков магнетита, полученных методом лазерного распыления (образцы 5 и 6) [32]. Видно, что последние порошки обладают более низкой сорбционной способностью. Однако для всех синтезированных порошков магнетита, независимо от способа их получения, наблюдается отсутствие влияния структуры и размера частиц на их сорбционную эффективность. Причиной же более низкой сорбционной эффективности образцов 5 и 6 оказалось отклонение их состава от стехиометрии. Соответствующие измерения и расчеты показали, что образец 5 соответствовал составу $Fe_{2.8}O_4$, а порошок $6 - Fe_{2.82}O_4$ [32]. Повидимому, столь небольшое отклонение от стехиометрии оказывает значительное влияние на сорбционную способность магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома. Однако при повышении температуры раствора отличия в сорбционной эффективности порошков магнетита практически исчезают, и все экспериментальные точки аппроксимируются одной прямой (рис. 7) [32]. При этом наблюдается значительное снижение остаточной концентрации ионов хрома(VI) в растворе (сравните рис. 6 и 7), что свидетельствует о повышении эффективности сорбции с ростом температуры.

Более наглядно влияние температуры на эффективность сорбции хрома(VI) магнетитом показано на рис. 8.

Как видно, с повышением температуры раствора остаточная концентрация ионов хрома(VI) в нем последовательно снижается, приближаясь к нулю при 60°С, что свидетельствует о росте эффективности сорбции. Аналогичный результат получен в работах [37, 41].

Как было показано выше, в водном растворе наночастицы магнетита образуют агрегаты мик-



Рис. 7. Остаточное содержание ионов хрома(VI) в растворе при их сорбции магнетитом при температурах 60–80°С в зависимости от общей площади поверхности порошков магнетита, добавленных в раствор. Время выдержки растворов с магнетитом – 24 ч [32].

ронных размеров. При этом возможно взаимное перекрывание их поверхностей и, соответственно, уменьшение действующей поверхности, доступной для сорбции. Однако экспериментальная проверка этого предположения показала, что это не происходит [32]. Так, на рис. 9 представлены данные по сорбшии шестивалентного хрома суспензией магнетита до и после обработки ее ультразвуком. Видно, что воздействие на суспензию ультразвука, в результате которого расчетная удельная поверхность образовавшихся агрегатов из наночастиц магнетита возрастала почти на порядок (см. рис. 1), не приводило к последующему снижению остаточной концентрации ионов хрома(VI) в растворе. Это указывает на то, что ультразвук не изменял фактическую, доступную для сорбции, поверхность частиц магнетита. Об этом также косвенно свидетельствуют и данные на рис. 6, где наблюдается хорошая корреляция между остаточной концентрацией хрома(VI) в растворе и общей площадью поверхности введенных в раствор порошков магнетита независимо от размера их частиц. Следовательно, несмотря на агрегацию наночастиц магнетита в растворе, вся их поверхность доступна для сорбции.

Причиной снижения эффективности удаления ионов шестивалентного хрома магнетитом с повышением pH раствора является, по мнению большинства исследователей, электростатическое взаимодействие между положительно заряженной поверхностью частиц магнетита (при pH < 6–7) и отрицательно заряженными ионами хрома(VI), которые в широком диапазоне pH су-



Рис. 8. Влияние температуры на остаточное содержание ионов хрома(VI) в растворе при их сорбции магнетитом в зависимости от массы (*m*) порошка магнетита, помещенного в раствор. Время выдержки растворов с магнетитом – 24 ч [32].

ществуют в основном в виде ионов HCrO₄⁻ и

 CrO_4^{2-} . При высоких значениях pH раствора заряд частиц магнетита меняется на отрицательный и, соответственно, поглощение хрома(VI) магнетитом резко падает (одноименно заряженные частицы, как известно, отталкиваются). Однако, на наш взгляд, это объяснение не совсем корректно, так как изменение заряда поверхности магнетита должно оказывать влияние только на кинетику поглощения ионов хрома(VI) магнетитом, а не на его сорбционную емкость по отношению к ним. Поэтому единственным разумным объяснением наблюдаемого явления, по нашему мнению, яв-



Рис. 9. Влияние ультразвука на сорбцию ионов хрома(VI) магнетитом при температуре $25 \pm 2^{\circ}$ С [32].



Рис. 10. Кинетика сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при разных температурах раствора. Начальная концентрация ионов хрома(VI) в растворе – 20 мг/л, pH 2, концентрация магнетита в растворе – 2 г/л [37].

ляется уменьшение доступной для сорбции ионов хрома(VI) поверхности магнетита из-за частичной адсорбции на ней гидроксильных ионов. Выше мы уже отмечали, что сорбционная емкость магнетита по ионам OH⁻, по-видимому, достаточно велика. Поэтому при высоких значениях рН раствора они за счет своей адсорбции могут заблокировать для ионов хрома(VI) часть поверхности магнетита.

Повышение эффективности сорбции хрома(VI) магнетитом с ростом температуры раствора косвенным образом указывает на существенный вклад хемосорбции в общий процесс сорбции, так как при обычной адсорбции наблюдается обратный эффект — снижение величины сорбции с ростом температуры.

Кинетика сорбции хрома(VI) магнетитом

Имеющиеся в литературе данные по кинетике сорбции ионов хрома(VI) магнетитом довольно противоречивы. Так, согласно [36] сорбция ионов хрома(VI) с их начальной концентрацией в растворе 50-150 мг/л нанопорошком магнетита с размером частиц около 10 нм при рН близком к нейтральному протекает довольно быстро. Основное количество хрома(VI) в растворе поглошается магнетитом примерно через 5 мин с начала процесса, а оставшееся - по истечении 60 мин [36]. Эффективность сорбции снижается при увеличении начальной концентрации хрома(VI) в растворе, что объясняется, видимо, исчерпанием сорбционной емкости нанопорошка магнетита, помещенного в раствор. Аналогичная зависимость изменения эффективности сорбции ионов хро-



Рис. 11. Кинетика сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при температуре 25 ± 2°C [32].

ма(VI) магнетитом от времени наблюдалась в работе [40], где сорбцию изучали при pH 2.5 и начальной концентрации хрома(VI) в растворе 50 мг/л.

Несколько иной результат был получен в работе [37]. Там сорбцию ионов шестивалентного хрома магнетитом со средним размером частиц около 100 нм изучали при рH \approx 2. Пересчитанные в других координатах зависимости с рис. 5 данной работы представлены на рис. 10, из которого видно, что в данном случае, в отличие от результатов [36], сорбция ионов хрома(VI) магнетитом протекала очень медленно и даже через 380 мин с начала процесса экспериментальные кривые снижения концентрации ионов хрома(VI) в растворе не выходили на плато, свидетельствующее об окончании сорбции. При повышении температуры раствора эффективность сорбшии возрастала [37]. На это указывает снижение остаточной концентрации хрома(VI) в растворе при увеличении температуры процесса (рис. 10).

Аналогичный результат был получен в работе [19]. Там общая длительность процесса сорбции хрома(VI) смешанным сорбентом, состоящим из маггемита и магнетита, при pH 3 составляла 200 мин. Причем выход на плато экспериментальной кривой эффективности сорбции от времени перемешивания раствора с сорбентом происходил примерно через 100 и 150 мин с начала процесса для начальной концентрации ионов шестивалентного хрома в растворе 1 и 2 мг/л соответственно. Концентрация сорбента в растворе была равна 0.4 г/л.

В работе [32] сорбцию ионов шестивалентного хрома из модельного раствора (400 мг/л $Na_2SO_4 + K_2CrO_4$) при комнатной температуре, нейтральном рН и периодическом перемешивании раствора изучали на протяжении 80 дней (рис. 11).

Видно, что в начальный период процесса сорбции наблюдалось резкое снижение концентрации ионов хрома(VI) в растворе, а затем происходило ее медленное постепенное дальнейшее понижение [32]. Такое же существенное снижение концентрации хрома(VI) в начальный период процесса с последующим ее медленным понижением при дальнейшей выдержке магнетита в растворе отмечено также в работе [31]. Этот же эффект можно заметить и на рис. 10 (см. выше) для кривых, соответствующих температурам 40 и 50°C.

Заметное снижение концентрации ионов хрома(VI) в растворе в начальный период их сорбции при pH 4 сорбентом, состоящим из смеси маггемита и магнетита, наблюдалось и в работе [41]. После этого следовало длительное постепенное понижение содержания хрома(VI) в растворе в течение примерно 150 мин с последующим выходом на постоянное значение. Начальная концентрация ионов хрома(VI) в растворе составляла 1.5 мг/л, а концентрация сорбента — 0.4 г/л.

Таким образом, процесс сорбции хрома(VI) магнетитом можно условно разбить на две стадии: быструю и медленную, наличие которых легко объяснялось бы, если бы порошки магнетита имели высокую пористость. В этом случае первая, быстрая стадия процесса, соответствовала бы адсорбции ионов хрома(VI) на внешней поверхности частиц магнетита, а вторая, медленная, - их диффузионному переносу и последующей адсорбции на внутренней поверхности пор. Однако, как уже упоминалось выше, порошки магнетита, являются низкопористыми. Следовательно, внутрипоровый диффузионный перенос не является причиной наблюдаемой высокой длительности процесса сорбции на второй стадии процесса.

Наличие двух стадий процесса сорбции ионов шестивалентного хрома на магнетите можно объяснить, если предположить, что при сорбции хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: 1) простая физическая (или ионообменная) адсорбция и 2) химическая реакция взаимодействия хрома(VI) с магнетитом (хемосорбция). Причем в первоначальный период сорбции первый процесс преобладает. Кроме того, на кинетику процесса, по-видимому, оказывает значительное влияние соотношение между начальной концентрацией ионов хрома(VI) в растворе и концентрацией магнетита (точнее, величиной общей площади поверхности порошка магнетита) в нем. Так, если начальная концентрация хрома(VI) в растворе мала, а концентрация магнетита велика, то, очевидно, что за счет протекания адсорбции будет наблюдаться быстрое снижение остаточной концентрации ионов хрома(VI) в растворе с последующим выходом на плато. Если же имеется обратное соотношение между концентрациями хрома(VI) и магнетита в растворе, то после быстрого первоначального снижения концентрации ионов хрома(VI) в растворе, обусловленного адсорбцией, последует период ее медленного понижения за счет хемосорбции (такой тип зависимостей показана на рис. 11). Естественно, повышение температуры приведет к росту эффективности сорбции за счет ускорения хемосорбции (рис. 8 и 10).

В общем случае кинетика адсорбции может быть описана уравнениями первого (псевдо-первого) или второго (псевдо-второго) порядка. Эти уравнения были использованы и для описания кинетики сорбции хрома(VI) магнетитом. Так, в работе [40] кинетика сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при pH 2.5 с высокой точностью описывалась уравнением псевдо-второго порядка:

$$\frac{dq_{\tau}}{d\tau} = k_2 (q - q_{\tau})^2, \qquad (1)$$

где τ – время, с; k_2 – константа скорости, г/(мг с); q_{τ} – величина сорбции в момент времени τ , мг/г или мг/м²; q – величина равновесной сорбции, мг/г или мг/м².

При этом константа скорости k_2 оказалась равной 0.6 г/(мг мин) = 0.01 г/(мг с). Авторы [40] делают вывод о том, что сорбция хрома(VI) на исследованном ими образце магнетита имеет хемосорбционный характер. Однако это противоречит их другому результату, согласно которому сорбция ионов шестивалентного хрома в их экспериментах описывается изотермой Ленгмюра, которое предполагает существование динамического равновесия между сорбентом и сорбатом, что невозможно при хемосорбции.

В работе [41] кинетика сорбции ионов хрома(VI) была изучена, как уже упоминалось выше, на смеси магнетита с маггемитом. Исследование провели при трех разных температурах и pH 4. Снижение концентрации хрома(VI) в растворе от времени описывалось уравнением первого порядка, интегральная форма которого выглядит следующим образом [41]:

$$\lg(q - q_{\tau}) = \lg q - \left(\frac{k_1}{2.303}\right)\tau,$$
 (2)

где k_1 — константа скорости, с⁻¹.

Величина k_1 для температур 10, 22 и 55°С имела значения 0.014 мин⁻¹ (или 2.3 × 10⁻⁴ c⁻¹), 0.02 мин⁻¹ (или 3.3 × 10⁻⁴ c⁻¹) и 0.03 мин⁻¹ (или 5 × 10⁻⁴ c⁻¹) соответственно, что указывало на небольшое увеличение скорости сорбционного процесса с ростом температуры раствора [41].

Изотермы адсорбции хрома(VI) магнетитом

Одна из первых известных нам работ по сорбции хрома(VI) магнетитом была выполнена в 1994 году [39]. Исследование проводилось при рН 9.8, длительность сорбционных экспериментов составляла 30 мин. Полученные экспериментальные



Рис. 12. Экспериментальные данные [39] в координатах уравнения (3).



Рис. 13. Экспериментальные данные [36] в координатах уравнения (3).



Рис. 14. Экспериментальные данные [19] в координатах уравнения (3).

данные хорошо описывались изотермой Ленгмюра для мономолекулярной адсорбции (коэффициент корреляции 0.98):

$$q = q_m \frac{K_L C}{1 + K_L C},\tag{3}$$

где q_m – емкость адсорбционного монослоя, мг/г или мг/м²; K_L – константа адсорбционного равновесия, л/мг.

Расчет по экспериментальным данным, представленным на рис. 1 работы [39], дает следующие значения параметров этого уравнения: $q_m = 10.5$ мг/г и $K_L = 0.017$ л/мг (рис. 12).

В работе [36] сорбция хрома(VI) магнетитом описывалась эмпирическим уравнением Фрейндлиха:

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}},\tag{4}$$

где K_F и n – константы (n > 1).

С увеличением температуры раствора от 10 до 40°С наблюдался небольшой рост постоянной K_F в этом уравнении от значения 10.38 до 12.20. Константа *n* напротив снижалась от величины 3.23 до 3.12. Коэффициент корреляции менялся от 0.986 до 0.994 [36]. Однако расчет по данным на рис. 2 этой работы показывает, что представленная там зависимость также хорошо может быть описана уравнением Ленгмюра с коэффициентом корреляции 0.981 и параметрами: $q_m = 18.94$ мг/г = = 0.096 мг/м² (удельная поверхность магнетита была равна 198 м²/г) и $K_L = 0.017$ л/мг (рис. 13).

Аналогичный результат был получен в работе [19]. Там сорбция ионов шестивалентного хрома при pH 4.5 тоже описывалась изотермой Фрейндлиха с постоянными $K_F = 6$ и n = 1.71. Длительность процесса сорбции составляла 24 часа. В качестве сорбента использовался не чистый магнетит, а его смесь с маггемитом (30.8% маггемита и 69.2% магнетита). Пересчет экспериментальных данных [19], представленных на рис. 7а этой работы, показывает, что они тоже хорошо описываются уравнением Ленгмюра (коэффициент корреляции 0.99) с параметрами: $q_m = 7.2$ мг/г = = 0.15 мг/м² (удельная поверхность сорбента равна 49 м²/г) и $K_L = 2.96$ л/мг (рис. 14).

Сорбция хрома(VI) синтезированным порошком магнетита с удельной поверхностью 86.6 м²/г, при комнатной температуре ($25 \pm 2^{\circ}$ С) и начальным значением pH раствора, равным 2.5, была изучена в работе [40]. Изотерма сорбции ионов хрома(VI) магнетитом в этой работе хорошо описывается уравнением Ленгмюра (коэффициент корреляции 0.999) с параметрами: $q_m = 21.7 \text{ мг/r} =$ = 0.251 мг/м² и $K_L = 0.262 \text{ л/мг}$. Продолжительность процесса сорбции составляла 120 мин.

В работе [41], также как и в работе [19], сорбция хрома(VI) исследовалась на смеси оксидов железа: 70% маггемита + 30% магнетита. Удельная поверхность такого смешанного сорбента была равна 49 м²/г. При этом изотерма сорбции хо-

pH	τ _c	q_m , мг/г	q_m , мг/м ²	K_L , л/мг	R _c	Источник
4.5	24 ч	7.2	0.15	2.96	0.99	19*
≈7	120 мин	18.94	0.096	0.017	0.984	36
9.8	30 мин	10.5	—	0.017	0.98	39
2.5	120 мин	21.7	0.251	0.262	0.999	40
4	24 ч	6.9	0.141	3.1	0.99	41**

Таблица 2. Параметры уравнения Ленгмюра при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при температуре $22-27^{\circ}$ С (τ_c – продолжительность процесса сорбции; R_c – коэффициент корреляции)

* Смешанный сорбент: 30.8% ү-Fe₂O₃ + 69.2% Fe₃O₄.

** Смешанный сорбент: 70% ү-Fe₂O₃ + 30% Fe₃O₄.

рошо описывается уравнением Ленгмюра с параметрами: $q_m = 6.9 \text{ мг/r} = 0.141 \text{ мг/м}^2 \text{ и } K_L = 3.1 \text{ л/мг}$ (приведены данные для pH 4 и температуры 22°C) [41]. Длительность процесса сорбции составляла 24 ч. При повышении температуры раствора наблюдался небольшой рост величин q_m и K_L .

Таким образом, опубликованные в литературе данные свидетельствуют о том, что сорбция ионов хрома(VI) магнетитом при продолжительности процесса сорбции не более 24 ч хорошо описывается уравнением Ленгмюра. Значения параметров этого уравнения, полученные в упомянутых выше работах (или рассчитанные по экспериментальным результатам этих работ), приведены в табл. 2.

Составлять подобную таблицу для параметров эмпирического уравнения Фрейндлиха, найденных в [19, 36], мы не стали, так как выше было показано, что экспериментальные данные этих работ также удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра, которое хорошо теоретически обосновано и параметры которого имеют ясный физический смысл. Отметим, что ситуация, когда изотерма сорбции с примерно одинаковой точностью описывается уравнениями Фрейндлиха и Ленгмюра является типичной для многих сорбентов.

Из табл. 2 видно, что в размерности мг/г значения емкости адсорбционного монослоя (q_m) порошков магнетита существенно различаются между собой. Однако в размерности мг/м² эти различия сглаживаются и наблюдается взаимосвязь между емкостью адсорбционного монослоя порошков магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома и рН раствора. Так, при рН 2.5 емкость адсорбционного монослоя порошков магнетита равна 0.251 мг/м², при рН 4-4.5 она составляет уже $0.141 - 0.15 \text{ мг/м}^2$, а при рH > 7 снижается до 0.096 мг/м². Эта корреляция неплохо согласуется с приведенными выше литературными данными о снижении эффективности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом с повышением pH раствора. Графически эта зависимость показана на рис. 15. Однако для константы адсорбционного равновесия о такой же четко выраженной корреляции не приходится говорить, так как значение K_L для pH 2.5, найденное в работе [40], не согласуется с данными, полученными другими исследователями (см. табл. 2).

Отметим также близость найденных значений емкости адсорбционного монослоя смешанных сорбентов (магнетит + маггемит) с соответствующими величинами для порошков чистого магнетита. Отсюда можно сделать вывод о том, что адсорбционная емкость маггемита по отношению к ионам шестивалентного хрома близка к соответствующей емкости магнетита.

Факторы, указывающие на хемосорбционный характер сорбции ионов хрома(VI) магнетитом

Практически во всех перечисленных выше работах по сорбции хрома(VI) магнетитом отмечается хемосорбционный характер этого процесса. При этом наблюдается противоречие: сорбция чаще всего описывается изотермой Ленгмюра, которая соответствует протеканию простой физической (или ионообменной) адсорбции и предполагает наличие динамического равновесия между адсорбируемым веществом и сорбентом,



Рис. 15. Зависимость адсорбционной емкости магнетита от pH раствора (по данным табл. 2).

что невозможно, как уже отмечалось выше, при хемосорбции.

Так, в работе [39] изотерма сорбции ионов хрома(VI) магнетитом описывалась уравнением Ленгмюра, но при этом авторы отмечают наличие хемосорбции, так как многократная промывка магнетита после сорбции водой приводит лишь к частичной десорбции с него ионов хрома(VI).

Аналогичное противоречие имеется в работе [42], где для сорбции хрома(VI) использовался сложный композиционный сорбент, в составе которого был магнетит, гематит (α -Fe₂O₃), а также обработанные специальным образом опилки эвкалипта. Сорбция хрома(VI) на этом смешанном сорбенте также лучше всего описывалась изотермой Ленгмюра. Причем емкость сорбента возрастала с ростом температуры раствора, что косвенно указывало на вклад хемосорбции в общий процесс сорбции (так как в случае простой физической адсорбции наблюдался бы обратный эффект уменьшения емкости сорбента с ростом температуры). Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) сорбента после сорбции показала, что хром в нем частично находился в трехвалентном состоянии, т.е. в процессе сорбции произошло восстановление хрома(VI). Ионы хрома(III) и железа(III) преобладали на поверхности магнетита, входящего в состав сорбента [42]. Все это, по сути, также является доказательством протекания хемосорбции ионов хрома(VI) на поверхности магнетита. Авторы предполагают, что это реакция окисления железа(II) до железа(III) и восстановления хрома(VI) до хрома(III) [42]. При этом, по мнению авторов, на поверхности магнетита возможно образование смешанного соединения $Fe_x Cr_{(1-x)}(OH)_3$, так как ионные радиусы железа(III) (0.067 нм) и хрома(III) (0.065 нм) близки между собой. Поэтому в решетке магнетита возможна замена ионов Fe(III) на Cr(III) [42]. О протекании хемосорбции свидетельствует также отсутствие ионов хрома(III) в растворе после завершения процесса сорбции.

РФЭ-спектроскопия поверхности магнетита после сорбции хрома(VI), выполненная в работе [40], также показала пики типичные для Cr(III). Кроме того, было обнаружено небольшое изменение положений пиков железа Fe2p, что, по мнению авторов [40], может свидетельствовать о замещении ионов железа(III) в решетке магнетита на ионы хрома(III) в виду близости их ионных радиусов. Были проведены также цикличные опыты по регенерации магнетита раствором щелочи с последующей повторной сорбцией на нем ионов хрома(VI). Эти эксперименты показали, что от цикла к циклу сорбционная емкость магнетита падает, что указывает на необратимый характер сорбции хрома(VI) на магнетите. Там же авторы отмечают, что в отличие от магнетита сорбция хрома(VI) на маггемите носит обратимый характер [40].

Необратимый характер сорбции хрома(VI) на магнетите отмечен также в работе [32].

В работе [41] был проведен тщательный анализ смешанного сорбента (магнетит + маггемит) после сорбции на нем хрома(VI) с использованием рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной (РФЭ) и КР спектроскопии. Это исследование показало, что после сорбции содержание железа(II) в магнетите снизилось с 8.2 до 3.6%, а количество маггемита в сорбенте возросло с 70 до 89%. При этом в РФЭ спектрах обнаружены пики, соответствующие хрому(III). Данные же КР-спектроскопии свидетельствовали о том. что в сорбенте образовалось смешанное соединение между хромом и железом [41]. Все это также указывает на протекание окислительно-восстановительной реакции между железом(II) в магнетите и ионами хрома(VI) при их сорбции на поверхность магнетита.

Появление хрома(III) в осадке магнетита после сорбции на нем ионов шестивалентного хрома было обнаружено и в работе [43]. Порошки магнетита были получены тремя методами: газофазным, лазерным распылением и химическим осаждением из водного раствора. Их физико-химические свойства были приведены выше в табл. 1. Был выполнен тшательных анализ этих порошков магнетита до и после сорбции на них ионов хрома(VI) с использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [43]. Так, на рис. 16 представлены данные по химическому составу поверхности частиц порошков магнетита после сорбции хрома(VI) [43]. Видно, что в составе всех трех порошков магнетита после окончания процесса сорбции появился хром. Относительная концентрация поглощенного хрома в пересчете на содержание железа в поверхностных слоях магнетита составляет 1–2%.

На рис. 17 представлен типичный для всех образцов спектр Cr2*p* хрома в составе магнетита после сорбции на нем ионов хрома(VI) при возбуждении фотоэмиссии как Mg K_{α} -, так и Al K_{α} -излучением. Видно, что в обоих случаях в спектре присутствует полоса Cr2 $p_{3/2}$, соответствующая энергии связи 576.6 эВ. Положение и форма спектра Cr2*p* однозначно указывают на то, что хром на поверхности частиц магнетита имеет степень окисления +3. Кроме того, после сорбции ионов хрома(VI) в спектрах O1*s* всех трех образцов присутствовала полоса от Fe(OH)₂, а спектры Fe2*p* по своему виду приближались к таковым в Fe₂O₃ и Fe(OH)₃ [43].

Исследование состава порошков магнетита после сорбции хрома(VI) электрохимическим методом, выполненное в работе [44], также подтвер-

дило наличие в нем хрома в трехвалентном состоянии.

Резкое повышение эффективности сорбции хрома(VI) магнетитом при повышении температуры раствора, обнаруженное в целом ряде работ [31, 32, 37, 41] (см. также рис. 8 и 10), тоже является свидетельством протекания хемосорбции при поглощении ионов хрома(VI) магнетитом. На это же указывает большая длительность процесса сорбции, который при комнатной температуре может продолжаться десятки часов и дней (рис. 11). При этом по данным [31] происходит изменение рН раствора (рис. 18).

Как видно из рис. 18, при длительной выдержке порошка магнетита в растворе рН последнего, независимо от концентрации в нем магнетита, вначале смещался в щелочную область (исходный раствор имел pH \approx 7.5). Однако затем, через 7–38 дней выдержки, дальнейшее изменение щелочности раствора протекало неравномерно. Так, при $S \approx 20-40 \text{ м}^2 \text{ рH}$ раствора по-прежнему возрастал до значений рH \approx 9.2–9.4, а при $S > 40 \text{ м}^2$ наоборот снижался до рН ≈ 8–9.2. После 134 дней выдержки наблюдалось дальнейшее понижение рН раствора. И через 302 дня при $S \approx 20 \text{ м}^2$ раствор имел pH 8.2, а при $S > 20 \text{ м}^2 - \text{pH} \approx 7.3$ [31]. Наблюдаемое явление обусловлено, возможно, не только процессом хемосорбции хрома(VI) магнетитом, но и взаимодействием последнего с водой, и это требует дальнейшего изучения.

При длительной выдержке магнетита в растворе с ионами хрома(VI) процесс сорбции уже не может быть описан изотермой Ленгмюра [31]. Об этом свидетельствуют зависимости, представленные на рис. 19.

Видно, что при продолжительности процесса сорбции ионов хрома(VI) магнетитом 240 мин и 28 часов экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямыми с разными углами наклона к оси абсцис, свидетельствующими о протекании и преобладании в этот период времени простой адсорбции, описываемой изотермой Ленгмюра [31]. Причем параметры изотермы меняются со временем, что указывает на неравновесное состояние системы. При более длительном проведении процесса сорбции (7 дней и более) зависимости приобретают уже криволинейный вид (рис. 19), что можно интерпретировать, как свидетельство преобладания хемосорбции в этот период процесса (кривые для длительности сорбции, превышающей 7 дней, на рис. 19 не показаны, чтобы его не загромождать) [31]. Данные зависимости подтверждают высказанное выше предположение о том, что при сорбции хрома(VI) магнетитом одновременно протекают два процесса: простая физическая (или ионообменная) адсорбция и химическая реакция взаимодействия ионов хрома(VI) с магнетитом (хемосорбция),



Рис. 16. Содержание железа, хрома и кислорода на поверхности частиц магнетита, синтезированных тремя методами: (а) газофазным, (б) лазерным распылением и (в) химическим осаждением из водного раствора), после сорбции на них ионов хрома(VI) [43].



Рис. 17. РФЭ-спектры Cr2p-хрома порошка магнетита после сорбции на нем ионов хрома(VI) при возбуждении фотоэмиссии (I) Mg K_{α} -и (2) Al K_{α} -излучением [43].



Рис. 18. Изменение pH раствора в зависимости от общей площади поверхности порошка магнетита, помещенного в раствор с ионами хрома(VI), и длительности процесса сорбции (температура $25 \pm 2^{\circ}$ C) [31].



Рис. 19. Данные по сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при разной длительности процесса сорбции в координатах уравнения (3) [31].

приводящая к образованию смешанного соединения хрома с железом. Причем в начальный период сорбции преобладает первый процесс, а позже доминирует уже второй. На кинетических кривых процессу адсорбции соответствует, повидимому, короткая начальная стадия резкого снижения концентрации ионов хрома(VI) в растворе, а хемосорбции — последующее ее медленное понижение (рис. 11).

Таким образом, о протекании хемосорбции при сорбции ионов хрома(VI) магнетитом свидетельствует:

 необратимы характер сорбции, приводящий к снижению емкости магнетита в отношении ионов хрома(VI) вплоть до нуля при многократном использовании сорбента, а также невозможность его полной регенерации щелочью;

 – большая длительность процесса сорбции, сопровождаемая изменением pH раствора;

 невозможность описания процесса сорбции при большой его длительности изотермой Ленгмюра;

 – резкое увеличении эффективности сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при повышении температуры раствора, что невозможно при протекании простой физической или ионообменной адсорбции;

 изменение степеней окисления хрома с +6 на +3 и ионов железа с +2 на +3 в магнетите, указывающее на протекание окислительно-восстановительной реакции между ионами хрома(VI) в растворе и ионами железа(II) в магнетите;

 появление хрома(III) в магнетите, свидетельствующее об образовании смешанного соединения хрома(III) с железом и возможном частичном замещении железа(III) в магнетите хромом(III) в виду близости их ионных радиусов.

Добавим еще, что, по-видимому, именно разным вкладом адсорбции и хемосорбции в общий процесс сорбции хрома(VI) магнетитом объясняется тот имеющийся разброс данных по адсорбционной емкости магнетита по отношению к хрому(VI) (см. табл. 2) и расхождения в уравнениях, описывающих кинетику процесса сорбции.

Механизм хемосорбции хрома(VI) магнетитом

Таким образом, опубликованные литературные данные свидетельствуют о том, что при сорбции ионов шестивалентного хрома магнетитом протекает окислительно-восстановительная реакция, при которой Fe(II) в магнетите окисляется до Fe(III), а хром(VI) на поверхности магнетита восстанавливается до хрома(III). При этом в тонком поверхностном слое магнетита (или на его поверхности) образуется новое смешанное соединение хрома(III) с железом(III) или, возможно, с железом(II). Например, в работе [42] предполагают, что это соединение имеет общую формулу Fe_xCr_(1 – x)(OH)₃, но экспериментально это не доказано.

По данным другой работы в поверхностном слое магнетита после его взаимодействия с ионами хрома(VI) при pH 2.5 образуется хромит железа FeCr₂O₄ [36]. Его формирование подтверждено рентгенофазовым анализом. Предложено уравнение реакции взаимодействия ионов шестивалентного хрома с магнетитом [36]:

$$3Fe^{2+} + CrO_4^{2-} + 4H_2O = Cr^{3+} + 3Fe^{3+} + 8OH^-.$$
 (5)

Однако, на наш взгляд, это уравнение не соответствует образующемуся соединению $FeCr_2O_4$. Поэтому оно должно иметь другой вид:

$$6Fe^{2+} + 2CrO_4^{2-} + 4H^+ =$$

= $Cr_2O_4^{2-} + 6Fe^{3+} + 4OH^-.$ (6)

В молекулярной форме реакция (6) может быть записана только в том случае, если предположить, что кроме $FeCr_2O_4$ ее дополнительными продуктами будут оксид железа(III), например, маггемит, и гидроксид $Fe(OH)_3$. При этом получается два уравнения с различным соотношением продуктов реакции и реагирующих веществ:

$$7Fe_{3}O_{4} + 2K_{2}CrO_{4} + 11H_{2}O =$$

= FeCr₂O₄ + 7Fe₂O₃ + 6Fe(OH)₃ + 4KOH, (7)

$$7Fe_{3}O_{4} + 2K_{2}CrO_{4} + 8H_{2}O =$$

= FeCr₂O₄ + 8Fe₂O₃ + 4Fe(OH)₃ + 4KOH. (8)

В случае протекания этих реакций взаимодействие хрома(VI) с магнетитом должно сопровождаться повышением pH раствора, что согласуется с экспериментальными данными [31]. Полосы, соответствующие Fe_2O_3 и $Fe(OH)_3$ (или очень близкие к ним), были найдены в РФЭ-спектрах в работе [43]. Но образование $FeCr_2O_4$ в поверхностном слое магнетита не было больше подтверждено рентгенофазовым анализом ни в одной из известных нам публикаций.

Наряду с рассмотренными выше работами по сорбции хрома(VI) магнетитом, где обнаружено химическое взаимодействие между ионами шестивалентного хрома и железом(II) в магнетите, имеются публикации, в которых сорбция практически не принимается во внимание, а магнетит рассматривается как соединение-восстановитель для хрома(VI) [45–49]. Так, в [45] для окислительно-восстановительной реакции между ионами хрома(VI) и магнетитом предложено уравнение:

$$6Fe_{3}O_{4} + 2Na_{2}CrO_{4} + 4H^{+} =$$

= 9 γ -Fe₂O₃ + 2CrOOH + 4Na⁺ + H₂O. (9)

Эту реакцию можно переписать в молекулярной форме:

$$6Fe_{3}O_{4} + 2Na_{2}CrO_{4} + 3H_{2}O =$$

= 9 γ -Fe₂O₃ + 2CrOOH + 4NaOH. (10)

Восстановление хрома(VI) магнетитом по уравнению (10) должно сопровождаться появлением маггемита (γ -Fe₂O₃) в осадке и повышением рН раствора. Последнее, как уже упоминалось выше, согласуется с экспериментальными данными [31]. Образование же в сорбенте маггемита установлено в [41].

Толщина поверхностного слоя магнетита, прореагировавшего с ионами хрома(VI) при pH 7 по данным [45] составляет около 2.4 нм. Дальше реакция взаимодействия хрома(VI) с магнетитом не идет из-за пассивирующего действия этих новых соединений, образовавшихся на поверхности магнетита. Вследствие этого, как показали расчеты [45], максимальная сорбционная емкость магнетита по ионам хрома(VI) не превышает 1.1 мг/м². Если сравнить эту величину с данными табл. 2, то видно, что она примерно на порядок выше представленных там значений для q_m .

В работе [46] в результате анализа РФЭ-спектров магнетита после взаимодействия с раствором хрома(VI) делается вывод о возможном образовании на поверхности магнетита (или в его поверхностном слое) либо оксигидроксида хрома(III), либо смешанного гидроксида (твердого раствора) железа(III) с хромом(III) $Fe_x Cr_{(1-x)}(OH)_3$.

Согласно экспериментальным данным [47] толщина поверхностного слоя магнетита, вступившего в реакцию с ионами шестивалентного хрома при рН 6, возрастает с увеличением концентрации последних в растворе и временем взаимодействия с магнетитом. По оценке [47] максимальное значение толщины поверхностного слоя магнетита, вступившего в реакцию с ионами хрома(VI), составляет примерно 1.5 нм. Спектроскопия рентгеновского поглощения (X-ray absorption fine structure – XAFS) показала, что хром и железо присутствуют на поверхности магнетита в степенях окисления +3. Там также обнаружено большое количество гидроксильных групп [47]. На основании этого авторы предполагают, что хром образует на поверхности магнетита оксигидроксид CrOOH или (Cr,Fe)OOH [47]. Между тем, на рис. 1 этой работы ясно видна близость рентгеновских спектров поглощения хромита железа FeCr₂O₄ и магнетита после выдержки последнего в растворе Na₂CrO₄. Однако этот факт в [47] детально не обсуждается.

Взаимодействие магнетита с ионами шестивалентного хрома при pH 1, 7 и 13 было изучено в работе [48]. При этом было обнаружено образование маггемита и гетита (α-FeOOH). С повышением pH раствора доля гетита в осадке росла, а маггемита наоборот падала. Вся совокупность происходящих процессов, по мнению авторов, может быть описана следующими химическими реакциями [48]:

$$Fe_{3}O_{4} + OH^{-} + H_{2}O = \gamma - Fe_{2}O_{3} + Fe(OH)_{3}^{-},$$
 (11)

$$2Fe(OH)_{3}^{-} + 0.5O_{2} + 2H^{+} =$$

= 2\alpha - FeOOH + 3H₂O, (12)

$$3Fe(OH)_{3}^{-} + CrO_{4}^{2-} + 5H^{+} =$$

= 2α -FeOOH + $2Cr_{x}Fe_{1-x}OOH + 5H_{2}O.$ (13)

Видно, что тут, также как в [47], предполагается образование смешанного оксигидроксида $Cr_xFe_{(1 - x)}OOH$. Причем восстановление хрома(VI) магнетитом, согласно этим реакциям, протекает за счет частичного растворения магнетита с образованием в твердой фазе маггемита. Отметим, что реакция (11) может объяснить наблюдавшееся в [31] понижение рН раствора при длительной выдержке в нем магнетита (см. рис. 18).

По данным очень тщательных исследований [49] на поверхности магнетита при его взаимодействии с ионами шестивалентного хрома в растворе при рН 6 образуется два слоя. Верхний слой, контактирующий с раствором, представляет собой оксигидроксид хрома CrOOH или, возможно, гидроксид Cr(OH)₃. Толщина этого слоя по оценке [49] составляет около 1.5 нм. Под ним находится слой оксида железа(III), а затем – непрореагировавший магнетит. Оценить толщину слоя оксида железа(III) авторы [49] не смогли.

Таким образом, опубликованные в литературе данные по механизму взаимодействия магнетита с ионами шестивалентного хрома достаточно

ЛИННИКОВ

Таблица 3. Опубликованные в литературе данные о составе соединений, образующиеся в поверхностном слое магнетита (или на его поверхности), при его взаимодействии с ионами хрома(VI) в растворах, имеющих разные начальные значения pH. C_0 – начальная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе; $C_{\rm TB}$ – концентрация магнетита в растворе

pН	Продукты реакции	<i>C</i> ₀ , мг/л	<i>C</i> _{тв} , г/л	$C_0/C_{\rm tb},$ мг/г	Источник
1	γ -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH + Cr _x Fe _(1-x) OOH	52	10	5.2	[48]
2	СrООН и/или Fe _x Cr _(1 - x) (OH) ₃	2-59	4-20	0.1-14.8	[42]
2.5	γ -Fe ₂ O ₃ + ???	50	5	5	[40]
2.5	FeCr ₂ O ₄	50-150	5	10-30	[36]
4	γ -Fe ₂ O ₃ + ???	1.5	0.4	3.8	[41]
6	CrOOH или Cr _x Fe _(1 – x) OOH	2.6-260	_	—	[47]
6	CrOOH и/или Cr(OH) ₃ + Fe ₂ O ₃	2.6-260	_	—	[49]
7	γ -Fe ₂ O ₃ + CrOOH	106	20	5.3	[45]
7	γ -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH + Cr _x Fe _(1-x) OOH	52	10	5.2	[48]
7.2	$\operatorname{Fe}_{x}\operatorname{Cr}_{(1-x)}(\operatorname{OH})_{3}$	50	6.5–13	3.9-7.7	[46]
13	γ -Fe ₂ O ₃ + α -FeOOH + Cr _x Fe _(1-x) OOH	52	10	5.2	[48]

противоречивы. Для удобства их дальнейшего анализа они сведены в табл. 3.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что начальное значение рН раствора практически не оказывает влияния на состав продуктов окислительно-восстановительной реакции между магнетитом и ионами хрома(VI). Большинство исследователей сходятся во мнении (и это доказано в ряде рассмотренных выше работ), что одним из этих продуктов является маггемит [40, 41, 45, 48, 49]. В работе [48] наряду с ним обнаружено также образование гетита. По составу хромсодержащих продуктов реакции мнения расходятся. Это может быть оксигидроксид хрома CrOOH или гидроксид Cr(OH)₃ [42, 45, 47, 49], либо смешанный гидроксид (твердый раствор) состава $Fe_x Cr_{(1-x)}(OH)_3$ [42, 46], или оксигидроксид $Cr_x Fe_{(1-x)}OOH$ [47, 48]. Все это высказывается в публикациях в виде предположений, так как экспериментально указанные соединения различить очень трудно из-за близости их спектральных, энергетических и других характеристик. В большинстве рассмотренных работ было установлено, по сути, только появление хрома(III) на поверхности магнетита и преобладание там ионов железа(III), что указывало на окислительно-восстановительной протекание реакции между ионами хрома(VI) в растворе и магнетитом [42, 45-49].

В работе [36], как уже упоминалось, рентгенофазовым анализом доказано образование хромита железа $FeCr_2O_4$. Однако при этом не обнаружен маггемит, который согласно реакциям (7) и (8), тоже должен образовываться в системе.

Предложенный в [48] механизм образования гетита и оксигидроксида $Cr_xFe_{(1-x)}OOH$ по реак-

циям (11)—(13), на наш взгляд, является маловероятным, так как растворимость магнетита в нейтральной и щелочной среде очень мала. Поэтому процесс восстановление хрома(VI) магнетитом при протекании совокупности этих реакций должен быть чрезвычайно медленным, что не соответствует реально наблюдаемой его скорости.

Если сравнить экспериментальные условия проведения реакции между хромом(VI) и магнетитом в рассмотренных выше работах, то видно, что они существенно различаются (см. табл. 3). В частности, имеются отличия и в начальном значении pH раствора, и в соотношении между начальной концентрацией ионов хрома(VI) и содержанием в магнетита в растворе $C_0/C_{\text{тв}}$, от которого, по нашему мнению, зависит состав продуктов реакции. Так, при низких начальных значениях рН раствора и при небольшом значении отношения $C_0/C_{\rm TB}$, уже в первые минуты процесса следует ожидать быстрое повышение pH раствора вследствие как протекания окислительно-восстановительной реакции между хромом(VI) и магнетитом, так и частичного растворения последнего в кислой среде. Поэтому последующее взаимодействие ионов хрома(VI) с магнетитом в этих экспериментах должно происходить, по-видимому, уже при более высоком pH раствора, близком к нейтральному. Иными словами, при небольшой концентрации хрома(VI) в растворе и, напротив, высокой концентрации магнетита в нем, несмотря на низкое начальное значение pH раствора, в ходе окислительно-восстановительной реакции между ионами хрома(VI) и магнетитом, а также частичного растворения последнего в кислой среде, произойдет сдвиг рН раствора к нейтральному значению. И величина этого сдвига будет определять состав образующихся продуктов реакции.

Из табл. 3 видно, что большинство экспериментов по восстановлению хрома(VI) магнетитом было проведено именно при невысоком значении отношения $C_0/C_{\text{тв}}$, не превышающем 8. Поэтому после непродолжительного начального периода основное взаимодействие хрома(VI) с магнетитом экспериментах этих в работ происходило, по-видимому, при более высоких и близких значениях рН раствора. Этим, на наш взгляд, и объясняется практическое отсутствие влияния начального значения рН раствора на состав продуктов реакции. Лишь в работе [36] эксперименты были проведены при довольно высоком отношении $C_0/C_{\text{тв}}$, равном 10–30, и с повышенной начальной концентрацией ионов хрома(VI) в растворе (50–150 мг/л). В результате, возрастание рН раствора в ходе реакции взаимодействия хрома(VI) с магнетитом и его частичного растворения в растворе было, видимо, незначительным, и реакция протекала в кислой среде. Это, возможно, и привело к образованию в твердой фазе хромита железа FeCr₂O₄. Если это так, то становится понятно, почему в остальных рассмотренных выше работах данное соединение не было обнаружено.

Добавим еще, что при восстановлении шестивалентного хрома в растворе ионами железа(II) при pH > 3.9 также был получен смешанный рентгеноаморфный гидроксид состава $Fe_{0.75}Cr_{0.25}(OH)_3$ [50]. А при восстановлении хрома(VI) металлическим железом при pH > 4 установлено образование соединений, состав которых может быть описан формулами $Cr_{0.67}Fe_{0.33}(OH)_3$ или $Cr_{0.67}Fe_{0.33}OOH$ [51]. Однако в некоторых случаях при начальном значении pH < 2 отмечено образование также хромита $FeCr_2O_4$ [52]. Все это, на наш взгляд, является косвенным подтверждением высказанных выше предположений о влиянии pH раствора и отношения C_0/C_{TB} на состав продуктов реакции восстановления хрома(VI) магнетитом.

Кинетика хемосорбции хрома(VI) магнетитом

Выше было отмечено, что литературные данные по кинетике адсорбции ионов шестивалентного хрома на магнетите довольно противоречивы. Найденные там кинетические уравнения являются, на наш взгляд, эмпирическими, так как предполагают чисто адсорбционный характер поглощения ионов хрома(VI) магнетитом [40, 41]. Они не учитывают тот факт, что в данном случае при сорбции одновременно протекают два процесса: адсорбция и хемосорбция. Соотношение скоростей этих процессов может быть разным и во многом определяется условиями сорбционного эксперимента (температура, pH, начальная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе, концентрация магнетита в нем и т.д.). Поэтому в зависимости от условий сорбции ее кинетика может описываться разными адсорбционными кинетическими уравнениями.

Между тем, в литературе имеются работы [25, 31, 37, 45, 53], где исследовалась именно кинетика хемосорбции хрома(VI) на магнетите, а точнее кинетика окислительно-восстановительного процесса между ионами шестивалентного хрома и магнетитом. Однако при этом не принималась во внимание возможная адсорбция ионов хрома(VI) на поверхности магнетита в начальный период процесса.

Из приведенных выше данных по механизму хемосорбции видно, что, по-видимому, этот процесс представляет собой целую совокупность одновременно или последовательно протекающих химических реакций. Поэтому исследование его кинетики, возможно, позволит установить химическую реакцию, лежащую в его основе и определяющую скорость его протекания. Эти результаты, кроме того, имеют важное практическое значение для промышленного применения магнетита в качестве сорбента для удаления токсичных ионов хрома(VI) из загрязненных растворов. Однако при этом необходимо соблюсти и выполнить ряд условий, чтобы полученные данные были достоверными, и их можно было однозначно интерпретировать. Прежде всего, следует учесть или минимизировать вклад адсорбции при взаимодействии хрома(VI) с магнетитом, за счет которой может происходить значительное снижение концентрации хрома(VI) в растворе в начальный период процесса. Это можно сделать, например, проводя процесс сорбции при повышенной температуре. Далее, начальная концентрация хрома в растворе должна быть такой, чтобы последующее ее понижение за счет хемосорбции можно было зафиксировать с достаточной точностью. Кроме того, следует иметь в виду, что в данном случае протекает гетерогенная реакция, скорость которой определяется не только концентрацией ионов хрома(VI) в растворе, но также и величиной общей поверхности порошка магнетита, помещенного в раствор. Его действующая поверхность, доступная для взаимодействия с ионами шестивалентного хрома, по мере протекания окислительно-восстановительной реакции между хромом(VI) и магнетитом будет уменьшаться из-за пассивирующего действия образующихся в поверхностном слое магнетита (или на его поверхности) новых химических соединений, снижая, в итоге, и общую скорость процесса. Следовательно, чтобы исключить это влияние, в кинетических экспериментах в раствор с хромом(VI) должно быть введено такое количество порошка магнетита, чтобы уменьшением его действующей



Рис. 20. Кинетика сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при температурах 60 и 80°С в координатах уравнения (15) [31].

поверхности в ходе хемосорбции можно было пренебречь.

Наиболее полно перечисленные выше условия были выполнены в работе [31], где в модельный раствор сульфата натрия (400 мг/л), содержащий ионы шестивалентного хрома (K_2CrO_4), вводилось избыточное количество магнетита так, чтобы уменьшением его доступной для хемосорбции поверхности в ходе сорбционного процесса можно было пренебречь. Чтобы снизить влияние адсорбции, опыты проводились при повышенной температуре раствора. Для описания кинетики взаимодействия ионов хрома(VI) с магнетитом было предложено следующее уравнение [31]:

$$-\frac{dC}{d\tau} = k \frac{S}{v} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C^{z} = K \frac{S}{v} C^{z}, \qquad (14)$$

где v — объем раствора, м³; k — константа скорости реакции хемосорбции; E — энергия активации реакции хемосорбции, Дж/моль; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура, K; z — порядок уравнения; K — интегральная константа скорости процесса хемосорбции.

Интегрирование уравнения (14) при z = 1 дает следующую формулу:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k\frac{S}{v}\exp\left(-\frac{E}{RT}\right)\tau = -K\frac{S}{v}\tau,\qquad(15)$$

где, как и выше, C_0 – начальная концентрация ионов шестивалентного хрома в растворе.

Результаты выполненных экспериментов в координатах уравнения (15) представлены на рис. 20 и 21 [31].

Линейный вид зависимостей, представленных на рис. 20 и 21, свидетельствует о том, что уравнение (14) адекватно описывает опытные данные



Рис. 21. Кинетика сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при температуре 98°С в координатах уравнения (15) [31].

при z = 1. Причем, при температурах 60 и 80°С аппроксимирующие прямые проходят не через начало оси ординат, и первые экспериментальные точки отклоняются от теоретически ожидаемой линейной зависимости (рис. 20). Это указывает на существенный вклад адсорбции в начальный момент процесса в этих экспериментах. Однако после повышения температуры до 98°С такого отклонения уже не наблюдается (рис. 21). Очевидно, что в последнем случае повышение температуры процесса до 98°С привело к тому, что скорость хемосорбции превысила скорость адсорбции. В результате, наблюдаемое при температурах 60 и 80°С отклонение аппроксимирующих прямых от начало оси ординат исчезло [31].

Для обобщения экспериментальных данных по хемосорбции при разных температурах формула (15) может быть преобразована к виду [31]:

$$\ln\left[\frac{1}{\tau S}\ln\frac{C_0}{C}\right] = \ln k - \frac{E}{RT}.$$
 (16)

Обобщенные экспериментальные результаты для нескольких температур при pH 10.5 в координатах уравнения (16) приведены на рис. 22. Видно, что все экспериментальные точки хорошо аппроксимируются прямой, что снова подтверждает справедливость уравнения (15) [31].

Проведенные эксперименты показали, что параметры хемосорбционного процесса зависят от начального значения pH раствора, в котором протекает сорбция (табл. 4) [31].

Данные, представленные в табл. 4, показывают, что химическая реакции взаимодействия хрома(VI) с магнетитом имеет достаточно высокую энергию активации. Поэтому при нанометровом размере частиц магнетита диффузионный перенос в растворе ионов шестивалентного хрома к



Рис. 22. Экспериментальные данные по кинетике сорбции ионов хрома(VI) магнетитом при pH 10.5, $S = 54.45 \text{ м}^2$ и температурах 68, 80 и 98°C в координатах уравнения (16) [31].

поверхности частиц магнетита не будет стадией, определяющей общую скорость процесса, и даже в неперемешиваемом мешалкой растворе хемосорбция будет протекать в кинетическом режиме.

Высокие значения коэффициентов корреляции и критерия Фишера подтверждают, что формула (14) достоверно описывает полученные экспериментальные данные при z = 1 [31].

С повышением начального значения pH раствора наблюдается рост энергии активации процесса хемосорбции и предэкспоненциального множителя *k* в уравнении (14) (см. табл. 4). Это обусловлено, видимо, смещением заряда поверхности частиц магнетита в отрицательную область и появлением дополнительного электростатического барьера при их взаимодействии с магнетитом.

Рассмотрим другие аналогичные работы. Так, в [37] было изучено поглощение хрома(VI) магнетитом при pH 2 и трех разных температурах: 30, 40 и 50°С. Полученные зависимости показаны в [37] на рис. 5. Их обработка была произведена по нескольким кинетическим уравнениям. При этом наиболее высокий коэффициент корреляции со-



Рис. 23. Экспериментальные данные с рис. 5 работы [37] в координатах уравнения (15). Начальная концентрация хрома(VI) в растворе – 20 мг/л, концентрация магнетита в растворе – 2 г/л.

ответствовал уравнению второго порядка относительно концентрации ионов хрома(VI) в растворе. У уравнения первого порядка он был несколько ниже [37]. Однако при этом не было учтено влияние адсорбции, которая может исказить вид кинетических зависимостей в начале процесса. Поэтому мы пересчитали эти экспериментальные данные. Результаты перерасчета в координатах уравнения (15) представлены на рис. 23.

Как видно, зависимости на рис. 23 аналогичны тем, что были получены в работе [31] (см. выше рис. 20 и 21). Первые экспериментальные точки при температурах раствора 40 и 50°С так же, как и на рис. 20, отклоняются от прямолинейной зависимости, что можно объяснить, как и ранее, влиянием адсорбции. Однако при температуре 30°С линейная зависимость имеет место с самого начала процесса, что не совсем понятно, так как тут влияние адсорбции и, соответственно, отклонение от линейности должно быть самым сильным.

На рис. 24 эти же экспериментальные данные представлены в координатах уравнения (14) по-

Таблица 4. Зависимость параметров уравнения (14) при z = 1 от начального значения pH раствора сульфата натрия (400 мг/л), в котором протекал процесс сорбции ионов шестивалентного хрома (S_n – стандартное отклонение E, n – число экспериментальных точек, F – критерий Фишера) [31]

pН	<i>k</i> , м/с	Е, кДж/моль	<i>S</i> _n , кДж/моль	п	R _c	F
3.3	5953.89	89.9	4.5	34	0.962	401.3
4.8	108.535×10^5	113.7	7.3	40	0.929	240.8
7.5	230.436×10^5	117.2	6.4	34	0.956	338.8
9.15	2829.84×10^5	126.7	5.5	23	0.980	523.7
10.5	25990.2×10^5	133.4	4.3	26	0.988	982.3



Рис. 24. Экспериментальные данные работы [37] в координатах уравнения (17).

сле его интегрирования при z = 2. В этом случае данное уравнение принимает вид:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + k \frac{S}{V} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \tau = \frac{1}{C_0} + K \frac{S}{V} \tau.$$
(17)

Видно, что тут также первые экспериментальные точки для температур 40 и 50°С отклоняются от ожидаемой линейной зависимости. Это тоже, по-видимому, объясняется влиянием адсорбции. И так же, как и на рис. 23, имеет место линейная зависимость для опытных данных при температуре 30°С. Таким образом, результаты [37] не позволяют однозначно определить каким уравнением. первого или второго порядка относительно концентрации ионов хрома(VI) в растворе, описывается кинетика поглошения шестивалентного хрома магнетитом в экспериментах этой работы. В принципе, в этом нет ничего удивительного, так как математически можно показать, что при небольшом диапазоне изменения отношения C/C_0 уравнения (15) и (17) примерно с одинаковой точностью описывают экспериментальные данные. И для того, чтобы получить достоверные отличия между ними необходимо увеличить диапазон изменения отношения C/C_0 . Для иллюстрации сказанного на рис. 25 в координатах уравнения (17) показаны экспериментальные результаты работы [31], представленные выше на рис. 21.

Из рис. 25 видно, что в данном случае диапазон изменения отношения C/C_0 был достаточно широк, и в координатах уравнения (17) вместо линейной наблюдается ярко выраженная криволинейная зависимость, позволяющая однозначно сделать вывод о том, что уравнение второго порядка не подходит для описания полученных в [31] экспериментальных данных по кинетике взаимодействия ионов хрома(VI) с магнетитом.



Рис. 25. Экспериментальные данные, представленные на рис. 21, в координатах уравнения (17).



Рис. 26. Экспериментальные данные, представленные на рис. 8 работы [32], в координатах уравнений (15) (а) и (17) (б).

Рассмотрим экспериментальные данные по кинетике сорбции ионов хрома(VI) нанопорошком магнетита, представленные на рис. 8 работы [32]. В настоящей статье они были показаны выше на рис. 11. Результаты их обработки по уравнениям (15) и (17) представлены на рис. 26.

Как видно, вследствие небольшого диапазона изменения отношения C/C_0 , полученные резуль-





Рис. 27. Экспериментальные данные по взаимодействию ионов хрома(VI) с природным магнетитом, представленные на рис. 1а работы [25], в координатах уравнений (15) (а) и (17) (б).

таты с примерно одинаковой точностью могут быть описаны уравнением (14) с z = 1 и z = 2.

В работе [25] было исследовано восстановление ионов хрома(VI) в водных растворах натуральным и синтетическим магнетитом при pH 4, 6 и 8. Некоторые из полученных экспериментальных данных представлены на рис. 1 этой работы. Результаты их обработки по уравнениям (15) и (17) показаны на рис. 27.

Из рис. 27 следует, что хемосорбция хрома(VI) на природном магнетите тоже может быть с примерно одинаковой точностью описана уравнениями (15) и (17). Ни одному из них не может быть отдано предпочтение. Причина этого все та же недостаточно широкий диапазон изменения отношения C/C_0 в экспериментах [25] с природным магнетитом.

Результаты обработки экспериментальных данных по взаимодействию ионов шестивалентного хрома с синтетическим наномагнетитом,



Рис. 28. Экспериментальные данные по взаимодействию ионов хрома(VI) с синтетическим магнетитом, представленные на рис. 1с работы [25], в координатах уравнений (15) (а) и (17) (б).

представленные на рис. 1с этой же работы, показаны на рис. 28.

Как видно из рис. 28а, кинетика восстановления ионов хрома(VI) синтетическим магнетитом при рН 6 и 8, как и в работах [32, 37], а также при использовании природного магнетита (рис. 27), тоже с одинаковой точностью может быть описано уравнениями (15) и (17). Однако при рН 4, где диапазон изменения отношения C/C_0 был достаточно широк, картина меняется, и только формула (15) корректно описывает полученные результаты. В координатах же уравнения (17) наблюдается криволинейная зависимость (см. рис. 28б).

Восстановление ионов шестивалентного хрома магнетитом при рН 7 было исследовано в работе [45]. Результаты обработки полученных там экспериментальных данных по уравнениям (15) и (17) показаны на рис. 29.

Как видно, результаты этой работы однозначно свидетельствуют о том, что кинетика хемосорб-

135



Рис. 29. Экспериментальные данные, представленные на рис. 1а работы [45], в координатах уравнений (15) (а) и (17) (б).

ции ионов шестивалентного хрома на магнетите лучше всего описываются уравнением (15).

В другой работе этих же авторов показано, что магнетит восстанавливает на своей поверхности ионы хрома(VI) до хрома(III), и на рис. 1 этой работы представлены данные по кинетике поглощения и восстановления хрома(VI) магнетитом [53]. Результаты обработки этих данных в координатах уравнений (15) и (17) показаны на рис. 30. Видно, что тут наблюдается такая же картина, как и выше: в координатах формулы (15) имеется хорошая линейная зависимость, подтверждающая применимость этого уравнения для описания окислительно-восстановительной реакции между ионами шестивалентного хрома и магнетитом, а в координатах формулы (17) - четко выраженная кривая, свидетельствующая о невозможности описания данного процесса этим уравнением.

Таким образом, анализ опубликованных в литературе экспериментальных данных свидетельствует о том, что кинетика восстановления хрома(VI) магнетитом (т.е. процесс хемосорбции ионов шестивалентного хрома на магнетите) хорошо описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации хрома(VI) в



Рис. 30. Экспериментальные данные, представленные на рис. 1 работы [53], в координатах уравнений (15) (а) и (17) (б).

растворе. Представляет интерес, далее, сравнить значения интегральной константы скорости процесса хемосорбции K в рассмотренных выше работах (где это возможно). Результаты этого сравнения для температуры 25°С графически представлены на рис. 31.

Как видно, между значениями К, рассчитанными по экспериментальным данным работ [25] и [31, 32], имеются значительные расхождения. Более того, значения интегральной константы скорости процесса хемосорбции, которые были рассчитаны по результатам работ [45, 53], оказались равны 1.78 × 10⁻¹⁰ и 1.74 × 10⁻¹⁰ м/с соответственно, что на несколько порядков превышает аналогичные величины для [25, 31, 32]. Поэтому они не показаны на рис. 31. Несмотря на это, на рис. 31 все же прослеживаются некоторые закономерности. Так, расчетные точки для К работ [31, 32] хорошо согласуются между собой и ложатся на одну кривую, хотя в этих работах использовались образцы магнетита, синтезированные разными методами. Общее у них было только

одно – в обоих случаях сорбция проводилась в растворе сульфата натрия с концентрацией последнего 400 мг/л. Между значениями К, рассчитанными по экспериментальным данным [25], также наблюдается неплохая корреляция. Все они как для натурального магнетита, так и для синтезированного ложатся на одну кривую (пунктирная линия на рис. 31). Только одна точка для натурального магнетита при pH 8 существенно отклоняется от этой зависимости, что, по-видимому, связано с ошибкой эксперимента. Из рис. 31 также видно, что зависимости для работ [31, 32] и [25] имеют одинаковую форму и идут практически параллельно друг другу, хотя отличаются по значениям в несколько раз. Наблюдаемые отличия в величине K объясняются, видимо, влиянием химического состава раствора, в котором протекал сорбционный процесс. Так, хемосорбцию в работах [31, 32], как уже упоминалось выше, изучали в растворе сульфата натрия (400 мг/л), а в [25] — в растворе 0.01 М NaCl. В работах же [45, 53] взаимодействие ионов хрома(VI) с магнетитом исследовали в 0.1 М растворе NaCl. По данным [54] состав и концентрация фонового электролита оказывают существенное влияние на сорбцию хрома(VI) магнетитом.

Найденный первый порядок (относительно концентрации ионов шестивалентного хрома в растворе) процесса восстановления хрома(VI) магнетитом, на первый взгляд, не согласуется с рассмотренными выше, в предыдущем разделе данной статьи, уравнениями этой реакции. Одна-ко он объясняется, очевидно, тем, что на самом деле восстановление ионов хрома(VI) до хрома(III) железом(II), которое входит в состав магнетита, происходит в результате не одной, а трех последовательных окислительно-восстановительных реакций [7]:

$$Cr(VI) + Fe(II) = Cr(V) + Fe(III), \quad (18)$$

$$Cr(V) + Fe(II) = Cr(IV) + Fe(III), \quad (19)$$

$$Cr(IV) + Fe(II) = Cr(III) + Fe(III).$$
(20)

Эти реакции протекают на поверхности магнетита. Так, ион хрома(VI), после взаимодействия с ионом Fe(II) в одном месте поверхности магнетита по реакции (18), для дальнейшего своего восстановления до хрома(IV) должен мигрировать в другую точку его поверхности, где есть неокисленный ион Fe(II). Восстановившись там по реакции (19) до Cr(IV) он, затем, снова должен перескочить на новый участок поверхности магнетита, на котором также имеется ион Fe(II), и т.д. В тех местах поверхности магнетита, где произошло восстановление железа(II) до железа(III), структура твердой фазы, очевидно, меняется и образуется маггемит. Так, в работе [55] показано, что в окислительной среде происходит трансформация магнетита именно в маггемит.



Рис. 31. Зависимость интегральной константы скорости процесса хемосорбции ионов хрома(VI) на магнетите K при температуре $25 \pm 3^{\circ}$ С от начального значения pH раствора по данным работ [25, 31, 32].

Появление маггемита в составе порошка магнетита после сорбции ионов шестивалентного хрома доказано, как уже упоминалось выше, во многих работах [40, 41, 45, 48, 49].

Каждая из реакций (18)–(20) имеет, как легко заметить, первый порядок относительно концентрации ионов хрома в растворе. И самая медленная из них определяет общую скорость процесса. По мнению некоторых исследователей, это реакция (19), так как она связана со сменой координационного числа лигандов у ионов хрома, с переходом от тетраэдрической конфигурации к октаэдрической [7, 56].

Соотношение между адсорбционной и полной сорбционной емкостью магнетита по отношению к ионам хрома(VI)

При использовании магнетита в качестве сорбента для удаления токсичных ионов шестивалентного хрома из загрязненных растворов необходимо знать его адсорбционную и полную сорбционную емкость по отношению к ним. Такая оценка для сульфатного раствора (400 мг/л сульфата натрия) была сделана в [31]. Полученные зависимости представлены на рис. 32.

Эти зависимости описываются уравнениями [31]:

$$q_m = -0.0086 \text{pH} + 0.0913, \tag{21}$$

$$q_f = -0.0615 \text{pH} + 0.7168, \qquad (22)$$

где q_f — полная сорбционная емкость магнетита, мг/м².

Здесь под адсорбционной емкостью подразумевается то количество ионов хрома(VI), которое поглощается поверхностью магнетита в первые минуты сорбционного процесса, когда вкладом хемосорбции можно пренебречь. Под полной же сорбционной емкостью имеется в виду макси-



Рис. 32. Зависимость адсорбционной (о) и полной сорбционной (•) емкости магнетита по отношению к ионам хрома(VI) от начального значения pH очищаемого раствора [31].

мальное количество ионов хрома(VI), которое может поглотить магнетит при его очень длительной выдержке в очищаемом растворе или при повышенной температуре проведения сорбции, когда преобладает уже хемосорбционный процесс.

Как видно из рис. 32, с увеличением начального значения pH очищаемого раствора адсорбционная и полная сорбционная емкости магнетита по отношению к хрому(VI) падают и при pH 11 они практически равны нулю. При pH 3.3 полная сорбционная емкость магнетита почти на порядок превосходит его адсорбционную емкость.

Если сравнить между собой рис. 32 и рис. 15, то нетрудно заметить, что значения сорбционной емкости магнетита по отношению к ионам шестивалентного хрома, представленные на рис. 15, занимают промежуточное положение между зависимостями адсорбционной емкости и полной сорбционной емкости, показанными на рис. 32. Так, согласно рис. 15 сорбшионная емкость магнетита по отношению к хрому(VI) при рН 6 равна примерно 0.1 мг/м^2 , в то время, как согласно рис. 32 адсорбционная емкость магнетита при том же значении рН раствора составляет около 0.05 $M\Gamma/M^2$, а полная сорбционная емкость — примерно 0.35 мг/м². Наблюдаемое соотношение вполне закономерно и объяснимо, так как значения сорбционной емкости на рис. 15 соответствуют длительности процесса сорбции около 24 ч. Понятно, что при такой продолжительности процесса становится уже заметным вклад хемосорбции, что и приводит к увеличению найденного значения сорбционной емкости. Поэтому оно превышает аналогичную величину адсорбционной емкости на рис. 32 (0.05 мг/м^2). Но так как процесс хемосорбции еще прошел не до конца, то оно ниже полной сорбционной емкости магнетита при данном pH раствора (0.35 мг/м²).

По данным [45] полная сорбционная емкость магнетита при рН 7 по отношению к ионам хрома(VI), как уже упоминалось выше, составляет около 1.1 мг/м². Эта величина примерно в три раза выше той оценки, что следует из рис. 32 и обусловлена, по-видимому, опять таки, отличием в химическом составе раствора. гле происхолило взаимодействие магнетита с хромом(VI). Выше уже упоминалось, что концентрация и состав фонового электролита очень сильно влияют на скорость процесса хемосорбции. В [45] фоновым электролитом был раствор 0.1 М NaCl, интегральная константа скорости процесса хемосорбции в котором примерно на два порядка выше той же величины для раствора сульфата натрия с концентрацией 400 мг/л. Вследствие этого, в [45] глубина слоя магнетита, вступившего в окислительно-восстановительную реакцию с ионами шестивалентного хрома была, видимо, больше, чем в [31], что и привело к более высокому значению полной сорбционной емкости в этой работе.

Интересно отметить еще один факт. Из рис. 32 следует, что с повышением pH раствора полная сорбционная емкость магнетита по отношению к ионам хрома(VI) падает. Это не совсем понятно, так как в данном случае протекает гетерогенная реакция, и величина общей площади поверхности частиц магнетита не меняется с изменением pH раствора. Поэтому кислотность раствора не должна оказывать влияния на полную сорбционную емкость магнетита.

Данное явление можно объяснить, если предположить, что оно обусловлено двумя факторами. С одной стороны, это замедление скорости окислительно-восстановительной реакции между хромом(VI) и магнетитом с повышением pH раствора (см. рис. 31), а с другой стороны — возможное уменьшение действующей поверхности магнетита из-за адсорбции на ней гидроксильных ионов. Выше мы уже отмечали, что с повышением pH раствора величина адсорбции этих ионов на поверхность магнетита растет (рис. 2 и 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, магнетит является перспективным сорбентом для удаления ионов токсичного шестивалентного хрома из загрязненных природных и сточных вод.

При сорбции ионов хрома(VI) на магнетите одновременно протекают два процесса: обычная адсорбция и хемосорбция (окислительно-восстановительная реакция между ионами шестивалентного хрома и магнетитом). Последняя сопровождается окислением железа(II) в магнетите до железа(III) и восстановлением ионов хрома(VI)

до хрома(III) с образованием в поверхностном слое магнетита (или на его поверхности) маггемита и ряда других соединений, в том числе смешанных соединений хрома(III) с железом. Химический состав этих соединений определяется начальной кислотностью раствора, из которого происходит сорбция ионов хрома(VI) и соотношением между их концентрацией и количеством порошка магнетита, введенного в раствор.

Вследствие протекания хемосорбции, в отличие от обычных сорбентов, происходит необратимое связывание ионов шестивалентного хрома магнетитом, что исключает их повторное попадание в окружающую среду.

Кинетика окислительно-восстановительного процесса между хромом(VI) и магнетитом описывается уравнением реакции первого порядка относительно концентрации ионов хрома(VI) в растворе. Параметры этого уравнения определяются кислотностью и составом хромсодержащего раствора. С ростом pH скорость взаимодействия ионов хрома(VI) с магнетитом снижается.

Сорбционная емкость магнетита, по мере насыщения его хромом, необратимо падает. И для ее восстановления необходимо удаление поверхностного слоя у частиц магнетита (например, путем частичного растворения в кислоте). Сорбционная емкость магнетита по отношению к ионам хрома(VI) также уменьшается с ростом pH очищаемого раствора, и при pH > 11 она практически равна нулю.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Salnikow K., Zhitkovich A. // Chem. Res. Toxicol. 2008. V. 21. P. 28–44.

https://doi.org/10.1021/tx700198a

- Руководство по профессиональным заболеваниям / Под ред. Измерова Н.Ф. М.: Медицина, 1978.
- 3. *Costa M.* // Crit. Rev. Toxicol. 1997. V. 27. P. 431–442. https://doi.org/10.3109/10408449709078442
- 4. Zhitkovich A. // Chem. Res. Toxicol. 2011. V. 24. P. 1617–1629. https://doi.org/10.1021/tx200251t
- Справочник по профессиональной патологии / Под ред. Грацианской Л.Н. и Ковшило В.Е. М.: Медицина, 1981.
- Kurniawan T.A., Chan G.Y.S., Lo W.-H., Babel S. // Chemical Engineering Journal. 2006. V. 118. P. 83–98. https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.01.015
- Buerge I.J., Hug S.H. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 1426–1432.
- Jin W., Du H., Zheng S., Zhang Y. // Electrochimica Acta. 2016. V. 191. P. 1044–1055. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.130
- Mitrakas M.G., Pantazatou A.S., Tzimou-Tsitouridou R., Sikalidis C.A. // Desalination and Water Treatment. 2011. V. 33(1–3). P. 77–85. https://doi.org/10.5004/dwt.2011.2620

- Owlad M., Aroua M.K., Daud W.A.W., Baroutian S. // Water Air Soil Pollut. 2008. V. 200(1). P. 59–77. https://doi.org/10.1007/s11270-008-9893-7
- Mohan D., Pittman C.U., Jr. // J. Hazardous Materials. 2006. V. B137. P. 762–811. https://doi.org/10.1016/j.hazmat.2006.06.060
- Venditti F., Cuomo F., Ceglie A., Ambrosone L., Lopez F. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 173. P. 552–557. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.121
- Kairbekov Zh.K., Yemelyanova V.S., Shakiyeva T.V., Dossumova B.T., Dzhatkambayeva U.N., Shakiyev E.M. // Advanced Materials Research. 2015. V. 1079–1080. P. 88–94. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1079-1080.88.
- 14. *Moghimi A.* // Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater. 2016. V. 5(3). P. 203–212.
- 15. *Horst M.F., Alvarez M., Lassalle V.L.* // Separation Science and Technology. 2016. V. 51. № 3. P. 550–563. https://doi.org/10.1080/01496395.2015.1086801
- Saharan P., Chaudhary G.R., Mehta S.K., Umar A. // J. Nanoscience and Nanotechnology. 2014. V. 14. P. 627–643. https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9053
- Xu P, Zeng G.M., Huang D.L., Feng C.L., Hu S., Zhao M.H., Lai C., Wei Z., Huang C., Xie G.X., Liu Z.F. // Science of the Total Environment. 2016. V. 424. P. 1–10. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.02.023
- Hu J., Chen G., Lo I.M.C., ASCE M. // J. Environ. Eng. 2006. V. 132. P. 709–715. https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(2006)132:7(709)
- Chowdhury S.R., Yanful E.K. // J. Environmental Management. 2010. V. 91. P. 2238–2247. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.06.003
- 20. Zhao J., Guan X., Unuma H. // J. Ceramic Society of Japan. 2007. V. 115. № 8. P. 475–478.
- 21. *Вайнштейн И.А*. Очистка и использование сточных вод травильных отделений. М.: Металлургия, 1986. С. 82.
- 22. *Gheju M.* // Water Air Soil Pollut. 2011. V. 222. P. 103–148. https://doi.org/10.1007/s11270-011-0812-y
- Pang Y., Zeng G., Tang L., Zhang Y., Liu Y., Lei X., Li Z., Zhang J., Liu Z., Xiong Y. // Chemical Engineering J. 2011. V. 175. P. 222–227. https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.098
- 24. Gallios G.P., Vaclavikova M. // Environ. Chem. Lett. 2008. V. 6. P. 235–240. https://doi.org/10.1007/s10311-007-0128-8
- Villacís-García M., Villalobos M., Gutiérrez-Ruiz M. // J. Hazardous Materials. 2015. V. 281. P. 77–86. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.07.007
- Hasany S.F., Ahmed I., Rajan J., Rehman A. // Nanoscience and Nanotechnology. 2012. V. 2(6). P. 148–158. https://doi.org/10.5923/j.nn.20120206.01
- 27. Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И., Платонов В.В. // ЖТФ. 2002. Т. 72. С. 76–82.
- Medvedeva I., Uimin M., Yermakov A., Mysik A., Byzov I., Linnikov O., Rodina I., Platonov V., Osipov V. // J. Nanoparticle Research. 2012. V. 14. № 3. P. 740–750. https://doi.org/10.1007/s11051-012-0740-9

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021

- 29. Bernal J.D., Dasgypta D.R., Mackay A.S. // Clay Miner. Bull. 1959. V. 4. № 21. P. 15–30.
- 30. Kijama M. // Ibid. 1974. V. 47. № 7. P. 1646-1650.
- 31. Линников О.Д., Родина И.В. // Вода: Химия и экология. 2016. № 2. С. 71–82. (*Linnikov O.D., Rodina I.V.* // Sci Revs Chem. 2018. V. 8. № 1. Р. 1–17.)
- 32. Линников О.Д., Родина И.В., Шевченко В.Г., Ермаков А.Е., Медведева И.В., Мысик А.А., Уймин М.А., Щеголева Н.Н., Платонов В.В., Осипов В.В. // Вода: химия и экология. 2011. № 5. С. 68–75. (Linnikov O., Rodina I., Shevchenko V., Medvedeva I., Uimin M., Schegoleva N., Yermakov A., Platonov V., Osipov V. // Desalination and water treatment. 2014. V. 52. № 1–3. P. 324–330.) https://doi.org/10.1080/19443994.2013.786654
- Barale M., Lefèvre G., Carrette F., Catalette H., Fèdoroff M., Cote G. // J. Colloid and Interface Science. 2008. V. 328. P. 34–40. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.09.007
- Vidojkovic S., Rodriguez-Santiago V., Fedkin M.V., Wesolowski D.J., Lvov S.N. // Chemical Engineering Science. 2011. V. 66. P. 4029–4035. https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.05.021
- Tombácz E., Illés E., Majzik A., Hajdú A., Rideg N., Szekeres M. // Croatica Chemica Acta CCACCA. 2007. V. 80. № 3–4. P. 503–515.
- 36. Hu J., Lo I.M.C., Chen G. // Water Science and Technology. 2004. V. 50. № 12. P. 139–146. https://doi.org/10.2166/wst.2004.0706
- Namdeo M., Bajpai S.K. // EJEAFChe. 2008. V. 7(7). P. 3082–3094.
- Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. / Изд. 2-е исправл. и допол. М.: Химия, 1988.
- Лесникович А.И., Воробьева С.А., Карпенко Н.В. // ЖПХ. 1994. Т. 67. В. 3. С. 500-502. (Lesnikovich A.I., Vorobyova S.A., Karpenko N.V. // Zh. Prikl. Khim. 1994. V. 67. P. 500-502, in Russian.)
- Yuan P., Liu D., Fan M., Yang D., Zhu R., Ge F., Zhu J., He H. // J. Hazardous Materials. 2010. V. 173. P. 614– 621.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.129

 Chowdhury S.R., Yanful E.K., Pratt A.R. // J. Hazardous Materials. 2012. V. 235–236. P. 246–256. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.07.054

- 42. *Zhu Z., Zhu Y., Yang F., Zhang X., Qin H., Liang Y., Liu J. //* Desalination and Water Treatment. 2014. V. 52. № 16– 18. P. 3133–3146. https://doi.org/10.1080/19443994.2013.798841
- 43. *Кузнецов М.В., Линников О.Д., Родина И.В.* // Неорганические материалы. 2012. Т. 48. № 2. С. 213–219. (*Kuznetsov M.V., Linnikov O.D., Rodina I.V.* // Inorganic Materials. 2012. V. 48. № 2. Р. 169–175.) https://doi.org/10.1134/S0020168512020148
- 44. Булдакова Л.Ю., Линников О.Д., Родина И.В., Янченко М.Ю. // Неорганические материалы. 2015. Т. 2. № 2. С. 180–183. (Buldakova L. Yu., Linnikov O.D., Rodina I.V., Yanchenko M.Yu. // Inorganic Materials. 2015. V. 51. № 2. Р. 138–141.) https://doi.org/10.1134/S0020168515010033
- 45. Peterson M., White A.F., Brown E., Jr., Parks G.A. // Environ. Sci. and Technol. 1997. V. 31. № 5. P. 1573– 1576.
- 46. Jung Y., Choi J., Lee W. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 1968–1975. https://doi.org/10.1016/i.chemosphere.2007.02.028
- Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S., Brown G.E., Nelson E.J., Chambers S.A. // Surface Science. 1999. V. 424.
- P. 219–231.
 48. *He Thomas Y., Traina S.J.* // Environ. Sci. and Technol. 2005. V. 39. P. 4499–4504.
- 49. Kendelewicz T., Liu P., Doyle C.S., Brown G.E. // Surface Science. 2000. V. 469. P. 144–163.
- Eary L.E., Rai D. // Environ. Sci. and Technol. 1988.
 V. 22. P. 972–977.
- Li X., Cao J., Zhang W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 7. P. 2131–2139.
- 52. Chen S.-S., Hsu B.-C., Hung L.-W. // J. Hazardous Materials. 2008. V. 152. P. 1092–1097. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.086
- 53. Peterson M., Brown G.E., Parks G.A. // Colloid and Surfaces A. 1996. V. 107. P. 77–88.
- 54. *Meena A.H., Arai Y. //* Meena and Arai Geochem. Trans. 2016. V. 17. P. 1–13. https://doi.org/10.1186/s12932-016-0033-9
- 55. White A.F., Peterson M.L., Hochella M.F., Jr. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1994. V. 58. № 8. P. 1859–1875.
- 56. *Tong J.Y., King E.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1960. V. 82. № 15. P. 3805–3809.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 2, с. 141–152

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 541.12+536.77

ТРИ ВИДА ДВУХФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ НАТЯЖЕНИЙ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ПАРА И ЖИДКОСТИ ВНУТРИ ЩЕЛЕВИДНОЙ ПОРЫ С ШЕРОХОВАТЫМИ СТЕНКАМИ

© 2021 г. Е. С. Зайцева¹, Ю. К. Товбин^{1, *}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: tovbinyk@mail.ru Поступила в редакцию 13.02.2020 г. После доработки 20.02.2020 г. Принята к публикации 27.02.2020 г.

Рассмотрены три вида двухфазных границ раздела: пар-жидкость, твердое тело-пар и твердое тело-жидкость, в системе "мениск пара и жидкости" внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками. Дано унифицированное описание этих поверхностей раздела фаз на базе модели решеточного газа, которая обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела. Недеформируемые стенки пор создают внешнее поле, влияющее на распределение молекул и формирующее адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат-адсорбент. Поверхностные натяжения (ПН) рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видов двухфазных границ раздела. ПН для границы твердое-флюид относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами, т.е. по связям между адсорбатом и адсорбентом. Со-химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Отличия, вносимые шероховатостью стенок, наиболее сильно наблюдаются для узких пор, и они уменьшаются по мере увеличения ширины поры. Шероховатость стенок меняет критические параметры расслаивания флюида на жидкость и пар. Рассчитанные величины ПН сопоставлены с аналогичными значениями для плоских стенок щелевидной поры. Получено, что ПН твердое-жидкость и твердое-пар близки друг к другу (их разница меньше на шероховатой поверхности, чем на плоской) и также примерно на порядок больше (по модулю) ПН жидкость-пар в центре поры. Локальные значения ПН пар-жидкость немонотонно меняются по мере удаления от стенки.

Ключевые слова: молекулярная теория, адсорбция, щелевидная пора, шероховатая стенка, расслаивание пар—жидкость, поверхностное натяжение пар—жидкость, поверхностное натяжение твердое—пар, поверхностное натяжение твердое—жидкость

DOI: 10.31857/S004418562102011X

введение

Изучение характера распределения адсорбата внутри пор адсорбента играет важную роль как в интерпретации измеряемых равновесных характеристик адсорбции, так и при изучении динамических процессов переноса адсорбата [1–12]. В порах при температурах T ниже критической температуры T_c , зависящей от характерного размера поры, происходит расслаивание флюида [6]. В таких системах отсутствует влияние сил гравитации, а роль внешних сил играют потенциалы стенок пор. В работах [6, 13, 14] было показано, что характер состояния стенок пор играет важную роль в распределении адсорбата, и, главное, влияет на критические условия расслаивания паржидкость и все термодинамические характеристики.

В работе [15] было начато детальное исследование свойств расслаивающегося флюида в узкой щелевидной поре с образованием мениска между сосуществующими фазами "пар в поре" и "жидкость в поре". В щелевидных порах критическая температура расслаивания $T_c(H)$ зависит от ширины поры H. В системе связанных щелевидных пор (при наличии химического равновесия вещества внутри всей поровой системы) форма мениска зависит от локальных свойств трех фаз. В силу эквивалентности стенок поры мениск является симметричным относительно ее плоскости в центре [6, 16, 17]. При реализации расслаивания происходит переход от двухагрегатной системы к трехагрегатной системе с формированием границы раздела фаз в виде мениска [3–6]. В работе [18] авторами были впервые рассчитаны поверхностные натяжения (ПН) трех двухфазных систем, которые реализуются в данных условиях. Это ПН на границах раздела пар—жидкость, твердое—пар и твердое—жидкость, в системе "мениск пара и жидкости" внутри щелевидной поры.

Следует подчеркнуть, что сама характеристика ПН твердое-флюид (пар или жидкость) в порах разного размера до настояшего времени практически не исследовалась. Традиционное микроскопическое описание процессов адсорбции проводится с учетом взаимодействия адсорбата со стенками поры без привлечения понятий о ПН между адсорбентом и адсорбатом — это молекулярные теории на основе атом-атомных потенциалов [6, 19–21]. Уравнения определяющие ПН твердое тело-мобильная фаза были получены в работе [22-24]. Они получены в рамках модели решеточного газа (МРГ), которая единственная позволяет рассматривать три агрегатных состояния вещества, и обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела фаз [6, 25-27].

Недеформируемые стенки пор, которые являются заведомо неравновесными, создают внешнее поле, влияющее на равновесное распределение молекул и формирующее адсорбционные пленки, обусловленные потенциалом взаимодействия адсорбат-адсорбент. Обычно этот случай трактуется как формирование адсорбционной пленки адсорбата на поверхности твердого тела/адсорбента под влиянием потенциала стенки. Изменение состояния адсорбата в поре (пар или жидкость) соответственно меняет и состояние адсорбционной пленки. Состояние сосуществующих фаз "пар в поре" и "жидкость в поре" должно удовлетворять равенству химического потенциала, исключающему появление метастабильных состояний. Уравнения для локальных значений ПН пар-жидкость в сечениях пор разной геометрии, включая и щелевидные, на базе МРГ были построены в [28].

В данной работе рассмотрены вопросы расчета ПН на трех видах двухфазных границ раздела: пар—жидкость, твердое—пар и твердое—жидкость для щелевидных пор, имеющих шероховатые стенки. Этот фактор вносит изменения во все характеристики адсорбционной системы, в том числе и для всех трех ПН.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

В МРГ объем поры разбивается на отдельные элементарные ячейки со стороной равной диаметру молекулы λ. Ячейкам присваивается по-

рядковый номер f и координаты положения поперек $1 \le h \le H$ и вдоль $1 \le q \le L$ поры, где H – ширина поры, L - длина транслируемого вдоль порыучастка (координатам (h, q) отвечает порядковый номер *f*). Внутри переходной области поры ячейка с номером f характеризуется числом связей z_{fg} с соседними ячейками д из ближайшего окружения $f, g \in G(f)$ — области вокруг центрального узла f[15]. В работе использовалась примитивная кубическая решетка с координационным числом z = 6. По одной из осей пространства типы узлов f транслируются постоянными, а по двум другим выделяется участок сечения поры шириной Н и длиной *L* с полным разбиением узлов по типам *f*. Таким образом, каждый узел f имеет два соседних узла того же типа $z_{ff} = 2$ и четыре соседних узла, различных по типу между собой и с центральным узлом $f, z_{fg} = 1, g \neq f$.

Уравнения МРГ для локальных распределений молекул в сильно неоднородных системах публиковались неоднократно [6, 13–18, 25]. Поэтому здесь упор сделан на особенностях, связанных с шероховатыми стенками поры.

Локальные плотности адсорбента *A* в переходной области шероховатой стенки между сосуществующими фазами, состоящей из к монослоев: $1 \le q \le \kappa$, определяются при фиксированных плотностях фаз θ_L^A и θ_V^A и общем для системы давлении P_A^0 по уравнениям (объемные состояния двухфазной системы находятся стандартным образом [6, 25]):

$$\beta v_0 a_q P_A = \theta_q^A \Lambda_q / (1 - \theta_q^A),$$

$$\Lambda_q = \prod_{p=q-1}^{q+1} \left[1 + t_{qp}^{AA} x_{AA} \right]^{z_{qp}},$$
(1)

где соседние монослои под номерами p = 0 и к + 1 относятся к жидкости и пару соответственно; z_{qp} – числа пар, образуемых узлом q с узлами из монослоя p на плоской решетке; t_{qp}^{AA} – это условные вероятности, рассчитываемые как $t_{qp}^{AA} = 2\theta_p^A / [\delta_{qp} + b_{qp}], \qquad \delta_{qp} = 1 + x_{AA}(1 - \theta_q^A - \theta_p^A),$ $b_{qp} = \left\{ [\delta_{qp}]^2 + 4x_{AA}\theta_q^A \theta_p^A \right\}^{1/2}, \qquad x_{AA} = \exp\{-\beta_1 \varepsilon_{AA}\} - 1.$ Ширина переходной области к является функцией от ($\beta_1 \varepsilon_{AA}$), $\beta_1 = 1/(RT_1), R$ – газовая постоянная.

Итогом первого этапа задачи является определение внутри переходной области концентрационного профиля частиц $A \left\{\theta_q^A\right\}_{q=1}^{\kappa}$ и вакансий $V \left\{\theta_q^V\right\}_{q=1}^{\kappa}$, $\theta_q^V = 1 - \theta_q^A$, а также профиль условных вероятностей $\left\{t_{qp}^{ij}\right\}_{q,p=1}^{\kappa}$, i, j = A, V, связанных друг с

другом через нормировки $\sum_{j=A,V} t_{qp}^{ij} = \theta_q^i$ и соотношения $\theta_q^i t_{qp}^{ij} = \theta_p^j t_{pq}^{ji}$.

Данные функции позволяют определить структуру адсорбента А с неоднородной поверхностью. Для этого вводятся вероятности того, что узел из монослоя q свободен для адсорбции и в его ближайшем окружении имеется $\{m_{qp}\}$ частиц ад-сорбента в соседних монослоях $p = q, q \pm 1$, $\Theta_q^V(\{m_{qp}\}),$ и вероятности того, что пара соседних узлов из монослоев q и h свободны для адсорбции и в их ближайшем окружении имеется {*m*} частиц адсорбента в соседних монослоях $p = q, q \pm 1$ и k = h, $h \pm 1, \Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$ [29, 30]. Они описывают структуру шероховатой поверхности капли и зависят от ее радиуса и температуры, при которой она была получена. Функции $\Theta_q^V(\{m_{qp}\})$ и $\Theta_{qh}^{VV}(\{m\})$ описывают полное распределение узлов, доступных для адсорбции В, по их положению в пространстве и относительно частиц А, но не учитывают распределения по типам окружающих центральный узел других доступных для адсорбции В узлов.

В данной работе, чтобы сократить размерность решаемой задачи, будем использовать усредненную модель по константе Генри внутри каждого монослоя [30]. В этой модели шероховатой поверхности капли каждый тип узла, доступный для адсорбции, определяется только номером монослоя q, который однозначно задает множество чисел A в окружении узла по монослоям $\{\hat{m}_{qp}\}$, усредненных по монослою q для каждого соседа p в отдельности:

$$\hat{m}_{qp} = \sum_{\{m_{qp}\}} m_{qp} \Theta_q \left(\{m_{qp}\}\right) / \sum_q \sum_{\{m_{qp}\}} \Theta_q \left(\{m_{qp}\}\right).$$
(2)

При переходе к задаче на адсорбцию молекул *B* на шероховатой поверхности *A* в щелевидной поре полученные значения $\{\hat{m}_{qp}\}$ входят в выражение на связь локальных числовых плотностей θ_q^B адсорбата *B* в монослоях $q \leq H/2$ с давлением P^B газа *B* следующими уравнениями

$$a_{0}P^{B} = \frac{\theta_{q}^{B}}{1 - \theta_{q}^{B}} \frac{\prod_{p} \left[1 + t_{qp}^{BB} x_{BB} \right]^{z_{qp} - \hat{m}_{qp}}}{\exp\{\beta_{2}Q_{q}\}},$$
(3)

где $Q_q = \varepsilon_{BA} \sum_{p=q-1}^{q+1} \hat{m}_{qp}$; t_{qp}^{BB} — это условные вероятности, рассчитываемые по аналогии с t_{qp}^{AA} .

Число уравнений (3) равно числу монослоев в щелевидной поре, имеющих разное расположение относительно стенок пор, $1 \le q \le H/2$. Из них независимых уравнений (H/2 - 1). Неизвестными

в уравнениях (3) являются локальные числовые плотности θ_q , сумма которых с учетом их равных весов монослоев на плоской решетке дает среднюю числовую плотность *B* в поре: $\hat{\theta}^B = \frac{2}{H} \sum_{q=1}^{H/2} \theta_q^B$. Данный материальный баланс замыкает систему уравнений (3). Таким образом, всего независимых уравнений в системе *H*/2.

Поверхностное натяжение. ПН рассчитываются через избыток свободной энергии границы раздела фаз (по Гиббсу) на каждой из трех видах двухфазных границ раздела. Для границы твердое – флюид в литературе очень часто допускается [31], что разделяющая поверхность находится между атомами твердого тела и первым монослоем флюида, т.е. разделяющая поверхностность относится к поверхности, проходящей между контактирующими фазами. В этом случае ПН запишется как [18]:

$$\sigma A = \sum_{h=1}^{H/2} \left[\mu_{h,q}^{V} - \mu_{H/2,q}^{V} \right], \tag{4}$$

где A — площадь единичной поверхности; у функции $\mu_{h,q}^V$ индекс q = 1 для границы твердое тело жидкость и q = L для границы твердое тело—пар и

$$\mu_{h,q}^{V} = \mu_{f}^{V} = -\beta^{-1} \ln \theta_{f}^{V} - \frac{1}{2}\beta^{-1} \sum_{g \in G(f)} \ln \left(\frac{\theta_{fg}^{VV}}{\theta_{f}^{V} \theta_{g}^{V}}\right).$$
(5)

При таком определении ПН весь концентрационный профиль флюида дает вклад в адсорбционный избыток, определяющий величину ПН.

Выражение на локальное значение ПН паржидкость σ_h в монослое *h* параллельном поверхности стенки поры имеет вид [28]:

$$\sigma_h A = \sum_{q=2}^{\rho_h} \left[\mu_{h,q}^V - \mu_{h,1}^V \right] + \sum_{h=\rho_h+1}^{L-1} \left[\mu_{h,q}^V - \mu_{h,L}^V \right], \quad (6)$$

где ρ_h — положение эквимолекулярной границы в монослое *h*.

За границу раздела фаз принимается традиционная для термодинамики эквимолекулярная поверхность [27, 31], которая строится на основе профилей плотностей { θ_f^A } в переходной области щелевидной поры [28]. Положение каждой точки ρ_h эквимолекулярной поверхности определяется по материальному балансу в монослое *h*:

$$\sum_{q=1}^{p_h} F_{q|h}(\theta_{h,1} - \theta_{h,q}) = \sum_{q=p_h+1}^{L} F_{q|h}(\theta_{h,q} - \theta_{h,L}),$$
(7)

где $F_{q|h}$ – доля узлов q в монослое h, $\theta_{h,q}$ – плотность в ячейке с координатами (h,q).

Усредненное по ширине поры значение ПН жидкость—пар будет равно [18]:

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021



Рис. 1. Вероятность P_h образования в переходной области между фазами столбика высотой h и среднее число адцентров S_h на столбике высотой h.

$$\sigma_{lv} = \sum_{h=1}^{H/2} F_h \sigma_h, \qquad (8)$$

где F_h — доля узлов в монослое h от общего числа узлов в поре.

Шероховатая поверхность. В переходной области на поверхности твердого тела А образуются столбцы разной высоты $h, 1 \le h \le \kappa$. Вероятность образования столбца высотой h составляет [32]:

$$P_{h} = \theta_{1}^{A} \prod_{q=1}^{h-1} t_{qq+1}^{AA} t_{hh+1}^{AV} \prod_{q=h+1}^{\kappa-1} t_{qq+1}^{VV}, \qquad (9)$$

где первый множитель θ_1^A определяет вероятность, что в первом монослое переходной области q = 1, т.е. в основании столбца, есть частица A; следующий знак произведения дает вероятность того, что и на всех узлах выше основания столбца вплоть до q = h также находится частица A; множитель t_{hh+1}^{AV} и последующий знак произведения определяют вероятность того, что на всех узлах выше монослоя q = h располагаются вакансии.

Среднее число адцентров на столбце высотой *h* в переходной области шириной к составляет:

$$S_h = \sum_{q=1}^h z_{qq} t_{qq}^{AV} + 1, \tag{10}$$

где знак суммы дает сумму вероятностей того, что на площадке из монослоя q столбика высотой hрасполагается вакансия, т.е. она доступна для адсорбции; единица в конце выражения (10) дает еще один адцентр на вершине столбца, вероятность свободы которого от частиц A задается в общей вероятности столбца высотой h, P_h .

Степень шероховатости на плоской поверхности зависит от температуры образования T_1 , которую будем задавать величиной $\beta_1 \varepsilon_{AA}$. На рис. 1 показаны зависимости от высоты столбика *h* в перехолной области шероховатой поверхности вероятности его образования P_h (рис. 1a) и среднее число адцентров S_h (рис. 16) на столбике при соотношении энергии взаимодействия ε_{AA} и температуры T_1 : $\beta_1 \epsilon_{AA} = 2.16$ (кривая 1), 1.98 (2), 1.83 (3) и 1.7 (4). Увеличение температуры увеличивает ширину переходной области А: кривая 1 определена в области трех монослоев, кривые 2 и 3 – в области 4-х, а кривая 4 – в области 5-и. Рисунок 1а показывает, что для шероховатости в 3 монослоях $(\kappa = 3)$ (кривая *1* на рис. 1а) наиболее вероятно образование столбиков с высотой h = 3, для $\kappa = 4$ (кривые 2 и 3 на рис. 1а) – с высотой *h* = 2, а для $\kappa = 5$ (кривая 4 на рис. 1а) — практически равновероятны столбики высотой h = 2 и 3. Высота h = 1для всех вариантов наименее вероятна. Наибольшие высоты $h = \kappa$ также маловероятны, так как мала вероятность наличия частиц А в монослоях переходной области со стороны пара.

Рисунок 16 демонстрирует увеличение среднего числа адцентров S_h на столбике с ростом его высоты *h*. Согласно рис. 16 рост температуры с ростом ширины переходной области в несколько раз меняет величину S_h столбиков разной высоты *h*, при этом S_h может как увеличиваться, так и уменьшаться, а при постоянной ширине переходной области (кривые 2 и 3 на рис. 16) уменьшается S_h только у высоких столбиков, а у маленьких увеличивается.

В целом по переходной области поверхность адсорбции будем характеризовать через числа адцентров S_n на поверхности адсорбента, приходящиеся на единицу поверхности раздела фаз (полная формула приведена в [32]). Ниже в табл. 1 приведены значения S_n для рассмотренных на рис. 1 величин $\beta_1 \varepsilon_{AA}$ и значения ПН жидкость—твердое тело σ_{st} в поре ши-

$\beta_1 \epsilon_{AA}$	2.16	1.98	1.83	1.7	Гладкая
S _n	8.5	10.5	11.6	15.6	1.0
σ_{sl}	-71.8	-50.5	-98.1	-49.3	-60.0
$\sigma_{_{SV}}$	-71.2	-50.4	-97.5	-49.2	-59.4

Таблица 1. Зависимость ПН на границе с твердым телом от степени шероховатости поверхности стенок пор

риной H = 60 с шероховатыми стенками, полученными при соответствующей температуре, с энергией $\varepsilon_{BA} = 1.83$. В последнем столбце для сравнения приведены значения S_n , σ_{sl} и σ_{sv} для гладкой поверхности пор шириной H = 60 и потенциалом $Q_{h=1} = 5$.

Таблица 1 показывает, что с ростом температуры образования шероховатой поверхности $\beta_1 \epsilon_{AA}$ увеличивается число адцентров S_n вследствие роста пористости структуры: с ростом температуры в 1.3 раза от $\beta_1 \epsilon_{AA} = 2.16$ до 1.7 число адцентров возросло почти в два раза. Значения ПН на границе с твердым телом имеют близкие значения как для жидкости, σ_{sl} , так и для пара, σ_{sv} , для всех рассмотренных случаев.

Согласно табл. 1 рост температуры T_1 с ростом ширины переходной области заметно уменьшает по модулю значения ПН с твердым телом, а при постоянной ширине переходной области (при $\beta_1 \varepsilon_{AA} = 1.98$ и 1.83 имеем общее значение $\kappa = 4$) увеличивает по модулю σ_{sl} и σ_{sv} . Значения ПН с гладкой поверхностью стенок попадают в область значений, которые охватывают σ_{sl} и σ_{sv} для шероховатой поверхности при вариации температуры T_1 , и относительно близки к значениям σ_{sl} и σ_{sv} для варианта шероховатой поверхности при $\beta_1 \varepsilon_{AA} = 1.98$, результаты которого далее будут подробно рассмотрены и сопоставлены с результатами для гладкой поверхности с $Q_{h=1} = 5$.

УСЛОВИЯ РАСЧЕТА

Пусть шероховатая поверхность стенок щелевидной поры состоит из вещества A, взаимодействия частиц AA описываются энергетическим параметром ε_{AA} . Молекулярные распределения Aшероховатости рассчитываются как равновесные распределения при температуры T_1 , которую будем задавать величиной $\beta_1 \varepsilon_{AA}$. Степень шероховатости на поверхности описывается следующими величинами: вероятностями образования в области шероховатости шириной к столбика высотой h, P_h , и числом адцентров S_h на столбике высотой h и числом адцентров S_n на поверхности, приходящимся на единицу поверхности раздела фаз.

Рассматривается равновесное распределение атомов аргона (частиц *B*) в паро-жидкостном равновесии внутри щелевидной поры (образованной

частицами A) шириной H с шероховатой структурой на стенках поры шириной κ , включенной в общую ширину поры H (тогда ширина центральной области поры, свободной от частиц A составляет ($H - 2\kappa$)). Частицы адсорбента A взаимодействуют с адсорбатом B только в первой координационной сфере с энергией ε_{AB} . Пусть температура адсорбции в системе $T_2 = 126$ К, это относительная высокая температура, но вне критической области расслаивания.

Исследуется влияние температуры образования шероховатости $\beta_1 \varepsilon_{AA}$ на степень шероховатости и на значения ПН на трех типах границ. Проводится варьирование ширины поры *H* для определения влияния ограниченности системы на критические параметры флюида в поре и значения ПН на трех типах границ. Также варьируется энергия взаимодействия адсорбента с адсорбатом ε_{BA} с целью выявления влияния природы стенок поры на значения ПН на трех типах границ.

Результаты сопоставлены с ранее полученными результатами [15] для аналогичной задачи в щелевидной поре с гладкими стенками поры с потенциалом в первом монослое, примыкающем к стенке, $Q_{h=1}$ и в последующих монослоях вплоть до монослоя $h^* = 9 : Q_{2 \le h \le h^*} = Q_{h = 1}/h^3$, $Q_{h > h^*} = 0$ [15]. Сравнение проводится между гладкими стенками с потенциалом $Q_{h=1}$ и шероховатыми стенками с такой величиной энергии ε_{BA} , которая давала бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок: для $Q_{h=1} = 3, 4, 5, 7$ и 9.24 имеем $\varepsilon_{BA} = 1.40, 1.60, 1.83, 2.09$ и 2.40 соответственно. Потенциалы Q_h и энергия взаимодействия адсорбента с адсорбатом ε_{BA} задаются, будучи нормированными на энергию взаимодействия адсорбата ε_{*вв*}.

В табл. 2 приведены критические температура T_{cr} , давление P_{cr} и плотность θ_{cr} флюида в поре с шероховатыми стенками с $\varepsilon_{BA} = 1.83$ и в скобках к ним значения критических параметров для плоских стенок с $Q_{h=1} = 5$ при варьировании ширины поры *H*. Значения критических параметров T_{cr} , P_{cr} и θ_{cr} нормированы на аналогичные критические

параметры газа в объеме T_{cr}^0 , P_{cr}^0 и θ_{cr}^0 .

С уменьшением ширины поры *H* критические давление и температура убывают, а критическая

Н	30	40	60	100	160
T_{cr}/T_{cr}^0	0.9866 (0.9809)	0.9925 (0.9902)	0.9967 (0.9961)	0.9988 (0.9987)	0.9992 (0.9994)
P_{cr}/P_{cr}^0	0.9638 (0.9484)	0.9803 (0.9741)	0.9916 (0.9899)	0.9970 (0.9967)	0.9981 (0.9986)
$\theta_{cr} / \theta_{cr}^0$	1.230 (1.340)	1.192 (1.280)	1.146 (1.208)	1.102 (1.142)	1.078 (1.102)

Таблица 2. Критические параметры флюида в щелевидной поре с шероховатыми и гладкими (указано в скобках) стенками

плотность растет вследствие уменьшения объема системы, причем, чем меньше ширина поры *H*, тем больше разница между критическими параметрами флюида в порах с шероховатыми и плоскими стенками, так как увеличивается доля пристеночных областей и растет влияние стенок на физико-химические свойства флюида в поре.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

Анализ молекулярных распределений флюида В в щелевидной поре А позволил выделить следующую типовую структуру фазовых состояний адсорбата внутри щелевидной поры. С учетом пленки адсорбата у стенок поры вся рассматриваемая область пространства внутри поры разбивается на следующие области (см. рис. 2): в центре поры (1) жидкость и (2) пар и (3) переходная область между ними жидкость-пар; у стенок поры переходная область (4) жидкость-твердое тело и (5) партвердое тело; и между ними область трех фаз (6) жидкость-пар-твердое тело. Выделение двухфазных областей осуществляется на основе значений ширины переходных областей жидкостьтвердое тело κ_{liq} , пар-твердое тело κ_{vap} и жидкость-пар L. Структура областей подобна структуре в случае пор с плоскими стенками, рассмотренных в [15].

На рис. 2 жирные линии ограничивают фазы жидкость и пар в поре от переходных областей



Рис. 2. Области фаз в щелевидной поре и переходные области между сосуществующими фазами и стенкой.

между фазами. Пунктирные линии — эквимолекулярные поверхности раздела фаз. Точки *A** и *B** точки на пересечении с переходными областями границ областей пара и жидкости соответственно (эти точки соединены жирной линией). Отрезок *AB* построен по эквимолекулярным границам пар—твердое тело и жидкость—твердое тело, проходящим через точки *A* и *B* соответственно.

Каждая из границ раздела характеризуется постоянным значением ширины переходной области, в которых имеется градиент плотности между соседними фазами: жидкость—пар, твердое—жидкость и твердое—пар. Критерием на выделение отдельных двухфазных областей является информация о постоянстве ширины переходных областей, рассчитываемая с заданной точностью [15]. Изменение величины ширины переходной области указывает на смещение вглубь трехфазного контакта. Интерполяция границ твердого тела с жидкостью (точка *B** на рис. 2) к пару (точка *A** на рис. 2) отделяет область жидкость—пар от области трех фаз жидкость—пар—твердое.

Для иллюстрации различий между строго равновесными и неравновесными концентрационными профилями на рис. 3 приведены профили плотности вблизи плоской границы раздел: кривая 1 – профиль плотностей в переходной области жидкость—пар при температуре, близкой к тройной точке; кривая 2 – профиль плотностей в переходной области твердое тело—пар при температуре, близкой к тройной точке; кривая 3 – профиль плотностей в переходной области от гладкой стенки с потенциалом $Q_{h=1} = 5$ к пару; кривые 4 и 5 – профили плотностей в переходной области от шероховатой стенки с $\varepsilon_{BA} = 1.83$ и 2.40 соответственно к пару.

Концентрационные профили *1* и *2*, построенные при равновесных условиях, имеют симметричный вид с большим градиентом плотности в центре переходной области и с пологими участками вблизи фаз. На кривой *3*, построенной при неравновесных условиях, обусловленных большим потенциалом стенки $Q_{h=1} = 5$, отсутствует пологий участок на концентрационном профиле со стороны плотной фазы — вместо него участок с существенным градиентом плотности, идущим от стенки. Происходит это потому, что первый мо-



Рис. 3. Равновесные и неравновесные концентрационные профили.



Рис. 4. Зависимость ПН твердое тело-жидкость и твердое тело-пар (а) от потенциала стенки поры $Q_{h=1}$ и (б) от ширины поры H.

нослой q = 1 (пристеночный), контактируя со стенкой адсорбента, практически полностью заполняется адсорбатом, т.е. высокая плотность обусловлена исключительно действием потенциала стенки, в последующих монослоях $2 \le q \le 3$, где потенциал поля стенки существенно ниже, плотность быстро снижается до значений в монослоях $3 \le q \le 6$, определяемых уже, кроме слабого потенциала стенки, также и температурой адсорбции T_2 . Однако на кривых 4 и 5, построенных также при неравновесных условиях с шероховатыми стенками с $\varepsilon_{BA} = 1.83$ и 2.40, снова имеется пологий участок со стороны плотной фазы, так как в первых поверхностных монослоях $q \leq \kappa$ наблюдается высокая концентрация частиц адсорбента, создающих сильное потенциальное поле в монослоях таким образом, что частицы адсорбата с высокой вероятностью встраиваются в решетку адсорбента, далее за пределами шероховатости $q > \kappa$ действие потенциала адсорбента отсутствует, и плотность флюида постепенно снижается до парожидкостного равновесия.

Кривая *3* (плоские стенки с $Q_{h=1} = 5$) и кривая *4* (шероховатые стенки с $\varepsilon_{BA} = 1.83$) имеют одинаковые плотности адсорбата в первом монослое. Сравнение показывает, что у шероховатой стенки (кривая *4*) высокая плотность, близкая к единице, сохраняется дольше, примерно в области *q* < 4, чем у гладкой поверхности (кривая *3*), где плотность после первого монослоя сразу идет на снижение. В последующих монослоях плотность флюида в поре с шероховатыми стенками (кривая *4*) быстро снижается в то время, как в поре с гладкими стенками плотность флюида поддерживается на уровне примерно $\theta_q = 0.9$, благодаря дальнему действию потенциала поля $h^* = 9$.

На рис. 4 представлены графики по зависимости ПН аргона на границе жидкости σ_{sl} (кривые *1* и *3*) и пара σ_{sv} (кривые *2* и *4*) с твердым телом (а) от потенциала стенки $Q_{h=1}$ щелевидной поры шириной H = 60 и (б) от ширины щелевидной поры *H* с потенциалом стенки $Q_{h=1} = 5$. Кривые *1* и *2* построены для плоских стенок, а кривые *3* и *4* построены для шероховатых стенок. Для шерохо-



Рис. 5. Зависимость разницы между ПН твердое тело-жидкость и ПН твердое тело-пар (а) от потенциала стенки поры $Q_{h=1}$ и (б) от ширины поры *H*.

ватых стенок принимались такие величины ε_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок: для $Q_{h=1} = 3, 4, 5, 7$ и 9.24 имеем $\varepsilon_{BA} = 1.40, 1.60, 1.83, 2.09$ и 2.40 соответственно.

Согласно рис. 4а разница между значениями ПН твердое тело-жидкость и твердое тело-пар практически не меняется с вариацией єв_А для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) и $Q_{h=1}$ для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), и согласно табл. 1, где представлены численные значения σ_{sl} и о_м разница составляет 0.1% для шероховатой поверхности и 1.0% для гладкой поверхности. С уменьшением взаимодействия адсорбента с адсорбатом значения σ_{st} и σ_{sy} для гладкой поверхности (кривые 1 и 2) монотонно возрастают, а для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) на фоне общего возрастания ПН имеется скачек между $\varepsilon_{BA} = 1.60 \; (\dot{Q}_{h=1} = 4)$ и $\varepsilon_{BA} = 1.83 \; (Q_{h=1} = 5),$ являющийся результатом молекулярных перераспределений адсорбата В с уменьшением ширины переходной области твердое тело-флюид κ_{liq} и κ_{vap} .

Рисунок 46 демонстрирует монотонное убывание значений ПН на границе с твердым телом как жидкости σ_{sl} (кривые $l \, u \, 3$), так и пара σ_{sv} (кривые 2 и 4) для шероховатой (кривые $3 \, u \, 4$) и гладкой поверхностей (кривые $l \, u \, 2$) с ростом ширины поры H. При этом разница между σ_{sl} и σ_{sv} сокращается от 0.3% при H = 30 до 0% при H = 160 для шероховатой поверхности (кривые $3 \, u \, 4$) и для гладкой поверхности (кривые $1 \, u \, 2$) от 3.4% при H = 30 до 0.3% при H = 160. В целом, для шероховатой поверхности получены более близкие и высокие значения σ_{sl} и σ_{sv} чем для гладкой поверхности.

Подробно соотношение между ПН твердое тело-жидкость и твердое тело-пар рассмотрено на рис. 5, где разница между этими значениями дана как функция от $Q_{h=1}$ (рис. 5а) при H = 60 и как функция от H (рис. 5б) при $Q_{h=1} = 5$. Кривая 1 построена для плоских стенок, а кривая 2 построена для шероховатых стенок. Для шероховатых стенок принимались такие величины ε_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок.

Рисунок 5 наглядно демонстрирует, что ПН твердое тело-пар больше ПН твердое тело-жид-кость при любых $Q_{h=1}$ и H, так как все кривые 1 и 2 лежат полностью в области положительных значений.

ПН рассчитывается с учетом ориентации сечения внутри ячейки [28]. Для этого локальное значение ПН σ_h в ячейке (h, q) нормировалось на площадь эквимолекулярной поверхности в ячейке (h, q), которая проходит в ней под углом, определяемым координатами соседних точек эквимолекулярной поверхности. На рис. 6 сравниваются профили локальных значений ПН жидкость—пар в монослоях *h* поры шириной H = 60 с корректировкой по углу наклона поверхности раздела в ячейке (кривая I u 3) и без (кривая 2 u 4) для плоских стенок при $Q_{h=1} = 5$ (кривые I u 2) и для шероховатых стенок при $\varepsilon_{BA} = 1.83$ (кривые 3 u 4).

Согласно рис. 6 корректировка по углу наклона поверхности раздела в ячейке уменьшает величину ПН жидкость—пар: кривые *1* и *3* лежат ниже кривых *2* и *4*. Существенная разница между данными кривыми на рис. 6 имеется только при достаточном отдалении как от стенки поры, так и от центра поры (где поверхность раздела фаз проходит практически перпендикулярно стенкам пор, а поэтому корреляционный коэффициент будет равен единице).

На всех кривых рис. 6 вблизи стенки, где крайне малый градиент плотности, локальные значения ПН обращаются в ноль. В промежуточной области между областью стенки (где градиент плотности практически отсутствует) и центральной областью поры (где градиент плотности име-


Рис. 6. Профиль локальных значений ПН жидкость—пар в монослоях *h* с корректировкой по углу наклона поверхности раздела в ячейке и без.



Рис. 7. Зависимость ПН жидкость—пар аргона в щелевидной поре (а) от ширины поры H и (б) от потенциала стенок поры $Q_{h=1}$.

ется только в двух направлениях между разными монослоями h) появляется максимум ПН за счет градиентов как вдоль монослоя h, так и относительно соседних монослоем $h \pm 1$. Это дает дополнительный вклад в локальное ПН, увеличивая его.

Согласно рис. 6 для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) максимальное ПН лежит ближе к стенке поры, чем для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), так как мы видели на рис. 1, что резкое падение плотности для шероховатой поверхности начинается раньше, чем для плоской границы с большим дальнодействием потенциала поля $h^* = 9$.

На рис. 7 представлены графики зависимости локального ПН (кривые 1 и 3) жидкость—пар аргона в центре щелевидной поры h = H/2 и усредненного по ширине щелевидной поры значения ПН жидкость — пар аргона (кривые 2 и 4). На рис. 7а показаны зависимости от ширины поры H при $Q_{h=1} = 5$, на рис. 76 — зависимости от потенциала стенки $Q_{h=1}$ при H = 60. Кривые 1 и 2 построены для плоских стенок, а кривые 3 и 4 построена для шероховатых стенок. Для шероховатых стенок

принимались такие величины ε_{BA} , которые давали бы ту же плотность в первом монослое при стенке, что и задаваемая $Q_{h=1}$ для плоских стенок.

С ростом ширины поры H (рис. 7а) локальное значение ПН в центре поры (кривые 1 и 3) и среднее значение ПН (кривые 2 и 4) растут, при этом среднее значение ПН (кривые 2 и 4) всегда больше значения ПН в центре поры (кривые 1 и 3) вследствие возрастания значения локальных величин ПН с приближением монослоя к адсорбционной пленке. Как было показано в статье [15], с ростом ширины поры Н сначала на "объемные' значения (значения в неограниченной системе) выходит ширина переходной области жидкостьпар L, затем плотности сосуществующих фаз и, наконец, величина $\ln(a_0 P)$. Когда величина $ln(a_0 P)$ достигнет своего "объемного" значения, одновременно с ней при том же Н примет "объемное" значение и ПН жидкость-пар. В результате с увеличением Н кривые для шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) сближаются с кривыми для гладкой поверхности (кривые 1 и 2), так как влияние структуры стенок на свойства в ценЗАЙЦЕВА, ТОВБИН



Рис. 8. Профиль локальных значений ПН жидкость-пар в монослоях h, идущих поперек поры.

тре поры (кривые 1 и 3) и на усредненные по ширине поры свойства (кривые 2 и 4) становится незначительным.

С ростом потенциала гладкой стенки поры $Q_{h=1}$ (рис. 7б) локальное значение ПН в центре поры (кривая 1) в области $Q_{h=1} < 5$ убывает, после чего резко возрастает при больших $Q_{h=1}$ из-за сильных молекулярных перераспределений в результате сильного потенциала стенок пор. При этом усредненное по ширине поры ПН на гладкой стенке (кривая 2) имеет схожее поведение с ПН в центре поры (кривая 1), отклонения от которого продиктованы вкладами от монослоев вблизи адсорбционной пленки. На кривых шероховатой поверхности (кривые 3 и 4) изменение энергии взаимодействия адсорбента с адсорбатом ε_{BA} слабее действует на свойства флюида в центре поры (кривая 3) и усредненную по ширине поры характеристику (кривая 4) вследствие того, что влияние адсорбента распространяется только на область шероховатости шириной к.

На рис. 8 показаны профили локальных значений ПН жидкость-пар в щелевидной поре с плоскими стенками (кривые 1 и 2) и шероховатыми стенками (кривые 3 и 4) при варьировании потенциала стенки $Q_{h=1} = 3$ (кривые 2 и 4) и 5 (кривые 1 и 3) при H = 60 на рис. 8а и при варьировании ширины поры H = 30 (кривые 2 и 4) и 60 (кривые 1 и 3) при $Q_{h=1} = 5$ на рис. 86.

С ростом ширины поры H (рис. 8б) и потенциала стенок поры $Q_{h=1}$ (рис. 8а) локальные значения ПН в адпленке (до максимума на кривых на рис. 8) уменьшаются, а в последующих монослоях (после максимума на кривых) локальные значения ПН наоборот увеличиваются. Так кривая 1 и 3 с наибольшими H и $Q_{h=1}$ на рис. 8а и 8б до своего максимума лежит ниже, а затем выше кривых 2 и 4. Изменение потенциала стенок пор $Q_{h=1}$ на рис. 8а практически не меняют значение ПН в центре поры: все кривые практически совпадают на правых концах. Уменьшение ширины поры на рис. 86 с H = 60 (кривые 1 и 3) до H = 30 (кривые 2 и 4) почти вдвое уменьшает значение ПН в центре поры (правая крайняя точка на кривых 2 и 4 лежит вдвое ниже, чем на кривых 1 и 3 соответственно).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены три вида двухфазных границ раздела: пар-жидкость, твердое тело-пар и твердое тело-жидкость, в системе "мениск пара и жидкости" внутри щелевидной поры с шероховатыми стенками. Структура шероховатой поверхности рассчитывается в рамках одной из простейшей модели со средним значением ближайших соседей адсорбента внутри каждого из переходных монослоев между контактирующими фазами адсорбент-адсорбат. Рассчитаны критические параметры флюида в щелевидных порах с шероховатыми и гладкими стенками. Получено, что с уменьшением ширины поры Н критические давление и температура убывают, а критическая плотность растет вследствие уменьшения объема системы, причем, чем меньше ширина поры Н, тем больше разница между критическими параметрами флюида в порах с шероховатыми и плоскими стенками, так как увеличивается доля пристеночных областей и растет влияние стенок на физико-химические свойства флюида в поре.

Выделение трех двухфазных границ флюида в щелевидной поре и их унифицированное описание, в том числе оценка ПН на границе трех указанные выше фаз проводится на основе анализа молекулярных распределений флюида на базе МРГ, которая обеспечивает равноточный расчет распределений молекул в неоднородных распределенных моделях переходных областей границ раздела.

Получено, что рост количества адсорбционных мест на шероховатых стенках при увеличении ширины шероховатости заметно уменьшает по модулю значения ПН флюида с твердым телом, а при постоянной ширине шероховатости увеличивает по модулю значения ПН флюида с твердым телом.

Расчеты ПН на трех типах границ сопоставлены с аналогичными значениями лля плоских стенок щелевидной поры. Получено, что разница между значениями ПН твердое тело-жидкость σ_{st} и твердое тело-пар σ_{sv} практически не меняется с вариацией энергии взаимодействия с адсорбентом как для шероховатой поверхности, так и для гладкой поверхности, и разница составляет 0.1% для шероховатой поверхности и 1.0% для гладкой поверхности. При вариации ширины поры Н от 30 до 160 монослоев получено, что для шероховатой поверхности разница между σ_{sl} и σ_{sv} сокращается от 0.3% до нуля, а для гладкой поверхности от 3.4 до 0.3%. В целом, значения σ_{sl} и σ_{sv} для шероховатой поверхности более близкие между собой и высокие по модулю, чем для гладкой поверхности.

Построены размерные зависимости локальных значений ПН пар—жидкость σ_{lv} по мере удаления локального участка границы от стенок поры: с приближением к стенке ПН меняется через максимум и у стенки ПН обращается в ноль. Нулевое значение ПН у стенки следует из крайне малого градиента плотности у стенки, максимальные значения ПН в последующих монослоях связаны с наличием градиента плотности в двух направлениях в то время, как в монослоях в центре поры градиент плотности имеется только вдоль самой поры.

Получено, что с ростом ширины поры H локальное значение ПН σ_{lv} в центре поры и среднее по ширине поры значение ПН σ_{lv} растут и сближаются друг с другом, стремясь к значению σ_{lv} в объеме, как для шероховатых стенок, так и для гладких. В результате с увеличением H значения ПН σ_{lv} для шероховатой поверхности сближаются с ПН σ_{lv} для гладкой поверхности, так как влияние структуры стенок на свойства в центре поры и на усредненные по ширине поры свойства становится незначительным.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (код проекта 18-03-00030а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: ГИТТЛ, 1954.

- 2. *Carman P.C.* Flow of gases through porous media. London: Butterworths, 1956.
- 3. *Хейфец Л.И., Неймарк А.В.* Многофазные процессы в пористых телах. М.: Химия, 1982. 320 с.
- 4. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984.
- 5. *Тимофеев Д.П.* Кинетика адсорбции. М.: изд-во АН СССР, 1962. 252 с.
- Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: Физматлит, 2012 624 с. (*Tovbin Yu.K.* Molecular theory of adsorption in porous solids, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2017.)
- Рачинский В.В. Введение в общую теорию динамики адсорбции и хроматографии. М.: Наука, 1964. 134 с.
- 8. *Радушкевич Л.В.* // Основные проблемы теории физической адсорбции. М.: Наука, 1970. 270 с.
- 9. *Чизмаджев Ю.А. и др.* Макрокинетика процессов в пористых средах. М.: Наука, 1971. 364 с.
- 10. *Саттерфильд Ч.Н.* Массопередача в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1976, 240 с.
- 11. *Ruthven D.M.* Principles of Adsorption and Adsorption Processes. N.Y.: J. Willey & Sons, 1984.
- 12. *Мэйсон Э., Малинаускас А*. Перенос в пористых средах: модель запыленного газа. М.: Мир. 1986. 200 с.
- 13. Вотяков Е.В., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1994. Т. 68. № 2. С. 287.
- Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 1. С. 138.
- 15. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. В печати.
- 16. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Докл. Акад. наук. Сер. Физич. химия. 2008. Т. 422. № 1. С. 59.
- 17. *Товбин Ю.К., Рабинович А.Б.* // Известия АН, сер. химич., 2008. № 6. С. 1118.
- 18. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2020. Т. 94. В печати.
- 19. *Steele W.A.* The Interactions of Gases with Solid Surfaces. N.Y.: Pergamon. 1974.
- 20. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975. 284 с.
- 21. Киселев А.В., Пошкус Д.П., Яшин Я.И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М.: Химия, 1986. 269 с.
- 22. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 1992. Т. 66. № 5. С. 1395.
- 23. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 12. С. 1902.
- 24. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 9. С. 1311.
- Товбин Ю.К. Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990.
 288 с. (*Tovbin Yu.K.* Theory of physical chemistry processes at a gas-solid surface processes, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1991.)
- 26. Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 10. С. 1753.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021

ЗАЙЦЕВА, ТОВБИН

- 27. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 408 с. (*Tovbin Yu.K.* Small systems and fundamentals of thermodynamics, CRC Press, Boca Raton, Fl, 2018.)
- 28. *Товбин Ю.К., Еремич Д.В., Комаров В.Н., Гвоздева Е.Е. //* Химическая физика, 2007. Т. 26. № 9. С. 98.
- 29. Товбин Ю.К., Зайцева Е.С., Рабинович А.Б. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 3. С. 473.
- 30. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // ЖФХ. 2019. Т. 93. № 4. С. 50.
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979. (Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. Third edition. New-York-London-Sydney-Toronto: Wiley, 1975.)
- 32. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 5. С. 451.

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ _____

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ПРОПАНА НА СУПЕРМИКРОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С ШИРОКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПОР ПО РАЗМЕРАМ В УСЛОВИЯХ ДОКРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

© 2021 г. С. Д. Артамонова^{1, *}, А. А. Фомкин¹, А. А. Прибылов¹, А. Л. Пулин¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: svetlana.artamonova@gmail.com Поступила в редакцию 10.03.2020 г. После доработки 17.03.2020 г. Принята к публикации 24.03.2020 г.

Исследована адсорбция пропана на супермикропористом адсорбенте ACW с широким распределением пор по размерам при давлениях до 1 МПа и температурах 303, 313, 323 и 333 К. Максимальная величина адсорбции пропана при температуре 303 К и давлении 1 МПа равна 21.6 ммоль/г. Рассчитаны зависимости дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции пропана от величины адсорбции. В начальной области заполнений микропор, до ~6 ммоль/г, теплота адсорбции пропана на микропористом адсорбенте практически постоянна (~27 кДж/моль). Затем, по мере заполнения микропор, теплота адсорбции падает до 25 и 23 кДж/моль при температурах 303 и 333 К соответственно. Далее происходит более резкое падение теплоты до 20 кДж/моль при адсорбции 20 ммоль/г. В результате расчетов получается температурная зависимость теплоты от адсорбции пропана в виде веера кривых. Экспериментальные данные сопоставлены с результатами расчетов адсорбции пропана на основе теории объемного заполнения микропор Дубинина с использованием структурноэнергетических характеристик адсорбента.

Ключевые слова: адсорбция, пропан, микропористый углеродный адсорбент, пористая структура, теория объемного заполнения микропор, теплота адсорбции

DOI: 10.31857/S0044185621020030

введение

Природный газ, газовый конденсат и попутные нефтяные газы кроме метана обычно содержат легкие углеводороды, такие как этан, пропан, бутан, а также и другие, более тяжелые углеводороды [1]. Эти ценные компоненты широко используются как в быту, так и в разных отраслях химической промышленности, в частности, при производстве полиэтилена, полипропилена и других полимерных материалов [2-4]. Содержание пропана в природном газе, как правило, колеблется в интервале 0.1-11 мас. %; в попутных газах нефтедобычи и нефтепереработки 16-20 мас. % [4, 5]. В газовой отрасли задачи выделения легких углеводородов, в том числе пропана, из природного газа являются важными и актуальными. поскольку эти процессы позволяют дополнительно получать углеводороды для химической промышленности без существенной потери энергоемкости природного газа. Для решения этих задач в основном используются криогенные технологии (низкотемпературная сепарация, конденсация, ректификация) [6]; реже – мембранные [7] и адсорбционные [1] технологии. В процессах адсорбционного выделения используют различные материалы, в основном активный уголь, цеолиты, силикагели [8]. Микропористые углеродные адсорбенты обладают высокой адсорбционной емкостью к парам легких углеводородов (этан, пропан, бутан) поскольку их энергии адсорбции на углеродных поверхностях значительно превышают энергии адсорбции основного компонента природного газа — метана [9]. Эффективность адсорбционного аккумулирования существенно зависит от структурно-энергетических характеристик адсорбентов и прежде всего от развитости объема микропор адсорбента [10].

В связи с этим важной и актуальной задачей является исследование процесса адсорбции пропана на перспективном супермикропористом углеродном адсорбенте с высоким удельным объемом пор и бимодальным распределением пор по размерам, позволяющим увеличить эффективность разделения метан-пропановой смеси.



Рис. 1. Изотерма адсорбции азота при 77 К на адсорбенте ACW (светлые кружки – адсорбция, черные – десорбция).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбент

В работе исследовали микропористый углеродный адсорбент ACW [11], полученный методом химической активации смеси кукурузного декстрина, этиленгликоля и фенолформальдегидной смолы, импрегнированной гидроксидом калия. Активацию проводили при 750°С.

Анализ пористой структуры адсорбента ACW проводили на основе изотермы адсорбции/десорбции паров азота (рис. 1), полученной при температуре 77 K на установке Autosorb-iQ (Quantachrom).

Изотерма адсорбции/десорбции паров азота на адсорбенте ACW приведена на рис. 1. Десорбционная ветвь имеет две области, существенно различающиеся темпом ростом адсорбции (0–20 ммоль/г) с ростом давления от 0 до 2 кПа, и характеризуется более пологим ходом адсорбции (20–52 ммоль/г) при давлениях от 2 до 40 кПа. В средней области заполнений (52–60 ммоль/г) видна узкая петля адсорбционного гистерезиса при изменении давления от 40 до 100 кПа, что свидетельствует о наличии в структуре микро- и мезопор. Резкое изменение хода изотермы адсорбции при $a \approx 20$ ммоль/г указывает на бимодальность структуры активного угля ACW.

На рис. 2 представлены результаты *DFT*-расчетов распределения пор по размерам адсорбента ACW.

На рис. 2 можно видеть два характерных максимума при ~1.5 и ~3–4 нм, что также указывает на бимодальный характер распределения пор по размерам. По классификации М.М. Дубинина микропоры таких размеров относятся к супермикропорам. Общий объем микропор равен 1.44 см³/г. Качественно это согласуется с определением бимодальной пористой структуры по уравнению (1) теории объемного заполнения пор (TO3M). Ад-



Рис. 2. Распределение объема пор по размерам адсорбента ACW dV/dD = f(D) (см³ г⁻¹ нм⁻¹), полученное методом *DFT* для цилиндрических пор (*QSDFT*-модель). *V* – объем пор (см³/г); *D* – диаметр пор (нм).

сорбция азота сначала протекает в микропорах, обладающих более высокой энергией адсорбции, а затем в супермикропорах — порах большего размера.

Характеристики пористой структуры адсорбента ACW (объем и ширина микропор, удельная поверхность, характеристическая энергия) определяли из анализа изотерм паров азота с помощью TO3M с использованием уравнения Дубинина—Радушкевича (1) [12], предложенного для бимодального распределения микропор по размерам:

$$a = a_{01} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_{01}}\right)^{n_{01}}\right] + a_{02} \exp\left[-\left(\frac{A}{E_{02}}\right)^{n_{02}}\right], \quad (1)$$

где $a_{01} = W_{01}\rho_{N_2}$, $a_{02} = W_{02}\rho_{N_2}$ – предельные величины адсорбции азота первой и второй мод в микропорах при данной температуре и давлении, равном давлению насыщенного пара P_s ; ρ_{N_2} – плотность жидкого азота при 77 К; E_{01} , E_{02} – характеристические энергии азота первой и второй мод; $n_{01} = n_{02} = 2$ [12]; $A = RT \ln(f_s/f)$ – дифференциальная мольная работа адсорбции; f – летучесть; f_s – летучесть насыщенного пара.

Уравнение (1) применимо для описания изотерм адсорбции в интервале малых и средних относительных давлений (P/P_s), поэтому использовали на изотерме адсорбции интервал P/P_s от 0.01 до 0.3.

Эффективные радиусы микропор (нм) определяли как $x_{01} = 12/E_{01}$, $x_{02} = 12/E_{02}$ [13]. Для перехода от данных по адсорбции азота на ACW к данным по адсорбции стандартного пара бензола использовали коэффициент подобия $\beta = 0.33$ [12]:

70

 $E_{01(C_6H_6)} = E_{01(N_2)}/\beta$; $E_{02(C_6H_6)} = E_{02(N_2)}/\beta$. Удельную поверхность $S_{\rm БЭТ}$ определяли по начальной части изотермы адсорбции азота при относительных давлениях $P/P_{\rm s}$ до 0.1.

В общем случае адсорбция происходит не только в микропорах, но и на поверхности и в объеме мезопор. Это наглядно демонстрирует рис. 3, на котором представлена изотерма адсорбции паров азота на адсорбенте АСW, рассчитанная по уравнению (1). При относительном давлении $P/P_s > 0.2$ в основном завершается заполнение микропор и начинается полимолекулярная адсорбция азота на поверхности, а затем и в объеме мезопор. Адсорбцию в мезопорах определяли как разницу между адсорбцией паров азота, полученной экспериментально (рис. 3, кривая 1) и рассчитанной по уравнению (1) (рис. 3, кривая 2).

Результаты определения структурно-энергетических характеристик адсорбента ACW представлены в табл. 1.

Адсорбат

В работе использовали газообразный пропан (C_3H_8) высокой чистоты 99.999%. По данным [14] обладает следующими физико-химическими характеристиками: молекулярная масса: $\mu = 44.096$ г/моль; нормальная температура кипения $T_b = 231.04$ K; критическая температура $T_c = 369.89$ K; критическое давление $p_c = 4.251$ МПа.

Методика измерения адсорбции

Адсорбцию пропана измеряли при давлениях в интервале 0.01–1 МПа при температурах 303, 313, 323, 333 К объемно-весовым методом [15] как аб-

60 50 Адсорбция на поверхности и в объеме мезопор a, mmol/g 40 30 20 Адсорбция в микропорах 10 0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 $P/P_{\rm s}$

Рис. 3. Изотерма адсорбции паров азота при 77 К на адсорбенте АСW: *1* – эксперимент; *2* – расчет по уравнению (1).

солютную величину по изменению массы ампулы с адсорбентом, заполненной пропаном.

$$a = (m_a - m_g)/m_o,$$

где m_a — масса газа в измерительной системе; m_g — масса газа в газовой фазе вне адсорбента; m_o — масса регенерированного адсорбента. Погрешности измерений по давлению и температуре составили соответственно ±0.015 МПа и ±0.3 К, по адсорбции ±4 × 10⁻⁴ г с доверительной вероятностью 0.95. Абсолютную адсорбцию пропана определяли как полное содержание адсорбата в порах; объем адсорбента с микропорами рассчитали с учетом объема углеродного скелета, определенного по гелию, и объема микропор, определенного по ТОЗМ (табл. 1).

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики адсорбента АСЖ

Удельный объем микропор, ($W_0 = W_{01} + W_{02}$), см $^3/\Gamma$	1.44
Удельный объем микропор первой моды, W_{01} , см $^3/\Gamma$	0.94
Удельный объем микропор второй моды, $W_{02},$ см $^3/г$	0.50
Характеристическая энергия адсорбции по бензолу первой моды, $E_{01(\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6)}$, кДж/моль	15.6
Характеристическая энергия адсорбции по бензолу второй моды, $E_{02(\mathrm{C}_6\mathrm{H}_6)}$, кДж/моль	4.3
Ширина микропор первой моды, <i>x</i> ₀₁ , нм	1.5
Ширина микропор второй моды, <i>x</i> ₀₂ , нм	3.5
Удельная поверхность по азоту $S_{\rm БЭТ}$, м $^2/\Gamma$	2520
Удельная поверхность мезопор, S_{ME} , м ² /г	444
Удельный объем мезопор, V_{ME} , см 3 /г	0.59
Общий удельный объем пор, ($W_0 + V_{ME}$), см ³ /г	2.03



Рис. 4. Изотермы адсорбции пропана на микропористом углеродном адсорбенте ACW при температурах 303, 313, 323 и 333 К. Сплошные линии – аппроксимация по уравнению Бакаева (2), символы – эксперимент.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции пропана

На рис. 4 приведены изотермы адсорбции пропана на микропористом углеродном адсорбенте ACW при температурах 303, 313, 323 и 333 К, полученные на основе экспериментальных данных. Аппроксимация изотерм проводилась с использованием уравнения адсорбции Бакаева [16]:

$$a = k_0 \frac{k_1 P + 2k_2 P^2 3k_3 P^3}{1 + k_1 P + k_2 P^2 + k_2 P^3}.$$
 (2)

Как следует из рис. 4, измеренные изотермы адсорбции во всей области исследованных температур характеризуются плавным подъемом с увеличением давления. С ростом температуры адсорбция падает, что отвечает процессу физической адсорбции. Изотермы адсорбции обратимы и на них отсутствуют скачкообразные изменения, характерные для фазовых переходов. В области давлений до 0.1 МПа подъем изотерм наиболее крутой. В этой области происходит наиболее интенсивное заполнение микропор, и адсорбция пропана при температуре 303 К достигает значения 10 ммоль/г (~44 мас. %), а при температуре 333 К – 6 ммоль/г (~26 мас. %). При дальнейшем заполнении интенсивность адсорбции замедляется, и появляется тенденция к насыщению.

При температуре 303 К и давлении, близком к линии P_s (0.91 МПа) изотерма адсорбции пропана выходит на плато, и адсорбция пропана составляет 22 ммоль/г (97 мас. %). Адсорбция пропана при 303 К на линии P_s , рассчитанная по уравнению (2) с учетом объема мезопор, равна 22.3 ммоль/г, что



Рис. 5. Изостеры адсорбции пропана на микропористом углеродном адсорбенте ACW при величинах адсорбции, *a*, ммоль/г: 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3, 4 - 4, 5 - 5, 6 - 6, 7 - 7, 8 - 8, 9 - 9, 10 - 10, 11 - 11, 12 - 12, 13 - 13, 14 - 14, 15 - 15, 16 - 16, 17 - 17, 18 - 18, 19 - 19, 20 - 20. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимационные кривые; $P_{\rm s}$ – линия давления насыщенного пара.

хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Изостеры адсорбции

По экспериментальным данным изотерм адсорбции пропана на адсорбенте ACW построены изостеры адсорбции (рис. 5) в координатах $\ln P - f(1/T)_a$.

Изостеры адсорбции хорошо аппроксимируются прямыми линиями во всем интервале исследованных температур. Данный факт отмечался для адсорбции газов и паров на микропористых адсорбентах и в других работах [17–19]. Свойство линейности изостер адсорбции характеризует особое состояние адсорбата в микропорах, которое препятствует образованию зародышей жидкой фазы и возникновению фазовых переходов первого рода.

Важно отметить, что свойство линейности изостер адсорбции позволяет проводить расчеты величины адсорбции в широком интервале температур и давлений, не прибегая к трудоемким экспериментальным измерениям.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции

Теплоты адсорбции отражают энергетику всего адсорбционного процесса, а также энергию межмолекулярных взаимодействий адсорбированных молекул с поверхностью адсорбента и между собой. По форме кривой теплоты адсорбции можно судить о поверхности адсорбента и энергетике процесса адсорбции на различных стадиях заполнения микропор.

Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции q_{st} является одним из важных энергетических параметров адсорбционных систем адсорбции и определяется как разность мольной энтальпии газовой фазы h_g и дифференциальной мольной энтальпии адсорбционной системы H_1 [12]:

$$q_{st} = h_g - H_1.$$

Дифференциальную мольную изостерическую теплоту адсорбции рассчитывали по уравнению Бакаева [16, 20] с использованием изостер абсолютной адсорбции пропана в координатах $\ln p - f(1/T)_a$:

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_{a} \left\{ 1 - \left(\frac{\partial V(a)}{\partial a} \right)_{T} / V_{g} \right\} - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_{T} \left[V(a,T) - T \left(\frac{\partial V(a)}{\partial T} \right)_{a} \right],$$
(3)

где P – давление; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; $Z = pv_g/RT$ – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при давлении P, температуре T, удельном объеме газовой фазы v_g ; R – универсальная газовая постоянная; V(a) – объем адсорбента с микропорами; a – равновесная величина адсорбции при данных давлении и температуре.

Из (3) следует, что дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции зависит от угла наклона изостер адсорбции $(\partial(\ln p)/\partial(1/T))_{av}$ интенсивности изотермической $(\partial V(a)/\partial a)_T$ и изостерической деформации системы $(\partial V(a)/\partial T)_a$, неидеальности газовой фазы ($Z \neq 1$), удельного объема равновесной газовой фазы $v_g(p, T)$ при высоких давлениях, а также от крутизны наклона изотермы адсорбции $(\partial P/\partial a)_T$

В [17] было показано, что относительная адсорбционная деформация адсорбентов при адсорбции в области высоких давлений не превосходит 1%, и вклад интенсивностей адсорбционной и температурной деформации углеродных адсорбентов также мал. Поэтому расчет теплоты адсорбции пропана на адсорбенте проводили по уравнению

$$q_{st} = -RZ \left(\frac{\partial (\ln P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)} \right)_a - \left(\frac{\partial P}{\partial a} \right)_a V.$$
 (4)

Результаты расчетов дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте ACW по



Рис. 6. Зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции пропана на микропористом углеродном адсорбенте ACW при температурах 303–333 К. Символы – экспериментальные данные; линии – аппроксимация; пунктирная линия q_1 – теплота конденсации пропана при 303 К.

экспериментальным данным представлены на рис. 6.

Как следует из рис. 6, в начальной области заполнений микропор, до ~6 ммоль/г, теплота адсорбции пропана на микропористом адсорбенте, полученная из экспериментальных данных, практически постоянна и составляет ~27 кДж/моль. Затем по мере заполнения микропор (a = 6 - 14 ммоль/г) происходит плавное падение теплоты адсорбции. В области высоких заполнений микропор от ~10 до ~18 ммоль/г наблюдается незначительное уменьшение теплот адсорбции, а также расхождение кривых вследствие уменьшения коэффициента сжимаемости с ростом давления и температуры. При величине абсолютной адсорбции, равной 18 ммоль/г, и температурах 303 и 333 К теплоты адсорбции составляют соответственно 25.3 и 23.7 кДж/моль. Дальнейшее заполнение приводит к резкому падению теплоты адсорбции, обусловленному увеличением энергии отталкивания между молекулами пропана в адсорбате. Такой ход кривых можно объяснить наличием широкого распределения пор по размерам, а также процессом ассоциирования молекул пропана в супермикропорах при высоком заполнении, связанным с межмолекулярным отталкиванием на малых расстояниях. Однако дифференциальная теплота адсорбции остается достаточно высокой по сравнению с теплотой конденсации пропана при температуре 303 К.

Расчет адсорбции пропана

Адсорбцию пропана в микропорах рассчитывали на основе структурно-энергетических характеристик адсорбента (табл. 1) с использовани-



Рис. 7. Изотермы адсорбции пропана на микропористом углеродном адсорбенте ACW при температурах 303, 313, 323 и 333 К. Сплошные линии – расчет по (1), символы – эксперимент.

ем бимодального уравнения ТОЗМ (1) и уравнения Дубинина-Николаева (5):

$$a_0 = a_0^0 \exp[-\alpha (T - T_0)], \qquad (5)$$

где a_0^0 , ммоль/г — предельная адсорбция при температуре кипения пропана T_0 , K; α , 1/K — термический коэффициент предельной адсорбции пропана: $\alpha = -(\partial \ln a_0/\partial T)_{p=ps} = 1.16 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

На рис. 7 представлены расчетные кривые (сплошные линии) адсорбции пропана на адсорбенте ACW в сравнении с экспериментальными изотермами адсорбции. Для исследованной системы наиболее сильное расхождение между экспериментальными данными и рассчитанными значениями адсорбции наблюдается для области высоких заполнений. Это может быть связано с наличием дополнительной адсорбции на поверхности и в объеме мезопор. При этом с увеличением температуры это расхождение уменьшается из-за уменьшения эффектов конденсации при приближении к критической температуре. Отклонение расчетных кривых от экспериментальных изотерм адсорбции в области малых заполнений при $a/a_0 = 0.25$ вероятно связано с ограничением области применимости уравнения (1) [12].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На микропористом углеродном адсорбенте ACW с широким распределением пор по размерам исследована адсорбция пропана при давлениях до 1 МПа и температурах 303, 313, 323, 333 К. Максимальная величина адсорбции пропана на ACW при температуре 303 К и давлении 1 МПа составляет 21.6 ммоль/г. На основе полученных данных построены изостеры адсорбции, которые хорошо аппроксимируются линейными зависимостями в координатах lnP-1/T при постоянной величине адсорбции. Рассчитаны дифференциальные мольные изостерические теплоты адсорбции пропана на углеродном микропористом адсорбенте в зависимости от величины адсорбции. Установлено, что теплота адсорбции пропана в начальной области заполнений микропор составляет 27.7 кДж/моль и не изменяется с увеличением заполнений до ~6 ммоль/г, а затем постепенно снижается и при адсорбции 18 ммоль/г составляет 25.3 и 23.7 кДж/моль при температурах 303 и 333 К соответственно. Такой ход кривых теплоты адсорбции может быть вызван наличием широкого распределения пор по размерам в адсорбенте, смещенном в область супермикропор, и образованием ассоциатов в адсорбированном пропане.

Проведена оценка возможности описания адсорбционных равновесий с использованием двухчленного уравнения теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ). Наилучшее соответствие результатов расчета с экспериментальными данными найдено в области средних заполнений до 15 ммоль/г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Старосельский В.И.* Этан, пропан, бутан в природных газах нефтегазоносных бассейнов, Москва: Недра, 1990. С. 184.
- 2. Азингер Ф. Химия и технология парафиновых углеводородов, пер. с нем. М., 1959.
- Бартон Д., Оллис У.Д. Общая органическая химия, пер. с англ. / Под ред. Кочеткова. Н.К. Т. 1. М.: Химия, 1981.
- 4. Пэрэушану В., Коробя М., Муска Г. Производство и использование углеводородов, пер. с рум. М., 1987.
- Соколова В.А., Бестужев М.А., Тихомолова Т.В. Химический состав нефтей и природных газов в связи с их происхождением. М.: Недра, 1972.
- 6. *Архаров А.М., Марфенина И.В., Микулин Е.И*. Криогенные системы. М.: Машиностроение. 1996.

- 7. Хване С.Т., Каммермаейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. С. 464.
- 8. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
- 9. Авгуль Н.П., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия, 1975.
- Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Стриженов Е.М., Зайцев Д.С., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 459.
- Фомкин А.А., Приибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д // Коллоидный журнал. 2019. Т. 81. № 5. С. 660.

- 12. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972.
- 13. *Дубинин М.М.* В Сб. Адсорбция в микропорах. М.: Наука, 1987. 511 с.
- 14. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Наука, 1972.
- 15. Прибылов А.А., Калашников С.М., Серпинский В.В. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1990. № 6. С. 1233.
- 16. *Бакаев В.А.* // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1971. № 2. С. 2648.
- 17. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. № 3/4. P. 425.
- Barrer R.M., Papadopoulos R. // Proc. R. Soc. London. 1972. A326. P. 315.
- Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A. // Colloid J. 2009. V. 71. № 6. P. 877.
- 20. Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоидный журнал. 2009. Т. 71. № 1. С. 116.

____ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ____

УДК 536.621.1.:542.971.3

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ АДСОРБЦИИ НА СТРУКТУРНЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЯ

© 2021 г. А. В. Афинеевский^{1,} *, Д. А. Прозоров^{1,} **, Т. Ю. Осадчая¹, К. А. Никитин¹, А. В. Князев²

¹ΦГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет", Шереметьевский просп., 7, Иваново, 153000 Россия ²ΦГАОУ ВО "Наииональный исследовательский Нижегородский государственный университет

им. Н.И. Лобачевского", просп., Гагарина, 23, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: afineevskiy@mail.ru **e-mail: prozorovda@mail.ru Поступила в редакцию 06.02.2020 г. После доработки 13.02.2020 г. Принята к публикации 20.02.2020 г.

Изучено влияние условий проведения реакции жидкофазной гидрогенизации нитрогруппы на массивном никелевом катализаторе в бинарном растворе вода—спирт. Показано, что каждая стадия протекания каталитического процесса приводит к изменению структуры поверхности активного никеля. Исследовано влияние адсорбции водорода, адсорбции каталитического яда, химических актов на поверхности катализатора, а также гидродинамических условий протекания процесса на размер частиц катализатора, структуру и морфологию поверхности. Экспериментально доказано, что возникающая адсорбционно-каталитическая деформация приводит к росту скоростей восстановления соединений, содержащих нитрогруппу при низких степенях превращения.

DOI: 10.31857/S0044185621020029

введение

На поверхности гетерогенных катализаторов реакций гидрогенизации протекает множество процессов, часть из которых идет с высвобождением значительного количества энергии. Известно, что процесс адсорбции водорода обладает высокими значениями теплот, в частности для скелетного никеля теплота адсорбции водорода может достигать -160 кДж/моль [1], теплота восстановления двойной связи >C=C< достигает значений –150 кДж/моль. Часто выделение такого количества тепла используется в установках адиабатического типа, где выделяющееся тепло расходуется на подогрев всей каталитической системы. Тем не менее, вследствие того, что большинство гетерогенных катализаторов имеет неоднородную поверхность — высвобождение таких значительных количеств энергии может приводить к локальным перегревам и другим побочным процессам, которые могут изменять структуру поверхности катализатора.

При исследовании каталитических процессов достаточно часто рассматривают состояние катализатора до его использования (свежеприготовленный) и после значительной нагрузки исследуемым процессом, при этом зачастую рассматриваются исключительно механические (физические) или химические причины возникновения деформаций и структурных изменений. Рассматривание же влияния физико-химических процессов, происходящих на поверхности часто остается за рамками проводимых исследований.

Однако, при исследовании адсорбентов, в частности, циклических нагрузок при адсорбции из газовой фазы на твердые адсорбенты, где нет движущихся элементов, рассмотрение именно влияния адсорбционной деформации в литературе встречается довольно часто [2, 3]. Экспериментально доказано, что процесс адсорбции реакционноспособных газов вызывает явление адсорбционных деформаций на твердых адсорбентах, размер которых зависит от природы адсорбата, адсорбента и внешних условий (температура и давления).

Очевидно, что на массивных металлических катализаторах такие эффекты будут проявляться значительно сильнее, чем на нанесенных, так как процессы, приводящие к адсорбционно-каталитической деформации, будут протекать преимущественно на активных центрах катализатора. В данной работе в качестве объекта исследования был использован массивный скелетный никель. Скелетный никель, как катализатор, был предложен Ренеем в начале двадцатого века, но, тем не менее, до сих остается одним из самых используемых в промышленности благодаря своей доступности, легкости изготовления, высокой активности и ряда других причин [4, 5].

Ранее были получены данные по теплотам адсорбции водорода на поверхности скелетного никеля. Анализ данных представленных в работах [6], свидетельствует, что при адсорбционно-калориметрических и потенциометрических исслелованиях процесса алсорбнии волорола имеют место побочные процессы, приводящие к значительным ошибкам в расчетах теплот адсорбции. Анализ материального баланса показал, что в системе присутствовали побочные процессы: окисление остаточного алюминия, адсорбция органического реагента-титранта на поверхности катализатора и другие возможные процессы, которые необходимо учитывать при описании таких сложных химических реакций, как процессы гидрогенизации.

Цель работы — рассмотреть влияние физико-химических процессов, происходящих на поверхности катализатора, на адсорбционно-каталитическую деформацию, и влияние ее на кинетические закономерности реакций жидкофазной гидрогенизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор гидрирования

В работе был использован скелетный никелевый катализатор, полученный согласно патенту [7], адсорбционные и каталитические свойства соответствовали "классическому" скелетному никелю [8]. Катализатор готовили из никель-алюминиевого сплава состава Ni : Al = 49.5 : 50.5 мас. %. Для получения катализатора сплав измельчали на мельнице "Активатор-2SL". Катализатор, полученный по данной методике, имел удельную площадь поверхности, определенную по низкотемпературной адсорбции аргона, $170 \pm 2 \text{ м}^2/\text{г}$, пористость 0.50 ± 0.05 см³/см³ катализатора, максимум функции распределения пор по радиусам, отвечающий среднему радиусу пор 2 нм, скелетный никель проявлял высокую каталитическую активность в реакциях восстановления органических соединений [9, 10].

Свежеприготовленный катализатор подвергался следующим воздействиям, позволяющим контролировать адсорбционные равновесия водорода, основа данного подхода по изучению катализаторов гидрогенизации описана в работах [4, 11]:

1. Насыщение каталитической системы водородом, при атмосферном давление, температуре, гидродинамических режимах соответствующих эксперименту;

2. Введение в систему дозированных количеств каталитического яда (в данной работе использовали сульфид натрия);

3. Использование различных растворителей для проведения каталитической реакции гидрогенизации (методика кинетического эксперимента подробно описана в работе [4]).

Методы исследования структурной чувствительности

Рентгенофазовый (РФА) анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance с использованием Си K_{α} -излучения ($\lambda = 0.15406$ нм, 40 кВ, 20 мА, углы 2 $\Theta = 10^{\circ}-100^{\circ}$, скорость сканирования 4°/мин, дискретность – 0.01°). Для идентификации данных рентгенофазового анализа использовались кристаллографическая база данных МИНКРИСТ.

Лазерный анализ распределения частиц по размерам проводился на приборе Analysette 22 Compact.

Удельная поверхность определялась с помощью аппаратного комплекса "Sorbi MS", методом низкотемпературной адсорбции азота по методу БЭТ.

Микрофотографии получены с помощью растрового электронного микроскопа VEGA 3 TESCAN.

Процесс гидрогенизации проводили статическим методом, в закрытой системе при интенсивном перемешивании жилкой фазы. исключающем влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция жидкостного реактора позволяла измерять скорость реакции гидрогенизации по объему водорода, поглощенному в ходе реакции, при интенсивном перемешивании реакционной среды. Параметры проведения гидрирования в данной работе: Объем реактора: 400 см³; Масса катализатора: 0.25-0.5 г; Растворитель: вода – 2-пропанола (0.073, 0.191. 0.68 мольные доли), объем растворителя: 95–110 мл; Температура проведения экспериментов: 303 К; Частота вращения лопастной мешалки составляла 4500 об./мин [12].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С помощью РФА были исследованы образцы катализатора: свежеприготовленного, после проведения гидрогенизации 4-нитротолуола, а также после адсорбции на поверхности катализатора сульфид-ионов. Рентгенограммы представлены на рис. 1.

Анализ рентгенограмм, представленных на рис. 1, позволяет утверждать, что в результате любых процессов, протекающих на поверхности,



Рис. 1. Рентгенограммы свежеприготовленного скелетного никеля (*I*); после гидрогенизации 4-нт (*2*); сульфидированного никелевого катализатора с начальными концентрациями сульфида: –1 ммоль Na₂S г⁻¹ Ni (*3*).

увеличивается полуширина на полувысоте пика, и появляется гало, что свидетельствует об уменьшение размера частиц и их кристалличности. Проследить за изменением размера частиц позволяют функции распределения частиц по диаметру, рис. 2.

Для более наглядного результата влияния протекания реакции восстановления на изменения размеров частиц и морфологию поверхности катализатора была использована растровая электронная микроскопия (VEGA 3 Tescan). Результат приведен на рис. 3.

Анализ микрофотографий показывает, что свежеприготовленный катализатор имеет самое большое соотношение крупных частиц к мелким по сравнению с катализаторами, подвергшимися обработке. Данная закономерность хорошо коррелирует с аналогичной зависимостью функций распределения частиц по диаметру – рис. 2.

Сами частицы представляют из себя неправильные многогранники со скошенными краями и небольшой шероховатостью поверхности, при этом на многих частицах присутствуют трещины и



Рис. 2. Распределение частиц скелетного никеля (%) по их диаметру (мкм): I – NiAl сплав на воздухе; 2 – после выщелачивания и промывки в воде; 3 – наводораживание в реакторе с водой; 4 – 0.05 ммоль Na₂S/г Ni; 5 – 2 ммоль Na₂S г⁻¹ Ni; 6 – после гидрогенизации 4-нт.

сломы. На микрофотографиях можно условно разделить частицы на три группы: крупные (5–15 мкм), средние (2–5 мкм), мелкие (0.1–2 мкм). Свежеприготовленный катализатор содержит наибольшее число крупных частиц по сравнению с другими образцами, также в большом количестве представлены частицы среднего размера. После обработки водородом количество крупных частиц уменьшается и растет количество частиц среднего размера. Последующие обработки каталитическим ядом и протекание химической реакции приводят к почти полному удалению крупных частиц.

На основании полученных результатов были рассчитаны средние радиусы частиц катализатора после различных процессов, полученные данные были сведены в табл. 1.

Полученные данные говорят о несомненном влиянии процессов, протекающих на поверхности катализатора, на структуру поверхности катализатора. Очевидно, что такие изменения должны отражаться не только на физическом состоянии катализатора, но и на его каталитических свойствах. Причем при восстановлении нитрогруппы такие изменения должны быть более существенными.

На рис. 4 представлены кинетические кривые скорости поглощения водорода в ходе гидрирова-

Таблица 1. Теплоты реакций гидрогенизации и адсорбции сульфид-иона и влияние этих процессов на адсорбционную деформацию

Процесс	Теплота процесса, кДж/моль	<i>n</i> *, ммоль	dr/dn**
Гидрирование 4-нитротолуола	-(500-515) [13]	0.20 ± 0.02	-27 ± 3
Гидрирование ДЭМК	-(141-158) [1, 4]	0.9 ± 0.1	-2.8 ± 0.3
Адсорбция сульфида натрия	-(418-433) [14]	0.25 ± 0.02	-21 ± 2

* Количество вещества, необходимое для изменения размеров на 25%.

** Первая производная для функции среднего радиуса от количества введенного реагента.

162



Скелетный никелевый катализатор свежеприготовленный



Скелетный никелевый катализатор после процедуры наводороживания



Скелетный никелевый катализатор после обработки сульфидом натрия (1 ммоль Na₂S г⁻¹ Ni)



После гидрирования нитротолуола



Скелетный никелевый катализатор после обработки сульфидом натрия (1 ммоль Na₂S г⁻¹ Ni) и гидрирования нитротолуола

ния 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе. Из анализа кривой 1 на рис. 4 очевидно, что, либо идет смена механизма процесса, либо происходят побочные процессы, однако согласно данным литературы [15, 16] первое невозможно, а второе не может быть вызвано побочными химическими процессами. Таким образом, возникновение "горба" на кривой 1 (рис. 4) и последующее его исчезновение на кривых 2 и 3 может быть объяснено только возникновением побочных физико-химических процессов, которые имеют место только в первых двух случаях, а для третьего ввода реагента отсутствуют. Этому требованию идеально удовлетворяет вызванная в результате каталитических процессов (подход реагентов к границе раздела фаз, адсорбция, реакция на поверхности,

десорбция и др.) адсорбционная деформация (далее для краткости адсорбционно-каталитическая деформация). Известно [17], что при измельчении частицы будет возрастать ее поверхностная энергия, этот рост предотвращает бесконечное измельчение частиц в заданных условиях среды. Исходя из этого, адсорбционно-каталитическая деформация может приводить к уменьшению размеров частиц только до определенных пределов, которые очевидно и достигаются на втором вводе (см. кривую 2 на рис. 4). Таким образом, при первом и втором вводе (рис. 4 кривые 1 и 2) возникает побочный физико-химический процесс – адсорбционно-каталитическая деформация – который приводит к раскалыванию частиц катализатора, что приводит к образованию новой

Рис. 3. Микрофотографии свежеприготовленного скелетного никелевого катализатора и после проведения различных процессов на его поверхности. Размер поля обзора и по ширине, и по высоте составляет 31.4 мкм, шкала масштаба (белая линия в левом нижнем углу микрофотографии) – 5 мкм.



Рис. 4. Последовательное гидрирование 4-нитротолуола на одной порции катализатора. Растворитель: вода — 2-пропанола (0.073 мольная доля), T = 303 K, $n_{4-\text{HT}} =$ $= 4.4 \times 10^{-3}$ моль/г. Ni, $n_{\text{ДЭМК}} = 13.9 \times 10^{-3}$ моль/г, Ni, $m_{\text{kat}} = 0.50 \pm 0.01$ г. α – степень превращения в системе.

поверхности на сколах. Очевидно, что эта вновь возникшая поверхность будет по своему составу и свойствам подобна исходному сплаву, из которого получен использованный нами скелетный никелевый катализатор. Эта вновь возникшая поверхность должна содержать никель и алюминий, при этом реакция гидрирования 4-нитротолуола может протекать на такой поверхности [16, 18] и окислять алюминий, что должно приводить к временному увеличению активности катализатора, которая будет падать с окислением вновь возникшей поверхности.

Согласно табл. 1 дезактивация катализатора сульфид-ионами также должна существенно влиять на поверхность катализатора. При этом во время адсорбционной деформации могут оголяться другие активные центры, что может приводить к другим эффектам, выраженным в увеличении активности катализатора. Поэтому было проведено исследование влияние введения дезактивирующего агента на активность катализатора (рис. 5).

Согласно данным, представленным на рис. 6, площадь удельной поверхности возрастает с 169 до 259 м²/г Ni при введении в систему 0.3 ммоль S^{2–}/г Ni. После достижения пороговой концентрации, когда сульфид блокирует все активные центры катализатора, значения удельной площади поверхности резко снижаются. Изменение радиуса частиц при сульфидировании катализатора подтверждают сделанные предположения. При малых количествах вводимого сульфида натрия радиус гранул катализатора резко снижается, что, по всей видимости, вызвано большими энергиями взаимодействия поверхностных атомов ни-



Рис. 5. Гидрирование 4-нитротолуола в растворе водаизопропиловый спирт (концентрация спирта ◆ 1 - 0.073; ■ 2 - 0.191; ▲ 3 - 0.68 мольных долей), при различном количестве введенного дезактивирующего агента. На графике буквой A обозначена активность, нормированная на свежеприготовленный недезактивированный катализатор, буквой C – нормированное количество дезактивирующего агента в долях от максимального количества, которое необходимого для полной дезактивации катализатора (1 ммоль Na₂S г⁻¹ Ni).



Рис. 6. Зависимость удельной площади поверхности, $M^2/r(1)$ и среднего радиуса частиц катализатора, мкм (2) от количества сульфид-ионов S²⁻, ммоль/г Ni.

келя с сульфид-ионами. После прохождения пороговой концентрации в 0.3 ммоль Na₂S/г Ni, соответствующей максимальной удельной поверхности – падение замедляется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Условия проведения реакции жидкофазной гидрогенизации значительно влияют на возникновение адсорбционно-каталитической деформации. Учитывая вышесказанное, очевидно, что для процессов с высокими теплотами адсорбции и/или реакции необходимо учитывать адсорбционную деформацию при рассмотрении кинетики протекания этих процессов.

Экспериментальная часть выполнена в рамках лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданной при поддержке Минобрнауки на 2020–2022 гг.). Теоретическая часть выполнена при финансовой поддержке гранта Президента для молодых ученых — кандидатов наук (проект МК-771.2020.3). План работ согласован с НИР Научного совета РАН по физической химии на 2020 (№ 20-03-460-27). Исследование проведено с использования научным оборудованием ФГБОУ ВО "ИГХТУ".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Barbov A.V., Denisov S.V., Ulitin M.V. et al.* // Russian J. Physical Chemistry A. 2007. V. 81. № 2. P. 272–276.
- Школин А.В., Фомкин А.А., Синицын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. №. 5. С. 451–457.
- 3. *Ребиндер П.А., Щукин Е.Д.* // Успехи физических наук. 1972. Т. 108. №. 9. С. 3–42.
- Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Князев А.В. и др. Каталитические свойства и дезактивация скелетного никеля в реакциях жидкофазной гидрогенизации // Под ред. Князева А.В. Казань: Бук, 2018. С. 316.
- 5. Навалихина М.Д., Крылов О.В. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 656-687.

- Кузнецов В.В., Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В. и др. // Российский химический журнал. 2018. Т. LXII. № 3. С. 29–38.
- Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Никитин К.А. и др. / Пат. РФ 2669201 // опубл. 09.10.2018. Бюл. № 28.
- Фасман А.Б., Леонард Е.В., Вишневский Е.А. и др. // Журн. физической химии. 1983. Т. 57. № 6. С. 1401–1403.
- 9. Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В. и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. № 7. С. 62–72.
- Прозоров Д.А., Афинеевский А.В., Осадчая Т.Ю. и др. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2017. Т. 60. №.6. С. 17–22.
- 11. Лукин М.В., Улитин М.В., Вдовин Ю.А. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 434.
- 12. Афинеевский А.В., Лукин М.В. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 2. С. 6–10.
- Födisch R., Hönicke D., Xu Y. et al. // Microreaction Technology. Springer Berlin Heidelberg. 2001. P. 470– 478.
- 14. Glemser O. // Academic Press. 1963. N.Y. V. 2. P. 1551.
- 15. Захаров О.В., Улитин М.В., Комаров А.А. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 7. С. 85–89.
- 16. Лефедова О.В., Барбов А.В., Шаронов Н.Ю. и др. Теория и практика процессов жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов // Под ред. Койфмана О.И. М.: Красанд. 2016. С. 528.
- 17. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М.: Мир. 1986. С. 347.
- Ulitin M.V., Romanenko Y.E., Lefedova O.V. // Russian J. Physical Chemistry A. 2012. V. 86. № 6. P. 953–958.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 2, с. 166–171

___ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ____ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ ____

УДК 628.16.087

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТОКСИЧНЫХ ИОНОВ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРУЕМЫМ ГИББСИТОМ

© 2021 г. В. И. Дударев¹, Е. Г. Филатова^{1, *}

¹Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия *e-mail: efila@list.ru Поступила в редакцию 15.11.2018 г.

После доработки 10.01.2019 г. Принята к публикации 17.01.2019 г.

Изучена адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия γ-модификации). Электрогенерируемый гиббсит, получали электролизом водных растворов с использованием алюминиевых электродов. В работе использован гиббсит, полученный в течение первых пяти минут электролиза. Такой адсорбент имеет аморфное состояние и сетчатую структуру и как следствие хорошую адсорбционную способность. Величина адсорбции для ионов Ni(II) составила 437.0 мг/г; для Zn(II) – 362.5 мг/г и для Cu(II) – 148.8 мг/г. Полученные изотермы имеют ступенчатый характер что объясняется неоднородностью адсорбирующей поверхности, на которой расположены группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей активности. Адсорбция токсичных ионов изучена с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов Zn(II) Cu(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра, а ионов Ni(II) – модель Дубинина–Радушкевича. На основании модели адсорбции Дубинина–Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента. Адсорбция токсичных ионов на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия.

Ключевые слова: электрогенерируемый гиббсит, гидроксид алюминия γ-модификации, модели адсорбции Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина–Радушкевича, ионы Ni(II), Zn(II) и Cu(II) **DOI:** 10.31857/S0044185621020054

введение

В настоящее время во многих отраслях промышленности используют различного рода адсорбенты. С целью минимизации антропогенного влияния на окружающую среду в качестве адсорбентов используют, например, отходы пищевого производства, теплоэнергетических станций, строительства и др.

В исследовании [1] изучена адсорбционная способность относительно дешевых адсорбентов, таких как уголь, полученный из шелухи арахиса, и зола по отношению к ионам Cu(II) и Zn(II). Рассмотрена возможность применение указанных адсорбентов для очистки сточных вод гальванического производства. Исследованы такие параметры как pH, время контакта, начальная концентрация металлов. Оптимальное значение pH для удаления ионов Cu(II) и Zn(II) составило 6 для угля, полученного из шелухи арахиса, и 8 – в случае летучей золы. Адсорбционное равновесие устанавливается в течение 2-х часов для обоих адсорбентов. Адсорбционные параметры определяли с использованием изотерм Ленгмюра и Фрейнд-

лиха. Уравнение Лэнгмюра наилучшим образом описывает адсорбционный процесс.

Для удаления токсичных ионов металлов из сточных вод гальванического завода, расположенного на северо-востоке Бразилии, использован жмых, полученный из отходов сахарного тростника [2]. Обработка кислотой повышает эффективность адсорбции в серии экспериментов. Микроструктура материала до и после обработки исследована методом рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Адсорбция ионов тяжелых металлов Cu(II), Ni(II) и Zn(II) из сточных вод (при отсутствии цианидов) составила 95.5, 96.3 и 97.1%, соответственно. Эффективность регенерация адсорбента. полученного в кислой среде, снизилась только после четвертого цикла повторного использования. Жмых, полученный из отходов сахарного тростника, обработанный кислотой можно считать альтернативой общих методов, используемых для удаления ионов токсичных металлов из сточных вод гальванических производств.

В работе [3] для удаления ионов тяжелых металлов из водных растворов использовали канкринит – цеолит типа (ZFA) синтезируемый из летучей золы. Исследованы адсорбционные равновесия ионов Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) на ZFA в водных растворах. Представлены изотермы адсорбции Ленгмюра. Увеличение рН во время процесса адсорбции показывает, что поглощение ионов тяжелых металлов на ZFA имеет механизм ионного обмена. Установлено. что максимальная обменная емкость: Pb(II) (2.530 ммоль/г) > Cu(II) (2.081 ммоль/г) > Ni(II) (1.532 ммоль/г) > Co(II) (1.242 ммоль/г) > Zn(II) (1.154 ммоль/г). Сравнение с предыдущими исследованиями показывает, что максимальная обменная емкость для ZFA выше, чем у природных цеолитов, а это также сопоставимо (или выше) с несколькими синтетическими цеолитами и ионообменными смолами. Высокая обменная емкость тяжелых металлов на ZFA объясняется высокой емкостью катионного обмена и надлежащего размера пор канкринита.

К эффективным показателям практического применения адсорбентов можно отнести адсорбционную емкость, время наступления равновесия в системе адсорбат—адсорбент, скорость адсорбции и др. При этом синтетические адсорбенты, как правило, отличают высокие адсорбционные емкости.

Методом мокрого формования подготовлен новый композитный адсорбент цеолит/волокна ацетат целлюлозы [4]. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что частицы цеолита сохранены и завернуты в сетях волокон ацетат целлюлозы. Адсорбцию ионов Cu(II) из водного раствора изучали в уплотненном слое волокон. Исследованы параметры, такие как рН раствора, начальная концентрация металла, толщина слоя и скорость потока. Оценивали динамическую обработку сточных вод гальванического производства с использованием волокон. Регенерировали адсорбенты с использованием раствора HCl. Рассмотрены три цикла адсорбции. Отмечено снижение концентрации Cu(II) от 20 до 0.1 мг/л.

В исследовании [5] получены и использованы для удаления ионов Cu(II) три различных хитозан-цеолит композита (CZ-0, CZ-1 и CZ-2). Композиты охарактеризованы с помощью инфракрасной спектроскопии, анализа по определению размера пор, сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергией рентгеновского (SEM-EDX) анализа, термогравиметрического анализа и рентгеновской дифракции. На основе модели адсорбции Ленгмюра определена максимальная емкость адсорбции 25.61, 51.32 и 14.75 мг/г для CZ-0, CZ-1 и CZ-2 соответственно. Известно, что адсорбционная емкость синтетических адсорбентов при извлечении токсичных ионов может достигать: 152.4 мг/г – для Cu(II) [6]; 122.4 мг/г – для Ni(II) [7] и 72.32 мг/г – для Zn(II) [8].

При извлечении токсичных ионов помимо адсорбентов, широко используют разного рода коагулянты в том числе относительно не дорогие такие как гидроксиды алюминия и железа. Известно, что эти вещества помимо коагулирующей способнообладают адсорбционными свойствами. сти В случает практического применения реагентных адсорбентов-коагулянтов, помимо коагулируюших катионов, в водных растворах существенно увеличивается концентрация анионов, приводяшая ко вторичному загрязнению воды. Использование электрогенерирумых адсорбентов-коагулянтов, т.е. гидроксида алюминия и железа, полученных электрохимическим путем, существенно повышает эффективность удаления загрязнений, а также позволяет избегать вторичного загрязнения волы.

Целью работы явилось исследование адсорбции ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) из водных растворов электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия γ-модификации).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования использовали электрогенерируемый гиббсит, полученный при электролизе водных растворов с использованием алюминиевых электродов [9]. В работе использован гиббсит, полученный в течение первых пяти минут электролиза. Известно, что такой гидроксид алюминия имеет аморфное состояние и сетчатую структуру [10] и как следствие хорошую адсорбционную способность.

Рентгенофазовый анализ проводили на автоматизированном рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенном зеркалом Гебеля и детектором VÅNTEC-1 PSD. Съемку проводили в пошаговом режиме в диапазоне углов 20 от 5 до 70 градусов, с использованием Си-излучения. Расчет рентгенограмм выполнен с помощью программного обеспечения дифрактометра.

Исследование адсорбционных свойств электрогенерируемого гиббсита по отношению к ионам Ni(II), Zn(II) и Cu(II) проводили на модельных растворах, приготовленных из реактивов NiSO₄ · 7H₂O, ZnSO₄ · 7H₂O и CuSO₄ · 5H₂O квалификации "х. ч." и дистиллированной воды. Выбор исходной концентрации модельных растворов обоснован реальным составом производственных сточных вод. Содержание ионов металлов в растворах определяли по стандартным методикам [11, 12].



Рис. 1. Дифрактограмма электрогенерируемого гиббсита.

Адсорбционную способность изучали статическим методом. В работе использован метод неизменных навесок (0.1 г) и переменных концентраций (от 1 до 100 мг/л). Исследуемые растворы готовили объемом 100 мл. Массовое отношение жидкой и твердой фаз составляло 1 : 100. Величину адсорбции (*A*, ммоль/г) вычисляли по формуле:

$$A = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{m} V,$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ — исходная и равновесная концентрации металла в растворе, ммоль/л; V — объем раствора, л; m — масса сорбента, г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно результатам рентгенофазового исследования установлено, что полученный спектр идентичен спектру гидроксида алюминия γ-модификации – гиббситу (рис. 1).

Известно, что образовавшийся электрохимическим путем гидроксид алюминия имеет аморфное состояние и сетчатую структуру [10]. Активность такого электрогенерируемого образца оказывается значительно выше, чем у аналога полученного реагентным путем [13]. Исследование адсорбционной способности полученного гиббсита проводили с помощью изотерм адсорбции (рис. 2).

Известно, что изотермы, полученные при адсорбции растворенных веществ на гидроксиде алюминия, имеют ступенчатый характер [14]. На поверхности адсорбента, которая является неоднородной, находятся группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей адсорбционной активности. К таким поверхностям можно отнести агрегаты $Al(OH)_3$, в которых наблюдается цепочечная структура [15], что свидетельствует о наличии на шарообразных частицах более активных центров.

Установлено, что адсорбция истинно растворенных веществ на гидроксиде алюминия описывается изотермой Лэнгмюра [14]. Уравнение изо-

термы адсорбции Лэнгмюра (
$$A = A_{\infty} \frac{KC_{\text{равн}}}{1 + KC_{\text{равн}}}$$
)

адекватно для описания процесса достижения предельного значения адсорбции. В линейной форме имеет вид:



Рис. 2. Изотермы адсорбции токсичных ионов.



Рис. 3. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра.

$$\frac{1}{A} = \frac{1}{A_{\infty}} + \frac{1}{A_{\infty}K}\frac{1}{C_{\text{DABH}}},\tag{1}$$

где A — текущая величина адсорбции, ммоль/г; A_{∞} — предельная величина адсорбции, ммоль/г; K — константа адсорбционного равновесия; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация ионов тяжелого металла, ммоль/л. Полученные зависимости представлены на рис. 3.

С помощью графической обработки представленных изотерм (рис. 3) определены постоянные адсорбционные параметры для ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II). Экстраполяция зависимостей по оси ординат дает отрезок, равный $1/A_{\infty}$, а тангенс угла наклона прямых равен $1/(A_{\infty}K)$ (табл. 1).

Из представленных данных (табл. 1), очевидно, что по значениям предельной адсорбции ионы тяжелых металлов располагаются в следующий ряд адсорбционной активности: Ni(II) > Zn(II) > Cu(II). Судя по коэффициентам корреляции, адсорбцию истинно растворенных веществ гидроксидом алюминия наилучшим образом описывает модель адсорбции Лэнгмюра для ионов Zn(II).

Уравнение Фрейндлиха широко используют при обработке экспериментальных адсорбционных результатов:

$$A = K_{\Phi} C_{\text{равн}}^{1}, \qquad (2)$$



Рис. 4. Изотерма адсорбции в координатах линейной формы уравнения Фрейндлиха.

где A — величина адсорбции, ммоль/г; $C_{\text{равн}}$ — равновесная концентрация ионов тяжелого металла, ммоль/л; K_{ϕ} и n — постоянные. Чаще используют уравнение Фрейндлиха в логарифмической форме $\lg A = \lg K_{\phi} + 1/n \lg C_{\text{равн}}$. Построены линейные зависимости логарифмической формы уравнения Фрейндлиха (рис. 4) и графически определены оба постоянных параметра K_{ϕ} и n (табл. 2).

Константы K_{ϕ} и *п* позволяют проводить сравнение адсорбционной способности. При концентрации ионов тяжелых металлов в растворе 1 моль/л величина адсорбции этих ионов будет равна постоянной K_{ϕ} (табл. 2).

Как видно из представленных данных (табл. 2), наибольшее значение $K_{\phi} = 68.33$ соответствует ионам Ni(II). По значениям постоянной K_{ϕ} ионы исследуемых тяжелых металлов располагаются в следующий ряд адсорбционной активности: Ni(II) > Zn(II) > Cu(II).

Параметр *n* указывает на интенсивность взаимодействия адсорбент-адсорбат. Таким образом, адсорбция ионов Cu(II) электрогенерируемым гиббситом протекает быстрее и более интенсивно.

Равновесные данные адсорбционного процесса были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина—Радушкевича

ИТМ	A_{∞} , ммоль/г	$A_\infty,$ мг/г	K	Линейная форма уравнения Ленгмюра	R^2
Ni(II)	12.27	723.93	9.26	$1/A = 0.0088(1/C_{\text{pabh}}) + 0.0815$	0.77
Zn(II)	11.34	736.96	7.29	$1/A = 0.0121(1/C_{\text{paBH}}) + 0.0882$	0.98
Cu(II)	3.70	234.92	19.88	$1/A = 0.0136(1/C_{\text{равн}}) + 0.2703$	0.91

Таблица 1. Параметры модели Ленгмюра

ИТМ	Линейная форма уравнения Фрейндлиха	K_{Φ}	п	R
Ni(II)	$\lg A = 0.9810 \lg C_{\text{равн}} + 1.8346$	68.33	1.02	0.85
Zn(II)	$\lg A = 0.7013 \lg C_{\text{равн}} + 1.3826$	24.13	1.43	0.97
Cu(II)	$\lg A = 0.4140 \lg C_{\rm paBH} + 0.7910$	6.18	2.42	0.88

Таблица 2. Параметры модели Фрейндлиха

Таблица 3. Параметры модели Дубинина-Радушкевича

ИТМ	A_m , ммоль/г	k, моль ² /кДж ²	Е, кДж/моль	R
Ni(II)	19.83	0.026	4.35	0.87
Zn(II)	10.07	0.021	4.90	0.97
Cu(II)	3.77	0.013	6.25	0.90

$$A = A_m \exp(-k\varepsilon^2), \qquad (3)$$

где k — константа (моль²/кДж²), связанная с энергией адсорбции; ε — потенциал Поляни (кДж/моль), отражающий изотермическую работу переноса одного моля ионов тяжелого металла из объема равновесного раствора к поверхности адсорбента и определяемый из выражения

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C), \tag{4}$$

где R — универсальная газовая постоянная, кДж/моль K; T — абсолютная температура, K.

Уравнение Дубинина-Радушкевича (3) в логарифмической форме:

$$\ln A = \ln A_m - k\varepsilon^2. \tag{5}$$

Используя уравнение адсорбции Дубинина– Радушкевича в линейной форме, построены зависимости $\ln A = f(\varepsilon^2)$ (рис. 5).



Рис. 5. Изотермы адсорбции в координатах линейной формы уравнения Дубинина—Радушкевича.

По наклону представленных прямых и отрезку, отсекаемому на оси ординат определяли константы k и A_m . Модель Дубинина—Радушкевича указывает на природу адсорбции адсорбата на адсорбенте и может быть использована для расчета свободной энергии адсорбции:

$$E = (-2k)^{-0.5}.$$
 (6)

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Известно, что если значение Ележит межлу 8 и 16 кДж/моль, то адсорбционный процесс протекает по механизму хемосорбции [16]. Если же значение Е меньше 8 кДж/моль, то процесс адсорбции носит физический характер. Значения свободной энергии адсорбции (табл. 3), указывают на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента. Адсорбция токсичных ионов на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие осуществляется силой электростатического притяжения мгновенного и индуцированного (наведенного) диполей электрически нейтральных атомов или молекул, каковыми являются образующиеся гидроксоаквакомплексы, содержащие ионы исследуемых металлов.

выводы

1. Изучена адсорбция ионов Ni(II), Zn(II) и Cu(II) электрогенерируемым гиббситом (гидроксидом алюминия γ-модификации). Полученные изотермы имеют ступенчатый характер что объясняется неоднородностью адсорбирующей поверхности, на которой расположены группы активных центров, резко отличающихся друг от друга по своей активности. Величина адсорбции для ионов Ni(II) составила 437.0 мг/г; для Zn(II) – 362.5 мг/г и для Cu(II) – 148.8 мг/г.

2. Адсорбция токсичных ионов изучена с использованием моделей Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина—Радушкевича. Значения коэффициентов корреляции свидетельствуют, о том, что адсорбцию ионов Zn(II) Cu(II) наилучшим образом описывает модель Ленгмюра, а для ионов Ni(II) модель Дубинина—Радушкевича.

 На основании модели адсорбции Дубинина—Радушкевича определены значения свободной энергии адсорбции, указывающие на физическую природу взаимодействия адсорбтива и адсорбента.

4. Установлено, что адсорбция токсичных ионов на поверхности гиббсита протекает в основном за счет дисперсионного взаимодействия. Дисперсионное взаимодействие осуществляется силой электростатического притяжения мгновенного и индуцированного (наведенного) диполей электрически нейтральных атомов или молекул, каковыми являются образующиеся гидроксоаквакомплексы, содержащие ионы исследуемых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Abdel Salam O.E., Reiad N.A., ElShafei M.M.* // J. Advanced Research. 2011. V. 2. № 4. P. 297–303.
- Sousa F.W., Sousa M.J., Oliveira I.R.N. // J. Environmental Management. 2009. V. 90. № 11. P. 3340– 3344.
- 3. *Ji Fei, Li Chaolin, Xu Jialin, Liu Peng* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2013. V. 434. № 5. P. 88–94.

- 4. *Wan Ngah W.S., Teong L.C., Toh R.H., Hanafiah M.A.K.M.* // Chemical Engineering J. 2013. V. 223. № 1. P. 231– 238.
- *Qiu W., Ying Zheng Y.* // Chemical Engineering J. 2009. V. 145. № 3. P. 483–488.
- 6. Song H., Song H., Wan, X., Dai M., Zhang J., Li. F. // Fuel Processing Technology. 2013. V. 116. P. 52–62.
- 7. *Keane M.* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 1998. V. 138. № 1. P. 11–20.
- Oliveira M.L.M., Miranda A.A.L., Barbosa C.M.B.M., Cavalcante Jr. C.L., Azevedo D.C.S. // Fuel. 2009. V. 88. № 10. P. 1885–1892.
- 9. Filatova E.G. // Journal of Water Chemistry and Technology. 2016. V. 38. № 3. P. 167–172.
- Филатова Е.Г., Дударев В.И. Оптимизация электрокоагуляционной очистки сточных вод гальванических производств. Иркутск : ИрГТУ, 2013. 140 с.
- 11. *Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И.* Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1974. 336 с.
- 12. Марченко. З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. 502 с.
- 13. *Бабенков Е.Д.* Воду очищают коагулянты. М.: Знание, 1983. 64 с.
- 14. *Бабенков Е.Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
- 15. Гельфман М.И., Ковалевич О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия. СПб.: Лань, 2004. 336 с.
- Физическая химия адсорбционных явлений / А.Ю. Цивадзе, А.И. Русанов, А.А. Фомкин и др. М.: Граница, 2011. 304 с.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2021, том 57, № 2, с. 172–179

__ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 541.64:547.29:539.3

ПЛАВЛЕНИЕ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНОВ ВЫСОКОЙ И НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ В СМЕСЯХ С НЕКОТОРЫМИ ОКСИДАМИ И ИОННЫМИ КРИСТАЛЛАМИ ПОСЛЕ ИНТЕНСИВНОГО ПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. А. Жорин^{1,} *, М. Р. Киселев², В. А. Котенев²

¹Учреждение Российской академии наук Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

²Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский просп., 31, Москва, 119991 Россия

**e-mail: vzhorin@mail.ru* Поступила в редакцию 08.09.2020 г. После доработки 15.09.2020 г. Принята к публикации 22.09.2020 г.

Смеси полиэтилена высокой плотности и полиэтилена низкой плотности с 90 мас. % адамантаном, циануровой кислотой, BeO, SiO₂, KF, AgJ, AgNO₃ подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален и исследовали методом ДСК. Протекание эндотермических процессов связывали с разрушением межмолекулярных связей на границах раздела наполнитель-полимер, обусловленных формированием двойных электрических слоев и возникновением межфазного электростатического взаимодействия.

Ключевые слова: высокое давление, пластические деформации, полиэтилен, плавление, кристаллизация, оксиды, ионные кристаллы

DOI: 10.31857/S0044185621020121

введение

Полимерные композиционные материалы с органическими и неорганическими наполнителями широко используется в самых разных областях науки и техники [1, 2]. Помимо распространенных конструкционных материалов, такие композиты также используются в качестве функциональных материалов [3–8].

Особый интерес в последнее время вызывает использование в качестве органический подсистемы полимеров, обладающих свойствами объемных электретов [6, 12, 19], а в качестве наполнителя – функционализирующие композит порошки органических или неорганических микро- и наночастиц. Очевидно, получаемое при этом "встраивание" в композиционный материал внутреннего электрического поля позволят получать новые композиционные материалы с выраженными электрофункциональными свойствами. Дополнительное действие "встроенного" электрического поля может заключаться в стабилизации структуры композита при изменениях температуры окружающей среды, что может означает рост стабильности защитных, механических свойств композитов в широких температурных диапазонах.

При формировании гетерогенных нанокомпозитов часто используется метод интенсивного пластического деформирования [9, 11]. При совместном воздействии одноосного сжатия и сдвига в полимерных материалах протекают процессы структурной перестройки как кристаллической, так и аморфной фазы [10, 11]. Это позволяет активно воздействовать на молекулярно-химические и структурно-морфологические характеристики полимерных материалов. В частности, интенсивное пластическое деформирование гетерогенных смесей в аппаратах Брилжмена сопровожлается образованием протяженных межфазных границ, на которых может происходить перераспределение электрических зарядов¹. При этом на разнородных соприкасающихся межфазных границах возникают заряды противоположных знаков, в результате чего формируются двойные электрические слои [6, 12]. Налагаемое на композит

¹ При формировании механоэлектретов значительные объемные и дипольные электрические заряды получаются при механическом сжатии образцов полимеров между плитами пресса [19].

высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежеобразованных поверхностях.

После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохранится как межфазная граница, так и двойные электрические слои. Можно предположить, что сохранится и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением, и это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов.

Ранее в [13] смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена (ПЭСВМ) с 95 мас. % оксидов различных элементов подвергали пластическому деформированию под давлением 1 ГПа на аппарате высокого давления типа наковален Бриджмена и методом ДСК исследовали тепловые эффекты. Было показано, что в ряду легких элементов – Mg, Al, Si – энтальпия холодной кристаллизации снижается при переходе от ионной связи в MgO (250 Дж Γ^{-1}) к ковалентной в SiO₂ (70 Дж Γ^{-1})². В большинстве деформированных смесей полимер-оксид энтальпия плавления полимера либо совпадала с энтальпией для исходного ПЭСВМ, либо превышала ее на 10-20%; в смесях с оксидами легких элементов превышение достигало 30-50%. Для большинства смесей плавление полимера описывалось двумя близко лежащими пиками – при 126 и 137°С. В то же время полимер в смесях с Y_2O_3 , BaO, Bi₂O₃ и Ho₂O₃ процесс плавления описывался одиночным пиком при 126°С. Низкотемпературный пик плавления может быть связан с формированием высоко дефектной кристаллической структуры на поверхности оксидной фазы. Процесс кристаллизации образов нагретых до 180°С описывался одиночным экзотермическим пиком; энтальпия этого процесса была несколько ниже энтальпии кристаллизации исходного ПЭСВМ.

Самые большие значения энтальпии холодной кристаллизации (620 Дж г⁻¹) и энтальпии плавления (1400 Дж г⁻¹) были получены в смесях с V_2O_3 – этот эффект, по-видимому, связан со способностью оксида акцептировать инжектированные электроны. После нагрева до 180°С энтальпия кристаллизации полимера была несколько меньше, чем в исходном ПЭСВМ, как это характерно и для других смесей.

Очевидно, характер химической связи в оксидах в зависимости от положения металла в периодической таблице меняется от преимущественно ионной для металлов, лежащих в начале периода, до ковалентной для металлов, лежащих в конце периода. Представляло интерес расширить круг неорганических наполнителей на основе ионных кристаллов, перспективных для использования при формировании механоэлектретов на основе полиэтилена, а также увеличить содержание наполнителей в соответствующих композитах до 95 мас. %. В этом случае можно полагать, что увеличение количества полимера на поверхности частиц наполнителя приведет к усилению межфазного взаимодействия.

Для этого в данной работе было проведено комплексное исследование тепловых и релаксационных процессов плавления и кристаллизации полиэтиленов высокой и низкой плотности в смесях с некоторыми оксидами и ионными кристаллами после пластического деформирования под высоким давлением по данным калориметрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования был выбран сверхвысокомолекулярный полиэтилен высокой плотности (ПЭСВМ), полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), а также низкомолекулярные компоненты: адамантан, циануровая кислота, ВеО, SiO₂, KF, AgJ, AgNO₃. Смеси ПЭСВМ и ПЭНП с 90 мас. % низкомолекулярных компонентов готовили в ступке. Деформирование смесей проводили под давлением 1 ГПа на наковальнях из каленой стали с диаметром рабочих поверхностей 20 мм; для анализа выбирали наружную кольцевую зону шириной 15-20 мм. Калориметрические измерения проводили на калориметре Q100 TA INSTRU-MENTS в температурном диапазоне 0–180°С при скорости нагрева 20 град мин⁻¹; при кристаллизации, образцы нагретые до 180°С, охлаждали со скоростью 20 град мин⁻¹; массу образцов варьировали в пределах 3–5 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На термограмме нагревания исходного ПЭСВМ присутствовал эндотермический пик плавления с максимумом при 144°С и энтальпией 180 Дж г⁻¹; на термограмме охлаждения присутствовал экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 114°С и энтальпией 180 Дж г⁻¹. На термограмме нагревания исходного ПЭНП присутствовал эндотермический пик с максимумом при 108°С и энтальпией 80 Дж г⁻¹, а на термограмме охлаждения присутствовал экзотермический пик с максимумом при 108°С и энтальпией 80 Дж г⁻¹, а на термограмме охлаждения присутствовал экзотермический пик кристаллизации с максимумом при 84°С и энтальпией 70 Дж г⁻¹.

На термограммах нагревания деформированных смесей присутствовали эндотермические пики плавления ($T_{пл}$) ПЭСВМ, число которых различалось в разных образцах (рис. 1). Максимумы таких эндопиков находились ниже $T_{пл}$ исходного полимера; снижение $T_{пл}$ обычно связывают с

² Известно, что ионная связь усиливается с увеличением порядкового номера элемента в периодической таблице.

уменьшением размеров частиц. В случае смеси с КF на термограмме присутствовал малоинтенсивный эндопик с максимумом при 155°С. Мультимодальное плавление – несколько эндопиков на термограммах нагревания — описано в литературе и связано с несколькими причинами. При нагревании бикомпонентных смесей индивидуальных полимеров на термограммах присутствуют эндопики, соответствующие плавлению обоих компонентов [14, 15]. Бимодальное плавление установили в привитых сополимерах [16], а также в статистических [17]. Мультимодальное плавление регистрировали также и в индивидуальных полимерах. Так плавление сверхразветвленного полиэтилена низкой плотности и кристалличности описывалось несколькими эндопиками [17].

На термограммах смесей с циануровой кислотой и SiO₂ присутствовали экзопики с максимумами, при 53 и 80°С, соответственно, описывающие процесс холодной кристаллизации полимера. Холодная кристаллизация не уникальное явление, присущее только материалам, прошедшим специальную обработку. Так на термограмме аморфного полиэтилентерефталата при 78° С полимер переходит из стеклообразного состояния в высокоэластическое, плавится при 246° С, а при 136° С кристаллизуется.

Из-за сильного перекрывания эндопиков на термограммах деформированных смесей можно оценить только суммарную энтальпию эндотермических процессов в образцах (табл. 1). Во всех деформированных смесях суммарные энтальпии эндопроцессов были выше, чем энтальпия плавления исходного ПЭСВМ. В смеси с SiO₂ превышение составило 1.3 раза, а в смеси с AgNO₃ – более 8 раз. Если бы полиэтилен был полностью кристаллическим, то его энтальпия составила бы 280 Дж г⁻¹.

Энтальпия плавления отражает величину энергии межмолекулярных связи в кристалле и увеличение энтальпии плавления в смесях может



Рис. 1. Термограммы нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с 90 мас. % адамантана (1), циануровой кислоты (2), KF (3), SiO₂ (4), BeO (5).

быть связано с усилением межмолекулярных связей в полимерной фазе. При обработке под высоким давлением двойных смесей пластическому деформированию подвергаются оба компонента при этом формируется протяженная межфазная граница. За счет инжекции зарядов из одного материала в другой на разнородных поверхностях возникают заряды противоположного знака

Компонент	Плавл	іение	Кристаллизация		
	<i>T</i> , °C	ΔH , Дж/г	<i>T</i> , °C	ΔH , Дж/г	
Адамантан	133	480	107	460	
Циануровая к-та	120-132-142	380	114	230	
BeO	127-139	1100	119	360	
SiO ₂	126-138	240	118	230	
KF	127-144-155	730	119	260	
AgJ	141-152	680	119-138	730	
AgNO ₃	124-134-143	1520	104-117-129	290	

Таблица 1. Параметры процесса плавления ($T_{n,n}$, °С и $\Delta H_{n,n}$, Дж/г) и кристаллизации (T°С и ΔH , Дж/г) ПЭСВМ в смесях с 90 мас. % различных низкомолекулярных компонентов после пластического деформирования под давлением 1 ГПа



Рис. 2. Термограммы нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с разным содержанием $AgNO_3$: 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

(двойные электрические слои), то есть возникает электростатическое притяжение. Таким образом, атом и молекулы находящиеся на противоположных поверхностях, а также ближайшие к поверхности атомные и молекулярные слои оказываются в зоне действия электрических полей. При пластическом деформировании в веществах увеличивается количество дислокаций, являющихся ловушками зарядов. Высокое давление усиливает инжекционные процессы, то есть при увеличении давления обработки все больше зарядов будет переходить из одного материала в другой и, следовательно, все больше зарядов будет захватываться дислокациями. Таким образом, будут усиливаться электрические поля и при этом все большее количество атомов и молекул с обеих сторон межфазной границы окажутся в зоне действия электрического поля. В этой связи можно предположить, что существенный вклад в энтальпию плавления полимера в смесевых образцах дает электростатическое взаимодействие, возникающее при формировании двойных электрических слоев на границах раздела полимернизкомолекулярный компонент.

На рис. 2 приведены термограммы деформированных смесей с разным содержанием AgNO₃. Видно, что на термограмме смеси с 50 мас. % AgNO₃ доминирует эндопик с максимумом при 141°С, у которого с низкотемпературной стороны присутствуют два плеча – при 136 и 126°С. При увеличении содержания AgNO₃ до 70 мас. % максимальную интенсивность имеет двойной пик с максимумами при 135 и 138°С; возрастает интенсивность пика при 125°С, а эндопик при 144°С проявляется в виде малоинтенсивного плеча. На термограмме смеси с 90 мас. % AgNO₃ на термограмме присутствуют эндопики с максимумами при 124, 134 и 142°С.

Таким образом, по мере увеличения содержания в смесях $AgNO_3$ возрастает интенсивность низкотемпературных эндопиков — это свидетельствует об увеличении количества мелких полимерных кристаллитов.

Кристаллизация полимеров из расплава протекает при температурах ниже $T_{\rm пл}$, то есть в переохлажденных расплавах. При кристаллизации ПЭ в блоке переохлаждение составляет 25°С, а при кристаллизации капель раствора диаметром 2–9 мкм переохлаждение достигает 55°С. Переохлаждение во многом зависит от наличия в расплаве центров кристаллизации. Кристаллизация исследуемого ПЭСВМ протекает при 114°С, что на 30 град ниже $T_{\rm пл}$.

Одиночному эндопику плавления в смеси с адамантаном на термограмме охлаждения соответствовал одиночный экзопик кристаллизации. В других же смесях, несмотря на множественное плавление, процессы кристаллизации описывались одиночными экзопиками. Минимальная разница температур плавления и кристаллизации составила 8 град, а максимальная – 28 и 36 град.

Термограммы охлаждения смесей с AgNO₃ отличались от вышеописанных термограмм. На термограмме охлаждения смеси ПЭСВМ-50 мас. % AgNO₃ (рис. 3) доминирует экзопик с максимумом при 117°С; на термограмме также присутствуют малоинтенсивные пики с максимумами при 106 и 130°С. По мере увеличения в смеси AgNO₃ происходит увеличение интенсивности этих пиков и при содержании в смеси 90 мас. % AgNO₃ на термограмме доминируют максимумы при 105 и при 129°С. Если сравнить термограммы нагревания и охлаждения, то трем эндопикам плавления соответствуют три экзопика кристаллизации. Следует отметить, что разница между $T_{\rm пл}$ и $T_{\rm крист}$ возрастает от 13 до 20 град по мере снижения $T_{\pi\pi}$ от 142 до 124°С.

На термограмме смеси ПЭСВМ с 50 мас. % AgJ наряду с эндопиком плавления при 141°С присутствует эндопик при 150°С (рис. 4). При увеличе-



Рис. 3. Термограммы охлаждения смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgNO₃: 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

нии содержания AgJ до 90 мас. % доминирующим становится эндопик при 152°С.

Ha термограммах охлаждения смесей ПЭСВМ-АдЈ разного состава присутствовали два экзопика с максимумами при 119 и 138°С (рис. 5). Высокотемпературному эндопику плавления при 152°С соответствует экзопик с максимумом при 138°С; в этом случае $\Delta T = 14$ град (в исходном полимере $\Delta T = 30$ град). Малоинтенсивному эндопику плавления при 141°С соответствует слабый экзопик с максимумом при 118°С (в этом случае $\Delta T = 23$ град; $T_{\text{пл}}$ снизилась на 3 град, а $T_{\text{крист}}$ возросла на 5 град). Возрастание Т_{пл} под действием высокого давления происходит со скоростью 15 град/кбар. Есть также фракция – ее мало – почти не измененного ПЭСВМ с $T_{nn} = 141$ °С и $T_{крис} = 114$ °С ($\Delta T = 23$ град). T_{nn} снизилась на 3 град, а Т_{крист} возросла на 4 град.

Как известно, под действием высокого давления в аморфных и аморфно-кристаллических полимерах температура плавления кристаллической фазы и температура стеклования (T_c) как правило повышаются. Значения барических коэффициентов для T_c близки между собой для различных полимеров. При давлениях до 1 ГПа эти



Рис. 4. Термограмма нагревания деформированных смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgJ: 50 (1), 70 (2) и 90% (3).

значения составляют 150—200 град/ГПа, а значит под давлением 1 ГПа аморфные фазы таких полимеров как ПЭ и ПП уже при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Таким образом, возрастание $T_{пл}$ на 6 град эквивалентно воздействию давления 0.05 ГПа (500 бар). Возможно, в деформированных смесях существуют локальные области, в которых материал образцов находится в условиях эквивалентных воздействию внешнего давления 0.05 ГПа.

В табл. 1 приведены данные о температурах максимумов эндопиков на термограммах нагревания деформированных смесей, которые можно разделить на четыре группы: 124 ± 3 , 136 ± 3 , 142 ± 2 и $153-154 \pm 2^{\circ}$ С. Присутствие на термограммах нагревания нескольких эндопиков свидетельствует о том, что формирование кристаллической структуры в деформированных смесях протекает на разных центрах кристаллизации. При нагревании деформированных образцов в полимере будет реализовываться молекулярная подвижность и начнет восстанавливаться структура полимера — то есть пойдет кристаллизация. Для части полимерных молекул этот процесс будет протекать на поверхности низкомолекулярного компонента, ко-



Рис. 5. Термограммы охлаждения смесей ПЭСВМ с разным содержанием AgJ: 50 (1), 70 (2) и 90 мас. % (3).

торая будет оказывать влияние на формирование кристаллической фазы. При эпитаксиальном росте кристаллической фазы сначала будут образовываться мелкие высокодефектные полимерные кристаллы с пониженной T_{nn} , а при увеличении толщины эпитаксиального слоя будет формироваться упорядоченная кристаллическая структура с обычными параметрами.

На рис. 6 представлены зависимости энтальпии плавления ПЭСВМ от содержания низкомолекулярных компонентов в деформированных смесях. Видно, что эффект увеличения энтальпии в смеси с КГ проявляется уже при 25–30 мас. % низкомолекулярного компонента. В других же смесях эффект проявляется при содержании низкомолекулярных компонентов более 50 мас. %.

Обработке под давлением 1 ГПа подвергали смеси ПЭНП ($T_{пл} = 108^{\circ}$ C, $T_{крист} = 84^{\circ}$ C) с 90 мас. % AgNO₃ и AgJ. На термограмме нагревания смеси с AgNO₃ присутствуют пять эндопиков разной интенсивности, а начинается эндопроцесс при 45°C (рис. 7). Эндопики с максимумами при 64 и 81°C, скорее всего, относятся к плавлению мелких кристаллитов и их энтальпии составили 12 и 4.2 Дж г⁻¹, соответственно. Энтальпия пика с максимумом



Рис. 6. Зависимости энтальпии плавления ПЭСВМ от содержания в деформированных смесях AgJ (I), AgNO₃ (2), BeO (3), KF (4).

при T = 113°C достигала 160 Дж г⁻¹, а энтальпии пиков с максимумами при T = 131 и 142°C составили 28 и 36 Дж г⁻¹, соответственно. Суммарная энтальпия эндопроцессов в диапазоне 90–150°C в таком образце составила 220 Дж г⁻¹ – это в 2.75 раза больше, чем энтальпия плавления исходного ПЭНП.

На термограмме нагревания деформированной смеси ПЭНП с 90 мас. % AgJ (рис. 7) присутствовали три эндопика: пик с максимумом при 30° С и энтальпией 4.6 Дж г⁻¹, пик с максимумом при 107° С и энтальпией 110 Дж г⁻¹ и пик с максимумом при 153° С и энтальпией 180 Дж г⁻¹. Суммарная энтальпия эндопроцессов в диапазоне $60-180^{\circ}$ С составляет 290 Дж г⁻¹ – это в 3.6 раза больше энтальпии плавления исходного ПЭНП.

Термограммы охлаждения для обеих смесей различались мало: присутствовали экзопики с максимумами при 89.6 и 122°С в смеси AgNO₃ и при 92 и 126°С в смеси с AgJ; в табл. 2 приведены энтальпии пиков кристаллизации для обеих смесей. Обращает на себя внимание близость $T_{крист}$ в исходном ПЭНП (84°С) и температур низкотем-

пературных пиков в смесях (89 и 92°С). Близкие значения $T_{\rm крист}$ получены и для высокотемпературных пиков в деформированных смесях — 122 и 126°С.

Энтальпия низкотемпературного экзопика в смеси с AgJ совпадала с энтальпией кристаллизации исходного ПЭНП, а в смеси с AgNO₃ была в 3.3 раза больше, чем в исходном полимере. Суммарная энтальпия экзопроцессов в смеси с AgNO₃ составляла 340 Дж г⁻¹, а в смеси с AgJ – 270 Дж г⁻¹.

При пластическом деформировании под высоким давлением гетерогенных смесей отдельные частицы вытягиваются в плоскости течения при этом формируются протяженные межфазные границы, на которых происходит перераспределение электрических зарядов [18] и формируются двойные электрические слои — на разнородных соприкасающихся поверхностях возникают заряды противоположного знака. Высокое давление обеспечивает плотный межфазный контакт, что способствует сохранению высокоактивных состояний атомов и молекул на свежеобразованных поверхностях.

При большом размере частиц смеси межфазная поверхность мала и лишь небольшая часть атомов и молекул участвует в электростатическом взаимодействии. По мере измельчения частиц в процессе деформирования межфазная поверхность будет увеличиваться и может сложиться такая ситуация когда количество поверхностных атомов и молекул сравняется или превысит количество внутренних. В таком случае подавляющее число атомов и молекул окажется в зоне действия электрических полей с большими градиентами это может привести к сильной поляризации атомов и молекул что в свою очередь приведет к сильным изменениям свойств компонентов смеси.

При пластическом деформировании материал образца находится в колебательно возбужденном состоянии; при этом кристаллическая структура находится в разупорядоченном состоянии. Прекращение деформирования равносильно быстрому охлаждению – вещество не успевает закристаллизоваться и сохраняет аморфное или сильно разрушенное состояние. При сбросе давления возрастает молекулярная подвижность - это способствует протеканию релаксационных процессов, в частности восстановлению кристаллической структуры. В этом случае при разветвленной межфазной поверхности большую роль в формировании кристаллической структуры полимера может оказать поверхность низкомолекулярного компонента, на которой находятся центры кристаллизации для полимерных цепей. При эпитаксиальном росте кристаллической структуры на поверхности гетерофазы будут формироваться



Рис. 7. Термограммы нагревания смесей ПЭНП с $AgNO_3(1)$, AgJ(2); термограмма охлаждения смеси с AgJ(3).

мелкие высоко дефектные полимерные кристаллиты, а на большом расстоянии от поверхности обычные кристаллы.

В локальных областях, в которых сформировалось межфазное электростатическое взаимодействие, молекулярная подвижность понижена — это эквивалентно снижению температуры или повышению давления и при этом за счет эпитаксии образуются мелкие полимерные кристаллы, которые могут являться зародышами для роста полимерной фазы. Однако, этому препятствует электростатическое взаимодействие на межфазных поверхностях, в результате которого при комнатной температуре полимер во многом со-храняет структуру, сформировавшуюся при деформировании.

После завершения деформирования и снятия давления в образцах сохранится как межфазная граница, так и двойные электрические слои, а значит сохранится и межфазное взаимодействие, сформировавшееся при обработке под давлением это найдет свое отражение в различии макроскопических свойств образцов. При нагревании деформированных смесей для разрушения

Таблица 2. Температуры максимумов (T, °C) и энтальпии экзопиков кристаллизации (ΔH , Дж/г) в деформированных смесях с AgNO₃ и AgJ

Компонент	<i>T</i> , °C	ΔH , Дж/г	<i>T</i> , °C	ΔH , Дж/г
AgNO ₃	90	230	122	110
AgJ	92	70	126	200

образовавшихся полимерных кристаллов наряду с ван-дер-ваальсовым взаимодействием необходимо преодолеть также и электростатическое — это потребует дополнительной энергии и, следовательно, приведет к большим значениям энтальпии плавления. В ионных кристаллах могут образовываться разные ионы на поверхности — поэтому образуется несколько центров кристаллизации (эпитаксиальных центов) — это объясняет присутствие на термограммах нескольких пиков плавления.

В некоторых кристаллах электростатическое взаимодействие настолько сильное, что полимерные кристаллы плавятся при более высокой температуре, чем $T_{пл}$ обычных кристаллов. При этом кристалл плавится, а структура низкомолекулярного компонента не меняется, поэтому электростатической взаимодействие не разрушается, и эти области являются зародышами роста полимерных кристаллов при охлаждении расплавов. Такие области с пониженной молекулярной подвижностью являются центрами кристаллизации при охлаждении, поэтому экзопики на термограммах охлаждения лежат выше пиков "нормальной" кристаллизации.

При нагревании деформированных смесей на термограммах не удается зарегистрировать экзотермических эффектов, которые можно было бы отнести к кристаллизации. Это может означать, что формирование кристаллической структуры полимера проходило либо непосредственно при деформировании, либо при снятии давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Полимерные смеси / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981.
- Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology. Ed. Mehrani L. Springer Science + Business Media, LLC 2009.
- 3. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 4. С. 350.

- Чернядьев А.Ю., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 635.
- Aslamazova T.R., Kotenev V.A., Lomovskaya N.Y. et al. // Russian J. Physical Chemistry A. 2020. V. 94. P. 1396– 1400.
- 6. *Kestelman V.N., Pinchuk L.S., Goldade V.A.* Electrets In Engineering. Springer, Boston, MA. 2000.
- Козлов Г.В., Долбин И.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 6. С. 632.
- 8. Петров Н.Н., Аловягина А.С., Михеев М.Н., Буков Н.Н., Панюшкин В.Т. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Т. 56. № 3. С. 323.
- 9. Котенев В.А., Жорин В.А., Киселев М.Р., Высоцкий В.В., Аверин А.А., Ролдугин В.И., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 5. С. 512.
- Larsen H.A., Drickamer H.G. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 12. P. 1643.
- Крючков А.И., Жорин В.А., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян НС. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
- 12. Electrets / Ed. by Sessler G.M. Topics in Applied Physics. Springfer-Verlag, New York, 1980.
- Zhorin V.A., Kiselev M.R., Kotenev V.A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 5. P. 819–825.
- 14. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 7. С. 1262–1267.
- 15. Жорин В.А., Киселев М.Р., Ролдугин В.И. // Журн. физич. химии. 2002. Т. 76. № 2. С. 254–257.
- 16. *Puig C.C., Alives M.V., Joskowicz P., Diaz b.* // J. Appl. Polymer Sci. 2001. V. 79. № 11. P. 2022–2026.
- Ushakova T.M., Starchak E.E., Krasheninnirov V.G., Grinev V.G., Ladygina T.A., Novokshonova L.A. // J. Appl. Polym. Sci. 2014. V. 131. P. 40151. https://doi.org/10.1002/APP.40151
- Rychkov A.A., Cross G.H., Gonchar H.G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1992. V. 25. P. 986–991.
- Лущейкин Г.А. Полимерные электреты. М.: Химия, 1984. 184 с.

____ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 544.653.23

ФЛИП-ФЛОП ЭФФЕКТ НА ПЛЕНКАХ АНОДИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. В. В. Шелковников^{1, *}, Н. В. Васильева¹, С. В. Коротаев¹

¹ФБГУН Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, просп. Академика Лаврентьева, 9, Новосибирск, 630090 Россия

> *e-mail: vice@nioch.nsc.ru Поступила в редакцию 11.08.2020 г. После доработки 18.08.2020 г. Принята к публикации 25.08.2020 г.

Обнаружен Флип-Флоп эффект при анодировании оксида алюминия и последующем электрохимическом осаждении частиц Co/Ni. Измерены угловые зависимости спектров отражения металлизированных пленок анодированного оксида алюминия. Используя условия интерференции света в тонкой пленке, по снятым спектрам интерференционного отражения рассчитаны значения эффективного показателя преломления и толщины пленок от времени анодирования. На основе спектральных сдвигов и значений спектральных изменений в цветовых координатах системы *CIE L*a*b** проведена количественная оценка Флип-Флоп эффекта. Показано, что эффективность Флип-Флоп эффекта зависит от природы кислоты (серной, фосфорной, хромовой) раствора анодирования. Показано, что наибольший Флип-Флоп эффект достигается при двойном анодировании в хромовой и фосфорной кислотах.

Ключевые слова: Флип-Флоп эффект, анодированный оксид алюминия, интерференционные спектры отражения, электрохимическое осаждение, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0044185621020108

введение

Электрохимическое анодирование алюминия технологический процесс формирования прочного покрытия с варьируемым набором функциональных свойств. Анодированный оксид алюминия (АОА) способен окрашиваться в различные тона и цвета, как в ходе самого процесса анодирования, так и после него за счет явления интерференции света в тонкой пленке АОА. Интерференционное окрашивание алюминия происходит при электрохимическом осаждении металла в поры АОА определенной толщины [1–4]. При этом следует различать два явления. Электрохимически осажденные наночастицы меди или благородных металлов серебра и золота имеют аномальную дисперсию показателя преломления в области плазмонного резонанса, что может обуславливать появление максимумов в спектрах поглошения и отражения. Получению и исследованию свойств электрохимически осажденных наночастиц металла в АОА посвящен ряд работ [5-9]. Оптические свойства наночастиц благородных металлов в порах АОА в области плазмонного резонанса описаны в [10, 11]. Появление интерференционной окраски при отражении света от тонких слоев металлов на АОА проявляется

вне области плазмонного резонанса наночастиц и характерно не только для благородных металлов, но и для металлов, вообще не имеющих плазмонного резонанса в видимой области, Ni/Co в нашем случае.

Ранее был обнаружен эффект усиления интерференционного окрашивания АОА при двойном электрохимическом и химическом осаждении металлических наночастиц в поры АОА [12]. Вследствие интерференционной природы появления спектрально селективных провалов в спектрах отражения металлизированных пленок АОА следует ожидать проявления угловой зависимости изменения цвета пленок. Формирование различного цвета изображения или элемента при изменении углового поля зрения называется Флип-Флоп эффектом. Флип-Флоп эффект в металлизированных пленках имеет важное значение для создания оптических защитных от подделки и фальсификаций элементов с необычными цветовыми эффектами. Например, для получения Флип-Флоп эффекта специально создаются одномерные и двумерные плазмонные дифракционные решетки как защитные элементы, встраиваемые в дизайн защитной марки [13].



Рис. 1. Схема измерения спектров интерференционного отражения образцов анодированного алюминия. 1 - источник излучения Avantes AvaLightDHS, 2 - образец, 3 - спектрометр AvaSpec-1024. Диапазон углов измерения $\theta = 0^{\circ} - 80^{\circ}$.

При исследовании интерференционного окрашивания в образцах АОА, анодированных в определенных условиях в фосфорной, хромовой и серной кислотах при электрохимическом осаждении неблагородных металлов Ni/Co, нами обнаружен визуальный Флип-Флоп эффект, т.е. зависимость цвета слоя от угла наблюдения. Пластинки алюминия меняли цвет от пурпурного до зеленого в зависимости от угла падения света. Подобный эффект был получен в [14] при электрохимическом осаждении частиц серебра и золота на анодированную пленку оксида алюминия в щавелевой кислоте.

Актуальным является выявление условий процесса анодирования алюминия и характеристик анодного слоя, влияющих на возникновение Флип-Флоп эффекта в АОА.

Целью данной работы явилось выявление условий анодирования алюминия, влияющих на спектральные характеристики интерференционного отражения металлизированных пленок AOA и способствующих усилению Флип-Флоп эффекта.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для анодирования были взяты алюминиевые пластины толщиной 0.3 мм марки "ос. ч." 99.95% AL, размером 20 × 50 мм².

Подготовка

Очистка обезжириванием в 10% растворе NaOH и осветление в 10% растворе азотной кислоты.

Условия анодирования

Анодирование образцов осуществляли при температуре 20°С в: 2% растворе серной кислоты; 10% растворе ортофосфорной кислоты; 5% растворе хромовой кислоты при 293 К, $U_{\text{пост}} = 12$ В и плотности тока 2 А/дм². В зависимости от электролита время анодирования варьировали от 2 до 75 мин. Отметим, что для фиксирования роста

анодной пленки при малых толщинах для анодирования использовался разбавленный раствор серной кислоты по сравнению со стандартными условиями анодирования (10–20% для серной кислоты).

Осаждение металлических частиц

Осаждение частиц никеля производили электрохимически током переменной полярности I = 25 A; U = 8-12 B. Состав электролита: сульфат никеля (50 г/л), сульфат кобальта (50 г/л), кислота борная (40 г/л), вода.

Измерения спектров отражения пленок в диапазоне длин волн 270–735 нм проводили спектрометром Avantes AvaSpec-1024 с разрешением 0.4 нм. Спектры интерференционного отражения (СИО) измеряли при разных углах падения света в диапазоне от 0° до 80°. Схема установки приведена на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственно после анодирования алюминиевая пластинка не имеет окраски. Интерференционная окраска появляется после электрохимического осаждения наночастиц металлов, Со/Ni на АОА. Длительность осаждения металла составляла порядка 30-60 с до формирования визуально наблюдаемого Флип-Флоп эффекта. Увеличение времени осаждения металла приводит к увеличению поглощения металлической фазы и исчезновению интерференционной картины с переходом в монохромный темный цвет. Вследствие осаждения металла на поверхности АОА интерференция между отраженным от алюминиевой подложки и падающим светом в анодированном слое усиливается. Спектр интерференционного отражения (СИО) зависит от угла измерения θ. Типичные зависимости СИО(θ) приведены на рис. 2. Как видно из приведенных рисунков, характер СИО и степень их смещения при изменении угла отражения зависит от времени анодирования и природы кислоты, в которой



Рис. 2. Зависимость СИО металлизированной пленки АОА от угла измерения: анодированной в H_2SO_4 18 мин (а), в H_3PO_4 20 мин (б) и в H_2CrO_4 30 мин (в).

происходит анодирование. При анодировании возможно изменение двух параметров пленки, влияющих на СИО: толщины и показателя преломления. Толщину и показатель преломления пленки рассчитывали, используя условие интерференции в тонких пленках (1), (2) [14] по измеренной угловой зависимости спектров интерференционного отражения,

$$2d\sqrt{n^2 - \sin^2\theta} = m\lambda,$$
 (1)

$$\sin^2 \theta = n^2 - \frac{m^2 \lambda^2}{4d^2},\tag{2}$$

где, d — толщина пленки, n — показатель преломления пленки, θ — угол падения излучения, m номер интерференционного пика, λ — длина волны минимума в спектре отражения.

Представляя (2) в виде:

$$y = a + bx$$
,

где $y = \sin^2 \theta$; $x = \lambda^2$,

получаем линейную зависимость, удобную для аппроксимации экспериментальных значений. Типичный результат аппроксимации методом наименьших квадратов (МНК) угловой дисперсии интерференционного минимума в координатах (λ^2 -sin² θ) для вычисления значений *n* и *d* представлен на рис. 3.

Измеренные значения n и d для разного времени анодирования алюминия в кислотах H_2SO_4 , H_3PO_4 , H_2CrO_4 представлены на рис. 4а–4в.

Как видно из рисунков, во всех случаях наблюдается последовательный рост толщины пленки AOA с разными скоростями. Для наших условий анодирования в 2% H_2SO_4 и 10% H_3PO_4 скорости роста анодной пленки примерно одинаковы: 38 и 36 нм/мин. Минимальная скорость роста наблюдается в $H_2CrO_4 - 9$ нм/мин.

Начальное значение показателя преломления при формировании анодного слоя толщиной 0.2–0.4 мкм наибольшее в серной кислоте $n \approx 1.8$; в хромовой кислоте $n \approx 1.62$ и наименьшее значе-



Рис. 3. Результат аппроксимации методом МНК сдвига СИО по уравнению (2) для пленки АОА, анодированной в серной кислоте 18 мин.

ние в фосфорной кислоте $n \approx 1.3$. В серной кислоте в начале анодирования формируется плотный барьерный слой окисла с высоким показателем преломления. Постепенно, по мере увеличения толщины пленки и появления пор, показатель преломления падает и при толщине порядка 1 мкм приближается к известному значению для анодированного в серной кислоте алюминия *n* ≈ 1.6 [14]. Тенденция к уменьшению *n* по мере увеличения толщины пленки и развития порообразования проявляется при анодировании во всех исследованных кислотах. Наименьшие изменения п наблюдаются для H₂CrO₄. Следует отметить, что спектры отражения образцов, анодированных в H₂CrO₄ менее 45 мин, не имели четко выраженных интерференционных максимумов и минимумов.

Для теоретической оценки изменения длины волны интерференционного пика как характеристики Флип-Флоп эффекта от параметров *n* и *d* для разных углов наблюдения использовали производную угловой зависимости спектрального сдвига. Максимальные спектральные сдвиги СИО следует ожидать в области максимума производной $\frac{\partial \lambda}{\partial \theta}$, выражение (3) (для m = 1). $\underline{\partial \lambda} = \frac{\partial \sqrt{4d^2 (n^2 - \sin^2(\theta))}}{2} = 1$

$$= \frac{\frac{\partial \theta}{2d^2 \cos(\theta) \sin(\theta)}}{\sqrt{d^2 \left(n^2 - \sin^2(\theta)\right)}} = \frac{d \sin(2\theta)}{\sqrt{\left(n^2 - \sin^2(\theta)\right)}}.$$
(3)

График этой функции для значений n = 1.3; 1.5; 1.7 и d = 300 нм приведен на рис. 5.

Из графика видно, что максимум функции для актуальных значений показателя преломления

находится в окрестности 50° и заведомо попадает при уровне 0.9 в диапазон углов 60° и 43°, выбранный для оценки спектрального сдвига. Поэтому, с практической точки зрения, для оценки величины сдвига достаточно измерить значения разницы длин волн ($\Delta\lambda$) при углах наблюдения 60° и 43°. В табл. 1 приведены значения $\Delta\lambda_{(43, 60)}$ при анодировании алюминия в ваннах трех использованных кислот.

Из анализа выражения (3) следует, что максимальное изменение длины волны при изменении угла наблюдения возрастает с ростом толщины и уменьшением показателя преломления слоя. Однако, при толщине анодного слоя более 600 нм количество интерференционных пиков СИО возрастает до 4-х и более, что затрудняет визуальное наблюдение однозначного цветового перехода. Кроме того, при увеличении толщины анодного слоя растет светорассеяние и интерференционный контраст падает. Поэтому, получение пленок АОА толщиной более 1 микрона затрудняет визуальное восприятие Флип-Флоп эффекта.

Возможность понижения показателя преломления AOA связана с увеличением объема пор, заполняемых воздухом, и зависит от природы кислоты, выбранной для анодирования. Как видно из рис. 4, минимальный полученный показатель преломления пористой пленки AOA равен n = 1.3при анодировании в фосфорной кислоте, для которой характерен процесс растравливания пор [15, 16].

Оценку объемной доли пор Pдля AOA ($n_{12} = 1.3$), заполненных воздухом, осуществили, используя уравнение Лоренц—Лорентца и аддитивного вклада объемных рефракций композиционного материала, состоящего из двух фракций, по формуле (4).

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2}P + \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2}(1 - P).$$
 (4)

При $n_1 = 1$ (воздух) и $n_2 = 1.63$ (оксид алюминия), исходя из данного соотношения, получим объемную фракцию пор P = 50%. Уменьшение показателя преломления в АОА менее 1.3 возможно при высокой пористости анодной пленки $P \ge 50\%$. Однако, при пористости на уровне 70% и выше нарушается устойчивая связность структурных элементов пористого тела [17]. Таким образом, значение $n_{12} = 1.3$ АОА для пористости 50% при формировании АОА в фосфорной кислоте практически приводит к максимальному проявлению Флип-Флоп эффекта при одинарном анодировании.

В [14] в качестве количественной характеристики Флип-Флоп эффекта использовали величину *FF*, рассчитанную в цветовых координатах



Рис. 4. Значения n и d для разного времени анодирования алюминия в: H_2SO_4 (a), H_3PO_4 (б), H_2CrO_4 (в).

 a^* и b^* цветового пространства системы *CIE* $L^*a^*b^*$ для углов 0°-60°, формула (5).

$$FF = \frac{\sqrt{(a_{60}^* - a_0^*)^2 - (b_{60}^* - b_0^*)^2}}{60^\circ}.$$
 (5)

Для сопоставления с данными [14] величина *FF* была рассчитана аналогично для пленок, анодированных в разных кислотах с последующим осаждением наночастиц Co/Ni, табл. 1.

Также для количественной оценки эффекта, помимо изменения $\Delta\lambda_{(43, 60)}$ и значений параметра *FF*, были рассчитаны значения цветовых различий ΔE (см. выражение (6)) в диапазоне углов 43 и 60° в цветовом пространстве *CIE L*a*b**. В отличие от параметров $\Delta\lambda_{(43, 60)}$ или *FF*, величина цветового различия $\Delta E_{(43-60)}$, кроме спектрального сдвига, учитывает яркость цвета [18], что является важной дополнительной характеристикой Флип-Флоп эффекта.

$$\Delta E_{ab}^{*} = \sqrt{(\Delta L^{*})^{2} + (\Delta a^{*})^{2} + (\Delta b^{*})^{2}},$$
 (6)

где ΔL^* , Δa^* , Δb^* разность цветовых координат первого и второго из сравниваемых цветов в цветовом пространстве CIE $L^*a^*b^*$, координата L несет информацию о яркости цвета.

Как видно из табл. 1, действительно, максимальные цветовые сдвиги $\Delta\lambda_{(43, 60)}$ при интерференционном Флип-Флоп эффекте наблюдали для образцов алюминия, анодированных в фосфорной кислоте. Однако, было выявлено, что применение анодирования последовательно в двух разных кислотах (хромовой и фосфорной) позволяет дополнительно увеличить спектральные сдвиги. Этот эффект был исследован при варьировании как времени обработки АОА в хромовой, так и фосфорной кислоте Последовательное анодирование в хромофой и фосфорной кислотах приводит к увеличению значения $\Delta\lambda_{(43,60)}$. Однако, при обратной последовательности анодирования, сначала в фосфорной, затем в хромовой кислотах, эффект не проявляется, и при углах менее 70° интерференционная картина практически не наблюдается. Также увеличение спектрального


Рис. 5. График угловой дисперсии производной $\frac{d\lambda}{d\theta}$ для значений *n* = 1.3; 1.5; 1.7 и *d* = 300 нм.

сдвига не проявляется при двойном анодировании в серной и фосфорной кислотах.

Максимальное значение FF, достигнутое в [14], составило: 0.63 (для наночастиц серебра) и 0.41 (для наночастиц золота), осажденных на АОА, анодированном в щавелевой кислоте. Значения FF, представленные в табл. 1 для образцов АОА с наночастицами Co/Ni, находятся на уровне значений для образов АОА с наночастицами благородных металлов, обладающими плазмонным резонансом, а для некоторых образцов их превышают. Полагаем, что для проявления Флип-Флоп эффекта с большими спектральными сдвигами осаждение металлических наночастиц играет вспомогательную роль. Определяющую роль играет процесс анодирования. Например, значение FF для образцов двойного анодирования и осаждении металлов Co/Ni в некоторых случаях достигает значений 0.9-1, что превышает эти значения при осаждении благородных металлов.

Видно, что на значения $\Delta E_{(43-60)}$ и $\Delta \lambda_{(43, 60)}$, pacсчитанные для Флип-Флоп эффекта, влияет время анодирования. В среднем, по мере увеличения времени анодирования в фосфорной кислоте параметры $\Delta E_{(43-60)}$ и $\Delta \lambda_{(43, 60)}$ нарастают. Однако, явной зависимости этих значений от времени анодирования не наблюдается. Невыясненные факторы процесса анодирования влияют на разброс количественной оценки Флип-Флоп эффекта, хотя, в целом, из сопоставления параметров $\Delta E_{(43-60)}$ и $\Delta \lambda_{(43, 60)}$ очевидно, что двойное анодирование увеличивает спектральный сдвиг и яркость цветового перехода по сравнению с одинарным анодированием. Высокие значения $\Delta \lambda =$ = 90-105 нм могут использоваться при изготовлении сенсоров на основе АОА [21], а образцы с



Рис. 6. Цветовая диаграмма, построенная в координатах a^* , b^* системы *CIE* $L^*a^*b^*$ для AOA, анодированного в H₂CrO₄ (45 мин) (а), в H₃PO₄ (15 мин) (б), H₂CrO₄ (15 мин)–H₃PO₄(17 мин) (в).

высокими значениями ΔE могут быть интересны в области дизайна.

Дополнительную картину цветовых переходов дает цветовая диаграмма, построенная в координатах a^* , b^* системы *CIE* $L^*a^*b^*$, представленная на рис. 6, на которой также наблюдается увеличение цветовых изменений при двойном анодировании.

Влияние двойного анодирования на повышение эффективности Флип-Флоп эффекта, на наш взгляд, можно объяснить следующими особенностями формирования слоев АОА. Анодирование в хромовой кислоте приводит к образованию плотной малопористой пленки АОА с высокими коррозионными свойствами [19] и высоким по отношению к анодированию в фосфорной кислоте показателем преломления. Анодирование в фосфорной кислоте приводит к АОА с растравленными порами и низким показателем преломления. Поскольку при анодировании оксидный слой продвигается вглубь алюминиевой подложки, то анодный слой, образованный в хромовой кислоте, полностью в фосфорной кислоте не стравливается и находится сверху слоя АОА, формируемого в фосфорной кислоте. То есть, происходит формирование двухслойного покрытия, в котором показатель преломления верхнего слоя больше нижнего. Такое двухслойное покрытие обладает увеличенной отражающей способностью [20] по сравнению с однослойным покрытием при анодировании только в одной кислоте. Причем, как это и подтверждается на практике,

ШЕЛКОВНИКОВ и др.

Условия анодирования образца АОА	$\Delta\lambda_{(43, 60)}$	<i>FF</i> ₍₀₋₆₅₎	$\Delta E_{(43-60)}$
H ₂ SO ₄ (4.5 мин)	29	0.39	18.3
H ₂ SO ₄ (8 мин)	21	0.49	17.7
H ₂ SO ₄ (15 мин)	30	0.43	16.6
H ₂ SO ₄ (25 мин)	42	0.11	19.6
H ₂ CrO ₄ (45 мин)	23	0.44	17.5
H ₂ CrO ₄ (60 мин)	39	0.12	20.2
H ₃ PO ₄ (10 мин)	51	0.58	29
H ₃ PO ₄ (15 мин)	66	0.85	41.2
H ₃ PO ₄ (20 мин)	70	0.49	42.3
H ₂ CrO ₄ (11 мин)-H ₃ PO ₄ (13 мин)	56	0.86	33.2
H ₂ CrO ₄ (11 мин)-H ₃ PO ₄ (15 мин)	73	0.61	16.7
H ₂ CrO ₄ (14 мин)–H ₃ PO ₄ (12 мин)	74	0.54	55.7
H_2CrO_4 (14 мин) $-H_3PO_4$ (14 мин)	60	0.57	39
H ₂ CrO ₄ (14 мин)–H ₃ PO ₄ (16 мин)	64	0.89	40
H ₂ CrO ₄ (14 мин)–H ₃ PO ₄ (18 мин)	76	0.89	39.2
H ₂ CrO ₄ (17 мин)–H ₃ PO ₄ (15 мин)	50	0.78	34.3
H_2CrO_4 (17 мин) $-H_3PO_4$ (17 мин)	61	1	41.2
H ₂ CrO ₄ (17 мин)—H ₃ PO ₄ (19 мин)	66	0.62	37.7
H_2CrO_4 (17 мин) $-H_3PO_4$ (22 мин)	54	0.79	26.4
H_2CrO_4 (17 мин) $-H_3PO_4$ (25 мин)	89	0.49	68.6
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (12 мин)	54	0.71	21.2
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (15 мин)	66	0.92	37.9
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (20 мин)	59	0.61	23.9
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (23 мин)	61	0.49	32.1
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (26 мин)	74	0.37	52.3
H_2CrO_4 (20 мин) $-H_3PO_4$ (29 мин)	75	0.25	32.3
H_2CrO_4 (25 мин) $-H_3PO_4$ (16 мин)	63	0.85	40.2
H_2CrO_4 (25 мин) $-H_3PO_4$ (19 мин)	71	0.61	59.7
H_2CrO_4 (25 мин) $-H_3PO_4$ (22 мин)	106	0.41	35.9
H ₂ CrO ₄ (25мин)–H ₃ PO ₄ (25 мин)	59	0.53	56
H ₂ CrO ₄ (25 мин)—H ₃ PO ₄ (31 мин)	91	0.44	35.8
H ₂ CrO ₄ (25 мин)–H ₃ PO ₄ (35 мин)	85	0.36	26.2

Таблица 1. Значения спектральных сдвигов и цветовых изменений от угла наблюдения для образцов АОА, анодированных в одиночных и в бинарных ваннах

при перемене порядка анодирования: сначала в фосфорной, а затем в хромовой кислоте Флип-Флоп эффект исчезает, так как формируется слабоотражающая пленка, поскольку слой с низким показателем преломления является верхним, что соответствует формированию просветляющей пленки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенные исследования Флип-Флоп эффекта на АОА выявили характер изменения толщины и эффективных показателей преломления слоев пористого оксида алюминия от времени анодирования в различных кислотах (серной, фосфорной, хромовой). На основе спектральных сдвигов и значений спектральных изменений в цветовых координатах системы *CIE* $L^*a^*b^*$ проведена количественная оценка Флип-Флоп эффекта. Выявлено, что наиболее ярко Флип-Флоп эффект проявляется при анодировании в фосфорной кислоте ($\Delta\lambda_{(43, 60)} = 66-70$ нм; $\Delta E_{(43-60)} = 42-43$) и, что двойное анодирование сначала в хромовой, а затем фосфорной кислоте приводит к усилению Флип-Флоп эффекта ($\Delta\lambda_{(43, 60)} = 85-106$ нм; $\Delta E_{(43-60)} = 55-68$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Макшанчиков И.А. Влияние толщины оксидной пленки и последующей ее окраски в органических красителях на отражающую способность // Депонированная рукопись № 929-В200805.12.2008
- 2. Руднев В.С., Яровая Т.П., Недозоров П.М., Богута Д.Л. Пат. RUS 2263164 10.08.2004.
- 3. Стрельцов Е.А., Щукин Г.Л., Савенко В.П. // Защита металлов. 1985. № 3. С. 457-469.
- Погребняк А.Д., Кылышканов М.К., Тюрин Ю.Н. и др. // Журн. технической физики. 2012. Т. 82. № 6. С. 106–114.
- 5. Атращенко А.В., Красилин А.А., Кучук И.С., Арысланова Е.М., Чивилихин С.А., Белов П.А. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. № 3(3). С. 31–51.
- 6. Иванов Д.К., Иванова Ю.А., Стрельцов Е.А. // Известия национальной академии наук Беларуси. 2012. № 2. С. 5–8.
- Nielsch K., Muller F., Li A. et al. // Adv. Mater. 2000. V. 12. P. 582.
- Moon J., Wei A. // Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 23336.
- 9. Xu D.S., Chen D.P., Xu Y.J. et al. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 127.
- Sauer G., Brehm G., Schneider S. et al. // Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 024308.

- Горох Г.Г., Мозалев А.М., Соловей Д.В., Сахарук В.Н. // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии. Материалы Междунар. Крымской конференции. 2006. Т. 2. С. 673.
- 12. Шелковников В.В., Любас Г.А., Коротаев С.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 160–164.
- Одиноков С.Б., Жердев А.Ю., Лушников Д.С., Маркин В.В., Шишова М.В., Смирнов А.В., Акимов Б.В. // Фотоника. 2017. № 5. С. 62.
- Yasui A., Kawahara T., Iwasaki M., Karuppuchamy S., Tada H., Ito S. // Jpn. Soc. Colour Mater. 2006. V. 79(5). P. 190–196.
- 15. Муратова Е.Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: автореф. дис. канд. техн. наук. СПб, 2014. 16 с.
- Девяткина Т.И., Спасская М.М., Москвичев А.Н., Рогожин В.В., Михаленко М.Г. // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2013. № 6(1). С. 109–114.
- 17. *Фандеев В.П., Самохина К.С. //* Интернет-журнал "Науковедение". 2015. Т. 7. № 4.
- Горбунова Е.В., Чертов А.Н. Типовые расчеты по колориметрии источников излучения. Учебное пособие. Университет ИТМО, СПб. 2014. 90 с.
- Бобрикова И.Г., Селиванов В.Н. Технологии электрохимической и химической художественно-декоративной обработки металлов и их сплавов, Новочеркасск: ЮРГТУ. 2009. 107 с.
- 20. Ершов А.В., Машин А.И. Многослойные оптические покрытия. Проектирование, материалы, особенности технологии получения методом электроннолучевого испарения. Учебно-методический материал "Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекомуникационных систем". Нижний Новгород, 2006. 99 с.
- Любас Г.А., Шелковников В.В., Коротаев С.В. // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 1-2. С. 35-43.

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА, МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 678.019.391

О РОЛИ МЕЖФАЗНЫХ ЭФФЕКТОВ В ТЕПЛОВЛАЖНОСТНОМ СТАРЕНИИ АРАМИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

© 2021 г. А. А. Далинкевич^{1,} *, Т. А. Ненашева², И. Г. Калинина³

¹АО ЦНИИСМ, Хотьково Московской обл., 141350 Россия ²Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия ³Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук (ФИЦ ХФ РАН), ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия *e-mail: dalinckevich@yandex.ru Поступила в редакцию 12.05.2020 г. После доработки 19.05.2020 г.

Принята к публикации 26.05.2020 г.

Представлены результаты сравнительного изучения тепловлажностного старения эпоксидных органопластиков на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон Русар и Армос. Установлены кинетические закономерности влагопереноса в композитах, определены входящие в них параметры и изучена кинетика изменения сдвиговой прочности органопластиков при форсированном тепловлажностном воздействии. Показано, что диффузия паров воды в композитные материалы может быть с удовлетворительным приближением описана закономерностями Фика. При этом в случае Русар-органопластика приближение к закону Фика лучше (отклонения меньше), чем в случае Армос-органопластика. Предложена кинетическая модель снижения межслоевой прочности при сдвиге изученных композитов при температурно-влажностном воздействии на них. Различия в параметрах кинетики сорбции влаги и изменения сдвиговой межслоевой прочности изученных органопластиков связываются с различной полярностью и морфологией поверхности исходных волокон и соответственно с различиями в организации межфазных слоев в композитах.

Ключевые слова: органопластики арамидные, волокна Русар и Армос, тепловлажностное старение композитов, кинетика влагопереноса в композитах, прочность композитов при сдвиге

DOI: 10.31857/S0044185621020042

введение

Полимерные композиты на основе высокопрочных и высокомодульных арамидных волокон типа Русар и Армос в настоящее время привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в различных отраслях промышленности, транспорта и строительства. Получение этих материалов, их механические и физико-химические свойства и прежде всего стойкость к воздействию различных сред являются предметом интенсивного изучения [1–4].

Цель настоящей работы состояла в установлении и сравнении кинетических закономерностей и параметров тепловлажностного старения, т.е. влагопереноса и снижения сдвиговой прочности намотанных эпоксидных органопластиков на основе арамидных волокон (ровингов) Русар С 600 и Армос 600 АНК.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы эпоксидных Русар- и Армос-органопластиков получали методом мокрой кольцевой намотки ровингов на цилиндрическую оправку [5]. Эпоксидное связующее ЭДТ-10 представляло собой композицию на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20, алифатической смолы ДЭГ-1 (диглицидиловый эфир диэтиленгликоля) и отвердителя каталитического действия триэтаноламинотитаната (ТЭАТ).

Образцы изученных полимерных композитных материалов (ПКМ) для определения сдвиговой прочности также, как и ранее в работе [5] были нарезаны из колец, которые, в свою очередь были вырезаны из трубы—заготовки с внутренним диаметром 146 мм и толщиной стенки ≈7.5 мм. Размеры поперечного сечения испытуемых образцов составили 7.5 × 10 мм, длина основания (базы) образца (т.е. длина хорды) составляла 50 мм. Для



Рис. 1. Кинетические кривые сорбции паров воды при тепловлажностном старении Русар (а) и Армос – органопластика (б). $T = 95^{\circ}$ С, насыщенный пар.

намотки трубы-заготовки были использованы арамидные ровинги Русар-С 600 (далее просто Русар) и Армос-600 АНК (далее просто Армос). Диаметр элементарного волокна составлял 15– 18 мкм для обоих ровингов.

Так же, как и ранее в работе [5], намотку трубзаготовок обоих ПКМ видов и разрезку их на сегменты проводили на одном и том же оборудовании, отверждение композитов проводили по одному и тому же температурно-временному режиму, который ранее был определен как оптимальный. Плотность полученных образцов ПКМ, определенная методом гидростатического взвешивания составила 1.300 \pm 0.009 г/см³ как для органопластика на основе Русара, так и Армоса.

Для сравнения и экспресс-оценки стойкости эпоксиорганопластиков к тепловлажностному старению в данной работе был использован метод форсированных тепловлажностных испытаний [5–7], заключающийся в воздействии на образцы изучаемых материалов "горячего" ($T \le 100^{\circ}$ C) или перегретого ($T > 100^{\circ}$ C) насыщенного водяного пара [5–7]. Этот метод позволяет довольно быстро достигать высоких и равновесных в этих условиях значений влагосодержания в "толстых" образцах материала, и тем самым заметных изменений прочностных характеристик композитов [5-7]. Для проведения этих испытаний образцы выдерживали в герметичных автоклавах из нержавеющей стали, оборудованных системой термостатирования, в которых поддерживали постоянную заданную температуру (T = $=95 \pm 1.5^{\circ}$ C) и соответственно давление насышенного водяного пара $P \approx 634$ мм рт. ст. После различных экспозиций-образцы извлекали из автоклава, охлаждали до комнатной температуры и взвешивали с точностью до 10⁻⁴ г для определения количества сорбированной воды. Затем образцы кондиционировали при комнатной температуре в течение ≈2 ч и проводили стандартные (ОСТ 92-1472-78 ДМ 3159-77) механические испытания по определению межслоевой прочности при сдвиге методом короткой балки. Механические испытания проводили на испытательной машине Instron 1122. Прочность при сдвиге τ рассчитывали по формуле:

$$\tau = \frac{0.75P}{a \times b},\tag{1}$$

где P — разрушающая нагрузка, a = 7.5 мм, толщина образца и b = 10 мм, ширина образца.

Точки на кривых старения получены как среднее из результатов испытаний не менее 8 образцов. Прочность при сдвиге исходных образцов составила 40.7 \pm 1 и 43.0 \pm 0.4 МПа для Армос- и Русар-органопластика соответственно. С целью более быстрого протекания диффузии агрессивной среды (водяного пара) в объем композита и тем самым ускорения испытаний, поверхности образцов, образующиеся после разрезки трубызаготовки на кольца (т.е. боковые грани) и колец на сегменты (т.е. торцевые поверхности) дополнительно не защищали. С целью минимизации влияния небольшого начального влагосодержания, имеющегося в исходных образцах ПКМ, на кинетику влагопереноса их перед испытаниями на тепловлажностное старение предварительно сушили в термошкафу. Сушку проводили над прокаленным силикагелем при температуре испытаний ($95 \pm 1.5^{\circ}$ C) в течение суток.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из сравнения рис. 1а и 16, кинетические кривые сорбции влаги при тепловлажностном старении изученных органопластиков различаются.

Для композита Русар + ЭДТ-10 сорбционная кривая (рис. 1a) имеет вид типичный для нормального (т.е. фиковского) диффузионного процесса и представляет монотонную кривую с быстрым начальным участком, замедлением и последующим насыщением. Ступенчатый изгиб на кривой выражен очень слабо, т.е. в данном случае



Рис. 2. Зависимость относительного влагосодержания в Русар—органопластике от корня квадратного из времени тепловлажностного старения.

нормальная компонента диффузии явно преобладала, а вклад аномальной диффузии (незначительный изгиб) был выражен незначительно.

В случае Армос-органопластика кинетическая кривая сорбции влаги при тепловлажностном старении (рис. 1б) имеет выраженный ступенчатый характер. Это указывает на аномальный (релаксационный) характер диффузии или, по крайней мере, на суперпозицию аномальной и нормальной компонент диффузионного влагопереноса в этом материале. Из таблицы видно, что предельное (равновесное) влагосодержание c_{∞} в случае органопластика Русар + ЭДТ-10 несколько ниже, чем у органопластика Армос + ЭДТ-10.

Для упрощения решаемой задачи о влагопереносе, гетерогенный и анизотропный ПКМ обычно рассматривают как квазиизотропный и квазигомогенный материал [5, 8–11]. В случаях, подобных нашему, когда влагоперенос в образцах ПКМ происходит одновременно через незащищенные и защищенные (т.е. покрытые слоем эпоксидного связующего) поверхности, вкладом от защищенных можно пренебречь (по крайней мере на начальном этапе сорбции), как значительно меньшим по сравнению с вкладом от незащищенных [5].

Из законов диффузии Фика известно следующее выражения для количественной оценки среднего по объему образца влагосодержания [10] на начальном этапе сорбции, когда параметр Фу-

рье составляет
$$F_0 = \frac{Dt}{L^2} < 0.1$$
 или $c/c_{\infty} < 0.4$:

$$\frac{c(t)}{c_{\infty}} = 2\sqrt{\frac{F_0}{\pi}} = \frac{2}{L}\sqrt{\frac{Dt}{\pi}} = A_1\sqrt{t},$$
(2)

где коэффициент $A_1 = 2L^{-1}\pi^{-0.5}D^{0.5}$, соответственно *с* и c_{∞} – текущая и равновесная концентрации



Рис. 3. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой сорбции (при $c/c_{\infty} \ge 0.4$) водяного пара в Русар-органопластике. Пунктиром показана аппроксимация по верхней и нижней границе разброса экспериментальных данных.

сорбированной воды в композите, D – коэффициент диффузии водяного пара в композит в условиях эксперимента, L – полутолщина образца (L = 0.5 см), t – время.

На более позднем этапе сорбции влаги, когда $c/c_{\infty} > 0.4$ ($F_0 > 0.1$), выражение для среднего по объему образца влагосодержания имеет вид [10]:

$$\frac{c}{c_{\infty}} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 D t}{4L^2}\right).$$
(3)

Уравнение (3) можно линеаризовать относительно времени старения (тепловлажностной обработки):

$$\ln\left(1-\frac{c(t)}{c_{\infty}}\right) = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D}{4L^2}t = \operatorname{const} - A_2 t, \quad (4)$$

где коэффициент $A_2 = \pi^2 D(2L)^{-2}$.

Действительно, как видно из рис. 2 и 3, экспериментальные данные для Русар-органопластика с удовлетворительной точностью описываются прямыми линиями в координатах уравнений (2) и (4). Из тангенсов углов наклона A_1 и A_2 этих прямых можно определить значения коэффициента диффузии соответственно на начальном и позднем этапах влагопоглощения.

При этом, в уравнениях (2)-(4) изначально предполагалось (в строгом соответствии с законом Фика), что значение D постоянно в течение всего времени эксперимента.

Однако, как видно табл. 1, для Русар-органопластика значения коэффициента диффузии па-



Рис. 4. Зависимость относительного влагосодержания в Армос-органопластике от корня квадратного из времени тепловлажностного старения.

ров воды на начальном этапе сорбции (D_1) , когда процесс описывается выражением 2, и на более позднем (D_2) , когда он описывается выражениями 3 и 4, несколько различаются. Эти различия невелики ($\approx 26\%$, $D_1 > D_2$), т.е. это означает, что за все время эксперимента закон Фика выполняется не вполне строго, но с удовлетворительным приближением. При этом каждый из этапов сорбции H_2O – паров в композит может быть с удовлетворительной точностью описан закономерностями диффузии по Фику (уравнения (2)–(4)) при соответствующем (D_1 или D_2) значении коэффициента диффузии (табл. 1, рис. 2 и 3).

В отличие от Русар-органопластика, кривая сорбции влаги Армос-органопластиком в координатах $c/c_{\infty}-t^{0.5}$ (рис. 4) заметно нелинейна и имеет ступенчатую форму.

Это указывает на наличие аномального, т.н. релаксационного механизма сорбции [12-14], вследствие чего и наблюдаются (рис. 16 и 4) отклонения от закона Фика. Но, тем не менее, как показано пунктирной линией на рис. 4, экспериментальные данные по влагопоглощению на начальном этапе ($c(t)/c_{\infty} \le 0.4$) можно с некоторым достаточным приближением аппроксимировать в координатах $c(t)/c_{\infty}-t^{0.5}$ отрезком прямой, из наклона которого и было определено условное значение D_1 , приведенное в таблице. На более позднем этапе кинетика сорбции влаги Армосорганопластиком так же, как и в случае Русарорганопластика может быть удовлетворительно описана в координатах уравнения (4), как это показано на рис. 5.

Следует отметить, что применение уравнений, вытекающих из закона Фика к сорбционной кривой Армос-органопластика фактически означает, что ступенчатую (аномальную) кривую сорбции приближенно заменяют на некоторую нормаль-



Рис. 5. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой сорбции (при $c/c_{\infty} \ge 0.4$) водяных паров в Армос-органопластике.

ную (фиковскую) кривую, как это показано пунктиром на рис. 16. Эта нормальная аппроксимирующая кривая хорошо совпадает с реальной аномальной на начальном и позднем этапах сорбции и отклоняется от эксперимента в узкой средней области (ступень на кривой рис. 16). Такое приближение с физико-химической точки зрения является не вполне корректным, но для решения многих инженерных задач, где требуется оценка кинетических параметров влагопереноса такой подход и достигаемая при этом точность вполне допустимы.

Таким образом, представленный анализ экспериментальных результатов показал, что диффузия водяного пара в условиях эксперимента (форсированные испытания) в оба изученных композита может быть приближенно описана на основе закономерностей Фика, причем в случае Русар-органопластика это приближение лучше, чем в случае Армос-органопластика.

Кинетическая модель тепловлажностного старения органопластиков (снижения межслоевой прочности при сдвиге)

Известно, что проникновение воды в композитные материалы приводит к ухудшению их механических свойств [5–7, 9–12]. Наиболее чувствительной к диффузии влаги является адгезионная прочность, уровень которой зависит от состояния границы раздела волокно-матрица в ПКМ. Обычно уровень адгезионной прочности в ПКМ косвенно характеризуют значением межслоевой прочности при сдвиге [5–7].

В работах [5–7, 12] было показано, что в некоторых случаях закономерности диффузии воды в ПКМ могут "управлять" изменением его механических свойств. Как было показано выше, основное количество воды переносится в изученные ПКМ по закономерностям, близким к закону Фика. Поэтому, представлялось целесообразным рассмотренные выше кинетические закономерности влагопереноса попытаться применить для анализа кинетики изменения прочности при сдвиге изученных органопластиков.

Снижение межслоевой прочности при сдвиге (соответственно и разрушающей нагрузки) в результате тепловлажностного старения изученных композитов, как видно из данных, приведенных на рис. ба и бб происходит монотонно от начального (при t = 0) значения τ_0 (соответственно разрушающей нагрузки P_0) до некоторого предельного значения τ_{∞} (соответственно P_{∞}), которое соответствует полностью влагонасыщенному образцу, содержание воды в котором по его сечению одинаково и можно считать $c \approx c_{\infty}$ [5, 7].

Следовательно, за все время эксперимента, когда изменение содержания влаги происходит от начального c(0) = 0 до конечного $c(t) = c_{\infty}$, изменение прочности образца при сдвиге $\Delta \tau_0$ при этом составляет:

$$\Delta \tau_0 = \tau_0 - \tau_{\infty} \quad \text{при} \quad c(t) = c_{\infty}. \tag{5}$$

Текущее значение снижения прочности при сдвиге при тепловлажностном старении композитов составит:

$$\Delta \tau(t) = \tau - \tau_{\infty} \quad \text{при} \quad 0 < c < c_{\infty}, \tag{6}$$

где **т** – текущее значение прочности при сдвиге.

В общем случае при тепловлажностном старении ПКМ, возникающий в нем диффузионный профиль поглощенной влаги формирует некоторый профиль механических свойств (в данном случае – сдвиговой прочности). Вид этого профиля, в свою очередь определяет среднее значение механической характеристики, определяемой из испытаний состаренных образцов.

Как было отмечено выше, тепловлажностному старению подвергали образцы ПКМ с двумя поверхностями защищенными слоем связующего (верхней и нижней), с двумя незащищенными боковыми и с двумя незащищенными торцевыми, образовавшимися при нарезке образцов из трубы-заготовки. Вклад диффузии паров воды че-



Рис. 6. Зависимость относительной прочности при сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Русар-органопластика (а) Армос-органопластика (б). Насыщенный H_2O -пар, 95°С. Стрелкой показан уровень предельной величины τ_{∞}/τ_0 .

рез торцевые поверхности (т.е. в направлении длины образца), в суммарный влагоперенос и в возможное изменение сдвиговой прочности не рассматривали, вследствие значительного превышения длины образца (50 мм), и соответственно диффузионного пути по сравнению с его другими размерами (7.5 и 10 мм соответственно), а также и относительно небольшой площади поверхности торцов по сравнении с боковыми поверхностями. Следует также отметить, что в формулу (1) для определения сдвиговой прочности длина образца не входит.

В соответствии с [5, 7] было принято, что скорость диффузии через незащищенные грани (т.е. в направлении ширины образца) намного превосходит скорость диффузии через защищенные (т.е. в направлении толщины) и поэтому вкладом этой последней можно пренебречь, по крайней мере на начальном этапе влагопереноса. Соответственно, можно пренебречь и ее влиянием на величину разрушающей нагрузки. Это предположение, как оказалось, хорошо согласуется с экспериментом. Если бы диффузия влаги через защищенные грани, т.е. в направлении перпендикулярном рассматриваемому (в направлении ширины) приводила бы за время эксперимента к заметным повреждениям ПКМ, то зона (плоскость) разрушения перемещалась бы заметно выше или ниже среднего по толщине образца положения. Также мог бы измениться и характер разрушения. Но этого не происходило и практически все состаренные образцы ПКМ также, как и исходные разрушались в близкой окрестности срединной плоскости, т.е. преимущественно от сдвиговых напряжений.

Поэтому для простоты будем рассматривать одномерную двухстороннюю диффузию вдоль оси X через незащищенные боковые грани, приводящую к уменьшению размера несостаренной части в направлении ширины образца. Размер несостаренной части составляет 2(L - l(t)), где l(t) – зависящий от времени текущий размер состаренной, ближайшей к поверхности влагонасыщенной части образца, L = 0.5 см – полуширина образца.

В настоящей работе также, как и ранее в [5, 7] при изучении форсированного тепловлажностного старения базальтопластиков и стеклопластиков было принято, что частично влагосостаренный образец можно приближенно представить как состоящий из двух областей: полностью состаренной, расположенной вблизи поверхности т.е. влагонасыщенной, в пределах которой $c \approx c_{\infty}$ и соответственно, прочность при сдвиге $\tau \approx \tau_{\infty}$ и несостаренной внутренней области, в которой $c \approx 0$ и соответственно $\tau \approx \tau_0$. Это означает, что для удобства кинетического анализа реальный диффузионный профиль c(x, t). предположительно в той или иной мере приближающийся к фиковскому, мы аппроксимировали некоторым равновеликим ему прямоугольным распределением концентрации влаги в образце ПКМ. При таком подходе влияние диффузии H₂O на механические характеристики ПКМ со временем старения t рассматривается как результат перемещения фронта некоторой заданной постоянной концентрации, близкой к насыщенной. Это перемещение приводит к увеличению размера l(t) влагонасыщенной приповерхностной области, в которой $c \approx c_{\infty}$, и $\tau \approx \tau_{\infty}$ и к соответствующему уменьшению размера 2(L - l(t)) внутренней, несостаренной области, в которой $c \approx 0$ и $\tau \approx \tau_0$.

Поэтому для простоты будем рассматривать одномерную двухстороннюю диффузию вдоль оси X через незащищенные боковые грани, приводящую к уменьшению размера несостаренной части образца, равной 2(L - l(t)), где l(t) – зависящий от времени текущий размер состаренной, ближайшей к поверхности влагонасыщенной части образца.

С учетом выражений (5)–(6), изменение межслоевой прочности при сдвиге как функции времени старения $\Delta \tau(t) = \tau - \tau_{\infty}$ будет пропорционально уменьшению размера несостаренной (внутренней) части образца, равной 2(L - l(t)):

$$\Delta \tau(t) = \tau - \tau_{\infty} = 2\alpha (L - l(t)), \qquad (7)$$

где *а* – коэффициент пропорциональности.

Из выражения (7) следует выполнение следующих простых соотношений: при t = 0, l(t) = 0.

$$\Delta \tau(0) = \tau_0 - \tau_\infty = 2\alpha L \tag{8}$$

и при больших *t*, когда $l(t) \rightarrow L, \tau \rightarrow \tau_{\infty}$

$$\Delta \tau(t) = \tau - \tau_{\infty} \approx 0. \tag{9}$$

В рамках модели было принято, что все количество воды, поглощенной к моменту времени *t*, сосредоточено в предельно состаренной приповерхностной области образца, имеющий размер l(t) и в которой принимается $\tau \approx \tau_{\infty}$ и $c \approx c_{\infty}$.

Отсюда, для начального этапа сорбции с учетом выражении (2), (7) и (8) получим:

$$\frac{c(t)}{c_{\infty}} = \frac{l(t)}{L} = \frac{2}{\pi^{0.5}L} (Dt)^{0.5}, \qquad (10)$$

$$\frac{\tau - \tau_{\infty}}{\tau_0 - \tau_{\infty}} = \frac{2\alpha(L - l(t))}{2\alpha L} =$$

$$= 1 - \frac{2}{L} \left(\frac{D}{\pi}\right)^{0.5} t^{0.5} = 1 - A_{\rm I} t^{0.5},$$
(11)

где $A_1 = 2L^{-1}(D/\pi)^{0.5}$.

Действительно, как можно видеть из рис. 7а и 76 для обоих изученных органопластиков на начальном этапе тепловлажностного старения экспериментальные данные с удовлетворительной точностью могут быть представлены в виде линейной зависимости в координатах уравнения (11). Из тангенса угла наклона прямых A_1 на рис. 7а и 76 были рассчитаны значения коэффициента диффузии D_1 изученных композитов, представленные в табл. 1.

Далее, для более позднего этапа форсированного тепловлажностного старения ПКМ (сорбции влаги при $c(t)/c_{\infty} > 0.4$) исходя из формулы (3), соотношений (7), (8) и по аналогии с (10) и (11) были получены следующие выражения для снижения прочности при сдвиге:

$$\frac{\tau - \tau_0}{\tau_0 - \tau_\infty} = \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{4L^2}\right).$$
 (12)

После логарифмирования выражения (12) получаем:

$$\ln\frac{\tau-\tau_{\infty}}{\tau_0-\tau_{\infty}} = \ln\left(\frac{8}{\pi^2}\right) - \frac{\pi^2 D}{4L^2}t = \text{const} - A_2 t, \quad (13)$$

где const = $\ln(8/\pi^2)$, $A_2 = (\pi/2L)^2 D$.



Рис. 7. Зависимость относительной прочности при сдвиге от корня квадратного из времени тепловлажностной обработки образцов Русар- (а) и Армос-органопластика (б).

Из рис. 8 и 9 видно, что экспериментальные данные по снижению относительной прочности при сдвиге для обоих изученных ПКМ с хорошей точностью могут быть описаны прямыми линиями в координатах уравнения (13). Из тангенса угла наклона A_2 прямых на рис. 8 и 9 были рассчитаны значения коэффициента диффузии D_2 , представленные в табл. 1.

Таким образом, разработанная кинетическая модель находится в хорошем согласии с экспериментом и позволяет описать изменение сдвиговой прочности ПКМ как на ранних, так и на поздних этапах форсированного тепловлажностного старения.

Как видно из табл. 1, в случае в Русар-органопластика значения параметров D_1 и D_2 , полученные из механических испытаний различаются между собой в ~1.82 раза, причем $D_1 < D_2$. Причины этого не вполне ясны и отмеченный эффект требует дальнейшего изучения. Здесь же следует отметить два момента. Во-первых, это противоположный характер соотношений между D_1 и D_2 , найденных из влагопоглощения ($D_2 < D_1$) и из данных механических испытаний ($D_2 > D_1$). И вовторых, главным образом то, что параметры D_1 и D_2 , найденные из влагопоглощения (гравиметрия) превышают значения параметров D_1 и D_2 найденных из механических испытаний (табл. 1)



Рис. 8. Зависимость логарифма относительной прочности при межслоевом сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Русар-органопластика.



Рис. 9. Зависимость логарифма относительной прочности при межслоевом сдвиге от времени тепловлажностной обработки образцов Армос-органопластика.

соответственно, в ≈ 3.3 и 1.35 раза. Поскольку взаимосвязь кинетики физико-химических процессов и кинетики изменения механических свойств при старении материалов является одним из основополагающих моментов современного прогнозирования эксплуатационной стойкости материалов, то представлялось целесообразным хотя бы вкратце проанализировать возможные причины отмеченных выше различий в значениях параметров D_1 и D_2 , найденных из влагопоглощения и из данных механических испытаний для Русар-органопластика (табл. 1).

Композит	$c_{\infty}, \%$	$D_1 imes 10^7,$ cm^2/c	$D_2 imes 10^7,$ cm^2/c	$\frac{P_{\infty}}{P_0}$	$D_1 \times 10^7,$ cm ² /c	$D_2 \times 10^7,$ cm ² /c
	из гравиметрич	из данных механических испытаний				
Органопластик Русар-С 600 + ЭДТ-10	5.86	5.67	4.2	0.72	1.7	3.10
Органопластик Армос-600 АНК+ ЭДТ-10	6.80	3.10	2.78	0.75	2.50	2.55

Таблица 1. Диффузионно-кинетические параметры сорбции паров воды и снижения межслоевой прочности при сдвиге при тепловлажностной обработке органопластиков (насыщенный пар, 95°C)

Примечание. *D*₁ – определен по уравнениям (2) и (11) соответственно; *D*₂ – определен по уравнениям (4) и (13) соответственно.

По-видимому, наблюдаемые различия связаны как минимум с двумя причинами.

Во-первых, с наличием в ПКМ различных по своим транспортным свойствам фаз (пространственных областей). Параметры D_1 и D_2 , определенные из кинетики сорбции являются усредненными и отражают в среднем суммарную сорбцию в ПКМ, т.е. сорбцию влаги по всем его компонентам (фазам): волокно, связующее и межфазные переходные зоны. В тоже время очевидно, что в реализации каких-либо конкретных механических свойств основную роль могут играть не все, а только некоторые структурные компоненты (или фазы) ПКМ. Соответственно, и в кинетике изменения уровня этих свойств результате старения основную роль будут играть структурные превращения и вода, сорбированная именно в этих компонентах ПКМ. За величину межслоевой сдвиговой прочности отвечают прослойка связующего и в основном межфазный адгезионный слой, т.е. слой, состоящий из приповерхностных слоев волокна и связующего, в котором свойства этих компонентов ПКМ изменены по сравнению со свойствами их объемных фаз вследствие диффузионных и адсорбционных (т.е. адгезионных) взаимодействий. Отсюда следует, что значения параметров (D_1 и D_2), полученные из механических испытаний на сдвиг в большей мере отражают специфику сорбции влаги и соответственно разрушения адгезионных связей именно в этих переходных адгезионных слоях, имеющих градиентное строение (межфазных переходных зонах). Значения параметров D_1 и D_2 , определенные из данных по сорбции H₂O-пара усреднено характеризуют диффузию Н₂О-пара во все компоненты композита. То есть в изменении сдвиговой прочности композита активно участвует только та часть от общего диффузионного потока воды, которая локализуется в граничных слоях. С этим, по-видимому, можно связать отмеченное для Русар-органопластика превышение значений параметров D_1 и D_2 , найденных гравиметрически, над значениями этих параметров, полученных из механических испытаний (табл. 1). Отмеченные

различия могут быть также связаны и с тем обстоятельством, что образование устойчивого повреждения гидратной природы в граничном слое ПКМ, приводящего к соответствующему снижению сдвиговой прочности происходит в результате диффузии и сорбционного взаимодействия (гидратации) с полимером не одной, а большего числа молекул с образованием кластера.

Во-вторых, превышение параметров D_1 и D_2 полученных из гравиметрических данных по влагопереносу над значениями, полученными из данных механических испытаний могло бы быть отчасти связано с ограничениями, присущими самой рассмотренной модели. Основные из этих ограничений состоят, во-первых, в упрощении вида концентрационного профиля влаги в образце материала, и во-вторых, в не учете других возможных процессов, протекающих при тепловлажностном воздействии на композит, и следовательно, способных в той или иной мере влиять на изменение его сдвиговой прочности. В рамках модели рассматривается только влияние диффузии водяного пара на снижение сдвиговой прочности композита. Возможное влияние других процессов (тепловое старение, релаксация структурных напряжений), способных параллельно протекать в этих же условиях и приводить к некоторому дополнительному изменению (снижению или увеличению) прочности не учитывается. Протекание в ПКМ процессов упрочнения будет приводить к частичной компенсации отрицательного влияния влагопоглощения на сдвиговую прочность, что формально-кинетически эквивалентно замедлению старения, т.е снижению скорости повреждающего воздействия влагопереноса и соответственно, уменьшению эффективных кинетических коэффициентов D_1 и D_2 , определяемых из данных механических (но не гравиметрических!) испытаний.

В противоположном случае, т.е. при параллельном протекании разупрочняющих процессов, их вклад будет внешне проявляться как ускорение повреждающего воздействия от диффузии воды и, соответственно, как формальное увеличение эффективных коэффициентов D_1 и D_2 , определяемых из данных механических испытаний.

Поскольку увеличения сдвиговой прочности при тепловом старении Русар-органопластика в условиях эксперимента не было зафиксировано, то наблюдаемые различия параметров D_1 и D_2 определенных различными способами (табл. 1) с большей вероятностью следует связать с первой из рассмотренных причин, т.е. с сорбцией воды и соответственно разрушением адгезионных связей в переходных адгезионных слоях, имеющих градиентное строение — межфазных переходных зонах.

Соотношение $D_2 > D_1$, полученное из данных механических испытаний (табл. 1), может указывать на наличие зависимости D(c), т.е. положительного концентрационного эффекта при диффузии воды в межфазном слое органопластика на основе волокон Русар (но не в композите в целом!).

В случае органопластика на основе волокон Армос значения параметров D_1 и D_2 , найденные из влагопоглошения и из механических испытаний, различаются незначительно (табл. 1). Эти различия не превышают 25%, что указывает на два следующих момента. Во-первых, на отсутствие концентрационного эффекта для интегральной сорбции паров H₂O композитом в целом и, во-вторых, на отсутствие этого эффекта и для межфазного слоя. Довольно близкие значения параметров D_1 и D_2 , найденных из интегральной сорбции влаги ПКМ и из механических испытаний по изменению межслоевой сдвиговой прочности указывают, по крайней мере на то, что в случае Армос-органопластика различия в структурной организации и диффузионных свойствах межфазного слоя и объемных свойств композита невелики и меньше, чем соответствующие различия в случае органопластика на основе волокон Pycap.

Отмеченные различия между Русар- и Армосорганопластиками в закономерностях и параметрах влагопереноса и снижения межслоевой сдвиговой прочности с определенностью указывают на различия в состоянии (организации) межфазных слоев в этих ПКМ. Известно, что волокна Русар и Армос являются практически химическими аналогами и существенно различаются только условиями формования. Поэтому, вполне вероятно предположить, что отмеченные различия обусловлены различным состоянием поверхности волокон, сформованных по различной технологии. Различия в состоянии поверхности волокон будут приводить, в свою очередь, к различиям в адгезионном взаимодействии этих волокон с эпоксидным связующим и, как следствие, к различной организации межфазных слоев в этих ПКМ.

Это предположение прямо подтверждается данными работ [15, 16]. В работе [15] показано, что

полярная составляющая поверхностной энергии для волокон Русар составляет 3.8 мДж/м², что почти на порядок выше, чем для волокон Армос (0.4 мДж/м²), а в [16] методом растровой электронной микроскопии были показаны существенные различия в морфологии поверхностного слоя волокон Русар и Армос.

Различная полярность и морфология поверхностного слоя волокон Русар и Армос приводит при получении органопластика к различиям в организации межфазных слоев композитов и, соответственно, к наблюдаемым различиям в их диффузионно-сорбционных свойствах и параметрах тепловлажностного старения (табл. 1).

выводы

1. Установлены кинетические закономерности влагопереноса в эпоксидных органопластиках на основе арамидных волокон Русар и Армос и определены входящие в них параметры при форсированном (перегретый пар) тепловлажностном воздействии.

2. Показано, что диффузия паров воды в изученные композиты может быть с удовлетворительным приближением описана закономерностями Фика. При этом, в случае Русар-органопластика приближение к закону Фика лучше (отклонения меньше), чем в случае Армос-органопластика. В случае Армос-органопластика, наблюдаемые на начальном коротком этапе отклонения связываются с протеканием сорбции по релаксационному механизму. На последующих этапах влагоперенос в Армос-органопластике, может быть с удовлетворительной точностью описан в соответствии с законом Фика.

3. Показано, что кинетические закономерности физико-химического процесса — влагопереноса в значительной мере управляют кинетикой изменения макроскопической механической характеристики материалов — межслоевой сдвиговой прочности. Предложена кинетическая диффузионная модель тепловлажностного старения (снижения прочности при сдвиге) изученных материалов. Модель согласуются с экспериментом и позволяет с удовлетворительной точностью описать изменение сдвиговой прочности ПКМ как на ранних, так и на поздних этапах форсированного тепловлажностного старения.

4. Выявлены ограничения, присущие созданной модели. Основным ограничением являются неучет в явном виде гетерогенности ПКМ и связанных с ней спецификой влияния диффузии воды на сдвиговую прочность ПКМ при тепловлажностном воздействии и с этим связывается расхождение значений кинетических параметров, найденных из данных по влагопереносу и из данных по снижению прочности при сдвиге. 5. Результаты сравнительного анализа кинетики сорбции влаги и изменения сдвиговой межслоевой прочности указывают на различную организацию межфазных переходных (адгезионных) слоев в изученных композитах.

6. Различная полярность и морфология поверхностного слоя волокон Русар и Армос приводит к различиям в организации межфазных слоев в композитах и, соответственно, к наблюдаемым различиям в их диффузионно-сорбционных свойствах и параметрах тепловлажностного старения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Машиностроение. Энциклопедия, Т. II-4. Неметаллические конструкционные материалы. М.: "Машиностроение", 2005. С. 189.
- 2. *Каблов Е.Н.* // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 1. С. 2.
- 3. *Железина Г.Ф., Матвеева Н.Н //* Все материалы. Энциклопедический справочник. 2007. № 1. С. 11.
- 4. Dalinkevich A.A., Mikheev P.V., Gusev S.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2018. V. 54. № 7. P. 1326.
- Dalinkevich A.A., Gumargalieva K.Z., Marakhovskii S.S. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. № 7. P. 1176.
- Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Суханов А.В. и др. / Труды 4-ой Московской Международной конференции "Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов" (ТПКММ), Москва, 26–29 апреля 2005. С. 111.

- Далинкевич А.А., Гумаргалиева К.З., Суханов А.В. и др. / Труды 5-ой Московской Международной конференции "Теория и практика технологии производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов" (ТПКММ), Москва, 24–27 апреля 2007. С. 111.
- Пойманов А.М., Бельник А.Р., Носов Е.Ф. Диффузия воды в эпоксидных пластиках // В Сб.: Диффузионные явления в полимерах. М.: Изд-во: ВХО им. Д.И. Менделеева, 1974. С. 37.
- 9. Перлин С.М., Макаров В.Г. Химическое сопротивление стеклопластиков. М.: Химия, 1983. С. 184.
- Гуртовник И.Г., Соколов В.И., Трофимов Н.Н. и др. Радиопрозрачные изделия из стеклопластиков. М.: Мир, 2003. С. 168.
- Трофимов Н.Н., Канович М.З., Карташов Э.М. и др. Физика композиционных материалов. М.: Мир, 2005. Т. 2. С. 315.
- 12. *Моисеев Ю.В., Заиков Г.Е.* Химическая стойкость полимеров в агресивных средах. М.: Химия, 1979. С. 108.
- Заиков Г.Е., Йорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. С. 43–82.
- Цилипоткина М.В. Изучение структуры полимера сорбционным методом. В кн.: Современные физические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1982. С. 198.
- Пахомов К.С., Антипов Ю.В., Чалых А.Е. и др // Вестник казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 1. С. 5.
- Куперман А.М., Горенберг А.Я., Иванова-Мумжиева В.Г. и др. // Вопросы оборонной техники, сер. 15. 2012. Вып. 4 (167). С. 24.

____ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ _____ ЗАЩИТЫ МАТЕРИАЛОВ

УДК 620.193.7.

УЛУЧШЕНИЕ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПРИ МОДИФИКАЦИИ ИХ КОМПОЗИЦИЯМИ НА ОСНОВЕ ОРГАНОСИЛАНОВ

© 2021 г. М. А. Петрунин¹, Н. А. Гладких¹, М. А. Малеева¹, А. А. Рыбкина¹, Е. В. Терехова¹, Т. А. Юрасова¹, В. Э. Игнатенко¹, Л. Б. Максаева^{1, *}, В. А. Котенев¹, А. Ю. Цивадзе¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Ленинский просп., 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

кий проси., 51, стр. 4, тосква, 11907.
 *e-mail: lmaksaeva@mail.ru
 Поступила в редакцию 15.06.2020 г.
 После доработки 22.06.2020 г.
 Принята к публикации 29.06.2020 г.

Изучено влияния ряда органосиланов и их смесей с ингибиторами коррозии на противокоррозионные свойства полимерных и лакокрасочных покрытий на стали, а именно, на алгезионные характеристики покрытий и на коррозионное поведение металла в присутствии покрытий, модифицированных органосиланами, ингибиторами коррозии и их смесями. Показано, что смеси 1,2,3-бензотриазола (БТА) с винилтриметоксисиланом (ВС) или аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом – диаминсиланом (ДАС) ингибируют локальное растворение и подпленочную коррозию углеродистой стали, потенциал локальной депассивации смещается на 0.3–0.4 В. На поверхности стали при этом формируются плотные полимерообразные слои, прочно связанные с поверхностью металла. Проведены коррозионно-механические испытания образцов трубных сталей с различными типами ингибирующих композиций. Оценено влияние ингибиторов на рост трещины при статической нагрузке в модельном грунтовом электролите (pH 5.5) и на трещиностойкость стали при медленном растяжении в модельном подпленочном элекролите NS-4 (pH 7.0). Испытания проводились в средах, не содержащих и содержащих сероводород. Показано, что наилучшие ингибирующие свойства проявляют смеси ингибиторов коррозии с органосиланами. Проведены сравнительные лабораторные и стендовые испытания на адгезионную прочность, водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию адгезионных соединений, полученных при нанесении на поверхность стали модифицированных полимерных и лакокрасочных покрытий. Установлено, что введение смеси органосилана и ингибитора коррозии улучшает адгезионные свойства полимерных и лакокрасочных покрытий.

DOI: 10.31857/S004418562102008X

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металлических сооружений в настоящее время является актуальной общемировой проблемой, а в промышленно-развитых странах одной из важнейших задач становится сокращение потерь в результате коррозии, поскольку эти потери исчисляются огромными суммами. Так, в 2001 г. суммарные ежегодные затраты на борьбу с коррозией и устранение последствий коррозии в США достигли 276 млрд долларов в год. что эквивалентно 3.1% валового национального продукта [1]. Ежегодные общемировые затраты на коррозию по данным всемирной организации коррозии составили в 2008 г. 552 млрд долларов [2], а в 2013 г. возросли до в 2.5 триллиона долларов, что превышает 3% мирового ВВП (GDP) [3]. Суммарные расходы на коррозию в настоящее время,

по некоторым данным, составляют в ряде развитых стран от 3 до 6% валового внутреннего продукта [4] и продолжают расти.

Значительная часть расходов приходится на борьбу и устранение последствий коррозии в нефтегазовой промышленности. Так, например, в 2001 г. в США потери при авариях на газо- и нефтепроводах составили 7 млрд долларов, а в целом, в добывающей и перерабатывающей нефтегазовой промышленности — 2.2 млрд долларов [1]. Статистика инцидентов в газотранспортной системе ОАО "Газпром" и мировой опыт эксплуатации газопроводов высокого давления свидетельствует о том, что коррозия наружной поверхности труб является одной из основных причин выхода из строя подземных трубопроводов [5]. Проблема предупреждения коррозии, в частности такого опасного ее вида, как коррозионное растрескивание под напряжением (КРН или SCC) внешней стенки трубопроводов [6], остается актуальной, несмотря на определенный прогресс в решении многих организационных и технических вопросов, связанных со снижением риска аварий по причине КРН [7].

С другой стороны, специалисты полагают, что использование современных методов коррозионного контроля и противокоррозионной защиты позволит сократить коррозионные расходы на 20–25% [1, 8].

В связи с вышеизложенным очевидно, что разработка эффективных методов борьбы с коррозией металлов является в настоящее время актуальной научно-технической задачей.

Одним из наиболее эффективных способов борьбы с коррозией является зашита металлов лакокрасочными или полимерными покрытиями [9], которые в течение многих лет успешно применялись и продолжают применяться для антикоррозионной защиты металлических сооружений [10]. Однако, известно [9, 11], что защитные свойства полимерных покрытий в значительной степени определяются прочностью и стабильностью адгезионных связей на межфазной границе металл-полимер. Поэтому еще одной важной и актуальной научно-технической задачей является разработка способов улучшения адгезионных характеристик защитных покрытий. На практике при использовании лакокрасочных и полимерных покрытий на металлах для улучшения адгезионных и противокоррозионных свойств покрытия, часто применяют предварительную (перед нанесением покрытия) обработку поверхности. Одним из наиболее используемых способов такой предобработки поверхности является "местное химическое оксидирование" составом на основе соединений шестивалентного хрома (хроматирование) [12]. Этот способ не соответствует современным экологическим требованиям [13]. Более того, хроматирование запрещено к использованию в ряде стран и в перспективе подлежит полному запрету [14]. В связи с этим, в конце 20-го столетия в мировой практике антикоррозионной защиты возникла необходимость разработки более эффективных и экологически чистых способов предварительной обработки металлических поверхностей, привлекшая внимание исследователей [15]. Однако, несмотря на большое количество исследований, посвященных замене хроматных покрытий (chromate-free surface treatment), экологически чистая технология предобработки металлической поверхности, способная заменить хроматирование, не была предложена.

Органосиланы ($R_n Si(OC_2H_5)_{4-n}$), или т.н. силановые промоторы адгезии, аппреты или сила-

новые сцепляющие pearentti (silane coupling agents [16]), являются экологически безопасными соединениями, которые, адсорбируясь на поверхности металлов формируют поверхностные самоорганизующиеся силоксановые нанослои [17–19], и в течение нескольких десятилетий с успехом использовались для повышения адгезии полимерного связующего к поверхности неорганического наполнителя в композиционных материалах [20]. При адсорбции органосиланов и формировании поверхностных нанослоев. с одной стороны, образуются прочные и гидролитически стабильные связи Me-O-Si с гидроксилированной поверхностью металла, с другой стороны, органические радикалы молекул силана способны взаимодействовать с компонентами полимерного или лакокрасочного покрытия, обеспечивая высокое сродство поверхностного нанослоя к широкому ряду полимерных и лакокрасочных материалов. В органический радикал (R) можно вводить различные функциональные группы, меняя их в зависимости от природы полимера покрытия, чтобы обеспечить максимальное сродство поверхностного слоя и покрытия, что широко использовалось при разработке композиционных материалов для повышения адгезии полимерного связующего к поверхностям неорганических наполнителей в композиционных материалах [16, 20]. Более того, формирование поверхностных нанослоев на основе экологически безопасных органосиланов способно ингибировать коррозию конструкционных металлов [17-19, 22], успешно конкурировать, а в перспективе и заменить хроматную предобработку металлов [21, 23].

Целью настоящей работы являлось:

а) изучение влияния органосиланов и их смесей с ингибиторами коррозии на противокоррозионные свойства полимерных и лакокрасочных покрытий на стали, а именно, на адгезионные характеристики покрытий и на коррозионное поведение металла в присутствии покрытий, модифицированных органосиланами, ингибиторами коррозии и их смесями;

б) разработка оптимального метода модифицирования покрытий введением модификаторов в объем полимерного покрытия для повышения адгезии покрытия и торможения коррозии стали в случае нарушения целостности покрытия или его отслоения.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовали образцы, изготовленные из трубной стали класса прочности X70 (табл. 1) и сталей марок 08кп и Ст3 (табл. 2, 3). Для модификации покрытий применяли следующие органосиланы (производство ООО "Пента", Россия):

ПЕТРУНИН и др.

	C	Si	Mn	S	Р	Cr	Ni	Cu	Al	N	V	Ti	Nb	Mo	Ca
Min	0.07	0.15	1.05				0.09	0.08	0.02		0.035	0.015	0.02	0.05	
Max	0.10	0.35	1.20	0.004	0.012	0.10	0.19	0.18	0.05	0.008	0.050	0.030	0.04	0.1	0.005

Таблица 1. Химический состав исследуемой стали класса прочности Х70

1.4

Таблица 2. Химический состав исследуемой стали марки Ст3

массовая доля химических элементов, %							
С	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	S	Р
0.14-0.22	0.3-0.6	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.04

1. Винилтриметоксисилан (ВС)

200

$$CH_2 = CH - Si(OCH_3)_3$$

2. Аминопропилтриэтоксисилан (АГМ)

$$\mathbf{NH}_2 = (\mathbf{CH}_2)_3 - \mathbf{Si} \left(\mathbf{OC}_2 \mathbf{H}_5 \right)_3$$

3. Метакрилоксипропилтриметоксисилан (МС)

$$CH_3-CH(CH_2)-C(O)-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$$

4. Аминоэтиламинопропилтриметоксисилан – Диаминосилан (ДАС)

$$NH_2-CH_2-CH_2-NH-CH_2-CH_2-CH_2-Si(OCH_3)_3$$

5. Бистриэтоксисилилэтан (БТСЕ)

$$(C_2H_5O)_3$$
Si-CH₂-CH₂-Si $(OC_2H_5)_3$.

Кроме того, использовали ингибиторы коррозии:

октадециламин С₁₈Н₃₇NH₂ (производство
 ООО "Конферум", Россия) (ОДА);

1,2,3-бензотриазол-С₆H₅N₃(производство
 ООО "Предприятие "РОД", Россия) (БТА) (рис. 1).

В работе использовали следующие полимерные и лакокрасочные покрытия:

1) битумно-полимерное покрытие марки "Деком" (производство ООО "Делан", Россия) (БП), состоящее из битумно-полимерной грунтовки, армированной мастики, полимерной ленты;

2) лакокрасочное покрытие: водорастворимая стирол – акриловая дисперсия Lacryl марки 9930 (производство Entod Pharmaceuticals Limited, Индия) (ЛКП).

Изучение влияния кремнийорганических поверхностных нанослоев на электрохимическое поведение стали проводили поляризационным методом [24, 25]. Использовали трехэлектродную ячейку с разделенными электродными пространствами, потенциал измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Измерения проводили с помощью потенциостата IPC-Pro (производство Россия) потенциостатически (при фиксированных потенциалах) или потенциодинамически (со скоростью развертки потенциала 0.1 мВ/с). В качестве образцов использовали стальные электроды трех видов: дисковые (0.8 см²), цилиндрические (12.14 см²) и прямоугольные (длина 15 мм, ширина 12 мм, толщина 0.3 мм). Вспомогательным электродом сравнения служила платиновая пластина площадью 1 см², толщиной 1.2 мм.

Критический потенциал питтингообразования $E_{\rm nr}$ (или потенциал локальной депассивации стали), т.е. потенциал, выше которого происходит питтинговое растворение металла и образуются стабильные питтинги, определяли из анодных поляризационных кривых по перелому на

Таблица 3. Химический состав исследуемой стали марки 08кп

Массовая доля химических элементов, %								
C Mn Si Cr Ni Cu S P						Р		
0.05-0.12	0.3–0.6	< 0.03	<0.1	<0.15	<0.15	< 0.004	< 0.0035	



Рис. 1. Структурная формула 1,2,3-бензотриазола (БТА).

кривой, как потенциал, по достижении которого наблюдали резкое возрастание тока [26]. Критерием ингибирующей активности органосилана служила величина смещения $E_{\rm nr}$ в сторону положительных значений [27]:

 $\Delta E_{\rm пт} = E_{\rm пт-мод} - E_{\rm пт-фон}$, где $E_{\rm пт-мод}$ и $E_{\rm пт-фон}$ – величина потенциала питтингообразования в присутствии и отсутствии модифицирующей добавки, соответственно.

Коррозионные исследования проводили методом ускоренных коррозионных испытаний в климатической камере MHK-408CL (производство Тайвань) при относительной влажности RH 95% и температуре $t = 60^{\circ}$ С. Испытывали образцы из стальной фольги, сталь марки 08кп (состав приведен в табл. 3) плошалью 9 см², толшиной 100 мкм. Величину коррозии стали определяли гравиметрически по разнице массы образцов до и после испытаний, взвешивая образцы до испытаний и после снятия продуктов коррозии с образцов после проведения испытаний. Продукты коррозии с поверхности образцов по окончании испытаний удаляли по стандартным методикам [29]. Кроме того, степень коррозионного поражения окрашенных образцов оценивали в соответствии с требованиями международного стандарта [30].

Модификацию полимерных покрытий осуществляли следующим образом:

а) в случае ЛКП добавку модификатора (силана, ингибитора или смеси) растворяли в необходимом количестве в смеси воды и хлороформа (10% хлороформа) и диспергировали с помощью ультразвука (ультразвуковая ванна "Сапфир-0.8 ТЦ", производство ООО "Сапфир", Россия) до полного растворения модификатора. Полученный раствор вводили в дисперсию;

б) в случае БП модификатор(ы) вводили в необходимом количестве в объем полимера (грунтовки) и механически перемешивали в течение 3 ч. Перед введением БТА в ЛКП, его растворяли в изопропиловом спирте, а ОДА, перед введением в БП, растворяли в толуоле. Концентрация, как органосилана, так и каждого из ингибиторов коррозии в покрытии составляла 5 мМ.

При нанесении полимерных и лакокрасочных покрытий использовали пластины из стали размером 100 × 150 × 3 мм, на рабочий участок которой была нанесена модифицированная битумнополимерная грунтовка или ЛКП. В случае БП на грунтовку наклеивали полосу армированной битумно-полимерной мастики, сверху которой наносили полимерную ленту. Расход грунтовки составлял 300 г/м². Толщину покрытия определяли толщиномером EASY-CHECK FN (производство Германия). Общая толщина конструкции покрытий составила 2.81 ± 0.05 и 0.1 ± 0.01 мм для БП и ЛКП соответственно.

При проведении электрохимических и коррозионных исследований использовали следующие испытательные растворы:

• смесь синтетического грунтового электролита (т.н. раствор NS-4 [30]) и боратного буферного раствора (0.4 M $H_3BO_3 + 0.01$ M $Na_2B_4O_7$) с величиной pH 7.0.

Состав раствора NS4: 1.64 мМ KCl + 5.75 мМ NaHCO₃ + 1.23 мМ CaCl₂ + 0.74 мМ MgSO₄.

• смесь боратного буферного раствора (0.4 M $H_3BO_3 + 0.1$ M $Na_2B_4O_7$) (pH 6.7) и электролита NS-4 с добавкой 0.001 M $Na_2S \cdot 10H_2O$.

• водная вытяжка из битумно-полимерной грунтовки.

Для приготовления водных вытяжек использовали модифицированную грунтовку. Грунтовку предварительно высушивали на воздухе, измельчали и помещали в раствор буферированного грунтового электролита при комнатной температуре. Время экстракции для получения водной вытяжки составляло от 7 до 91 сут.

Все реактивы и растворители имели степень чистоты "х. ч.".

Коррозионно-механические испытания проводили двумя методами:

1) Метод статического нагружения [31, 32].

Для статических испытаний использовали балочные образцы размера $200 \times 15 \times 3$ мм с заранее выращенной усталостной трещиной глубиной 7 мм [31] (рис. 2), которые закрепляли в электрохимической ячейке с испытательным раствором (рис. 3).

К образцам прикладывали постоянную растягивающую нагрузку 500-1500 кг на брутто-сечение с помощью разрывной машины VEB (производство Германия) и регистрировали изменение их электросопротивления. Схема установки представлена на рис. 4. Длительность испытаний составляла от 5 до 14 сут. Эксперименты проводили при комнатной температуре и свободном доступе воздуха. Периодически (через 2-3 сут) проводилась замена испытательного раствора. Потенциалы измеряли относительно хлорид-серебряного электрода сравнения и пересчитывали в шкалу нормального водородного электрода. Для определения скорости роста трещины применяли метод измерения электросопротивления образца [33]. Сопротивление образца измеряли микроомметром BS3-010-2 (производство



Рис. 2. Схема балочного образца для изучения скорости роста трещины: (а) отверстия для крепления в разрывной машине; (б) концентратор напряжений; (в) отверстия с резьбой для токоподводов; (г) контакты для измерения потенциала; (д) химически стойкий лак.

Россия) по четырехпроводной схеме с точностью 10^{-8} Ом.

Скорость роста рассчитывали по формуле (1)

$$V = \frac{\Delta l}{t},\tag{1}$$

где Δl — прирост длины трещины, мм; t — время испытаний, сутки.

Прирост длины трещины определяли из (2):

$$\Delta l = d_0 \left(1 - \frac{R_0}{R} \right), \tag{2}$$

где d_0 — начальная ширина образца, мм; R_0 и R — начальное и измеряемое в момент времени τ сопротивления соответственно, Ом.

2) Метод испытания на растяжение с медленной скоростью деформации (slow strain rate test — метод SSRT) [34, 35].

Испытания на растяжение с медленной скоростью деформации (метод SSRT) проводили на цилиндрических образцах в соответствии с [35]. Внешний вид образцов приведен на рис. 5, а геометрические размеры в табл. 4. Образцы механически обрабатывали с использованием режимов, исключающих перегрев и наклеп в рабочей части.

Механическую обработку образцов проводили на режимах, исключающих перегрев и наклеп в рабочей части. За последние два прохода снимали не более 0.05 мм. Рабочую часть образцов шлифовали в продольном направлении, для окончательной обработки использовали наждачную бумагу марки "0". Величина шероховатости рабочей поверхности образцов составила 1.25 мкм. К одному из торцов образца припаивали проволоку для измерения потенциала. Поверхность образцов обезжиривали ацетоном и, за исключением средней тонкой рабочей части, покрывали химически стойким лаком.

Измерение размеров образцов по рабочей части до испытания проводили с погрешностью до 0.1 мм не менее чем в трех местах: в средней части и на границах рабочей длины. За начальную пло-



Рис. 3. Коррозионно-механические испытания трубной стали методом статического напряжения. Балочный образец в испытательной ячейке.

щадь поперечного сечения образца в его рабочей части (S_0) принимали наименьшее из рабочих значений.

Начальную расчетную длину l_0 с погрешностью до 1% ограничивали на рабочей длине метками. Нанесение меток проводили с помощью







Рис. 5. Образец для проведения испытаний по методу SSRT. (а) Внешний вид образца; (б) схема образца, соответствующая нормативным требованиям [36] для проведения испытаний по методу SSRT.

делительных машин или вручную с применением металлической линейки.

Образцы перед испытанием обезжиривали органическим растворителем и промывали дистиллированной водой.

Образцы закреплялись в захватах разрывной машины марки HYBER AB (производство Германия) и вместе с захватами погружались в испытательный раствор (схема установки представлена на рис. 6).

Через понижающий редуктор образцы подвергались медленному растяжению с постоянной скоростью от 2×10^{-6} до 1×10^{-4} мм/час. При разрыве образца испытание завершали и фиксировали время до его разрушения. Разрушившиеся образцы промывали дистиллированной водой, высушивали на воздухе и помещали в эксикатор на 48 ч, после чего вынимали и проводили измерения для определения геометрии разрушенного образца и расчета относительного удлинения и относительного сужения образца (рис. 7).

Относительное сужение после разрыва образца вычисляли по формуле (3):

$$Ra = \frac{S_0 - S_k}{S_0} \times 100\%,$$
(3)

где S_0 — начальная площадь поперечного сечения образца, мм²; S_k — площадь поперечного сечения образца после разрыва, мм².

Для изучения строения поверхностного органосиланового слоя исследовали стальные образцы,



Рис. 6. Схема установки для медленного растяжения образцов: 1 – образец, 2 – неподвижный захват, 3 – подвижный захват, 4 – емкость с испытательным раствором, 5 – вывод для измерения потенциала, 6 – динамометр, 7 – электромотор с редуктором, 8 – электролитический ключ.

которые выдерживались в растворах водной вытяжки из модифицированной битумно-полимерной грунтовки. Водная вытяжка была получена после выдержки грунтовки в дистиллированной воде при комнатной температуре в течение 50 сут. Образец трубной стали типа X70 размером 25×15×2 мм опускали в раствор водной вытяжки и выдерживали 10 мин, после чего сушили на воздухе и снимали отражательный ИК-спектр. ИК-Фурье исследование поверхности стали проводили при помоши Фурье спектрометра Nicolet iN10 FT-IR Microscope (производство: Thermo Fisher Scientific Inc., USA) в диапазоне 600-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и числом сканирований 400. $\dot{\text{Ис}}$ пользовали приставку зеркального отражения с углом падения 80°.

Контроль адгезии полимерной композиции проводили методом отрыва покрытия от металла под углом 180° в соответствии с [37] на разрывной машине Zwick/Roell Z010 (производство Zwick GmbH & Co. KG, Германия), используя образцы, показанные на рис. 8.

Адгезионную прочность (Н/см) рассчитывали по (4), согласно [38, Приложение К]:

$$A = \frac{F}{B},\tag{4}$$

Таблица 4. Размеры образцов для метода SSRTв соответствии с [36]

	d_0	$I_0 = 10d_0$	Ι	D	h_1	h_2	R	L
Тип 1	2.5	25	$I_0 + (0.5 - 2)d_0$	M5	10	2.5	2.5	$I + 2(h_1 + h_2)$

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021



Рис. 7. Образцы после SSRT испытаний с большим (а) и малым (б) относительным сужением поперечного сечения образца.

где F – усилие отслаивания на контролируемом участке (H); B – ширина полосы отслаивания, (см).

Водостойкость адгезии оценивали в соответствии с [37], измеряя адгезию методом отрыва под углом 180° , после выдержки образцов в воде в течение 1000 ч при температуре $20 \pm 1^{\circ}$ С.

При проведении измерений адгезии использовали параллельно 3 образца одной системы, вычисляя силу отрыва как среднее арифметическое значение.

Кроме лабораторных адгезионных исследований, были проведены стендовые адгезионные испытания модифицированного битумно-полимерного покрытия на стенде предприятия-изготовителя покрытия ООО "Делан", расположенного в Ногинском районе Московской области. На поверхность участка трубы (диаметром 1420 мм) по технологии, используемой при проведении работ по полевой переизоляции трубопроводов (рис. 9), наносили битумно-полимерное покрытие, используя, как немодифицированную, так и модифицированную органосиланами, ингибитором коррозии и их смесью грунтовки. Трубу, с нанесенным покрытием оставляли на воздухе на 3-е суток, после чего измеряли адгезию покрытия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозионное растрескивание металла является электрохимическим процессом, поэтому одним из главных факторов, влияющих на зарождение и рост трещины, является скорость парциальных электродных реакций, протекающих на поверхности корродирующей стали [6, 39]. Поэтому на основании электрохимических данных



Рис. 8. Испытательный образец для контроля адгезии конструкции покрытия типа "Деком" методом отсла-ивания под углом 180°.

можно оценить влияние органосиланов и ингибиторов коррозии на возникновение и развитие коррозионного растрескивания под напряжением. Особое внимание уделяли изучению анодной реакции, поскольку механизм развития трещины на газопроводах проходит в основном по механизму локального анодного растворения [40], кроме того, известно [26], что очаги локального растворения (питтинги), возникающие при анодной поляризации металла, могут выступать, инициаторами зарождения коррозионной трещины. Одним из наиболее исследованных гетероциклических ингибиторов коррозии металлов является 1,2,3-бензотриазол (БТА), который широко применяется для защиты от коррозии цветных металлов, в частности меди, а в последние годы показано, что БТА способен эффективно пассивировать железо и низкоуглеродистую сталь и ингибировать их питтинговое растворение [27]. Однако введение БТА в покрытие может приводить к снижению адгезионной прочности соединения металл-полимер. Для того, чтобы избежать или минимизировать этот эффект, вместе с БТА можно использовать промоторы адгезии, наиболее эффективными из которых являются органосиланы [17–19]. Кроме того, в последние годы было установлено, что использование смесей органосиланов с ингибиторами коррозии значительно



Рис. 9. Проведение стендовых адгезионных испытаний на производственной базе ООО "Делан".



Рис. 10. Потенциодинамические кривые стали Ст. 3 в фоновом растворе и с добавками: I - Фон; 2 - Φон + 5 мM BC; 3 - Φон + 5 мM БТА; 4 - Φон + 5 мM (BC + + БТА); скорость развертки потенциала = 0.1 мB/с.

увеличивает ингибирующую способность последних [28]. Можно ожидать, что введение в объем полимерного покрытия смеси органосилана и БТА позволит улучшить противокоррозионные характеристики покрытия без снижения адгезии покрытия к металлу.

В связи с этим особое влияние уделяли изучению влияния органосиланов и ингибиторов коррозии на протекание анодной реакции растворения стали. Органосиланы, БТА, ОДА и их смеси вводили в фоновый раствор и снимали анодные поляризационные кривые. Концентрация каждого компонента смеси (т.е. органосиланов, БТА и/или ОДА) составляла 5 мМ. На рисунке 10 приведены потенциодинамические поляризационные кривые стали в фоновом растворе (боратный буферный раствор (ББ) с добавкой 0.01 М NaCl) с добавками БТА и ВС. Как видно на поляризационной кривой (рис. 10), полученной в фоновом растворе, наблюдается максимум тока при E = -0.45 В. Пробой пассивной пленки наблюдали при *E*_{пт} = -0.13 В (рис. 10, кривая *1*). Добавка как БТА, органосиланов, так их смесей в

Таблица 5. Оценка эффективности ингибирующих смесей коррозии по изменению $E_{\rm nr}$

Состав раствора и добавки	Е _{пт-мод} , мВ (х. с. э.)	Δ <i>E</i> _{пт} , В мВ (х. с. э.)
Фон	-130	0
$\mathbf{BTA} + \mathbf{BC}$	107	237
БTA + MC	-17	113
БТА + ДАС	311	441
$\mathbf{F}\mathbf{T}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{M}$	114	244
БТА + БТСЕ	-51	79

раствор приводит к исчезновению критического тока пассивации (рис. 10, кривые 2–4) и к увеличению потенциала питтингообразования на 0.15; 0.10 и 0.20 В для БТА, ВС и ДАС, соответственно (рис. 10, табл. 5). В табл. 5 приведены величины $\Delta E_{\rm nr}$ при использовании смесей различных силанов с БТА.

Для всех исследованных смесей наблюдали значительное увеличение потенциала питтингообразования (рис. 10, кривая 4, табл. 5) по сравнению как с фоновым раствором, так и при введении в фоновый раствор отдельных компонентов смеси (т.е. БТА и органосиланов по отдельности) (рис. 10, кривые 2, 3). Максимальный ингибирующий эффект наблюдали для смеси БТА + ДАС (табл. 5).

Ингибирующее коррозию действие органосиланов ранее отмечали в литературе [17–19, 21]. Замедление коррозионных процессов авторы связывают с хемосорбцией этих соединений на поверхности металла с образованием металл-силоксановых связей Me–O–Si (реакция (5)), при конденсации молекул силанолов, являющихся продуктами гидролиза органосиланов [17–19], с гидроксильными группами поверхности металла.

$$R-Si(OH)_3 + OH-Me \rightarrow R-Si(OH)_2 - O-Me.$$
 (5)

Известно [27], что органические амины являются эффективными ингибиторами как равномерной, так и локальной (включая коррозионное растрескивание [41]) коррозии, в том числе и при разработке ингибированных полимеров [42].

Исследование электрохимического поведения стали, поверхность которой модифицировали растворами ОДА, органосиланами и смесями органосиланов с ОДА, показало (рис. 11), что модификация поверхности металла, как отдельными компонентами смесей, так и смесью модификаторов (органосилана и ингибитора коррозии) приводит к ингибированию равномерного растворения (вплоть до полного исчезновения пика активно-пассивного перехода) и локального растворения углеродистой стали (рис. 11, кривые 2-6). Эффект торможения для исследованных модифицирующих смесей в среднем составляет 3-6 раз. Лучший результат по ингибированию скорости локального растворения показывает обработка поверхности металла 1% толуольным раствором АГМ (рис. 11, кривая 3). Скорость локального растворения уменьшается в 15 раз.

Анодные поляризационные кривые, снятые на металлических образцах, поверхность которых была предварительно обработана битумно-полимерными грунтовками различного состава (толщина 0.5–0.8 мм), представлены на рис. 12. Полученные результаты показывают, что наличие на поверхности металла немодифицированного покрытия (без добавок органосиланов) приводит к



Рис. 11. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые, полученные в 0.1 М растворе NaCl (pH 6.5) со скоростью развертки потенциала 0.1 мВ/с: I – немодифицированная углеродистая сталь и сталь, модифицированная толуольными растворами с добавками органосиланов: 2 - 2% ОДА; 3 - 1% АГМ и их смесей: 4 - 2% ОДА + 2% ДАС; 5 - 2% ОДА + 1% АГМ и 6 - 2% ОДА + 1% АГМ + 1% ВС.

пассивации стального образца, наблюдается отсутствие пика активно-пассивного перехода металла (рис. 12, кривая *I*), т.е. ингибирование равномерного растворения металла и его пассивация. Скорость растворения металла из питтинга (характеризуемая углом наклона анодной кривой после достижения E_{nrr} , табл. 6) практически не меняется. Она составляет 0.013 и 0.014 A/B см² для стали с покрытием и на необработанной поверхности. Введение в битумно-полимерную грунтовку модификаторов (ОДА, органосиланов и их смеси) приводит как к смещению E_{nrr} в анодную область (рис. 12, кривые 2–8), так и к уменьшению скорости растворения металла из питтинга (табл. 6). Это указывает на то, что модификаторы ингиби-



Рис. 12. Анодные поляризационные кривые стали, полученные в боратном буферном растворе (pH 6.5) с добавкой 0.001 M NaCl со скоростью развертки потенциала 0.1 мВ/с: I – немодифицированная битумно-полимерной грунтовка (БП) и БП, модифицированной: 2 - 2% ОДА; 3 - 1% ВС; 4 - 1% АГМ; 5 - 1%АГМ + 1% ВС; 6 - 2% ОДА + 1% ВС; 7 - 2% ОДА + + 1% АГМ; 8 - 2% ОДА + 1% ВС + 1% АГМ. Толщина слоя грунтовки 0.2 мм.

руют как процесс возникновения питтингов, так и скорость их развития. Величины углов наклона участков АПК, в интервале потенциалов, положительнее E_{nr} , приведены в табл. 6.

Видно, что модификация битумно-полимерной грунтовки органосиланами приводит к ингибированию локального растворения металла. Наиболее эффективна модификация покрытия смесью (2% ОДА + 1% ВС).

Таким образом, исследование электрохимического поведения стали показало, что модификаторы поверхности (органосиланы, ингибиторы

Состав покрытия	<i>Е</i> _{пто} (н. в. э.), мВ	tg α , A/B cm ²
Сталь без покрытия	-250	0.014
Сталь + БП + 2% ОДА	-70	0.009
C таль + $Б\Pi$ + 1% BC	-140	0.004
C таль + $Б\Pi$ + 1% $A\Gamma M$	-110	0.006
Сталь + $\mathbf{b}\Pi$ + 1% BC + 1% $\mathbf{A}\Gamma\mathbf{M}$	-250	0.005
Сталь + БП + 2% ОДА + 1% ВС	-40	0.003
Сталь + БП + 2% ОДА + 1% АГМ	-170	0.008
Сталь + БП + 2% ОДА + 1% ВС + 1% АГМ	-190	0.012
Сталь, покрытая немодифицированной БП	-250	0.013

Таблица 6. Величины потенциалов питтингообразования (E_{nr}) и наклонов участков (tg α) анодных поляризационных кривых (в интервале потенциалов, положительнее E_{nr}) углеродистой стали Cr3, покрытой битумно-полимерной грунтовкой (БП)



Рис. 13. Зависимость величины относительного сужения образца трубной стали при испытаниях методом SSRT в фоновой среде NS-4 + ББ (а), в фоновой среде NS-4 + ББ + 10 мM Na₂S (б) с добавками ингибиторных систем.

коррозии и их смеси) и полимерные покрытия снижают скорость, как равномерного, так и локального анодного растворения металла. Поэтому, с большой вероятностью, можно ожидать, что изученные модификаторы будут ингибировать и коррозионное растрескивание углеродистой стали.

Проведение коррозионно-механических испытаний показало, что отобранные модификаторы и ингибиторные смеси способны снижать как общую склонность металла к КРН (по результатам SSRT испытаний), так и скорость развития коррозионной трещины.

На рис. 13 представлены результаты испытаний методом SSRT в чистом буферированном грунтовом электролите (рис. 13а) и с добавкой сероводорода (рис. 13б), известного активатора КРН.

Из рис. 13 можно видеть, что введение модификаторов в испытательный раствор приводит к ингибированию КРН (величина относительного сужения образца при введении в раствор модификаторов меньше, чем в фоновом растворе). Этот эффект ингибирования проявляется и при добавлении в испытательный раствор сульфида



Рис. 14. Зависимость прироста длины трещины в образце от времени в фоновом растворе (pH 5.5), содержащем 1 мM Na_2S без добавок (а) и с добавкой 1.7 г/л ОДА (б).

натрия, (рис 136, фон), который является промотором КРН [39, 40]. Причем введение в раствор отдельно органосиланов или ингибиторов коррозии не обеспечивает такой высокой ингибирующей эффективности, как при добавлении в раствор смеси ингибитор коррозии+органосилан.

На рис. 14 приведены примеры измерения скорости роста трещины в процессе испытаний со статической нагрузкой. Так, величины скорости роста трещины в фоновом электролите с добавкой сероводорода составили 1.2×10^{-3} мм/ч (рис. 14а). Введение в раствор смеси ОДА и ВС приводит к снижению скорости роста трещины почти на порядок и составляет 1.21×10^{-4} мм/ч (рис. 14б).

Кроме влияния модификации полимерных и лакокрасочных покрытий на электрохимическое поведение стали, исследовали и коррозию стали под модифицированным покрытием. На рис. 15 показаны фотографии поверхности образцов после проведения коррозионных испытаний в климатической камере в течение 10 сут. Установлено, что без модификации (рис. 15а) на поверхности образцов наблюдается равномерная коррозия без ярко выраженных локальных очагов коррозионного поражения. Доля поврежденной поверхности составила 43% (табл. 7). Покрытия с добавкой БТА или силанов тормозят коррозию, но при этом наблюдаются значительные локальные поражения. Площадь пораженной поверхности составила 9, 17, 7% (рис. 156–15г, табл. 7) при модифицировании покрытия введением БТА, ВС и ДАС, соответственно. Пятна продуктов коррозии на поверхности образцов появляются после 3–4 сут выдержки в климатической камере и не изменяются в размерах в течение десяти суток испытаний. То есть подпленочная коррозия развивается во влажной атмосфере в течение первых четырех суток испытаний, после чего, видимо, происходит рост очагов коррозии вглубь металла.

Одновременное введение в дисперсию смеси органосилана и БТА значительно улучшает коррозионную стойкость ЛКП (рис. 15д, 15е, табл. 7). На поверхности практически отсутствуют продукты коррозии. Доля пораженной поверхности для образцов, покрытых стирол-акриловой дисперсией, модифицированной смесью БТА с ВС, составила 0.8%, а смесью БТА и ДАС – 0.1% (табл. 7). Это указывает на синергизм действия компонентов смеси, т.е. эффект действия смеси значительно превышает влияние каждого компонента этой смеси. Наблюдаемый синергетический эффект может достигаться за счет образования плотного поверхностного нанослоя, прочно связанного с поверхностью металла.

Известно, что при эксплуатации подземных сооружений, коррозионные процессы протекают, в основном, под отслоившимся полимерным покрытием, под которым не работает электрохимическая защита. Поэтому для снижения скорости коррозии металла под покрытием необходимо, чтобы молекулы модификаторов-ингибиторов коррозии мигрировали из объема полимера к границе раздела и выходили в электролит, который накапливается в процессе эксплуатации между отслоившимся покрытием и металлом. Для определения подвижности молекул ингибитора в объеме полимера и оценки возможности выхода ингибитора в подпленочный электролит при отслоении покрытия методом ИК-спектроскопии анализировали наличие на поверхности металла компонентов модифицированного покрытия, в частности винилсодержащего силана, после выдержки металла в растворе водной вытяжки из модифицированного покрытия. На рис. 16 показаны ИК-Фурье спектры поверхности стали, обработанной водным раствором ВС с концентрацией 1% (кривая 1), и водной вытяжкой ингибированной битумно-полимерной грунтовки "Деком-Газ" (кривая 2). Из рисунка можно видеть совпадающие полосы на обеих кривых, что указывает на выход ВС из объема полимерного покрытия в раствор. ИК-спектр водной вытяжки ингибированной грунтовки содержит ряд полос, отнесенных к винилсилоксановому слою, образующемуся при гидролизе и поликонденсации мо-



Рис. 15. Поверхность образцов углеродистой стали, покрытых стирол-акриловой дисперсией (ЛКП), немодифицированной (а) и модифицированной добавлением в объем покрытия органосиланов и ингибитора коррозии (БТА): (б) ЛКП + БТА; (в) ЛКП + ВС; (г) ЛКП + ДАС; (д) ЛКП + (ВС + БТА); (е) ЛКП + (ДАС + БТА). Коррозионные испытания в климатической камере, $t = 60^{\circ}$ С и RH 95%, продолжительность испытаний – 10 суток.

лекул ВС на поверхности. Так, интенсивные полосы вблизи 1030 и 1000 см⁻¹ лежат в области колебаний группы Si–O–Si [43], а полоса 905 см⁻¹ отвечает колебаниям связей мостикового атома кислорода во фрагменте Si–O–Si. Полосы при 1411 и 1600 см⁻¹ лежат в областях, близких к колебаниям двойной связи –CH=CH₂, а при 2950 см⁻¹ – к колебаниям связей CH₂ винильной группы, полоса около 1270 см⁻¹ – колебаниям фрагмента Si–CHCH₂ [44]. Полоса при 770 см⁻¹ соответствует колебаниям связей кремний-углерод

Таблица 7. Доля поверхности пораженной коррозией стальных образцов, покрытых ЛКП, с различными модификаторами. Коррозионные испытания в климатической камере, *t* = 60°С и RH 95%, продолжительность испытаний – 10 суток

Система	Доля пораженной поверхности в соответствии с [30]
ЛКП без модификации	43
ЛКП + БТА	9
ЛКП + ВС	17
ЛКП + ДАС	7
$\Pi K\Pi + (BC + BTA)$	0.8
ЛКП + (ДАС + БТА)	0.1



Рис. 16. Фурье-преобразованные ИК-спектры поверхности углеродистой стали, обработанной *1* – 1% водным раствором ВС; *2* – водной вытяжкой из модифицированной винилсиланом битумно-полимерной грунтовки, время экстракции – 50 суток, комнатная температура.

[45]. Широкая, но малоинтенсивная полоса около 3370 см⁻¹ лежит в области колебаний ОН группы – фрагмента Si–OH [44]. Кроме того, в спектре обнаружена полоса, лежащая в области 950 см⁻¹, которую относят к колебаниям поверхностных групп – Fe–O–Si– [45].

Анализ спектров позволяет определить природу химических процессов, проходящих на поверхности стали при адсорбции ВС из подпленочного электролита. Так, первой стадией процесса является гидролиз молекул винилсилана $CH_2 = CH - Si(OC_2H_5)_3$ с образованием винилсиланола $CH_2 = CH - Si(OH)_3$, так как в спектре не обнаружено полос, соответствующих колебаниям групп Si-O-C, но при этом наблюдали полосы, соответствующие группам Si-OH. Это указывает на отсутствие на поверхности негидролизованных молекул ВС. Появление в спектре полосы около 950 см⁻¹, соответствующей колебаниям – Fe-O-Si, указывает на химическое взаимодействие молекул ВС и гидроксильных групп на поверхности металла. В дальнейшем соседние адсорбированные молекулы вступают в реакцию поликонденсации, образуя устойчивые к гидролизу мостиковые Si-O-Si связи, о чем свидетельствует наличие полос около 1030, 1000 и 905 см⁻¹.

Таким образом, ИК-исследование показало, что ВС способны не только выходить из покрытия в подпленочный электролит, но и адсорбироваться на поверхности трубной стали с образованием прочных поверхностных связей.

На рис. 17 представлены электронные фотографии и цветовое картирование поверхности раздела металл/стирол-акриловая дисперсия (ЛКП), а в табл. 8 представлено распределение элементов на границе раздела металл/ЛКП, как для немодифицированного покрытия, так и для ЛКП, модифицированного смесью ВС и БТА. Из микрофотографий можно видеть, что добавление в ЛКП смеси из БТА и органосилана (рис. 17а) обеспечивает хорошее смачивание поверхности металла полимером, т.е. покрытие равномерно прилегает к поверхности металлической подложки, и в прилегающем к поверхности слое не зафиксировано трещин. Изучение поверхности раздела фаз металл-полимер, где полимер – ЛКП, модифицированное смесью БТА и ВС, показало, что в слое полимера вблизи поверхности, толщиной 8-10 нм, концентрируются кислород и кремний (рис. 17в, 17г) наблюдали увеличение кислорода и кремния в модифицированном ЛКП по сравнению с немодифицированным ЛКП, что может указывать на миграцию молекул органосилана из объема полимера к поверхности металла и протекание в околоповерхностном слое полимера реакции поликонденсации, а зафиксированный кислород является частью фрагментов Si-O-Si.

Более того, непосредственно на поверхности металла обнаружены места концентрирования кремния (рис. 17б) (они обозначены на рисунке синим кругом) и азота (они обозначены на рисунке синим овалом). Вероятно, молекулы азота, входящие в состав молекул БТА (рис. 1), диффундируют из объема полимерного покрытия к границе раздела фаз и взаимодействуют с поверхностью,обеспечивая увеличение адгезии ЛКП к металлу.

По итогам проведенных исследований, предложена следующая модель формирования полимерообразной пленки на границе раздела металл/ЛКП (рис. 18). Как показано на рис. 18, образуемая поверхностная пленка является

Таблица 8. Элементный состав чистого водоразбавляемого ЛКП и его смеси в ингибирующей композиции на границе раздела металл/полимер

Иссловиона система	Распределение элементов, вес. %							
пселедуемая система	Fe	С	Si	Ν	0			
L - 9930	83.8	7.8	_	_	8.4			
L - 9930 + BC + ETA	53.2	8.9	21.2	4.1	12.6			

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021



Рис. 17. Поверхность раздела фаз сталь-стирол-акриловая дисперсия (ЛКП): (а) электронная фотография поверхности раздела фаз металл/ЛКП, ЛКП, модифицировано смесью ВС + БТА; (б) цветовое картирование поверхности раздела фаз металл/ЛКП, ЛКП модифицировано смесью БТА + ВС; (в) содержание кислорода на межфазной границе металл/ЛКП, ЛКП модифицировано смесью БТА + ВС; (г) содержание кремния на межфазной границе металл/ЛКП, ЛКП модифицировано смесью БТА + ВС; (д) содержание азота на межфазной границе металл/ЛКП, ЛКП модифицировано смесью БТА + ВС; (с) содержание азота на межфазной границе металл/ЛКП, ЛКП модидифицировано смесью БТА + ВС; (с) содержание железа на межфазной границе металл/ЛКП, ЛКП модифицировано смесью БТА + ВС. Элементный анализ проведен методом ЭДС.

двухслойной. Первый слой – силоксаново – азольный, прочно связанный с металлической поверхностью. Толщина этого слоя не превышает 1–2 нм. Формирование второго слоя, расположенного над первым, происходит за счет силоксановых групп силана, которые связываются с органическими радикалами ЛКП, образуя структуры, подобные взаимопроникающим полимерным сеткам (Interpenetrating Polymer Networks) [46], обеспечивающие повышение адгезии покрытия. Толщина второго слоя составляет 35–40 мкм.

Поскольку основной защитной характеристикой изоляционных материалов на газопроводах и других сооружениях является высокая адгезионная прочность покрытия и ее сохранение при воздействии внешних условий, основные из которых - это действие электролита и катодного потенциала, проведено исследование влияния модификации на адгезионные характеристики битумно-полимерного покрытия. На рис. 19 и в табл. 9 приведены результаты измерения адгезионной прочности битумно-полимерного покрытия "Деком" (БП), на рис. 20 – водостойкости адгезии БП, а в таблице 10 – стойкости БП к катодному отслаиванию. В табл. 11 представлены значения адгезионной прочности немодифицированной и модифицированной стиролакриловой дисперсии (ЛКП).



Рис. 18. Схема строения полимерообразного защитного промежуточного слоя на границе раздела металл/ЛКП.

Из рис. 19, 20 и табл. 9-11 можно видеть, что полимерное и лакокрасочное покрытия, модифицированные органосиланами, ингибитором коррозии и их смесями, показали адгезионнные характеристики, сравнимые и превышающие характеристики немодифицированных покрытий. Кроме того, необходимо отметить, что в случае немодифицированных покрытий наблюдали адгезионный характер отрыва покрытия от поверхности металла. Модификация покрытий приводит к изменению характера отрыва: он становитсмешанным адгезионно-когезионным ся И когезионным, что указывает на то, что прочность связи поверхность-покрытие выше, чем когезионная прочность покрытия. Полученные результаты показывают, что модификация покрытия





Рис. 19. Адгезионная прочность при отрыве под углом 180° немодифицированной (столбец БП) и модифицированной битумно-полимерной грунтовки "Деком".

NºNº	Система	Площадь отслоившегося покрытия, см ²
1	Немодифицированное БП	9.77
2	$B\Pi + (BTA + BC)$	6.57
3	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + (\mathbf{b}\mathbf{T}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{M})$	7.10
4	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{b}\mathbf{T}\mathbf{A}$	9.5
5	$\mathbf{D}\mathbf{\Pi} + \mathbf{B}\mathbf{C}$	9.9
6	$\mathbf{D}\mathbf{\Pi} + \mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{M}$	10.15
5	БП"+ ДАС	10.19
5	БП+ (БТА + ДАС)	9.6

Таблица 9. Результаты испытаний покрытия "Деком" с различными модификаторами на стойкость к катодному отслаиванию 3% NaCl, -1.1 B (н. в. э.), 1000 ч

позволит не только ингибировать развитие равномерной и локальной коррозии (включая КРН) на металле, но и повысить адгезию покрытия, что может продлить срок его безаварийной эксплуатации.

На рис. 21 представлены результаты измерений адгезионной прочности битумно-полимерного покрытия, модифицированного органосиланами и ингибитором коррозии – ОДА и их смесью. Из рисунка можно видеть, что модификация покрытия смесью ингибитора коррозии и органосилана оказывается эффективнее, чем модификация покрытия отдельно органосиланом и отдельно ингибитором коррозии.

По результатам комплексных испытаний можно отметить, что наиболее эффективными для улучшения противокоррозионных свойств покрытий являются смеси ингибитора коррозии (БТА или ОДА) с органосиланами. Проведение стендовых адгезионных испытаний на полигоне предприятия-изготовителя покрытия (рис. 9) по-



Рис. 20. Адгезионная прочность при отрыве под углом 180° битумно-полимерной грунтовки "Деком" после выдержки в дистиллированной воде в течение 1000 часов.

казали (табл. 12), что модификация покрытия введением БТА или ВС в объем полимера несколько снижает адгезию битумно-полимерного покрытия, нанесенного на участок трубы, однако это уменьшение невелико и значительно превышает величины, рекомендованные нормативными документами для покрытий, используемых для трубопроводов [47]. Введение в объем полимерной грунтовки смеси БТА с винилсодержащим силаном приводит к повышению адгезии покрытия (табл. 12), что подтверждает результаты лабораторных адгезионных исследований.

выводы

1. Показано, что смеси 1,2,3-бензотриазола (БТА) с винилтриметоксисиланом (ВС) или аминоэтиламинопропилтриметоксисиланом — диаминсиланом (ДАС) ингибируют локальное рас-



Рис. 21. Адгезионная прочность при отрыве под углом 180° немодифицированной (столбец БП) и модифицированной битумно-полимерной грунтовки "Деком".

2021

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2

N⁰	Система	Характер отрыва
1	Битумно-полимерная грунтовка без ингибирующих добавок (БП)	60% когезионный по грунтовке, 40% адгезионный от металла
6	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{B}\mathbf{C}$	90% когезионный по грунтовке, 10% адгезионный от металла
7	$B\Pi + 1(BTA + BC)$	100% когезионный по грунтовке
8	$Б\Pi + (БТА + ДАС)$	100% когезионный по грунтовке
9	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{b}\mathbf{T}\mathbf{A}$	80% когезионный по грунтовке, 20% адгезионный от металла
10	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + (\mathbf{b}\mathbf{T}\mathbf{A} + \mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{M})$	90% когезионный по грунтовке, 10% адгезионный от металла
11	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{M}\mathbf{C}$	50% когезионный по грунтовке, 50% адгезионный от металла
12	БП + БТСЭ	30% когезионный по грунтовке, 60% адгезионный от металла
13	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{A}\mathbf{\Gamma}\mathbf{M}$	95% когезионный по грунтовке, 5% адгезионный от металла

Таблица 10. Характер отрыва от поверхности стали немодифицированной и модифицированной битумно-полимерной грунтовки (БП)

Таблица 11. Результаты адгезионных испытаний стирол-акриловой дисперсии (ЛКП) с модифицирующими добавками: А – адгезионный характер отрыва; К – когезионный характер отрыва

N⁰	Система	Адгезионная прочность, Н/см	Характер отрыва
1	ЛКП	234 ± 10	100% адгезионный от металла
2	ЛКП + БТА	250 ± 10	40% когезионный по грунтовке, 60% адгезионный от металла
3	ЛКП + ВС	255 ± 10	35% когезионный по грунтовке, 65% адгезионный от металла
4	ЛКП + ДАС	265 ± 10	35% когезионный по грунтовке, 65% адгезионный от металла
5	ЛКП0 + (БТА + ВС)	270 ± 10	100% когезионный по грунтовке
6	L – 9930 + БТА + ДАС	290 ± 10	100% когезионный по грунтовке

Таблица 12. Результаты стендовых испытаний битумно-полимерного покрытия "Деком" (БП) с различными модификаторами

N⁰	Система	Адгезионная прочность, Н/см
1	Немодифицированное БП	74
2	БЛ + (БТА + ВС)	91
3	$\mathbf{D}\mathbf{\Pi} + \mathbf{D}\mathbf{T}\mathbf{A}$	53
4	$\mathbf{b}\mathbf{\Pi} + \mathbf{B}\mathbf{C}$	73

творение и подпленочную коррозию углеродистой стали, потенциал локальной депассивации смещается на 0.3–0.4 В. На поверхности стали при этом формируются плотные полимерообразные слои, прочно связанные с поверхностью металла.

2. Проведены коррозионно-механические испытания образцов трубных сталей с различными типами ингибирующих композиций. Оценено влияние ингибиторов на рост трещины при статической нагрузке в модельном грунтовом электролите (pH 5.5) и на трещиностойкость стали при медленном растяжении в модельном подпленочном элекролите NS-4 (pH 7.0). Испытания проводились в средах, не содержащих и содержащих сероводород. Показано, что наилучшие ингибирующие свойства проявляют смеси ингибиторов коррозии с органосиланами.

3. Проведены сравнительные лабораторные и стендовые испытания на адгезионную прочность,

водостойкость, стойкость к катодному отслаиванию адгезионных соединений, полученных при нанесении на поверхность стали модифицированных полимерных и лакокрасочных покрытий. Установлено, что введение смеси органосилана и ингибитора коррозии улучшает адгезионные свойства полимерных и лакокрасочных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 4П "Актуальные проблемы физикохимии поверхности и создания новых композитных материалов".

СПИСОК ЛИТЕРАТРЫ

- 1. *Kurz M.* Handbook of Environmental Degradation of Materials. NY: William Andrew Inc., 2005. P. 3.
- Schmitt G., Schütze M., Hays G.F., Burns W., Han E.-H., Pourbaix A., Jacobson G. Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control. The World Corrosion Organization, 2009. P. 7.
- McCafferty E. Introduction to Corrosion Sci. New York–Dordrecht–Heidelberg–London: Springer, 2010. P. 4.
- Vogelsang J.A. Anticorrosive pigments in organic coatings. In Self-healing properties of New surface treatments. UK: Fedrizzi L., Furbeth W., Montemor F. Eds. by Maney Publishing. Leeds, 2011. P. 1–11.
- 5. *Сафрончик В.И*. Защита подземных трубопроводов антикоррозионными покрытиями. Л.: Стройиздат. Ленинградское отделение, 1977. С. 4.
- Cheng Y.F. Stress Corrosion Cracking of Pipelines. John Wiley & Sons, Inc., 2013. 257 p.
- Годовой отчет о деятельности федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору в 2018 году. М., 2019. 408 с.
- Sastri V.S. Challenges in corrosion. Costs, causes, consequences, and control. John Wiley & Sons, Inc., 2015. P. 97.
- Knudsen O., Forsgren A. Corrosion Control Through Organic Coatings. 2-nd Ed. CRC Press, 2017. P. 256.
- Kendig M., Mills D.J. // Progress in Organic Coatings. 2017. V. 102. P. 53–59.
- Tiwari A., Rawlins J., Hihara L.H. Intelligent Coatings for Corrosion Control. Amsterdam–Boston–London–NY–Paris–Tokyo: Eds. Elsevier Inc., 2015. 728 p.
- 12. Wang L.K., Hang Y.-T., Shammas N.K. Physicochemical Treatment Processes. Totowa, New Jersey, USA: Humana Press Inc., 2005. P. 151.
- Hazardous Substances and Human Health: Exposure, Impact and External Cost Assessment at the European Scale. Amsterdam-London-NY-Paris-Tokyo: Nriagu O. Ed. Elsevier, 2006. 570 p.
- 14. White Paper Strategy for a Future Chemical Policy of the Commission of the European Communities. Brussels: Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council.

- 15. Buchhet R.G., Guan H., Mahajanam S., Wong F. // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 174–182.
- Arkles B. Silane Coupling agents. Connecting Across Boundaries. Morrisville, PA. USA: Gelest, Inc., 2014. 73 p.
- Petrunin M.A., Gladkikh N.A., Maleeva M.A., Maksaeva L.B., Yurasova T.A. // Int. J. Corros. Scale Inhib. 2019. V. 8. № 4. P. 882–907.
- Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 6. С. 554–563.
- Петрунин М.А., Гладких Н.А., Малеева М.А., Максаева Л.Б., Костина Ю.В., Шапагин А.В., Юрасова Т.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 5. С. 538–545.
- Silicone Surface Science. Dordrecht-Heidelberg-NY-London: Owen M.J., Dvornic P.R. Eds. Springer, 2012. P. 281.
- Palanivel V., Zhu D., van Ooij W.J. // Progress in Organic Coatings. 2003. V. 47. P. 384–392.
- 22. Aramaki K., Shimura T. // Corrosion Science. 2010. V. 52. P. 2766–2772.
- 23. Avdeev Yu.P., Karpov V.A., Maksaeva L.B., Petrunin M.A. // J. Corros. Scale Inhib., 2014. V. 3. № 3. P. 198–203.
- 24. *Kelly R.G., Scully J.R., Shoesmith D.W., Buchheit R.G.* Electrochemical techniques in corrosion science and engeneering. NY: Marcel Dekker, Inc., 2002. 426 p.
- Heitz E. DC Electrochemical Methods. Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering. Boca Raton, FL, USA: Ed. by Marcus P., Mansfeld F. CRC Press, Taylor & Francis Group. LLC, 2006. P. 435– 462.
- 26. *Szklarska-Smialowska Z*. Pitting and Crevice Corrosion. NACE International, 2005. P. 5.
- 27. *Кузнецов Ю.И.* // Успехи химии. 2004. № 1. Т. 73. С. 79–93.
- Gladkikh N., Makarychev Yu., Maleeva M., Petrunin M., Maksaeva L., Rybkina A., Marshakov A., Kuznetsov Yu. // Progress in Organic Coatings. 2019. V. 132. P. 481–489.
- ISO 8407:2009. Corrosion of metals and alloys Removal of corrosion products from corrosion test specimens.
- ASTM D610-08(2019) Standard Practice for Evaluating Degree of Rusting on Painted Steel Surfaces. West Conshohocken, PA. USA: ASTM International. 2019. 3 p.
- Bogdanov R., Marshakov A., Ignatenko V., Ryakhovskikh I., Bachurina D. // Corrosion Engineering, Science and Technology. 2017. V. 52. № 4. P. 294–301.
- Sojka J., Jerome M., Sozanska M., Vanova P., Rytirova L., Jonsta P. // Materials Science and Engineering. V. 480. 2008. P. 237–243.
- Marichev V.A. // Journal of Solid State Electrochemistry. V. 16. № 12. 2012. P. 3675–3681.
- Гольдберг А.С. Энергетика в акронимах и сокращениях. Англо-русский словарь. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. С. 390.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021

- 35. Ignatenko V.E., Kuznetsov Yu.I., Arabei A.B., Igoshin R.V., Bogdanov R.I., Marshakov A.I. // Int. J. Corr. Scale Inhib. V. 2. № 4. 2013, P. 318.
- 36. ГОСТ 1497-84. Металлы. Методы испытаний на растяжение.
- ASTM D 3330/D 3330M 02. Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tap. Test Method A - Single-Coated Tapes at 180° Angle.
- ГОСТ 9.602-2016. Единая система защиты о коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования к защите от коррозии.
- Stress Corrosion Cracking. Theory and Practice. Oxford-Cambridge-Philadejphia-New Delhi: Raja V.S. and Shoji T. Eds. Woodhead Publishing Limited. 2011. 792 p.
- Marshakov A.I., Ignatenko V.E., Bogdanov R.I., Arabey A.B. // Corrosion Science. V. 83. 2014. P. 209–216.
- Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. М: Металлургия. 1986. 56 с.

- 42. *Goldade V.A., Pinchuk L.S., Makarevic A.V., Kestelman V.N.* Plastics for Corrosion Inhibition. Verlag-Berlin-Heidelberg: Springer, 2005. 384 p.
- 43. *Flamini D.O., Trueba M., Trasatti S.P.* // Progr. Org. Coat. V. 74. 2012. P. 302–310.
- 44. *Franquet A., Terryn H., Vereecken J. //* Thin Solid Films. V. 441. 2003. P. 259–269.
- 45. *Chaneac C., Tronc E., Jolivet J.P.* // J. Mater. Chem. V. 6. 1996. P. 1905–1911.
- 46. *Thomas S., Grande D.I, Cvelbar U., Raju V.S.N, Narayan R., Thomas S. P., Akhina H.* Micro- and nanostructured interpenetrating polymer networks. From Design to Applications. J.Willey&Sons, 2016. 407 p.
- 47. ГОСТ 9.602-2016. Единая система защита от коррозии и старения. Сооружения подземные. Общие требования защите от коррозии. М.: Стандартинформ, 2016.

МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 579.6+004.9+66.08

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ ПОВЕРХНОСТИ НА МИКОРЕЗИСТЕНТНОСТЬ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК

© 2021 г. Г. О. Рытиков^{1, 2}, Ф. А. Доронин^{1, *}, А. Г. Евдокимов¹, Ю. В. Рудяк¹, В. Г. Назаров¹

¹Московский политехнический университет, ул. Б. Семеновская, 38, Москва, 107023 Россия ²Государственный университет управления, Рязанский просп., 99, Москва, 109542 Россия

*e-mail: fedordoronin@gmail.com Поступила в редакцию 06.03.2020 г. После доработки 17.03.2020 г. Принята к публикации 24.03.2020 г.

В медицине, сельском хозяйстве, машиностроении и текстильной промышленности широко применяются такие полимерные материалы, как полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полибутадиен и полиэтилентерефталат. В результате экспериментального исследования этих материалов на микостойкость к развитию и деструктивному воздействию смесевой колонии микромицет Aspergillus Niger; Aspergillus Terreus и Penicillium Cyclopium показано, что наибольшей и наименьшей микорезистентностями обладают полиэтилентерефталат и поливинилхлорид соответственно. Выдвинуто предположение о наличии нелинейной связи между значениями свободной поверхностной энергии рассматриваемых материалов и степенью их микостойкости. Предложен подход к моделированию текстур поверхностей экспериментальных образцов и количественному описанию динамики развития колоний микроорганизмов на основании анализа соответствующих оптических изображений.

Ключевые слова: микорезистентность, полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, полибудадиен, полиэтилентерефталат, свободная поверхностная энергия, смачиваемость, морфологический спектр, моделирование

DOI: 10.31857/S0044185621020091

введение

В современных системах поддержки и обеспечения жизнедеятельности человека. домашних животных и сельскохозяйственных растений [1-5] широко применяются обладающие рядом полезных свойств и преимуществ перед другими материалами синтетические конструкционные [6-8] и функциональные [9-18] полимеры и полимерные композиты [19–32]. Однако использование этих материалов при определенных неблагоприятных условиях (повышенная влажность, низкая освещенность, отсутствие циркуляции воздуха и т.д.) может способствовать развитию колоний болезнетворных многоклеточных организмов (микромицет), вызывающих инфекционные заболевания и обширные поражения различных тканей человека [33-37], животных [38-41] и растений [42-47] (микозы).

Для предотвращения биологического загрязнения помещений и медицинского оборудования в организациях здравоохранения применяются кварцевание, термическая и химическая обработка [48–56]. При этом грибки демонстрируют высокую стойкость относительно УФ-облучения и сохраняют жизнеспособность в широком диапазоне температур, а хлорирование эффективно уничтожает колонии микромицетов при непосредственном контакте, но не всегда позволяет обеспечить уничтожение спор в труднодоступных для механической обработки зонах помещений, внутри корпусов медицинского оборудования, а также в микротрещинах и микропорах поверхностей элементов систем поддержки жизнеобеспечения пациентов (емкостей для хранения крови и лекарственных препаратов, катетеров, шприцов, соединительных трубок и т.д.) [57].

В помещениях, предназначенных для выращивания домашних животных, хранения и переработки сельскохозяйственной продукции, применение вышеуказанных мер зачастую оказывается весьма затруднительным в силу высокой токсичности специальных средств предотвращения микологического заражения [58–61]. При этом низкий уровень циркуляции воздуха, отсутствие естественного освещения и высокая влажность зачастую оказываются необходимыми условиями реализации соответствующих производственных процессов [62–66]. Благодаря биосовместимости (химической инертности, эластичности и механической прочности) широкое применение в медицине и сельском хозяйстве нашли такие материалы как поливинилхлорид (ПВХ), полиэтилен (ПЭ) и полипропилен (ПП). В качестве вспомогательных материалов также широко используются всевозможные резиновые смеси (РС) и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [67–76]. Все эти материалы (кроме ПЭТФ) в той или иной степени подвержены микозагрязнению, несмотря на их многочисленные полезные свойства.

Высокую патогенную активность на ткацких, бумагопрядильных и мукомольных предприятиях демонстрирует класс микромицетов Aspergillus, вызывающих различные формы аспергиллеза при заражении ингаляционным путем вследствие вдыхания работниками содержащих мицелий гриба частиц пыли [77—80]. Также относительно благоприятные условия для развития патогенных микромицетов наблюдаются на добывающих и перерабатывающих предприятиях, в вентиляционных и душевых системах, кондиционерах и увлажнителях воздуха, кулерах и холодильных установках для хранения пищевых продуктов [81—86].

Эффективное микозное поражение плодов сельскохозяйственных растений наблюдается при развитии в помещениях для их хранения класса микромицетов Penicillium [87—89]. При этом грибок обладает настолько высокой стойкостью к различным внешним воздействиям, что колонии соответствующих микроорганизмов могут впоследствии наблюдаться на продуктах переработки, а также поражать внутренности сельскохозяйственных животных, употреблявших зараженные растения в качестве корма.

Таким образом, разработка полимерных материалов, препятствующих развитию колоний плесневых грибков на соответствующих поверхностях, характеризуемых низкой микоадгезией и высокой микорезистентностью, является важной задачей современного материаловедения.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Согласно методикам ГОСТ 9.049-91 "Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов" и ГОСТ 9.048-89 "Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов" в течение 29 сут выполняли исследования экспериментальных образцов (пленок ПВХ, ПЭ, ПП, ПЭТФ и резины на основе бутадиеннитрильного каучука (РС-26)) в форме квадратов со стороной 2 см) на микорезистентность в условиях, имитирующих минеральные загрязнения. Из перечня рекомендованных в ГОСТ 9.049-91 (п. 1.3), были выбраны 3 вида микроскопических грибов, наиболее агрессивных к полимерным материалам: Aspergillus Niger; Aspergillus Terreus и Penicillium Cyclopium. Оптическое фотографирование экспериментальных образцов осуществляли с помощью цифрового фотоаппарата Nikon D90 с цифровой зеркальной камерой (DSLR) со светочувствительной СМОЅ-матрицей (23.6 × 15.8 мм) формата Nikon DX (кроп-фактор 1.5) Sony IMX-038-BQL с разрешением ~12.3 мегапикселей. Максимальные разрешения снимков составили 4288 × 2848 пикселей.

Полученные оптические изображения поверхностей экспериментальных образцов, и соответствующие цифровые модели представлены в табл. 1.

ТЕОРИЯ

Микостойкость образцов полимерных материалов отличается, вероятнее всего, вследствие различных значений свободной поверхностной энергии γ_s , обусловленной отличиями как химического состава, так и микротекстуры соответствующих поверхностей.

Прямое измерение свободной поверхностной энергии может быть выполнено средствами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) в режиме регистрации рассеяния вторичных электронов. Однако соответствующие измерения являются весьма дорогостоящими, а их результаты требуют дополнительной математической обработки для количественного описания характера распределения энергетического потенциала поверхности в пространстве. Хорошо зарекомендовавшим себя косвенным методом измерения свободной поверхностной энергии является изучение смачивания исследуемых поверхностей жидкостями.

Согласно предложенной Д.В. ван Кревеленом формуле [90]:

$$(\cos\theta + 1)\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_S^D \gamma_L^D} + 2\sqrt{\gamma_S^P \gamma_L^P}$$
(1)

можно оценить значения полярной γ_S^P и дисперсионной γ_S^D компонент свободной поверхностной энергии $\gamma_S = \gamma_S^D + \gamma_S^P$ материала с помощью измерения краевых углов смачивания θ его поверхности какими-либо двумя различными жидкостями, для которых полярная γ_L^P и дисперсионная γ_L^D компоненты их собственных свободных поверхностных энергий $\gamma_L = \gamma_L^D + \gamma_L^P$ уже известны.

Для этого необходимо разрешить систему линейных уравнений:

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

Материал образца	ПВХ	ПЭ	пп	PC-26	ПЭТФ
Оптическое изображение (0 сут)					
Цифровая модель (0 сут)					
Оптическое изображение (18 сут)					
Цифровая модель (18 сут)					
Оптическое изображение (29 сут)					
Цифровая модель (29 сут)					19 jaine

Таблица 1. Визуальный анализ экспериментальных образцов на микорезистентность

$$\begin{cases} \sqrt{\gamma_1^D} \sqrt{\gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_1^P} \sqrt{\gamma_S^P} = \frac{\gamma_1}{2} (\cos \theta_1 + 1) \\ \sqrt{\gamma_2^D} \sqrt{\gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_2^P} \sqrt{\gamma_S^P} = \frac{\gamma_2}{2} (\cos \theta_2 + 1), \end{cases}$$
(2)

в которой верхними индексами *D* и *P* обозначены дисперсионные и полярные компоненты свободных поверхностных энергий, а нижними индексами 1 и 2 обозначены переменные, относящиеся к первой и второй рассматриваемым жидкостям, относительно переменных $\sqrt{\gamma_S^p}$ и $\sqrt{\gamma_S^p}$, избавиться от радикалов и просуммировать полученные значения. В общем случае, решение этой системы уравнений имеет вид:

$$\gamma_{S}^{D} = \frac{\left(\left(\gamma_{1}\sqrt{\gamma_{2}^{P}} - \gamma_{2}\sqrt{\gamma_{1}^{P}}\right) + \gamma_{1}\sqrt{\gamma_{2}^{P}}\cos\theta_{1} - \gamma_{2}\sqrt{\gamma_{1}^{P}}\cos\theta_{2}\right)^{2}}{4\left(\sqrt{\gamma_{1}^{P}}\sqrt{\gamma_{2}^{P}} - \sqrt{\gamma_{1}^{P}}\sqrt{\gamma_{2}^{D}}\right)^{2}}, (3a)$$
$$\frac{\gamma_{S}^{P}}{\gamma_{S}^{P}} = \frac{\left(\left(\gamma_{2}\sqrt{\gamma_{1}^{P}} - \gamma_{1}\sqrt{\gamma_{2}^{D}}\right) - \gamma_{1}\sqrt{\gamma_{2}^{P}}\cos\theta_{1} + \gamma_{2}\sqrt{\gamma_{1}^{P}}\cos\theta_{2}\right)^{2}}{4\left(\sqrt{\gamma_{1}^{P}}\sqrt{\gamma_{2}^{P}} - \sqrt{\gamma_{1}^{P}}\sqrt{\gamma_{2}^{D}}\right)^{2}}. (36)$$

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021

	Химическая формула	Θ _{Н2} О, град	Θ _{С2H4(OH)2} , град	γ ^D _S , мН/м	γ [₽] , мН/м	γ _s , мН/м
ПВХ	$[-CH_2-CHCl-]_n$	87 ± 8	56 ± 8	32 ± 3	2.6 ± 0.5	34 ± 4
ПЭ	$\left[-CH_2-CH_2-\right]_n$	82 ± 7	57 ± 4	23 ± 2	7.0 ± 0.6	30 ± 3
ПП	$\left[-CH_2-CH(CH_3)-\right]_n$	81 ± 6	59 ± 6	19 ± 2	9.2 ± 0.9	28 ± 3
PC-26	$\begin{bmatrix} -CH_2 - CH = CH - CH_2 - \end{bmatrix}_n - \begin{bmatrix} -CH_2 - CH(CN) - \end{bmatrix}_m$	80 ± 5	60 ± 5	16 ± 2	11 ± 1	27 ± 3
ПЭТФ	$[-CH_2-CH_2-O-C(O)-C_6H_4-C(O)-O-]_n$	60 ± 4	32 ± 2	20 ± 2	21 ± 2	41 ± 4

Таблица 2. Краевые углы смачивания и свободные поверхностные энергии экспериментальных образцов, рассчитанные в приближении идеально гладких поверхностей

Результаты измерений краевых углов смачивания дистиллированной водой и этиленгликолем, а также результаты расчетов значений свободных поверхностных энергий экспериментальных образцов в приближении идеально гладких поверхностей представлены в табл. 2.

Для моделирования морфологии исследуемых на микостойкость образцов были адаптированы техники анализа изображений, представленные в [91–93]. Сформированные с помощью фотоаппарата цифровые образы анализируемых поверхностей подвергались численному разложению в двумерный ряд Фурье. Полученные амплитуды бигармоник $a_{kl}, b_{kl}, c_{kl}, d_{kl}$ позволили сформировать амплитудно-частотные характеристики (морфологические спектры) исследуемых образцов:

$$I_{kl} = A_{kl} \left(\sqrt{1 + \varphi_{kl}} + \sqrt{1 - \varphi_{kl}} \right) / 2, \qquad (4)$$

в которых:

$$\begin{split} \varphi_{kl} &= 2\Delta_{kl} / A_{kl} \,, \\ A_{kl} &= \sqrt{a_{kl}^2 + b_{kl}^2 + c_{kl}^2 + d_{kl}^2}, \\ \Delta_{kl} &= a_{kl} d_{kl} - b_{kl} c_{kl}. \end{split}$$

Значения I_{kl} характеризуют размах вариации двумерных гармонических текстур, суперпозиция которых формирует аналитическую модель отражающе-рассеивающей поверхности образца. Соответствующие морфологические спектры представлены в табл. 3.

В силу высокой степени гетерогенности химического состава наибольшей морфологической неоднородностью ожидаемо обладает резиновая смесь PC-26, представляющая собой композицию бутадиеннитрильного каучука с различными технологическими добавками. Наименьшую морфологическую гетерогенность демонстрируют экспериментальные образцы на основе ПЭТФ и ПВХ. На рис. 1 представлены зависимости свободной поверхностной энергии, ее дисперсионной и полярной компонент от интегральной структурной характеристики поверхностей экспериментальных образцов — характерного размера области локализации морфологического спектра в пространстве векторов обратной решетки, оцениваемой количественно в соответствии с [91— 93] как доля амплитуд, превышающих пороговое значение 0.5. Модель микрорельефа поверхности образца формируется как суперпозиция пространственных решеток с амплитудами, превышающими пороговое значение. Совокупность подпороговых амплитуд морфологического спектра формируют модель морфологического шума.

Аппроксимацию экспериментальных данных выполняли с помощью гиперболических моделей аппроксимации экспериментальных данных, спецификация параметров которых осуществлялась методом наименьших квадратов.

Видно, что, во-первых, полярная составляющая свободной поверхностной энергии обратно пропорциональна доле статистически значимых амплитуд морфологического спектра, и, во-вторых, изменение полной свободной поверхностной энергии рассматриваемых образцов в большей степени определяется вариацией дисперсионной составляющей свободной поверхностной энергии.

Таким образом, анализ трансформаций морфологических спектров оптических изображений поверхностей экспериментальных образцов, сопровождающих структурные изменения последних, позволяет с определенной точностью (относительная погрешность ~10%) прогнозировать динамику соответствующих значений свободной поверхностной энергии.

В табл. 4 представлены морфологические спектры изображений экспериментальных образцов через 18 сут после начала исследования на микостойкость.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИЧЕСКИХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

	ПВХ	ПЭНП	ПП	PC-26	ПЭТФ
Морфологический спектр образца			HAL SOAL SOAL SOAL SOAL SOAL SOAL SOAL SO	al dat dat fait , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	
Область локализации морфологического спектра образца	5	5	<u>8</u>		3
Профилограмма морфологического спектра образца		A			
Доля амплитуд морфологического спектра, превышающих пороговое значение 0.5	$0.0015 \pm \pm 0.0002$	$0.003 \pm \pm 0.0002$	$0.004 \pm \pm 0.0002$	$0.008 \pm \pm 0.0002$	$0.001 \pm \pm 0.0002$

Таблица 3. Морфологические спектры экспериментальных образцов

Видно, что во всех случаях, кроме ПЭТФ, морфологические спектры существенно отличаются от первоначальных, что свидетельствует либо о заселении рассматриваемых поверхностей колониями микроорганизмов, либо о результатах жизнедеятельности таких колоний, повлекших изменение поверхностной текстуры и, как следствие, оптической плотности соответствующих изображений.

Наибольшей областью локализации морфологического спектра по пороговому уровню яркости пикселей (0.5) в середине исследования обладал ПП, а наименьшей, как и в начала исследования – ПЭТФ. Это, по всей видимости, означает, что, несмотря на относительно низкую балльную оценку степени заселенности поверхности материала, образец ПП был подвержен наиболее эффективному воздействию микромицетов и/или продуктов их жизнедеятельности в течение первых двух недель исследования. При этом на образце на основе ПЭТФ микромицеты не были обнаружены, но наблюдалось некоторое изменение оптической плотности поверхности, что, вероятнее всего, можно интерпретировать как результат незначительных отклонений в условиях получения изображений в разные моменты времени и использовать в качестве дополнительной оценки погрешности выполняемых измерений.

В табл. 5 представлены морфологические спектры изображений экспериментальных образцов через 29 сут после начала исследования на микостойкость.

Коэффициент корреляции Пирсона между балльной оценкой степени микозагрязнения через 29 сут после начала исследования и долей амплитуд морфологического спектра, превышающих пороговое значение 0.5, составил 0.91 ± 0.08.

Видно, что наибольшей областью локализации морфологического спектра по пороговому уровню яркости пикселей (0.5) обладает ПВХ, а наименьшей – ПЭТФ. Это означает, что через 29 сут с начала исследования поверхность ПВХ приобрела наибольшую в рассматриваемой выборке "оптическую" неоднородность, что, по всей видимости, свидетельствует об эффективном воздействии смешанной колонии микроорганизмов на этот материал. Микозагрязнение ПЭНП также сопровождается постепенной деструкцией его поверхности, что может свидетельствовать об использовании этих материалов микромицетами в качестве пищи и среды обитания.

Уменьшение оптической неоднородности поверхности ПП, сопровождаемое увеличением значения балльной оценки степени микозагрязнения, по всей видимости, свидетельствует о заполнении микромицетами и продуктами их жизнедеятельности неоднородностей поверхности,



Рис. 1. Зависимости свободной поверхностной энергии (1), ее дисперсионной (2) и полярной (3) составляющих от превышающих пороговое значение 0.5 долей амплитуд морфологических спектров, характеризующих изображения экспериментальных образцов. Ромбами представлены расчетные значения свободной поверхностной энергии, треугольниками и квадратами — расчетные значения дисперсионной и полярной компонент этой величины. Непрерывная (1), штриховая (2) и штрихпунктирная (3) линии соответствуют гиперболическим моделям аппроксимации экспериментальных данных, спецификация параметров которых осуществлялась методом наименьших квадратов. Треугольником и квадратом с точкой обозначены дисперсионная и полярная составляющие свободной поверхностной энергии ПЭТФ.

наблюдавшихся через 18 сут с начала исследования. Таким образом, механизм микодеструкции полипропилена предполагает наличие по крайней мере двух стадий – формирование поверхностных неоднородностей, например, в результате воздействия одной из компонент смеси микроорганизмов, и последующее "выравнивающее" заселение соответствующих неоднородностей представителями другой компоненты использованной смеси микроорганизмов. По всей видимости, аналогичным, но выраженным менее ярко, является механизм микозагрязнения РС-26. В результате жизнедеятельности развившихся на этом образце микроорганизмов оптическая неоднородность через 29 сут с начала исследования существенно падает, что может свидетельствовать о заполнении микромицетами и/или их спорами микротрещин и микропор, сформированных за первые 18 сут исследования. Также возможным является частичное подавление жизнедеятельности колонии микроорганизмов в результате высвобождения газообразных биоцидов из замкнутых объемных микропор в результате нарушения их целостности вследствие ми-коразложения анализируемых полимеров.

Отсутствие изменений в морфологическом спектре ПЭТФ интерпретируется как высокая степень микологической резистентности этого полимера, вероятнее всего обусловленная существенными отличиями его химического состава и строения от остальных экспериментальных образцов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наиболее высокую и самую низкую микорезистентность показали образцы на основе ПЭТФ и на основе ПВХ соответственно. Видно, что максимальное отклонение от наблюдаемого среднего значения оптических плотностей изображений колоний микроорганизмов соответствует наибольшему количеству заселенных микромицетами фрагментов анализируемой поверхности. При этом балльная оценка степени микозагрязнения может рассматриваться преимущественно как инструмент качественной оценки уровня развития колонии микроорганизмов и малопригодна
	ПВХ	ПЭНП	ПП	PC-26	ПЭТФ
Балльная оценка микозагрязнения	4	5	3	3	0
Морфологический спектр (18 сут)					
Область локализации морфологического спектра (18 сут)	▲ 				
Профилограмма морфологического спектра (18 сут)	A color				
Доля амплитуд морфологического спектра, превышающих пороговое значение 0.5	$0.108 \pm \pm 0.008$	$0.026 \pm \pm 0.005$	$0.170 \pm \pm 0.010$	$0.047 \pm \pm 0.001$	$0.008 \pm \pm 0.0005$

Таблица 4. Балльная оценка степени микозагрязнения и морфологические спектры оптических изображений экспериментальных образцов через 18 сут после начала исследования на микостойкость

для количественного описания динамики роста таких колоний.

Микостойкость ПЭТФ, вероятнее всего, объясняется особенностями химического состава и структуры. Для остальных рассмотренных материалов вероятность первичной адгезии (скорее всего, спор) микромицетов оказалась тем выше, чем более глалкими являются их поверхности. Это означает, что для рассмотренных и подобных им полимеров доминирует адгезионный механизм первичного биозагрязнения соответствующих поверхностей. Характер динамики оптической плотности биомасс колоний микромицетов свидетельствует о вероятном использовании микроорганизмами не содержащих кислород полимеров в качестве пищи, о чем свидетельствует увеличение области локализации морфологических спектров, связанное с возникновением новых малозаметных невооруженным глазом неоднородностей поверхностей экспериментальных образцов. Уменьшение средней шероховатости заселенного микромицетами ПП и РС-26 относительно наблюдавших через 18 сут с начала исследования значений, вероятнее всего, объясняется преимущественным заполнением колонией микроорганизмов микротрещин на поверхностях

экспериментальных образцов, обусловленным большими значениями свободной поверхностной энергии в этих зонах. Для повышения микорезистентности экспериментальных образцов в дальнейшем будет выполнена их поверхностная модификация методами фторирования, сульфирования и плазмохимической обработки [94–96].

В результате применения разработанного метода количественной характеризации изображений поверхностей полимерных материалов показано, что наблюдается высокий уровень корреляции между балльной оценкой степени микозагрязненности и долей надпороговых (по уровню яркостей пикселей 0.5) амплитуд морфологических спектров. Учитывая возможность осуществлять фотографирование образцов с практически любой периодичностью и без изменения сформировавшейся искусственной среды обитания изучаемых микроорганизмов, разработанный метод представляет значительный интерес для высокоточного объективизированного количественного анализа динамики развития колоний микромицетов на поверхностях различных полимеров и композиционных материалов на их основе.

	ПВХ	ПЭНП	ПП	PC-26	ПЭТФ
Балльная оценка микозагрязения	5	5	4	3	0
Морфологический спектр (29 сут)	A first test test		Africa test	A new end	A first that the test
Область локализации морфологического спектра (29 сут)					
Профилограмма морфологического спектра (29 сут)					
Доля амплитуд морфологического спектра, превышающих пороговое значение 0.5	$0.118 \pm \pm 0.002$	$0.061 \pm \pm 0.002$	$0.049 \pm \pm 0.001$	$0.019 \pm \pm 0.001$	$0.008 \pm \pm 0.0005$

Таблица 5. Балльная оценка степени микозагрязнения и морфологические спектры оптических изображений рассматриваемых образцов через 29 сут после начала исследования на микостойкость

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 18-29-05037 мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Юрисов А.О., Гальченко Б.В., Плотников Б.В. Барокомплекс // Патент на изобретение RUS 2062085 02.06.1992.
- Батов В.А., Лагерев Г.А. Медицинский регулятор вакуума // Патент на изобретение RUS 2294214 11.05.2005.
- Марченко Н.М., Марченко А.Н., Лобачевский Я.П., Личман Г.И., Педай Н.П., Михеев В.В., Рогачев В.Р., Тыкушин А.А. Способ и устройство дифференцированного припосевного внесения основных и стартовых доз минеральных удобрений // Патент на изобретение RUS 2452167 01.11.2010.
- Измайлов А.Ю., Лобачевский Я.П. // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2013. № 6. С. 6–10.
- 5. *Мирошников С.А., Сизова Е.А.* // Вестник мясного скотоводства. 2017. № 3(99). С. 7–22.
- Коржиков В.А., Влах Е.Г., Тенникова Т.Б. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2012. Т. 54. № 8. С. 1203.

- Антонова Л.В., Насонова М.В., Кудрявцева Ю.А., Головкин А.С. // Бюллетень сибирской медицины. 2012. Т. 11. № 1. С. 128–134.
- Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Чайка А.А., Лукожев Р.В., Инаркиева З.И. // Пластические массы. 2013. № 9. С. 22–26.
- Nazarov V.G. // Kolloidnyj Zhurnal. 1997. V. 59(2). P. 226–232.
- 10. Белошенко В.А., Варюхин В.Н., Возняк Ю.В. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 3. С. 285-306.
- 11. Помогайло А.Д. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2008. Т. 50. № 12. С. 2090–2101.
- Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Baranov V.A., Evlampieva L.A. // Russian J. General Chemistry. 2009. 79(3). P. 565– 577.
- Шибаев В.П. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2009. Т. 51. № 11. С. 1863–1929.
- Nazarov V.G., Volynskii A.L., Yarysheva L.M., Stolyarov V.P., Bakeev N.F. // Polymer Science – Series A. 2012. V. 54(9). P. 679–683.
- Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А., Дроздов В.А., Саланов А.Н., Талзи В.П., Седанова А.В., Княжева О.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 408–417.
- 16. Kharitonov A.P., Simbirtseva G.V., Nazarov V.G. Kharitonov A.P., Simbirtseva G.V., Nazarov V.G., Stolyarov V.P.,

Dubois M., Peyroux J. // Progress in Organic Coatings. 2015. V. 88. P. 127–136.

- 17. Багровская Н.А., Алексеева О.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 2. С. 197–200.
- 18. Барсукова М.О., Сапченко С.А., Дыбцев Д.Н., Федин В.П. // Успехи химии. 2018. Т. 87. № 11. С. 1139-1167.
- Nazarov V.G. // Doklady Akademii Nauk. 1997. V. 352(1). P. 60–63.
- 20. Попов В.К., Краснов А.П., Воложин А.И., Хоудл С.М. // Перспективные материалы. 2004. № 4. С. 49–57.
- Озерин А.Н., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Павлова-Веревкина О.Б., Озерина Л.А., Сурин Н.М., Кечекьян А.С. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48. № 6. С. 983–989.
- Кодолов В.И., Благодатских И.И., Ляхович А.М., Лялина Н.В., Шарипова А.Г., Тринеева В.В. // Химическая физика и мезоскопия. 2007. Т. 9. № 4. С. 422–429.
- Охлопкова А.А., Петрова П.Н., Попов С.Н., Федоров А.Л. // Трение и износ. 2008. Т. 29. № 2. С. 177– 180.
- Озерин А.Н., Перов Н.С., Зеленецкий А.Н., Акопова Т.А., Озерина Л.А., Кечекьян А.С., Сурин Н.М., Владимиров Л.В., Юловская В.Д. // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 5–6. С. 76–79.
- 25. Соколова Ю.А., Шубанов С.М., Кандырин Л.Б., Калугина Е.В. // Пластические массы. 2009. № 3. С. 18–23.
- 26. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1027-1064.
- Рощина Т.М., Китаев Л.Е., Глазкова С.В., Гурьев Ю.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 353–360.
- Герасин В.А., Антипов Е.М., Карбушев В.В., Куличихин В.Г., Карпачева Г.П., Тальрозе Р.В., Кудрявцев Я.В. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 4. С. 303–332.
- Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А. // Журн. технической физики. 2014. Т. 84. № 5. С. 66–70.
- Баронин Г.С., Бузник В.М., Юрков Г.Ю., Завражин Д.О., Кобзев Д.Е., Худяков В.В., Мещерякова Ю.В., Фионов А.С., Овченков Е.А., Ашмарин А.А., Бирюкова М.И. // Перспективные материалы. 2014. № 7. С. 50-61.
- 31. *Песецкий С.С., Мышкин Н.К.* // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 4. С. 6–29.
- Кряжев Ю.Г., Вольфкович Ю.М., Мельников В.П., Рычагов А.Ю., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Запевалова Е.С., Лихолобов В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 266–269.
- Ceprees A.H., Ceprees HO.B. // Consilium Medicum. 2003. T. 5. № 3. C. 128–135.
- 34. Сергеев А.Ю., Сергеев Ю.В. // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2004. № 1. С. 6–14.
- 35. Лесовой В.С., Липницкий А.В., Очкурова О.М. // Проблемы медицинской микологии. 2004. Т. 6. № 2. С. 19–23.

- 36. Иванова Л.В., Баранцевич Е.П., Шляхто Е.В. // Проблемы медицинской микологии. 2011. Т. 13. № 1. С. 14—17.
- 37. Доршакова Е.В., Елинов Н.П., Павлова И.Э., Богомолова Т.С., Чилина Г.А., Васильева Н.В. // Проблемы медицинской микологии. 2012. Т. 14. № 3. С. 53–58.
- Женихова Н.И., Бадова О.В., Абрамов А.В., Шилова Е.Н. // Аграрный вестник Урала. 2013. № 12(118). С. 29–31.
- 39. *Ндайишимийе Э.В., Хаммадов Н.И., Осянин К.А.,* Фаизов Т.Х., Шуралев Э.А., Мукминов М.Н. // Ветеринарный врач. 2015. № 2. С. 3–9.
- 40. Портянко А.В., Гофман А.А., Лыско С.Б., Красиков А.П. // Птицеводство. 2017. № 9. С. 34–38.
- 41. Решетников А.Д., Неустроев М.П., Тарабукина Н.П., Барашкова А.И., Скрябина М.П. // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2017. Т. 19. № 5-2. С. 373-380.
- 42. *Хадеев Т.Г., Таланов И.П., Фомин В.Н.* // Защита и карантин растений. 2010. № 6. С. 30–32.
- 43. Холод Н.А., Яковенко В.В., Семенова Л.Г. // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2012. № 18(6). С. 80-88.
- 44. *Якуба Г.В.* // Плодоводство и ягодоводство России. 2013. Т. 36. № 2. С. 355–360.
- 45. Глинушкин А.П., Кошеваров Ю.А., Соловых А.А., Райов А.А., Хилько Л.Н. // Вестник Орловского государственного аграрного университета. 2013. № 1(40). С. 54–57.
- 46. Ефимова И.Л., Якуба Г.В. // Плодоводство и ягодоводство России. 2013. Т. 36. № 1. С. 175–181.
- 47. *Мищенко И.Г.* // Плодоводство и виноградарство Юга России. 2014. № 29(5). С. 76-87.
- Эвентов В.Л., Андрианова М.Ю., Богорад И.В. // Вестник интенсивной терапии. 1998. № 2. С. 43– 46.
- 49. Шандала М.Г. // Дезинфекционное дело. 2002. № 3. С. 19-26.
- Бахир В.М., Вторенко В.И., Леонов Б.И., Паничева С.А., Прилуцкий В.И. // Дезинфекционное дело. 2003. № 1. С. 29-36.
- 51. *Акимкин В.Г.* // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2005. № 1. С. 21–25.
- Носик Н.Н., Носик Д.Н. Вирусные инфекции и дезинфекция // РЭТ-инфо. 2006. № 3(59). С. 13–17.
- Бремеева Н.И., Кравченко М.А., Канищев В.В., Федорова Л.С. // Дезинфекционное дело. 2007. № 3. С. 35–38.
- 54. Зуева Л.П., Колосовская Е.Н., Любимова А.В., Асланов Б.И., Гончаров А.Е., Светличная Ю.С. // Дезинфекционное дело. 2011. № 2. С. 45-48.
- 55. Шестопалов Н.В., Шандала М.Г. // Дезинфекционное дело. 2013. № 3. С. 17-21.
- 56. Шестопалов Н.В., Шандала М.Г. // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 2014. № 1. С. 66-70.
- 57. Григоров В.С., Корнеева О.С., Фурсова Т.И. // Хранение и переработка сельхозсырья. 2008. № 3. С. 46–49.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 57 № 2 2021

- Бутко М.П., Тиганов В.С., Фролов В.С., Лапко В.С., Герасимов В.Н., Денисенко В.И., Соколов Д.С. // Ветеринария. 2009. № 2. С. 33–36.
- Николаенко В.П., Климов М.С., Зарытовский А.И., Михайлова А.В. // Птицеводство. 2013. № 2. С. 39– 42.
- 60. Николаенко В.П., Климов М.С., Михайлова А.В. // Ветеринария. 2014. № 5. С. 48-52.
- Попов Н.И., Мичко С.А., Бутко М.П. // Российский журнал Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2015. № 2(14). С. 32–36.
- Сахапова Л.Р. // Ученые записки Казанской государственной академии ветеринарной медицины им. Н.Э. Баумана. 2011. Т. 208. С. 163–167.
- 63. Шкуратова И.А., Шилова Е.Н., Соколова О.В. // Российский журнал Проблемы ветеринарной санитарии, гигиены и экологии. 2015. № 3(15). С. 60– 63.
- 64. Биттиров А.М., Кагермазов Ц.Б., Пашаев В.Ш. // Аграрная Россия. 2015. № 6. С. 11–12.
- 65. Вендин С.В. // Инновации в АПК: проблемы и перспективы. 2016. № 2(10). С. 3–11.
- 66. Тутельян А.В., Юшина Ю.К., Соколова О.В., Батаева Д.С., Фесюн А.Д., Датий А.В. // Вопросы питания. 2019. Т. 88. № 3. С. 32–43.
- Харивуло А.Г., Хохлов Н.Н., Махова Т.А. Устройство для внутривенной лазерной терапии // Патент на изобретение RUS 2058166 04.03.1992.
- Родионов Ю.Т., Зефиров А.С., Бедный В.М., Шмаков Е.Н., Бутковский М.И. Аппарат перистальтического действия с системой плавной подачи лекарств // Патент на изобретение RUS 2111018 06.05.1995.
- Петрушин Г.Г., Шутак О.С. Медицинская транспортная складная шина Петрушина–Шутака // Патент на изобретение RUS 2140232 10.07.1998.
- Лазарева Е.А., Лиходед В.А., Чемикосова Т.С., Тенякова Л.Л. Карандаш для лечения пародонтита // Патент на изобретение RUS 2175865 17.07.2000.
- Nazarov V.G., Makhmutov F.A. // Colloid J. Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal. 2000. V. 62(5). P. 594–599.
- 72. Чои С.Х., Ли С.М., Мун Д.С. Многослойная пленка для контейнеров для медицинских растворов и контейнер, включающий эту пленку // Патент на изобретение RUS 2447996 19.12.2008.
- 73. Маннебах Г., Безелен К., Шмидт К.У., Маурер Т., Мюллер Й., Верц А., Фройденштайн М. ПЭНП высокого давления для использования в медицине // Патент на изобретение RUS 2564023 10.11.2010.
- Кудашев С.В., Урманцев У.Р., Табаев Б.В., Арисова В.Н., Даниленко Т.И., Желтобрюхов В.Ф. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 1. С. 73–78.

- Фридман А.Я., Цивадзе А.Ю., Морозова Е.М. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 635–655.
- 76. Жорин В.А., Киселев М.Р., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 4. С. 418–425.
- 77. Шляга И.Д., Редько Д.Д., Шевченко Н.И. // Медицинская панорама. 2008. № 13. С. 64–66.
- 78. *Чеботарев А.Г.* // Горная промышленность. 2012. № 3(103). С. 24–27.
- 79. *Сюрин С.А.* // Гигиена и санитария. 2015. Т. 94. № 1. С. 68–72.
- *Промов И.Н.* // Наше сельское хозяйство. 2016. № 6. С. 18–22.
- Петренко О.Д. // Экология человека. 2008. № 10. С. 37-39.
- 82. *Никифорова Т.В.* // Клиническая дерматология и венерология. 2009. Т. 7. № 4. С. 45–48.
- 83. Антонов В.Б. // Журн. инфектологии. 2009. Т. 1. № 2-3. С. 7-12.
- 84. *Сюрин С.А., Петренко О.Д.* // Безопасность и охрана труда. 2012. № 3(52). С. 79-81.
- 85. *Красавина Е.К.* // Здравоохранение Российской Федерации. 2013. № 5. С. 33–34.
- 86. Разнатовский К.И., Дохов М.А., Якубова И.Ш., Аликбаев Т.З., Сидоров А.А., Петрова Н.Н., Рыжко А.Л., Крутикова Н.Н., Ермолаев-Маковский М.А. // Гигиена и санитария. 2017. Т. 96. № 4. С. 371–376.
- 87. Скрипникова Е.В., Скрипникова М.К. // Плодоводство и ягодоводство России. 2010. Т. 24. № 2. С. 228–234.
- 88. Каштанова Ю.А., Белошапкина О.О. // Вестник ПЗ. Алтайского государственного аграрного университета. 2014. № 11(121). С. 88–91.
- 89. *Авазов С.Э. //* Наука и Мир. 2017. Т. 2. № 4(44). С. 18-20.
- Ван Кревелен Д.В. // Свойства и химическое строение полимеров/ Под редакцией Малкина А.Я. М.: "Химия".
- 91. Копачев Е.С., Ноздрачев С.А., Петрушин В.Н., Рудяк Ю.В., Рытиков Г.О., Назаров В.Г. // Физическая мезомеханика. 2015. Т. 18. № 6. С. 98–110.
- Drozdov S.A., Nazarov V.G., Nozdrachev S.A., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O. // Nanosystems: phys., chem., math. 2017. V. 8. № 1. P. 137–145.
- 93. Petrushin V.N., Rudyak Yu.V., Rytikov G.O. // ITM Web of Conferences. 2018. V. 18. P. 01007.
- 94. Nazarov V.G. // Polymer Science Series B. 1997. V. 39(3–4). P. 142–145.
- 95. Nazarov V.G. // J. Applied Polymer Science. 2005. V. 95(5). P. 1198–1208.
- Nazarov V.G., Stolyarov V.P., Evlampieva L.A., Baranov V.A., Gagarin M.V. // Polymer Science – Series A. 2009. V. 51(3). P. 340–349.