

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганическая химия

<i>Роевков Н. Д., Александров С. Е.</i> Генератор смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Часть 2. Математическое моделирование	139
<i>Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю.</i> Зависимость параметров волны горения CaH_2 в SiF_4 от концентрации реагента в потоке газовой смеси.	146
<i>Перевислов С. Н.</i> Поведение при спекании и свойства реакционно-спеченного нитрида кремния	153
<i>Жужгов А. В., Кругляков В. Ю., Супрун Е. А., Проценко Р. С., Исупова Л. А.</i> Синтез высокодисперсных алюмомагниевого оксидов на основе продукта центробежной термической активации гиббсита	163
<i>Кузнецова С. А., Мишенина Л. Н., Мальчик А. Г.</i> Синтез и фотокаталитические свойства оксида олова(II)	174

Высокоэнергетические соединения

<i>Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Аверьков И. С., Разносчиков В. В., Яновский Л. С.</i> Некоторые производные кубана как потенциальные компоненты твердых газогенераторных топлив	184
<i>Полунин К. Е., Ульянов А. В., Полунина И. А., Буряк А. К.</i> Обнаружение примесей алкилгидразинов в углеводородных ракетных горючих методами хроматографии и масс-спектрометрии	195

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Горбунова М. Н., Батуева Т. Д., Ерошенко Д. В., Кисельков Д. М.</i> Наноконпозиты серебра на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами	206
<i>Захаров А. Г., Воронова М. И., Суков О. В., Рублёва Н. В., Афинеевский А. В.</i> Синтез и свойства композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом	216
<i>Озерин А. С., Куркин Т. С., Радченко Ф. С., Шулевич Ю. В., Новаков И. А.</i> Комплексы полиэтиленimina с ионами меди и кобальта как прекурсоры для получения наноразмерных металлических частиц	225

Органический синтез и технология органических производств

<i>Нехорошев В. П., Нифантьев И. Э.</i> Ацилирование резорцина пиромеллитовым диангидридом	233
---	-----

Катализ

<i>Терехова Е. Н., Бельская О. Б.</i> Синтез никельсодержащих катализаторов на основе носителей из сапропеля и их исследование в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола	240
--	-----

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

Каменский М. А., Мухтудинова А. И., Елисеева С. Н., Кондратьев В. В.

Электрохимические характеристики LiMn_2O_4 - и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов при отрицательных температурах в зависимости от типа связующего	248
--	-----

Различные технологические процессы

Смирнова А. И., Дягилева А. Б.

Оценка влияния температуры на эффективность очистки сточных вод композиционным коагулянт-флокулянт на основе нефелинового сырья	256
---	-----

Петров Н. Н., Аловягина А. С., Грицун Д. В., Петрова Ю. Г., Фурсина А. Б., Буков Н. Н.

Влияние противоиона во вводимом диатомитовом ионообменнике на адгезионную долговечность противокоррозионных битумно-неорганических систем	264
---	-----

К 100-летию русского ученого — Максима Максимовича Сычева (02.02.1921–10.07.1991)	271
---	-----

ГЕНЕРАТОР СМЕСИ H_2Se-H_2 НА ОСНОВЕ ОРОШАЕМОЙ СЕЛЕНОМ НАСАДКИ. ЧАСТЬ 2. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© Н. Д. Роенков, С. Е. Александров

Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого,
195251, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 29
E-mail: roenkov_nd@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2019 г.
После доработки 3 августа 2020 г.
Принята к публикации 13 октября 2020 г.

Исходя из результатов экспериментального изучения процессов синтеза H_2Se в насадочных колонках и с учетом литературных сведений о кинетике взаимодействия H_2 с селеном построена однопараметрическая математическая модель генератора смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Модель связывает важные для практического использования характеристики генератора с условиями в зоне синтеза и с размерными и конструкционными параметрами этой зоны. Для нескольких частных случаев найдены численные значения параметра модели и получены уравнения для расчета состава смеси. Они могут использоваться и в других случаях, например, для ориентировочной оценки размеров генератора и рабочих условий, необходимых для генерирования смеси с нужными характеристиками.

Ключевые слова: генератор H_2Se ; смесь H_2Se-H_2 ; орошаемая селеном насадка; математическая модель генератора

DOI: 10.31857/S0044461821020018

Чрезвычайно высокая токсичность H_2Se , усугубляющаяся его высокой летучестью [1], очень сильно усложняет и удорожает получение, транспортировку, хранение и использование селеноводорода. Объединение получения H_2Se с его использованием в едином процессе и на одной установке в случаях, когда H_2Se должен вводиться в зону реакции непрерывно и стабильно в течение длительного времени, оказывается весьма затруднительным из-за непригодности известных генераторов H_2Se для работы в таком режиме.

В [2] был предложен тип генераторов смеси H_2Se-H_2 , который основан на комбинации синтеза H_2Se в орошаемой селеном насадке с добавлением в реактор селена из внешнего источника. Эта комбинация позволяет обойти недостатки и ограничения других типов генераторов.

В генераторах на основе орошаемой селеном насадки смесь H_2Se-H_2 образуется при движении водорода через орошаемую жидким селеном насадку в зоне синтеза, где происходит его частичное превращение в H_2Se в результате химического взаимодействия с жидким и парообразным селеном.

Цель исследования — разработка математической модели генератора смеси H_2Se-H_2 , образующейся при движении водорода через орошаемую жидким селеном насадку.

Экспериментальная часть

Процессы в генераторе изучали в насадочных колонках с возможностью визуального наблюдения за парообразным и жидким селеном. Было замечено, что при достаточно интенсивном орошении насадки зоны

синтеза жидкий селен и его насыщенный пар постоянно присутствуют во всей зоне синтеза, несмотря на расходование селена на химическое взаимодействие с водородом с образованием H_2Se . По-видимому, в таких условиях процессы, устраняющие вызываемые химическим взаимодействием обеднение зоны синтеза селеном и неоднородность состава газовой фазы в поперечном сечении, протекают значительно быстрее, чем происходит химическое связывание селена. Крайне медленное протекание химической реакции между водородом и селеном обнаружилось уже в первых исследованиях взаимодействия водорода с селеном [3] (например, при $324^\circ C$ установление равновесия в запаянных сосудах требовало нескольких суток, при $500^\circ C$ — четверти часа). Хотя наши рабочие температуры (560 – $650^\circ C$) выше, чем в экспериментах работы [3] ($500^\circ C$ и ниже), и скорость химического взаимодействия в нашем случае должна быть больше, но в насадочной колонке должен быть значительно интенсивнее, чем в запаянных сосудах, и массоперенос в газовой фазе (в частности, благодаря незначительности толщины пограничных диффузионных слоев над жидким селеном на коротких и хорошо омываемых потоком участках поверхности элементов насадки и свободных капель).

Учитывая вышесказанное, процессы в зоне синтеза можно разделить на две группы: во-первых, процессы, обеспечивающие управляемое орошение насадки и поддержание в ней определенных условий, практически не зависящих от процессов второй группы; во-вторых, процессы, обеспечивающие превращение водорода, движущегося через орошаемую должным образом насадку, в H_2Se . Процессы первой группы могут проходить и при отсутствии процессов второй группы, что и происходит, например, на стадии выведения генератора на рабочий режим и при использовании аргона вместо водорода.

Наиболее удобным для построения модели является вариант с неизменными и одинаковыми по всей зоне синтеза условиями — температурой T , общим давлением P , парциальным давлением селена p_{sel} (в зоне синтеза равным давлению насыщенного пара) и отношением F эффективной площади поверхности жидкого селена к эффективному объему газовой фазы. В реальной насадочной колонке неизбежны пространственно-временные неоднородности распределения селена, приводящие к подобным неоднородностям F . Но при нашем моделировании важна не пространственно-временная структура F , а эффективное усредненное его значение, которое можно использовать в качестве неизменной и одинаковой во всех точках зоны характеристики. Хотя абсолютно равно-

мерное распределение всех этих условий в реальном аппарате обеспечить нелегко, но, учитывая особенности насадочного реактора и упомянутые выше наблюдения, примерно равномерное их распределение в зоне синтеза генератора в установившемся режиме можно считать вполне реальным. Поэтому неизменность и одинаковость по всей зоне синтеза названных условий примем как достаточно оправданные допущения, без использования которых задача построения модели была бы неизмеримо более сложной.

Процессы второй группы обеспечивают превращение движущегося через насадку H_2 в H_2Se в результате его взаимодействия с селеном. Благодаря им возникают потоки H_2 и H_2Se , которые целесообразно рассматривать в совокупности как поток газовой смеси H_2Se – H_2 с изменяющейся по мере взаимодействия степенью превращения H_2 в H_2Se α , но с неизменным и одинаковым по всей зоне синтеза суммарным мольным расходом, равным мольному расходу H_2 на входе в зону $n_{H_2}^0$ (где H_2Se еще нет). Отметим, что создаваемый генератором поток на его выходе является этим же потоком H_2Se – H_2 с таким же суммарным мольным расходом и с составом, соответствующим значению α на выходе зоны синтеза (при сохранении α в последующих зонах). Поэтому результатом моделирования генератора должна быть зависимость α от условий в зоне синтеза и времени пребывания в ней смеси H_2Se – H_2 .

Разработка модели

Выделим в газовом потоке смеси H_2Se – H_2 в зоне синтеза элементарную область, занимающую все его поперечное сечение и движущуюся вместе с ним. Суммарное количество молекул H_2 и H_2Se в любом поперечном сечении потока одинаково и постоянно. В соответствии с принятыми допущениями температура T и сумма парциальных давлений H_2 и H_2Se , равная разности постоянных общего давления P и давления насыщенного пара селена p_{sel} , во всей зоне синтеза также одинаковы и постоянны. Поэтому объем, занимаемый содержащейся в этой элементарной области смесью H_2Se – H_2 (другими словами, объем самой этой области ΔV) в зоне синтеза везде будет одинаковым и неизменным (в соответствии с уравнением Клапейрона–Менделеева и при допущении, что газообразные компоненты ведут себя как идеальные газы). В трубчатых насадочных реакторах, к которым относится и наша колонка, подобные области наиболее близки к рассматриваемым в модели идеального вытеснения областям, важнейшим свойством которых является замкнутость [4].

В этой квазизамкнутой элементарной области по мере ее движения, а значит, с ростом времени пребывания в ней смеси происходит превращение H_2 в H_2Se в условиях, обеспечиваемых процессами первой группы. Учитывая вышесказанное, нетрудно с помощью уравнения Клапейрона–Менделеева получить выражение для времени пребывания t_k смеси H_2Se-H_2 во всей зоне синтеза:

$$t_k = p_{H_2}^0 V / (n_{H_2}^0 RT), \quad (1)$$

где $p_{H_2}^0$ — парциальное давление H_2 в начале зоны синтеза ($p_{H_2}^0 = P - p_{sel}$), V — эффективный объем газовой фазы всей зоны синтеза, R — газовая постоянная, T — температура.

Учитывая очень низкую скорость химического взаимодействия H_2 с селеном и благоприятные для массопереноса условия в насадочной колонке, при создании математической модели генератора можно принять, что скорость генерирования H_2Se в насадке при достаточном уровне ее орошения определяется кинетикой химического взаимодействия. В работе [3], посвященной исследованию кинетики образования и разложения H_2Se в статических условиях при температурах ниже $500^\circ C$, обнаружено, что при наличии конденсированного селена химическая реакция идет как гомогенно в газовой фазе, так и на поверхности твердого или жидкого селена. Автор [3] показал, что полученные им данные о суммарной скорости процесса удовлетворительно описываются кинетическим уравнением

$$\frac{dc_{H_2Se}}{dt} = K_1^* c_{H_2} - K_2^* c_{H_2Se}, \quad (2)$$

где c_{H_2} , c_{H_2Se} — концентрации H_2 и H_2Se в газовой фазе; t — время; K_1^* , K_2^* — константы скорости прямой и обратной реакций, в константу K_1^* включена концентрация селена, постоянная в насыщенном паре.

Доли вкладов объемной и поверхностной реакций в суммарную скорость процесса в уравнении никак не отражены, но автор отмечает, что благодаря каталитическому действию конденсированного селена образование и распад H_2Se на его поверхности идут намного (по меньшей мере в 10 раз) быстрее, чем в объеме.

Авторы работы [5], исходя из полученных другими авторами экспериментальных данных и из своих собственных наблюдений, предложили для газофазного термического разложения H_2Se несколько схем (учитывающих и газофазное образование H_2Se). Для нас представляют интерес две из них. Первая состоит из трех обратимых элементарных реакций с участием H_2Se , H_2 , Se_2 и Se и приводит к следующему кинетическому уравнению:

$$\frac{dc_{H_2Se}}{dt} = 2(k_{-2}^* c_{H_2}^2 c_{Se_2} - \frac{k_2^*}{k_{-1}^*} k_1^* c_{H_2Se}^2) / (c_{H_2} + \frac{k_2^*}{k_{-1}^*} c_{H_2Se}), \quad (3)$$

где k_1^* , k_2^* , k_{-1}^* , k_{-2}^* — константы скорости прямых и обратных элементарных реакций.

Нетрудно убедиться, что для начального этапа образования H_2Se ($c_{H_2Se} \ll c_{H_2}$, c_{Se_2}) уравнение (3) превращается в уравнение с первым порядком по H_2 и Se_2 , а для начала разложения H_2Se ($c_{H_2Se} \gg c_{H_2}$, c_{Se_2}) — в уравнение с первым порядком по H_2Se . Вторая схема содержит 4 обратимые элементарные реакции и дополнительно к первой схеме предполагает участие возбужденных молекул H_2Se^* , получивших возбуждение от других молекул H_2Se или от каких-то иных молекул M . Кинетическое уравнение в этом случае очень сложное и содержит 8 коэффициентов, являющихся константами скорости прямых и обратных элементарных реакций и концентрацией молекул M . Согласно ему на начальных этапах разложение H_2Se также имеет первый порядок по H_2Se , а образование H_2Se — первый порядок по H_2 и Se_2 .

Таким образом, в публикациях по кинетике образования и разложения H_2Se предлагаются разные кинетические уравнения — от самых простых (с первым порядком по H_2 и H_2Se) до весьма сложных выражений, которые, однако, на начальных стадиях образования или разложения H_2Se тоже показывают первый порядок по H_2 или H_2Se соответственно. Эти уравнения содержат до 4 (и более) коэффициентов, являющихся константами скорости элементарных реакций и (в некоторых случаях) концентрациями каких-то молекул M в газовой фазе, способных приводить H_2Se в возбужденное состояние.

При разработке математической модели генератора использование «строгих» описаний химического взаимодействия может оказаться нецелесообразным из-за их большой сложности. Более правильным может оказаться использование описаний упрощенных, но в достаточной для решаемой задачи мере отражающих закономерности реального процесса в нужных условиях.

Учитывая литературные сведения и вышесказанное, при построении модели генератора мы опробовали три варианта математического описания кинетики газофазного взаимодействия водорода с насыщенным паром селена. В первом варианте было использовано наиболее простое выражение с первым порядком по водороду и селеноводороду $j_v = k_1 c_{H_2} - k_2 c_{H_2Se}$, где j_v — скорость появления H_2Se в единице объема; k_1 , k_2 — эффективные константы скорости прямой и обратной объемных реакций; в константе k_1 учтены

постоянные в насыщенном паре соответствующие характеристики селена. Во втором и третьем вариантах использованы более строгие и сложные описания кинетики газофазного взаимодействия, для чего были применены упомянутые выше кинетические уравнения из работы [5], должным образом преобразованные с учетом наших условий. В частности, для второго варианта исходным кинетическим уравнением послужило выражение (3).

Отметим, что математические модели генератора, использующие любой из этих трех вариантов, могут достаточно хорошо аппроксимировать полученные нами экспериментальные результаты. Но если первый вариант описания газофазного взаимодействия приводит к однопараметрической модели генератора с простым и удобным для расчетов уравнением, связывающим состав синтезируемой смеси с временем пребывания ее в зоне синтеза, то два других варианта дают модели генератора с несколькими параметрами и очень громоздкими уравнениями. Численные значения этих параметров приходится определять в основном путем подбора в соответствии с наилучшим согласием модели с экспериментальными данными. Интересно, что исходное кинетическое уравнение (3) для второго варианта при допущении равенства констант скорости взаимодействия атомарного селена с H_2Se (k_2^*) и с H_2 (k_{-1}^*) существенно упрощается, поскольку при $k_2^*/k_{-1}^* = 1$ знаменатель в (3) превращается в простую сумму концентраций H_2Se и H_2 , которая в наших условиях равна постоянной величине. В этом случае уравнение для расчета состава смеси получается относительно простым, а для некоторых условий оно оказывается точно совпадающим с уравнением для первого варианта и содержит только один эмпирический параметр.

По этим причинам основное внимание в статье уделено математической модели генератора с первым вариантом описания газофазного взаимодействия, и вывод уравнения для расчета состава смеси дальше приведен только для этого случая. Для двух других случаев вывод уравнений строится так же, но в статье не приводится, как не приводятся и сами эти уравнения (за исключением относительно простого уравнения для случая использования второго варианта и допущения $k_2^*/k_{-1}^* = 1$).

Для описания скорости образования H_2Se в результате реакции на поверхности жидкого селена можно воспользоваться уравнением (2), которое, как показано в [3], вполне удовлетворительно описывает опытные данные. Хотя эти данные относились к суммарному процессу, но, по заключению Боденштейна [3], суммарный процесс в условиях его опытов можно считать

почти исключительно поверхностным. Поэтому в качестве математической модели для описания скорости образования H_2Se по поверхностной реакции взято сходное с уравнением (2) выражение $j_S = k_3 c_{\text{H}_2} - k_4 c_{\text{H}_2\text{Se}}$, где j_S — скорость появления H_2Se на единице площади поверхности жидкого селена, k_3 и k_4 — кажущиеся константы скорости прямой и обратной поверхностных реакций в рассматриваемых условиях.

Вклад объемной и поверхностной реакций определяется как их удельными скоростями j_v и j_S , так и эффективной площадью поверхности жидкого селена ΔS , эффективным объемом газовой фазы ΔV и их отношением F в реакционном пространстве.

Результирующая скорость образования H_2Se в этом пространстве

$$\begin{aligned} \frac{dN_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} &= j_v \Delta V + j_S \Delta S = \Delta V (j_v + j_S F) = \\ &= \Delta V (k_1 c_{\text{H}_2} - k_2 c_{\text{H}_2\text{Se}} + F k_3 c_{\text{H}_2} - F k_4 c_{\text{H}_2\text{Se}}) = \quad (4) \\ &= \Delta V (K_1 c_{\text{H}_2} - K_2 c_{\text{H}_2\text{Se}}), \end{aligned}$$

где $N_{\text{H}_2\text{Se}}$ — количество H_2Se (моль), $K_1 = k_1 + F k_3$ и $K_2 = k_2 + F k_4$ играют роль эффективных констант скорости прямой и обратной суммарных реакций.

Для рассматриваемой элементарной области, обладающей постоянным объемом ΔV , уравнению можно придать удобный для интегрирования вид

$$\frac{dN_{\text{H}_2\text{Se}}}{\Delta V dt} = \frac{dc_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} = K_1 c_{\text{H}_2} - K_2 c_{\text{H}_2\text{Se}}. \quad (5)$$

При полном равновесии $\frac{dc_{\text{H}_2\text{Se}}}{dt} = 0$ и $\frac{c_{\text{H}_2\text{Se}}}{c_{\text{H}_2}} = \frac{K_1}{K_2} = K$ (K — константа равновесия между H_2Se и H_2 в присутствии жидкого селена и его насыщенного пара), отсюда $K_1 = K K_2$.

Поскольку полное равновесие не должно зависеть ни от площади, ни от объема, ни от их отношения, K не должна зависеть от F , хотя равна отношению $(k_1 + F k_3)/(k_2 + F k_4)$, т. е. содержит F . Дело в том, что при полном равновесии должны быть равны нулю и j_v , и j_S , что приводит к условию $c_{\text{H}_2\text{Se}}/c_{\text{H}_2} = k_1/k_2 = k_3/k_4$, при котором, как нетрудно убедиться, отношение $(k_1 + F k_3)/(k_2 + F k_4)$ не зависит от F . Действительно, вынося в этом отношении коэффициенты при F за скобки $k_3(k_1/k_3 + F)/[k_4(k_2/k_4 + F)]$ и учтя, что $k_1/k_3 = k_2/k_4$, видим, что выражения в круглых скобках оказываются равными и вместе с F взаимно сокращаются.

Выразив $c_{\text{H}_2\text{Se}}$ и c_{H_2} через степень превращения водорода α и его начальную концентрацию $c_{\text{H}_2}^0 = p_{\text{H}_2}^0/(RT)$, получим $c_{\text{H}_2\text{Se}} = \alpha c_{\text{H}_2}^0$, $c_{\text{H}_2} = (1 - \alpha)c_{\text{H}_2}^0$ и

$$c_{\text{H}_2}^{\circ} \frac{d\alpha}{dt} = c_{\text{H}_2}^{\circ} [KK_2(1 - \alpha) - K_2\alpha] = K_2 c_{\text{H}_2}^{\circ} [K - \alpha(1 + K)].$$

Разделим переменные $\frac{d\alpha}{K_2[K - \alpha(1 + K)]} = dt$ и после интегрирования в пределах от 0 до α (для α) и от 0 до t_k (для t) и решения относительно α получим уравнение (6), связывающее состав смеси на выходе

$$\alpha = \frac{K}{K + 1} + \frac{Fk_4(K + 1) + 4Kk_1^*}{\left[K - 1 - \frac{K + 1}{2Kk_1^*} (Fk_4 + 2Kk_1^*) e^{t_k(K + 1) \left(Fk_4 + \frac{4Kk_1^*}{K + 1} \right)} \right] 2(K + 1)k_1^*}. \quad (6)$$

В нем использованы обозначения, принятые при выводе уравнения (6), и символ k_1^* , обозначающий один из коэффициентов в уравнении (3). Отметим, что для $K = 1$ (что соответствует температуре, равной или близкой к 650°C) это уравнение превращается в уравнение вида (6) с одним эмпирическим параметром K_2 , который в этом случае должен быть равен сумме $2k_1^* + Fk_4$. Это вполне согласуется с полученным при выводе уравнения (6) выражением $K_2 = k_2 + Fk_4$, отражающим вклад в эффективную константу скорости реакции разложения H₂Se объемной (k_2) и поверхностной (Fk_4) составляющих, поскольку согласно уравнению (3) в начале разложения H₂Se ($c_{\text{H}_2\text{Se}} \gg c_{\text{H}_2}, c_{\text{Se}_2}$) константа скорости газовой реакции как раз и равна $2k_1^*$.

Если в генераторе обеспечено сохранение H₂Se в парогазовой смеси, покидающей зону синтеза, то уравнение (6) связывает долю H₂Se в смеси H₂Se–H₂ на выходе всего генератора с временем пребывания смеси в зоне синтеза t_k , а значит, с ее объемом, условиями в ней и расходом вводимого в генератор водорода [через выражение (1) для t_k]. Численные значения параметра K_2 определяются из условия наилучшего согласия уравнения (6) с экспериментальными результатами для конкретного генератора.

Для генераторов с зоной синтеза эффективным объемом 26.5 см³ с насадкой из стеклоглерода и из кварцевого стекла для трех температур зоны синтеза из наиболее интересного в практическом отношении интервала найдены численные значения K_2 и частные уравнения для расчета состава с численными значениями всех коэффициентов (значения K взяты из справочника, * давление насыщенного пара селена p_{sel} — из [6], общее давление P принято равным

зонам синтеза с временем пребывания ее в этой зоне в общем виде:

$$\alpha = \frac{K}{K + 1} [1 - e^{-K_2(K + 1)t_k}]. \quad (7)$$

Для сравнения приведем аналогичное уравнение для случая использования второго варианта описания газовой фазы взаимодействия (3) и допущения $k_2^*/k_{-1}^* = 1$:

атмосферному 101.3 кПа, интенсивность орошения примерно соответствует J_k — см. ниже).

Стеклоуглеродная насадка:

$$\alpha = 0.5[1 - e^{-2t_k}] \text{ — для } 650^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.47[1 - e^{-1.14t_k}] \text{ — для } 600^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.43[1 - e^{-0.7t_k}] \text{ — для } 560^\circ\text{C}.$$

Насадка из кварцевого стекла:

$$\alpha = 0.5[1 - e^{-1.2t_k}] \text{ — для } 650^\circ\text{C},$$

$$\alpha = 0.47[1 - e^{-0.76t_k}] \text{ — для } 600^\circ\text{C}.$$

Число перед прямоугольными скобками показывает предельное (равновесное) значение α , равное $K/(K + 1)$.

Замена насадки из кварцевого стекла на стеклоглеродную в том же генераторе и при той же температуре и том же уровне орошения приводит к смещению зависимости α от t_k в сторону меньших значений t_k (рис. 1). По-видимому, это объясняется увеличением эффективной площади поверхности жидкого селена благодаря лучшему смачиванию им стеклоглерода по сравнению с кварцевым стеклом.

Зависимость процесса образования H₂Se от уровня орошения насадки имеет несколько участков. При недостаточном орошении (первый участок) жидкий селен и его насыщенный пар присутствуют не во всей зоне синтеза. С ростом орошения при определенном его уровне J_k насыщенный пар и жидкий селен появляются уже во всей зоне синтеза, начинается второй участок. Здесь выполняются условия и допущения, положенные в основу математической модели, влияние усиления орошения становится несколько слабее и, по-видимому, оно связано в основном с увеличением эффективной площади поверхности жидкого селена.

Численное значение J_k зависит от температуры, размеров зоны синтеза и некоторых других параметров генератора и должно определяться опытным путем в каждом конкретном случае отдельно. Это можно сделать, построив экспериментально зависи-

* Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie: Se. Ergänzungsband A3. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1981. S. 231.

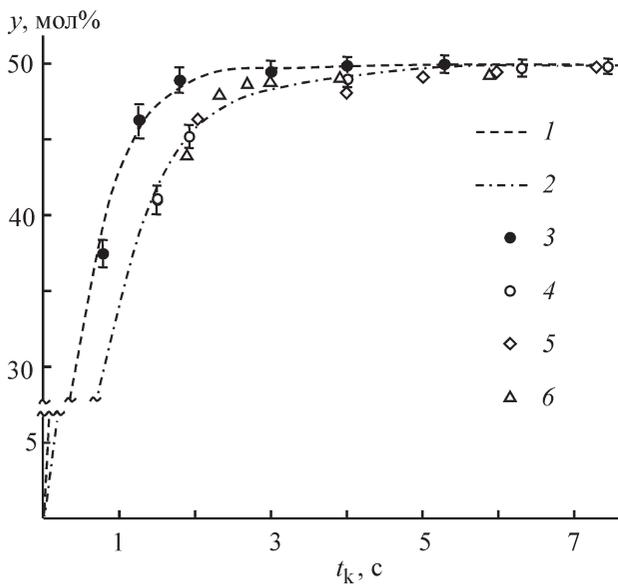


Рис. 1. Зависимость содержания H_2Se в смеси с H_2 на выходе генератора y ($y = \alpha \cdot 100\%$) от времени пребывания смеси в зоне синтеза t_k при температуре 650°C по математической модели (кривые 1 и 2) и по экспериментальным данным (точки 3–6; во избежание утяжеления рисунка стандартные отклонения для точек 5 и 6 не показаны).

1, 3 — для стеклоуглеродной насадки; 2, 4–6 — для насадки из кварцевого стекла.

Эффективный объем зоны синтеза (см^3 ; за него мы принимали объем зоны, уменьшенный на объем элементов насадки): 1–4 — 26.5; 5 — 290; 6 — 352.

мость y от интенсивности орошения при фиксированном t_k и найдя на ней место перехода к участку с более слабым влиянием орошения (второй участок). В качестве условного показателя интенсивности орошения можно принять мощность, подводимую к нагревателю куба, или температуру в какой-то точке вблизи нагревателя.

Экспериментальные результаты, полученные в генераторах разных размеров, но с одним видом насадки, при одинаковой температуре и с достаточным уровнем орошения (примерно J_k), на поле $y-t_k$ лежат довольно близко друг к другу. В целях ориентировочных оценок они могут быть аппроксимированы одной математической моделью с конкретными числовыми величинами (рис. 1, экспериментальные точки 4–6 и математическая модель 2). Это дает возможность, отталкиваясь от приведенных выше частных уравнений и выражения (1), ориентировочно оценивать размеры зоны синтеза и рабочие условия, необходимые для генерирования смеси $\text{H}_2\text{Se}-\text{H}_2$ с нужными составом, расходом и производительностью по селеноводороду.

Характеристики генерируемой смеси и производительность генератора по селеноводороду определяются условиями в зоне синтеза и расходом водорода на ее входе $n_{\text{H}_2}^0$. Суммарный расход смеси равен расходу водорода $n_{\text{H}_2}^0$, мольная доля H_2Se в смеси α с ростом $n_{\text{H}_2}^0$ уменьшается в соответствии с уравнениями (1) и (6), а производительность генератора по селеноводороду w , равная произведению $\alpha n_{\text{H}_2}^0$, с ростом $n_{\text{H}_2}^0$, наоборот, увеличивается, несмотря на уменьшение α . В результате α и w при изменении $n_{\text{H}_2}^0$ изменяются противоположным образом, что иллюстрируется примером оценок w и α для генератора с зоной синтеза эффективным объемом 26.5 см^3 (рис. 2). Эти особенности следует иметь в виду при выборе технологических параметров процессов генерирования с учетом решаемой задачи.

Результаты, полученные в генераторах с неоднородным распределением температуры в зоне синтеза, также могут быть примерно аппроксимированы рассмотренной выше моделью, построенной в предположении однородности условий в зоне синтеза. Нужное значение температуры можно найти из значений содержания H_2Se в генерируемой смеси при наибольшем времени ее пребывания в зоне синтеза t_k (при наименьших значениях расхода H_2 на входе генератора $n_{\text{H}_2}^0$). В соответствии с уравнением (6) с ростом t_k значение α стремится к пределу $K/(K+1)$,

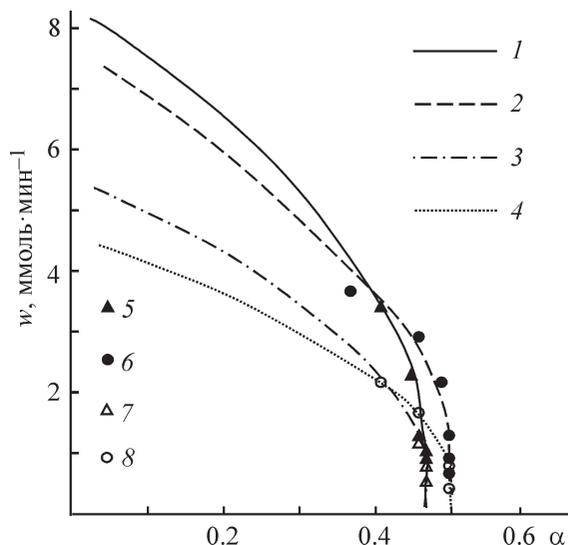


Рис. 2. Производительность генератора по селеноводороду w и мольная доля селеноводорода в генерируемой смеси α по математической модели (кривые 1–4) и по экспериментальным данным (точки 5–8).

1, 5 — стеклоуглеродная насадка, 600°C ; 2, 6 — стеклоуглеродная насадка, 650°C ; 3, 7 — насадка из кварцевого стекла, 600°C ; 4, 8 — насадка из кварцевого стекла, 650°C .

что позволяет из экспериментальных значений α в области минимальных $n_{H_2}^0$ найти примерное значение K и далее значение температуры (по известной температурной зависимости K).

Выводы

Процессы в генераторе на основе орошаемой жидким селеном насадки можно разделить на две группы — процессы, обеспечивающие нужное орошение насадки, и процессы, обеспечивающие превращение движущегося через насадку H_2 в H_2Se . Процессы второй группы приводят к возникновению потоков H_2 и H_2Se , которые целесообразно рассматривать совместно как удобный для моделирования поток смеси H_2Se-H_2 с инвариантным суммарным мольным расходом, но с изменяющейся по мере взаимодействия степенью превращения H_2 в H_2Se .

Анализ потока смеси H_2Se-H_2 в насадке с использованием представлений о потоке идеального вытеснения позволяет построить однопараметрическую математическую модель генератора смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Модель связывает характеристики генерируемой смеси с условиями в зоне синтеза, временем пребывания смеси в ней, а значит, и с ее объемом и расходом вводимого в генератор водорода.

Найденные для нескольких частных случаев численные значения параметра модели и уравнения для расчета состава смеси могут использоваться и в других случаях, например, для ориентировочной оценки размеров генератора и рабочих условий, необходимых для генерирования смеси с нужными характеристиками.

Генерирование селеноводорода в стеклоуглеродной насадке идет быстрее, чем в насадке из кварцевого стекла, что объясняется большей эффективной площадью поверхности жидкого селена на стеклоуглероде благодаря лучшему смачиванию селеном стеклоуглерода по сравнению с кварцевым стеклом.

Мольная доля H_2Se в генерируемой смеси и производительность генератора по селеноводороду определяются условиями в зоне синтеза и расходом вводимого в генератор водорода и при его изменении изменяются взаимосвязанно, но противоположным образом. Это необходимо принимать во внимание при выборе условий и расхода водорода с учетом решаемой задачи.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю и глубокую благодарность студентам В. Н. Волову, С. А. Кабановой, И. П. Павлушкову и А. В. Прокофьеву, принявшим активное участие в работе по изучению и моделированию генератора.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Роенков Николай Дмитриевич, к.т.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1919-8403>

Александров Сергей Евгеньевич, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0129-0479>

Список литературы

- [1] *Yaws C. L.* Matheson Gas Data Book. 7th Ed. New York: McGraw-Hill, 2001. P. 470–475.
- [2] *Роенков Н. Д., Александров С. Е.* Генератор смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой селеном насадки. Часть 1. Разработка конструкции и экспериментальное исследование генератора // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 1. С. 96–103. <https://doi.org/10.31857/S0044461821010047>
- [3] *Bodenstein M.* Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. Bildung und Zersetzung von selenwasserstoff // Z. Physik. Chem. 1899. Bd 29. S. 429–449.
- [4] *Ганин П. Г., Мошинский А. И., Маркова А. В., Рубцова Л. Н., Сорокин В. В.* Определение высоты слоя насадки при противоточном движении фаз в режиме идеального вытеснения // Сорбцион. и хроматогр. процессы. 2018. Т. 18. № 4. С. 536–542. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/561>
- [5] *Девятых Г. Г., Крупкин Н. Л., Гавришук Е. М.* О механизме термораспада селеноводорода при газофазном осаждении селенида цинка // Высокочистые вещества. 1992. № 4. С. 21–34.
- [6] *Климова А. М., Ананичев В. А., Демидов А. И., Блинов Л. Н.* Исследование давления насыщенного пара селена и сесквиселенида индия $In_{0.4}Se_{0.6}$ // Физика и химия стекла. 2006. Т. 32. № 4. С. 599–602 [*Klimova A. M., Ananichev V. A., Demidov A. I., Blinov L. N.* Investigation of the saturated vapor pressure of selenium and indium sesquiselenide $In_{0.4}Se_{0.6}$ // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. N 4. С. 436–438. <https://doi.org/10.1134/S1087659606040079>].

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРАМЕТРОВ ВОЛНЫ ГОРЕНИЯ CaH_2 В SiF_4 ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ РЕАГЕНТА В ПОТОКЕ ГАЗОВОЙ СМЕСИ

© А. Ю. Лашков¹, А. Д. Буланов^{1,2}, О. Ю. Трошин^{1,2}

¹ Институт химии высокочистых веществ им. Г. Г. Девярых РАН,
603951, г. Нижний Новгород, Бокс-75, ул. Тропинина, д. 49

² Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет
им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23
E-mail: lashkov@ihps.nnov.ru

Поступила в Редакцию 3 июля 2020 г.

После доработки 20 октября 2020 г.

Принята к публикации 5 ноября 2020 г.

Исследована зависимость максимальной температуры во фронте реакции, линейной скорости волны горения CaH_2 в смеси газов SiF_4 и H_2 с образованием SiH_4 и степени превращения гидроксида кальция от начальной массовой концентрации тетрафторида кремния. Экспериментальные данные получены в вертикальном проточном реакторе при вынужденной фильтрации газов в интервале массовых долей SiF_4 0.7–0.98. Проведено сравнение результатов эксперимента с данными расчета по классической физико-математической модели распространения волны экзотермической реакции в пористой среде при продувке газа. Установлены сходства и различия экспериментальных и рассчитанных значений максимальной температуры во фронте реакции, линейной скорости распространения волны горения и степени превращения твердофазного реагента.

Ключевые слова: максимальная температура; линейная скорость; степень превращения; массовая доля; вынужденная фильтрация

DOI: 10.31857/S004446182102002X

Под фильтрационным горением понимается распространение волны экзотермического превращения в пористой среде при фильтрации газа [1]. Механизм распространения зоны реакции включает в себя прогрев исходного твердого реагента перед фронтом реакции и локальное химическое взаимодействие с выделением достаточного количества тепла для поддержания горения. Газ в такой системе является участником реакции и теплоносителем, формирующим тепловую структуру волны.

Одним из видов фильтрационного горения является горение с вынужденной фильтрацией [2], которое реализуется при продувке через пористый образец газа с заданным расходом или путем искусственного создания разности давлений на торцах реактора. Существует ряд теоретических [3–6] и экспериментальных [7, 8] работ, посвященных горению с вынужденной фильтрацией. В работах [3, 4] представлена

физико-математическая модель горения газа в пористой среде в адиабатическом проточном реакторе и описаны результаты теоретических исследований при продувке газа с постоянным расходом через пористое твердое тело. Показано, что структура волны горения при встречной и спутной фильтрации различная. В [5] на основе модели, разработанной в [3], исследованы закономерности фильтрационного воспламенения в условиях вынужденной фильтрации. Установлены параметры, которые определяют характер взаимодействия газа с пористым веществом: резкий рост температуры с переходом горения во взрыв или плавный разогрев. Авторы [6] с помощью численных методов показали, что при фильтрационном горении твердых пористых сред могут возникать вихревые течения газа. В [7] экспериментально исследовали горение активного угля БАУ-А (фракция 2–3 мм) в смеси с инертным компонентом в зависимости от концен-

трации кислорода в фильтрующей газовой смеси. Авторы [8] изучали процесс взаимодействия хрома с азотом, разбавленным инертным газом (Ar, He), при различном давлении и расходе азота. Было показано, что вынужденная фильтрация интенсифицирует распространение волны горения в системе Cr–N₂. В работах [9, 10] рассмотрено взаимодействие SiF_4 и CaH_2 с образованием моносилана в вертикальном проточном реакторе, протекающее в фильтрационном режиме. Содержание исходных компонентов газовой смеси — SiF_4 и H_2 в данных работах составляло соответственно 0.8 и 0.2 мас. доли. В [10] для встречной волны определены основные кинетические параметры реакции: константа скорости, порядок реакции и энергия активации. Исследования влияния состава газовой смеси на основные характеристики волны горения: максимальную температуру во фронте волны, линейную скорость распространения и степень превращения гидрида кальция — ранее не проводились.

Результаты исследований не позволяют в полной мере ответить на вопросы о зависимости максимальной температуры во фронте реакции, скорости распространения волны горения и степени превращения твердого реагента от расхода газа и массовой доли в нем активного компонента при проведении процесса фильтрационного горения в неадиабатическом реакторе при неполной конверсии конденсированной фазы.

Цель работы — исследование зависимости максимальной температуры во фронте реакции, скорости распространения волны фильтрационного горения гидрида кальция (CaH_2) в тетрафториде кремния (SiF_4) и степени превращения CaH_2 от массовой доли SiF_4 в газовой смеси при наличии теплопотерь в окружающую среду и неполной конверсии твердофазного реагента.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили в вертикальном проточном реакторе из нержавеющей стали длиной 120 см и внутренним диаметром 5 см, внутри которого в стальной трубке внешним диаметром 1.4 см, установленной коаксиально, на одинаковом расстоянии друг от друга (~20 см) расположены 6 хромель-копелевых термопар (ТХК) [9]. Реактор, заполненный порошком гидрида кальция (фракция 0.4–0.6 мм, насыпная плотность — 1.3 г·см⁻³), нагревали до 90–110°C, а печь зажигания, установленную в месте расположения пятой термопары, до 150–160°C и снизу реактора пускали поток смеси газов $\text{SiF}_4 + \text{H}_2$. Состав смеси на входе в реактор задавали при помощи регулятора

расхода газа Bronkhorst High-Tech. Состав газовой смеси на выходе из реактора определяли гравиметрическим методом [9]. Суммарный поток поддерживали на уровне 250–320 мл·мин⁻¹. Массовый расход (SiF_4) составлял 50–57 г·ч⁻¹. Взаимодействие реагентов начиналось после локального инициирования реакции с помощью резистивной печи зажигания, положение которой обеспечивало взаимодействие реагентов последовательно во встречном (волна горения распространяется сверху вниз навстречу потоку газов) и спутном (волна горения движется совместно с потоком газов) потоках газовой смеси. После отключения печи (по достижении максимума температуры на ТХК № 3 во встречной волне) процесс протекал в автоволновом режиме. Газ-реагент полностью расходовался в зоне реакции. После завершения процесса в реакторе оставалась смесь твердофазных продуктов и исходного CaH_2 . Линейную скорость волны горения определяли как расстояние между соседними ТХК, пройденное за временной интервал. Значение максимальной температуры в зоне реакции отображалось на экране монитора персонального компьютера при достижении фронтом реакции спая ТХК. По окончании экспериментов полученные данные заносили в программу OriginPro 7.0, с помощью которой строили термограммы, показывающие изменение температуры внутри реактора в зависимости от времени процесса [9] и зависимости параметров волны горения от концентрации SiF_4 в смеси с водородом.

Обсуждение результатов

При анализе параметров волны горения, полученных в ходе экспериментов, установлено, что ведущую роль в реакции



при отсутствии разбавления твердой фазы конденсированными продуктами играет концентрация газа-реагента в потоке газовой смеси. В наших опытах содержание SiF_4 в потоке (a_0) составляло 0.7, 0.8, 0.85, 0.9, 0.98 мас. доли соответственно.

При анализе зависимости максимальной температуры во фронте горения (T_{max}) от массовой доли SiF_4 в смеси выяснилось, что вид кривой во встречной волне отличается от вида кривой в спутной волне (рис. 1). При протекании реакции во встречной волне максимальная температура во фронте реакции растет с увеличением массовой доли SiF_4 в смеси в связи с интенсификацией тепловыделения в результате реакции. Иная картина наблюдается для зависимости

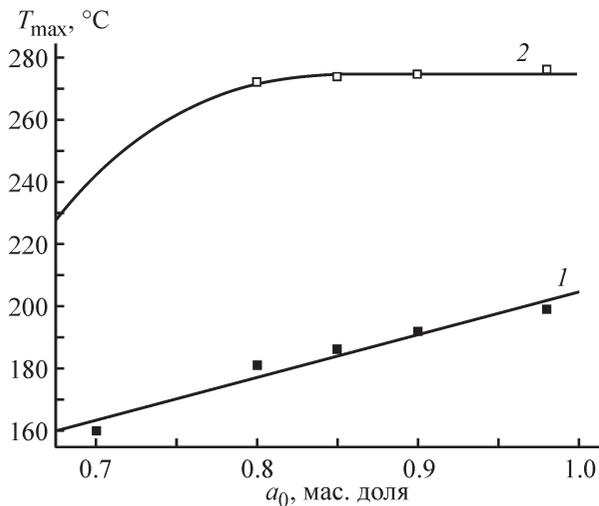


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры во фронте реакции от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси.

1 — во встречной волне, 2 — в спутной волне.

от a_0 максимальной температуры во фронте спутной волны. При изменении массового содержания SiF_4 в смеси с 0.7 до 0.8 T_{\max} растет, однако при дальнейшем увеличении концентрации SiF_4 максимальная температура во фронте горения практически не изменяется. Это связано с усилением влияния кинетического торможения реакции твердофазными продуктами, которое имеет место при горении в спутном потоке газа-реагента [2] и препятствует его проникновению к фронту реакции. Вместе с тем при автоторможении за фронтом реакции формируется зона догорания [2],

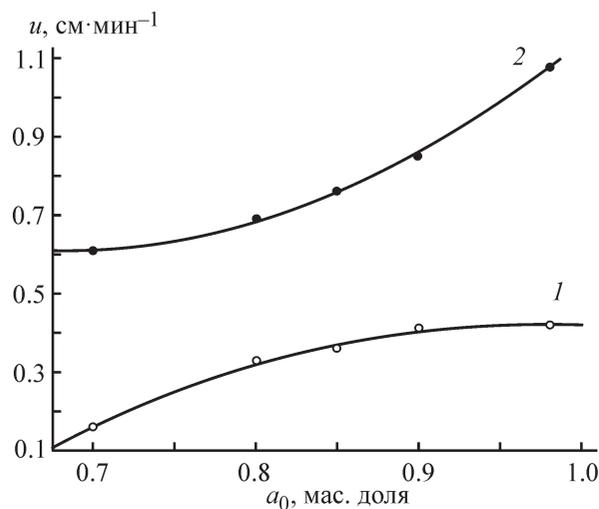


Рис. 2. Зависимость линейной скорости распространения волны горения от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси.

1 — во встречной волне, 2 — в спутной волне.

в которой превращается значительная часть активного газа, а выделяющееся в результате химической реакции тепло конвективно переносится во фронт горения. В результате T_{\max} во фронте спутной волны выше, чем во фронте встречной волны.

С увеличением содержания реагента в потоке (рис. 2) скорость распространения волны горения растет, однако характер зависимостей разный.

Встречная волна горения распространяется по непрореагировавшему гидриду кальция, и ее скорость равна нормальной скорости горения [3]. Ввиду интенсификации тепловыделения при увеличении содержания SiF_4 в потоке газовой смеси наблюдается резкий рост скорости распространения встречной волны. Скорость распространения спутной волны всегда ниже скорости встречной волны, и рост линейной скорости спутной волны не такой интенсивный, как скорости встречной волны, при увеличении массовой доли активного газа по причине автоторможения реакции твердофазными продуктами.

Экспериментальные значения степени превращения CaH_2 [$\eta(\text{CaH}_2)$] определяли согласно [9]. Кривую степени превращения (рис. 3) во встречной волне можно разбить на три участка. В интервале массового содержания SiF_4 0.7–0.8 наблюдается двукратный рост конверсии твердофазного реагента в связи с интенсификацией тепловыделения в результате химической реакции при увеличении массовой доли активного газа в потоке. При содержании SiF_4 0.8–0.85 $\eta(\text{CaH}_2)$ практически не изменяется ввиду незначительного роста максимума температуры и линейной скорости волны. При дальнейшем повышении концентрации газа-реагента происходит резкий рост линейной скорости распространения волны горения (рис. 2), что даже при увеличении T_{\max} (рис. 1) ведет к снижению степени конверсии конденсированной фазы.

В интервале долей SiF_4 0.7–0.8 наблюдается рост зависимости $\eta(\text{CaH}_2)$ в спутной волне от начальной концентрации активного газа. Это происходит из-за автоторможения реакции твердофазными продуктами, которое затрудняет проникновение активного газа в зону реакции, в результате значительная часть SiF_4 сгорает за фронтом реакции, увеличивая конверсию гидрида кальция. При увеличении массовой доли SiF_4 степень конверсии CaH_2 не изменяется, так как достигаемая после прохождения спутной волны суммарная $\eta(\text{CaH}_2) \approx 0.14$ — максимальная для данного процесса и объясняется образованием пленки CaF_2 на поверхности частиц исходного гидрида [11].

Максимум конверсии CaH_2 наблюдается при массовой доле тетрафторида кремния 0.8–0.85 (рис. 3).

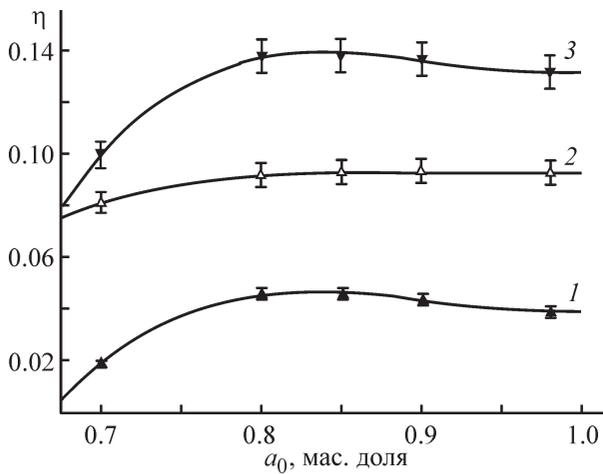


Рис. 3. Зависимость степени превращения CaH_2 от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси. 1 — во встречной волне, 2 — в спутной волне, 3 — общая степень превращения.

При увеличении доли газа-реагента до 0.98 $\eta(\text{CaH}_2)$ снижается ввиду уменьшения степени превращения во встречной волне в этом интервале концентраций SiF_4 .

При синтезе изотопнообогатенных веществ ввиду их высокой стоимости основным технологическим параметром процесса является выход целевого продукта (см. таблицу).

Оптимальное содержание активного газа в потоке для достижения максимальных значений выхода целевого газообразного продукта и конверсии твердофазного реагента — 0.8–0.85. При доле SiF_4 в смеси 0.98 возможен его проскок через зону реакции, о чем говорит значение выхода продукта более 1.

Для сопоставления полученных экспериментальных данных с данными теории фильтрационного горения при вынужденной фильтрации газа через пористую среду была использована модифицированная модель Алдушина–Сеплярского [1, 3]. Данная модель описывает стационарные режимы распространения зоны экзотермического взаимодействия частиц пористой среды с активным компонентом газовой смеси, продуваемой в направлении движения фронта (спутный поток) или против него (встречный поток) в адиабатическом реакторе. Помимо образования

конденсированного продукта в результате химической реакции модель предусматривает выделение газообразного компонента, уносимого потоком, и, как показано в [9], качественно описывает закономерности протекания исследуемого процесса.

Для расчета параметров встречной волны использовали уравнения

$$r_{\text{вс}} = \frac{G_0 a_0}{\rho_0 \mu_r u_{\text{вс}}}, \quad (2)$$

$$T_{\text{вс}} = T_0 + \frac{\eta_{\text{вс}} \frac{q}{c_0}}{(1 + \eta_{\text{вс}} \delta)}, \quad (3)$$

$$u_{\text{вс}} = \frac{G_0 a_0}{\eta_{\text{вс}} \rho_0 \mu_r}, \quad (4)$$

$$\eta_{\text{вс}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{2RT_{\text{вс}}}{E} \right) \ln r_{\text{вс}}}, \quad (5)$$

для расчета параметров спутной волны

$$r_{\text{сп}} = \frac{G_0 a_0}{\rho_{\text{п}} \mu_r u_{\text{сп}}}, \quad (6)$$

$$T_{\text{сп}} = T_0 + \frac{q \rho_0}{c_{\text{п}} \rho_{\text{п}} - \frac{\mu_r c_r \rho_0}{a_0}}, \quad (7)$$

$$u_{\text{сп}} = \frac{G_0 a_0}{\eta_{\text{сп}} \mu_r \rho_{\text{п}}}, \quad (8)$$

$$\eta_{\text{сп}} = \frac{1}{1 - \left(\frac{2RT_{\text{сп}}}{E} \right) \ln r_{\text{сп}}}, \quad (9)$$

где $r_{\text{вс}}$, $r_{\text{сп}}$ — безразмерные параметры, разделяющие режимы полного ($r > 1$) и неполного ($r < 1$) превращения твердофазного реагента, $r = 1$ при условии, что активный газ и исходное пористое вещество в зоне реакции реагируют на 100%; G_0 — массовый расход газа-реагента (г); a_0 — массовая доля газа-реагента в смеси; ρ_0 , $\rho_{\text{п}}$ — насыпная плотность исходного твердого реагента и твердофазных продуктов реакции ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$); μ_r , $\mu_{\text{п}}$ — стехиометрические коэффициенты расхода газа-реагента и образования конденсированного продукта на 1 г исходного твердого веще-

Выход SiH_4 и степень превращения CaH_2 в зависимости от массовой доли SiF_4 в потоке газовой смеси

Технологический параметр	Массовая доля SiF_4 в потоке газовой смеси a_0				
	0.7	0.8	0.85	0.9	0.98
Выход SiH_4	0.8–0.9	0.93–0.97	0.93–0.97	0.93–0.97	0.97–1.02
$\eta(\text{CaH}_2)$	0.9–0.11	0.136–0.14	0.136–0.14	0.13–0.135	0.13–0.135

ства; $u_{\text{вс}}$, $u_{\text{сп}}$ — линейная скорость волны горения; q — удельный тепловой эффект реакции ($\text{кал}\cdot\text{г}^{-1}$); c_0 — удельная теплоемкость исходного твердого реагента ($\text{кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); δ — безразмерная переменная, определяющая тепловую структуру и параметры волны горения ($\delta > 0$); $c_{\text{г}}$, $c_{\text{п}}$ — удельная теплоемкость газовой смеси и твердофазных продуктов реакции ($\text{кал}\cdot\text{г}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); $T_{\text{вс}}$, $T_{\text{сп}}$ — максимальная температура во фронте горения ($^{\circ}\text{C}$); T_0 — начальная температура реакции ($^{\circ}\text{C}$); $\eta_{\text{вс}}$, $\eta_{\text{сп}}$, η — степень превращения твердофазного реагента во встречной волне, спутной волне и полная степень превращения; R — универсальная газовая постоянная ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$); E — энергия активации ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$); индексы «вс» и «сп» соответствуют встречной и спутной волнам горения.

Коэффициенты $\mu_{\text{г}}$ и $\mu_{\text{п}}$ определяются стехиометрическими соотношениями молярных масс соответствующих веществ (1):

$$\mu_{\text{г}} = \frac{M(\text{SiF}_4)}{2M(\text{CaH}_2)}, \quad (10)$$

$$\mu_{\text{п}} = \frac{M(\text{CaF}_2)}{M(\text{CaH}_2)}. \quad (11)$$

Данная модель предполагает, что степень превращения конденсированной фазы в спутной волне равна единице, но в рассматриваемом процессе $\eta(\text{CaH}_2)$ составляет 0.1–0.14, поэтому для учета данного параметра в выражении (8) использовали рассчитанное по экспериментальным данным значение η [9].

Между собой согласуются только экспериментальные и расчетные зависимости $T_{\text{вс}}(a_0)$ (рис. 4, а) и $u_{\text{вс}}(a_0)$ (рис. 5, а), однако на практике линейная скорость встречной волны растет интенсивнее, чем

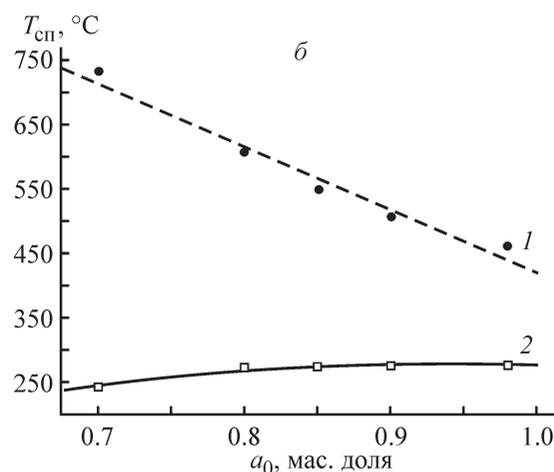
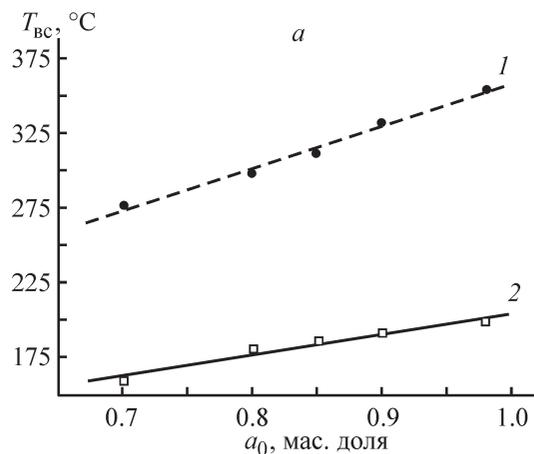


Рис. 4. Зависимость максимальной температуры во фронте горения от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси.

а — встречная волна, б — спутная волна. 1 — расчет, 2 — эксперимент.

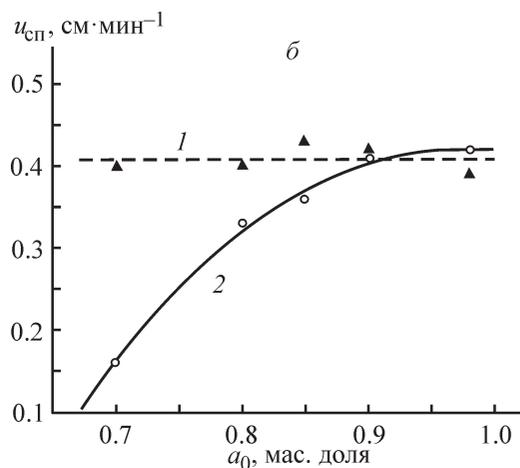
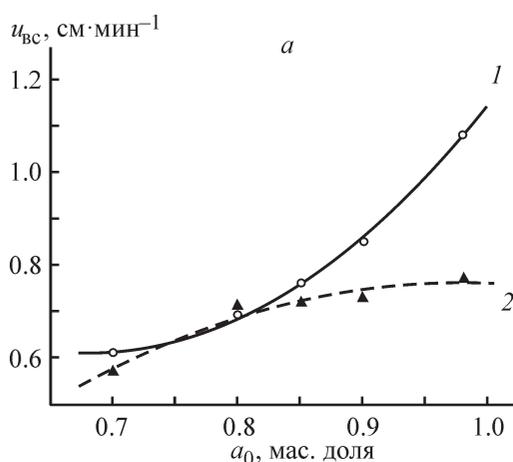


Рис. 5. Зависимость линейной скорости волны горения от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси.

а — встречная волна, б — спутная волна.

1 — расчет, 2 — эксперимент.

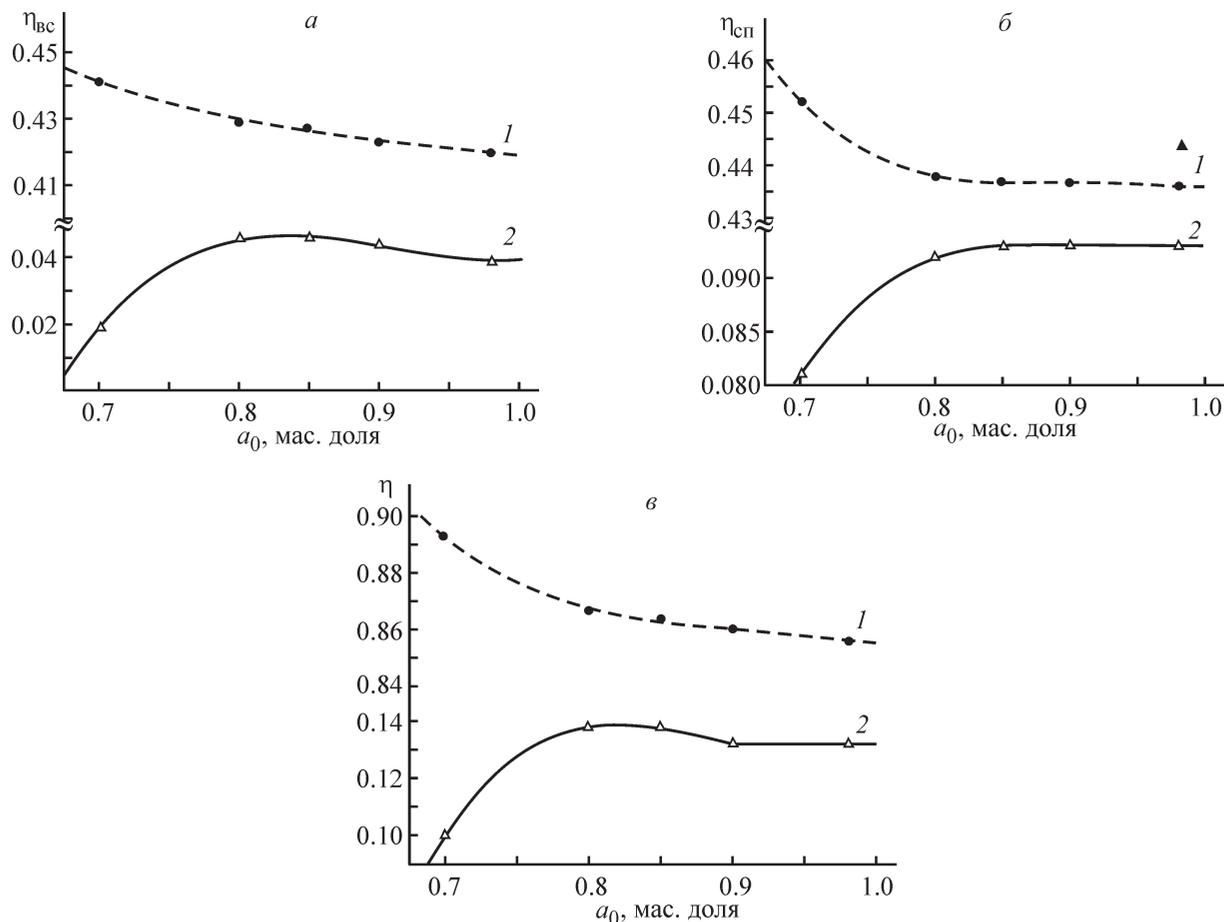


Рис. 6. Зависимость степени превращения от начальной концентрации SiF_4 в потоке газовой смеси.
 а — встречная волна, б — спутная волна, в — общая степень превращения.
 1 — расчет, 2 — эксперимент.

показывает расчет. Это происходит ввиду интенсификации тепловыделения и сильного разогрева прилегающих слоев CaH_2 . В расчетной формуле (4) влияние температуры конденсированной фазы на скорость распространения волны горения не учитывается.

При увеличении массовой доли газа-реагента, согласно выражению (7) [1], уменьшается удельная теплоемкость смеси, так как удельная теплоемкость водорода* значительно выше удельной теплоемкости SiF_4 **. В связи с этим растет количество тепла, уносимого из зоны реакции потоком смеси газа-носителя с газообразными продуктами реакции, и значение T_{\max} снижается (рис. 4, б).

При постоянном расходе газовой смеси и незначительном изменении общей степени превращения CaH_2 скорость распространения спутной волны, согласно выражению (8), практически не изменяется.

Согласно расчетам, степень превращения гидрида кальция должна снижаться при увеличении массовой доли активного газа в смеси (рис. 6), но в эксперименте наблюдается иная картина. Рассчитанные значения T_{\max} и η сильно завышены относительно экспериментальных, что объясняется неадиабатичностью проточного реактора для получения моносилана, тогда как модель описывает процессы в адиабатической системе.

Выводы

Максимальная температура во фронте реакции и линейная скорость волны горения CaH_2 при вынужденной фильтрации смеси газов SiF_4 и H_2 в интервале массовых долей SiF_4 0.7–0.98 прямо про-

* Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. Т. 1. Кн. 2. М.: Наука, 1978. С. 31.

** Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ. В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. Т. 2. Кн. 2. М.: Наука, 1979. С. 246.

порционально зависят от начальной концентрации газа-реагента. Зависимость параметров во встречной волне сильнее, чем в спутной. Максимальный выход целевого газообразного продукта и максимальная степень превращения конденсированного реагента достигаются при содержании активного газа в потоке смеси 0.8–0.85 мас%.

Для теоретического описания взаимодействия SiF_4 и CaH_2 в вертикальном проточном реакторе необходимо учитывать автоторможение реакции твердофазными продуктами и потери тепла в окружающую среду.

Финансирование работы

Работа выполнена по Программе НИР госзадания № 0095-2019-0008.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Лашков Артем Юрьевич, к.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9927-6263>

Буланов Андрей Дмитриевич, д.х.н.,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5717-0527>

Трошин Олег Юрьевич, к.х.н., доцент,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6996-1561>

Список литературы

- [1] Алдушин А. П., Мержанов А. Г. // Распространение тепловых волн в гетерогенных средах / Под ред. Ю. Ш. Магроса. Новосибирск: Наука, 1988. С. 9–34.
- [2] Мержанов А. Г. Процессы горения и синтез материалов. Черноголовка: ИСМАН, 1998. С. 288–301.
- [3] Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Распространение волны экзотермической реакции в пористой среде при продуве газа // ДАН СССР. 1978. Т. 241. № 1. С. 72–75.
- [4] Алдушин А. П., Сеплярский Б. С. Инверсия структуры волны горения в пористой среде при продуве газа // ДАН СССР. 1979. Т. 249. № 3. С. 585–589.
- [5] Ваганов Д. А., Шатунова Е. Н., Перегудов Н. И., Самойленко Н. Г. Закономерности фильтрационного воспламенения // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 4. С. 44–48 [Vaganov D. A., Shatunova E. N., Peregudov N. I., Satoilenko N. G. Laws of filtration ignition // Combust. Explos. Shock Waves. 2002. V. 38. N 4. P. 417–421. <https://doi.org/10.1023/A:1016203014164>].
- [6] Левин В. А., Луценко Н. А. Двумерные течения газа при гетерогенном горении твердых пористых сред // ДАН. 2017. Т. 476. № 1. С. 30–34. <https://doi.org/10.7868/S0869565217250077> [Levin V. A., Lutsenko N. A. Two-dimensional gas flows under heterogeneous combustion of solid porous media // Dokl. Phys. 2017. V. 62. N 9. P. 425–429. <https://doi.org/10.1134/S1028335817090014>].
- [7] Кислов В. М., Глазов С. В., Салганский Е. А., Жолудев А. Ф., Салганская М. В. Фильтрационное горение углеродных систем при различном содержании кислорода в газообразном окислителе // Физика горения и взрыва. 2014. Т. 50. № 5. С. 22–26 [Kislov V. M., Glazov S. V., Salgansky E. A., Zholudev A. F., Salganskaya M. V. Filtration combustion of carbon systems with different oxygen contents in a gaseous oxidizer // Combust. Explos. Shock Waves. 2014. V. 50. N 5. P. 518–522. <https://doi.org/10.1134/S0010508214050037>].
- [8] Зиатдинов М. Х. Горение хрома в спутном потоке азота // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 4. С. 51–60. <https://doi.org/10.15372/FGV20160405> [Ziatdinov M. K. Chromium combustion in a nitrogen coflow // Combust. Explos. Shock Waves. 2016. V. 52. N 4. P. 418–426. <https://doi.org/10.1134/S0010508216040055>].
- [9] Буланов А. Д., Михеев В. С., Трошин О. Ю., Лашков А. Ю. Взаимодействие тетрафторида кремния и гидрида кальция в форме распространяющейся волны реакции // ЖНХ. 2008. Т. 53. № 1. С. 11–15 [Bulanov A. D., Mikheev V. S., Troshin O. Yu., Lashkov A. Yu. Reaction of silicon tetrafluoride with calcium hydride as a propagating wave // Russ. J. Inorg. Chem. 2008. V. 53. N 1. P. 6–10. <https://doi.org/10.1134/S0036023608010026>].
- [10] Лашков А. Ю., Буланов А. Д., Трошин О. Ю. Процесс фильтрационного горения тетрафторида кремния и гидрида кальция для получения моносилана // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 981–984. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16090104> [Lashkov A. Yu., Bulanov A. D., Troshin O. Yu. Filtration combustion of silicon tetrafluoride and calcium hydride for the preparation of monosilane // Inorg. Mater. 2016. V. 52. N 9. P. 915–918. <https://doi.org/10.1134/S0020168516090107>].
- [11] Трошин О. Ю., Буланов А. Д., Михеев В. С., Лашков А. Ю. Механически активируемый синтез моносилана по реакции гидрида кальция с тетрафторидом кремния // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 6. С. 933–937 [Troshin O. Yu., Bulanov A. D., Mikheev V. S., Lashkov A. Yu. Mechanically activated synthesis of monosilane by the reaction of calcium hydride and silicon tetrafluoride // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 6. P. 984–988. <https://doi.org/10.1134/S1070427210060108>].

ПОВЕДЕНИЕ ПРИ СПЕКАНИИ И СВОЙСТВА РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ

© С. Н. Перевислов

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
E-mail: perevislov@mail.ru

Поступила в Редакцию 2 августа 2020 г.
После доработки 28 октября 2020 г.
Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Изучено влияние различных условий предварительного синтеза Si_3N_4 методом азотирования при температурах 1350 и 1400°C и дополнительного высокотемпературного спекания при 1800 и 1900°C на свойства реакционно-спеченного нитрида кремния. Образующийся при азотировании вторичный нитрид кремния ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) представляет собой игольчатые зерна, армирующие материал и придающие ему дополнительную механическую прочность. Исследована микроструктура и фазовый состав нитридкремниевых материалов при разном исходном соотношении кремния и нитрида кремния. Полученные материалы по механическим свойствам приближаются к жидкофазно-спеченному и горячепрессованному нитриду кремния.

Ключевые слова: нитрид кремния; процесс азотирования; реакционно-спеченные материалы; механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821020031

Среди керамических материалов, нашедших широкое применение в огнеупорной промышленности, черной и цветной металлургии, радиоэлектронике и других областях техники, в последние два десятилетия особым образом выделился новый класс материалов на основе нитрида кремния, получивший название конструкционная керамика [1]. Такие материалы характеризуются высокой прочностью, твердостью и термостойкостью, низкой плотностью, хорошей окислительной стойкостью и инертностью во многих агрессивных средах. В последние годы повысился интерес к нитридкремниевой керамике, связанный с возможностью эксплуатации изделий из нее при температурах до 1400°C [2, 3].

Одним из распространенных методов получения крупногабаритных изделий на основе нитрида кремния является реакционное спекание (процесс азотирования материала, содержащего частицы кремния) [4–6], такая керамика достигает высоких механических характеристик и отличается хорошей коррозионной стойкостью при меньшей температуре спекания и энергозатратах относительно метода горячего

прессования [7–9] и жидкофазного спекания [10, 11]. При реакционном спекании в среде азота композиции $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Si}$ реализуются следующие физико-химические процессы: образование на зернах первичного нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{I}}$) при температуре выше 1300°C фазы вторичного нитрида кремния ($\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$) в результате взаимодействия кремния с газообразным N_2 , диффузия N_2 через слой образовавшегося $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ на поверхности кремния, растворение азота в кремниевом расплаве с образованием вторичного нитрида ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$), испарение Si и его взаимодействие с газообразным N_2 с образованием вторичного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [12].

Реакционно-спеченные материалы на основе нитрида кремния (RBSN) наряду с малым коэффициентом термического расширения, хорошей термостойкостью и сохранением прочности до высоких температур (1300–1400°C) характеризуются малой усадкой, что позволяет проводить механическую обработку материалов, а также получать спеченные изделия сложных геометрических форм и больших размеров. В последнее время большое внимание уде-

ляется дополнительному высокотемпературному спеканию, проводимому после реакционного спекания (азотирования) Si_3N_4 [4–6].

Таким образом, изучение влияния различных факторов, таких как образование вторичных фаз, наличие остаточного Si, присутствие микропор, на свойства RBSN-материалов, полученных при разных режимах процесса азотирования и последующего высокотемпературного спекания, является актуальной темой исследования.

Цель работы — получение плотных материалов на основе нитрида кремния методом реакционного спекания (азотирования) с последующим высокотемпературным спеканием, обладающих высокими механическими характеристиками.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали следующие материалы: Si (марки КР00, ООО «Ферролабс-групп»), смесь порошков Si_3N_4 , содержащие фазы $\alpha:\beta = 1:2$, содержание кислорода 0.7–1.0 мас% (ООО «Плазмотерм», $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки А — удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 8 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ марки Т20 — $S_{\text{уд}} = 3\text{--}5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), Al_2O_3 (ООО «Плазмотерм», чистота >99.5%, удельная поверхность 7–10 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и Y_2O_3 (ООО «Плазмотерм», чистота >99.99%, удельная поверхность 4 $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Кусковой кремний дробили в установке КИД-60 с последующим измельчением крупки в планетарной мельнице до размера $d_{0.5} = 1\text{--}2 \text{ мкм}$. Микрофотография исходного порошка Si после измельчения представлена на рис. 1.

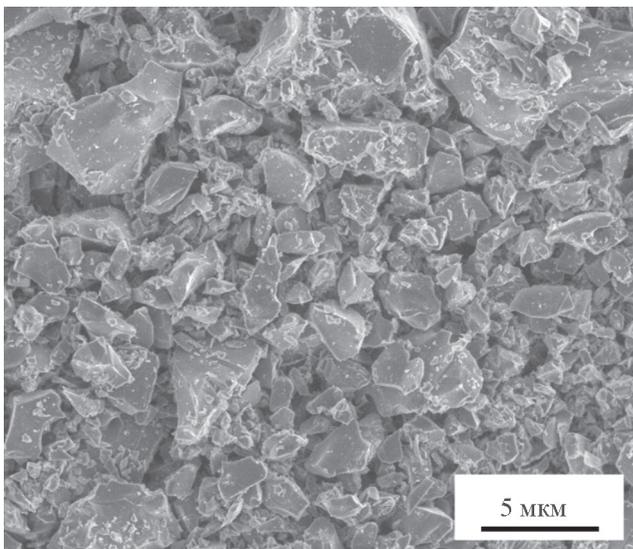


Рис. 1. Микрофотография измельченного порошка Si.

Для получения материалов методом реакционного спекания выбрано 4 состава с соотношением компонентов Si: Si_3N_4 1:0 (SN0), 2:1 (SN1), 1:2 (SN2), 1:3 (SN3). Исходные порошки Si и Si_3N_4 перемешивали в барабанном смесителе в течение 5 ч в среде изопропилового спирта с мелющими телами из спеченного Si_3N_4 . Одновременно в состав шихтовой смеси добавляли Y_2O_3 и Al_2O_3 в соотношении 3:5 в количестве 5 об%, используемые в качестве добавки для высокотемпературного спекания. Суспензию сушили при температуре 110°C в течение 5 ч в вакууме, порошок пластифицировали 2%-ным водным раствором полиэтиленгликоля и гранулировали протиркой через сито с размером ячеек 315 мкм. Методом полусухого формования прессовали образцы размером 5 × 5 × 50 мм при давлении 100 МПа.

Процесс азотирования образцов проводили в печи сопротивления при непрерывном потоке азота со скоростью 1 л·мин⁻¹ при температурах 1350°C в течение 10 ч и 1400°C в течение 8 ч. Дополнительное высокотемпературное спекание азотированных образцов на основе Si_3N_4 проводили в печи сопротивления марки ЭСКВГ-16/22 ГМ 7 при температуре 1800 и 1900°C с выдержкой в течение 6 ч в среде N_2 под давлением 0.02 и 0.1 МПа. Образцы при спекании укладывали в графитовые тигли на подложки из $\text{BN}_{\text{гекс}}$. Образцы полностью засыпали смесью порошков $\text{Si}_3\text{N}_4:\text{BN}_{\text{гекс}}:\text{AlN}$ в соотношении 1:0.5:0.25. Степень азотирования определяли из рассчитанного прироста массы по реакции



Линейную усадку (Y) рассчитывали исходя из определения размеров образцов после процессов азотирования и высокотемпературного спекания. Плотность (ρ) азотированных и спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде. Теоретическую плотность ($\rho_{\text{теор}}$) спеченных RBSN-материалов оценивали из расчета условного состава 95 об% Si_3N_4 и 5 об% ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$) по правилу смесей. Относительную плотность ($\rho_{\text{отн}}$) вычисляли из соотношения $(\rho/\rho_{\text{теор}}) \cdot 100\%$.

Рентгенофазовый анализ азотированных и спеченных материалов проводили с отшлифованной поверхности образцов на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с CuK_α -излучением и Ni-фильтром. Количественный анализ $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ азотированных продуктов проводили с использованием программы Crystallographica Search-Match. Микроструктуры азотированных и спеченных материалов исследовали с

помощью сканирующей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Vega 3 SBH. Перед исследованием микроструктуры поверхность образцов покрывали слоем углерода толщиной 30 нм. Предел прочности при трехточечном изгибе ($\sigma_{изг}$) определяли на разрывной машине Shimadzu AGS-X-300kN. Модуль упругости (E) определяли резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу (HV) определяли методом индентирования на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 0.7 кг, критический коэффициент интенсивности напряжений (K_{1C}) рассчитывали на основе измерений длины трещин (a), исходящих из угла отпечатка пирамиды Виккерса при нагрузке (P), по формуле

$$K_{1C} = 0.073Pa^{1/2}/a^2. \quad (2)$$

Обсуждение результатов

Из-за высокой степени ковалентности химической связи в нитриде кремния получить плотные образцы на основе Si_3N_4 можно только при реализации механизма жидкофазного спекания [13]. В качестве спекающих добавок, образующих жидкую фазу, используют оксиды Al_2O_3 , MgO , Y_2O_3 , SiO_2 , CeO_2 , Eu_2O_3 , Ln_2O_3 и др., как индивидуальные, так и в виде двух-, трехкомпонентных эвтектических смесей.

Согласно [14], механизм жидкофазного спекания нитрида кремния с оксидами (включающими Al_2O_3) может состоять из следующих стадий: уплотнение частиц по твердофазному механизму спекания; образование легкоплавких силикатов и стекло; перераспределение частиц Si_3N_4 в присутствии жидкой

силикатной фазы; взаимодействие $\alpha-Si_3N_4$, $\beta-Si_3N_4$ с силикатным расплавом на межфазной границе; образование на поверхности частиц Si_3N_4 пленки оксинитрида (Si, Al), представляющего собой твердый раствор нитрида кремния в оксиде; рост зерен $\beta-Si_3N_4$ в результате $\alpha \rightarrow \beta$ -фазового перехода. Образующаяся на поверхности частиц Si_3N_4 фаза называется «сиалоном» (SiAlON).

В процессе реакционного спекания происходит частичное азотирование кремния с образованием $\beta-Si_3N_4$. Рост зерен вторичного нитрида кремния происходит в межзеренном пространстве первичных частиц $Si_3N_4^I$ до максимального заполнения пор фазой $Si_3N_4^{II}$ (для материалов SN1–SN3). В материале SN0 (не содержащем до реакционного спекания частиц нитрида кремния) на поверхности образцов при азотировании образуется слой вторичного нитрида кремния, уменьшающий скорость диффузии азота в объем материала. Количество образовавшегося после реакционного спекания вторичного $\beta-Si_3N_4$ в материалах SN0 минимальное, что подтверждается значительной пористостью (38.2% при температуре 1350°C) (табл. 1). После реакционного спекания материал является более плотным, что связано с образованием вторичного нитрида кремния и частичным заполнением пор, это объясняет его малую усадку ($V < 1.5\%$). Содержание $\beta-Si_3N_4$ увеличивается в процессе реакционного спекания при условии, что для исходных материалов (составы SN1–SN3) отношение $\beta/(\alpha + \beta) = 0.667$. Это означает, что помимо образования вторичного нитрида кремния также происходит фазовое превращение $\alpha \rightarrow \beta-Si_3N_4$ (при температуре выше 1300°C), скорее всего из-за образования жидкой фазы,

Таблица 1

Характеристики прессованных заготовок и реакционно-спеченных Si_3N_4 -материалов

Состав	Свойства прессованных материалов		Температура азотирования, °C	Свойства материалов после процесса азотирования				
	кажущаяся плотность ρ , г·см ⁻³	относительная плотность $\rho_{отн}$, %		$\beta/(\alpha + \beta)$, мас%	кажущаяся плотность ρ , г·см ⁻³	относительная плотность $\rho_{отн}$, %	усадка U , %	пористость Π , %
SN0	1.28	54.9	1350	—	1.44	61.5	1.16	38.2
			1400	—	1.48	63.4	1.31	36.3
SN1	1.51	57.6	1350	0.912	1.71	65.2	1.23	34.5
			1400	0.935	1.77	67.6	1.49	32.1
SN2	1.75	60.2	1350	0.793	2.09	71.8	1.08	27.9
			1400	0.817	2.15	74.1	1.21	25.7
SN3	1.87	62.7	1350	0.768	2.04	68.4	0.87	31.2
			1400	0.784	2.10	70.4	0.96	29.3

соответственно эвтектическая температура в системе $\text{SiO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ должна быть менее 1350°C .

Степень азотирования и плотность синтезированных материалов увеличиваются, а открытая пористость уменьшается с повышением температуры с 1350 до 1400°C . На дифрактограммах материалов SN2 и SN3 не обнаружено пиков Si, что свидетельствует о полном азотировании при реакционном спекании. Материалы SN0 и SN1 содержат большое количество Si в исходном составе, который даже при 1400°C не полностью азотируется до $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$. При температуре 1350°C вследствие меньшей степени азотирования количество остаточного Si в реакционно-спеченных материалах SN0 и SN1 еще больше. При азотировании кремния в процессе реакционного спекания формируются зерна $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ игольчатой формы, которые плотно закрывают все каналы диффузии азота в объем материала, поэтому для материалов SN0 и SN1 характерна плотная структура поверхностного слоя и высокая пористость в объеме (закрытая пористость).

Основу материала составляет фаза $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ с небольшим количеством низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. На дифрактограмме виден пик Si, интенсивность которого уменьшается при повышении температуры реакционного спекания до 1400°C (рис. 2). В материале начинает образовываться фаза SiAlON , но из-за малого содержания исходного Al_2O_3 интенсивность ее пиков на дифрактограмме низкая. Можно

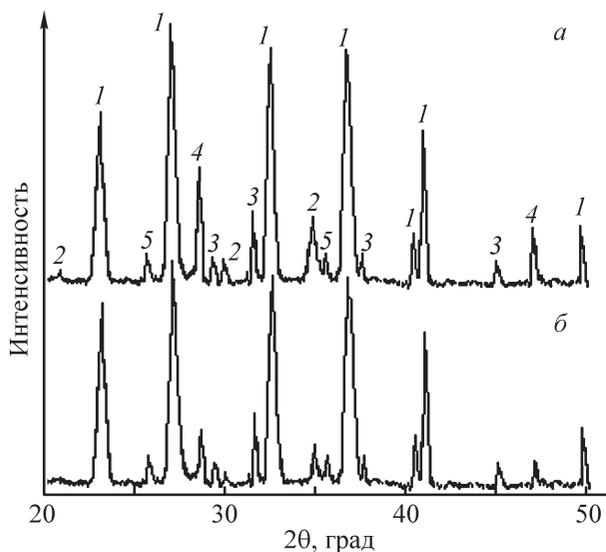


Рис. 2. Рентгенофазовые дифрактограммы реакционно-спеченного Si_3N_4 (SN1) при 1350°C , 10 ч (а), 1400°C , 8 ч (б).

1 — $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, 2 — $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 3 — $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$, 4 — Si, 5 — SiAlON .

предположить, что технологическая засыпка положительно влияет на процессы азотирования кремния, перекристаллизацию $\alpha \rightarrow \beta$ фазы нитрида кремния, а следовательно, оказывает влияние и на процессы спекания и уплотнения материалов. Образование кристаллической фазы $\text{Y}_4\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}_7$ объясняется реакцией, протекающей при температуре 1350°C :



Большое количество фазы $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ в материалах SN0 и SN1 (рис. 2) связано скорее всего с неполным прохождением реакции азотирования, даже при температуре 1400°C , и большим содержанием остаточного Si.

Небольшое количество остаточного кремния ($\text{Si}_{\text{ост}}$) всегда существует в полностью азотированных материалах, он может быть обнаружен, например, методом энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного анализа [15]. Присутствие в материале $\text{Si}_{\text{ост}}$ поддерживает высокую активность кремния в фазе вторичного нитрида кремния, через которую происходит массоперенос, в процессе спекания при низком давлении N_2 . Также наличие $\text{Si}_{\text{ост}}$ должно дополнительно подавлять разложение Si_3N_4 , уменьшая равновесное парциальное давление N_2 . Поскольку растворимость азота в жидком Si довольно высока, он способствует быстрой диффузии N_2 и образованию вторичного $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ по реакции жидкость–газ во время процесса азотирования [16]. Следует подчеркнуть, что слишком большое количество остаточного Si нежелательно для высокотемпературного спекания, поскольку из-за плохой смачиваемости частиц Si_3N_4 жидким Si капли расплавленного кремния коагулируют и могут выдавливаться из материала по каналам с открытыми порами [17]. Также слишком большое количество $\text{Si}_{\text{ост}}$ в реакционно-спеченном Si_3N_4 приводит к снижению его механических характеристик [6–8].

При повышении температуры спекания возрастает скорость взаимодействия Si с N_2 с образованием $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, что способствует получению более плотного материала (табл. 1). Уменьшение длительности спекания (до 8 ч) не влияет на уплотнение Si_3N_4 -материала при условии повышения конечной температуры реакционного спекания до 1400°C .

Зерна Si_3N_4 остаются мелкими и равноосными, практически не изменяя исходного размера (рис. 3). В процессе спекания путем кристаллизации из газовой фазы через жидкий кремний на зернах первичного нитрида кремния происходит рост зерен вторичного нитрида $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$, размер которых

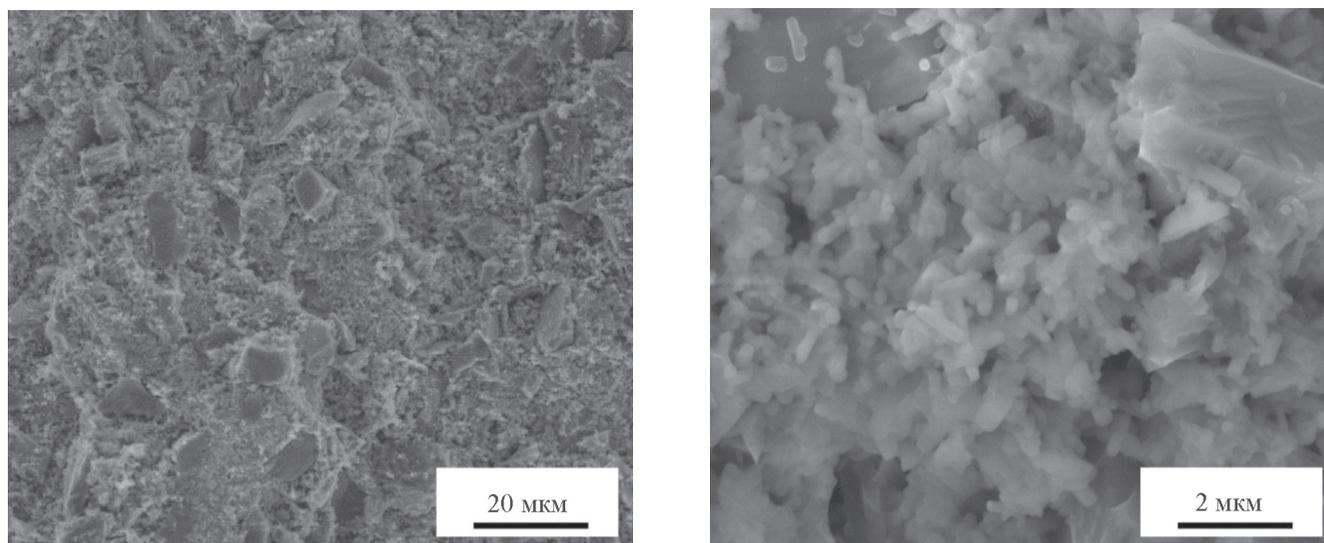


Рис. 3. Фрактограммы материала SN1, спеченного при температуре 1350°C в течение 10 ч.

$d:l = (0.2-0.3):(0.8-1.2)$ мкм. Образующийся $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$ скрепляет и армирует материал, повышая его механическую прочность. Помимо микропор (<1 мкм) в материале присутствуют также макропоры (>1 мкм) размером до 2–3 мкм. Как показано в работе [8], размер макропор зависит от исходного размера частиц порошка Si.

В стандартных реакционно-спеченных материалах образование вторичного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ связано с газофазной реакцией между Si и азотом по механизму испарение–конденсация (аналогичному процессу химического осаждения из газовой фазы) [8, 9]. Образующаяся фаза $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ оседает на поверхность исходных частиц нитрида кремния, заполняя малые поры и увеличивая размер крупных пор. Поскольку реакция азотирования является сильноэкзотермической, во время процесса азотирования могут возникать большие температурные градиенты, сопровождающиеся локальным повышением температуры до 1500–1600°C [18]. Поэтому характерные газофазные процессы между Si (температура плавления которого 1410°C) и азотом могут протекать даже при температуре азотирования 1350°C.

При высоком давлении N_2 (0.1 МПа) увеличивается скорость диффузии газа, что приводит к получению более плотных материалов (большому количеству фазы $\text{Si}_3\text{N}_4^{\text{II}}$) (рис. 4). Скорость диссоциации нитрида кремния при температуре 1900°C достаточно высокая, что приводит к дополнительной пористости материалов, спеченных при нормальном (0.02 МПа) давлении N_2 . Большее давление N_2 (0.1 МПа) минимизирует диссоциацию Si_3N_4 , увеличивая его конечную плотность (рис. 4). Достичь высокой плотности

(более 98.0% от теоретической) можно при дополнительном высокотемпературном спекании при 1800°C.

На фотографиях микроструктуры четко видно образование более плотного материала ($\rho_{\text{отн}} = 98.2\%$), спеченного при 1800°C (рис. 5, а), в сравнении с материалом, спеченным при температуре 1900°C (рис. 5, б), характеризующимся высокой пористостью из-за частичной диссоциации Si_3N_4 . Микроструктура SN1-материалов представлена зернами нитрида кремния (серая фаза), оксинитридом иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$ (светлые вкрапления) и порами (рис. 5, в). Визуально

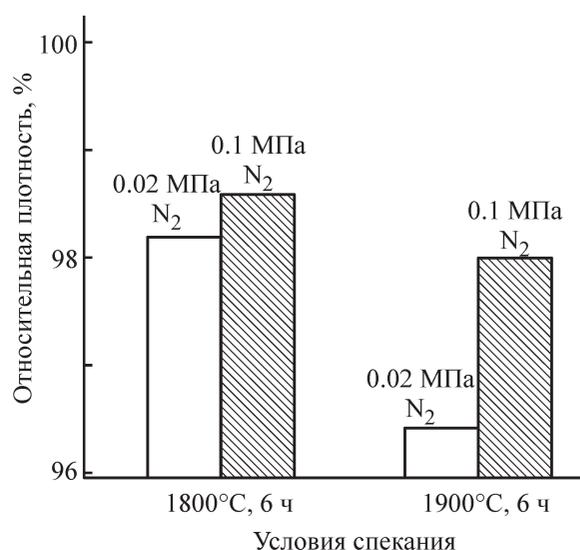


Рис. 4. Гистограмма плотности спеченных N1-материалов при 1800 и 1900°C в течение 6 ч в среде N_2 под давлением 0.02 и 0.1 МПа (реакционное спекание при 1350°C в течение 10 ч).

большее количество пор объясняется частичным отрывом зерен нитрида кремния от материала при разрезке образцов и дальнейшей их шлифовке в местах малого содержания скрепляющей оксинитридной фазы.

Значения плотности и пористости спеченных материалов определяют их упругие и механические свойства (модуль упругости E , прочность при изгибе $\sigma_{\text{изг}}$, критический коэффициент интенсивности напряжений K_{1C}) (табл. 2, 3).

Модуль упругости реакционно-спеченных материалов зависит от дефектов структуры (пор, микротрещин и др.), а также от количества вводимых оксидов, имеющих более низкий модуль упругости. Проведение процесса азотирования при 1400°C , давлении N_2 0.1 МПа способствует получению более плотных материалов при дальнейшем спекании (1800°C), которые характеризуются высоким модулем упругости, напротив, при равных условиях процесса

азотирования, но повышенной температуре спекания (1900°C) модуль упругости материалов снижается (табл. 2) из-за увеличения пористости. Данные зависимости характерны и для показателей прочности. Более плотные реакционно-спеченные материалы достигают высокой прочности при изгибе (табл. 2). Максимальная прочность материала SN1 достигнута на образцах, азотированных при температуре 1400°C в течение 8 ч и дополнительно спеченных при 1800°C при давлении N_2 (0.1 МПа) в течение 6 ч, — $\sigma_{\text{изг}} = 480 \pm 10$ МПа.

Критический коэффициент интенсивности напряжений и твердость по Виккерсу измерены на плотных материалах всех составов, азотированных при температуре 1400°C в течение 8 ч и дополнительно спеченных при 1800°C , давлении N_2 — 0.1 МПа, в течение 6 ч (табл. 3).

Трещины в материале распространяются по интеркристаллитному механизму, огибая зерна нитрида

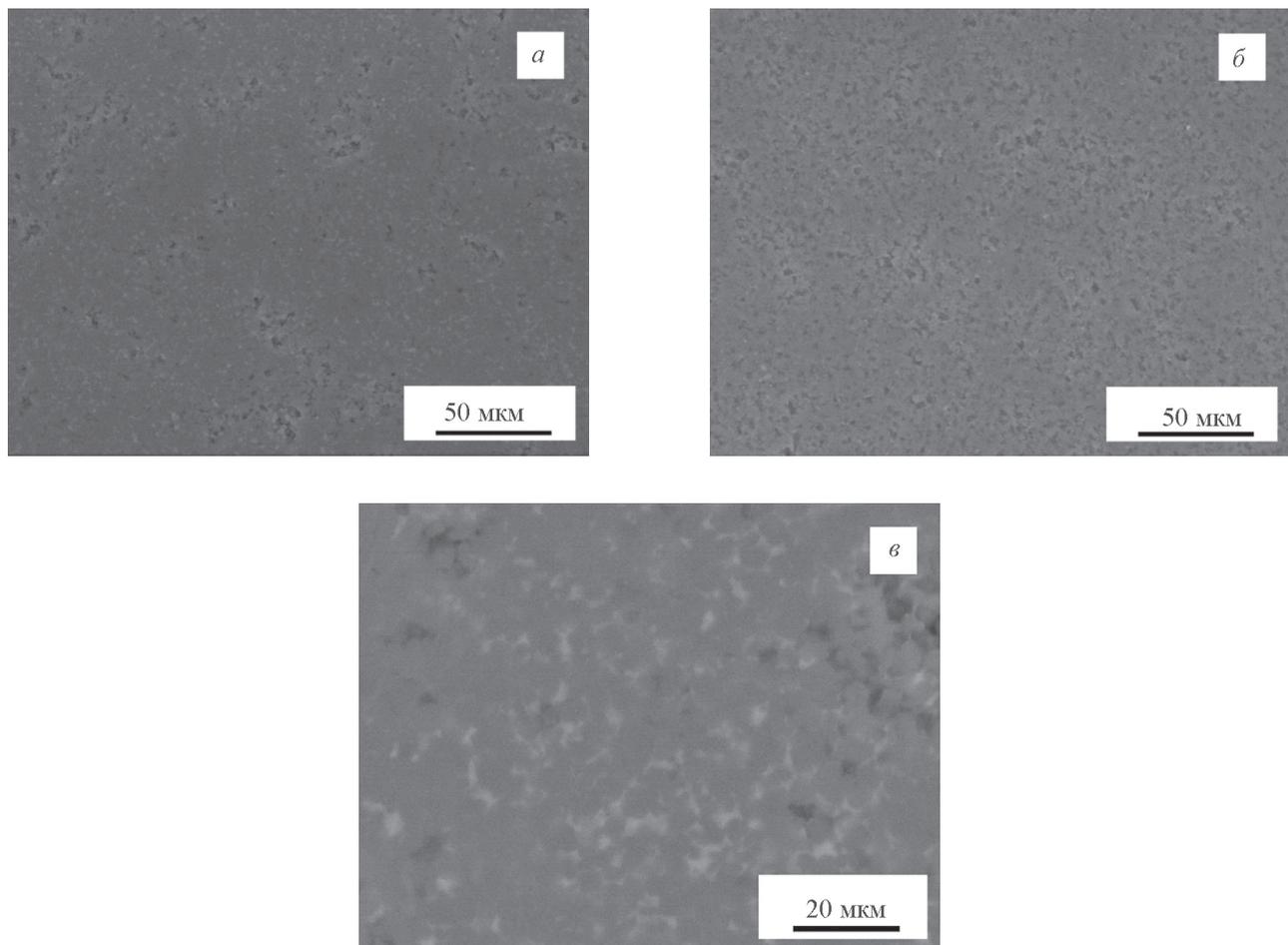


Рис. 5. Микроструктуры SN1-материалов, спеченных при температуре 1800 (а, в) и 1900°C (б) в течение 6 ч при нормальном давлении N_2 (0.02 МПа).

Серая фаза — зерна нитрида кремния, светлая фаза — оксинитрид иттрия $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{N}_4\text{O}_3$.

Таблица 2
Физико-механические свойства SN1-материалов, спеченных при разной температуре

Температура азотирования, °С	Температура дополнительного спекания, °С	Давление газа (N ₂), МПа	Плотность $\rho \pm 0.01$, г·см ⁻³	Пористость $P \pm 0.1$, %	Модуль упругости $E \pm 5$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа
1350	1800	0.2	3.19	1.8	265	435
		1.0	3.20	1.3	278	463
	1900	0.2	3.13	3.5	231	428
		1.0	3.18	2.0	261	441
1400	1800	0.2	3.20	1.5	275	442
		1.0	3.21	1.2	290	480
	1900	0.2	3.14	3.3	245	413
		1.0	3.19	1.8	271	429

кремния. При увеличении количества игольчатых зерен нитрида кремния (рис. 3, б) в структуре материала путь трещины возрастает, что характеризует большую трещиностойкость материала, соответственно увеличивается значение критического коэффициента интенсивности напряжений. Аналогичная тенденция характерна для реакционно-спеченных карбида кремния [19] и карбида бора [20]. Максимальное значение K_{1C} достигается на материале SN1, имеющем большое количество кремния в исходном составе, который в процессе азотирования, превращаясь в Si₃N₄^{II}, армирует материал, придавая ему высокую стойкость к распространению трещин (табл. 3).

Твердость Si₃N₄-материала зависит от твердостей входящих в него фаз (Si₃N₄^I, Si₃N₄^{II}, Si_{ост}, Y₂Si₃N₄O₃, SiAlON, поры), поэтому у материалов с большим содержанием остаточного кремния или значительной пористостью (реакционно-спеченный нитрид кремния SN0 и SN3) уровень твердости снижается (табл. 3).

Спекание под большим давлением газа (0.1 МПа) для всех материалов приводит к небольшому увеличению усадки при спекании (до 2.5–3.0%), но характеризуется снижением потери массы по сравнению

со спеканием при малом давлении газа (0.02 МПа). Как правило, потеря массы при реакционном спекании нитрида кремния вызвана разложением Si₃N₄ (при температуре выше 1800°C), а также взаимодействием его с кислородсодержащими соединениями (Y₂Si₃N₄O₃, SiO₂, SiAlON) с образованием газообразного SiO. Спекание в условиях высокого давления N₂ может подавить диссоциацию нитрида кремния [21]. Потеря массы материалов SN0 и SN1 низкая при уменьшении степени азотирования. По сравнению с жидкофазно-спеченными (SSN) [22–24] и горячепрессованными (HPSN) [25, 26] Si₃N₄-материалами (табл. 4) полученные в работе материалы показывают меньшую усадку при спекании.

Основной особенностью реакционно-спеченных нитридкремниевых материалов является возможность использования крупных исходных порошков нитрида кремния, лучшая обрабатываемость и соответственно возможность получать изделия сложной формы и крупных габаритных размеров, а также использования минимального количества спекающих добавок при условии высоких механических характеристик (табл. 2, 3).

Таблица 3
Механические свойства реакционно-спеченных нитридкремниевых материалов

Материал	Относительная плотность $\rho_{отн} \pm 0.1$, %	Критический коэффициент интенсивности напряжений $K_{1C} \pm 0.2$, МПа·м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу $HV \pm 0.1$, ГПа
SN0	97.7	4.4	16.7
SN1	98.7	5.3	17.5
SN2	98.8	5.0	17.8
SN3	98.3	4.9	17.1

Таблица 4
Физико-механические свойства различных материалов на основе нитрида кремния

Материал	Температура спекания, °С	Количество спекающей добавки ($Y_2O_3-Al_2O_3$), об%	Плотность $\rho \pm 0.01$, г·см ⁻³	Пористость $\Pi \pm 0.1$, %	Модуль упругости $E \pm 5$, МПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг} \pm 10$, МПа
SN1	1800	5	3.20	1.5	275	432
SN2	1800	5	3.22	1.2	280	457
SSN	1780	15	3.20	2.5	260	520
HPSN	1750	5	3.25	1.0	290	650

Выводы

В работе изучено влияние параметров термообработки реакционно-спеченного нитрида кремния, таких как температура и давление газа (N_2), на микроструктуру, фазовый состав и физико-механические характеристики. Показано, что зерна вторичного нитрида кремния ($\beta-Si_3N_4$), образующиеся при азотировании, имеют игольчатую структуру, армирующую материал и придающую ему дополнительную механическую прочность. Большое количество кремния, вводимого в материал, способствует образованию плотного $Si_3N_4^{II}$ в поверхностном слое, который тормозит диффузию азота в объем материала, что приводит к значительной объемной пористости. Остаточный кремний способствует диффузионным процессам, однако большое его количество негативно влияет на механические характеристики реакционно-спеченного нитрида кремния. Время реакционного спекания (процесса азотирования) оказывает меньшее влияние на уплотнение, чем температура, при повышении которой ускоряются диффузионные процессы и увеличивается степень азотирования материала. Дополнительное спекание при температуре 1900°С сопровождается интенсивной диссоциацией нитрида кремния, которая частично подавляется спеканием при высоком давлении газа N_2 , тем не менее оптимальным является спекание при 1800°С. Полученные реакционно-спеченные нитридкремниевые материалы достигают высоких механических характеристик при значительно меньших технологических затратах по сравнению со стандартными горячепрессованными материалами на основе нитрида кремния.

Благодарности

Оборудование частично предоставлено «Инжиниринговым центром» СПбГТИ(ТУ).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н., с.н.с. лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов РАН, ORSID: <https://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Список литературы

- [1] *Briggs J.* Engineering ceramics in Europe and the USA. UK, Worcester, 2011. P. 20–150.
- [2] *Zhu X., Zhou Y., Hirao K.* Post-densification behavior of reaction-bonded silicon nitride (RBSN): Effect of various characteristics of RBSN // *J. Mater. Sci.* 2004. V. 39. N 18. P. 5785–5797. <https://doi.org/10.1023/B:JMSS.0000040090.33370.66>
- [3] *Klemm H.* Silicon nitride for high-temperature applications // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. N 6. P. 1501–1522. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03839.x>
- [4] *Park J. S., Lee H. J., Ryu S. S., Lee S. M., Hwang H. J., Han Y. S.* Optimization of binder burnout for reaction bonded Si_3N_4 substrate fabrication by tape casting method // *J. Korean Ceram. Soc.* 2015. V. 52. N 6. P. 435–440. <https://doi.org/10.4191/kcers.2015.52.6.435>
- [5] *Zhou Y., Hyuga H., Kusano D., Yoshizawa Y.I., Ohji T., Hirao K.* Development of high-thermal-conductivity silicon nitride ceramics // *J. Asian Ceram. Soc.* 2015. V. 3. N 3. P. 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.03.003>
- [6] *Lee S. H., Cho C. R., Park Y. J., Ko J. W., Kim H. D., Lin H. T., Becher P.* Densification of reaction bonded silicon nitride with the addition of fine Si powder-effects on the sinterability and mechanical properties // *J. Korean Ceram. Soc.* 2013. V. 50. N 3. P. 218–225. <https://doi.org/10.4191/kcers.2013.50.3.218>

- [7] Li W., Wu Y., Huang R., Ye S., Lin H. T. Effect of Si addition on the mechanical and thermal properties of sintered reaction bonded silicon nitride // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. N 15. P. 4491–4496. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.029>
- [8] Yao D., Xia Y., Zuo K. H., Jiang D., Günster J., Zeng Y. P., Heinrich J. G. The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si₃N₄ ceramics // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. N 15. P. 3461–3467. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.018>
- [9] Park Y. J., Park M. J., Kim J. M., Lee J. W., Ko J. W., Kim H. D. Sintered reaction-bonded silicon nitrides with high thermal conductivity: The effect of the starting Si powder and Si₃N₄ diluents // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. N 5. P. 1105–1113. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.11.040>
- [10] Перевислов С. Н., Несмелов Д. Д. Свойства композиционной керамики на основе SiC и Si₃N₄ с наноразмерной составляющей // Стекло и керамика. 2016. № 7. С. 15–17 [Perevislov S. N., Nesmelov D. D. Properties of SiC and Si₃N₄ based composite ceramic with nanosize component // Glass Ceram. 2016. V. 73. N 7–8. P. 249–252. <https://doi.org/10.1007/s10717-016-9867-y>]
- [11] Lysenkov A. S., Ivicheva S. N., Titov D. D., Kargin Y. F., Kim K. A., Frolova M. G., Melnikova I. S. Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO–TiO₂ system // IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng. IOP Publ. 2019. V. 525. N 1. P. 012080. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012080>
- [12] Lukianova O. A., Khmara A. N., Perevislov S. N., Kolesnikov D. A., Krasilnikov V. V. Electrical resistivity of silicon nitride produced by various methods // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 7. P. 9497–9501. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.198>
- [13] Golla B. R., Ko J. W., Kim J. M., Kim H. D. Effect of particle size and oxygen content of Si on processing, microstructure and thermal conductivity of sintered reaction bonded Si₃N₄ // J. Alloys Compd. 2014. V. 595. P. 60–66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.131>
- [14] Перевислов С. Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками // Стекло и керамика. 2013. № 7. С. 34–38 [Perevislov S. N. Mechanism of liquid-phase sintering of silicon carbide and nitride with oxide activating additives // Glass Ceram. 2013. V. 70. N 7–8. P. 265–268. <https://doi.org/10.1007/s10717-013-9557-y>].
- [15] Imashuku S., Imanishi A., Kawai J. Development of miniaturized electron probe X-ray microanalyzer // Anal. Chem. 2011. V. 83. N 22. P. 8363–8365. <https://doi.org/10.1021/ac201958d>
- [16] Chowdhury C., Datta A. Silicon-doped nitrogen-coordinated graphene as electrocatalyst for oxygen reduction reaction // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. N 48. P. 27233–27240. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b09203>
- [17] Brynjulfssen I., Bakken A., Tangstad M., Arnberg L. Influence of oxidation on the wetting behavior of liquid silicon on Si₃N₄-coated substrates // J. Cryst. Growth. 2010. V. 312. N 16–17. P. 2404–2410. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.05.006>
- [18] Jin X., Xing P., Zhuang Y., Kong J., Jiang S., Wei D. Effect of Si₃N₄ diluent on direct nitridation of silicon powder // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 8. P. 10943–10950. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.175>
- [19] Несмелов Д. Д., Перевислов С. Н. Реакционно-спеченные материалы на основе карбида бора и карбида кремния (обзор) // Стекло и керамика. 2014. № 9. С. 14–21 [Nesmelov D. D., Perevislov S. N. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // Glass Ceram. 2015. V. 71. N 9–10. P. 313–319. <https://doi.org/10.1007/s10717-015-9677-7>].
- [20] Перевислов С. Н. Оценка трещиностойкости реакционно-спеченных композиционных материалов на основе карбида бора // Новые огнеуп. 2019. № 3. С. 49–54. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2019-3-49-54> [Perevislov S. N. Evaluation of the crack resistance of reactive sintered composite boron carbide-based materials // Refract. Ind. Ceram. 2019. V. 60. N 2. P. 168–173. <https://doi.org/10.1007/s11148-019-00330-0>].
- [21] Lange F. F. Liquid-phase sintering: Are liquids squeezed out from between compressed particles? // Commun. Am. Ceram. Soc. 1982. V. 65. N 2. P. 23. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1982.tb10373.x>
- [22] Berroth K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations // Adv. Sci. Technol. — Trans Tech Publications Ltd. 2010. V. 65. P. 70–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AST.65.70>
- [23] Becher P. F., Shibata N., Painter G. S., Averill F., Van Benthem K., Lin H. T., Waters S. B. Observations on the influence of secondary Me oxide additives (Me = Si, Al, Mg) on the microstructural evolution and mechanical behavior of silicon nitride ceramics containing Re₂O₃ (Re = La, Gd, Lu) // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. N 2. P. 570–580. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03435.x>
- [24] Guo W. M., Wu L. X., Ma T., You Y., Lin H. T. Rapid fabrication of Si₃N₄ ceramics by reaction-bonding and pressureless sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. N 16. P. 3919–3924. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.007>
- [25] Каргин Ю. Ф., Лысенков А. С., Ивичева С. Н., Захаров А. И., Попова Н. А., Солнцев К. А. Микроструктура и свойства керамики из нитрида кремния с добавками алюмината кальция // Неорган. мате-

- риалы. 2010. Т. 46. № 7. С. 892–896 [Kargin Y. F., Lysenkov A. S., Ivicheva S. N., Zakharov A. I., Popova N. A., Solntsev K. A. Microstructure and properties of silicon nitride ceramics with calcium aluminate additions // *Inorg. Mater.* 2010. V. 46. N 7. P. 799–803. <https://doi.org/10.1134/S0020168510070204>].
- [26] Jiang Q. G., Guo W. M., Liu W., Gu S. X., Cheng L. X., Liu J., Zhou M. P., Wu S. H. Influence of powder characteristics on hot-pressed Si₃N₄ ceramics // *Sci. Sinter.* 2017. V. 49. N 1. P. 81–89. <https://doi.org/10.2298/SOS1701081J>
-

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ АЛЮМОМАГНИЕВЫХ ОКСИДОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТА ЦЕНТРОБЕЖНОЙ ТЕРМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ГИББСИТА

© А. В. Жужгов, В. Ю. Кругляков, Е. А. Супрун, Р. С. Проценко, Л. А. Исупова

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: faleks2010@gmail.com

Поступила в Редакцию 4 августа 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

С использованием методов рентгеновского, термического, микроскопического, адсорбционного и химического анализа изучена возможность получения алюмината магния при взаимодействии продукта центробежной термической активации гиббсита и насыщенного водного раствора нитрата магния при комнатной температуре и 150°C. Показано, что взаимодействие при 150°C реагентов, взятых в стехиометрическом соотношении по катионам, приводит к образованию фазы слоистого двойного гидроксида состава $MgAl_2(OH)_{1.85}(NO_3)_{0.88} \cdot 0.13H_2O$, термообработка которого при температуре 550°C обеспечивает формирование стехиометрической шпинели $MgAl_2O_4$ с удельной поверхностью $\sim 150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Традиционная пропитка продукта центробежной термической активации гиббсита по влагоемкости концентрированным раствором нитрата магния при комнатной температуре и последующая термообработка при 550°C приводит к образованию твердого раствора на основе низкотемпературной формы $\gamma\text{-}Al_2O_3$ с удельной площадью поверхности $\sim 180 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, содержащего $\sim 4.55 \text{ мас}\%$ магния. Полученные образцы различаются морфологией частиц и содержанием магния на поверхности. По сравнению с традиционным методом соосаждения способ позволяет существенно сократить количество исходных реагентов, технологических стадий, а также минимизировать или полностью исключить образование сточных вод.

Ключевые слова: продукт центробежной термической активации гиббсита; алюминат магния; синтез

DOI: 10.31857/S0044461821020043

Катализаторы и носители на основе алюминатов щелочноземельных металлов, в частности, таких как алюминаты магния ($MgAl_2O_4$) со структурой шпинели, представляют значительный практический интерес благодаря нейтральным кислотно-основным характеристикам поверхности и очень высокой термической стабильности, что важно при разработке новых и усовершенствовании существующих катализаторов для процессов гидрирования/дегидрирования, а также катализаторов высокотемпературных окислительных процессов [1–7]. Алюминаты находят также широкое применение в качестве огнеупоров, структурированной керамики, обладают повышенной механической прочностью, термической и химической устойчивостью [1–3]. Традиционный метод

приготовления алюмомагниевого шпинелей, основанный на способе высокотемпературного прокаливания механических смесей оксидов и (или) гидроксидов соответствующих металлов при температурах 1100–1300°C и выше в окислительной либо инертной атмосфере [8–10], энергозатратен и не позволяет готовить высокодисперсные порошки.

Распространенным способом приготовления алюминатов магния является метод совместного осаждения (золь-гель технология) гидроксокомплексов Al^{3+} и Mg^{2+} из смешанных водных растворов солей различной природы [1, 2, 4–6, 9–11]. Образующиеся осадки после соосаждения в виде гелей декантируют, фильтруют, промывают от примесей анионов, сушат в интервале температур 80–110°C и прокаливают

при температурах 500–600°C и выше, в результате чего формируются алюминаты магния со структурой шпинели. В литературе существует многообразие вариантов приготовления Mg-алюминиевых систем с применением золь-гель технологии путем варьирования времени и температуры старения осадков, соотношения катионов магния и алюминия, использования стадии отмывки или ее исключения, изменения порядка и скорости приливания одного раствора к другому и т. д. Преимуществом метода соосаждения (и в целом осаждения), например, перед способом высокотемпературного спекания оксидно-гидроксидных смесей является более низкая температура образования алюминатов магния. Однако метод осаждения характеризуется многостадийностью и использованием большого количества растворов солей, кислот или щелочей. Соосажденные гели содержат примеси анионов (нитратов, сульфатов, хлоридов, карбонатов и т. д.), которые могут быть удалены только с использованием большого объема промывных вод.

Часто для модифицирования кислотно-основных свойств поверхности оксида алюминия используется метод пропитки растворами различных солей магния (нитратов, хлоридов, карбонатов, а также органических растворов этих солей) по влагоемкости предварительно подготовленных носителей или их предшественников — гидроксидов алюминия. После термообработки при температурах выше 600–800°C это приводит к образованию магнийсодержащих шпинелеподобных структур («протошпинелей») [7, 12, 13]. Недостатком метода пропитки по влагоемкости является ограничение по вводимой концентрации катионов Mg^{2+} , связанное с ограниченным влагопоглощением носителя и пределом растворимости соли в пропиточном растворе.

В литературе описаны подходы к получению бинарных Al–Mg-соединений, основанные на физических методах интенсификации процессов. Например, в работах [14–16] описаны способы получения алюмината магния с микрометровым размером частиц обработкой в автоклаве при температурах 350–450°C смеси гидроксида алюминия и оксида магния в присутствии добавок или соосажденных гидроксидов. Полученный хорошо окристаллизованный алюминат магния перспективен для использования в качестве сырья при синтезе монокристаллов [14].

В работе [17] описан механохимический метод получения порошка однофазного алюмината магния, заключающийся в механохимической обработке смеси гидроксидов магния и алюминия, взятых в стехиометрическом соотношении по катионам, и последующем ее прокаливании при 1000°C. Показано, что

гидрохимическая обработка продуктов механической активации смеси гидроксидов магния и алюминия в воде при 20–95°C в течение 0.25–2 ч приводит к образованию слоистого двойного гидроксида магния и алюминия состава $[Mg_xAl_{(1-x)}(OH)_2](OH)_{(1-x)}$, дальнейшее термическое разложение которого при температуре не ниже 800°C позволяет получать алюминат магния при более низкой температуре синтеза по сравнению с термическим разложением механически активированной смеси, что обеспечивает более высокую удельную поверхность оксида.

В работах [18, 19] подробно исследованы процессы «старения» механически активированного гиббсита в водных растворах азотнокислых солей $M^{2+}(NO_3)_2$ (где M^{2+} — Zn, Cu, Ni, Co) при комнатной температуре и в условиях автоклавной обработки. Показано, что «старение» гиббсита при комнатной температуре не обеспечивает формирования сложных соединений алюминия с соответствующим катионом. Образование слоистых двойных гидроксидов наблюдается только при использовании механохимически активированных образцов гиббсита в условиях автоклава при температуре 150°C в течение 48 ч.

Механохимическая активация исходных реагентов перед спеканием позволяет снизить температуру прокаливания по сравнению с керамическим методом, а также исключить стадию осаждения и образования сточных вод, что характерно для метода осаждения. Вместе с тем механохимический метод требует специального оборудования и широкого распространения для получения материалов на промышленном уровне не получил.

Помимо механохимической активации порошка гиббсита среди известных способов, получивших наиболее широкое практическое применение в производстве носителей, катализаторов и осушителей, получил метод термоактивации. Разновидностями метода, в частности, являются методы термохимической активации [20, 21] и центробежной термоактивации, разработанные в ИК СО РАН [22]. Продукты термоактивации гиббсита по сравнению с исходным гиббитом характеризуются повышенной химической активностью по отношению к электролитам — более высокими степенями растворения в кислотах и щелочах [22, 23]. Благодаря этим свойствам продукты быстрого нагрева порошка гиббсита могут быть перспективными для получения алюмината магния со структурой шпинели. Можно было ожидать, что при взаимодействии продуктов термоактивации с растворами солей магния образуются двойные гидроксиды, что обеспечит получение алюмомагниевого шпинели в мягких условиях и без осаждения.

Цель работы — изучение возможности получения алюмината магния при взаимодействии продукта центробежной термоактивации гиббсита и раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при нормальном и повышенном давлении.

Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья для получения продукта центробежной термической активации гиббсита марки ИК-02-76 (ТУ 2175-040-03533913–2007) использовали гиббсит производства ОАО «Ачинский глиноземный комбинат» марки ГД 000 (ТУ 1711-99-039–2000). Содержание примесей в исходном гиббсите (мас%): Fe — 0.002, Na — 0.11, K — 0.033 и Si — 0.014. Величина удельной площади поверхности исходного порошка составляла не более $1 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Потери при прокаливании при 850°C составили 34 мас%. В качестве исходного Mg-содержащего сырья использовали $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «Кемикал Элементс Юкрейн»).

Термоактивацию гиббсита проводили в центробежном флэш-реакторе барабанного типа (ЦЕФЛАР) при температуре теплоэлектронагревателей 540°C , скорости вращения барабана $60 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и расходе исходного порошка $50 \text{ кг} \cdot \text{ч}^{-1}$. Потери при прокаливании полученного продукта термоактивации при 850°C составили 12.5 мас%. После проведения термоактивации порошок подвергали помолу на шаровой мельнице в течение 12 ч, что обеспечивало получение порошка со средним размером частиц около 50 мкм.

Для синтеза в гидротермальных условиях была приготовлена суспензия из термоактивированного в реакторе ЦЕФЛАР гиббсита и раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, так, чтобы соотношение катионов соответствовало стехиометрическому алюминату магния. Суспензию с исходным значением pH около 5.0 подвергали гидротермальной обработке при $150 \pm 1^\circ\text{C}$ ($P = 3.5 \pm 0.1 \text{ атм}$) в течение 4 ч при перемешивании со скоростью $120 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. После автоклавной обработки сформировавшийся гель сушили при 110°C в течение 12 ч до состояния ксерогеля. Последующую термообработку проводили на воздухе при температуре 550°C в течение 4 ч. Полученные образцы после сушки при 110°C и прокаливании при 550°C промаркированы как Mg-ЦТА-ГБ/110 и Mg-ЦТА-ГБ/550 соответственно.

Для сравнения приготовлен образец с использованием традиционного метода однократной пропитки по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита водным раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Влагоемкость этого продукта составила около $0.45 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$. К порошку продукта центробеж-

ной термической активации гиббсита массой 3 г по каплям прилили насыщенный раствор $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ объемом 1.52 мл с содержанием Mg^{2+} $77 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, что соответствовало расчетному содержанию Mg^{2+} в оксиде алюминия около 4.5 мас%, или массовому отношению $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+} = 11.88$. Такое содержание магния в образце обусловлено, с одной стороны, растворимостью $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, а с другой — объемом пор продукта центробежной термической активации гиббсита. После стадии пропитки образец сушили при 110°C в течение 12 ч и затем прокаливали на воздухе при температуре 550°C в течение 4 ч. Полученный образец обозначен как Mg-ЦТА-ГБП/550.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью дифрактометра D-500 (Siemens) с использованием CuK_α -излучения и графитового монохроматора на отраженном пучке. Образцы сканировали с шагом 0.05° в области значений углов $2\theta = 10\text{--}70^\circ$ и временем накопления 3 с. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения экспериментальных дифрактограмм с дифрактограммами баз данных ICDD и PDF 2.

Термический анализ образцов выполняли на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (Netzsch) в интервале температур $20\text{--}1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ с использованием навесок 30 мг.

Морфологию поверхностного слоя образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-6460 LV (JEOL) с энергией электронов зонда $20\text{--}25 \text{ кэВ}$. Микроскоп укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Energy-350 (Oxford Instruments), позволяющим определять элементный состав образцов в слое глубиной до 5 мкм.

Величину удельной площади поверхности ($S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) измеряли методом сорбции аргона при 77 К и последующей термодесорбции по четырем точкам сорбционного равновесия на приборе СОРБИ-М 4.1 (ЗАО «МЕТА») с использованием программы soft Sorbi-M Version 4.2. В качестве газа-носителя в смеси использовали гелий. Расчет значений $S_{\text{уд}}$ проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

Химический состав образцов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer).

Обсуждение результатов

Согласно результатам рентгенофазового анализа, исходный гиббсит хорошо окристаллизован (рис. 1, а), наличие каких-либо других фазовых вклю-

вазии в крупных частицах гиббсита, а также пики исходного недоразложившегося гиббсита (рис. 1, б).

Рентгеновская порошковая дифрактограмма продукта гидротермальной обработки термоактивированного гиббсита в растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ и последующей сушки полученного геля на воздухе при 110°C в течение 12 ч (образец Mg-ЦТА-ГБ/110) содержит рефлексы, характерные для псевдобемита и слоистого двойного гидроксида магния (см. таблицу, рис. 1, в). Сохраняются рефлексы от исходного гиббсита, не участвующего в процессе взаимодействия при указанных условиях гидротермальной обработки. Это обусловлено тем, что исходный гиббсит, как отмечено выше, инертен в химическом отношении, что подтверждается как литературными данными [18–23], так и проведенным нами экспериментом. Так, после автоклавной обработки исходного гиббсита в водном растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ при 150°C в течение 4 ч дифракционная картина этого образца (рис. 1, з) практически полностью идентична спектру исходного гиббсита (рис. 1, а). Не исключено, что в продукте взаимодействия помимо примесной фазы гиббсита сохраняется и примесь фазы бемита, выявить которую сложно из-за близости рефлексов фаз псевдобемита и бемита.

Рентгеновская порошковая дифрактограмма прокаленного продукта гидротермального взаимодействия (Mg-ЦТА-ГБ/550) (рис. 1, д, спектр 1) содержит характерные дифракционные пики, соответствующие алюминату магния MgAl_2O_4 с параметром решетки $a = 8.093 \text{ \AA}$, что несколько больше табличного значения для высокотемпературного MgAl_2O_4 ($a = 8.080 \text{ \AA}$, PDF № 21-1152). Увеличение относительно табличного значения параметра решетки может свидетельствовать, например, о возможном анионном модифицировании полученной нами низкотемпературной шпинели. Оценка среднего размера кристаллитов из данных рентгеновского анализа дает величину $\sim 7 \text{ нм}$. Помимо пиков, соответствующих алюминату магния, на дифрактограмме наблюдаются малоинтенсивные пики, скорее всего присущие фазе MgO (см. таблицу, рис. 1, д, спектр 1). Нельзя исключить возможное присутствие в образце фазы оксида алюминия, выявить которую в спектре на фоне алюмината магния не удастся из-за перекрывания основных пиков, поскольку примесь гиббсита в продукте центробежной термической активации гиббсита не вступает во взаимодействие, и на рентгенограмме присутствуют пики оксида магния.

Образец, полученный пропиткой по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (Mg-ЦТА-ГБ_П/550), по данным РФА (см. таблицу, рис. 1, д, спектр 2)

представляет собой твердый раствор на базе низкотемпературной формы оксида алюминия, о чем свидетельствует увеличенный ($a = 7.970 \text{ \AA}$) относительно $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($a = 7.915 \text{ \AA}$, PDF № 47-1308) параметр решетки. Увеличение параметра связано с тем, что размер катиона магния больше размера катиона алюминия. Величина изменения зависит не только от содержания магния в твердом растворе, но и от способа его введения, что может быть обусловлено неоднородностью распределения магния в некоторых случаях [24, 25]. Определенное нами значение параметра для твердого раствора, содержащего $\sim 5\%$ магния, согласуется с описанным в литературе значением для однородного раствора на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с близким содержанием магния [24].

Термический анализ исходного гиббсита выявил следующие эндотермические эффекты: эндотермический эффект с минимумом при 97°C , обусловленный удалением слабосвязанной молекулярной воды; два эндотермических эффекта с минимумами при 238 и 256°C , свидетельствующие о начальной стадии разложения кристаллитов гиббсита пластинчатой формы с образованием бемита; основной эндотермический эффект дегидратации фазы гиббсита (с минимумом при 314°C) и эндотермический эффект разложения фазы бемита с минимумом при 536°C (рис. 2, а). При нагреве продукта центробежной термической активации гиббсита (рис. 2, б) появляется эндотермический эффект с минимумом при 103°C , обусловленный удалением молекулярной воды из рентгеноаморфной алюмооксидной составляющей продукта термоактивации. Сохраняются эндотермический эффект с минимумом при 267°C , обусловленный дегидратацией остаточной фазы гиббсита до $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, и эндотермический тепловой эффект с минимумом при 495°C , связанный с разложением бемита до $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Присутствие гиббсита и бемита в продукте центробежной термической активации гиббсита показано выше методом РФА (рис. 1, б). Наличие экзотермического теплового эффекта с максимумом при 826°C может свидетельствовать о кристаллизации рентгеноаморфной фазы в низкотемпературные формы Al_2O_3 [20, 23].

Термограмма продукта гидротермального взаимодействия после термообработки при 110°C (образец Mg-ЦТА-ГБ/110) существенно отличается от термограммы продукта центробежной термической активации гиббсита наличием эффектов, обусловленных разложением слоистых двойных гидроксидов (рис. 2, в). При термическом анализе слоистого двойного гидроксида, получаемого методом совместного осаждения Al^{3+} и Mg^{2+} , на термограммах можно выделить три области потери веса [1, 2, 6]: низкотемпе-

Физико-химические характеристики продуктов центробежной термической активации гиббсита

Образец	Способ обработки гиббсита	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Содержание* Mg, мас. %	Отношение** $\text{Al}^{3+}/\text{Mg}^{2+}$	Фазовый состав
Mg-ЦТА-ГБ/110	Гидротермальная обработка в растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, сушка при 110°C	Не определяли	16.90	2.26	Двойной гидроксид состава $\text{MgAl}_2(\text{OH})_{1.85}(\text{NO}_3)_{0.88} \cdot 0.13\text{H}_2\text{O}$, псевдобемит, бемит, гиббсит
Mg-ЦТА-ГБ/550	Гидротермальная обработка в растворе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, сушка при 110°C, прокаливание при 550°C	152	16.90	2.26	Высокодисперсная шпинель MgAl_2O_4 с возможными следами MgO
Mg-ЦТА-ГБп/550	Пропитка по влагоемкости раствором $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, сушка при 110°C, прокаливание при 550°C	188	4.55	11.88	Твердый раствор на основе шпинельной структуры низкотемпературной формы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

* Рассчитано по данным химического анализа.

** Рассчитано по данным энергодисперсионной спектроскопии.

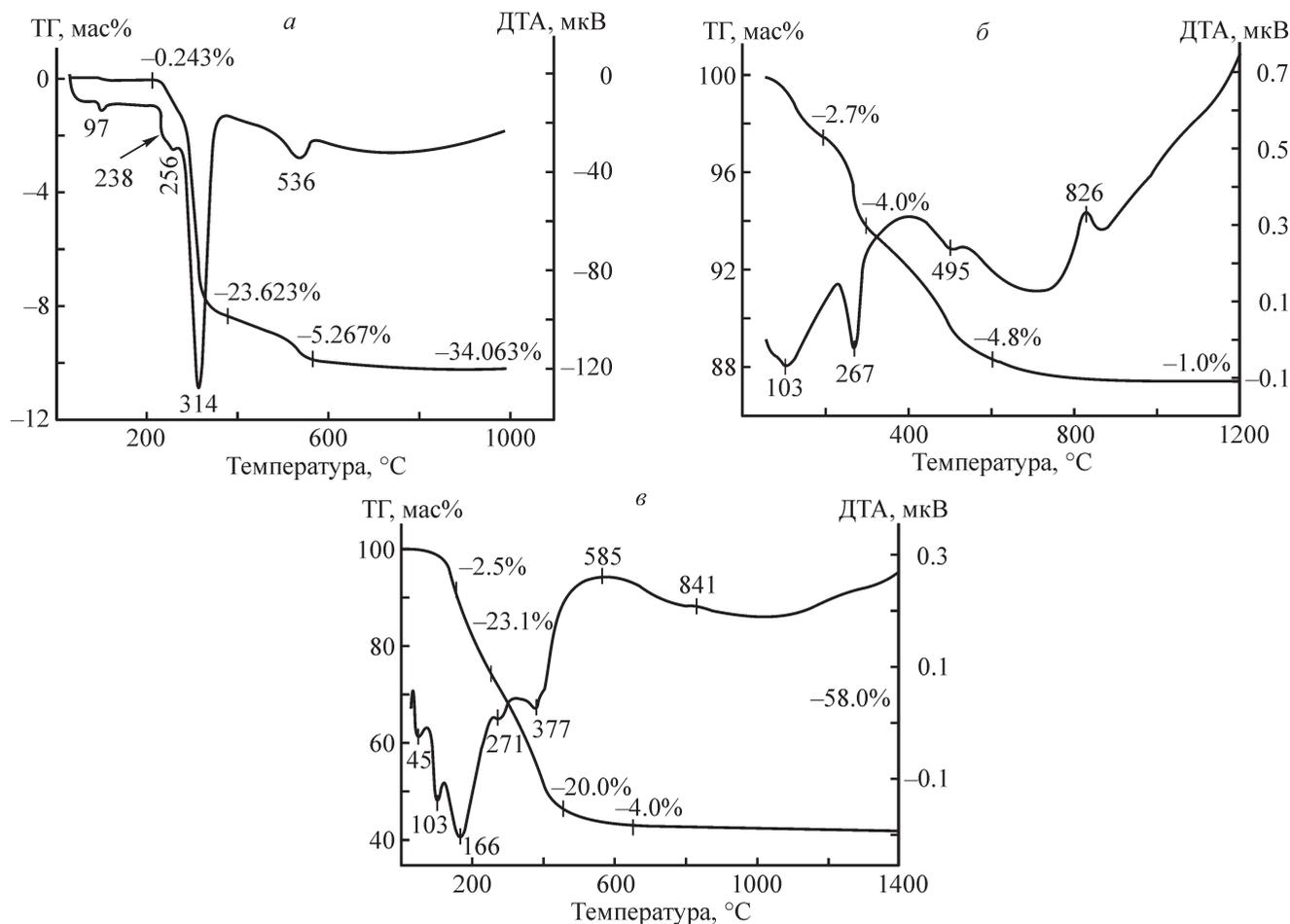


Рис. 2. Данные синхронного термического анализа.

a — исходный кристаллический гиббсит, *б* — продукт центробежной термической активации гиббсита, *в* — высушенный при 110°C продукт гидротермальной обработки суспензии термоактивированного гиббсита в растворе $Mg(NO_3)_2$ (Mg-ЦТА-ГБ/110).

ратурная область (до 150°C) соответствует удалению физически адсорбированной воды, в интервале температур 200–300°C происходит удаление межслоевой воды, а высокотемпературную область 350–500°C относят к дегидроксилированию бруситоподобных слоев и удалению межслоевых анионов $(A)^{n-}$. В нашем случае термограмма высушенного продукта гидротермальной обработки (Mg-ЦТА-ГБ/110) характеризуется набором следующих тепловых эффектов: в области температур 45–103°C происходит удаление слабосвязанной воды; эндотермический эффект с минимумом при 166°C связан с началом процесса удаления межслоевой воды из структуры слоистого двойного гидроксида; эндотермический эффект с минимумом при 271°C обусловлен дегидратацией примесной фазы гиббсита, присутствующей в продукте термоактивации до его гидротермальной обработки в растворе $Mg(NO_3)_2$ (рис. 2, *в*); эндотермический эффект с минимумом при 377°C соответствует процессу де-

гидроксилирования бруситоподобных слоев и удалению межслоевых анионов NO_3^{3-} ; широкий размытый экзотермический эффект в области 500–600°C соответствует кристаллизации фазы шпинели. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа, так как после прокаливании высушенного продукта гидротермальной обработки (Mg-ЦТА-ГБ/110) при 550°C образуется алюминат магния (рис. 1, *д*, спектр 1).

Согласно результатам микроскопического анализа, образец Mg-ЦТА-ГБ_П/550, полученный пропиткой по влагоемкости продукта центробежной термической активации гиббсита водным раствором $Mg(NO_3)_2$ и прокаленный при 550°C, состоит из кубических частиц преимущественным размером 30–40 мкм, кроме того, присутствуют и частицы размерами 10–15 мкм (рис. 3, *а*). Напротив, образец Mg-ЦТА-ГБ/550, полученный автоклавной обработкой этих исходных реагентов и прокаленный при 550°C, в основном состоит из частиц размерами

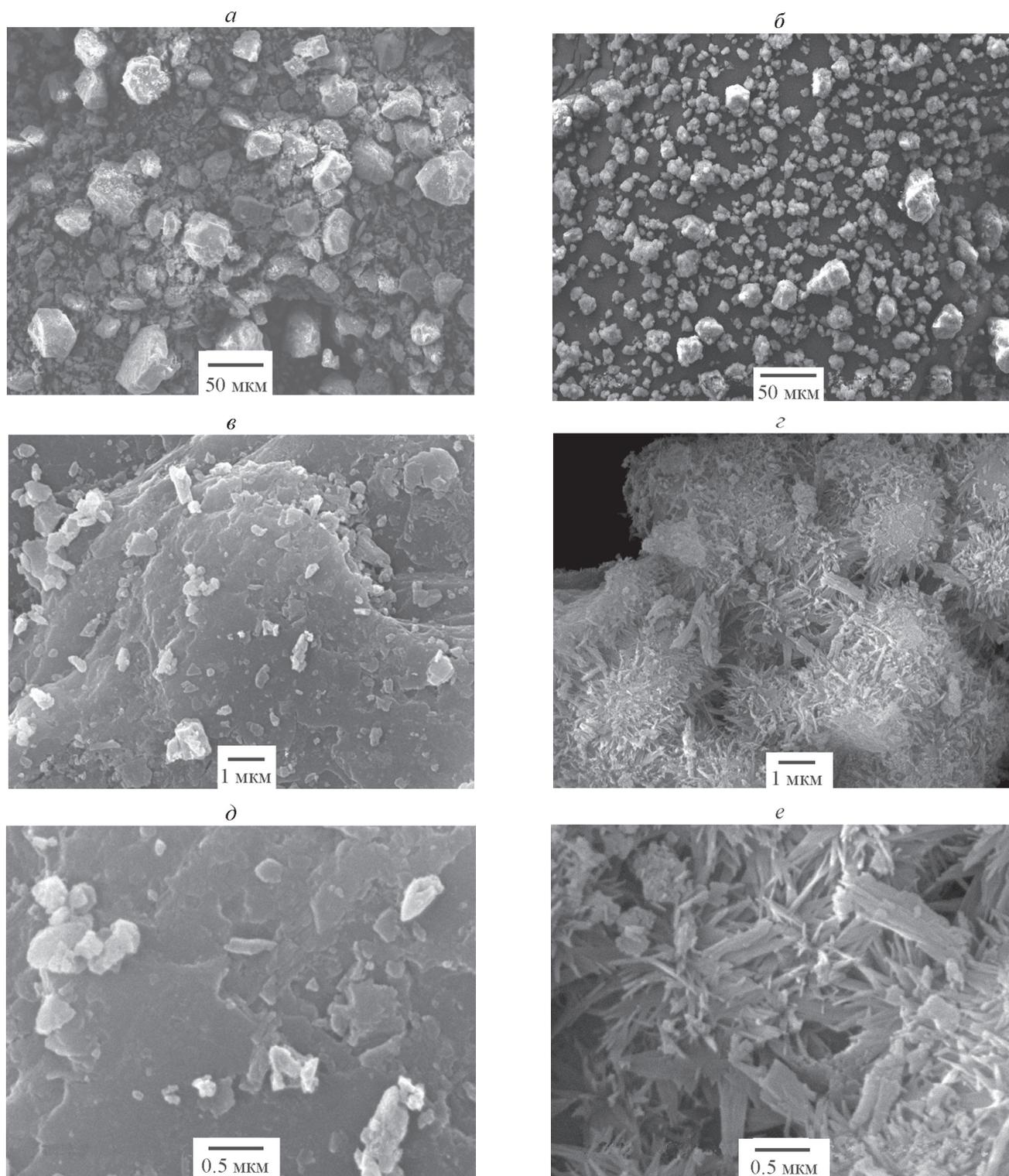


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения образцов Mg-ЦТА-ГБП/550 (а, в, д) и Mg-ЦТА-ГБ/550 (б, з, е).

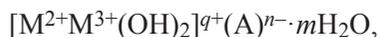
10–15 мкм с встречающимися в незначительном количестве частицами размером 30–40 мкм (рис. 3, б). Приготовленные образцы различаются также морфологией поверхности частиц (рис. 3, в–е). Так, если Mg-ЦТА-ГБП/550 больше напоминает по морфологии

частицы исходного гиббсита (рис. 3, в, д), то образец Mg-ЦТА-ГБ/550 образован вытянутыми иглоподобными частицами (рис. 3, з, е), что более характерно для шпинели, получаемой из двойных гидроксидов [1, 2, 8].

Близкие размеры кристаллитов, определенные из данных об уширении линий рентгеновской дифракции (~7 нм) и данных о величине удельной площади поверхности образцов (~9–10 нм), позволяют рассматривать их как монокристаллические. Поскольку размер частиц, определенный из данных микроскопии, намного превышает размер таких монокристаллитов, можно сделать вывод, что частицы состоят из кристаллитов и содержат открытые поры.

Анализ результатов элементного состава различных участков поверхности образцов Mg-ЦТА-ГБ_П/550 и Mg-ЦТА-ГБ/550, полученных методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии при энергии электронов зонда до 25 кэВ, что соответствует толщине анализируемого слоя до 5 мкм, показал, что среднее массовое отношение катионов Al/Mg в образце Mg-ЦТА-ГБ_П/550 составляет около 11, а в образце Mg-ЦТА-ГБ/550 — 2.26 (см. таблицу). Это соответствует массовому отношению этих металлов по условиям приготовления и также может свидетельствовать о равномерном распределении магния по глубине частиц в обоих образцах. По данным химического анализа содержание магния в образцах Mg-ЦТА-ГБ_П/550 и Mg-ЦТА-ГБ/550 составляет 4.55 и 16.90 мас% (см. таблицу) соответственно, что согласуется с данными, полученными методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, а также с рассчитанным при приготовлении содержанием этих элементов.

Слоистая структура двойных гидроксидов сформирована из бруситоподобных пакетов, состоящих из двух слоев плотноупакованных OH-групп, между которыми расположен слой катионов Al³⁺ и Mg²⁺. Общая формула слоистого двойного гидроксида может быть представлена следующей формулой [1, 2]:



где M²⁺ — катионы двухвалентных металлов Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺ и т. д.; M³⁺ — катионы трехвалентных металлов Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺. Положительный заряд пакетов компенсируется слоем отрицательно заряженных частиц (A)ⁿ⁻, например, OH⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ и т. д. На основании данных термического анализа, а также фазового анализа и электронной микроскопии, сформированный на стадии гидротермальной обработки при синтезе Mg-ЦТА-ГБ/550 слоистый двойной гидроксид алюминия и магния может быть представлен составом MgAl₂(OH)_{1.85}(NO₃)_{0.88}·0.13H₂O. Отметим, что содержание NO₃⁻ рассчитано из общего количества растворенного Mg(NO₃)₂, используемого для приготовления водного раствора.

Выводы

Гидротермальная обработка продукта центробежной термической активации гиббсита в растворе нитрата магния при 150°C приводит к образованию слоистого двойного гидроксида, который может быть представлен составом MgAl₂(OH)_{1.85}(NO₃)_{0.88}·0.13H₂O. Термообработка полученного слоистого двойного гидроксида при температуре 550°C обеспечивает формирование высокодисперсной шпинели MgAl₂O₄ с удельной поверхностью ~150 м²·г⁻¹. Вычисленный параметр ячейки $a = 8.093 \text{ \AA}$ несколько превышает значение для высокотемпературной шпинели MgAl₂O₄ ($a = 8.080 \text{ \AA}$). Взаимодействие гиббсита с раствором соли магния в данных условиях не происходит.

Пропитка продукта центробежной термической активации гиббсита по влагоемкости водным раствором Mg(NO₃)₂ при температуре окружающей среды с последующей термообработкой при 550°C не приводит к образованию MgAl₂O₄. Наблюдается образование твердого раствора на основе низкотемпературной формы Al₂O₃ с содержанием магния 4.55 мас%, параметром ячейки $a = 7.970 \text{ \AA}$ и удельной поверхностью ~180 м²·г⁻¹.

Полученные образцы различаются морфологией частиц и содержанием магния на поверхности, что представляет интерес для различных приложений. Если частицы твердого раствора сохраняют размеры и форму частиц продукта центробежной термической активации гиббсита и, следовательно, гиббсита, то частицы шпинели образованы кристаллитами, форма которых соответствует двойным гидроксидам. Данные свидетельствуют о пористом характере этих частиц.

Проведенные исследования демонстрируют широкие возможности получения смешанных оксидов различного состава и морфологии в зависимости от условий взаимодействия продуктов термоактивации гиббсита и растворов солей, что представляет интерес для приготовления Mg-содержащих носителей и катализаторов с необходимыми свойствами. По сравнению с традиционным методом соосаждения это позволяет существенно сократить количество исходных реагентов, технологических стадий, а также минимизировать или полностью исключить образование промывных вод.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН, проект АААА-А21-121011490008-3.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Жужгов и В. Ю. Кругляков разработали методику эксперимента, участвовали в приготовлении образцов, анализе полученных результатов и подготовке текста статьи; Е. А. Супрун выполнил электронно-микроскопическое исследование образцов; Р. С. Проценко участвовал в проведении экспериментов по гидротермальному синтезу; Л. А. Исупова сформулировала цель работы и заключение, участвовала в подготовке окончательного варианта статьи.

Информация об авторах

Жужгов Алексей Викторович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3085-2867>
Кругляков Василий Юрьевич, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6880-2152>
Супрун Евгений Александрович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1599-2888>
Проценко Роман Станиславович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0874-3015>
Исупова Любовь Александровна, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6221-1060>

Список литературы

- [1] Evans D. G., Slade R. C. T. Structural aspects of layered double hydroxides // *Struct. Bond.* 2006. V. 119. P. 1–87. http://doi.org/10.1007/430_005
- [2] Li F., Duan X. Applications of layered double hydroxides // *Struct. Bond.* 2006. V. 119. P. 193–223. https://doi.org/10.1007/430_007
- [3] Gareth R., O'Hare W., O'Hare D. Towards understanding, control and application of layered double hydroxide chemistry // *J. Mater. Chem.* 2006. V. 16. P. 3065–3074. <https://doi.org/10.1039/B604895A>
- [4] Боканegra С. А., Гуэото-Руи А., Селза О. А., де Мигуэль С. Р. Шпинель $MgAl_2O_4$, приготовленная методом механохимического синтеза, как носитель полиметаллических катализаторов дегидрирования парафинов // *Катализ в пром-сти.* 2012. № 5. С. 63–74 [Bocanegra S. A., Guerrero-Ruiz A., Scelza O. A., de Miguel C. P. $MgAl_2O_4$ spinel prepared by mechanochemical synthesis used as a support of multimetallic catalysts for paraffin dehydrogenation // *Catal. Ind.* 2013. N 5. P. 61–73. <https://doi.org/10.1134/S2070050413010030>].
- [5] Панкина Г. В., Чернавский П. А., Лунин В. В. Биметаллические катализаторы Co–Fe/носитель: динамика гидрирования CO // *ЖФХ.* 2013. Т. 87. № 10. С. 1647–1652. <http://doi.org/10.7868/S0044453713100208> [Pankina G. V., Chernavsky P. A., Lunin V. V. Dynamics of hydrogenation for bimetallic Co–Fe/Carrier catalysts // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2013. V. 87. N 10. P. 1622–1626. <https://doi.org/10.1134/S0036024413100154>].
- [6] Бельская О. Б., Степанова Л. Н., Гуляева Т. И., Голинский Д. В., Белый А. С., Лихолобов В. А. Исследование катализаторов Pt/MgAlO_x в реакции дегидрирования n-декана // *Кинетика и катализ.* 2015. Т. 56. № 5. С. 663–671. <https://doi.org/10.7868/S0453881115050019> [Belskaya O. B., Stepanova L. N., Gulyaeva T. I., Golinskii D. V., Belyi A. S., Likholobov V. A. Study of Pt/MgAlO_x catalysts in n-decane dehydrogenation // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. N 5. P. 655–662. <https://doi.org/10.1134/S0023158415050018>].
- [7] Sadykov V. A., Chub O. V., Chesalov Yu. A., Mezentseva N. V., Pavlova S. N., Arapova M. V., Rogov V. A., Simonov M. N., Roger A. C., Parhomenko K. V., Veen A. C. V. Mechanism of ethanol steam reforming over Pt/(Ni + Ru)-promoted oxides by FTIRS in situ // *Top. Catal.* 2016. V. 59. P. 1332–1342. <https://doi.org/10.1007/s11244-016-0659-y>
- [8] Иванова А. С., Скрипченко Е. В., Мороз Э. М., Литвак Г. С., Кустова Г. Н., Криворучко О. П. Исследование твердофазных превращений при термообработке индивидуальных и смешанных гидроксидов магния и алюминия // *Изв. СО АН СССР.* 1989. Т. 6. № 6. С. 116–122.
- [9] Thesis F. L., Ayoko G. A., Frost R. L. Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} layer cations by co-precipitation methods — A review // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 134. P. 1481–1492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
- [10] Othman M. R., Helwani Z., Martunus F., Fernando W. J. N. Synthetic hydrotalcites from different routes and their application as catalysts and gas adsorbents: A review // *App. Organometal. Chem.* 2009. V. 23. P. 335–346. <https://doi.org/10.1002/aoc.1517>
- [11] Криворучко О. П., Буянов Р. А., Парамзин С. М., Золотовский Б. П. Взаимодействие механохимически активированных гидроксидов Al^{3+} с кристаллическими оксидами двухвалентного металла // *Кинетика и катализ.* 1988. Т. 29. № 1. С. 252–253 [Krivoruchko O. P., Buyanov R. A., Paramsin S. M., Zolotovskii B. P. Reaction of mechanochemically activated hydroxides of Al(III) with crystalline oxides of divalent metals // *Kinet. Catal.* 1988. V. 29. N 1–2. P. 223–224].

- [12] Koo K. Y., Roh H. S., Seo Y. T., Seo D. J., Yoon W. L., Park S. B. Coke study on MgO-promoted Ni/Al₂O₃ catalyst in combined H₂O and CO₂ reforming of methane for gas to liquid (GTL) process // *Appl. Catal. A: General*. 2008. V. 340. P. 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.02.009>
- [13] Arbag H. Effect of impregnation sequence of Mg on performance of mesoporous alumina supported Ni catalyst in dry reforming of methane // *Appl. Catal. A: Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. V. 43. P. 6561–6574. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.063>
- [14] Пат. РФ 2630112 (опубл. 2017). Способ получения мелкокристаллического алюмината магния.
- [15] Комлев А. А., Гусаров В. В. Механизм формирования нанокристаллов со структурой шпинели в системе MgO–Al₂O₃–H₂O в гидротермальных условия // *ЖОХ*. 2011. Т. 81. Вып. 11. С. 1769–1717 [Komlev A. A., Gusarov V. V. Mechanism of the nanocrystals formation of the spinel structure in the MgO–Al₂O₃–H₂O system under hydrothermal conditions // *Russ. J. Gen. Chem*. 2011. V. 81. N 11. P. 2222–2230. <https://doi.org/10.1134/S1070363211110028>].
- [16] Xu Z. P., Lu G. Q. Hydrothermal synthesis of layered hydroxides (LDHs) from mixed MgO and Al₂O₃: LDH formation mechanism // *Chem. Mater*. 2005. V. 17. P. 1055–1062. <https://doi.org/10.1021/cm048085g>
- [17] Карagedов Г. Р. Механохимически стимулированный синтез алюмомагниевого шпинели и ее низкотемпературное спекание в плотную керамику // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2020. Т. 28. № 1. С. 10–17. <https://doi.org/10.15372/KhUR2020196> [Karagedov G. R. Mechanochemically stimulated synthesis and low temperature sintering of MgAl₂O₄ // *Chem Sus. Dev*. 2020. N 1. P. 8–15. <https://doi.org/10.15372/CSD2020196>].
- [18] Williams G. R., Moorhouse S. J., Timothy J. P., Fogg A. M., Rees N. H., O'Hare D. A. New insights into the intercalation chemistry of Al(OH)₃ // *Dalton Trans*. 2011. V. 40. P. 6012–6022. <https://doi.org/10.1039/c0dt01790f>
- [19] Fogg A. M., Williams G. R., Chester R., O'Hare D. A. Novel family of layered double hydroxides — [MAl₄(OH)₁₂](NO₃)₂·xH₂O (M = Co, Ni, Cu, Zn) // *J. Mater. Chem*. 2004. V. 14. P. 2369–2371. <http://doi.org/10.1039/B409027F>
- [20] Ingram-Jones V. J., Davies R. C. T., Southern J. C., Salvador S. Dehydroxylation sequences of gibbsite and boehmite: Study of differences between soak and flash calcinations and of particle-size effects // *J. Mater. Chem*. 1996. V. 6. N 1. P. 73–79. <https://doi.org/10.1039/JM9960600073>
- [21] Буянов Р. А., Криворучко О. П., Золотовский Б. П. О природе термохимической активации кристаллических гидроксидов // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*. 1986. № 11. Вып. 4. С. 39–44.
- [22] Танашев Ю. Ю., Мороз Э. М., Исупова Л. А., Иванова А. С., Литвак Г. С., Амосов Ю. И., Рудина Н. А., Шмаков А. Н., Степанов А. Г., Харина И. В., Кулько Е. В., Данилевич В. В., Балашев В. А., Кругляков В. Ю., Золотарский И. А., Пармон В. Н. Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидраргиллита в центробежном флэш-реакторе. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидраргиллита // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 1. С. 161–170 [Tanashev Yu. Yu., Moroz E. M., Isupova L. A., Ivanova A. S., Litvak G. S., Amosov Yu. I., Rudina N. A., Shmako A. N., Stepanov A. G., Kharina I. V., Kul'ko E. V., Danilevich V. V., Balashov V. A., Kruglyakov V. Yu., Zolotarskii I. A., Parmon V. N. Synthesis of aluminum oxides from the products of the rapid thermal decomposition of hydrargillite in a centrifugal flash reactor. Physicochemical properties of the products obtained by the centrifugal thermal activation of hydrargillite // *Kinet. Catal*. 2007. V. 48. N 1. P. 153–161. <https://doi.org/10.1134/S002315840701020X>].
- [23] Воробьев Ю. К., Шкрабина Р. А., Мороз Э. М., Фенелонов В. Б., Заграфская Р. В., Камбарова Т. Д., Левицкий Э. А. Синтез алюмооксидных соединений-носителей и компонентов катализаторов. Физико-химическое исследование продуктов термического диспергирования гиббсита // *Кинетика и катализ*. 1981. Т. 22. № 6. С. 1595–1602 [Vorobev Yu. K., Shkrabina R. A., Moroz E. M., Fenelonov V. B., Zagrafskaya R. V., Kambarova T. D., Levitskii E. A. Synthesis of aluminum-oxides-catalyst and constituents-physicochemical study of the products of the thermal dispersion of gibbsite // *Kinet. Catal*. 1981. V. 22. N 6. P. 1275–1281].
- [24] Арапова М. В., Павлова С. Н., Ларина Т. В., Глазнева Т. С., Rogov V. A., Krieger T. A., Sadykov V. A., Smorygo O., Parkhomenko K., Roger A.-C. Hydrogen and syngas production via ethanol steam reforming over supported nickelates // *Proc. of the Energy and Mater. Res. Conf. (EMRS 2015)* / Ed. A. Mendes-Vilas. Boca Raton, USA: Brown Walker Press, 2015. P. 131–135.
- [25] Penkova A., Bobadilla L. F., Romero-Sarria F., Centeno M. A., Odriozola J. A. Pyridine adsorption on NiSn/MgO–Al₂O₃: An FTIR spectroscopic study of surface acidity // *Appl. Surf. Sci*. 2014. V. 317. P. 241–251. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.093>

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ОЛОВА(II)

© С. А. Кузнецова¹, Л. Н. Мишенина¹, А. Г. Мальчик²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
534050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

² Юргинский технологический институт Томского политехнического университета,
652055, Сибирский федеральный округ, Кемеровская обл., г. Юрга, ул. Ленинградская, д. 26
E-mail: onm@chem.tsu.ru

Поступила в Редакцию 20 сентября 2019 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 28 декабря 2020 г.

Изучено влияние природы осадителя гидроксоформы олова(II) на состав, структуру и морфологию поверхности образцов на основе оксида олова(II), полученных методом осаждения в одинаковых условиях с различными осадителями: NaOH, смесь NaOH с гексаметилентетрамином, раствор NH₃. Методом рентгенофазового анализа с уточнением структуры методом Ритвельда установлено, что структура SnO чувствительна к составу осадителя. Добавка гексаметилентетрамина к NaOH приводит к получению SnO с искаженной тетрагональной решеткой за счет уменьшения расстояния между атомами Sn–Sn. Показано, что температура формирования SnO определяет форму частиц, пористость, размер агломератов и ширину запрещенной зоны оксида. Выявлена возможность и условия получения образцов SnO, проявляющих фотокаталитическую активность в модельной реакции разложения метилового оранжевого. Установлено, что фотокаталитическую активность проявляют образцы SnO без примесей SnO₂ с удельной площадью поверхности 5.4, 5.9, 6.8 м²·г⁻¹ и объемом пор 0.026, 0.034 и 0.025 см³·г⁻¹ соответственно.

Ключевые слова: оксид олова(II); получение оксида олова(II); структура; морфология поверхности; фотокаталитическая активность

DOI: 10.31857/S0044461821020055

Фотокаталитический метод является достаточно эффективным методом очистки воды от органических загрязнителей [1]. В качестве фотокатализаторов в основном предлагается использовать материалы на основе оксида цинка и оксида титана(IV). Ширина запрещенной зоны, характеризующая область значений энергии с нулевой плотностью электронных состояний вышеуказанных оксидов, находится в диапазоне 3–3.5 эВ [2, 3]. В последние годы ведутся исследования по разработке фотокатализаторов с шириной запрещенной зоны, не превышающей 3 эВ [4, 5], что позволило бы использовать их фотокаталитическую активность в видимой области спектра. Некоторые исследовательские группы указывают на то, что оксиды титана(IV) и цинка могут быть заменены на оксид олова(II), который имеет ширину запрещенной зоны 2.5–3.6 эВ [6, 7] и поэтому может поглотить больше видимого излучения солнечного света. Кроме

того, скорость фотодеструкции органических загрязнителей в присутствии данного оксида достаточно высока [8]. Оксид олова(II), обладающий фотокаталитическими свойствами, чаще всего получают методом осаждения: из растворов солей олова(II) катионы Sn²⁺ осаждают в виде гидроксида олова(II) или оксогидроксида олова(II), которые впоследствии разлагаются до оксида. В качестве осадителей применяют растворы аммиака, гидроксида натрия [9] или гидроксида калия [10]. Однако во всех этих работах не уделяется внимание изучению влияния строения и размера частиц SnO на пористость полученных образцов и их фотокаталитическую активность. Для того чтобы оценить это влияние, необходимо проводить исследования по получению оксида в одинаковых условиях [состав исходного соединения олова(II), концентрация, pH, температура, способ термической обработки].

Цель работы — установление влияния состава осадителя гидроксоформы олова(II) на состав, структуру, морфологию поверхности и фотокаталитические свойства образцов на основе оксида олова(II), полученных методом осаждения из раствора хлорида олова(II).

Экспериментальная часть

Образцы оксида олова(II) были приготовлены из растворов SnCl_2 в присутствии различных осадителей: NaOH (ч.д.а., ООО «ПраймКемикалсГрупп»), 25 мас%-ного раствора NH_3 (ч.д.а., ЗАО «База № 1 Химикаты») и смеси гексаметиленetetрамина ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$) (ос.ч., ООО «ПраймКемикалсГрупп») с NaOH. Раствор SnCl_2 получали путем растворения 4 г Sn (ч.д.а., НПК «Специальная металлургия») в 75 мл концентрированного раствора HCl (ос.ч., ЗАО «База № 1 Химикаты») (рН 2). В растворы SnCl_2 добавляли вышеуказанные осадители до рН 11, в результате наблюдалось образование суспензий. В случае применения смеси гексаметиленetetрамина с NaOH порядок внесения осадителей в кислый раствор SnCl_2 был следующим: для нейтрализации соляной кислоты в раствор вносили твердый NaOH до рН 7, добавляли гексаметиленetetрамин и выдерживали в течение 30 мин, после вносили твердый NaOH до рН 11. Полученные суспензии выдерживали в течение 30 мин при комнатной температуре или при температуре 80°C до образования осадков черного или черно-серого цвета. После чего осадки фильтровали, многократно промывали дистиллированной водой и сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C . Образцы SnO, полученные при комнатной температуре в присутствии осадителей NaOH, NaOH + гексаметиленetetрамин, а также раствора NH_3 , обозначены 1, 2 и 3 соответственно. Образцы SnO, полученные при температуре 80°C в присутствии тех же осадителей, обозначены как 1.t, 2.t и 3.t.

Для установления фазового состава продукта взаимодействия Sn^{2+} с гексаметиленetetрамином дополнительно был поставлен эксперимент, в котором в кислый раствор SnCl_2 , так же как и при получении образцов 2 и 2.t, вносили твердый NaOH до рН 7 (для нейтрализации соляной кислоты), затем добавляли гексаметиленetetрамин и выдерживали в течение 2 сут (образец 0). Через 30 мин наблюдали слабую опалесценцию раствора и только через 2 сут получали суспензию белого цвета.

Рентгенофазовый анализ высушенной суспензии этого образца и полученных порошков оксида выполняли на дифрактометре Rigaku Miniflex 600

с CuK_α -излучением в интервале 2° – 90° (2θ), с шагом 0.02° и скоростью съемки $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Анализ фазового состава образцов проводили с использованием базы данных PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Количественный анализ состава образцов (чтобы исключить образование SnO_2) выполняли с использованием RIR-метода. Размеры областей когерентного рассеяния были определены по уравнению Шеррера. Ошибка расчета областей когерентного рассеяния составляла $\pm 5\%$. Уточнение структуры оксидов олова(II) проведено методом Ритвельда с использованием программы порошковой дифракции ReX [11–13], модель кристаллической структуры строили с использованием программы Веста [14]. Морфологию поверхности порошка SnO исследовали с помощью сканирующего растрового электронного микроскопа Hitachi TM-3000 при ускоряющем напряжении 15 кВ (электронная пушка: $5 \cdot 10^2$ Па, камера для образца 30–50 Па). Оценку параметров пористой структуры и площади удельной поверхности образцов проводили с помощью автоматического газоадсорбционного анализатора TriStar II. Измерение площади удельной поверхности осуществляли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Усредненные объем и размер пор были определены по модели ВЈН (Barett–Joyner–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции при относительном давлении $p/p_0 = 0.99$. Точность метода составляла 5–10% при значениях относительного давления 0.05–0.35.

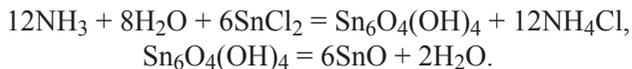
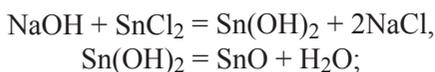
Электронные спектры диффузного отражения (ЭСДО) образцов регистрировали на спектрофотометре UV-2501 PC (Shimadzu) с приставкой диффузного отражения ISP-250 A относительно BaSO_4 в диапазоне длин волн 190–900 нм ($11\,000$ – $54\,000 \text{ см}^{-1}$). Конечные спектры ЭСДО представляли в координатах функция Кубелки–Мунка–волновое число и определяли ширину запрещенной зоны. Исследование фотокаталитической активности полученных образцов проводили на модельной реакции фотодеградация красителя метилового оранжевого по методике [15]. После установления адсорбционно-десорбционного равновесия смесь органического красителя с образцом облучали I_2 -эксилампой (модель I2_BD_P, производитель ИСЭ СО РАН).

Измерение оптической плотности образцов проводили каждые 10 мин в течение 1 ч, отбирая и центрифугируя аликвоты. Концентрацию метилового оранжевого определяли на спектрофотометре ПЭ-5400 УФ по интенсивности максимума поглощения при $\lambda = 461 \text{ нм}$. Для подтверждения того, что в растворе метилового оранжевого без образцов SnO

не происходит фотолиз и деколоризация красителя, был поставлен холостой опыт, в котором раствор метилового оранжевого выдерживали в тех же условиях в отсутствие оксида.

Обсуждение результатов

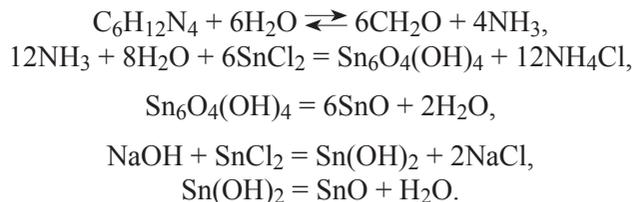
В случае применения в качестве осадителя раствора аммиака образование осадка черного цвета [оксид олова(II)] наблюдалось только после выдерживания суспензии при температуре 80°C. При использовании NaOH и NaOH + гексаметилентерамин в полученных суспензиях при комнатной температуре практически сразу наблюдалось образование осадка черного цвета. Согласно литературным данным [9, 15], образование SnO в присутствии таких осадителей, как NaOH (образцы 1 и 1.t) и раствор аммиака (образцы 3 и 3.t), происходит по следующим реакциям:



Состав твердой фазы суспензии, полученной из раствора соли Sn²⁺ с гексаметилентетрамином (образец 0), представляет собой смесь Sn₆O₄(OH)₄ тетрагональной структуры и Sn_{0,9}O_{1,6}(OH)_{0,4} (0.9SnO₂ × 0.2H₂O) структуры рутила (рис. 1) в количественном соотношении 48 и 52 мас% соответственно. 100%-ную фазу Sn₆O₄(OH)₄ можно получить только в незначительном количестве после выдерживания раствора в течение 30 мин (рис. 1).

Таким образом, применение гексаметилентетрамина для получения SnO невозможно из-за окисле-

ния Sn(II) при длительном выдерживании раствора. Поэтому для полного осаждения Sn²⁺ в раствор с гексаметилентетрамином через 30 мин его выдерживания, где уже присутствует Sn₆O₄(OH)₄, но нет гидратированного SnO₂, вносили дополнительно еще NaOH до достижения pH 11. Процесс образования SnO в присутствии NaOH + гексаметилентетрамин (образцы 2 и 2.t) может быть описан следующими реакциями:



Согласно результатам рентгенофазового анализа образцов 1, 1.t, 2 и 2.t и уточнения их структуры методом Ритвельда (программа ReX Powder diffraction), все вышеуказанные образцы представляют собой однофазный оксид олова(II) тетрагональной сингонии (пр. гр. *P 4/n mm*) (рис. 2).

Параметры кристаллических решеток образцов, полученных без нагревания, характеризуются близкими значениями (табл. 1).

Структура оксида олова(II) содержит квадратно-бипирамидальные фрагменты [SnO₄], образующие слой, параллельные плоскости (002) (рис. 3).

В образцах 1 и 1.t расстояние Sn–Sn составляет 3.69 Å, что согласуется с литературными данными 3.70 Å и свидетельствует об образовании кристалла с хорошо сформированной структурой. Интенсивность дифракционных максимумов при этом также соответствует данным базы PDF2 (00-006-0395). Образцы 2

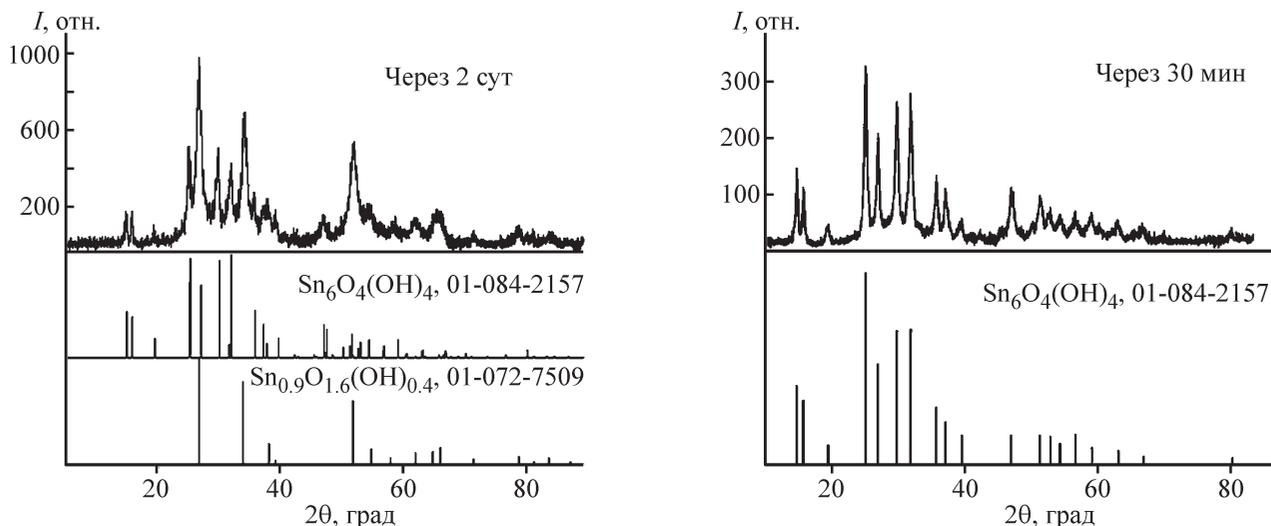


Рис. 1. Рентгенограммы твердой фазы суспензии, полученной из раствора соли Sn²⁺ с гексаметилентетрамином.

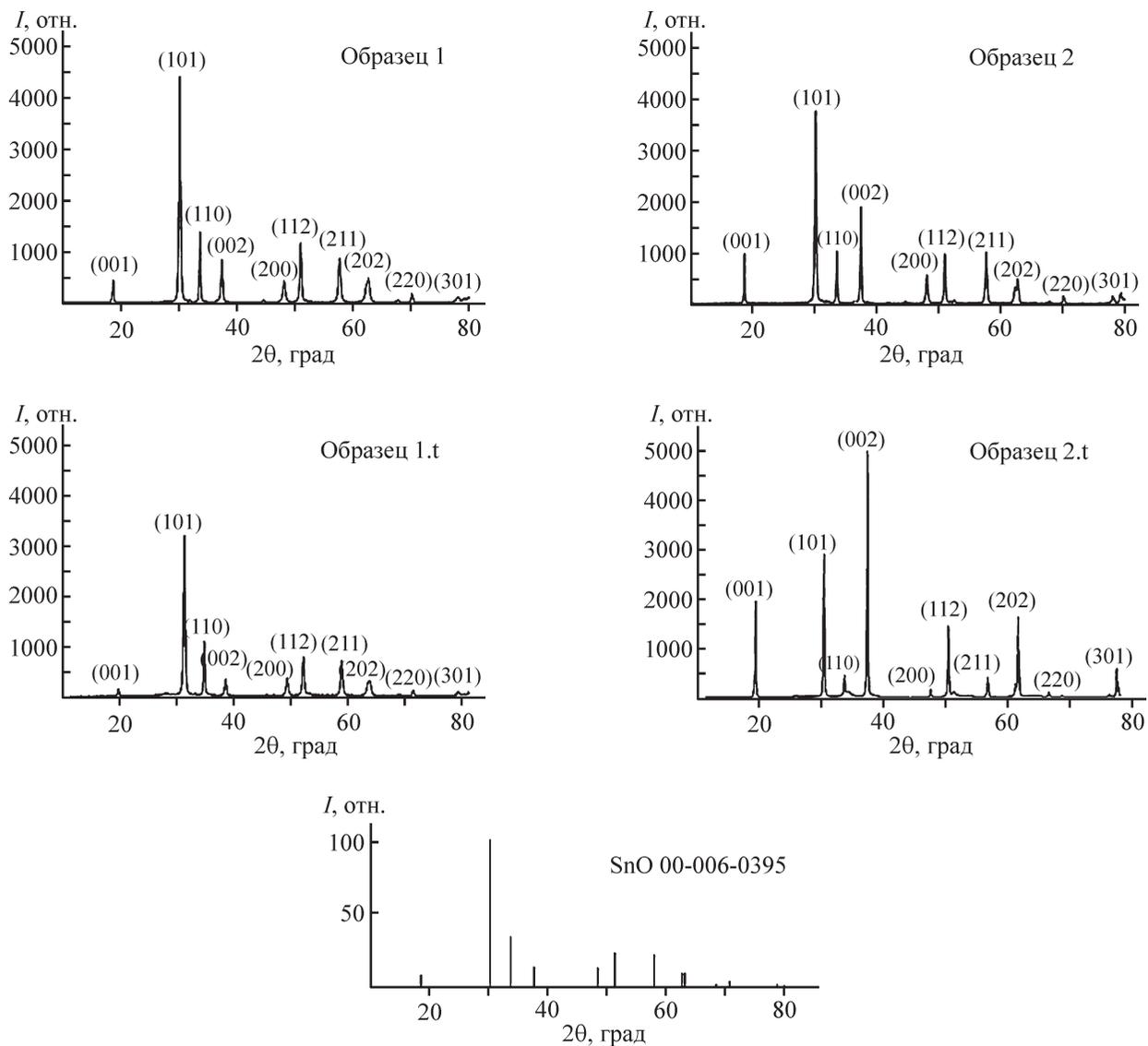


Рис. 2. Рентгенограммы образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах. Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C; 2.t — NaOH + гексаметилентетрамин, 80°C.

Таблица 1

Параметры кристаллических решеток образцов SnO, полученных в различных условиях

Образец (условия получения — осадитель, температура)	Область когерентного рассеяния, Å		<i>a</i>	<i>c</i>
	<i>hkl</i> (101)	<i>hkl</i> (002)		
1 (NaOH, $t_{\text{комн}}$)	275	283	3.789	4.828
2 (NaOH с гексаметилентетрамином, $t_{\text{комн}}$)	357	390	3.792	4.826
1.t (NaOH, 80°C)	285	241	3.783	4.820
2.t (NaOH с гексаметилентетрамином, 80°C)	366	278	3.794	4.817

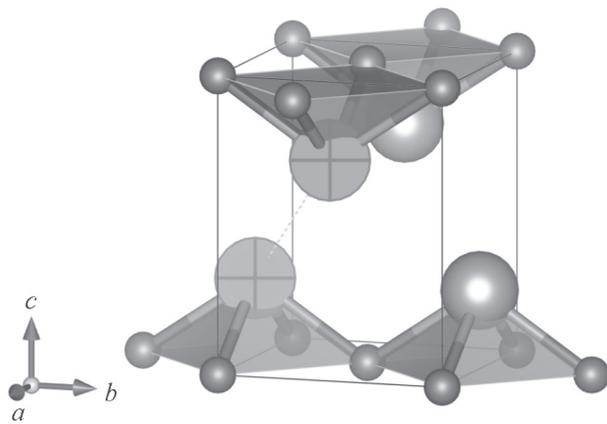


Рис. 3. Структура SnO.

и 2.t формируются в результате наслаивания слоев, параллельных главной оси 4-го порядка, перпендикулярно плоскости спаянности, при этом расстояние Sn–Sn уменьшается до 3.54 Å. В результате образуется искаженная структура, что проявляется в изменении интенсивности дифракционных максимумов на дифрактограммах для плоскостей (001) и (002). Коэффициент анизотропии, рассчитанный как отношение ОКР по направлению плоскости (002) к

ОКР по направлению плоскости (101), изменяется от 1.09 до 0.75 для образцов 2 и 2.t и для образцов 1 и 1.t от 1.02 до 0.84. Такое же изменение интенсивности дифракционных максимумов для оксида олова(II) наблюдается в работе [16]. Исследуемые образцы SnO имеют разную форму и размеры частиц (рис. 4).

Агломераты образца 1 представляют собой спекшиеся, слоистые частицы разной формы и размеров. В образце 2 в отличие от образца 1 присутствуют квадратные пластинки размером 40×40 мкм и толщиной до 100 нм. Такое различие в форме агломератов можно связать с различным составом прекурсора получения оксида олова(II). В случае образца 1 это $\text{Sn}(\text{OH})_2$, образца 2 — смесь $\text{Sn}(\text{OH})_2$ и $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Морфология образцов SnO, полученных с этими же осадителями, но при температуре 80°C , отличается от образцов 1 и 2 тем, что агломераты формируются более схожие по форме и близкие по размеру. Все образцы характеризуются низкими значениями удельной площади поверхности и средним размером пор до 24.2 нм (табл. 2).

Изотермы адсорбции–десорбции азота для этих образцов (рис. 5) близки к типу II по классификации,

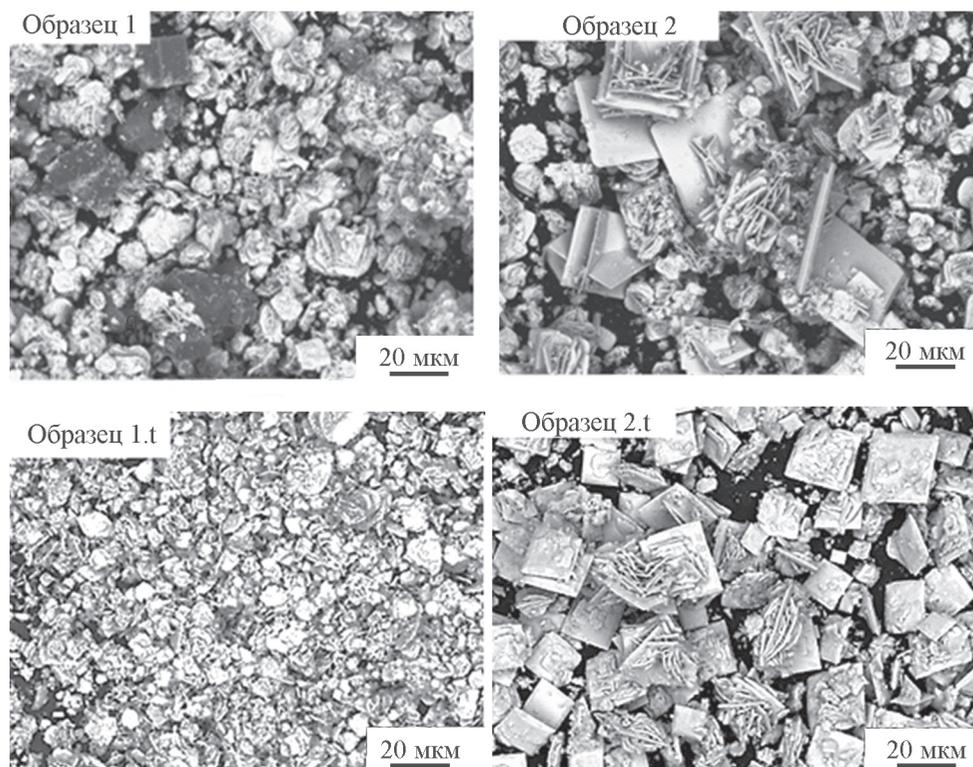


Рис. 4. Микрофотографии образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах. Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C ; 2.t — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C .

Таблица 2

Усредненные характеристики размеров внутренних полостей (каналов, пор) образцов SnO

Образец (условия получения — осадитель, температура)	$S_{уд}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Суммарный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер пор, нм
1 (NaOH, $t_{комн}$)	5.9	0.034	24.2
2 (NaOH с гексаметиленetetраминоm, $t_{комн}$)	6.8	0.025	14.9
1.t (NaOH, 80°C)	2.9	0.016	22.0
2.t (NaOH с гексаметиленetetраминоm, 80°C)	5.4	0.026	19.5

предложенной в работе [17]. Петли сорбционного гистерезиса приближаются к точкам относительно давления: образец 1 — $p/p_0 = 0.7$, образец 1.t — $p/p_0 = 0.5$, образец 2 — $p/p_0 = 0.5$, образец 2.t — $p/p_0 = 0.6$, что свидетельствует о преобладании микропор разного размера [18].

В образцах, полученных без нагревания, присутствуют как микропоры, так и мезо- и макропоры. Повышение температуры синтеза приводит к тому, что в частицах SnO остаются мезопоры, их объем уменьшается в случае применения осадителя NaOH и увеличивается, если применять смесь NaOH с гек-

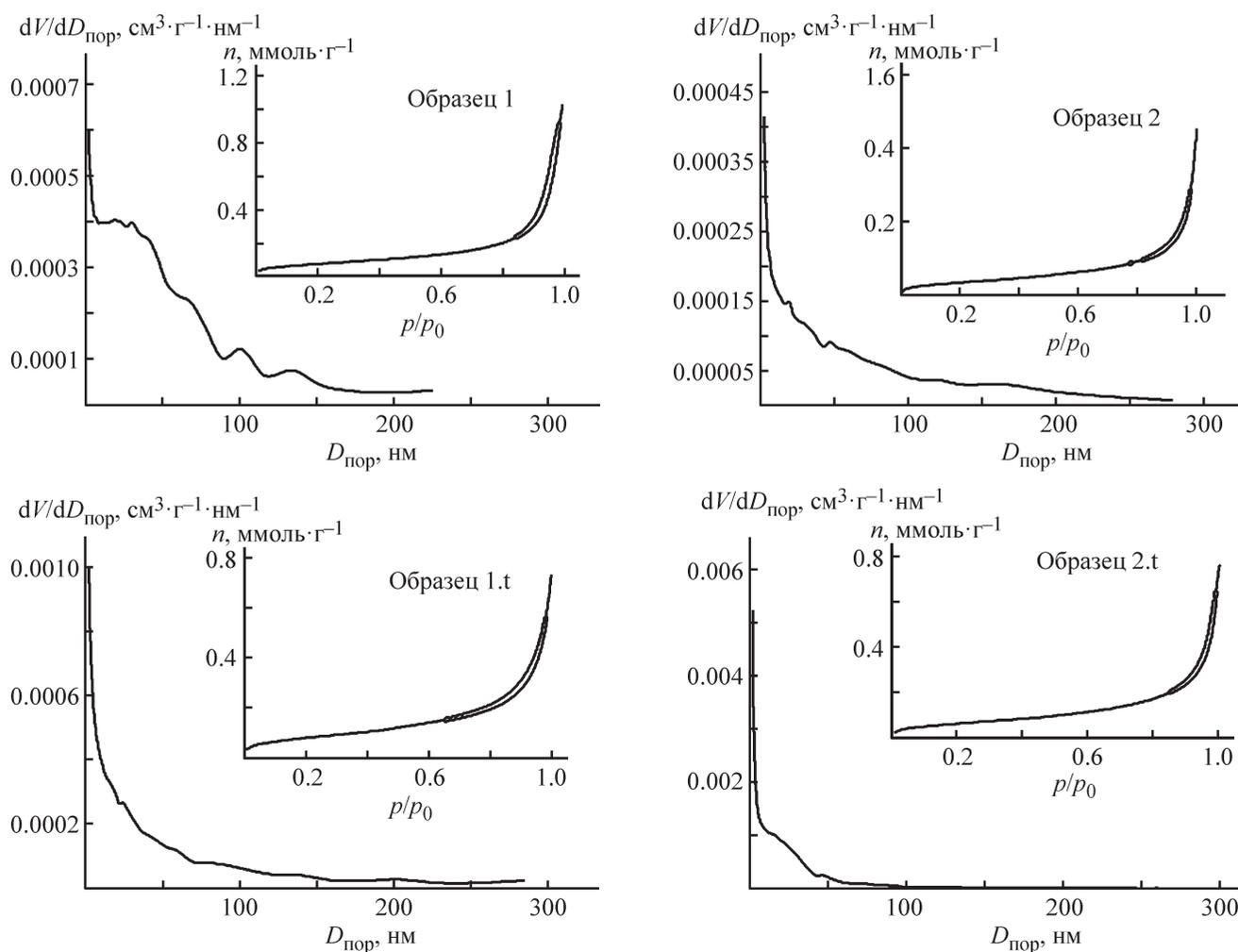


Рис. 5. Изотермы (77 К) адсорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

Образец: 1 — NaOH, $t_{комн}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetраминоm, $t_{комн}$; 1.t — NaOH, 80°C; 2.t — NaOH + гексаметиленetetраминоm, 80°C.

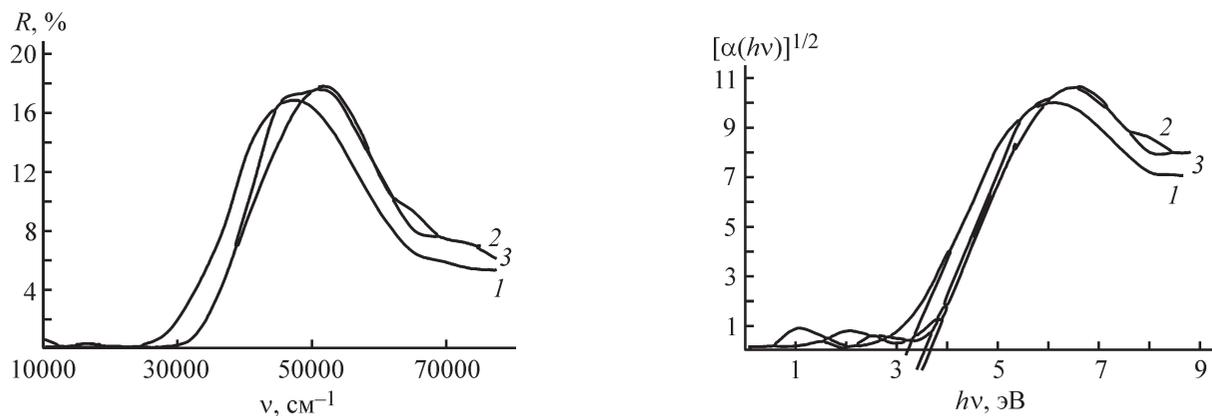


Рис. 6. Спектры диффузионного отражения образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$ и NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C; 3 — NaOH, 80°C.

саметилентетрамином. Микропоры всех образцов имеют максимальный объем (рис. 5).

По спектрам диффузного отражения для исследуемых образцов были рассчитаны значения оптической ширины запрещенной зоны (рис. 6). Экспериментальные данные согласуются с литературными (2.5–3.6 эВ) [6, 7] и характеризуются близкими значениями для всех образцов: образец 1 — $\Delta E = 3.2$ эВ, образец 2 — $\Delta E = 3.2$ эВ, образец 1.t — $\Delta E = 3.6$ эВ, образец 2.t — $\Delta E = 3.5$ эВ.

При использовании в качестве осадителя 25%-ного раствора NH_3 образование порошка на основе SnO происходит только при повышении температуры синтеза до 80°C. Полученный в этих условиях образец 3.t представляет собой сросшиеся пластины слоистой структуры с различными сколами на поверхности

(рис. 7, а). Результаты качественного (рис. 7, б) и количественного рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что данный образец представляет собой смесь SnO и SnO_2 : SnO — 94.9 мас% и SnO_2 — 5.1 мас%.

Возможность образования примеси SnO_2 объяснена нами ранее в работе [19]. Основные характеристики образца 3.t представлены в табл. 3. Данный образец характеризуется площадью удельной поверхности $20.9 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, средним объемом пор $0.048 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, средним размером пор 9.4 нм и шириной запрещенной зоны 3.2 эВ.

Несмотря на большую площадь удельной поверхности, размер и объем пор по сравнению с образцами 1.t, 2.t, образец 3.t не проявляет фотокаталитическую активность в модельной реакции разложения метило-

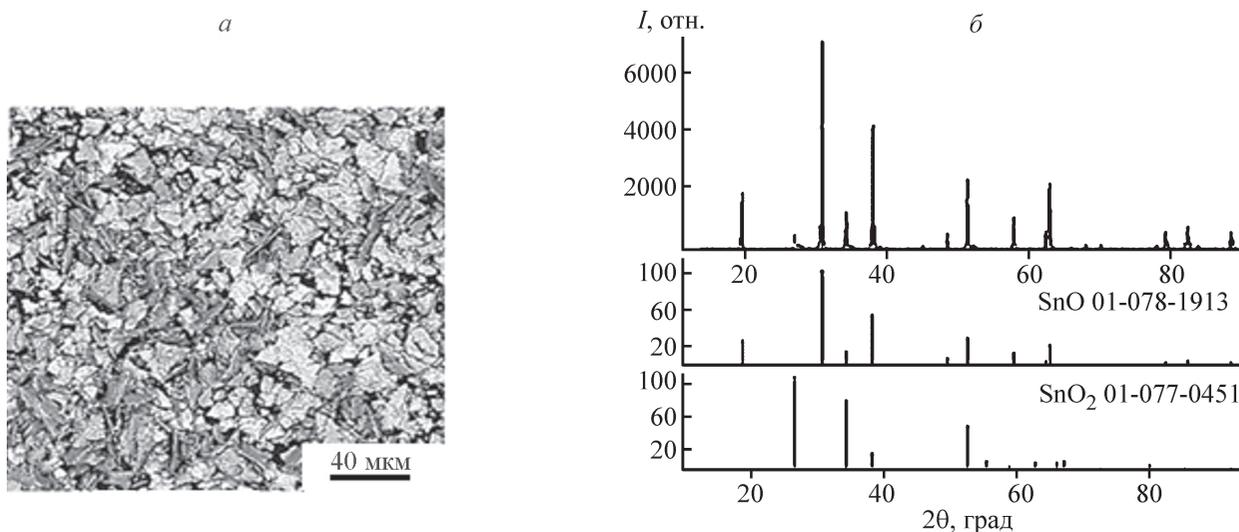


Рис. 7. Микрофотография (а) и рентгенограмма (б) образца 3.t, полученного при температуре 80°C с осадителем NH_3 .

Таблица 3
 Параметры кристаллических решеток SnO и SnO₂

Фаза	Область когерентного рассеяния, Å		<i>a</i>	<i>c</i>
	<i>hkl</i> (101)	<i>hkl</i> (002)		
SnO	490.5	539.1	3.791	4.808
SnO ₂	—	—	4.759	3.238

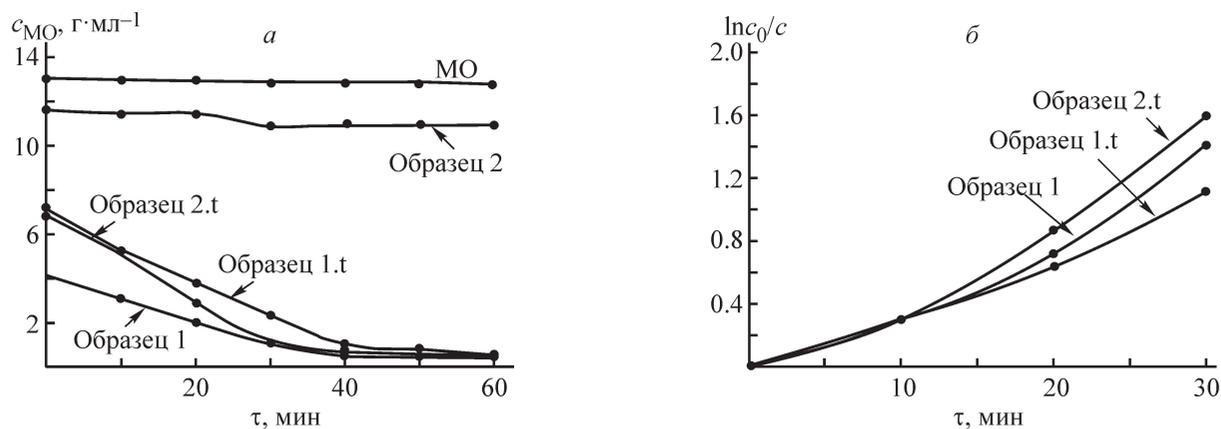


Рис. 8. Фотокаталитическая деградация под воздействием УФ-излучения ($\lambda = 342$ нм) водных растворов метилового оранжевого и метилового оранжевого в присутствии образцов SnO, полученных в присутствии разных осадителей и при разных температурах.

Образец: 1 — NaOH, $t_{\text{комн}}$; 2 — NaOH + гексаметиленetetрамин, $t_{\text{комн}}$; 1.t — NaOH, 80°C; 2.t — NaOH + гексаметиленetetрамин, 80°C.

Таблица 4

Характеристики сорбции и фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии образцов SnO

Образец (условия получения — осадитель, температура)	Сорбция, мас%	Степень превращения ($\lambda = 342$ нм), мас%	k_v фотодеструкции, мин ⁻¹
1 (NaOH, $t_{\text{комн}}$)	69.1	87.6	0.044
1.t (NaOH, 80°C)	45.2	92.2	0.045
2 (NaOH с гексаметиленetetрамином, $t_{\text{комн}}$)	1.5	3.3	—
2.t (NaOH с гексаметиленetetрамином, 80°C)	47.6	92.7	0.048

вого оранжевого (рис. 8, а). Органический краситель в отсутствие оксида под воздействием УФ-лампы с $\lambda = 342$ нм не изменяет своей концентрации.

Образец 2, представляющий собой 100%-ную фазу SnO, также не фотоактивен. Он же характеризуется самой низкой площадью удельной поверхности и самым малым объемом пор. После часовой темновой выдержки метилового оранжевого с этим образцом сорбция органического красителя составляет не более 1.5 мас% (табл. 4).

Остальные образцы 1.t, 2.t, 1 сорбируют метиловый оранжевый от 45.2 до 69.1 мас%. Достаточно высокие значения темновой сорбции на этих образцах объясняются большим количеством кислотных

центров Льюиса на поверхности оксида олова(II) [20], на которых и происходит сорбция органического красителя. Фотодеструкция метилового оранжевого соответствует первому порядку реакции (рис. 8, б). Константы скорости фотодеструкции метилового оранжевого в присутствии образцов, проявляющих фотокаталитические свойства, сравнимы и не зависят от количества сорбируемого красителя.

Выводы

Состав осадителя и температурная обработка гидроксоформ олова(II) оказывают влияние на тип и размер пор образцов SnO, характеризующих-

ся площадью удельной поверхности $2.9\text{--}6.8\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$. Кристаллический SnO с хорошо сформированной структурой и большим объемом пор получается методом осаждения в присутствии NaOH. Добавка гексаметилентетрамина к NaOH приводит к формированию кристаллического SnO с искаженной решеткой и самым низким значением удельной площади поверхности. Повышение температуры синтеза образцов SnO до 80°C позволяет повысить однородность пор по размерам и их объем, что сказывается на их сорбции и фотокаталитической активности. Показано, что применение в качестве осадителя раствора аммиака приводит к получению SnO с примесью SnO₂.

Форма и размер агломерата исследуемых образцов не оказывают влияния на фотокаталитические свойства SnO. Фотокаталитические свойства SnO определяются прежде всего объемом пор. В реакции деградации метилового оранжевого в УФ-области (342 нм) участвуют образцы SnO, характеризующиеся объемом пор более 0.016 нм. Максимальная степень превращения метилового оранжевого (92–93 мас%) наблюдается на образцах SnO, имеющих в своей структуре микро- и мезопоры со средним объемом $0.025\text{--}0.026\text{ см}^3\cdot\text{г}^{-1}$. Константа скорости фоторазложения органического красителя составляет $0.045\text{--}0.048\text{ мин}^{-1}$. Следует отметить, что данные образцы SnO не уступают фотокатализаторам такого же состава, полученным более сложным методом [8]. Образцы SnO с примесью SnO₂ фотокаталитические свойства не проявляют.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 0721-2020-0037.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кузнецова Светлана Анатольевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2789-5890>

Мишенина Людмила Николаевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9202-0257>

Мальчик Александра Геннадьевна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4339-8149>

Список литературы

- [1] Ajiboye T. O., Oyewo O. A., Damian C., Onwudiwe D. C. Simultaneous removal of organics and heavy metals from industrial wastewater: A review // *Chemosphere*. 2021. V. 262. P. 128379. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128379>
- [2] Chang X. T., Li Z. L., Zhai X. X., Sun S. B., Gu D. X., Dong L. H., Yin Y. S., Zhu Y. Q. Efficient synthesis of sunlight-driven ZnO-based heterogeneous photocatalysts // *Mater. & Design*. 2016. V. 98. P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.027>
- [3] Wang K., Liu B., Li J., Liu X., Zhou Y., Zhang X., Bi X., Jiang X. In-situ synthesis of TiO₂ nanostructures on Ti foil for enhanced and stable photocatalytic performance // *J. Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 35. N 4. P. 615–622. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.053>
- [4] Пячин С. А., Карпович Н. Ф., Зайцев А. В., Бурков А. А., Каминский О. И., Ермаков М. А. Гидротермальный синтез и фотокаталитическая активность анатаза, допированного оксидом вольфрама // *Фундаментал. исслед.* 2017. № 10-2. С. 261–266.
- [5] Moongraksathum B., Chen Yu-W. CeO₂-TiO₂ mixed oxide thin films with enhanced photocatalytic degradation of organic pollutants // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2017. V. 82. P. 772–782. <https://doi.org/10.1007/s10971-017-4355-6>
- [6] Ogo Y., Hiramatsu H., Nomura K., Yanagi H., Kamiya T., Hirano M., Hosono H. p-channel thin-film transistor using p-type oxide semiconductor, SnO // *Appl. Phys. Lett.* 2008. V. 93. P. 032113. <https://doi.org/10.1063/1.2964197>
- [7] Iqbal M. Z., Wang F., Rafi Ud., Javed Q., Rafique M. Y., Li Y., Li P. Preparation, characterization and optical properties of tin monoxide micro-nano structure via hydrothermal synthesis // *Mater. Lett.* 2012. V. 68. P. 409–412. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.11.023>
- [8] Cui Y., Wang F., Zubair Iqbal M., Wang Z., Li Y., Tu J. Synthesis of novel 3D SnO flower-like hierarchical architectures self-assembled by nano-leaves and its photocatalysis // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 70. P. 784–788. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.06.021>
- [9] Pires F. I., Wang F., Feng T., Zhao H., Rafique M. Y., Kafi ud Din, Farooq M. H., Quarat u lain Javed, Khan D. F. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders // *Mater. Lett.* 2008. V. 62. P. 239–242. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.05.006>
- [10] Zubair Iqbal M., Wang F., Quarat u lain Javed, Yasir Rafique M., Qiu H., Ghulam Nabi. Synthesis of novel nano-flowers assembled with nano-petals array of stannous oxide // *Mater. Lett.* 2012. V. 75. P. 236–239. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.01.126>

- [11] *Bortolotti M., Lonardelli I.* ReX. Cell: A user-friendly program for powder diffraction indexing // *J. Appl. Cryst.* 2013. V. 46. P. 259–261. <https://doi.org/10.1107/S0021889812045025>
- [12] *Boultif A., Louër D.* Powder pattern indexing with the dichotomy method // *J. Appl. Cryst.* 2004. V. 37. P. 724–731. <https://doi.org/10.1107/S0021889804014876>
- [13] *Visser J. W.* A fully automatic program for finding the unit cell from powder data // *J. Appl. Cryst.* 1969. V. 2. P. 89–95. <https://doi.org/10.1107/S0021889869006649>
- [14] *Momma K., Izumi F.* VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data // *J. Appl. Cryst.* 2011. V. 44. P. 1272–1276. <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>
- [15] *Кузнецова С. А., Пичугина А. А., Козик В. В.* Гидротермально-микроволновый способ получения SnO из аммиачной суспензии Sn₆O₄(OH)₄ // *Неорган. материалы.* 2015. Т. 51. № 5. С. 490–495 [*Kuznetsova S. A., Pichugina A. A., Kozik V. V.* Microwave assisted hydrothermal process for the preparation of SnO from an ammoniacal Sn₆O₄(OH)₄ suspension // *Inorg. Mater.* 2015. V. 51. N 5. P. 436–440. <https://doi.org/10.1134/S002016851504007X>].
- [16] *Wang Sheng-Ch., Chiang Ray-K., Hu Pin-J.* Morphological and phase control of tin oxide single-crystals synthesized by dissolution and recrystallization of bulk SnO powders // *J. Ceram. Soc.* 2011. V. 31. P. 2447–2451. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.02.024>
- [17] *Карнаухов А. П.* Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 77.
- [18] *Емельченко Г. А., Масалов В. М., Жохов А. А., Ходос И. И.* Микро- и мезопористые углеродные наноструктуры с решеткой инвертированного опала // *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. Вып. 5. С. 1021–1026 [*Emel'chenko G. A., Masalov V. M., Zhokhov A. A., Khodos I. I.* Microporous and mesoporous carbon nanostructures with the inverse opal lattice // *Phys. Solid State.* 2013. V. 55. N 5. P. 1105–1110. <https://doi.org/10.1134/S1063783413050090>].
- [19] *Кузнецова С. А., Лисица К. В., Мальчик А. Г., Козик В. В.* Растворимость кислорода в суспензии оксигидроксида олова (II), предшественника синтеза оксидов олова (II), (IV) // *Вестн. МГТУ им. Н. Э. Баумана. Сер. Естеств. науки.* 2018. № 5. С. 112–124. <https://doi.org/10.18698/1812-3368-2018-5-112-124>
- [20] *Скворцова Л. Н., Чухломина Л. Н., Минакова Т. С., Шерстобоева М. В.* Исследование кислотно-основных и сорбционных свойств поверхности металло-керамических композитов // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 8. С. 1014–1019 [*Skvortsova L. N., Chukhlomina L. N., Minakova T. S., Sherstoboeva M. V.* Investigation of acid-base and sorption properties of surface of metal-ceramic composites // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1246–1251. <https://doi.org/10.1134/S1070427217080092>].
-

НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КУБАНА КАК ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ТВЕРДЫХ ГАЗОГЕНЕРАТОРНЫХ ТОПЛИВ

© Д. Б. Лемперт¹, И. Н. Зюзин¹, И. С. Аверьков¹, В. В. Разносчиков¹,
Л. С. Яновский^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,

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

² Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4

E-mail: lempertdavid@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 мая 2020 г.

После доработки 14 июля 2020 г.

Принята к публикации 28 августа 2020 г.

Изучена эффективность применения семи производных кубана в качестве компонентов-диспергаторов твердых газогенераторных топлив. Показано, что при использовании кубана, бикубила или 1,4-дикубилбензола в качестве диспергатора топлив удастся повысить дальность полета летательного аппарата до величин, существенно превышающих дальности полета при использовании других, ранее рассмотренных в этом качестве соединений. Использование нитропроизводных кубанов, таких как 1,4-динитрокубан, 1,3,5,7-тетранитрокубан, 1,2,3,5,7-пентанитрокубан и 4-бис(нитроксиметил)кубан, приводит к достижению несколько меньших величин дальности полета, чем это обеспечивается при использовании кубана, бикубила или 1,4-дикубилбензола, но достигаемые величины дальности полета при использовании нитропроизводных кубанов несколько выше, чем при использовании в качестве диспергаторов соединений класса фуразанов.

Ключевые слова: *твердое топливо; горение; диспергатор; кубаны; бикубил; нитрокубаны*

DOI: 10.31857/S0044461821020067

Задача повышения дальности полета является одной из главных при разработке новых летательных аппаратов. Воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах позволяют успешно решить эту задачу. Дальность полета летательного аппарата определяется в значительной мере характеристиками топлива, используемого на маршевом режиме работы воздушно-реактивного двигателя. В двигателе процесс преобразования топлива протекает в две

стадии [1]. На первой стадии в топливе, размещенном в газогенераторе, протекают экзотермические химические процессы: топливо газифицируется с образованием как газообразных, так и диспергированных продуктов, преимущественно горючих. На второй стадии эти продукты выносятся в камеру сгорания, где сгорают в потоке горячего воздуха (500–600 К) до воды и углекислого газа (для топлив, не содержащих металлическое горючее). Теплота сгорания топлива

является основным, но не единственным параметром, влияющим на дальность полета летательного аппарата: существенный вклад вносит также плотность топлива. Основным параметром, влияющим на дальность полета летательного аппарата, является объемная низшая теплота сгорания Q_V маршевого топлива (в расчетах принимается, что вода в продуктах сгорания находится в газообразном состоянии). Величина Q_V является аддитивной суммой парциальных объемных низших теплот сгорания всех компонентов, входящих в состав топлива.

Для того чтобы заряд топлива в газогенераторе прогреть в адиабатических условиях до 1500–2500 К, диспергировать и подать в камеру сгорания, в топливную массу помимо горючих компонентов вводят дополнительные компоненты-диспергаторы, как правило, окислители, например, перхлорат аммония. У перхлората аммония величина Q_V очень низкая (3.12 МДж·л⁻¹), тогда как у каучуков Q_V достигает значения 38 МДж·л⁻¹. Поэтому введение перхлората аммония в состав топлива хотя и позволяет проводить рабочий процесс в нужном режиме, но существенно снижает величину Q_V , что не позволяет достичь большой дальности полета.

В работе [2] было показано, что для увеличения дальности полета целесообразно использовать в качестве диспергатора не перхлорат аммония, а высокоэнтальпийные полиазотистые гетероциклы, например, октоген, 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)-[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин-7-амин-1-оксид (Lp-43), 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]-азепин (Lp-41). Величины Q_V таких диспергаторов превышают 26 МДж·л⁻¹, а большие величины энтальпии образования обеспечивают высокие величины адиабатических температур превращения, что позволяет организовать эффективное горение и при этом увеличить дальность полета на 10–15% по сравнению с топливом на основе перхлората аммония. Но и у предложенных в работе [2] полиазотистых гетероциклов, несмотря на очень большие величины энтальпии образования (до 4000–4500 кДж·кг⁻¹) за счет большого содержания азота, величины Q_V существенно ниже, чем у каучука.

В работах [3–5] в качестве диспергатора было предложено использовать 1,4-диэтинилбензол, ДЭБ (C₁₀H₆). Этот углеводород за счет большой энтальпии образования ($\Delta H_f^\circ = 500.6 \pm 6.7$ кДж·моль⁻¹ = 3971 кДж·кг⁻¹ [5]) при термохимическом превращении может обеспечить высокую адиабатическую температуру ($T_{ad} = 1950$ К). В то же время диэтинилбензол имеет величину Q_V , равную 47.1 МДж·л⁻¹, что существенно больше, чем у всех потенциальных

диспергаторов, описанных в [2], и даже больше, чем у каучука (38 МДж·л⁻¹). Расчеты [3] показали, что летательные аппараты, оснащенные воздушно-реактивными двигателями с топливом каучук + диспергатор, в случае диспергатора диэтинилбензола достигают дальности полета на 80% больше, чем с перхлоратом аммония (ПХА), и на 22% больше, чем с диспергатором Lp-43 — наилучшим из всех описанных в работе [2] высокоэнтальпийных полиазотистых диспергаторов. Однако диэтинилбензол начинает заметно разлагаться и полимеризоваться еще до начала плавления [6] ($T_{пл} = 95–98^\circ\text{C}$ [3]). Это может стать препятствием для его использования в качестве компонента топлива.

Цель работы — оценка эффективности применения кубана и его производных в качестве потенциальных диспергаторов в составе твердого газогенераторного топлива.

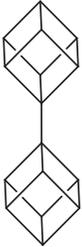
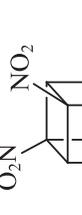
Экспериментальная часть

Величина стандартной энтальпии образования ΔH_f° является одной из основных характеристик вещества, определяющих его энергетические свойства. Из всех соединений (I)–(VII) экспериментальная ΔH_f° известна только для кубана (I) (129.5 ± 0.8 ккал·моль⁻¹ [9]). Существуют несколько производных кубана, для которых определены экспериментальные ΔH_f° [15, 16], а величины ΔH_f° соединений (II)–(VI) вычислили аддитивными методами (табл. 1). Такие методы довольно надежны для расчета энтальпий образования в конденсированной фазе как для жидких [17], так и для твердых неполярных соединений.

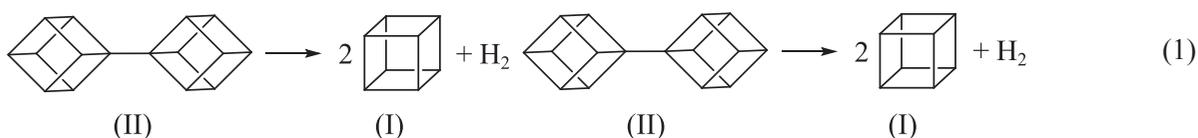
Например, экспериментальная ΔH_f° 1,4-диэтинилбензола (500.6 ± 6.7 кДж·моль⁻¹ [5]) оказалась довольно близкой к $\Delta H_f^\circ = 490.8$ кДж·моль⁻¹, рассчитанной методом аддитивных вкладов [17], и в пределах ошибки совпала с $\Delta H_f^\circ = 498.3$ кДж·моль⁻¹, рассчитанной по методу изодесмических реакций. Для расчета ΔH_f° соединений (II) и (III) выбран метод изодесмических реакций (1), (2) с привлечением метода аддитивных вкладов [17]. Использовались аддитивные вклады и поправки (ккал·моль⁻¹): $\Delta\Delta H_f^\circ\text{C}(\text{C})_4 = 2.06$, $\Delta\Delta H_f^\circ\text{CH}(\text{C})_3 = 1.31$, $\Delta\Delta H_f^\circ\text{C}(\text{Cb})(\text{C})_3 = 4.11$, $\Delta_{1,1}(t\text{-Bu}-t\text{-Bu}) = 6.87$, $\Delta_{1,2}(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 4.57$, $\Delta_{1,3}(\text{NO}_2-\text{NO}_2) = 0.83$ [17], а также известные термодинамические параметры кубана (I) и бензола: $\Delta H_f^\circ = 541.8$ кДж·моль⁻¹ [10], $\Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{l}) = 49.04$ кДж·моль⁻¹, $\Delta H_m(\text{C}_6\text{H}_6) = 9.843$ кДж·моль⁻¹ (ΔH_m — энтальпия плавления).

Таблица 1

Величины стандартной энтальпии образования, плотности, температур плавления и разложения* кубана (I) и некоторых его производных (II)–(VII)

Соединение	Формула и название	Брутто-формула, М.М.	Стандартная энтальпия образования ΔH_f°		Плотность, г·см ⁻³ (температура измерения, К)	Температура плавления, °С (температура разложения, °С)
			кДж·моль ⁻¹	кДж·кг ⁻¹		
(I)	 Кубан	C ₈ H ₈ , 104.15	541.8 ^a [7]	5202 [7]	1.29 (комнатная) [8]	131 ^b [8] (>220 [8])
(II)	 Бикубил	C ₁₆ H ₁₄ , 206.29	1118.6 ^b	5422	1.307 (293) ^г 1.336 (223) [9]	175 [9]
(III)	 1,4-Дикубилбензол	C ₂₂ H ₁₈ , 282.39	1146.2 ^b	4059	1.328 (293) [9]	—
(IV)	 1,4-Динитрокубан	C ₈ H ₆ N ₂ O ₄ , 194.15	421.7 ^b	2172	1.66 (комнатная) [8]	260 (разл.) [10] (260 [8])
(V)	 1,3,5,7-Тетранитрокубан	C ₈ H ₄ N ₄ O ₈ , 284.14	322.4 ^b	1135	1.814 (293) [11]	~270 ^а [11] (250 [11])
(VI)	 1,3,5,7-Тетранитрокубан	C ₈ H ₃ N ₅ O ₁₀ , 329.14	319.7 ^b	971	1.959 (комнатная) [12]	(250 [12])
(VII)	 1,4-Бис(нитроксиметил)кубан	C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O ₆ , 254.20	299.16 ^b [13]	1177	1.512 (296) [14]	123–124 (разл.) [14]

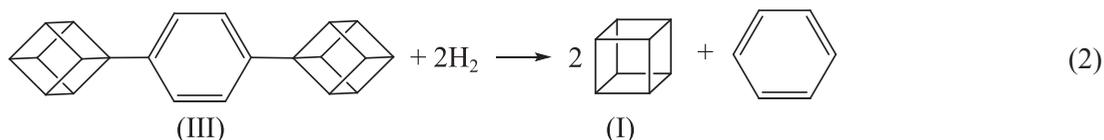
* ^a экспериментальная, ^b в запаянном капилляре (температура кипения ≈133°C, давление паров 1.1 мм рт. ст. при 25°C), ^в рассчитная, ^г получено пересчетом величины плотности при 223 К, ^д температура плавления оценена нами по кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (15 град·мин⁻¹) (узкий эндотермический пик на фоне широкой экзотермической полосы).



$$\Delta H_f^\circ(\text{II}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{I}) - \Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I}) = 1118.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

где $\Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I})$ – энтальпия реакции (1),

$$\Delta H_r(\text{II} \rightarrow \text{I}) = 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{CH}(\text{C})_3 - 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{C})_4 - \Delta_{1,1}(t\text{-Bu}-t\text{-Bu}) = -8.37 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = -35.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1};$$



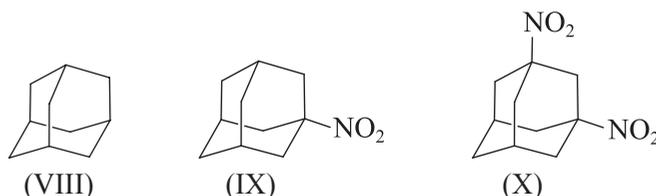
$$\Delta H_f^\circ(\text{III}) = 2\Delta H_f^\circ(\text{I}) + \Delta H_f^\circ(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{l}) - \Delta H_m(\text{C}_6\text{H}_6) - \Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I}) = 1146.2 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

где $\Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I})$ – энтальпия реакции (2);

$$\Delta H_r(\text{III} \rightarrow \text{I}) = 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{CH}(\text{C})_3 - 2\Delta\Delta H_f^\circ \text{C}(\text{Cb})(\text{C})_3 = -5.6 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1} = -23.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Для расчета ΔH_f° нитрокубанов (IV)–(VI) необходим аддитивный вклад при замене атома водорода у третичного атома углерода в каркасных углеводородах на группу $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2$. В литературе этот узко специальный аддитивный вклад для твердого состояния вещества найти не удалось, поэто-

му $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2$ вычислили с использованием экспериментальных величин ΔH_f° адамантана (VIII), 1-нитроадамантана (IX) и 1,3-динитроадамантана (X): -193.3 , -256.9 и -313.4 кДж·моль⁻¹ соответственно [18].



$$\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 = \{[\Delta H_f^\circ(\text{IX}) - \Delta H_f^\circ(\text{VIII})] + [\Delta H_f^\circ(\text{X}) - \Delta H_f^\circ(\text{IX})]\}/2 = -60.05 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{IV}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 2\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 = 421.7 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{V}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 4\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 + 6\Delta_{1,3}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) = 322.42 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{VI}) = \Delta H_f^\circ(\text{I}) + 5\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C}_3\text{C})\text{—NO}_2 + 3\Delta_{1,2}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) + 6\Delta_{1,3}(\text{NO}_2\text{—NO}_2) = 319.73 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Использование ΔH_f° кубана (I) в качестве единой основы для расчета ΔH_f соединений (II)–(VI) позволяет более корректно сравнивать между собой соединения (I)–(VI) в качестве компонентов-диспергаторов топлив для воздушно-реактивных двигателей, поскольку возможны систематические ошибки при расчете ΔH_f , если в качестве основы брать ΔH_f° разных производных кубана [7, 15, 16] из-за неточностей измерения их ΔH_f° .

Для оценки эффективности новых топлив и формирования их оптимальных композиций была использована имитационная математическая модель

сложной технической системы летательный аппарат–силовая установка–топливо [1–3, 19–23].

Оценка эффективности маршевых топлив с новыми компонентами-диспергаторами выполнена по критерию дальности полета зарубежного летательного аппарата типа Метеор. Основными элементами летательного аппарата являются: планер, воздухозаборное устройство, газогенератор маршевого топлива, регулятор расхода топлива, камера сгорания, в которой размещается стартовое топливо.

Рассматривался горизонтальный полет летательного аппарата, оснащенного воздушно-реактивным

двигателем газогенераторной схемы, на высоте 8 км с числами Маха 0.8 и 2.5 в момент запуска и на маршевом режиме соответственно. Маршевым топливом является двухкомпонентная модельная композиция связка + диспергатор, где связкой служит изопреновый каучук (брутто-формула C_5H_8 , $Q_V = 38.79$ МДж·л⁻¹, плотность 920 кг·м⁻³).

В расчете использованы аэродинамические характеристики летательного аппарата, дроссельные характеристики воздухозаборного устройства, полученные в результате численных расчетов для летательного аппарата типа Метеор.

Для каждой топливной композиции выполнялись расчеты с целью формирования оптимального состава топлива и оптимальной проточной части двигателя с учетом характеристик летательного аппарата и траектории полета. Критерием оптимизации является достижение максимальной возможной дальности полета. В качестве варьируемых переменных выбраны: площадь входа воздухозаборного устройства; площадь критического сечения сопла; массовые доли компонентов твердого топлива, масса топлива в газогенераторе и масса топлива в ускорителе.

В качестве ограничивающих параметров рассматриваются массовая доля связки и равновесная адиабатическая температура в газогенераторе (T_{ad}). Массовая доля связки, необходимая для обеспечения удовлетворительных физико-механических характеристик топлива, должна быть не менее 15% и в то же время адиабатическая температура T_{ad} — не менее 1500 К. В качестве дополнительного ограничения выбрана длина двигателя не более 2.2 м.

Величины температур (T_{ad} , К), достигаемых в результате адиабатического превращения топливных систем при давлении 5 МПа, и количества газообразных продуктов (Ψ , моль·кг⁻¹), выделившихся в результате этого превращения, рассчитывали с помощью стандартной программы расчета термодинамических равновесий ТЕРРА [24].

Обсуждение результатов

Ф. Итон синтезировал кубан (I) в 1964 г. многостадийным способом [25]. Кубан — уникальное соединение: при колоссальной энтальпии образования (5202 кДж·кг⁻¹ [7]) он обладает весьма высокой термической стабильностью (энергия активации разложения в газовой фазе 43.1 ± 1.0 ккал·моль⁻¹ в интервале температур 230–260°C [8]). Плотность кубана исключительно высока для углеводорода (1.29 г·см⁻³ [8]). Так, кубан по плотности существенно превосходит диспергатор диэтинилбензол

(1.15 г·см⁻³ [3]) при заметно более высоком содержании водорода (7.74% против 4.79%). Кубан устойчив к свету, воздуху, воде и большинству обычных реагентов [8], довольно хорошо растворим в гексане (~18 мас% [8]). Последнее свойство может создать некоторые сложности из-за растворимости кубана в углеводородном связующем (длительные процессы растворения и кристаллизации при изменении температуры окружающей среды могут привести к изменению внутренней структуры композита и, следовательно, к произвольному изменению скорости горения), но в то же время высокую растворимость кубана в углеводородах можно использовать для создания новых гелеобразных или пастообразных топливных композиций для воздушно-реактивных двигателей.

При использовании кубана в качестве компонента-диспергатора топлив для воздушно-реактивных двигателей могут возникнуть существенные препятствия из-за его высокой летучести (давление насыщенного пара кубана 1.1 мм рт. ст. при 25°C [8]). Температура кипения кубана (~133°C [8]) выше температуры его плавления (130–131°C [8]) всего на 2–3°C. Высокую летучесть кубана можно преодолеть, объединив в одной молекуле два и более кубильных радикала. Особенно привлекательным в этом плане представляется бикубил (II) [9]. Бикубил (II) уступает кубану по содержанию водорода (6.84% против 7.74%), но превосходит его по энтальпии образования, плотности и температуре плавления (табл. 1). В работе [9] описан синтез и определена структура 1,4-дикубилбензола (III). По строению соединение (III) напоминает диэтинилбензол (ацетиленовые фрагменты заменены кубилами). Поэтому сравнение эффективности соединения (III) и диэтинилбензола как диспергаторов топлив позволит оценить сравнительную полезность введения кубила и этинила при конструировании молекул новых диспергаторов.

Кроме углеводородов (I)–(III) в качестве потенциальных диспергаторов рассмотрены три нитропроизводных кубана (IV)–(VI) и 1,4-бис(нитроксиметил)кубан (VII) (табл. 1). Соединения (IV)–(VII) могут послужить альтернативой перхлорату аммония в качестве дополнительного окислителя. Ф. Итон с сотр. [8, 10–12, 26] синтезировали кубаны с числом нитрогрупп от 1 до 8. Соединения (IV) и (V) имеют наиболее симметричные молекулы, но на графике зависимости плотности нитрокубанов от числа нитрогрупп [26] точка, соответствующая соединению (IV), лежит выше усредненной плавной кривой, а соединению (V) — ниже. Пентанитрокубан (VI) обладает очень высокой плотностью (1.959 г·см⁻³ [12]),

с чем и связан большой интерес к нему по сравнению с соединением (V) ($1.814 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [11]).

Полинитрокубаны оправданно считаются потенциально опасными взрывчатыми веществами. Однако поскольку соединение (IV) менее чувствительно к удару, чем тринитротолуол [8], это позволяет надеяться, что по крайней мере с соединением (IV) в качестве диспергатора топливные композиции будут характеризоваться удовлетворительным уровнем чувствительности.

Анализ характеристик Q_V (рис. 1, а) и T_{ad} (рис. 1, б) соединений (I)–(VII) показывает, что компоненты, не содержащие нитрогрупп (I)–(III), характеризуются значениями Q_V существенно более высокими, чем у диэтинилбензола, а величины T_{ad} не ниже, чем у диэтинилбензола (табл. 2), из чего следует, что при замене диспергатора диэтинилбензола на соединения (I)–(III) дальность полета возрастет.

Наличие нитрогрупп [соединения (IV)–(VI)] и нитратных групп (VII) снижает Q_V , при этом чем выше суммарная массовая доля азота и кислорода в молекуле диспергатора, тем снижение Q_V более ощутимо.

Для успешного функционирования диспергатора необходимо, чтобы это вещество было способно к быстрому экзотермическому превращению в адиабатических условиях с достаточно высоким тепловыделением, чтобы позволить прогреть топливную смесь до заданной температуры, которую для разных газогенераторов принимают от 1500 до 2100 К.

Соединения (I) и (II) по величине ΔH_f° превосходят диэтинилбензол на 1231 и 1551 кДж·кг⁻¹ соответственно, что приводит к повышению T_{ad} соединений (I) и (II) на 200–320 К относительно T_{ad} , которую может обеспечить диэтинилбензол. Поскольку по причине высокой энтальпии образования диэтинилбензол горит и в отсутствие внешних окислителей [3], вполне естественно ожидать, что и соединения (I) и (II) будут способны гореть в отсутствие воздуха. У соединения (III) величина Q_V близка к Q_V соединений (I) и (II), но из-за заниженной ΔH_f° относительно соединений (I) и (II) величина T_{ad} у соединения (III) равна примерно 1900 К, т. е. даже немного ниже, чем у диэтинилбензола. Несмотря на то что ΔH_f° соединения (III) выше, чем у диэтинилбензола, величина T_{ad} у (III) ниже. Это кажущееся противоречие объясняется большим содержанием водорода в соединении (III) по сравнению с диэтинилбензолом (7.5% против 4.8%), а это при равных или близких значениях ΔH_f° всегда снижает температуру адиабатического превращения.

При переходе от соединений (I)–(III) к соединениям (IV)–(VII) помимо уже упомянутого снижения Q_V (рис. 1, а) примерно в той же последовательности повышается T_{ad} (рис. 1, б), что должно улучшить функционирование (IV)–(VII) в качестве диспергаторов топлива. Следует отметить, что с ростом доли азота и кислорода в молекулах диспергаторов (I)–(VII) существенно снижается молярное количество газов Ψ , образующихся в газогенераторе (рис. 2). В то

Таблица 2

Величины объемной низшей теплоты сгорания Q_V , плотности, адиабатической температуры T_{ad} и количество молей газа Ψ при адиабатическом превращении диспергаторов при 5 МПа

Диспергатор	Объемная низшая теплота сгорания Q_V , МДж·л ⁻¹	Плотность ρ , г·см ⁻³	Адиабатическая температура T_{ad} , К	Количество молей газа Ψ при адиабатическом превращении при 5 МПа, моль·кг ⁻¹
Кубан	57.68	1.290	2144	113.9
Бикубил	57.70	1.307	2276	110.4
1,4-Дикубилбензол	56.34	1.328	1893	108.0
1,4-Динитрокубан	36.72	1.660	2508	57.3
1,3,5,7-Тетранитрокубан	25.24	1.814	3133	42.4
1,2,3,5,7-Пентанитрокубан	22.79	1.959	3662	37.6
Бис(нитроксиметил)кубан	32.55	1.512	2272	62.0
Диэтинилбензол	47.10	1.150	1980	102.0
7Н-Трис([1,2,5]оксадиазоло)-[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин	26.02	1.970	3003	36.1
Октоген	17.04	1.920	3265	41.3
Перхлорат аммония	3.12	1.950	1410	35.9

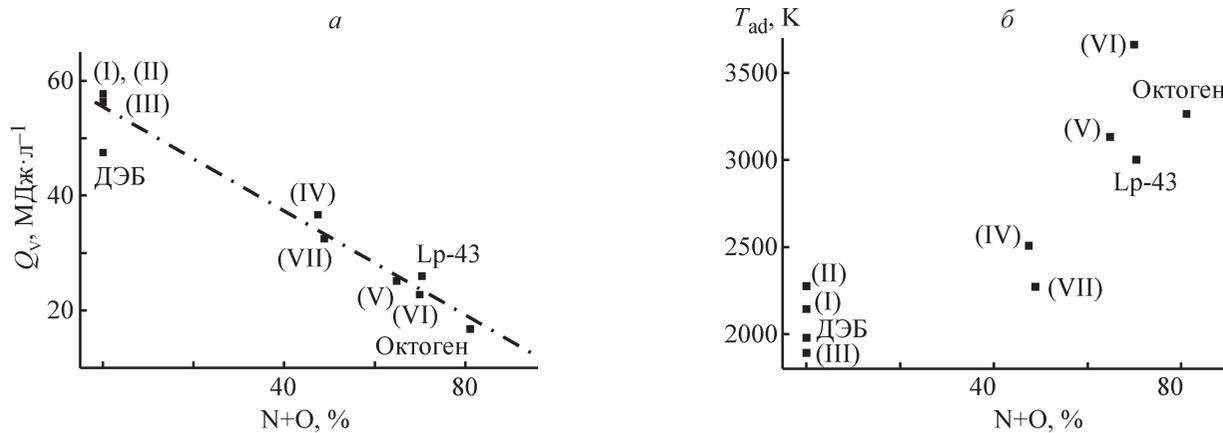


Рис. 1. Зависимости объемных низших теплот сгорания Q_v (а) и адиабатических температур T_{ad} (б) изученных диспергаторов от суммарного массового содержания азота и кислорода.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, Lp-43 — 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]азепин.

же время рабочий процесс в воздушно-реактивном двигателе включает вынос диспергированных конденсированных продуктов адиабатического превращения топлива из газогенератора в камеру сгорания газообразными продуктами превращения. Отсюда следует, что чем выше мольное количество газообразных продуктов адиабатического превращения Ψ (т. е. чем больше объем образующихся газов), тем легче будет осуществляться процесс истечения продуктов из газогенератора в камеру сгорания. Видно, что ве-

личина Ψ для диспергаторов (I)–(III) лежит в интервале 108–114 моль·кг⁻¹, для диэтинилбензола этот показатель несколько ниже (102 моль·кг⁻¹), но кубан с двумя нитрогруппами (IV) показывает величину Ψ почти в 2 раза ниже, а продукт более глубокого нитрования пентанитрокубан (VI) — почти в 3 раза ниже.

Зависимость величины Ψ от суммарного массового содержания азота и кислорода в диспергаторе близка к линейной (рис. 2), и эту зависимость можно представить эмпирической формулой

$$\Psi = 110 - s(N + O),$$

где $N + O$ — суммарное массовое содержания азота и кислорода в диспергаторе (%), $s \approx 1$ моль·кг⁻¹ — эмпирический коэффициент.

Величины Q_v , T_{ad} и Ψ в разной степени влияют на дальность полета и только качественно могут характеризовать способность диспергаторов повысить дальность полета. Поэтому окончательный ответ о количественной зависимости дальности полета летательного аппарата с воздушно-реактивным двигателем на оптимизированном модельном топливе каучук СКИ-3 + диспергатор от природы последнего получен расчетом, описанным выше. В процессе выполнения исследования были получены результаты по влиянию множества параметров аэродинамики, динамики полета, теории воздушно-реактивных двигателей и многих других факторов, но в настоящей статье представлены только композиции топлив, использование которых обеспечивает максимальную дальность полета, так как на данном этапе исследования именно это наиболее важно.

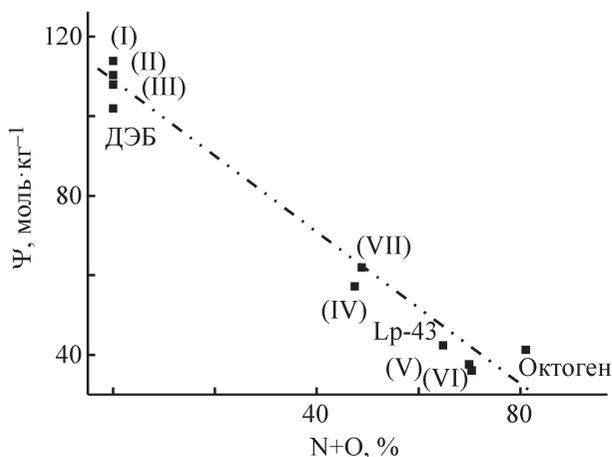


Рис. 2. Зависимость количества газообразных продуктов Ψ адиабатического превращения изученных диспергаторов от суммарного массового содержания азота и кислорода.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, Lp-43 — 7Н-трис([1,2,5]оксадиазоло)[3,4-б:3',4'-д:3'',4''-ф]азепин.

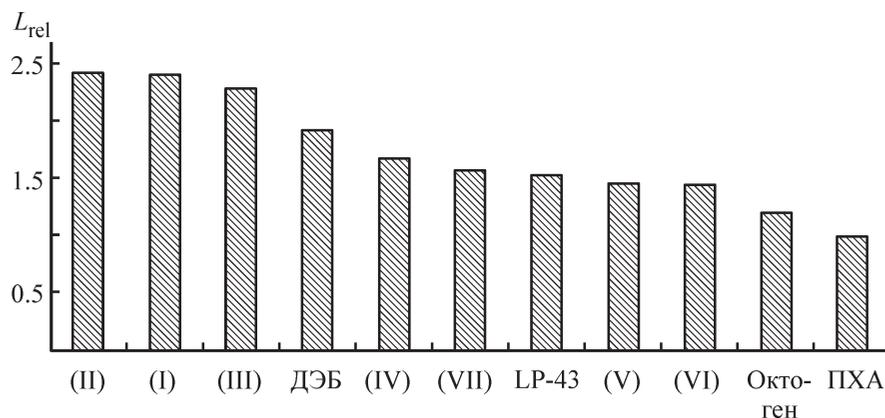


Рис. 3. Относительные величины дальности полета L_{rel} летательных аппаратов с воздушно-реактивным двигателем с оптимизированными модельными композициями связующее (каучук) + диспергатор в зависимости от вида диспергатора.

(I) — кубан, (II) — бикубил, (III) — 1,4-дикубилбензол, (IV) — 1,4-динитрокубан, (V) — 1,3,5,7-тетранитрокубан, (VI) — 1,2,3,5,7-пентанитрокубан, (VII) — бис(нитроксиметил)кубан, ДЭБ — диэтинилбензол, LP-43 — 7Н-трис([1,2,5]-оксадиазоло)[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин, ПХА — перхлорат аммония.

Топлива с диспергаторами (I)–(III) (рис. 3) по дальности полета заметно опережают топлива как с диэтинилбензолом, так и с LP-43 (один из лучших ранее предложенных диспергаторов [2]). Топливо на базе нитрозамещенного соединения (IV) (с содержанием N + O, равным 47.5%) по относительной дальности полета L_{rel} (дальность, отнесенная к дальности полета на топливе с перхлоратом аммония) заметно уступает топливу на базе диэтинилбензола ($L_{rel} = 1.683$ против 1.916), но все же существенно превосходит топлива с LP-43 ($L_{rel} = 1.516$). Дальнейшее замещение атомов

водорода в кубане нитрогруппами приводит к получению соединений (V) и (VI) с содержанием N + O выше 64%. Топлива на базе (V) и (VI) по дальности полета несколько уступают LP-43 (L_{rel} 1.45 против 1.46). Соединение (VII), содержащее практически ту же массовую долю N + O, что и (IV), существенно проигрывает последнему по величине L_{rel} (1.573 против 1.683) из-за существенно более низкой величины ΔH_f° (1170 кДж·кг⁻¹ против 2172 кДж·кг⁻¹). Такая разница в величинах ΔH_f° — следствие того, что в (VII) азот и кислород в молекуле находятся в

Таблица 3

Состав оптимизированных композиций связка + диспергатор, объемные низшие теплоты сгорания Q_v , плотности ρ , адиабатические температуры T_{ad} и относительная дальность полета L_{rel} летательного аппарата

Диспергатор	Q_v , МДж·л ⁻¹	ρ , кг·м ⁻³	Состав, % (по массе)		T_{ad} , К	L_{rel}
			связка	диспергатор		
Бикубил	53.53	1222	15.03	84.97	1943	2.41
Кубан	53.94	1217	15.02	84.98	1846	2.40
1,4-Дикубилбензол	52.55	1240	15.03	84.97	1634	2.30
Диэтинилбензол	45.02	1093	21.04	78.96	1580	1.92
1,4-Динитрокубан	37.46	1398	17.12	82.88	1596	1.68
Бис(нитроксиметил)кубан	34.95	1289	27.50	72.50	1549	1.57
7Н-Трис([1,2,5]оксадиазоло)- [3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]азепин	33.71	1338	41.36	58.64	1501	1.52
1,3,5,7-Тетранитрокубан	32.50	1335	43.19	56.81	1574	1.46
1,2,3,5,7-Пентанитрокубан	32.30	1341	39.20	60.80	1535	1.45
Октоген	26.86	1469	28.28	71.72	1500	1.21
Перхлорат аммония	22.19	1399	35.15	64.86	1300	1.00

нитроэфирных (O—NO₂) группах, а в (IV) — в нитрогруппах, а аддитивный вклад $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C})\text{—ONO}_2$ существенно ниже, чем $\Delta\Delta H_f^\circ(\text{C})\text{—NO}_2$.

Результаты расчетов относительной дальности полета L_{rel} летательных аппаратов типа Метеор, снаряженных оптимальными бинарными композициями каучук + диспергатор (табл. 3), относятся, как отмечено выше, только к топливам с массовым содержанием каучука не менее 15% и температурой T_{ad} не ниже 1500 К.

Минимум по достигаемой величине $T_{\text{ad}} = 1500$ К установлен потому, что при меньшей T_{ad} адиабатическая газификация и диспергирование топлива затруднены из-за низких скоростей превращения. Минимум по содержанию связующего (каучук) установлен в 15%, поскольку топливо в процессе его производства должно характеризоваться определенным уровнем текучести до отверждения и определенной прочностью и эластичностью после отверждения. Если бы этого ограничения не было, то в случае диспергаторов (I)–(III) оптимальными оказались бы составы с нулевым содержанием каучука, так как соединения (I)–(III) имеют Q_V выше, чем каучук, а температура T_{ad} у индивидуальных диспергаторов (I)–(III) выше 1500 К. Например, для системы диспергатор (II) (бикубил) + каучук оптимальным при имеющихся ограничениях оказался состав с минимально допустимым (15%) содержанием каучука в составе ($L_{\text{rel}} = 2.4$). Если же содержание каучука не ограничивать снизу, то оптимум имеет место вообще без каучука, т. е. при 100% диспергатора (II) ($L_{\text{rel}} = 2.6$).

Выводы

Кубан и некоторые его производные могут служить эффективными диспергаторами для маршевого твердого газогенераторного топлива. Использование этих соединений в качестве диспергаторов в топливах, не содержащих металла, позволит существенно повысить дальность полета летательного аппарата: при замене диспергатора перхлората аммония — более чем в 2 раза, при замене лучших диспергаторов на базе высокоэнтальпийных полиазотистых соединений — на 50% и при замене 1,4-диэтинилбензола — примерно на 20%.

Последовательное замещение атомов водорода в молекуле кубана нитрогруппами приводит к снижению дальности полета, но при этом пентанитрокубан, использование которого в качестве диспергатора приводит к наименьшей дальности полета по сравнению с другими производными кубана, обеспечивает практически такую же дальность полета, как высокоэнтальпийные полиазотистые соединения.

Оценка эффективности новых компонентов топлива, выполненная на примере зарубежного летательного аппарата Метеор для типовой конкретной траектории полета, позволит в дальнейшем перейти к таковой для летательных аппаратов с различными массогабаритными характеристиками и для разных типов траекторий атмосферного полета.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства Института проблем химической физики РАН по темам 0089-2019-0005 (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9) «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсированных систем различного назначения» и 0089-2019-0017 (№ госрегистрации АААА-А19-119100800130-0).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. Б. Лемперт предложил использовать кубановые производные в качестве диспергаторов, проводил анализ зависимости адиабатической температуры и объема выделяющихся газов при термпревращении диспергаторов от содержания в них азота и кислорода; И. Н. Зюзин выполнил большую часть литературного поиска, предложил в качестве потенциальных диспергаторов для маршевого топлива воздушно-реактивных двигателей производные кубана (II)–(VI), рассчитал их энтальпии образования; И. С. Аверьков разрабатывал имитационную модель летательного аппарата с воздушно-реактивным двигателем, тестировал и отлаживал программный комплекс, выполнял расчеты по оценке эффективности применения предлагаемых компонентов топлива в системе летательного аппарата по критерию дальности полета; В. В. Разносчиков разработал методику формирования составов топлив для авиационных и ракетных двигателей по критериям эффективности сложной технической системы летательный аппарат–силовая установка–топливо, сформулировал постановку задачи оптимизационного исследования; Л. С. Яновский участвовал в постановке задач исследования. Все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов, формулировке выводов по работе и написании и редактировании текста статьи.

Информация об авторах

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., г.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0219-1571>

Зюзин Игорь Николаевич, к.х.н., в.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2078-890X>

Аверьков Игорь Сергеевич, инженер ИПХФ РАН, н.с. ЦИАМ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2739-812X>,
SPIN-код: 4465-3698, Scopus Author ID: 56296940500,
Web of Science ResearcherID: ААО-4764-2020

Разносчиков Владимир Валентинович, к.т.н., доцент, с.н.с. ИПХФ РАН, в.н.с. ЦИАМ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3091-7595>,
SPIN-код: 5456-5369, Scopus Author ID: 6504689143,
Web of Science ResearcherID: ААО-6534-2020

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., зав. отделом ИПХФ РАН, начальник отдела ЦИАМ, профессор МАИ,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5846-062X>,
SPIN-код: 4846-4840, Scopus Author ID: 6602482280,
Web of Science ResearcherID: ААО-5572-2020

Список литературы

- [1] Александров В. Н., Быцкевич В. М., Верхоломов В. К., Граменицкий М. Д., Дулепов Н. П., Скибин В. А., Суриков Е. В., Хилькевич В. Я., Яновский Л. С. Интегральные прямоточные воздушно-реактивные двигатели на твердых топливах (Основы теории расчета). М.: ИКЦ Академкнига, 2006. С. 240–343.
- [2] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 3. С. 71–91.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819030071>
[Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Aver'kov I. S. Evaluation of effectiveness of solid fuels based on high enthalpy dispersants for rocket ramjet engines // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 3. P. 367–388. <https://doi.org/10.1134/S1070427219030078>].
- [3] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Зюзин И. Н., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б. Перспективы использования диэтинилбензола в качестве диспергатора топлив для ракетно-прямоточных двигателей // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. № 10. С. 1848–1855 [Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Zyuzin I. N., Zholudev A. F., Kislov M. B. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet engines // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 10. P. 1848–1855.
<https://doi.org/10.1007/s11172-019-2634-9>].
- [4] Лемперт Д. Б., Казаков А. И., Дорофеев Е. М., Смирнов А. С., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Яновский Л. С. Этинильные производные ароматических углеводородов как возможные диспергаторы твердых топлив // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 17–25.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X20070092>
[Lempert D. B., Kazakov A. I., Dorofeenko E. M., Smirnov A. S., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Yanovsky L. S. Ethynyl aromatic hydrocarbon derivatives as possible solid fuel dispersants // Rus. J. Phys. Chem. B. 2020. V. 14. N 4. P. 579–586.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040090>].
- [5] Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики 1,4-диэтинилбензола // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 14–18. <https://doi.org/10.15372/FGV20190602>
[Lempert D. B., Zyuzin I. N., Nabatova A. V., Kazakov A. I., Yanovskii L. S. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet // Combust., Explos., Shock Waves. 2019. V. 55. N 6. P. 644–647.
<https://doi.org/10.1134/S0010508219060029>].
- [6] Oishi S. S., Botelho E., Luscombe C. K., Rezende M. C. Synthesis and characterization of polyarylacetylene for use in the monolithic vitreous carbon processing // Polímeros. 2014. V. 24. N 5. P. 541–546.
<http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1623>
- [7] Kybett B. D., Carroll S., Natalis P., Bonnell D. W., Margrave J. L., Franklin J. L. Thermodynamic properties of cubane // J. Am. Chem. Soc. 1966. V. 88. N 3. P. 626–626. <https://doi.org/10.1021/ja00955a056>
- [8] Eaton P. E. Cubanes: Starting materials for the chemistry of the 1990s and the new century // Angew. Chem. Int. Ed. 1992. V. 31. N 11. P. 1421–1436.
<https://doi.org/10.1002/anie.199214211>
- [9] Eaton P. E., Pramod K., Emrick T., Gilardi R. Building with cubane-1,4-diyl. Synthesis of aryl-substituted cubanes, p-[n]cubyls, and cubane-separated bis(arenes) // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. N 17. P. 4111–4123. <https://doi.org/10.1021/ja983441f>
- [10] Eaton P. E., Ravi Shankar B. K., Price G. D., Pluth J. J., Gilbert E. E., Alster J., Sandus O. Synthesis of 1,4-dinitrocubane // J. Org. Chem. 1984. V. 49. N 1. P. 185–186. <https://doi.org/10.1021/jo00175a044>
- [11] Eaton P. E., Yusheng Xiong, Gilardi R. Systematic substitution on the cubane nucleus. Synthesis and properties of 1,3,5-trinitrocubane and 1,3,5,7-tetranitrocubane // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. N 22. P. 10195–10202.
<https://doi.org/10.1021/ja00075a039>
- [12] Lukin K. A., Jianchang Li, Eaton P. E., Kanomata N., Hain J., Punzalan E., Gilardi R. Synthesis and chemistry of 1,3,5,7-tetranitrocubane including measurement of its acidity, formation of o-nitro

- anions, and the first preparations of pentanitrocubane and hexanitrocubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1997. V. 119. N 41. P. 9591–9602. <https://doi.org/10.1021/ja970552q>
- [13] *Eremenko L. T.* Impact sensitivity of some model cubane energetic substances / *Proc. 27th Int. pyrotechnics seminar. Grand Junction, Colorado, USA, 2000.* P. 865–876.
- [14] *Романова Л. Б., Баринаева Л. С., Захаров В. В., Еременко Л. Т., Александров Г. Г., Еременко И. Л.* Производные кубана. Сообщение 10. Синтез и молекулярные структуры нитрокси-метилкубанов // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2010. № 5. С. 1026–1030 [*Romanova L. B., Barinova L. S., Zakharov V. V., Eremenko L. T., Aleksandrov G. G., Eremenko I. L.* Cubane derivatives 10. Synthesis and molecular structures of nitroxymethylcubanes // *Russ. Chem. Bull.* 2010. V. 59. N 5. P. 1051–1055. <https://doi.org/10.1007/s11172-010-0204-2>].
- [15] *Kirklin D. R., Churney K. L., Domalski E. S.* Enthalpy of combustion of 1,4-dimethylcubane dicarboxylate // *J. Chem. Thermodyn.* 1989. V. 21. N 11. P. 1105–1113. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(89\)90098-0](https://doi.org/10.1016/0021-9614(89)90098-0)
- [16] *Авдонин В. В., Кирпичев Е. И., Рубцов Ю. И., Романова Л. Б., Иванова М. Е., Еременко Л. Т.* Термохимическое исследование некоторых производных кубана // *Изв. АН. Сер. хим.* 1996. № 10. С. 2471–2473 [*Avdonin V. V., Kirpichev E. I., Rubtsov Yu. I., Romanova L. B., Ivanova M. E., Eremenko L. T.* Thermochemical study of some cubane derivatives // *Russ. Chem. Bull.* 1996. V. 45. N 10. P. 2342–2344. <https://doi.org/10.1007/BF01435379>].
- [17] *Кизин А. Н., Дворкин П. Л., Рыжова Г. Л., Лебедев Ю. А.* Параметры для расчета стандартных энтальпий образования органических соединений в жидкой фазе // *Изв. АН СССР. Сер. хим.* 1986. № 2. С. 372–375 [*Kizin A. N., Dvorkin P. L., Ryzhova G. L., Lebedev Yu. A.* Parameters for calculation of standard enthalpies of formation of organic compounds in the liquid state // *Russ. Chem. Bull.* 1986. V. 35. N 2. P. 343–346. <https://doi.org/10.1007/BF00952920>].
- [18] *Мирошниченко Е. А., Лебедев В. П., Матюшин Ю. Н.* Энергетические свойства производных адамантана // *ДАН.* 2002. Т. 382. № 4. С. 497–499 [*Miroshnichenko E. A., Lebedev V. P., Matyushin Yu. N.* Energy properties of adamantane derivatives // *Doklady Phys. Chem.* 2002. V. 382. N 4–6. P. 40–42. <https://doi.org/10.1023/A:1014499229527>].
- [19] *Сорокин В. А., Яновский Л. С., Козлов В. А., Суриков Е. В., Шаров М. С., Фельдман В. Д., Францкевич В. П., Животов Н. П., Абашев В. М., Черваков В. В.* Ракетно-прямоточные двигатели на твердых и пастообразных топливах. Основы проектирования и экспериментальной отработки. М.: Физматлит, 2010. С. 104–238.
- [20] *Разносчиков В. В.* Системный анализ использования топлива в авиационных силовых установках // *Полет.* 2008. № 4. С. 28–32.
- [21] *Сорокин В. А., Яновский Л. С., Ягодников Д. А., Францкевич В. П., Суриков Е. В., Разносчиков В. В., Захаров Н. Н., Тихомиров М. А., Шаров М. С.* Проектирование и отработка ракетно-прямоточных двигателей на твердом топливе. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2016. С. 12–40.
- [22] *Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Шаров М. С.* Оценка эффективности некоторых металлов и неметаллов в твердых топливах для ракетно-прямоточных двигателей // *Физика горения и взрыва.* 2020. Т. 56. № 1. С. 81–94. <https://doi.org/10.15372/FGV20200109> [*Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Sharov M. S.* Evaluation of the performance of some metals and nonmetals in solid propellants for rocket-ramjet engines // *Combust., Explos., Shock Waves.* 2020. V. 56. N 1. P. 71–82. <https://doi.org/10.1134/S0010508220010098>].
- [23] *Левицкий С. В., Свиридов Н. А.* Динамика полета. М.: ВВИА им. Н. Е. Жуковского, 2008. С. 38–59.
- [24] *Трусов Б. Г.* Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // III Междунар. симп. «Горение и плазмохимия». Алматы: Казак университети, 2005. С. 52–57.
- [25] *Eaton P. E., Cole T. W.* Cubane // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. V. 86. N 15. P. 3157–3158. <https://doi.org/10.1021/ja01069a041>
- [26] *Eaton P. E., Gilardi R. L., Zhang M.-X.* Polynitrocubanes: Advanced high-density, high-energy materials // *Advanced Mater.* 2000. V. 12. N 15. P. 1143–1148.

ОБНАРУЖЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ АЛКИЛГИДРАЗИНОВ В УГЛЕВОДОРОДНЫХ РАКЕТНЫХ ГОРЮЧИХ МЕТОДАМИ ХРОМАТОГРАФИИ И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

© К. Е. Полунин, А. В. Ульянов, И. А. Полунина, А. К. Буряк*

Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31
* E-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в Редакцию 25 сентября 2020 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 11 января 2021 г.

Разработаны методики качественного и количественного анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в составе углеводородных ракетных горючих Нафтил, Синтин и Децилин с применением методов газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией on-line и off-line. Показано, что надежное обнаружение микропримеси несимметричного диметилгидразина в составе многокомпонентного горючего Нафтил и его смесей с другими углеводородными горючими возможно в виде тиосемикарбазидов методами обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии и масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией.

Ключевые слова: алкилгидразины; углеводородные ракетные горючие; хроматография; масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044461821020079

В процессе хранения и транспортировки различных видов ракетного топлива возможно загрязнение углеводородных горючих примесью гидразинового горючего, так как эти топлива перевозятся и хранятся в цистернах и контейнерах одного типа, и после эксплуатации этих резервуаров возможна их недостаточная очистка. Наличие токсичных примесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в углеводородных ракетных горючих ухудшает их физико-химические характеристики и представляет серьезную угрозу здоровью людей и экологии [1–3].

Хроматомасс-спектрометрическая методика [4–8] имеет преимущество перед стандартными методами исследования ракетных горючих [1], так как позволяет определить соединения, присутствующие в топливе, идентифицировать тип горючего исходя из его группового состава и хроматографически отделить углеводородные соединения от загрязняющих примесей. Сочетание методов хроматографии и масс-спектрометрии необходимо при анализе сложных смесей, так как масс-спектрометрическая идентификация

позволяет установить компоненты смесей, имеющие близкие величины хроматографического удерживания и, опираясь на стандартные образцы горючих, выявить тип и источник загрязнения. Однако определение микропримеси алкилгидразинов в углеводородных горючих методом хроматомасс-спектрометрии не всегда возможно, поскольку ракетные керосины из класса нефтепродуктов содержат до 200 компонентов, хроматографические пики которых полностью перекрывают хроматографические пики алкилгидразинов. К тому же некоторые производные алкилгидразинов соэлюируются с компонентами ракетных топлив, что делает невозможным выделение и идентификацию алкилгидразинов по полному масс-спектру. Решение актуальной задачи идентификации микропримесей алкилгидразинов и токсичных продуктов их трансформации в ракетных керосинах и синтетических горючих требует обязательного учета влияния сложного фона углеводородной матрицы на анализ микропримесей целевых соединений методом хроматомасс-спектрометрии. Ранее такие исследования

при решении актуальных задач ракетно-космической отрасли практически не проводились.

Наиболее токсичный из алкилгидразинов — несимметричный диметилгидразин (НДМГ) — основной компонент гидразинового горючего. Кроме него в состав этого топлива могут входить гидразин и метилгидразин. Алкилгидразины характеризуются крайней неустойчивостью на воздухе, способны к сильным взаимодействиям с сорбентами и не поглощают излучение видимого и ультрафиолетового диапазона, поэтому большинство разрабатываемых методик анализа алкилгидразинов осложняется необходимостью их перевода в более устойчивую форму. С помощью реакций дериватизации алкилгидразины и продукты их трансформации переводят в менее полярные гидрофобные соединения (дериваты). В качестве дериватирующих агентов применяют amino- и нитробензальдегиды, коричный и салициловый альдегиды, глиоксаль, ацетон, пентафторбензоилхлорид, изотиоцианаты и другие соединения [7–10]. Продукты дериватизации алкилгидразинов можно эффективно разделять методами газовой или жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией (ГХ/МС и ЖХ/МС) [4, 6–8, 10–14]. Для идентификации термолabileльных производных алкилгидразинов эффективно использование метода масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией (МАЛДИ-МС) [15]. Другим преимуществом МАЛДИ-МС является нечувствительность метода к загрязнению образцов и содержащихся в них молекул буферных соединений, простой состав масс-спектров, высокая абсолютная чувствительность.

Цель исследования — разработка эффективных методик качественного и количественного хроматомасс-спектрометрического анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их окислительной трансформации в составе углеводородных ракетных горючих.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартное гидразиновое горючее, содержащее 98% НДМГ (ПО «Салават-нефтеоргсинтез», ГОСТ Р ИСО 15859-7–2010 «Системы космические. Характеристики. Часть 7. Ракетное топливо на основе гидразина»), керосин Нафтил (ОАО НК «Роснефть», ГОСТ РВ 9120-001–2011 «Горючее нафтил. Технические условия»), синтетические углеводородные горючие Синтин (ООО «Компонент-Реактив», ГОСТ РВ 50613–93 «Горючее синтин. Технические условия») и Децилин (ОАО

«РОЗ», ГОСТ РВ 9120-003–2011 «Растворитель децилин. Технические условия»).

Дериватизацию несимметричного диметилгидразина в углеводородных топливах проводили ацетоном («Реахимприбор», ГОСТ 2603–79 «Реактивы. Ацетон») по методике [14] или изотиоцианатами (99% чистоты, Aldrich) по методике [9]. При взаимодействии НДМГ с ацетоном (1 мл ацетона на 1 л 10%-ного водного раствора НДМГ) получали стабильный диметилгидразон ацетона (молекулярный ион с m/z 100), который экстрагировали из водных растворов хлористым метиленом (АО «Экос-1», ТУ 6-09-2662–77 «Метилен хлористый для хроматографии химически чистый»). Тиосемикарбазиды, полученные при дериватизации НДМГ изотиоцианатами, экстрагировали из реакционной смеси водой и метанолом (квалификации HPLC, Sigma-Aldrich).

Анализ реакционных смесей методом ГХ/МС проводили на хроматомасс-спектрометре JEOL JMS-D300 (Jeol) с газовым хроматографом HP-5890 (Hewlett-Packard) на кварцевой капиллярной колонке (30 м × 0.35 мм) с неподвижной фазой DB-5 (J&W) при температуре инжектора 280°C, скорости газа-носителя гелия 5 мл·мин⁻¹. Хроматограммы регистрировали по полному ионному току. Масс-спектры электронной ионизации с прямым вводом образца получали в режиме регистрации положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами. Данные о количественном составе получали, используя стандартные вещества либо предполагая, что сечения ионизации этих и близких к ним по структуре веществ одинаковы.

Анализ топлив методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии (ОФ ВЭЖХ) проводили на хроматографе Agilent 1200 (Agilent Technologies) с УФ диодно-матричным детектором Agilent G1315B и колонкой Hypercarb (2.1 × 100 мм, размер зерна 5 мкм, Thermo Scientific). Хроматографические разделения проводили в изократическом режиме при скорости элюента (50%-ный раствор метанола в воде) 0.5 мл·мин⁻¹. Все растворители имели квалификацию HPLC (Sigma-Aldrich).

Предварительное концентрирование примесей алкилгидразинов в топливах проводили путем их твердофазной экстракции с помощью патронов Диапак (БиоХимМак СТ) на основе силикагеля (раз-

мер частиц 63–200 мкм, диаметр пор 100 Å). Пробу пропускали через концентрирующий картридж со скоростью 2–3 капли/с. Концентрат элюировали ацетоном, дегидратировали и упаривали. Также в качестве элюента использовали метанол для обеспечения совместимости производных алкилгидразинов с подвижной фазой. Степень концентрирования при использовании ацетона — 100, при использовании метанола — 1. Извлечение алкилгидразинов в обоих случаях составляло более 98%.

Анализ образцов методом МАЛДИ-МС проводили на масс-спектрометре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker), оснащенном времяпролетным масс-анализатором с рефлектоном и азотным лазером (длина волны лазера — 337 нм, максимальная энергия — 110 мкДж, частота импульсов — 20 и 50 Гц, время между импульсами — 1 мкс). Ускоряющее напряжение и напряжение на рефлектроне — 25 и 26.5 кВ соответственно. Образец смешивали с раствором матрицы ДНВА — 2,5-дигидроксibenзойной кислотой (Bruker Daltonics) и наносили на стальную мишень AnchorChip 600 мкм (Bruker Daltonics). Образцы выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя (метанола). Детектировали положительные ионы в диапазоне m/z 20–600 Да. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4. Для изучения фрагментации метастабильных прото-

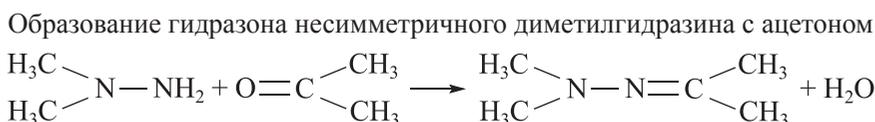
нированных молекул аналитов применяли режим распада за пределами ионного источника. Масс-спектры вторичных ионов продуктов регистрировали методом FAST (Bruker Daltonics).

Обсуждение результатов

В составе керосина Нафтил, полученного нефтеперегонкой, содержится 45–70% нафтен (алкилдекалины, индены), 28–40% алканов и 7–15% моноциклических углеводородов (циклопентанов и циклогексанов) (рис. 1, а). Синтетическое горючее Синтин состоит из функциональных производных дициклопропилциклопропана (рис. 1, б). В составе растворителя и горючего Децилин содержится более 99% *экзо*- и *эндо*-изомеров тетрагидробициклопентадиена, а также примеси декагидронафталина, декагидрометилнафтила и адамантана (рис. 1, в).

Перед хроматографическим исследованием гидразинов проводилась их предварительная дериватизация ацетоном или изотиоцианатами с целью получения стабильных и менее полярных соединений. Дериватизация гидразинов альдегидами и кетонами приводит к получению их производных в виде гидразонов [14], в частности, взаимодействие несимметричного диметилгидразина с ацетоном сопровождается образованием его стабильного летучего гидразона с ацетоном (схема 1).

Схема 1



Молекулы гидразона НДМГ с ацетальдегидом (диметилгидразон) и гидразона метилгидразина с ацетоном (метилгидразон), обнаруженные в гидразиновом горючем, являются изомерами положения

и имеют близкие масс-спектры из-за сходной фрагментации при электронной ионизации. Основное различие между ними, обусловленное количеством метильных групп у атомов алкенового углерода и

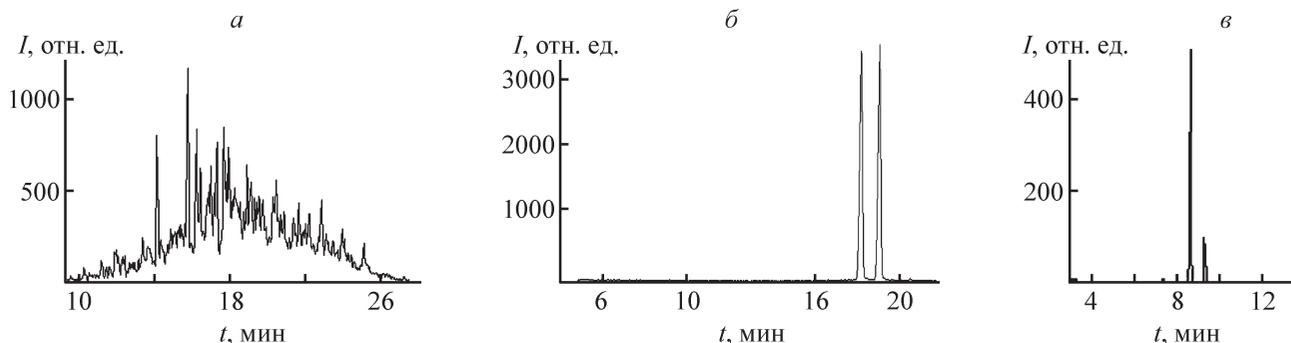


Рис. 1. Хроматограммы керосина Нафтил (а) и синтетических ракетных горючих Синтин (б) и Децилин (в).

азота, наблюдается только в интенсивности сигналов характеристических ионов. Для производных гидразина характерен разрыв связи N—N при электронной ионизации, причем положительный заряд может оставаться у любого атома азота. Относительная интенсивность пика иона $\text{CH}_3\text{N}^+\text{HCH}_2$ (m/z 44) в масс-спектре диметилгидразона в 15 раз выше, чем в масс-спектре метилгидразона. В свою очередь в масс-спектре метилгидразона относительная интенсивность пика иона $\text{H}_2\text{N}^+\text{CH}_2$ (m/z 30) в 3 раза выше, чем в масс-спектре диметилгидразона. В целом интенсивность сигналов ионов с m/z 30, 56 и 71 выше у метилгидразона, а сигналы ионов с m/z 42, 43, 44, 56, 85, 86 намного интенсивнее у диметилгидразона.

Более надежным критерием для идентификации изомерных молекул гидразонов является порядок их выхода из хроматографической колонки (рис. 2). Метилгидразон удерживается на колонке со слабополярной фазой DB-5 сильнее, чем диметилгидразон, но слабее, чем дериват гидразина с ацетоном (кетазин). Присутствие гидразина, метилгидразина и диметилгидразона ацетальдегида в гидразиновом горючем на основе несимметричного диметилгидразина может быть объяснено их образованием в процессе деструкции и окислительной трансформации НДМГ. Смеси гидразина и алкилгидразинов в виде гидразонов и кетазина могут быть успешно разделены хроматографическим методом (рис. 2).

Для идентификации связанных с НДМГ загрязнителей углеводородного горючего может быть использован как чисто хроматографический метод «отпечатков пальцев», т. е. идентификация по виду хроматограммы, так и метод ГХ/МС с расшифровкой состава всех загрязняющих компонентов. Надежная идентификация алкилгидразинов должна проводиться

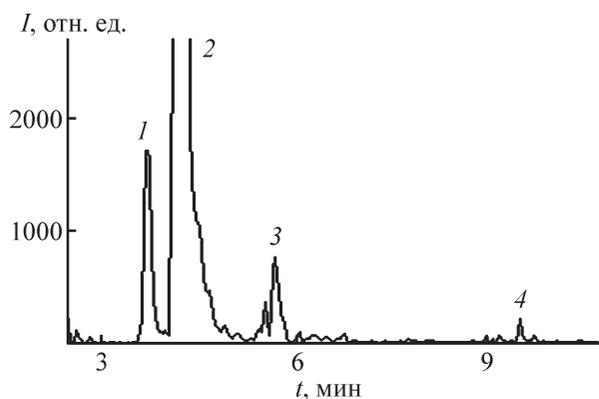


Рис. 2. Хроматограмма водного раствора смеси диметилгидразона (1), гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (2), метилгидразона (3) и кетазина (4).

ся по регистрируемым сигналам их характеристических ионов и соотношению интенсивностей этих сигналов, а также по значениям времени хроматографического удерживания.

Легкие углеводороды керосинов и гидразоны алкилгидразинов могут иметь близкие величины хроматографического удерживания. В масс-спектре керосина Нафтил присутствуют интенсивные пики характеристических ионов углеводородных соединений с m/z 43, 57, 71, 85, 100, 125, 138, 166, 178, 192, генерируемых алканами, изопренами и декалинами. Идентификация НДМГ по полному масс-спектру в присутствии многокомпонентного горючего Нафтил затруднена. Но, несмотря на практически полное перекрытие хроматографических пиков гидразона НДМГ с ацетоном и гептана (рис. 3, а, б), а также совпадение некоторых их характеристических ионов (рис. 3, в, г), различие полных масс-спектров и факторов хроматографического удерживания этих соединений позволяет их разделить и надежно идентифицировать.

На основе полученных результатов разработана методика, использование которой позволяет разделять и идентифицировать микропримеси гидразонов алкилгидразинов с ацетоном в легких керосинах, а также анализировать состав микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в смесях нескольких углеводородных горючих. При небольших сроках хранения гидразинового горючего в результате его окислительной трансформации происходит образование в первую очередь диметилнитрозамина и диметилгидразона формальдегида (рис. 4). При высоких концентрациях НДМГ и длительных сроках хранения горючего появляются тетраметилтетразен, диметилгидразон этандиала и пропандиала, азены, азины и олигомерные азотсодержащие соединения, которые препятствуют перекачиванию топлива и охлаждению двигателя [1, 11]. Такая информация очень важна при поиске источника загрязнения горючего, которое может быть вызвано изменениями в процессе производства, переходом на новое сырье, нарушениями при транспортировке, хранении или применении. Диапазон измерений концентрации примесей алкилгидразинов, определяемых методом ГХ/МС, достаточно широкий и составляет 0.001–1.0 мас%.

Синтетические горючие Синтин и Децилин в отличие от многокомпонентного керосина Нафтил характеризуются двумя четкими пиками на хроматограммах, полученных методом ГХ/МС на капиллярной колонке DB-5 (рис. 1, б, в). Эти пики не перекрываются с пиком гидразона НДМГ с ацетоном (рис. 2, б),

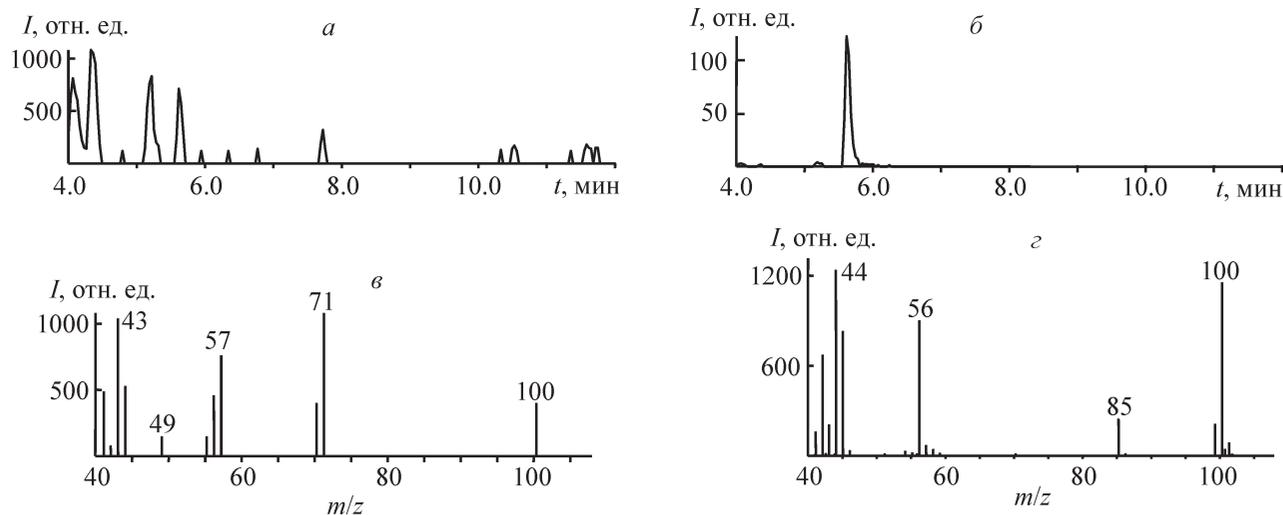


Рис. 3. Масс-хроматограммы керосина Нафтил, загрязненного несимметричным диметилгидразином: *а* — по характеристическому иону *n*-гептана (m/z 57), *б* — по характеристическому иону гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (m/z 100); масс-спектры *n*-гептана (*в*) и гидразона несимметричного диметилгидразина с ацетоном (*г*).

что облегчает идентификацию примеси несимметричного диметилгидразина в этих горючих. На хроматограмме Синтина пики *цис*- и *транс*-изомеров метилдипропилициклопропана практически одинаковы, т. е. смесь, полученная при синтезе Синтина, термодинамически равновесна. Первым выходит *цис*-изомер (рис. 1, *б*). Специфика масс-фрагментации Синтина заключается в отсутствии интенсивного молекулярного иона с m/z 136 и незначительном различии масс-спектров *цис*- и *транс*-изомеров (табл. 1), что можно объяснить раскрытием циклопропановых колец при электронной ионизации и исчезновением

различий, обусловленных *цис*- и *транс*-положениями заместителей.

Пики Децилина на хроматограмме (рис. 1, *в*) принадлежат *эндо*- и *экзо*-изомерам тетрагидробикаклопентадиена. Масс-спектры этих изомеров

Таблица 1

Масс-спектры *цис*- и *транс*-изомеров метилдипропилициклопропана в максимумах их хроматографических пиков

m/z	<i>I</i> , отн. ед.	
	<i>цис</i> -изомер	<i>транс</i> -изомер
55	70	54
67	187	246
68	156	174
69	84	60
79	231	233
80	110	109
81	159	142
82	248	232
93	573	586
94	182	187
95	494	529
107	1321	1281
108	324	353
121	306	261
136	12	8

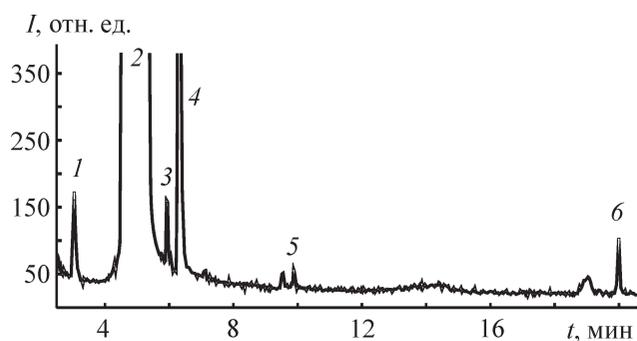


Рис. 4. Хроматограмма микропримесей в гидразиновом горючем.

1 — диметилгидразон формальдегида (0.066%), *2* — гидразон несимметричного диметилгидразина с ацетоном, *3* — диметилнитрозамин (0.071%), *4* — метилгидразон ацетона (0.045%), *5* — тетраметилтетразен (0.021%), *6* — дейтеронафталин (стандартное вещество).

практически одинаковы (интенсивные пики ионов с m/z 136, 95, 79, 67), поэтому не могут быть использованы для их идентификации. Различить изомеры можно хроматографически, так как удержание *эндо*-изомеров слабее, чем *экзо*-изомеров. Молекулярно-статистические расчеты термодинамических характеристик адсорбции являются в этом случае наиболее подходящим способом идентификации изомеров в смеси [4].

Для анализа микропримесей алкилгидразинов в сложных многокомпонентных смесях углеводородных ракетных топлив необходимо использовать более информативные изотиоцианатные производные несимметричного диметилгидразина. Преимуществом дериватизации гидразинов изотиоцианатами по сравнению с ацетоном является отсутствие реакционной воды, осложняющей последующее проведение хроматографического анализа. На схеме 2 приведена реакция дериватизации алкилгидразинов (2) избытком изотиоцианатов (1), которая приводит к образованию их S,N-производных, или тиосемикарбазидов (3).

Диметилэтил- и диметилаллилтиосемикарбазиды [(3а) и (3б) соответственно] — стабильные, летучие вещества, которые получают при взаимо-

действии НДМГ с избытком этил- и аллилизотиоцианатов (EtNCS и AllNCS). Данные тиосемикарбазиды хорошо отделяются от реагентов методом ГХ/МС на колонке DB-5 [9]. В масс-спектре соединения (3а) присутствуют интенсивные пики молекулярного иона с m/z 147 и характеристических ионов с m/z 59 и 60. Соотношение площадей этих пиков $S_{59}/S_{60} = 68.6\%$. В масс-спектре соединения (3б) помимо малоинтенсивного пика молекулярного иона с $m/z = 159$ обнаружены интенсивные пики ионов с $m/z = 59, 60, 115, 116$. Соотношения площадей пиков этих ионов ($S_{116}/S_{60} = 59.6\%$ и $S_{115}/S_{59} = 63.3\%$), полученные на основании анализа масс-спектров тиосемикарбазидов (3б) различной интенсивности, можно рекомендовать при идентификации НДМГ в виде изотиоцианатных производных. При работе с микроколичествами НДМГ чувствительность анализа может быть существенно увеличена путем мониторинга интенсивных сигналов характеристических ионов. Дополнительным критерием идентификации соединений (3а) и (3б) может служить время их удерживания на колонке DB-5.

Микропримесь НДМГ в горючем Синтин после добавления AllNCS хорошо отделяется в виде тио-

Схема 2

Образование тиосемикарбазидов (3) при взаимодействии алкилгидразинов (2) и изотиоцианатов (1)

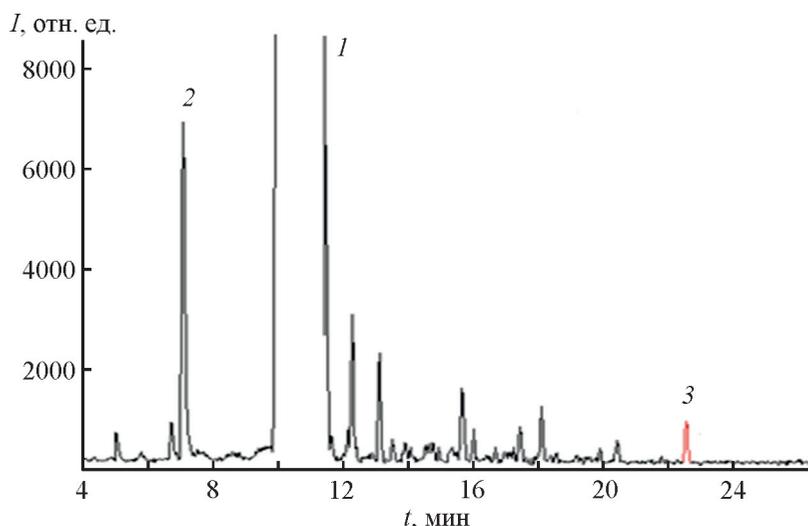
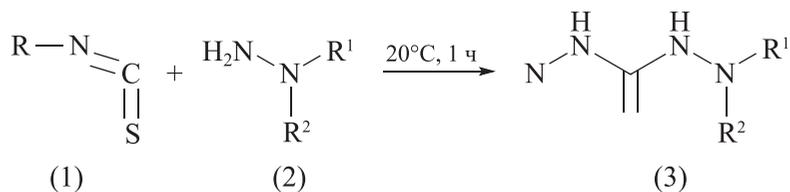


Рис. 5. Хроматограмма горючего Синтин (1) с примесями реагента аллилизотиоцианата (2) и аллилтиосемикарбазид (3).

семикарбазида (3б) от избытка реагента на колонке DB-5 (рис. 5), а получаемый масс-спектр вполне информативен и может быть использован для идентификации НДМГ наряду с временем удерживания.

Использование режима мониторинга выбранных ионов позволяет увеличивать чувствительность определения НДМГ в виде производного (3б) почти в 100 раз. Также для целей идентификации НДМГ могут быть использованы соотношения площадей пиков его молекулярных и характеристических ионов.

В случае горючего Нафтил, загрязненного несимметричным диметилгидразином, наблюдается соэлюирование некоторых компонентов керосина и тиосемикарбазидов (3а) или (3б). В результате доля ионов тиосемикарбазидов в полном ионном токе оказывается незначительной, и идентифицировать НДМГ затруднительно. Поэтому метод ГХ/МС ограниченно применим к этому типу анализов. Лучшие результаты при анализе примеси НДМГ в керосине Нафтил дает использование жидкостной хроматографии. Для обеспечения совместимости тиосемикарбазидов с элюентом (водный раствор метанола) предварительно проводили их извлечение из керосина твердофазной экстракцией на патронах Диапак. Разделение смесей после дериватизации изотиоцианатами проводили методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии на колонке Nurecarb с элюентом MeOH/H₂O. УФ-детекция проводилась при 240 нм. Варьируя дериватизирующий агент, получали этил-, аллил- или фенилтиосемикарбазиды [(3а), (3б) или (3в) соответственно], различающиеся факторами хроматографического удерживания (рис. 6). Это позволяло избавляться от влияния примесей неизвестного происхождения. Лучший результат дает применение фенилизотиоцианата PhNCS (табл. 2).

Обнаружить несимметричный диметилгидразин по его S,N-производным удается даже в смеси нескольких углеводородных ракетных горючих. Пределы обнаружения в данном случае определяются

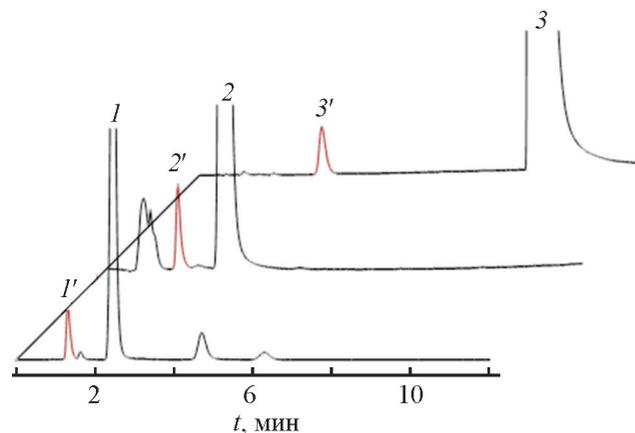


Рис. 6. Хроматограммы изотиоцианатных производных несимметричного диметилгидразина, выделенного из керосина Нафтил.

Концентрация несимметричного диметилгидразина
1 мг·л⁻¹.

1 и 1' — этилизотиоцианат и этилтиосемикарбазид,
2 и 2' — аллилзотиоцианат и аллилтиосемикарбазид,
3 и 3' — фенилизотиоцианат и фенилтиосемикарбазид.

концентрацией НДМГ, выделяющегося из топлива в газовую фазу рабочей зоны, и ограничиваются соответствующими значениями предельно допустимых концентраций.*

В присутствии буферных растворов, примесей и других веществ в хроматографической системе использование спектрофотометрического метода для идентификации соединений затруднено и часто невозможно из-за наложения полос поглощения компонентов смесей. В этом случае, а также при хроматографическом исследовании труднолетучих и термолабильных соединений [например, (3в)] для их идентификации удобно применять метод МАЛДИ-МС после полного завершения процес-

* Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / Под ред. В. С. Кушневой и Р. Б. Горшковой. М.: ИздАт, 1999. С. 134.

Таблица 2

Аналитические характеристики определения несимметричного диметилгидразина в виде этил-, аллил- и фенилтиосемикарбазидов в керосине Нафтил методом обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	Предел обнаружения, мкг·л ⁻¹	Диапазон обнаружения, мкг·л ⁻¹	Уравнение градуировочной кривой	Коэффициент корреляции r ²
Этилтиосемикарбазид	5	25–500	$y = 0.1216x + 0.013$	0.9997
Аллилтиосемикарбазид	5	25–500	$y = 0.15x + 0.0714$	0.9998
Фенилтиосемикарбазид	7	25–250	$y = 0.0863x + 0.5403$	0.9995

Таблица 3

Состав кластерных ионов тиосемикарбазидов, присутствующих в их масс-спектрах матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	Кластерный ион	m/z	Относительная интенсивность, %
Этилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	148	100
	$[M + Na]^+$	170	27
	$[M + K]^+$	186	17
Аллилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	160	65
	$[M + Na]^+$	182	6.6
	$[M + K]^+$	198	7
Фенилтиосемикарбазид	$[M + H]^+$	196	100
	$[M + Na]^+$	218	40
	$[M + K]^+$	234	59

са хроматографического разделения, т. е. в режиме *off-line*. Информативность и интенсивность получаемых масс-спектров может быть повышена путем допирования образцов ионами щелочных металлов, обычно натрия и калия. При анализе тиосемикарбазидов с матрицей ДНВА в их масс-спектрах помимо пиков протонированных $[M + H]^+$ и катионированных $[M + Na]^+$, $[M + K]^+$ молекул (табл. 3) присутствуют пики кластерных ионов матрицы ДНВА $[Mt + H]^+$, $[Mt + Na]^+$ и $[Mt + K]^+$ с m/z 155, 177 и 193 соответственно и молекулярных ассоциатов тиосемикарбазидов с матрицей.

Метод МАЛДИ-МС использовали для повышения надежности качественного определения несимметричного диметилгидразина в горючем Нафтил. С этой целью анализировали пробы объемом 1 мкл, взятые из фракций, соответствующих пикам исследуемых соединений на хроматограммах, полученных при разделении смесей методом ОФ ВЭЖХ на колонке Нурегсарб. Все производные НДМГ хорошо идентифицируются по молекулярным ионам, но

наиболее эффективно использование фенилтиосемикарбазид (Зв) с m/z 196 (рис. 7, в). Предел его обнаружения составляет $0.01 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, что в 10 и 100 раз лучше, чем пределы обнаружения этил- и аллилтиосемикарбазидов соответственно. Такая чувствительность анализа (Зв) методом МАЛДИ-МС достаточна для решения поставленной задачи идентификации S,N-производных алкилгидразинов, но ее можно еще повысить, увеличивая объем анализируемой пробы.

Надежно идентифицировать тиосемикарбазиды позволяет присутствие в их масс-спектрах электронной ионизации (ЭИ) пиков не только молекулярных, но и характеристических ионов (табл. 4). В случае анализа этих соединений методом МАЛДИ-МС их уникальной характеристикой являются масс-спектры фрагментации метастабильных протонированных молекул, наблюдаемой в режиме распада за пределами ионного источника [15].

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать эффективные методики обнаружения микропримесей алкилгидразинов и продуктов их

Таблица 4

Масс-спектры электронной ионизации (ЭИ) тиосемикарбазидов и их матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации (МАЛДИ) в режиме распада за пределами ионного источника

S,N-Производное несимметричного диметилгидразина	m/z	
	ЭИ	МАЛДИ
Этилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 104, 147*	46, 61, 78, 103, 114, 146, 148*
Аллилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 115, 116, 159*	46, 58, 61, 78, 103, 115, 126, 158, 160*
Фенилтиосемикарбазид	44, 45, 59, 60, 77, 93, 152, 161, 195*	46, 61, 78, 103, 152, 162, 192, 194, 196*

* Жирным шрифтом выделены значения m/z молекулярных ионов (ЭИ) и протонированных молекул (МАЛДИ).

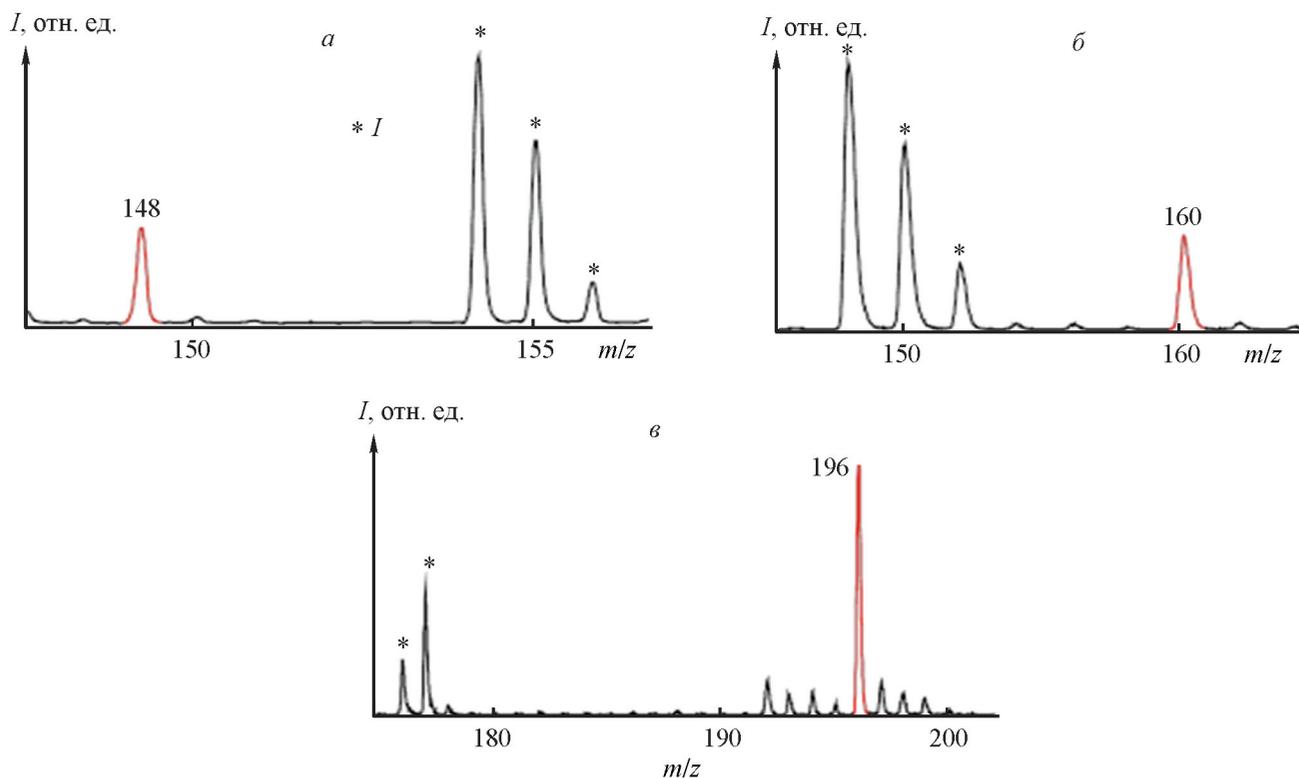


Рис. 7. Масс-спектры матрично-активированной лазерной десорбционной ионизации S,N-производных несимметричного диметилгидразина, выделенных из керосина Нафтил.

a — этилтиосемикарбазид с m/z 148, *б* — аллилтиосемикарбазид с m/z 160, *в* — фенилтиосемикарбазид с m/z 196.
I — пики ионов матрицы 2,5-дигидроксибензойной кислоты ($1 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$).

трансформации в углеводородных ракетных горючих и их смесях методами газовой и жидкостной хроматографии с масс-спектрометрической детекцией в режимах *on-line* и *off-line*. Преимуществом данного подхода является возможность качественного скрининга большого количества проб горючего, содержащих примеси НДМГ и других алкилгидразинов, сразу после извлечения из топлива. Кроме того, метод хроматомасс-спектрометрии позволяет одновременно определять количественное содержание углеводов, алкилгидразинов и продуктов их трансформации в одном анализе, что часто необходимо при решении актуальных задач ракетно-космической отрасли и экологии.

Выводы

Разработаны эффективные методики качественного и количественного анализа микропримесей алкилгидразинов и продуктов их трансформации в составе углеводородных ракетных горючих методом газовой хроматографии с масс-спектрометрической детекцией *on-line* (ГХ/МС). Показано, что смеси ал-

килгидразинов могут быть успешно разделены в виде их производных с ацетоном (гидразонов) или изотиоцианатами (тиосемикарбазидов), надежная идентификация которых должна проводиться по соотношению интенсивностей пиков их характеристических ионов в масс-спектрах электронной ионизации. Метод ГХ/МС ограниченно применим для обнаружения микропримесей алкилгидразинов, их труднолетучих или термолабильных производных в сложных многокомпонентных смесях углеводородных топлив. В этом случае для выделения микропримесей алкилгидразинов из топлива более эффективно использование обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии с последующей идентификацией тиосемикарбазидов методом масс-спектрометрии с матрично-активированной лазерной десорбционной ионизацией в режиме *off-line*.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Полунин Константин Евгеньевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0180-2174>

Ульянов Алексей Владимирович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9478-7243>

Полунина Ирина Александровна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0403-5548>

Буряк Алексей Константинович, д.х.н., проф.,
чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2458-5993>

Список литературы

- [1] Яновский Л. С., Харин А. А., Бабкин В. И. Основы химмотологии. М.; Берлин: Директ-Медиа, 2019. С. 239–245.
- [2] Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Н. С. Касимова. М.: Спутник, 2015. С. 120–134.
- [3] Колесников С. В. Окисление несимметричного гидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: СибАК, 2014. С. 6–18.
- [4] Буряк А. К., Сердюк Т. М. Хромато-масс-спектрометрия в аэрокосмической индустрии // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369–392 [Buryak A. K., Serdyuk T. M. Chromatography-mass spectrometry in aerospace industry // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N 4. P. 369–392. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEN004304>].
- [5] Болотник Т. А., Смоленков А. Д., Смирнов Р. С., Шпигун О. А. Определение ракетных керосинов в почвах методом статического парофазного анализа в сочетании с газовой хромато-масс-спектрометрией // Вестн. Москов. ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. Т. 56. № 4. С. 221–220 [Bolotnik T. A., Smolenkov A. D., Smirnov R. S., Shpigun O. A. Determination of rocket kerosene in soil by static headspace analysis coupled with gas chromatography-mass spectrometry // Moscow University Chem. Bull. 2015. V. 70. N 4. P. 168–174. <https://doi.org/10.3103/S0027131415040021>].
- [6] Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Покрышкин С. А., Боголицын К. Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 155–162 [Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Pokryshkin S. A., Bogolitsyn K. G. Determination of transformation products of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography-tandem mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2015. V. 70. P. 1553–1560. <https://doi.org/10.1134/S1061934815130080>].
- [7] Kenessov B., Koziel J., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Anal. Chim. Acta. 2010. V. 674. N 1. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05.040>
- [8] Родин И. А., Ананьева И. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Определение продуктов окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2009. Т. 6. № 4. С. 302–306 [Rodin I. A., Anan'eva I. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of the products of the oxidative transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils by liquid chromatography/mass spectrometry // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. P. 1405–1410. <https://doi.org/10.1134/S1061934810130150>].
- [9] Парамонов С. А., Ульянов А. В., Буряк А. К. Изотиоцианаты как дериватизирующие реагенты в определении 1,1-диметилгидразина методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии // Изв. АН. Сер. хим. 2010. Т. 59. № 3. С. 528–532 [Paramonov S. A., Ul'yanov A. V., Buryak A. K. Isothiocyanates as derivatization reagents in the determination of 1,1-dimethylhydrazine by gas chromatography coupled with mass spectrometry // Russ. Chem. Bull. 2010. V. 59. P. 517–522. <https://doi.org/10.1007/s1117201001410>].
- [10] Смоленков А. Д. Хроматографические методы определения гидразина и его полярных производных // Обзор. журн. по химии. 2012. Т. 2. № 4. С. 334–361 [Smolenkov A. D. Chromatographic methods of determining hydrazine and its polar derivatives // Review J. Chem. 2012. V. 2. N 4. P. 329–354. <https://doi.org/10.1134/S2079978012040048>].
- [11] Полунин К. Е., Ульянов А. В., Полунина И. А., Буряк А. К. Применение шунгита для нейтрализации токсичных компонентов гидразинового горючего // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 6. С. 861–872. <https://doi.org/10.31857/S0044461820060122> [Polunin K. E., Ul'yanov A. V., Polunina I. A., Buryak A. K. Application of shungit for neutralization of toxic components of hydrazine fuel // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 6. P. 861–871. <https://doi.org/10.1134/S1070427220060136>].

- [12] *Smolenkov A. D., Shpigun O. A.* Direct liquid chromatographic determination of hydrazines: A review // *Talanta*. 2012. V. 102. P. 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.07.005>
- [13] *Kosyakov D. S., Ulyanovskii N. V., Pikovskoi I. I., Kenessov B., Bakaikina N. V., Zhubatov Z., Lebedev A. T.* Effect of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // *Chemosphere*. 2019. V. 228. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
- [14] *Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И.* Гидразоны. М.: Наука, 1974. С. 17–23.
- [15] *Алимпиев С. С., Гречников А. А., Никифоров С. М.* Новые подходы в лазерной масс-спектрометрии органических объектов // *Успехи физ. наук*. 2015. Т. 185. № 2. С. 207–212. <https://doi.org/10.3367/UFNr.0185.201502f.0207> [*Alimpiev S. S., Grechnikov A. A., Nikiforov S. M.* New approaches to the laser mass spectrometry of organic samples // *Physics-Uspexhi*. 2015. V. 58. P. 191–195. <https://doi.org/10.3367/UFNe.0185.201502f.0207>].
-

НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N,N-ДИАЛЛИЛ-N'-АЦИЛГИДРАЗИНОВ С АКРИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

© М. Н. Горбунова, Т. Д. Батуева, Д. В. Ерошенко, Д. М. Кисельков

Институт технической химии УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Королева, д. 3
E-mail: mngorb@yandex.ru

Поступила в Редакцию 13 июля 2020 г.
После доработки 28 августа 2020 г.
Принята к публикации 8 сентября 2020 г.

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом были синтезированы методом радикальной сополимеризации в присутствии радикального инициатора азобисизобутиронитрила. Боргидридным методом получены новые полимерные наноконпозиты, содержащие наночастицы серебра размерами 31–55 нм, стабилизированные синтезированными сополимерами N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов. Наличие гетероатомных фрагментов и функциональных групп (карбоксильных, амидных, нитрильных, ацетильных, бензоильных, гидразиновых) в полимерной цепи способствует специфическому взаимодействию с частицами серебра, регулируя размеры частиц на наноуровне и обеспечивая их равномерное распределение в полимерной матрице. Структурные особенности наноконпозитов исследованы с использованием УФ-, ИК-, ЯМР-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Полученные наноконпозиты обладают цитотоксической активностью в отношении клеток меланомы MS и рабдомиосаркомы RD и являются перспективными в качестве лекарственных средств нового поколения, предназначенных для терапии раковых опухолей.

Ключевые слова: *N,N-диаллил-N'-ацилгидразины; акриловые мономеры; радикальная сополимеризация; наноконпозиты; цитотоксическая активность*

DOI: 10.31857/S0044461821020080

На основе наноконпозитов создаются разнообразные новые функциональные материалы для фотоники, катализаторы, препараты для биотехнологии, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства [1–3]. В таких материалах реализуется выгодное для полимеров и наночастиц серебра взаимодействие компонентов: с одной стороны, полимеры выступают в качестве стабилизаторов наночастиц, обуславливающих уникальные свойства наноконпозитов (биологические, каталитические, оптические, магнитные, электрические), с другой — включение наночастиц в традиционные полимеры приводит к

образованию материалов с принципиально новыми функциональными свойствами. При создании полимерных наноматериалов актуальными остаются вопросы равномерного распределения наночастиц в объеме материалов, создания устойчивых наноконпозитов, управления структурой, составом и размерами наночастиц.

Полимерная матрица выступает в качестве стабилизирующего компонента, предотвращая агрегацию металлических наночастиц. При этом на стабильность частиц значительное влияние оказывает природа полимера [4].

Перспективными высокомолекулярными соединениями для стабилизации частиц серебра являются сополимеры N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов (ДАГ), поскольку они обладают высокой сорбционной способностью по отношению к ионам металлов, которая усиливается в случае формирования хелатных комплексов. Введение в полимерную матрицу разнообразных функциональных групп (карбоксильных, амидных, нитрильных) способствует специфическому взаимодействию полимерных цепей с частицами серебра, регулируя размеры частиц на наноуровне и обеспечивая их равномерное распределение в полимерной матрице.

Цель работы — получение нанокompозитов, состоящих из наночастиц серебра и сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом, исследование их цитотоксической активности.

Экспериментальная часть

N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин (ДААГ) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин (ДАБЕГ) синтезировали из аллилхлорида и соответствующих ацилгидразинов по методике [5]. Для исследования использовали: ДААГ — фракцию с т. кип. 120°C/5 мм рт. ст., n_D^{20} 1.4771, ДАБЕГ — фракцию с т. пл. 108°C (ацетон:вода = 1:1). Чистоту контролировали элементарным анализом и методом ЯМР ^{13}C . Основные спектральные характеристики N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов представлены в табл. 1.

Акриловую кислоту (АК) (Alfa Aesar) очищали перегонкой, использовали фракцию с т. кип. 138°C, n_D^{20} 1.4202. Акрилонитрил (АН) (Alfa Aesar) очищали перегонкой, использовали фракцию с т. кип. 78°C, n_D^{20} 1.3910. Акриламид (АА) (Alfa Aesar) перекристаллизовывали из ацетона и сушили в вакуум-шкафу до постоянной массы, т. пл. 84°C.

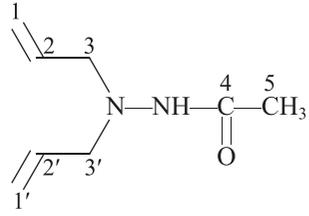
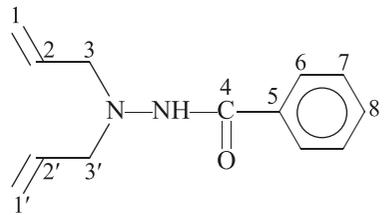
Динитрил азодиизомасляной кислоты (ДАК) трижды перекристаллизовывали из метанола, сушили в вакууме при комнатной температуре до постоянной массы, т. пл. 103°C, с разложением.

Сополимеризацию N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом проводили в массе и в растворе органических растворителей в присутствии радикального инициатора ДАК. Сополимеры очищали двукратным пересаживанием из раствора в осадитель. Растворитель и осадитель подбирали для каждой системы отдельно: для сополимера ДААГ-АК — метанол/диэтиловый эфир; для сополимера ДААГ-АН — ацетон/метанол; для сополимеров ДААГ-АА, ДАБЕГ-АК, ДАБЕГ-АН и ДАБЕГ-АА — ДМСО/метанол. Сополимеры сушили в вакууме при 40–50°C до постоянной массы. Состав сополимеров рассчитывали по результатам элементного анализа.

Эффективные константы сополимеризации r_1 и r_2 рассчитывали методами Файнемана-Росса [6] и Келена-Тьюдоша [7].

Синтез нанокompозитов серебра и сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов проводили следующим образом. Сополимер (10^{-3} моль) растворяли в

Таблица 1
Основные спектральные характеристики N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов

Соединение	Химический сдвиг δ , м. д., в спектре ЯМР ^{13}C атомов							
	C _{1,1'}	C _{2,2'}	C _{3,3'}	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈
 <p>N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин</p>	119.7	132.4	60.9	175.1	20.1			
 <p>N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин</p>	117.4	134.9	58.8	165.3	134.1	117.1	128.1	131.0

20 мл метилового спирта или ацетона, к полученному раствору добавляли 1%-ный раствор нитрата серебра (0.17 г, 10^{-3} моль) и перемешивали смесь 1 ч при комнатной температуре. Затем порциями добавляли боргидрид натрия (0.038 г, 10^{-3} моль) в течение 10 мин. Полученный темный раствор перемешивали в течение 10 ч при комнатной температуре. Композиты выделяли диализом и сушили в вакуумном шкафу.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре IFS 66/S Bruker в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C регистрировали на спектрометре Bruker Avance II. Спектры записаны в режимах с широкополосной развязкой по протонам и в режиме JMOD. В качестве растворителя использовали ДМСО- d_6 , внутренний стандарт — тетраметилсилан. Спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре СФ 2000. Содержание Ag в водных растворах определяли на атомно-абсорбционном спектрометре iCE 3500 (Thermo Fisher Scientific). Микрофотографии получали на сканирующем электронном микроскопе FEI QUANTA FEG 650 microscope (Netherlands).

Цитотоксичность синтезированных наноконструкций была определена по МТТ-тесту. Культуры клеток человека A549 (аденокарцинома легкого), RD (рабдомиосаркома) и MS (меланома), полученные из НИИ экспериментальной диагностики и терапии опухолей Российского онкологического научного центра им. Н. Н. Блохина РАМН, выращивались в среде DMEM (для A549 и RD) и RPMI 1640 (для MS) с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 2 мМ L-глутамина и 1% гентамицина в качестве антибиотика при 37°C и 5% CO_2 в CO_2 -инкубаторе Isotemp Barnstead (США). Для оценки цитотоксического действия соединений в 96-луночный планшет Corning Costar (США) вносили клетки A549, RD и MS в концентрации $1 \cdot 10^4$ кл/200 мкл и инкубировали при 37°C во влажной атмосфере с 5% CO_2 . Через 24 ч к монослою клеток добавляли испытуемые наноконструкты, растворенные в ДМСО, в интервале концентраций $1.56\text{--}100$ мкмоль \cdot л $^{-1}$. В качестве контроля использовали лунки с добавлением 0.1% ДМСО. Аналогичным образом была исследована цитотоксичность алкалоида с высокой противоопухолевой активностью камптотецина и антибиотика с противоопухолевой активностью доксорубина. Камптотексин (ACROS organics) и доксорубин гидрохлорид (TOCRIS bioscience) использовали без дополнительной очистки. Выживаемость клеток оценивали через 72 ч инкубации клеток с исследуемыми наноконструктами с помощью МТТ-теста [8] на спектрофотометре FLUOstar OPTIMA BMG Labtech (Германия), оптическая плотность была опре-

делена при 544 нм. В качестве количественного показателя цитотоксичности по кривой доза-эффект рассчитывали концентрацию тестируемого соединения, которая вызывает гибель 50% клеток (IC_{50}). Все эксперименты проводили в 3-кратной повторности.

Обсуждение результатов

Как было установлено ранее в работе [9], в присутствии радикальных инициаторов (динитрил азодиизомасляной кислоты, перекись бензоила) N,N-диаллил-N'-ацилгидразины вступают в реакции гомо- и сополимеризации с виниловыми мономерами и диоксидом серы.

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом были синтезированы методом радикальной сополимеризации в присутствии ДАК. Исследования сополимеризации N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами показали, что при сополимеризации независимо от среды образующиеся продукты имеют

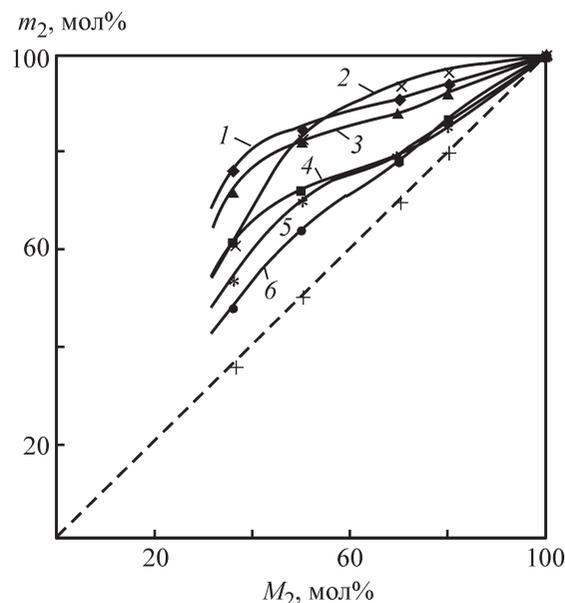


Рис. 1. Зависимость состава сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (1–3) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина (4–6) с акриловой кислотой (1, 4), акрилонитрилом (2, 5) и акриламидом (3, 6) от состава исходной смеси мономеров.

[Динитрил азодиизомасляной кислоты] = 3 мас%,
T = 80°C.

M_2 и m_2 — содержание акрилового мономера в исходной смеси и в сополимере соответственно.

1, 4 — в массе; 2, 5 — диметилсульфоксид, $[M_1 + M_2] = 2.2$ моль \cdot л $^{-1}$; 3, 6 — метанол, $[M_1 + M_2] = 2$ моль \cdot л $^{-1}$;

$[M_1 + M_2]$ — суммарная концентрация мономеров.

статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле. При сополимеризации акриловый мономер значительно активнее ДАГ, поэтому при всех исходных соотношениях мономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера (рис. 1). Поскольку молекула N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов практически не способна присоединиться к растущему радикалу, оканчивающемуся звеном ДАГ [5, 9], при любом соотношении мономеров в исходной смеси сополимеры не могут содержать звеньев ДАГ более 50 мол%.

Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси для системы ДААГ (M₁)–АН формально соответствует крайне редко встречающемуся случаю, когда обе эффективные константы сополимеризации $r_1 > 1$ и $r_2 > 1$ (табл. 2). Численные значения эффективных констант сополимеризации, рассчитанные методом Файнемана–Росса, равны $r_1 = 1.1$ и $r_2 = 8.42$ соответственно. В этом случае в системе наблюдается тенденция к последовательной гомополимеризации мономеров, что, вероятно, связано с низкой реакционной способностью радикалов N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина. Тем не менее анализ ЯМР ¹³С спектра сополимера подтвердил наличие в сополимере звеньев как акрилонитрила,

так и N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина. В этом случае радикал акрилонитрила предпочтительно реагирует со «своим» мономером, и происходит образование длинных блоков последовательностей акрилонитрила с включениями звеньев N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина.

В спектрах ЯМР ¹³С сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами, синтезированных в присутствии инициатора ДАК при температуре 60–90°C, сигналы атомов двойной связи отсутствуют (см. схему, табл. 3). N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин вступают в реакции сополимеризации с акриловыми мономерами с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиновых структур. Звенья N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов, представляющие собой пирролидиновые циклы, состоят из смеси *цис*-, *транс*-стереоизомеров со значительным преобладанием *транс*-изомерных гетероциклов.

Сополимер N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акрилонитрилом практически не содержит длинных блоков звеньев акрилонитрила и имеет упорядоченную структуру, в то время как в структуре сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акрилонитрилом преобладают блочные фрагменты винилового

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом

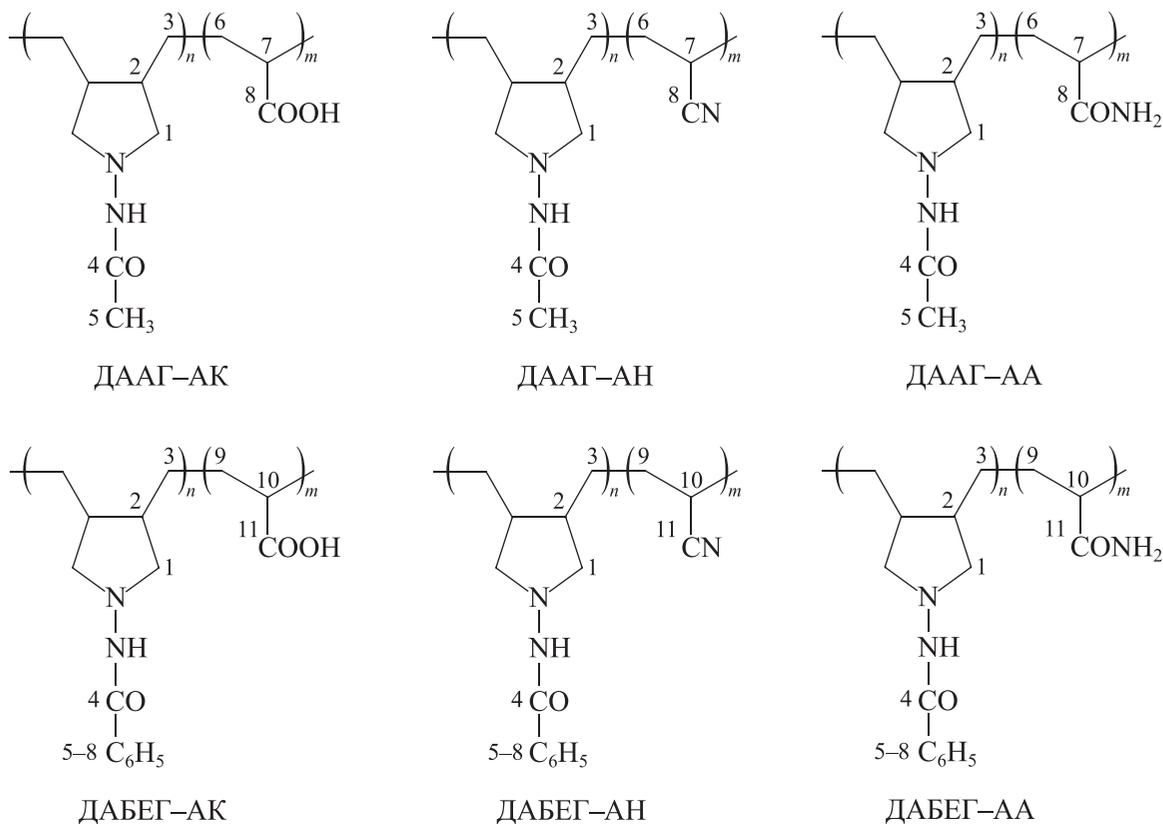


Таблица 2

Значения эффективных констант сополимеризации N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов (M₁) с акриловыми мономерами (динитрил азодиизомасляной кислоты, 80°C)

M ₁	Условия сополимеризации	M ₂	r ₁	r ₂	r ₁ r ₂	r ₁ /r ₂
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин	В массе	Акриловая кислота	0.12 ± 0.03	3.58 ± 0.74	0.429	0.033
	Диметилсульфоксид	Акрилонитрил	1.10 ± 0.31	8.42 ± 0.98	9.262	0.131
	Метанол	Акриламид	0.12 ± 0.11	2.54 ± 0.55	0.305	0.047
N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин	В массе	Акриловая кислота	0.01 ± 0.00	1.27 ± 0.23	0.012	0.008
	Диметилсульфоксид	Акрилонитрил	0.05 ± 0.01	1.21 ± 0.14	0.061	0.041
	Метанол	Акриламид	0.59 ± 0.21	1.62 ± 0.22	0.956	0.364

мономера с включениями звеньев N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина.

Кинетические исследования показали, что при увеличении содержания N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов (M₁) в исходной мономерной смеси значения скорости сополимеризации всех исследуемых систем снижаются (рис. 2). Скорость сополимеризации N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина выше, чем N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина.

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами представляют собой свет-

лые порошки. Все сополимеры растворимы в ДМСО, сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриловой кислотой и акриламидом растворимы также в воде, сополимер N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой растворим в ацетоне.

Для синтеза нанокompозитов серебра были выбраны растворимые в воде сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриловой кислотой и акриламидом и растворимые в ацетоне сополимеры N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой. Синтез нанокompозитов серебра проводили

Таблица 3

Спектры ЯМР ¹³C сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами (диметилсульфоксид-d₆, тетраметилсилан, 25°C)

Соединение	Химический сдвиг и мультиплетность сигналов δ, м. д., атомов										
	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀	C ₁₁
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин–акриловая кислота	58.7	32.2	52.4	173.0	20.4	42.2	55.8	174.76			
	60.0	33.3	53.5	с	к	т	д	175.15			
	т	д	т					с			
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин–акрилонитрил	58.9	40.4	30.9	173.0	20.6	26.9	33.2	120.3			
	60.2	40.8	32.1	с	к	т	т	с			
	т	д	т								
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин–акриламид	58.4	42.5	36.1	172.8	20.9	31.8	48.7	177.0			
	60.2	43.9	36.6	с	к	т	т	с			
	т	д	т								
N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин–акриловая кислота	57.8	40.7	49.7	165.2	134.1	127.4	128.5	128.9	43.1	45.3	174.3
	59.2	41.3	50.8	с	с	д	д	д	т	д	с
	т	д	т								
N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин–акрилонитрил	57.9	40.4	29.8	164.8	134.2	127.1	128.1	131.0	32.7	28.0	120.0
	61.0	41.8	31.2	с	с	д	д	д	33.8	д	121.2
	т	д	т						т		с
N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин–акриламид	58.5	40.7	35.8	167.9	133.4	127.7	128.0	131.1	34.5	49.6	177.2
	59.3	42.0	37.2	с	с	д	д	д	т	т	с
	т	д	т								

Примечание. с — синглет, д — дублет, т — триплет, к — квадруплет.

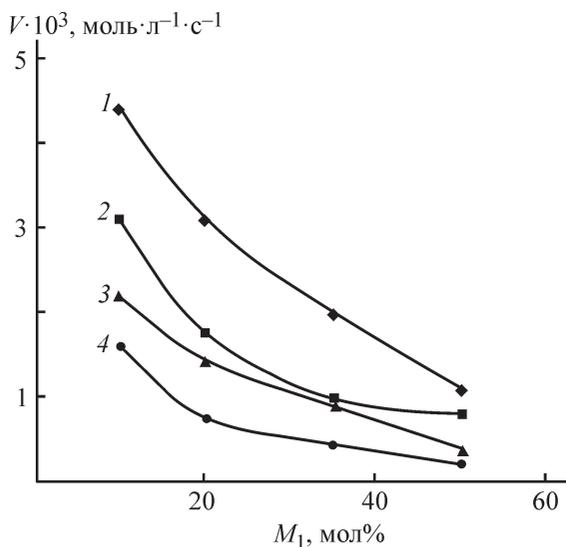


Рис. 2. Зависимость начальной скорости сополимеризации N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина (1, 2) и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина (3, 4) с акриловой кислотой (1, 3) и акрилонитрилом (2, 4) от состава исходной смеси мономеров.

[Динитрил азодиизомаасляной кислоты] = 3 мас%,
T = 80°C.

M₁ — содержание N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов в исходной смеси.

1, 3 — в массе; 2, 4 — диметилсульфоксид, [M₁ + M₂] = 2.2 моль · л⁻¹; [M₁ + M₂] — суммарная концентрация мономеров.

восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в растворе сополимера. При смешивании растворов сополимеров и нитрата серебра образуется хлопьевидный осадок белого цвета, который при дальнейшем перемешивании разрушается. Можно говорить, что исследуемые сополимеры на первой стадии образуют с нитратом серебра устойчивую суспензию в виде мелкой взвеси в растворе, что связано с возникающим координационным взаимодействием карбоксильных, амидных, гидразиновых, ацетильных и бензоильных фрагментов макромолекул с ионами серебра. Добавление боргидрида натрия приводит к

восстановлению ионной формы серебра, находящегося в координационном взаимодействии с макромолекулами сополимеров, до металлического состояния, при этом постепенно изменяется цвет раствора от светлого до темно-коричневого. Нанокompозиты были выделены методом диализа. В зависимости от сополимера образуются нанокompозиты с содержанием серебра от 5 до 15%. Соотношение нитрата серебра, восстановителя и сополимера влияет на концентрацию серебра в нанокompозитах. Характеристики исследуемых нанокompозитов серебра, полученных методом диализа, представлены в табл. 4.

Образование нанокompозитов сопровождается заметным изменением химической структуры полимерной матрицы. Обзорные ИК-спектры сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриловой кислотой и акриламидом и их нанокompозитов серебра представлены в дополнительных материалах (ESM_1).

В ИК-спектрах полученных нанокompозитов на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловой кислотой наблюдается заметное снижение интенсивности полос поглощения валентных колебаний карбонильной группы ДАГ при 1671 см⁻¹ и карбоксильной группы акриловой кислоты при 1728 см⁻¹ и небольшой сдвиг этих полос в длинноволновую область. Кроме того, исчезает полоса поглощения валентных колебаний NH-группы при 1555 см⁻¹ и появляется интенсивная полоса поглощения валентных колебаний карбоксилат-аниона при 1394 см⁻¹.

В ИК-спектрах полученных нанокompозитов на основе сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриламидом наблюдается исчезновение плеча при 1720 см⁻¹, соответствующего валентными колебаниям карбонильной группы акриламида, а также снижение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний карбонильной группы N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина при 1670 см⁻¹ и сдвиг этой полосы в область 1657 см⁻¹. Аналогично нанокompозитам на основе сополимеров с акриловой кислотой проис-

Таблица 4

Характеристики исследуемых нанокompозитов серебра на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриловой кислотой и акриламидом и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой

Характеристика	N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин-акриловая кислота	N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин-акриламид	N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин-акриловая кислота
Содержание Ag, мас%	5	11	8
Средний размер частиц, нм	51	31	55
Растворители для нанокompозитов	Вода, диметилсульфоксид		Ацетон, диметилсульфоксид

ходит исчезновение полосы поглощения валентных колебаний NH-группы при 1555 см^{-1} и появляется полоса поглощения валентных колебаний C—O при 1389 см^{-1} . Можно отметить также заметное увеличение полос поглощения валентных колебаний NH₂-группы при 3401 и 3208 см^{-1} и их сдвиг в область 3306 и 3182 см^{-1} соответственно. Подобные изменения подтверждают взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью наночастиц серебра, обеспечивающее их стабилизацию.

Исходя из вышеприведенных данных связывание ионов серебра теоретически возможно по кислороду и азоту в звеньях N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов и в звеньях акриловой кислоты и акриламида. Можно предположить, что частичный отрицательный заряд на атоме азота в амидной группе будет чрезвычайно низок вследствие сопряжения несвязывающей электронной пары атома азота с карбонильной группой. Это позволяет считать, что атом азота в амидной группе не способен эффективно вступать в координацию с ионом металла. И координация иона серебра с амидной группой возможна только по карбонильному атому кислорода, в то время как взаимодействие с карбоксилат-анионом возможно по двум атомам кислорода.

В УФ-спектрах водного раствора нанокompозита на основе сополимера N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриламидом наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в

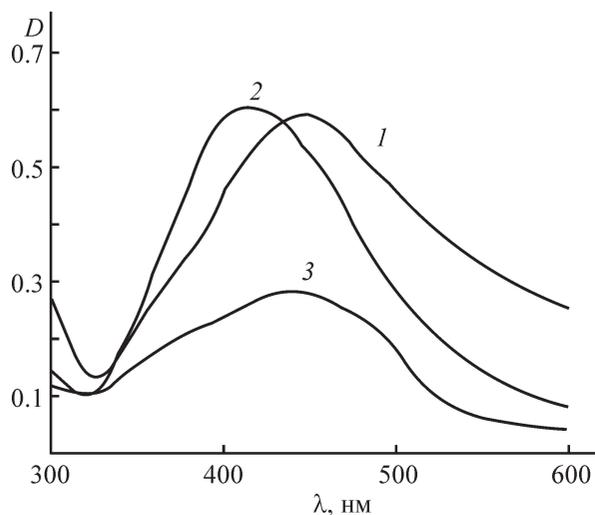


Рис. 3. УФ-спектры поглощения растворов нанокompозитов серебра с сополимерами.

1 — N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриловая кислота, этанол, $c = 0.8 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹; 2 — N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриламид, вода, $c = 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹; 3 — N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин–акриловая кислота, этанол, $c = 0.5 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л⁻¹.

области 400–409 нм, в спектрах спиртовых растворов нанокompозитов на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловой кислотой пик наблюдается в области 450 нм (рис. 3). Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании зольей с изолированными наночастицами серебра [10].

Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают получение нанокompозитов с узкодисперсным распределением наночастиц серебра в полимерной матрице (рис. 4). Установлено, что в результате образуются наночастицы сферической формы со средним диаметром 51, 31 и 55 нм для сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриловая кислота, N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриламид и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин–акриловая кислота соответственно. При стабилизации наночастиц сополимерами N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с

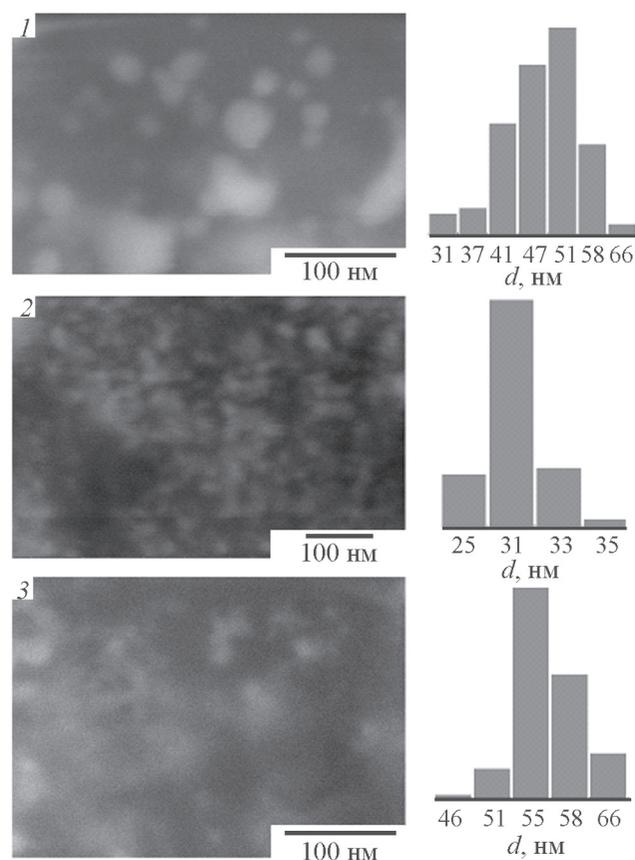


Рис. 4. Микрофотографии, полученные сканирующей электронной микроскопией, наночастиц серебра и гистограммы распределения наночастиц серебра по размерам в нанокompозитах на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриловая кислота (1), N,N-диаллил-N'-ацетилгидразин–акриламид (2), N,N-диаллил-N'-бензоилгидразин–акриловая кислота (3).

Таблица 5

Цитотоксическая активность нанокмозитов на основе сополимеров N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов

Нанокмозит	Концентрация тестируемого соединения, вызывающая гибель 50% клеток, IC ₅₀ , мкмоль·л ⁻¹		
	RD (рабдомиосаркома)	A549 (аденокарцинома легкого)	MS (меланома)
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин-акриловая кислота	8.30 ± 90.78	Не определяли	10.25 ± 0.02
N,N-Диаллил-N'-ацетилгидразин-акриламид	8.86 ± 3.54	26.3 ± 1.78	6.25 ± 0.02
N,N-Диаллил-N'-бензоилгидразин-акриловая кислота	2.07 ± 0.26	35.8 ± 8.24	0.25 ± 0.04
Камптотецин	1.72 ± 0.37	1.31 ± 0.03	0.77 ± 0.34
Доксорубицин	1.28 ± 0.03	2.04 ± 0.22	1.29 ± 0.16

акриловой кислотой наблюдается некоторая агрегация частиц, но размер агрегатов остается ниже 100 нм.

В последние годы опубликован ряд обзоров и статей, посвященных цитотоксической активности серебра в отношении опухолевых клеток [11–18]. Наночастицы серебра исследованы в качестве противораковых терапевтических средств для лечения лейкемии, рака молочной железы, гепатоцеллюлярной карциномы, рака легкого, рака кожи и орального рака [14]. В этом плане применение металлполимерных конструкций для противораковой терапии открывает уникальные возможности для борьбы с теми видами опухолей, которые не поддавались лечению известными препаратами. Можно предположить, что используемые в качестве наностабилизирующих матриц сополимеры N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов будут не только предотвращать агрегацию частиц, но и обеспечивать пролонгированное биологическое действие, облегчать биодоступность и, вероятно, позволят корректировать токсичность наночастиц.

Результаты исследований цитотоксической активности показали, что нанокмозиты обладают высокой активностью в отношении клеток меланомы MS и рабдомиосаркомы RD (табл. 5), причем по уровню активности полученные нанокмозиты не уступают алкалоиду с высокой противоопухолевой активностью камптотецину и антибиотику с противоопухолевой активностью доксорубицину.

Исходя из представленных в литературе данных о цитотоксической активности наночастиц серебра, стабилизированных цитратом (в отношении дрожжевых клеток *Saccharomyces cerevisiae* 3–5 мкмоль·л⁻¹ [19], в отношении клеток аденокарциномы легких человека A549 95 мкг·мл⁻¹ [20]), и полученной нами низкой ци-

тотоксической активности самих сополимеров в отношении исследуемых клеток (IC₅₀ > 100 мкмоль·л⁻¹), можно говорить об основном вкладе наночастиц серебра в цитотоксическую активность нанокмозитов.

Выводы

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой, акрилонитрилом и акриламидом получены методом радикальной сополимеризации в массе и растворе органических растворителей в присутствии динитрила азодиизомасляной кислоты. При сополимеризации N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами независимо от среды образующиеся продукты имеют статистическое распределение сомономерных звеньев в макромолекуле, причем при всех исходных соотношениях мономеров образующиеся сополимеры обогащены звеньями акрилового мономера. N,N-Диаллил-N'-ацилгидразины вступают в реакции сополимеризации с акриловыми мономерами с участием обеих двойных связей с образованием пирролидиновых структур, состоящих из смеси *цис*-, *транс*-стереоизомеров со значительным преобладанием *транс*-изомерных гетероциклов.

Сополимеры N,N-диаллил-N'-ацилгидразинов с акриловыми мономерами выступают в качестве подходящих стабилизаторов наночастиц серебра. Результаты сканирующей электронной микроскопии подтверждают образование серебряных наночастиц сферической формы со средним диаметром 51, 31 и 55 нм для сополимеров N,N-диаллил-N'-ацетилгидразина с акриловой кислотой, акриламидом и N,N-диаллил-N'-бензоилгидразина с акриловой кислотой соответственно.

Высокая цитотоксическая активность полученных нанокмозитов в отношении клеток меланомы MS и рабдомиосаркомы RD делает их перспективными для разработки новых высокоэффективных противоопухолевых лекарственных средств.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества» за спектральные, аналитические и биологические исследования.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Пермского края (грант № 19-43-590019-р_а).

Конфликт интересов

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

Дополнительные материалы

Дополнительные материалы к статье представлены в файле ESM_1.

Информация об авторах

Горбунова Марина Николаевна, к.х.н., ст.н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2639-6069>

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

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6708-7062>

Ерошенко Дарья Владимировна, к.б.н., н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4225-6691>

Кисельков Дмитрий Михайлович, к.т.н., н.с. ИТХ УрО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0237-2743>

Список литературы

- [1] Nanomaterials and polymer nanocomposites. Raw materials to applications. Ch. 2. Silver Nanomaterials and Their Polymer Nanocomposites / Ed. by N. Karak. Elsevier, 2019. P. 47–89. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814615-6.00002-3>
- [2] Sustainable polymer composites and nanocomposites. Ch. Impact of nanoparticle shape, size, and properties of silver nanocomposites and their applications / Eds S. Inamuddin, R. Thomas, Kumar Mishra, A. M. Asiri. Springer, Cham, 2019. P. 1067–1091. https://doi.org/10.1007/978-3-030-05399-4_37
- [3] Крутяков Ю. А., Кудринский А. А., Оленин А. Ю., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 242–269 [Krutuyakov Yu. A., Kudrinskiy A. A., Olenin A. Yu., Lisichkin G. V. Synthesis and properties of silver nanoparticles: Advances and prospects // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 3. P. 233–257. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2008v077n03ABEN003751>].
- [4] Вегера А. В., Зимон А. Д. Синтез и физико-химические свойства наночастиц серебра, стабилизированных кислотным желатином // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 9. С. 1419–1422 [Vegera A. V., Zimon A. D. Synthesis and physicochemical properties of silver nanoparticles stabilized by acid gelatin // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 9. P. 1403–1406. <https://doi.org/10.1134/S1070427206090023>].
- [5] Гусев В. Ю., Воробьева А. И., Радусhev А. В., Колесов С. В., Маслухов Р. Р., Толстиков А. Г. Диаллилацилгидразины как мономеры для полифункциональных водорастворимых полимеров // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 12. С. 2603–2605 [Gusev V. Yu., Radushev A. V., Tolstikov A. G., Vorob'eva A. I., Kolesov S. V., Muslukhov R. R. Diallylacylhydrazines as monomers for polyfunctional water-soluble polymers // Russ. Chem. Bull. 2003. N 12. P. 2750–2751. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000019896.10849.fd>].
- [6] Finemann M., Ross S. D. Linear method for determining monomer reactivity ratios in copolymerization // J. Polym. Sci. 1950. V. 5. P. 259–262. <https://doi.org/10.1002/pol.1950.120050210>
- [7] Kelen T., Tüdös F. Analysis of the linear methods for determining copolymerization reactivity ratios. I. A new improved linear graphic method // J. Macromol. Sci., Chem. 1975. V. 9. N 1. P. 1–27. <https://doi.org/10.1080/00222337508068644>
- [8] Scudiero D. A., Shoemaker R. H., Paull K. D., Monks A., Tierney S., Notzinger T. H., Currens M. T., Seniff D., Boyd M. K. Evaluation of a soluble tetrazolium/formazan assay for cell growth and drug sensitivity in culture using human and other tumor cell lines // Cancer Res. 1988. V. 48. P. 4827–4833.
- [9] Воробьева А. И., Горбунова М. Н., Гусев В. Ю., Муслухов Р. Р., Колесов С. В., Толстиков А. Г. Сополимеры на основе диаллилгидразинов // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 7. С. 1174–1179 [Vorob'eva A. I., Gorbunova M. N., Gusev V. Y., Muslukhov R. R., Kolesov S. V., Tolstikov A. G., Monakov Yu. B. Copolymers based on diallylhydrazines // Russ. J.

- Appl. Chem. 2004. V. 77. N 7. P. 1160–1164. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000044167.00715.3b>].
- [10] Карпов С. В., Слабко В. В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. С. 89–122.
- [11] Ostad S. N., Dehnad S., Nazari Z. E., Fini Sh. T., Mokhtari N., Shakibaie M., Shahverdi A. R. Cytotoxic activities of silver nanoparticles and silver ions in parent and tamoxifen-resistant T47D human breast cancer cells and their combination effects with tamoxifen against resistant cells // Avicenna J. Med. Biotechnol. 2010. V. 2. N 4. P. 187–196.
- [12] Ананян М. А., Демченко А. Г., Садыкова В. С., Люндуп А. В., Громовых Т. И., Фельдман Н. Б., Луценко С. В. Получение стабилизированных наночастиц серебра и изучение их антимикробной и цитотоксической активности в отношении клеток гепатомы человека линии HepG2 // Рос. нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 5–6. С. 91–98 [Ananyan M. A., Demchenko A. G., Sadykova V. S., Lyundup A. V., Gromovykh T. I., Feldman N. B., Lutsenko S. V. Preparation of stabilized silver nanoparticles and study of their antimicrobial and cytotoxic activity on the human hepatoma HepG2 cell line // Nanotechnologies in Russia. 2019. V. 14. P. 273–279. <https://doi.org/10.21517/1992-7223-2019-5-6-91-98>].
- [13] Mohanta Y. K., Panda S. K., Jayabalan R., Sharma N., Bastia A. K., Mohanta T. K. Antimicrobial, antioxidant and cytotoxic activity of silver nanoparticles synthesized by leaf extract of *Erythrina suberosa* (Roxb.) // Frontiers Mol. Biosci. 2017. V. 4. P. 14/1–14/9. <https://doi.org/10.3389/fmolb.2017.00014>
- [14] Wei L., Lu J., Xu H., Patel A., Chen Z. S., Chen G. Silver nanoparticles: Synthesis, properties, and therapeutic applications // Drug. Discov. Today. 2015. V. 20. P. 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2014.11.014>
- [15] Zhang T., Wang L., Chen Q., Chen Ch. Cytotoxic potential of silver nanoparticles // Yonsei Med. J. 2014. V. 55. P. 283–291. <https://doi.org/10.3349/ymj.2014.55.2.283>
- [16] Goodman A. M., Cao Y., Urban C., Neumann O., Ayala-Orozco C., Knight M. W., Joshi A., Nordlander P., Halas N. J. The Surprising in vivo instability of near-IR-absorbing hollow Au–Ag nanoshells // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 3222–3231. <https://doi.org/10.1021/nn405663h>
- [17] Braun G. B., Friman T., Pang H.-B., Pallaoro A., Hurtado de Mendoza T., Willmore A.-M. A., Kotamraju V. R., Mann A. P., She Zh.-G., Sugahara K. N., Reich N. O., Teesalu T., Ruoslahti E. Etchable plasmonic nanoparticle probes to image and quantify cellular internalization // Nat. Mater. 2014. V. 13. P. 904–911. <https://doi.org/10.1038/nmat3982>
- [18] Ong C., Lim J. Z. Z., Ng C.-T., Li J. J., Yung L.-Y. L., Bay B.-H. Silver nanoparticles in cancer: Therapeutic efficacy and toxicity // Curr. Med. Chem. 2013. V. 20. P. 772–781. <https://doi.org/10.2174/0929867311320060003>
- [19] Klimov A. I., Zherebin P. M., Gusev A. A., Kudrinskiy A. A., Krutyakov Y. A. The silver ions contribution into the cytotoxic activity of silver and silver halides nanoparticles // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2015. 012034/1–012034/9 <https://doi.org/10.1088/1757-899X/98/1/012034>
- [20] Mala R., Ruby Celsia A. S., Malathi Devi S., Geerthika S. Comparison on bactericidal and cytotoxic effect of silver nanoparticles synthesized by different methods // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. 012155/1–012155/11. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/225/1/012155>
-

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТОМ

© А. Г. Захаров¹, М. И. Воронова¹, О. В. Суров^{1,*}, Н. В. Рублёва¹, А. В. Афинеевский²

¹ Институт химии растворов им Г. А. Крестова РАН,
153045, г. Иваново, Академическая ул., д. 1

² Ивановский государственный химико-технологический университет,
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., д. 7

* E-mail: ovs@isc-ras.ru

Поступила в Редакцию 30 июня 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 19 декабря 2020 г.

Разработана методика синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы (НКЦ) с полиэтилентерефталатом (ПЭТФ). Синтез полиэтилентерефталата и композитов ПЭТФ/НКЦ проводили по непрерывной схеме в две стадии: этерификацией терефталевой кислоты этиленгликолем и поликонденсацией. С использованием комплекса современных физико-химических методов анализа изучены морфологические, термические, сорбционные и механические свойства синтезированных композитов ПЭТФ/НКЦ. Показано, что введение небольшого количества нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в процессе синтеза полиэтилентерефталата не приводит к изменению молекулярно-массового состава полимера, но заметно увеличивает степень кристаллическости и улучшает механические свойства композита.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат; нанокристаллическая целлюлоза; синтез; свойства композитов

DOI: 10.31857/S0044461821020092

В настоящее время растет спрос на биоразлагаемые материалы бытового (тара, упаковка) и медицинского (шовные материалы, импланты) назначения. Нанокристаллическая целлюлоза (НКЦ) традиционно используется как армирующий элемент при создании биоразлагаемых композитов [1, 2]. В последние годы исследования свойств композитов нанокристаллической целлюлозы с полимерами внесли значительный вклад в разработку биоразлагаемых и биосовместимых материалов, а также функциональных материалов с полезными свойствами [3].

С точки зрения совместимости полимер–наполнитель выбор полимерной матрицы всегда имеет решающее значение, поскольку гидрофильная природа нанокристаллической целлюлозы ограничивает области ее применения гидрофильными или полярными средами. Для предотвращения агломерации частиц целлюлозы и улучшения диспергирования в гидрофобных полимерных матрицах используют ее

поверхностную модификацию (физическая адсорбция ПАВ или полимеров, химическая прививка различных функциональных групп, окисление, этерификация и т. д.). Однако модификация поверхности нанокристаллической целлюлозы в ряде случаев приводит к значительному ухудшению свойств полимерных нанокомпозитов, поскольку модифицированная целлюлоза теряет способность образовывать трехмерные водородные связи. Необходимы новые экспериментальные методы, позволяющие получать нанокомпозиты, сочетающие улучшенные механические свойства с повышенной термической устойчивостью.

Целлюлозные нанокомпозиты на основе водонерастворимых полимерных матриц могут быть получены различными методами: формованием из раствора (часто с заменой растворителя), полимеризацией, послойным ламинированием, экструзией, литьем под давлением, электроспиннингом [2, 4].

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) в силу уникального комплекса свойств (физические, химические, барьерные) является одним из наиболее распространенных полимеров, используемых в качестве упаковки пищевых продуктов. Кроме того, полиэтилентерефталат является одним из наиболее широко используемых термореактивных текстильных материалов, поскольку он превосходно стирается, при этом обладает высокой износоустойчивостью, химической инертностью, термостабильностью, высокой прочностью и устойчивостью к образованию складок. Однако высокая кристалличность полимера, а также отсутствие полярных групп определяют его высокую гидрофобность, статическую электризацию, плохую смачиваемость и низкую адгезию.

Полиэтилентерефталат обладает высокой механической прочностью и ударостойкостью, устойчивостью к истиранию и многократным деформациям при растяжении и изгибе и сохраняет высокие ударостойкие и прочностные характеристики в рабочем диапазоне температур от -40 до $+60^{\circ}\text{C}$. Этот полимер отличается низким коэффициентом трения и низкой гигроскопичностью, разлагается под действием УФ-излучения. Общий диапазон температур эксплуатации изделий из полиэтилентерефталата от -60 до 170°C .

В литературе описаны лишь отдельные примеры использования нанокристаллической и нанофибрилярной целлюлозы для создания композитов с полиэтилентерефталатом. Так, для изменения качественных характеристик ткани из полиэтилентерефталата, таких как влагоудержание и смачиваемость, успешно применили гидрофильный агент для финишной отделки, содержащий катионную нанокристаллическую целлюлозу [5]. Нанокристаллическая целлюлоза, модифицированная полиэтиленгликолем, была иммобилизована на поверхности ткани из полиэтилентерефталата, что значительно улучшило смачиваемость ткани [6]. Путем послойного нанесения был изготовлен пористый композитный материал на основе нанофибрилярной целлюлозы и полиэтилентерефталата, который обладал оптимальной смачиваемостью, механической прочностью, термическим сопротивлением и электрохимическими характеристиками, что делает его перспективным при использовании в химических источниках тока [7]. Методом послойного ламинирования были получены композиты ПЭТФ/НКЦ, использование которых в качестве упаковочного материала позволяет увеличить срок годности пищевых продуктов и напитков [8].

Цель исследования — разработка методики синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы с

полиэтилентерефталатом и изучение их физико-химических, морфологических, термических и механических свойств.

Экспериментальная часть

В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ; размер частиц ~ 20 мкм, Sigma-Aldrich, CAS Number 9004-34-6), Sb_2O_3 (99%, Sigma-Aldrich, CAS Number 1309-64-4), KBr (для ИК-спектроскопии, Sigma-Aldrich, CAS Number 7758-02-3), терефталевую кислоту (ТФК; ч., ТУ 6-09-4749-79, ООО «Волгахимпром»), 1,2-дихлорбензол (99%, PanReac), H_2SO_4 (х.ч., ГОСТ 4204-77, ООО «Химмед»), фенол (ч.д.а., ТУ 6-09-40-3245-90, ООО «Химмед») и этиленгликоль (ЭГ; ч., ГОСТ 10164-75, ООО «Химмед»).

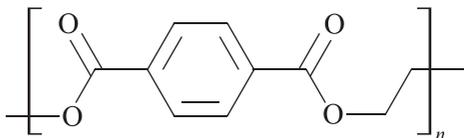
Дейтерированные растворители: фенол-D6 (99 ат% D, Sigma-Aldrich, Product Reference 176060-1G, Lot Number MBBC3365), 1,2-дихлорбензол-D4 (98 ат% D, Sigma-Aldrich, Product Reference 331511-1G, Lot Number MKCF4247).

В качестве образца сравнения при изучении физико-химических, морфологических, термических и механических свойств синтезированного полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом использовали промышленный образец низкомолекулярного полиэтилентерефталата текстильного ассортимента (Могилевский комбинат синтетического волокна).

Водная суспензия нанокристаллической целлюлозы была получена сернокислотным гидролизом микрокристаллической целлюлозы по методике, описанной в [9]. Гидролиз микрокристаллической целлюлозы проводили в водном растворе серной кислоты (62%) при 50°C в течение 2 ч при интенсивном перемешивании. Полученную в результате гидролиза суспензию отмывали от кислоты дистиллированной водой многократным повторением циклов центрифугирования до достижения постоянного значения рН надосадочной жидкости (~ 2.4). Далее суспензию нанокристаллической целлюлозы очищали с помощью ионообменной смолы, обрабатывали ультразвуком в течение 15–30 мин и сушили методом сублимационной сушки. Высушенную нанокристаллическую целлюлозу диспергировали в этиленгликоле. Полученную суспензию использовали в синтезе композитов ПЭТФ/НКЦ.

Методика синтеза композитов ПЭТФ/НКЦ. Полиэтилентерефталат ($\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4$)_n является поли-

эфиром *para*-(тере)фталевой кислоты и этиленгликоля:



Синтез полиэтилентерефталата и композитов ПЭТФ/НКЦ проводили по непрерывной схеме в две стадии: этерификацией терефталевой кислоты этиленгликолем при мольном соотношении ТФК:ЭГ = 1:1 и поликонденсацией в присутствии катализатора (Sb_2O_3).

В круглодонную колбу емкостью 200 мл загружали 50 г этиленгликоля и 51 г терефталевой кислоты. Проводили суспендирование терефталевой кислоты в этиленгликоле при интенсивном перемешивании в течение 1 ч при температуре $T = 20\text{--}60^\circ\text{C}$. Приготовленную суспензию дозировали в аппарат этерификации-поликонденсации 7 (рис. 1) с работающей мешалкой, предварительно нагретый до температуры не выше 50°C . Процесс выхода на режим этерификации осуществлялся путем постепенного повышения температуры со скоростью $50 \text{ град}\cdot\text{ч}^{-1}$ до $275\text{--}280^\circ\text{C}$ и давления до 3.0–3.5 атм. После чего аппарат соединяли с атмосферой с помощью игольчатого крана 4 и отводили пары воды через дефлегматор 6 с их последующей конденсацией в прямом холодильнике 5. Процесс вели в течение 6 ч.

После отгонки воды при той же температуре проводили процесс поликонденсации при постепенном наборе вакуума в аппарате. В начале процесса поликонденсации вводили катализатор (Sb_2O_3). Катализатор добавляли в реакционную смесь в виде его 0.5%-ного раствора в этиленгликоле. Предварительно Sb_2O_3 растворяли в этиленгликоле при $120\text{--}130^\circ\text{C}$. При смешении Sb_2O_3 и этиленгликоля при нагревании происходит их взаимодействие с образованием комплексного соединения со свойствами кислоты Бренстеда–Лоури. Образующийся комплекс обладает способностью протонировать атом кислорода карбонильной группы эфиров терефталевой кислоты.* Концентрация катализатора в реакционной смеси составляла 0.005%. В вакуумную линию включен прямой холодильник 1 для конденсации паров этиленгликоля. Процесс длился в течение 6 ч.

* Урманцев У. Р., Грудников И. Б., Табаев Б. В., Лакеев С. Н., Ишалина О. В. Основы химии и технологии производства полиэтилентерефталата. Учеб. пособие. 2015. С. 50.

По окончании процесса поликонденсации вакуумную линию закрывали и в аппарат подавали азот для выгрузки расплава полиэтилентерефталата из аппарата через литьевую фильеру 10. В аппарате создавали давление азота (2–3 атм), необходимое для выгрузки содержимого в виде струи, поступающей в охлаждающую водную ванну.

При синтезе композита ПЭТФ/НКЦ нанокристаллическую целлюлозу добавляли в виде суспензии в этиленгликоле с концентрацией 1.2% на стадии поликонденсации (20 мл суспензии нанокристаллической целлюлозы в этиленгликоле), содержание нанокристаллической целлюлозы в конечном продукте составляло около 0.1%.

Среднюю молекулярную массу синтезированных образцов определяли по вязкости раствора полиэтилентерефталата в смеси растворителей фенола и дихлорбензола (1:1) на стеклянном капиллярном вискозиметре «висячего уровня» для определения кинематической вязкости прозрачных жидкостей (ГОСТ 51695–2000 «Полиэтилентерефталат. Общие технические условия») (см. также Дополнительные материалы к статье).

Спектры ЯМР ^1H синтезированного полиэтилентерефталата и композита ПЭТФ/НКЦ получены на ЯМР-спектрометре AVANCE-500 в смеси дейтерированных растворителей фенола и дихлорбензола (1:1).

ИК-спектры получены на спектрофотометре VERTEX 80v (Bruker) в области $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Образцы запрессовывали в таблетки, содержащие 1 мг анализируемого вещества и 100 мг бромида калия.

Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker) по схеме Брэгга–Брентано с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 0.1542 \text{ нм}$).

Термические свойства композитов изучали на дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) теплового потока DSC 204 F1 Foenix (Netzsch). Калориметрический эксперимент проводили в атмосфере сухого аргона (ос.ч., 99.998%) при скорости пропускания $25 \text{ мл}\cdot\text{мин}^{-1}$ с использованием стандартных алюминиевых тиглей. Скорость нагрева составляла $10 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Степень кристалличности образцов рассчитывали по уравнению $\chi_c = \Delta H_m / (w \cdot \Delta H_m^\circ)$, где ΔH_m — тепловой эффект плавления, w — массовая доля полиэтилентерефталата, ΔH_m° — теплота плавления 100%-ного кристаллического полиэтилентерефталата, принятая равной $140 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ [10].

Термогравиметрический (ТГ) анализ проведен на термомикровесах TG 209 F1 Iris (Netzsch) с использо-

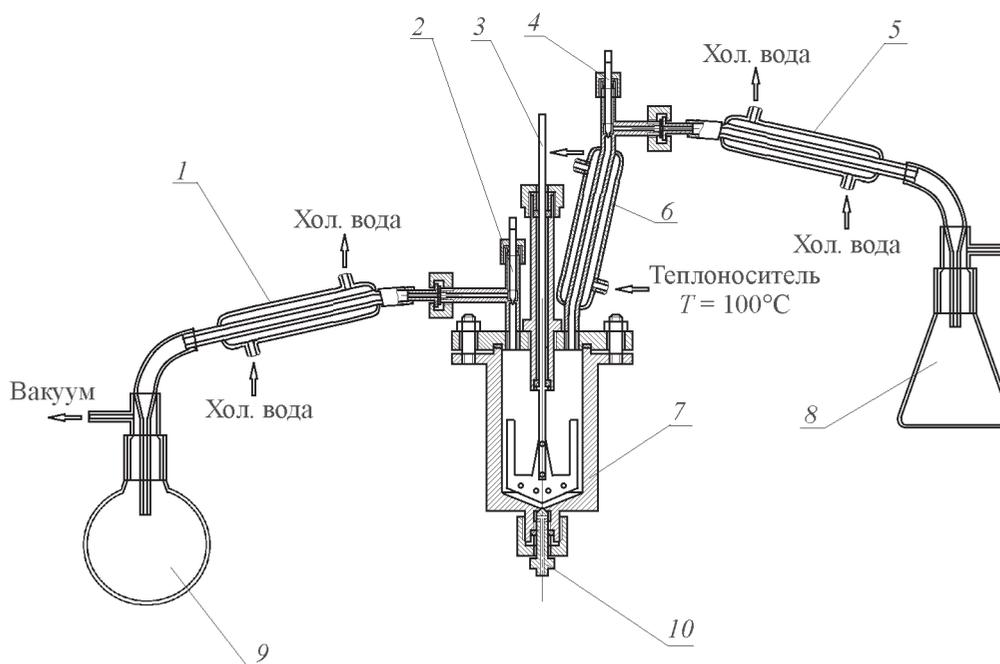


Рис. 1. Установка для синтеза полиэтилентерефталата и композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом.

1, 5 — прямой холодильник; 2, 4 — игольчатый кран; 3 — мешалка; 6 — дефлегматор; 7 — этерификатор-поликонденсатор; 8 — сборник воды; 9 — сборник этиленгликоля; 10 — фильера.

ванием платиновых тиглей в атмосфере сухого аргона при скорости пропускания $30 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ и скорости нагрева $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Морфология поверхности образцов была изучена с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) VEGA3 TESCAN. Исследование морфологии образцов проводили с использованием детектора вторичных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ в режиме высокого вакуума. Элементный состав определяли методом рентгеновского энергодисперсионного анализа с помощью спектрометра X-Max 6 (Oxford Instruments NanoAnalysis) с использованием детектора x-АСТ. Диапазон анализируемых элементов: ${}^4\text{Be}$ – ${}_{94}\text{Pu}$. Данное оборудование обеспечивает высокую точность анализа (разрешающая способность соответствует стандарту ISO15632:2012), кроме того, оно синхронизировано с электронной пушкой сканирующего электронного микроскопа, что позволяет проводить детальное элементное картирование поверхности.

Прочностные характеристики пленок образцов были измерены при комнатной температуре на разрывной машине И 1158М-2.5-01-1 в режиме растяжения; наибольшая предельная нагрузка — 5 кН, скорость перемещения образца — $1 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Удельная поверхность образцов изучена методом низкотемпературной адсорбции азота [анализатор удельной поверхности и пористости NOVAtouch NT LX (Quantachrome)]. Образцы выдерживали в вакууме в течение 16 ч при температуре 60 – 100°C . Адсорбционные и десорбционные изотермы были измерены при -196°C в интервале относительных давлений $P/P_0 = 0.01$ – 0.95 . Удельная поверхность была рассчитана по адсорбционной изотерме методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

Изотермы адсорбции и десорбции воды на образцах получены при температуре 25°C в условиях контролируемой влажности. Содержание воды в образцах определяли гравиметрически.

Обсуждение результатов

Морфологический анализ образцов показывает, что поверхность композита ПЭТФ/НКЦ имеет сложную пористую структуру, образованную сферическими частицами с размерами приблизительно 30 – 40 мкм (рис. 2). Морфология синтезированного полиэтилентерефталата незначительно отличается от морфологии композита ПЭТФ/НКЦ (см. Дополнительные материалы, рис. S1). Содержание углерода и ки-

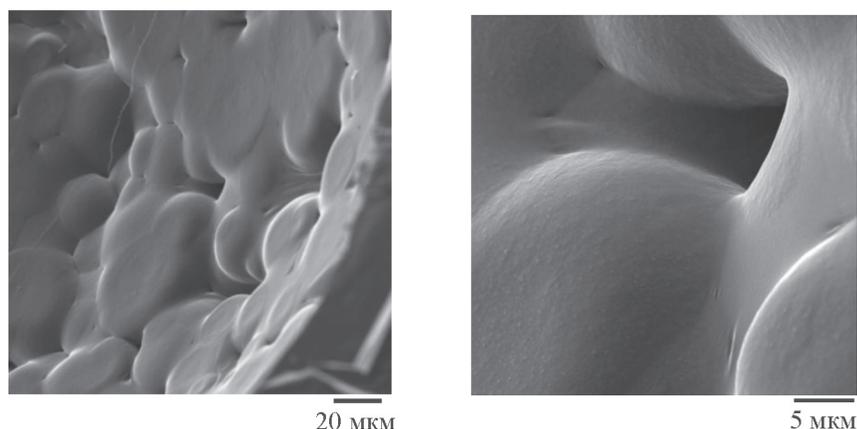


Рис. 2. Изображения поверхности пленки композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа.

слорода в композите ПЭТФ/НКЦ соответствует их содержанию в чистом полиэтилентерефталате (табл. 1).

Спектры ЯМР ^1H синтезированного полиэтилентерефталата и композита ПЭТФ/НКЦ схожи (см. Дополнительные материалы, рис. S2). Спектр ЯМР ^1H , δ (фенол + дихлорбензол 1:1), м. д.: 8.07 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 5.0 Гц), 8.02 д ($2\text{H}_{\text{аром}}$, J 5.0 Гц), 4.58 с (4H , CH_2). Сигналы малой интенсивности 4.46 и 3.74 м. д. можно отнести к протонам диэтиленгликольных концевых фрагментов, образующихся в процессе термического разложения и гидролиза полиэтилентерефталата [11]. Расщепление сигналов ароматических протонов обусловлено внедрением диэтиленгликольных фрагментов в основную полимерную цепь [12]. Сигналы в области 6.93–7.61 м. д. соответствуют химическим сдвигам смеси растворителей.

Результаты анализа термической устойчивости образцов показывают, что температуры разложения синтезированного полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом близки (рис. 3).

Таблица 1

Элементный состав композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом по данным рентгеновского энергодисперсионного анализа

Элемент	Содержание, мас%
C	69.5
O	30.3
N	0
Si	0.07
Cl	0.05
Ca	0.07

ИК-спектр композита ПЭТФ/НКЦ соответствует ИК-спектру чистого полиэтилентерефталата (рис. 4). Поворот вокруг связи $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ гликольного остатка полиэтилентерефталата обуславливает существование двух конформеров: *гош*- и *транс*-изомеров [13, 14]. Отмечается, что переход молекулярного звена в *транс*-конформацию является одним из условий для кристаллизации полиэтилентерефталата. В аморфном состоянии молекулы находятся преимущественно в *гош*-форме, при кристаллизации они принимают *транс*-форму [15]. Анализ данных ИК-спектроскопии показывает, что наблюдается тенденция к увеличению интенсивности колебаний *транс*-конформаций и увеличения их частоты в композите ПЭТФ/НКЦ (табл. 2), что свидетельствует об увеличении степени кристалличности композита по сравнению с чистым полиэтилентерефталатом и

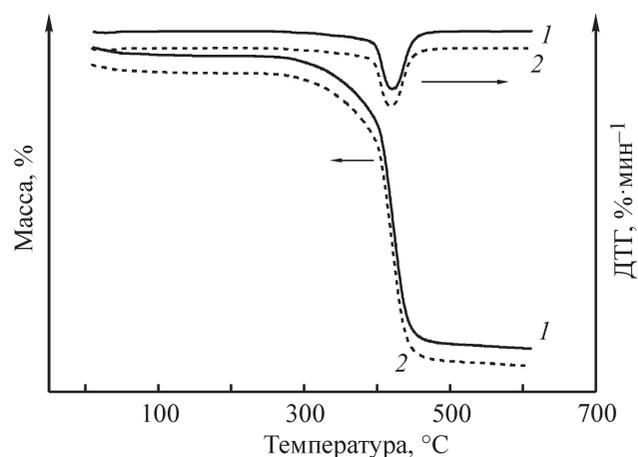


Рис. 3. Термогравиметрическая и дифференциальная термогравиметрическая кривые для синтезированного полиэтилентерефталата (1) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

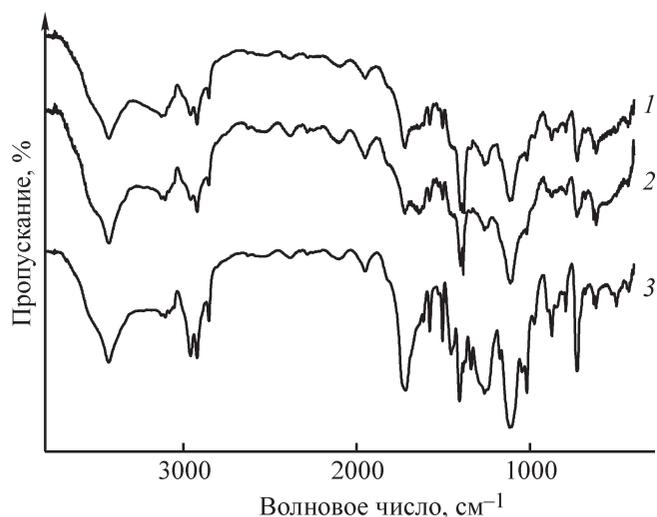


Рис. 4. ИК-спектры образцов полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

согласуется с данными дифференциальной сканирующей калориметрии и дифракционного анализа (табл. 3, рис. 5).

Введение даже небольших количеств нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в полимер приводит к заметному увеличению температур стеклования и плавления, а также степени кристалличности композита (табл. 2; Дополнительные материалы, рис. S3). Внедрение нанокристаллической целлюлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата уменьшает сегментальную подвижность и улучшает ориентацию

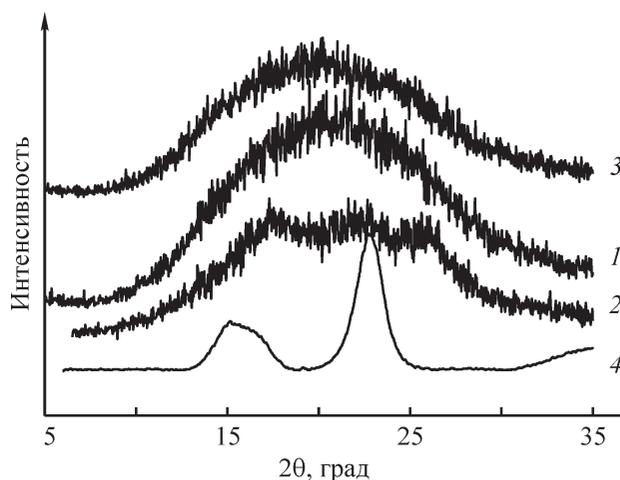


Рис. 5. Рентгенограммы образцов нанокристаллической целлюлозы (4), полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

структурных элементов полимерной цепи (гликольных и ароматических) в пространстве.

Для рентгенограммы кристаллического полиэтилентерефталата характерны дифракционные пики (брэгговские углы $2\theta \sim 17, 23$ и 26°) соответствующих кристаллографических плоскостей (010), (110) и (100) [15–18]. Хотя изученные образцы достаточно аморфные, введение нанокристаллической целлюлозы в полимер заметно повышает степень кристалличности композита, что влияет на вид рентгенограммы (рис. 5). При введении нанокристаллической цел-

Таблица 2

Характеристические полосы поглощения в ИК-спектрах образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом

Характер колебаний	Конформация	Волновое число, cm^{-1}		
		полиэтилентерефталат промышленный	полиэтилентерефталат синтезированный	композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом
Маятниковые колебания группы $-\text{CH}_2-$	<i>Транс</i>	842.0	846.3	848.4
	<i>Гош</i>	899.1	900.0	900.4
Валентные колебания связи $\text{C}-\text{O}$	<i>Транс</i>	973.3	973.4	973.6
	<i>Гош</i>	1042.2	1042.3	1042.5
Веерные колебания группы $-\text{CH}_2-$	<i>Транс</i>	1340.1	1341.5	1341.9
	<i>Гош</i>	1370.9	1371.0	1371.0
Ножничные колебания группы $-\text{CH}_2-$	<i>Транс</i>	1471.0	1471.2	1471.4
	<i>Гош</i>	1448.2	1450.4	1452.7

Таблица 3

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом*

Образец	Температура стеклования T_g , °C		Температура плавления T_m , °C		Температура кристаллизации T_{cryst} , °C		Тепловой эффект плавления ΔH_m , Дж·г ⁻¹		Степень кристалличности χ_c , %	
	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл	1-й цикл	2-й цикл
Полиэтилентерефталат промышленный	69.6	81.9	261.8	257.8	200.5	198.7	50.5	46.9	36.1	33.5
Полиэтилентерефталат синтезированный	74.3	79.2	251.7	248.9	178.8	178.4	43.6	42.4	31.1	30.3
Композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом	75.7	96.9	262.3	258.4	206.0	202.6	55.8	52.1	39.9	37.3

* Приведены данные для последовательных 1-го и 2-го циклов нагрева и охлаждения; T_g и T_m получены при нагреве, T_{cryst} — при охлаждении.

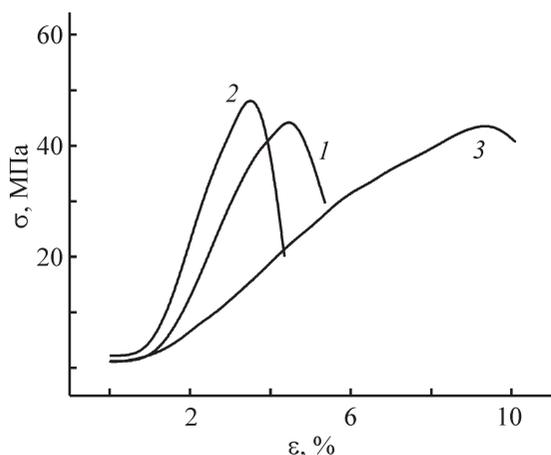


Рис. 6. Зависимость деформации от напряжения для образцов полиэтилентерефталата (1 — синтезированный, 3 — промышленный) и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом (2).

люлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата повышается степень кристалличности, которая в значительной степени определяет механические свойства композита, в частности, значительно увеличивает модуль Юнга (рис. 6, табл. 4). Кроме того, нанокристаллическая целлюлоза не влияет на молекулярную массу синтезированного полимера, но заметно повышает сорбцию воды на композите (табл. 4).

Таким образом, введение небольшого количества нанокристаллической целлюлозы (около 0.1%) в процессе синтеза полиэтилентерефталата не приводит к изменению молекулярно-массового состава полимера, но заметно изменяет прочностные и адсорбционные характеристики композита ПЭТФ/НКЦ.

Таблица 4

Прочностные и адсорбционные характеристики образцов полиэтилентерефталата и композита нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом

Образец	Молекулярная масса	Предел прочности при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Модуль Юнга, МПа	Удельная площадь поверхности, м ² ·г ⁻¹	Максимальная сорбция воды при 100%-ной влажности, %
Полиэтилентерефталат промышленный	16000	43.4	9.4	640	4.0	5.4
Полиэтилентерефталат синтезированный	17000	45.7	4.5	1660	2.0	3.7
Композит нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом	16000	50.3	3.5	2050	5.0	7.5

Выводы

Показана принципиальная возможность внедрения гидрофильной нанокристаллической целлюлозы в гидрофобную матрицу полиэтилентерефталата. Результаты ИК-спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгеноструктурного анализа свидетельствуют об увеличении степени кристалличности композита по сравнению с чистым полиэтилентерефталатом. Внедрение нанокристаллической целлюлозы в полимерную матрицу полиэтилентерефталата уменьшает сегментальную подвижность и улучшает ориентацию структурных элементов полимерной цепи (гликольных и ароматических) в пространстве, что положительно сказывается на прочностных характеристиках композита. На основании результатов комплексного исследования сделан вывод, что композиты нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом обладают лучшими гидрофильными и механическими свойствами в сравнении с чистым полимером. Полученные данные свидетельствуют о возможности создания на основе композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом материалов с улучшенными потребительскими свойствами.

Благодарности

Данные получены с использованием оборудования центра коллективного пользования Верхневолжского регионального центра физико-химических исследований и Ивановского государственного химико-технологического университета.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 17-13-01240-П.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Г. Захаров, М. И. Воронова и О. В. Суров — выбор методов и подходов к решению поставленной задачи: разработка методики синтеза композитов нанокристаллической целлюлозы с полиэтилентерефталатом; М. И. Воронова и Н. В. Рублёва — определение прочностных характеристик образ-

цов, проведение адсорбционного эксперимента, определение средней молекулярной массы синтезированных образцов по вязкости; М. И. Воронова и О. В. Суров — синтез композитов ПЭТФ/НКЦ; А. В. Афинеевский — исследование морфологии поверхности и элементного состава образцов композитов ПЭТФ/НКЦ с помощью сканирующего электронного микроскопа; О. В. Суров, М. И. Воронова и А. Г. Захаров — анализ и обсуждение данных, полученных с помощью инфракрасной спектроскопии, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурного анализа.

Информация об авторах

Захаров Анатолий Георгиевич, д.х.н., проф., зав. лабораторией «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6702-7839>

Воронова Марина Игоревна, к.х.н., доцент, с.н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8535-6940>

Олег Валентинович Суров, к.х.н., с.н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7164-364X>

Рублёва Наталья Викторовна, н.с., лаборатория «Физическая химия гетерогенных систем полимер–жидкость», Институт химии растворов им. Г. А. Крестова РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3060-3729>

Афинеевский Андрей Владимирович, к.х.н., н.с., кафедра физической и коллоидной химии, Ивановский государственный химико-технологический университет, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6933-5130>

Список литературы

- [1] *Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J.* Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-assembly, and applications // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 6. P. 3479–3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
- [2] *Kargarzadeh H., Mariano M., Huang J., Lin N., Ahmad I., Dufresne A., Thomas S.* Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: A review // *Polymer.* 2017. V. 132. P. 368–393. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.09.043>

- [3] Сузов О. В., Воронова М. И., Захаров А. Г. Функциональные материалы на основе нанокристаллической целлюлозы // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 10. С. 907–933 [Surov O. V., Voronova M. I., Zakharov A. G. Functional materials based on nanocrystalline cellulose // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 10. P. 907–933. <https://doi.org/10.1070/RCR4745>].
- [4] Chakrabarty A., Teramoto Y. Recent advances in nanocellulose composites with polymers: A guide for choosing partners and how to incorporate them // Polymers-Basel. 2018. V. 10. N 5. P. 517–564. <https://doi.org/10.3390/polym10050517>
- [5] Zaman M., Liu H., Xiao H., Chibante F., Ni Y. Hydrophilic modification of polyester fabric by applying nanocrystalline cellulose containing surface finish // Carbohydr. Polym. 2013. V. 91. N 2. P. 560–567. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.08.070>
- [6] Li D. W., Ding E. Y. Preparation and characterization of poly(ethylene terephthalate) fabrics treated by blends of cellulose nanocrystals and polyethylene glycol // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. N 2. P. 373–378. <https://doi.org/10.1002/app.26098>
- [7] Zhang H., Wang X., Liang Y. Preparation and characterization of a Lithium-ion battery separator from cellulose nanofibers // Heliyon. 2015. V. 1. N 2. ID e00032. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2015.e00032>
- [8] Lei W., Fang C., Zhou X., Yin Q., Pan S., Yang R., Liu D., Ouyang Y. Cellulose nanocrystals obtained from office waste paper and their potential application in PET packing materials // Carbohydr. Polym. 2018. V. 181. P. 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.10.059>
- [9] Захаров А. Г., Воронова М. И., Сузов О. В., Рублева Н. В., Афиневский А. В. Морфология и прочностные характеристики композиционных материалов на основе нанокристаллической целлюлозы и водорастворимых полимеров // Хим. волокна. 2018. № 4. С. 36–40 [Zakharov A. G., Voronova M. I., Surov O. V., Rubleva N. V., Afineevskii A. V. Morphology and strength characteristics of composites based on nanocrystalline cellulose and water-soluble polymers // Fibre Chem. 2018. V. 50. N 4. P. 288–292. <http://dx.doi.org/10.1007/s10692-019-09977-4>].
- [10] Wellen R. M. R. Effect of polystyrene on poly(ethylene terephthalate) crystallization // Mater. Res. 2014. V. 17. N 6. P. 1620–1627. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.302614>
- [11] Kang D. H., Auras R., Vorst K., Singh J. An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets // Polym. Test. 2011. V. 30. P. 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.10.010>
- [12] Dieval F., Khoffi F., Mir R., Chaouch W., Nouen D. L., Chakfe N., Durand B. Long-term biostability of Pet vascular prostheses // Int. J. Polym. Sci. 2012. ID 646578. <https://doi.org/10.1155/2012/646578>
- [13] Брукс Д., Джайлз Дж. Производство упаковки из ПЭТ / Пер. с англ. под ред. О. Ю. Сабсая. СПб: Профессия, 2006. С. 93–94 [Brooks D. W., Giles G. A. PET Packaging Technology. London: Sheffield Academic Press, 2002].
- [14] Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Селезнева Г. В., Рахимова Н. А., Желтобрюхов В. Ф. Поверхностная модификация гранул полиэтилентерефталата фторсодержащими уретанами // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 11. С. 1860–1866 [Kudashev S. V., Rakhimova N. A., Zheltobryukhov V. F., Urmantsev U. R., Selezneva G. V. Surface modification of granules of polyethylene terephthalate by fluorine-containing urethanes // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 11. P. 1764–1770. <http://dx.doi.org/10.1134/S1070427212100225>].
- [15] Кудашев С. В., Урманцев У. Р., Табаев Б. В., Арисова В. Н., Даниленко Т. И., Желтобрюхов В. Ф. Влияние 1,1,3-тригидроперфторпропанола-1 на структуру и свойства пленок полиэтилентерефталата // Изв. ВолгГТУ. 2013. Т. 19. № 122. С. 86–90.
- [16] Бойко Ю. М., Stahl K., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Рентгенографическое исследование структуры полиэтилентерефталата после твердофазной дополиконденсации // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 6. С. 988–1002 [Boiko Yu. M., Marikhin V. A., Myasnikova L. P., Strähl K. X-ray structural study of poly(ethylene terephthalate) after solid-state postpolycondensation // Polym. Sci. Ser. A+. 2007. V. 49. N 6. P. 651–662. <http://dx.doi.org/10.1134/S0965545X07060053>].
- [17] Daubeny R. de P., Bunn C. W., Brown C. J. The crystal structure of polyethylene terephthalate // Proc. R. Soc. Lond. A. 1954. V. 226. P. 531–542. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1954.0273>
- [18] Fu Y., Busing W. R., Jin Y., Affholter K. A., Wunderlich B. Poly(ethylene terephthalate) fibers. 1. Crystal structure and morphology studies with full-pattern X-ray diffraction refinement // Macromolecules. 1993. V. 26. N 9. P. 2187–2193. <https://doi.org/10.1021/ma00061a007>

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА С ИОНАМИ МЕДИ И КОБАЛЬТА КАК ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

© А. С. Озерин¹, Т. С. Куркин², Ф. С. Радченко¹, Ю. В. Шулевич¹, И. А. Новаков¹

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

² Институт синтетических полимерных материалов им Н. С. Ениколопова РАН,
117393, г. Москва, Профсоюзная ул., д. 70
E-mail: asozerin@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 сентября 2020 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 29 декабря 2020 г.

Определены условия образования тройного комплекса полиэтиленimina с ионами меди и кобальта, при которых ионы металлов оказываются преимущественно связаны с макромолекулой стабилизатора полиэтиленimina. Получены металлические частицы в условиях различного связывания ионов металлов со стабилизатором. При восстановлении ионов кобальта и меди в присутствии полиэтиленimina независимо от способа связывания ионов металлов со стабилизатором образуются наноразмерные металлические частицы Си и Со. Металлические частицы, полученные с использованием предварительно приготовленного тройного комплекса полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} , характеризуются формой, близкой к сферической, и меньшими характерными размерами по сравнению с частицами, полученными в отсутствие такого комплекса. В последнем случае частицы представляют собой анизометричные вытянутые в одном направлении агрегаты.

Ключевые слова: полиэтиленimin; комплексы; металлические частицы; наночастицы; ионы кобальта; ионы меди

DOI: 10.31857/S0044461821020109

Композитные материалы на основе макромолекул полимеров и наноразмерных биметаллических частиц находят все более широкое применение [1, 2]. В последние годы развиваются методы, позволяющие получать биметаллические частицы в присутствии полимеров, в том числе псевдоматричным методом путем восстановления ионов металлов [2].

При увеличении размера частицы возрастают площадь ее поверхности и суммарная энергия взаимодействия звеньев макромолекулы полимера с активными центрами на поверхности металлической частицы. При достижении определенного размера частицы макромолекула полимера необратимо адсорбируется на поверхности частицы, образуя экран, препятствующий дальнейшему росту частицы [3]. Размерные характеристики образующейся частицы зависят от соотношения скорости роста частицы и скорости вза-

имодействия частицы с макромолекулой полимера с образованием изолирующего экрана. В разбавленных растворах полимеров увеличение скорости взаимодействия образующихся частиц с макромолекулами полимеров может быть достигнуто при условии предварительного образования комплекса макромолекул полимера с ионами металлов. В этом случае частицы твердой фазы будут образовываться преимущественно внутри макромолекулярных клубков полимера (нанореакторах), а не во всем объеме раствора [4]. Изменяя условия получения биметаллических частиц в нанореакторах, можно регулировать не только состав биметаллических частиц, но и их размеры.

Цель работы — исследование закономерностей образования комплекса полиэтиленimina (ПЭИ) с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} и использования его в качестве прекурсора для получения биметаллических частиц.

Экспериментальная часть

В работе использовался полиэтиленимин молекулярной массы 25 000 (Aldrich Chemical Co, Inc.), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich Chemical Co, Inc.), $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.), NaBH_4 (99%, Aldrich Chemical Co, Inc.), H_2SO_4 0.1 моль·л⁻¹ стандарт-титр (ООО «Экрес-Аналитика»).

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

Приготовление раствора комплекса полиэтиленимина с ионами меди (ПЭИ- Cu^{2+}) проводили смешением водного раствора 0.01 моль·л⁻¹ полиэтиленимина с водным раствором 0.001 моль·л⁻¹ CuSO_4 при интенсивном перемешивании. В итоговом растворе получали комплекс с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и pH 8.2.

Спектрофотометрическое титрование водного раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$, концентрацией полиэтиленимина 0.005 моль·л⁻¹ и pH 8.2 проводили водным раствором 0.025 моль·л⁻¹ CuSO_4 при постоянном интенсивном перемешивании. После каждого добавления порции титранта отбирали аликвоту для регистрации спектров поглощения в интервале длин волн 200–1000 нм с шагом 2 нм. После регистрирования спектра раствор аликвоты возвращали в стакан для титрования. Регистрацию спектров поглощения проводили с помощью спектрофотометра СФ-2000 (ОКБ «Спектр») с использованием кварцевой кюветы с толщиной поглощающего слоя 1 см.

Кондуктометрическое титрование раствора 0.005 моль·л⁻¹ полиэтиленимина при pH 8.2 и 2.0 проводили водными растворами 0.05 моль·л⁻¹ CuSO_4 и CoSO_4 . Измерение электропроводности проводили с использованием кондуктометра inoLabCond 7110 (Xylem Analytics GmbH & Co. KG, WTW). Величину pH растворов солей и полиэтиленимина доводили до 2.0 добавлением раствора 0.1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 при перемешивании.

Кондуктометрическое титрование раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и концентрацией полиэтиленимина 0.005 моль·л⁻¹, pH 8.2 проводили водным раствором 0.025 моль·л⁻¹ CoSO_4 .

Комплекс полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} с мольными отношениями $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$ для получения частиц по

способу 1 готовили последовательным смешением водных растворов 0.01 моль·л⁻¹ полиэтиленимина, 0.002 моль·л⁻¹ CuSO_4 , 0.0008 моль·л⁻¹ CoSO_4 (pH 8.2).

Для получения частиц по способу 2 готовили смесь раствора полиэтиленимина с растворами CuSO_4 и CoSO_4 аналогично способу 1, итоговый раствор подкисляли раствором 0.1 моль·л⁻¹ H_2SO_4 , доводя pH до 2.0.

Получение частиц обоими методами проводили восстановлением катионов металлов NaBH_4 , внося при интенсивном перемешивании свежеприготовленного раствора NaBH_4 0.1 моль·л⁻¹ в смесь полиэтиленимина CuSO_4 и CoSO_4 . После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

pH растворов определяли при помощи pH-метра pH 300 (Hanna Instruments, Inc.) со стеклянным электродом HI 1131 и перемешивающим устройством с магнитным элементом.

Для определения размеров полученных частиц использовали электронный микроскоп LEO912 AB OMEGA (Carl Zeiss MicroImaging GmbH) при ускоряющем напряжении 100 кВ и с разрешающей способностью 0.2–0.3 нм. Образцы получали непосредственно перед измерением. Каплю исследуемого раствора помещали на подложку из формвара и высушивали при комнатной температуре. Для определения среднего размера частиц использовали программный комплекс ImageJ [5], обрабатывали выборку из 500–600 частиц.

Обсуждение результатов

В работах [6–8] были исследованы закономерности комплексообразования полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} по отдельности. Было показано, что комплексы ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} образуются в нейтральной и слабощелочной среде, комплекс ПЭИ- Cu^{2+} характеризуется большей устойчивостью, чем комплекс ПЭИ- Co^{2+} . Следовательно, при одновременном присутствии в растворе ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и макромолекул полиэтиленимина при избытке ионов металлов преимущественно будет образовываться комплекс ПЭИ- Cu^{2+} .

Исходя из вышесказанного для получения медно-кобальтовых частиц в присутствии полиэтиленимина по способу 1 нами был предложен следующий порядок приготовления комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} . Сначала готовят раствор комплекса ПЭИ- Cu^{2+} , в котором ионы Cu^{2+} будут образовывать связи только с частью функциональных групп полиэтиленимина.

Затем к полученному раствору добавляют раствор CoSO_4 в количестве, необходимом для образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} . На кривых кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina растворами CuSO_4 и CoSO_4 (рис. 1) можно выделить два характерных участка. Первый пологий участок соответствует образованию комплексов, второй — накоплению в растворе избыточных ионов солей металлов. Таким образом, составы комплексов ПЭИ- Cu^{2+} $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.19$ и ПЭИ- Co^{2+} $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.20$.

Полученные результаты позволяют предположить, что для приготовления тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} сначала необходимо приготовить комплекс ПЭИ- Cu^{2+} состава $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$, а затем к нему добавить раствор CoSO_4 при отношении $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$. Однако механизм комплексообразования ионов кобальта с макромолекулами комплекса ПЭИ- Cu^{2+} может отличаться от механизма комплексообразования с макромолекулами не связанного в комплекс полиэтиленimina. Поэтому методами спектрофотометрического (рис. 2) и кондуктометрического (рис. 3) титрования были изучены закономерности комплексообразования ионов Co^{2+} с комплексом ПЭИ- Cu_2 состава $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$.

Спектр тройного комплекса характеризуется наличием плеча оптической плотности в области длин волн 350–500 нм, которое может соответствовать комплексообразованию ионов Co^{2+} с функциональными группами полиэтиленimina. При этом в спектре сохраняется максимум в интервале длин волн 600–680 нм, характерный для комплекса ПЭИ- Cu^{2+} (рис. 2).

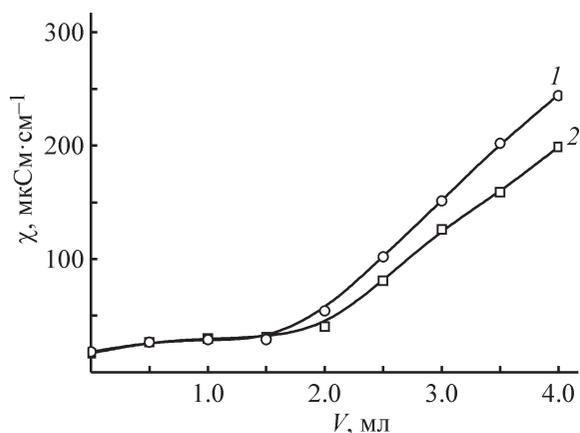


Рис. 1. Кривые кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina раствором соли металла: 1 — CoSO_4 , 2 — CuSO_4 , pH 8.2.

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.05, CuSO_4 — 0.05.

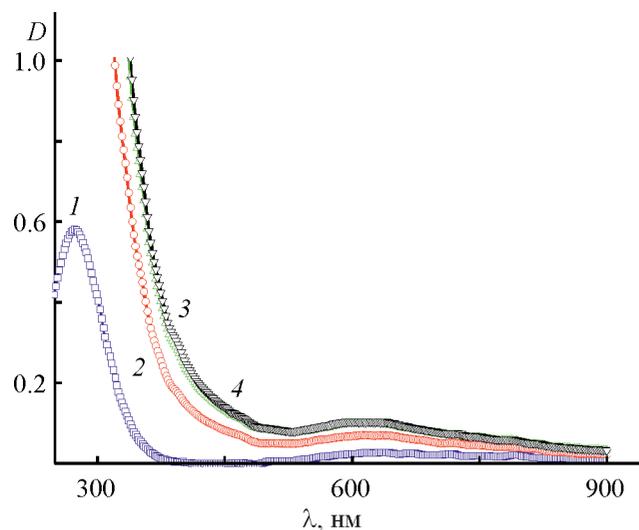


Рис. 2. Спектры поглощения исходного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ (1) и тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} с мольными отношениями $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}]$: 2 — 0.03, 3 — 0.04, 4 — 0.05.

Концентрация полиэтиленimina 0.005 моль·л⁻¹.

Величина оптической плотности при длине волны 400 нм (середина плеча 350–500 нм) возрастает пропорционально количеству добавленного раствора CoSO_4 . Следовательно, изменение величины оптической плотности при длине волны 400 нм можно использовать для изучения комплексообразования ионов Co^{2+} с комплексом ПЭИ- Cu^{2+} .

При достижении мольного отношения $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.04$ дальнейшее прибавление раствора соли

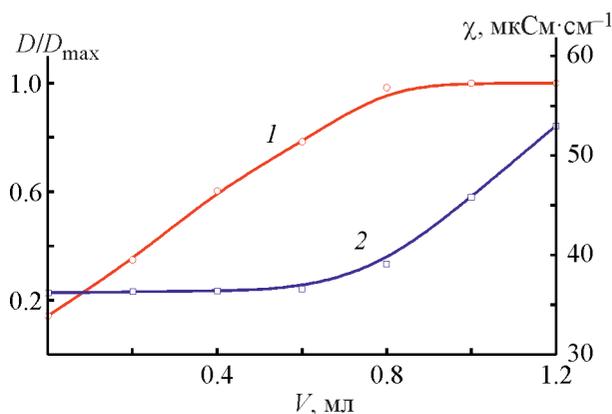


Рис. 3. Кривые титрования раствора комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ раствором CoSO_4 .

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.025.

1 — спектрофотометрическое титрование, 2 — кондуктометрическое титрование.

кобальта не приводит к изменению оптической плотности. Следовательно, можно предположить, что при данном мольном отношении достигается предельный состав тройного комплекса.

По данным кондуктометрического титрования (рис. 3, кривая 2), предельный состав тройного комплекса достигается при мольном отношении $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$. Составы, полученные с помощью двух независимых методов, хорошо согласуются между собой.

Следует также отметить, что определенное экспериментально предельное содержание ионов кобальта в тройном комплексе оказалось в 2.5 раза меньше, чем предполагалось ранее. Таким образом, можно сделать вывод, что не все доступные после образования комплекса полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} функциональные группы полиэтиленimina участвуют в образовании комплексных связей с ионами Co^{2+} .

Важно также отметить, что при смешивании водных растворов полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 либо возможно образование тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , либо часть макромолекул полиэтиленimina оказывается связанными только с ионами Cu^{2+} , а другая часть — с ионами Co^{2+} . В пользу образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} косвенно свидетельствуют различия в мольных составах $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}]$ в двойном комплексе ПЭИ- Co^{2+} и в случае добавления раствора CoSO_4 к раствору комплекса ПЭИ- Cu^{2+} .

Для подтверждения того, что при добавлении ионов Co^{2+} к раствору комплекса ПЭИ- Cu^{2+} образу-

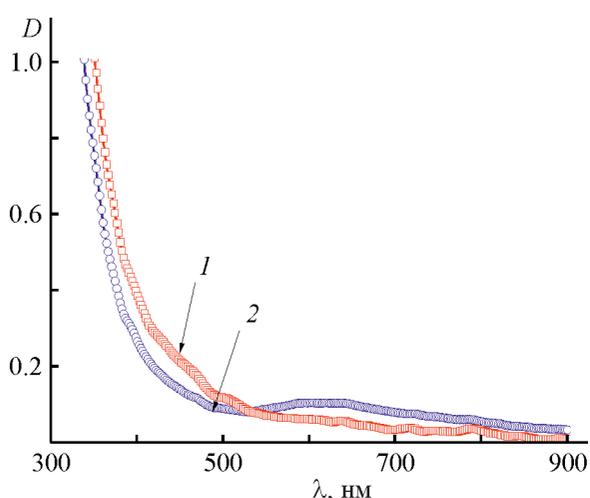


Рис. 4. Спектры комплексов ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , полученные теоретически (1), смешиванием комплекса ПЭИ- Cu^{2+} с мольным отношением $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и раствора CoSO_4 (2).

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.025.

ется тройной комплекс, а не смесь двух комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} , было проведено сравнение спектра, полученного от раствора, содержащего смесь полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} (рис. 4, кривая 2), со спектром, полученным математическим сложением экспериментально полученных спектров комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} (рис. 4, кривая 1). Данные спектры имеют существенные различия, что является доказательством образования тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} .

Для получения медно-кобальтовых частиц в присутствии полиэтиленimina по способу 2 необходимо определить условия, при которых не будет происходить комплексообразование полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} . В работах [6, 7] было показано, что при титровании водных растворов комплексов ПЭИ- Cu^{2+} и ПЭИ- Co^{2+} раствором кислоты отсутствует скачок кривой титрования. Был сделан вывод, что изменение pH среды не является эффективным способом регулирования состава комплексов ПЭИ- Me^{2+} . Спектрофотометрическим методом анализа было показано, что уменьшение pH среды приводит к диссоциации комплексов ПЭИ- Me^{2+} [6, 7]. Принимая во внимание полученные ранее результаты, для определения возможности комплексообразования полиэтиленimina с ионами Cu^{2+} и Co^{2+} в кислой среде провели кондуктометрическое титрование раствора полиэтиленimina растворами CuSO_4 и CoSO_4 при pH 2.0 (рис. 5).

На кривых кондуктометрического титрования отсутствует характерный для комплексообразования излом (рис. 5). Такой вид кривых соответствует на-

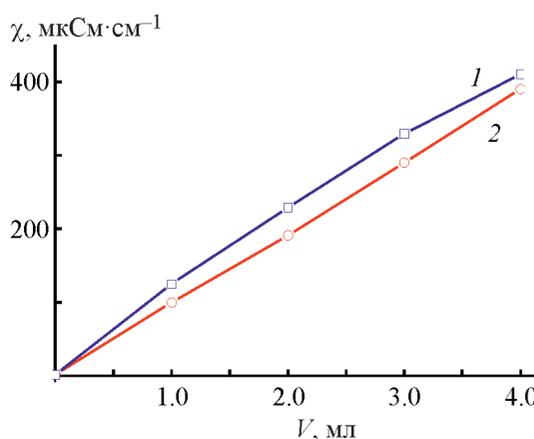


Рис. 5. Кривые кондуктометрического титрования раствора полиэтиленimina раствором соли металла: 1 — CoSO_4 , 2 — CuSO_4 , pH 2.0.

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.005, CoSO_4 — 0.05, CuSO_4 — 0.05.

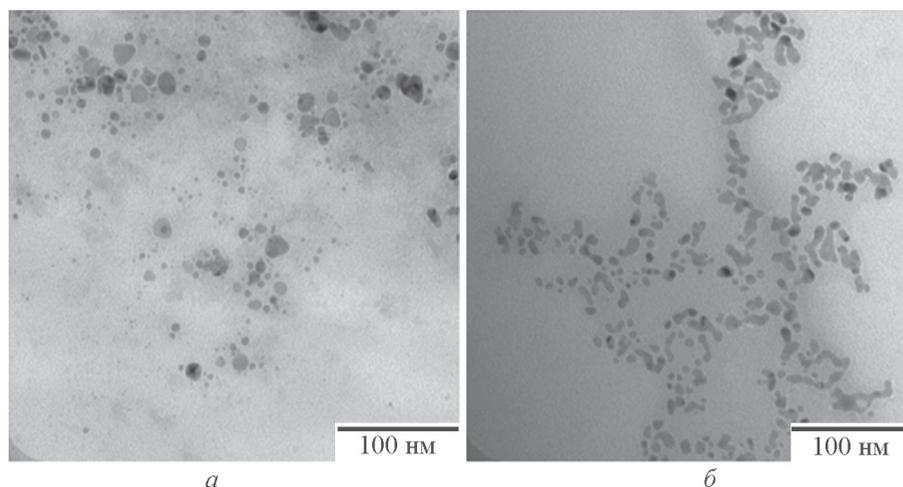


Рис. 6. Микрофотографии дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (а) и pH 2.0 (б).

Концентрация (моль \cdot л $^{-1}$): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

коплению в растворе не связанных в комплекс с полиэтиленiminiном ионов солей металлов.

Таким образом, проведенное исследование показало, что при pH 2.0 ионы металлов оказываются не связанными в комплекс с полиэтиленiminiном, а находятся в свободном состоянии во всем объеме раствора. В подобранных и описанных выше условиях были получены металлические частицы.

Дисперсия, полученная согласно способу 1 (рис. 6, а), содержит частицы, форма которых близка к сферической. Форма частиц дисперсии, полученной согласно способу 2, анизометрична. Частицы сильно вытянуты в одном направлении, состоят из агрегатов более мелких частиц, имеющих глобулярную форму.

Оба типа дисперсий характеризуются бимодальным распределением частиц по размерам (2–7 и 7–20 нм) (рис. 7, а, б). В дисперсии, полученной по способу 1, преобладающей является мода, относящаяся к малым размерам частиц. В дисперсии, полученной по способу 2, вклад в распределение по размерам мод, относящихся к малым и большим размерам частиц, примерно одинаков. Отметим, что для дисперсии, полученной по способу 1, обе моды в распределении частиц по размерам относятся к частицам с формой, близкой к сферической, в то время как для второй дисперсии — только мода, относящаяся к малым размерам частиц. Это означает, что процесс получения частиц по способу 1 является кинетически контролируемым процессом, в котором фактор

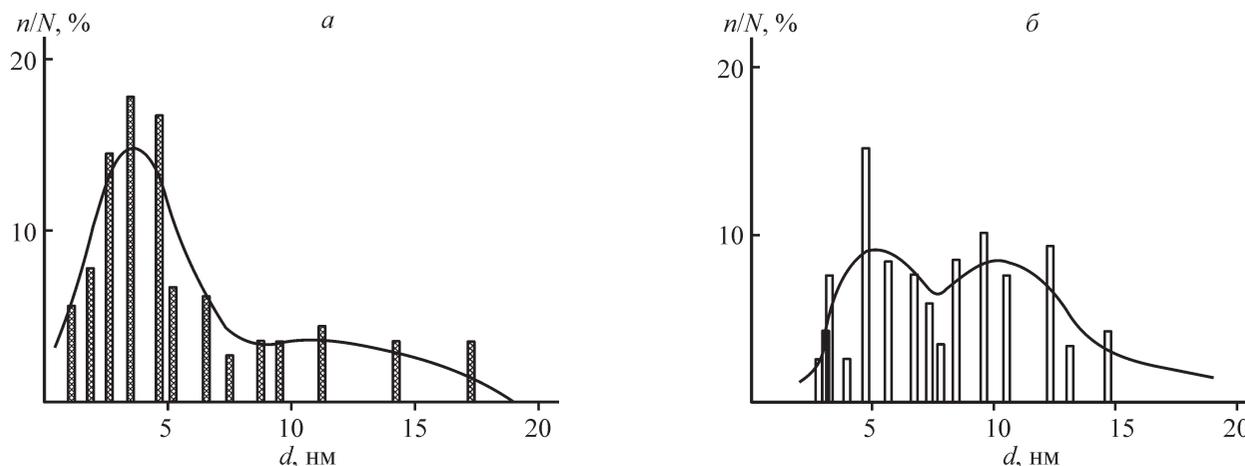


Рис. 7. Распределение по размерам частиц дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (а) и pH 2.0 (б).

Концентрация (моль \cdot л $^{-1}$): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

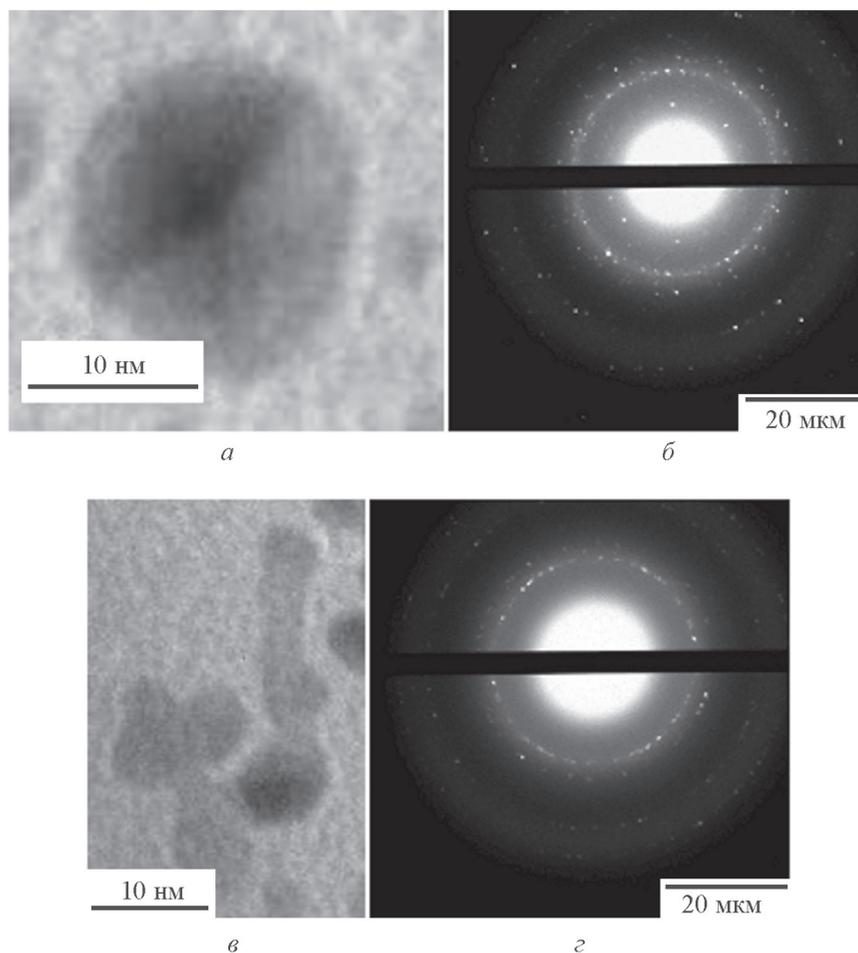


Рис. 8. Микрофотографии индивидуальных частиц и дифрактограммы дисперсий, полученных в смеси полиэтиленimina, CuSO_4 и CoSO_4 при pH 8.2 (*a*, *б*) и pH 2.0 (*в*, *г*).

Концентрация (моль·л⁻¹): полиэтиленimina — 0.01, CuSO_4 — 0.002, CoSO_4 — 0.0008.

стерической стабилизации макромолекулярным стабилизатором полиэтиленимином играет решающую роль. В свою очередь процесс получения частиц по способу 2 является диффузионно-контролируемым процессом, результатом которого является формирование протяженных агрегатов частиц.

Анализ дифрактограмм (рис. 8, *б*, *г*), полученных от ансамбля частиц, показал наличие рефлексов, соответствующих межплоскостным расстояниям кристаллических решеток меди и кобальта.

На микрофотографии отдельных частиц наблюдаются области с заметно различающимся контрастом (рис. 8, *a*, *в*). Такое различие контраста обычно связывают с образованием биметаллических частиц со структурой типа ядро–оболочка, в которой на поверхности частицы одного металла формируется кристаллическая решетка другого металла [9–11]. В рамках настоящей работы подробные исследования структуры (например, методом энергодисперсионной спектроскопии с предельно сфокусированным

пучком электронов диаметром 1.5 нм [11]) не проводились, поэтому детально охарактеризовать природу дисперсий, полученных по способам 1 и 2, не представляется возможным.

Выводы

При pH 8.2 и мольных отношениях $[\text{Cu}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.1$ и $[\text{Co}^{2+}]/[\text{ПЭИ}] = 0.037$ происходит образование тройного комплекса ПЭИ- Cu^{2+} - Co^{2+} , в котором ионы металлов оказываются преимущественно связаны с макромолекулой стабилизатора полиэтиленимином. В кислой среде при pH 2.0 ионы металлов не образуют комплекс с полиэтиленимином и находятся в объеме раствора в свободном состоянии. При восстановлении ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в присутствии полиэтиленимином независимо от способа связывания ионов металлов со стабилизатором образуются наноразмерные металлические частицы Cu и Co. Композитные материалы на основе полимеров и та-

ких частиц могут быть в дальнейшем использованы для получения мультifункциональных носителей активных веществ с магнитными свойствами и катализаторов, обладающих высокой каталитической активностью и селективностью.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00594.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. С. Озерин проводил синтез комплексов полиэтиленimina с ионами металлов и получение биметаллических частиц с использованием комплексов; Ю. В. Шулевич — спектрофотометрические исследования комплексообразования полиэтиленimina с ионами металлов; Ф. С. Радченко — кондуктометрические исследования образцов комплексов; Т. С. Куркин — анализ и расчет дифрактограмм дисперсий частиц; И. А. Новаков поставил задачи исследования.

Информация об авторах

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

Куркин Тихон Сергеевич, к.ф.-м.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0720-2903>.

Шулевич Юлия Владимировна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2944-4361>.

Радченко Филипп Станиславович, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7729-915X>.

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

Список литературы

- [1] *Rosi N., Mirkin C. A.* Nanostructures in biodiagnostics // *Chem. Rev.* 2005. V. 105. P. 1547–1562. <https://doi.org/10.1021/cr030067f>
- [2] *Эллерт О. Г., Цодиков М. В., Николаев С. А., Новоторцев В. М.* Биметаллические наносплавы в гетерогенном катализе промышленно важных реакций: синергизм и структурная организация активных компонентов // *Успехи химии.* 2014. Т. 83. № 8. С. 718–732 [*Ellert O. G., Novotortsev V. M., Tsodikov M. V., Nikolaev S. A.* Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: Synergistic effects and structural organization of active components // *Russ. Chem. Rev.* 2014. V. 83. N 8. P. 718–732. <https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432>].
- [3] *Панисов И. М.* Матричная полимеризация и другие матричные и псевдоматричные процессы как путь получения композиционных материалов // *Высокомолекуляр. соединения.* 1997. Т. 39Б. № 3. С. 562–570 [*Papisov I. M.* Matrix polymerization and other matrix and pseudomatrix processes as a method to obtain composite materials // *Polym. Sci. Ser. B.* 1997. V. 39. P. 122–133].
- [4] *Сергеев Б. М., Лопатина Л. И., Прусов А. Н., Сергеев Г. Б.* Образование кластеров серебра при борогидридном восстановлении AgNO₃ в водных растворах полиакрилата // *Коллоид. журн.* 2005. Т. 67. № 1. С. 79–86 [*Sergeev B. M., Lopatina L. I., Prusov A. N., Sergeev G. B.* Formation of silver clusters by borohydride reduction of AgNO₃ in polyacrylate aqueous solutions // *Colloid J.* 2005. V. 67. N 1. P. 72–78. <https://doi.org/10.1007/s10595-005-0055-y>].
- [5] *Schneider C. A., Rasband W. S., Eliceiri K. W.* NIH Image to ImageJ: 25 Years of image analysis // *Nat. Methods.* 2012. V. 9. P. 671–675. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2089>
- [6] *Устякина Д. Р., Чевтаев А. С., Табунищников А. И., Озерин А. С., Радченко Ф. С., Новаков И. А.* Комплексы полиэтиленimina с ионами Cu²⁺ в водных растворах в качестве прекурсоров для получения наноразмерных частиц меди // *Высокомолекуляр. соединения.* 2019. Т. 61Б. № 3. С. 179–183 [*Ustyakina D. R., Chevtaev A. S., Tabunshchikov A. I., Ozerin A. S., Radchenko F. S., Novakov I. A.* Polyethyleneimine with Cu²⁺ ions in aqueous solutions as precursors for obtaining copper nanoparticles // *Polym. Sci. Ser.* 2019. V. 61. P. 261–265. <https://doi.org/10.1134/S1560090419030151>].
- [7] *Новаков И. А., Радченко Ф. С., Озерин А. С., Чевтаев А. С., Табунищников А. И., Устякина Д. Р.* Закономерности взаимодействия полиэтиленimina с ионами кобальт (II) и никель (II) в водных растворах // *Изв. ВолгГТУ. Сер. Химия и технология элементоорганических мономеров и полимерных материалов.* 2019. № 5 (228). С. 74–78.
- [8] *Kislenko V. N., Oliynyk L. P.* Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2002. V. 40. P. 914–922. <https://doi.org/10.1002/pola.10157>
- [9] *Zein A. A., Klimov D. I., Zezina E. A., Mkrtychyan K. V., Feldman V. I.* Controlled radiation-chemical synthesis of metal polymer nanocomposites in the films of

- interpolyelectrolyte complexes: Principles, prospects and implications // *Radiat. Phys. Chem.* 2020. V. 169. ID 108076.
<http://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2018.11.030>
- [10] *Korir D. K., Gwalani B., Joseph A., Kamras B., Arvapally R. K., Omary M. A., Marpu S. B.* Facile photochemical syntheses of conjoined nanotwin gold-silver particles within a biologically-benign chitosan polymer // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 596–601. <https://doi.org/10.3390/nano9040596>
- [11] *Donghong D., Huihong L., Xiu Y., Huikai W., Shibin L.* Anodic behavior of carbon supported Cu@Ag core-shell nanocatalysts in direct borohydride fuel cells // *J. Power Sources*. 2015. V. 293. P. 292–300. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.086>
-

АЦИЛИРОВАНИЕ РЕЗОРЦИНА ПИРОМЕЛЛИТОВЫМ ДИАНГИДРИДОМ*

© В. П. Нехорошев¹, И. Э. Нифантьев^{2,3}

¹ Сургутский государственный университет,
628412, Тюменская обл., г. Сургут, пр. Ленина, д. 1

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, Химический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: nvp.atact@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2019 г.

После доработки 21 декабря 2020 г.

Принята к публикации 29 декабря 2020 г.

Разработана методика синтеза резорцинпиромеллитина, или 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, ацилированием резорцина пиромеллитовым диангидридом с использованием четыреххлористого олова в качестве катализатора (температура реакции 120–210°C, время реакции 30 ч, соотношение реагентов: пиромеллитовый диангидрид:SnCl₄:резорцин = 1.0:2.5:5.0). Структура целевого продукта синтеза доказано элементным анализом, тонкослойной хроматографией, УФ- и ИК-спектроскопией, спектроскопией протонного магнитного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрией, высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрическим детектированием. Синтезированный продукт обладает повышенной гидрофильностью и придает водным растворам флуоресцирующие свойства при растворении его в небольшом количестве (5·10⁻⁴ мас%), что позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Ключевые слова: синтез; ацилирование; резорцин; пиромеллитовый диангидрид; олова тетрагидрид; резорцинпиромеллитин

DOI: 10.31857/S0044461821020110

Продукты ацилирования фенолов фталевым ангидридом, такие как фенолфталеин, крезолфталеин, резорцинфталеин или флуоресцеин и др., широко используются в качестве кислотно-основных индикаторов, антисептиков в композициях косметических средств и лекарственных препаратов, мономеров для синтеза полимеров с ценным комплексом свойств и химических маркеров для идентификации веществ, материалов и изделий [1–3]. Актуальным является синтез водорастворимых и эффективных химических

индикаторов, используемых в промышленных трассерных исследованиях сильно обводненных нефтяных пластов.

Практический интерес представляют полифункциональные тетрафенольные продукты ацилирования фенолов пиромеллитовым диангидридом (ПМДА), поскольку возможности их практического использования значительно расширяются по сравнению с фталейнами за счет повышенной растворимости в воде. Ранее Сергеев с соавт. [4] исследовали ацили-

* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

рование фенола ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их диангидами. Реакцию проводили в расплаве реагентов с использованием в качестве катализаторов серной кислоты и различных кислот Льюиса. Взаимодействие реагентов контролировали, определяя содержание непрореагировавшего фенола в реакционной смеси. Экспериментально было показано, что наилучшим каталитическим эффектом обладает SnCl_4 , использование которого позволяет снизить температуру реакции до 80–100°C и уменьшить до минимума образование побочных и смолообразных продуктов. Степень конверсии фенола при взаимодействии его с ПМДА при 120°C в течение 8 ч достигала 97.3%. При этом образуются четыре продукта реакции с преобладанием до 80% двух дилактонов, а также изомерных фенолпиромеллитинов — 3,3,7,7-тетраakis(4-гидроксифенил)пиромеллитид и 3,3,5,5-тетраakis(4-гидроксифенил)пиромеллитид с низким выходом — 17 и 13% соответственно. Взаимодействие резорцина с пиромеллитовым диангидридом в указанной работе не исследовали. В работе [5] были проведены поисковые исследования по синтезу пиромеллитовых индикаторов конденсацией ПМДА с фенолами различного строения с применением в качестве катализатора безводного хлорида цинка, который успешно используется при синтезах фталеинов. В реакции с резорцином ZnCl_2 оказался малоэффективным катализатором с низкой активностью и региоселективностью: выход целевого продукта — резорцинпиромеллитина, или 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, составлял всего 41.0%.

Цель исследования — разработка методики синтеза резорцинпиромеллитина [(3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид) ацилированием резорцина ПМДА с использованием SnCl_4 в качестве катализатора, а также исследование строения и свойств целевого продукта.

Экспериментальная часть

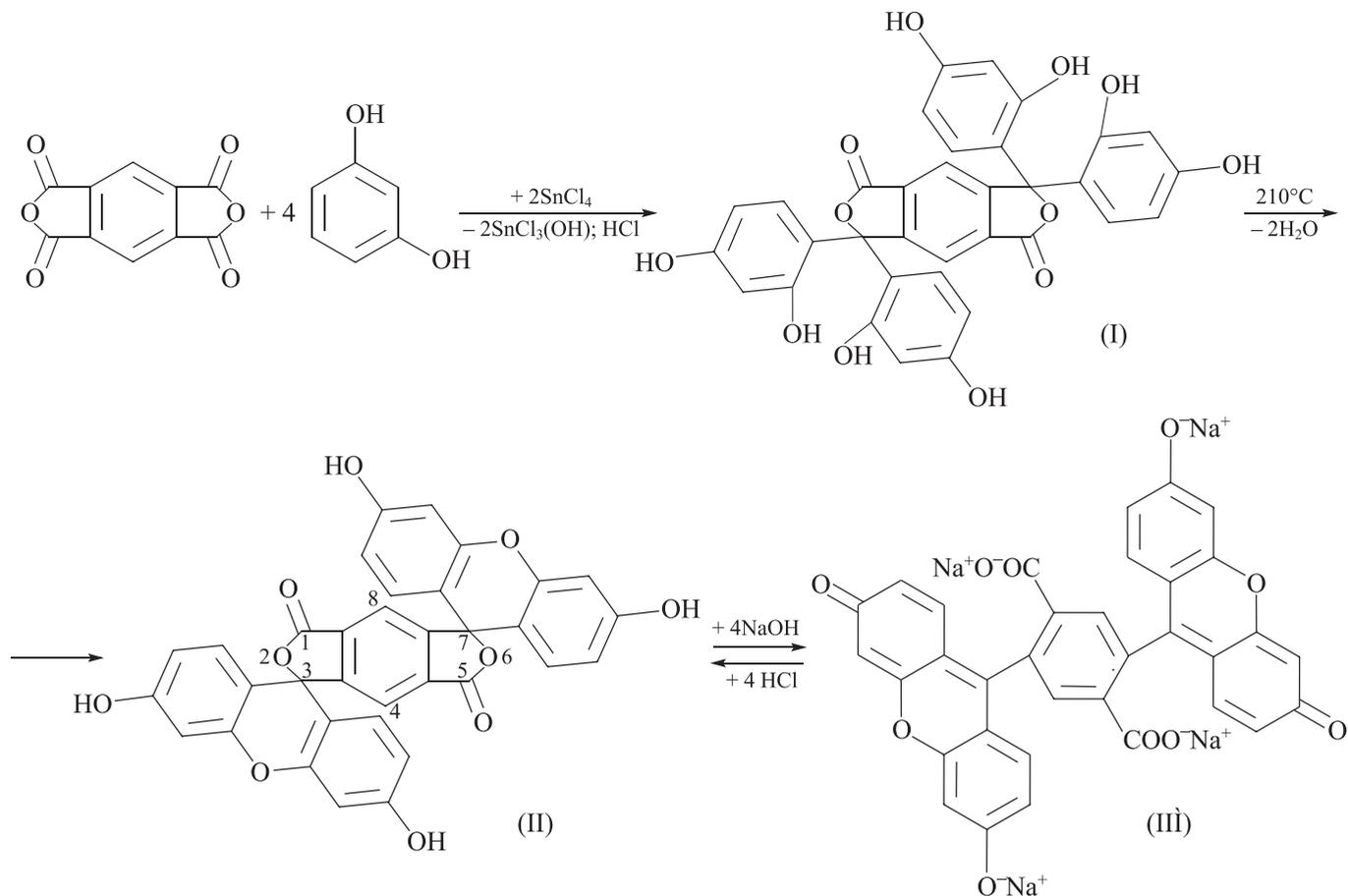
При выполнении синтезов использовали: резорцин (1,3-дигидроксибензол) с содержанием основного вещества 99.0% (MERCK-Schuchardt); пиромеллитовый диангидрид (диангидрид бензол-1,2,4,5-тетракарбоновой кислоты, ПМДА) с содержанием основного вещества 99.0% (MERCK-Schuchardt); безводный SnCl_4 марки ч. (ООО «Вектон»); NaOH марки ч.д.а. (ООО «Вектон»); 95%-ный этиловый спирт («Ферейн»); хлористый ацетил марки ч.д.а. (ООО «Реактив»); ледяную уксусную кислоту марки х.ч. (ТК АНТ); 99%-ный пиридин (Fluka); серную

кислоту марки х.ч. (Волга-Хим); 36%-ную соляную кислоту марки х.ч. (УралХимИнвест); флуоресцеин марки ч. (ХимРеактивСнаб); хроматографические пластины для тонкослойной хроматографии марки Sorbfil ПТСХ-П-А размером 10×10 см (ЗАО «Сорбполимер»).

Синтез резорцинпиромеллитина. Синтез проводили в расплаве резорцина при 120°C в течение 30 ч при молярном соотношении реагентов ПМДА: SnCl_4 :резорцин = 1.0:2.5:5.0. Использовали лабораторную установку компании Hidolph, оборудованную стеклянным пятигорлым реактором на 500 мл, электрической регулируемой мешалкой, электронагревателем с платиновой термопарой и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. В реактор загружали 43.6 г (0.2 моль·л⁻¹) ПМДА, постепенно по каплям при перемешивании добавляли 58.4 мл SnCl_4 (130.25 г; 0.5 моль·л⁻¹); в процессе реакции образовывался ярко окрашенный фиолетовый комплекс. Затем в реакционную смесь при перемешивании медленно добавляли при 25°C 110.1 г (1.0 моль·л⁻¹) резорцина, смесь нагревали до 120°C и выдерживали при интенсивном перемешивании в течение 15 ч.

Реакция синтеза резорцинпиромеллитина представлена на схеме. В качестве промежуточного продукта образовывался 3,3,7,7-тетраakis(2,4-гидроксифенил)пиромеллитид [продукт (I)], который подвергали дегидратации. Для этого реактор нагревали до 210°C и выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 15 ч. Выделение резорцинпиромеллитина [продукт (II)] из реакционной смеси проводили путем его перевода в щелочном растворе в равновесную форму — тетранатриевую соль [продукт (III)], имеющую в сухом виде коричневый цвет. Для этого в охлажденную до комнатной температуры реакционную смесь, состоящую из непрореагировавших исходных соединений, основных и побочных продуктов реакции, постепенно при перемешивании приливали 130 мл 20%-ного раствора NaOH, затем смесь нагревали до кипения и выдерживали 2.0 ч. После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь отфильтровывали в вакууме на воронке Бюхнера от нерастворимого осадка. Последний на фильтре промывали 200 мл холодной дистиллированной воды. Фильтрат с интенсивной желтой флуоресценцией подкисляли концентрированной соляной кислотой до pH 3–4, полученный раствор оставляли в холодильнике на 1 сут для выпадения осадка. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали 2 раза из 50%-ного водно-спиртового раствора. Выход

Схема ацилирования резорцина пиромеллитовым диангидридом



осадка — 101.4 г. Предполагали, что полученное вещество является смесью двух структурных изомеров резорцинпиромеллитина: 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид (продукт II) и 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид.

Второй изомер, 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид, имеет больший дипольный момент, что увеличивает его растворимость в полярных соединениях. Разделение изомеров осуществляли путем ацилирования резорцинпиромеллитина. Осадок резорцинпиромеллитина в количестве 101.4 г растворяли в 150 мл ледяной уксусной кислоты, приливали 56 мл ($0.72 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) пиридина (акцептор HCl) и осторожно добавляли при интенсивном перемешивании реакционной смеси 49.5 мл ($0.7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) хлористого ацетила. Реакционную смесь нагревали до 115°C и выдерживали при кипении в течение 1 ч, охлаждали сначала до комнатной температуры, а затем выдерживали в течение 12 ч в холодильнике при 15°C . Осадок отфильтровывали в вакууме на воронке Бюхнера, промывали на фильтре охлажденным до 10°C спиртом, сушили при комнатной температуре.

Выход тетраацетильного производного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид составлял 125.3 г, что соответствует 96%-ному выходу от продукта (III). Фильтрат разбавляли 100 мл воды, упаривали в 3 раза, охлаждали в течение 1 сут в холодильнике. Осадок второго изомера тетраацетильного производного 3,3,5,5-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид не образовался, что можно объяснить стерическими препятствиями, мешающими его образованию.

Гидролиз ацетильного производного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид проводили следующим образом: в реактор загружали ацетильное производное, приливали 150 мл 20%-ного водно-спиртового раствора NaOH (объемное соотношение вода:этанол = 1:2), нагревали до кипения и выдерживали при кипении с обратным холодильником в течение 6 ч. По окончании гидролиза раствор нейтрализовали 10%-ным раствором соляной кислоты до pH 4–5. Реакционную смесь охлаждали сначала до комнатной температуры, затем — в холодильнике при 10°C в течение 12 ч. Осадок 3,3,7,7-тетраakis(3-метил-4-оксифенил)пиромеллитид, от-

фильтрованный в вакууме и промытый на фильтре охлажденным (10°C) этиловым спиртом, дважды перекристаллизовывали из водно-спиртового раствора (1:1 по объему) и сушили в вакууме при комнатной температуре. Выход резорцинпиромеллитина составил 98.1 г (78.8% в расчете на пиромеллитовый диангидрид).

Элементный анализ синтезированного 3,3,7,7-тетраakis(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды общей формулы $C_{34}H_{18}O_{10}$ и молекулярной массы $M = 586.5$ выполняли с использованием системы для CHNS/O анализа типа PE2400-2 (Perkin Elmer). Найдено и вычислено следующее содержание элементов (мас%): углерода — 69.37 и 69.56, водорода — 3.11 и 3.07, кислорода — 27.33 и 27.28.

Полученный резорцинпиромеллитин анализировали методами тонкослойной хроматографии (ТСХ), УФ- и ИК-спектроскопии, спектроскопией протонного магнитного резонанса (ПМР), дифференциальной сканирующей калориметрией и ВЭЖХ с масс-спектрометрией. При анализе методом ТСХ навеску вещества массой 0.5–1.0 мг растворяли в 0.5–1.0 мл водно-спиртового раствора (соотношение вода:спирт = 1:2.3 по объему), затем наносили капилляром ~0.5 мкл раствора вещества на стартовую линию хроматографических пластин марки Sorbfil ПТСХ-П-А размерами 10 × 10 см, предварительно зачистив края по бокам пластин на 1–2 мм. В качестве стандарта использовали флуоресцеин, имеющий строение, сходное с резорцинпиромеллитин, но с меньшей молекулярной массой. Элюирование пластин осуществляли смесью растворителей толуол–этанол–этилацетат (6:2:2 по объему) на высоту 90 мм от линии старта, после чего пластины высушивали в токе теплого воздуха. Детектирование хроматографических зон на хроматограммах осуществляли в свете УФ-лампы (254 и 365 нм) и при опрыскивании пластин пульверизатором 5%-ным спиртовым раствором щелочи. Полученные хроматограммы объектов исследования сравнивали между собой по цвету, форме и значениям относительного индекса удерживания R_f выявленных хроматографических зон (табл. 1).

Обсуждение результатов

Результаты анализа методом ТСХ показывают, что резорцинпиромеллитин, полученный после двух перекристаллизаций, не содержит примесей других соединений. Относительный индекс его удерживания в 2.3 раза меньше значения R_f для флуоресцеина, что объясняется высокой молекулярной массой резорцинпиромеллитина и его большей полярностью. Резорцинпиромеллитин, содержащий четыре гидроксильные группы фенольных заместителей, сильнее адсорбируется на поверхности силикагеля, чем две гидроксильные группы флуоресцеина.

Для получения электронных спектров поглощения синтезированного резорцинпиромеллитина навеску вещества около 1 мг растворяли в 95%-ном этиловом спирте и проводили регистрацию спектров в нейтральной и щелочной средах. В спиртовой раствор резорцинпиромеллитина прибавляли 2 капли 5%-ного NaOH и получали флуоресцирующий раствор (табл. 2). Электронные спектры поглощения регистрировали при помощи двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-2600 в диапазоне от 185 до 800 нм, для определения базовой линии использовали чистый этиловый спирт. Результаты обрабатывали при помощи программы UVProbe. В качестве образца сравнения использовали электронные спектры флуоресцеина. При сравнении полученных электронных спектров резорцинпиромеллитина со спектрами взятого в качестве стандарта флуоресцеина видно, что в нейтральной среде в спектре резорцинпиромеллитина наблюдается гипсохромный сдвиг коротковолновых полос $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов, а полосы длинноволновых $n \rightarrow \pi^*$ -переходов претерпевают батохромный сдвиг на 5.0 нм за счет увеличения размеров цепи сопряжения в молекуле резорцинпиромеллитина. Образование хиноидных хромофорных заместителей у аниона резорцинпиромеллитина в щелочной среде увеличивает цепь сопряжения в молекуле, что подтверждается появлением интенсивной длинноволновой полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 495.2$ нм.

ИК-спектры соединений регистрировали на приборе Nicoletis10 Thermo Scientific методом однократ-

Таблица 1
Результаты анализа продукта синтеза методом тонкослойной хроматографии

Образец	Относительный индекс удерживания R_f	Цвет хроматографической зоны		
		УФ-254 нм	УФ-365 нм	5%-ный раствор щелочи
Резорцинпиромеллитин	0.35	Нет	Желтая флуоресценция	Синяя флуоресценция
Флуоресцеин	0.80	Желтая флуоресценция	Желтая флуоресценция	Зеленая флуоресценция

Таблица 2

Электронные спектры резорцинпиромеллитина и флуоресцеина в нейтральной и щелочной среде

Соединение	Переход	λ_{\max} , нм	Оптическая плотность D
Нейтральная среда			
Резорцинпиромеллитин	$\pi \rightarrow \pi^*$	224.0	1.05
	$\pi \rightarrow \pi^*$	274.0	0.37
	$n \rightarrow \pi^*$	459.5	0.15
	$n \rightarrow \pi^*$	485.0	0.15
Флуоресцеин	$\pi \rightarrow \pi^*$	227.0	3.78
	$\pi \rightarrow \pi^*$	277.0	0.78
	$n \rightarrow \pi^*$	454.0	0.39
	$n \rightarrow \pi^*$	480.5	0.38
Щелочная среда			
Резорцинпиромеллитин	$\pi \rightarrow \pi^*$	206.6	3.31
	$\pi \rightarrow \pi^*$	235.0	1.45
	$n \rightarrow \pi^*$	320.2	0.36
	$n \rightarrow \pi^*$	495.2	2.32
Флуоресцеин	$\pi \rightarrow \pi^*$	208.8	3.60
	$\pi \rightarrow \pi^*$	236.4	1.67
	$n \rightarrow \pi^*$	319.2	0.42
	$n \rightarrow \pi^*$	495.8	2.76

но нарушенного полного внутреннего отражения на кристалле селенида цинка в диапазоне сканирования 4000–650 см^{-1} , кривые обрабатывали при помощи программы Spectrum. Результаты расшифровки спектров представлены в табл. 3. Характеристическая широкая полоса поглощения валентных колебаний гидроксильных групп, связанных водородными связями, наблюдается в области 3050–3296 см^{-1} (максимум 3078 см^{-1}). Интенсивные валентные колебания карбонильных групп, сопряженных с ароматическим кольцом, наблюдаются в виде узких полос с максимумами поглощения 1708 и 1699 см^{-1} . Колебания

двойных связей ароматического кольца проявляются интенсивными полосами с максимумами 1598 и 1578 см^{-1} . Полосы средней интенсивности в области 1110–1270 см^{-1} относятся к валентным колебаниям связей С—О. Типы замещения бензольных колец характеризуются деформационными внеплоскостными колебаниями связей С—Н ароматических колец [6].

При анализе синтезированного резорцинпиромеллитина на жидкостном хроматографе UltiMate 3000 (колонка AgilentZorbaxC18 4.6 × 100 мм, 5 мкм) с масс-спектрометрическим детектором API 2000 с положительной электрораспылительной иониза-

Таблица 3

Спектральные характеристики резорцинпиромеллитина и флуоресцеина

Соединение	Характеристические полосы поглощения, * см^{-1}							
	ОН st	C=O st	C=C st (аром)	CO—O—C	C—O st	C—O—C st_{as}	1,2,4-замещение, CH δ оор	1,2,4,5-замещение, CH δ оор
Резорцинпиромеллитин	3050–3296	1708	1598	1209	1118 1172 1209	1209 1269	898 853 745	853
Флуоресцеин	3050–3296	1699	1578	1245 1210	1110 1170 1211	1210 1245	864 847 706	1,2-Замещение, ar C—C γ 753

* st — валентные колебания, st_{as} — асимметричные валентные колебания, оор — внеплоскостные колебания.

цией обработку результатов проводили с помощью программы Analyst 1.5. Хроматограмма содержала один пик резорцинпиромеллитина с временем удерживания 10.53 мин, посторонних примесей не обнаружено. В масс-спектре содержится сигнал одного протонированного молекулярного иона резорцинпиромеллитина с m/z 587, пиков осколочных ионов не обнаружено.

Определение температуры плавления резорцинпиромеллитина на приборе SMP30 Stuart Scientific показало, что выше 250°C вещество разлагается, постепенно темнеет, но не плавится. При исследовании синтезированного резорцинпиромеллитина на дифференциальном сканирующем калориметре марки Mettler Toledo DSC822e в атмосфере азота в интервале температур 30–500°C со скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹ на термограмме наблюдаются два эндотермических эффекта. Температура плавления резорцинпиромеллитина совпадает с началом термического разложения образца при 265°C. Первый эндотермический пик заканчивается при 285°C, максимум разложения наблюдается при 274°C. На первом этапе термической деструкции происходит дегидратация резорцинпиромеллитина с отщеплением молекул воды. Температура начала разложения резорцинпиромеллитина на втором этапе деструкции наблюдается при 336°C, достигает максимума при 364°C и заканчивается при 383°C. Второй эндотермический эффект связан с реакцией декарбоксилирования остатка молекулы резорцинпиромеллитина, т. е. с отщеплением молекулы CO₂. Приведенные результаты свидетельствуют о том, что резорцинпиромеллитин является термостойким соединением.

Для подтверждения структуры резорцинпиромеллитина регистрировали спектр протонного магнитного резонанса в диметилсульфоксиде на приборе Bruker AVACEAV300 с рабочей частотой 300 МГц. В спектре ЯМР ¹H резорцинпиромеллитина обнаружены сигналы протонов 1,2,4-тризамещенного и 1,2,4,5-тетразамещенного бензольных колец и гидроксильной группы. В спектре протонного магнитного резонанса регистрируются сигналы протонов (δ , м. д.): ароматического кольца — 7.90, s, H-4, 8 (2H); 6.82, d, H-6',6" (4H); 6.75, s, H-5',5" (4H); 6.67, s, H-3',3" (4H) и гидроксильной группы — 10.20, s (4H). Равноценность влияния заместителей на протоны 1,2,4,5-тетразамещенного бензольного кольца резорцинпиромеллитина приводит к эквивалентности протонов у атомов углерода C₄ и C₈, что соответствует одному сигналу этих протонов в спектре. Второй изомер резорцинпиромеллитина 3,3,5,5-те-

тракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитид с несимметричным расположением заместителей должен иметь в спектре ПМР два сигнала неэквивалентных протонов у атомов C₄ и C₈.

Резорцинпиромеллитин обладает повышенной гидрофильностью, придает водным растворам флуоресцирующие свойства при растворении его в небольшом количестве (5·10⁻⁴ мас%), что позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов [7] — одного из наиболее информативных методов промышленных исследований, позволяющих контролировать процесс заводнения месторождения. Он позволяет получать качественную и достоверную информацию в режиме реального времени, изучать и давать количественную оценку фильтрационно-емкостным свойствам пород-коллекторов на тот или иной период разработки месторождения. Основное требование, предъявляемое к органическим индикаторам, заключается в низком расходе маркера при растворении его в воде, полной нерастворимости его в нефти и простоте идентификации меченного маркером раствора. Низкий предел определения резорцинпиромеллитина в водных растворах позволяет использовать небольшую минимально необходимую массу закачиваемого в нагнетающую скважину индикатора.

Выводы

Подобраны оптимальные условия реакции ацилирования резорцина пиромеллитовым диангидридом. Условия опыта: синтез в расплаве резорцина сначала при 120°C в течение 15 ч, затем при 210°C в течение 15 ч; молярное соотношение реагентов пиромеллитовый диангидрид:SnCl₄:резорцин = 1.0:2.5:5.0. Выход 3,3,7,7-тетракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды 78.8% в расчете на пиромеллитовый диангидрид.

Строение целевого продукта синтеза доказано физико-химическими методами: элементным анализом, тонкослойной хроматографией, ультрафиолетовой и инфракрасной спектроскопией, спектроскопией протонного магнитного резонанса, дифференциальной сканирующей калориметрией, высокоэффективной жидкостной хроматографией с масс-спектрометрией.

Изучение свойств 3,3,7,7-тетракис(4-гидрокси-2,2'-оксидифенил)пиромеллитиды позволяет рекомендовать его в качестве химического индикатора в промышленных трассерных исследованиях нефтяных пластов.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Правительства Ханты-Мансийского автономного округа — Югры (приказ № 1234 от 11.08.2017 о конкурсе научных проектов в области фундаментальных и прикладных исследований) и в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Нехорошев Виктор Петрович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3790-5244>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

Список литературы

- [1] *Нехорошев С. В., Нехорошев В. П., Полещук О. Х., Яркова А. Г., Нехорошева А. В., Гаспарян А. К.* Новые химические маркеры на основе фталеинов // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 4. С. 665–672 [*Nekhoroshev S. V., Nekhoroshev V. P., Poleshchuk O. K., Yarkova A. G., Nekhorosheva A. V., Gasparyan A. K.* New chemical markers based on phthaleins // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 4. P. 711–718. <https://doi.org/10.1134/S0427215040278>].
- [2] Пат. РФ 2497860 (опубл. 2013). Химический маркер и способ его получения.
- [3] *Нехорошев С. В., Нехорошев В. П., Туров Ю. П., Нехорошева А. В.* Идентификация и химическая маркировка веществ, материалов и изделий (обзор) // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 10. С. 1012–1019 [*Nekhoroshev S. V., Nekhoroshev V. P., Turov Yu. P., Nekhorosheva A. V.* Identification and chemical labeling of substances, composites and final articles // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. N 10. P. 988–994. <https://doi.org/10.1134/S1061934810100023>].
- [4] *Сергеев В. А., Шитиков В. К., Ена А. Б., Бравкова Р. Н., Горбачев С. Г., Жеребцов И. П., Тарнавский В. С., Коршак В. В.* Ацилирование фенола ароматическими тетракарбоновыми кислотами и их диангидридами // ЖОрХ. 1984. Т. 20. Вып. 6. С. 1284–1289.
- [5] *Гаспарян А. К., Нехорошев С. В., Князев А. С., Какова Д. А.* Синтез пиромеллитовых индикаторов на основе пиромеллитового диангидрида // Орбиталь. 2017. № 1. С. 1–6.
- [6] *Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К.* Определение строения органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 2006. С. 269–307 [*Pretsch E., Bühlmann P., Affolter C.* Structure Determination of Organic Compounds. Berlin: Springer, 2000].
- [7] *Соколовский Э. В., Соловьев Г. Б., Тренчиков Ю. И.* Индикаторные методы изучения нефтегазаносных пластов. М.: Недра, 1986. С. 80–115.

СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОСИТЕЛЕЙ ИЗ САПРОПЕЛЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

© Е. Н. Терехова, О. Б. Бельская

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: e.terechova@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2020 г.
После доработки 28 августа 2020 г.
Принята к публикации 7 сентября 2020 г.

Представлены результаты исследований никельсодержащих моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на углерод-минеральные матрицы, полученные на основе сапропеля. Показано влияние химического состава и кислотной обработки носителя на физико-химические характеристики и свойства катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола. Установлено, что кислотная обработка углерод-минеральных носителей приводит к росту активности катализаторов в реакции гидрирования вследствие увеличения удельной поверхности (с сохранением среднего размера пор), образования кислотных центров на поверхности носителя и формирования высокодисперсных частиц нанесенного никеля.

Ключевые слова: сапропель; нанесенный никелевый катализатор; жидкофазное гидрирование нитробензола

DOI: 10.31857/S0044461821020122

Нанесенные никелевые катализаторы широко применяются как в крупнотоннажных процессах, так и в тонком органическом синтезе [1–3], поскольку они обладают достаточно высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью. Данные катализаторы применяются для пиролиза биомассы [4], синтеза каталитического волокнистого углерода [5], паровой конверсии метана [6] и ряда других промышленных процессов.

Особую практическую значимость имеет каталитическое гидрирование нитробензола, обеспечивающее получение анилина, который используют в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, различных фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов. В промышленности дан-

ный процесс проводят как в газовой, так и жидкой фазе с использованием в качестве активного компонента катализаторов различных металлов и полиметаллических композиций, например, Cu, Ni [7–9], Fe–Cu [10], Cu–Zn, Cu–Zn–Mn, V, Sn, Mo, W, а также Pt, Pd [11]. В качестве носителей для таких катализаторов применяют как синтетические (силикагель, Al₂O₃, алюмосиликат, MgO, ZrO₂), так и природные (глины, пемза, диатомит, асбест) твердые тела с развитой удельной поверхностью и пористостью [12]. Значительный интерес в качестве носителей катализаторов представляют углеродные материалы, получаемые из природного возобновляемого сырья. При этом для создания эффективных катализаторов гидрирования, осуществляемого в жидкой фазе, необ-

ходимы носители, отличающиеся наличием крупных мезо- и макропор. Ранее было показано [13–15], что такие углеродные материалы могут быть получены термической или термохимической обработкой сапропелей. Доступность, развитое пористое пространство, возможность регулирования текстурных характеристик и химического состава позволяют рассматривать углерод-минеральные материалы (УМ), получаемые из сапропелей, как перспективные носители катализаторов гидрирования.

Цель работы — исследование возможности применения модифицированных углерод-минеральных материалов, полученных из сапропеля, в качестве носителей никелевых катализаторов жидкофазного гидрирования нитробензола.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали углерод-минеральные материалы, полученные из сапропелей месторождений Омской области. Были выбраны сапропели озер Пучай и Жилой Рям, относящиеся соответственно к минеральному типу (УМ-М) с содержанием золы 45.7 мас% и органическому типу (УМ-О) с содержанием золы 29.0 мас%. Исходные образцы сапропелей подвергали термической обработке в среде аргона при температуре 600°C (карбонизовали) в течение 30 мин со скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹, аналогично [13]. При модифицировании карбонизованные образцы подвергали кислотной обработке. Для этого образцы УМ-М и УМ-О обрабатывали 5 М раствором азотной кислоты при кипячении, после чего отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Более подробно методика модифицирования описана в [16].

Зольность исходных и модифицированных образцов определяли по ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности».

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Использовали следующие режимы измерения: шаг сканирования — 0.05° 2 θ , время накопления сигнала — 3 с/точка, напряжение и ток эмиссии — 40 кВ и 40 мА соответственно. Область сканирования 5°–80° 2 θ . Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Шеррера.

Изучение текстурных характеристик образцов проводили по данным адсорбции азота при 77.4 К на приборе Sorptomatic 1900 с предварительным высокотемпературным вакуумированием для удаления с поверхности загрязнений или адсорбированных на воздухе веществ. Определение удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера в интервале равновесных относительных давлений азота $P/P_0 = 0.05–0.25$. Доли пор рассчитывали методом нормировки.

Для электронно-микроскопических исследований (СЭМ) образцов применяли сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV (JEOL) с приставкой рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INC Ax-act (Oxford Instruments) для проведения локального химического анализа. Морфологию поверхности образцов исследовали во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

При исследовании образцов методом ПЭМ использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL; ускоряющее напряжение — 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке монокристалла золота — 0.145 нм).

Для оценки кислотно-основных свойств поверхности полученных углерод-минеральных материалов были определены точки нулевого заряда (ТНЗ) согласно методу, предложенному в [17]. Для этого образцы помещали в водные растворы с различным начальным значением pH. После установления постоянного значения pH измерения проводили повторно (иономер Seven Multi, Mettler Toledo). При этом значению ТНЗ соответствовало плато на зависимости конечного (равновесного) pH от исходного pH. Растворы с начальным значением pH в диапазоне от 1 до 13 готовили с использованием HCl и NaOH.

Количество поверхностных карбоксильных и гидроксильных (фенольного типа) группировок определяли методом избирательной нейтрализации по методике, предложенной авторами [18]. Предлагаемый метод основан на взаимодействии карбоксильных и фенольных групп со щелочью и на разной активности этих групп по отношению к карбонату натрия. Так, при обработке навески образца 0.01 М раствором едкого натра с последующим титрованием 0.01 М раствором соляной кислоты до нейтральной реакции по фенолфталеину определяли сумму кислых групп, а при использовании раствора карбоната натрия вместо едкого натра — количество карбоксильных групп. Количество фенольных групп рассчитывали по разнице.

На основе полученных углерод-минеральных материалов (УМ-О, УМ-М, а также образцов после кис-

лотной обработки — УМ-Мк, УМ-Ок) были приготовлены монометаллические (Ni) и биметаллические (Ni–Mo и Ni–Cu) катализаторы методом пропитки по влагоемкости насыщенными растворами солей нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Омскреактив»), или совместным нанесением с парамолибдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Омскреактив»), или ацетатом меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «Омскреактив»).

Суммарное содержание каталитически активных металлов составляло 10 мас% с массовым соотношением Ni:Me = 8:2 в биметаллических системах. Выбор данных биметаллических композиций, а также массового содержания металлов обусловлен наиболее частым их применением (наряду с благородными металлами) для приготовления катализаторов гидрирования нитробензола [1, 3, 7]. Перед проведением каталитических испытаний образцы были подвергнуты восстановительной обработке в токе водорода при 650°C в течение 4 ч при скорости подачи водорода $1.5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В экспериментах по гидрированию использовали 1%-ный раствор нитробензола. В качестве растворителя выступала смесь этилового спирта (99 мас%) и воды с объемным соотношением 1:1. Реакцию проводили при давлении 2 МПа, температуре 90°C в течение 30 мин на лабораторной установке, представляющей собой автоклав с магнитной мешалкой. Навеска катализатора составляла 1.0 г, скорость перемешивания — $1300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Количество поглощаемого водорода регистрировали каждую минуту при помощи регулятора расхода EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech).

Экспериментальные данные представляли в виде зависимости количества поглощенного водорода (моль) от времени. Для определения активности катализаторов рассчитывали удельную каталитическую активность (УКА, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) как отношение скорости поглощения водорода к единице массы активного компонента катализатора. Скорость определяли из тангенса угла наклона на прямолинейном участке графической зависимости количества поглощенного водорода от времени.

Предполагали, что результаты всех измерений распределены по нормальному закону. Доверительный интервал рассчитывали по формуле Стьюдента.

Обсуждение результатов

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы углерод-минеральных материалов, полученные после карбонизации сапропелей, по фазовому составу

практически не различаются и представляют собой объекты, основными компонентами минеральной части которых являются кварц (SiO_2 , гексагональная сингония), альбит ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.16}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.48}\text{O}_8$, триклинная сингония) и мусковит [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, моноклинная сингония]. Различия наблюдаются только в количественном соотношении данных фаз — в образце УМ-О основная фаза — это кварц, а в УМ-М наряду с кварцем также отмечается значительное количество мусковита. Кроме того, в обоих образцах обнаружена орторомбическая фаза ангидрита CaSO_4 . Модифицирующая обработка практически не меняет фазовый состав образцов.

По данным просвечивающей электронной микроскопии, структура и химический состав исходных образцов неоднородны — в разных точках содержание элементов может варьироваться в широких диапазонах. Например, среднее содержание кремния в УМ-М составляет 22.6 мас%, но в пределах одного образца оно может изменяться от 9 до 40 мас% (рис. 1, а; табл. 1).

Основываясь на результатах полуколичественного рентгеновского элементного микроанализа и рентгенофазового анализа, можно полагать, что крупные частицы представлены в основном оксидом кремния, алюмосиликатами и аморфными углеродными образованиями.

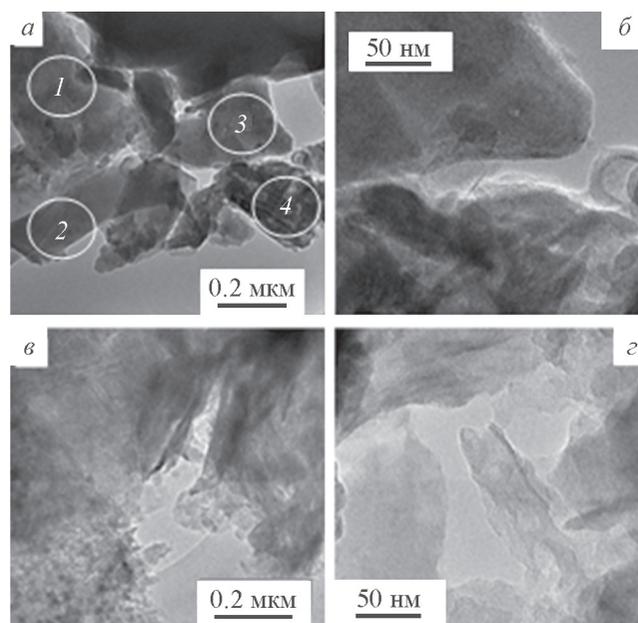


Рис. 1. Микроизображение образцов углерод-минерального материала, полученного из минерального сапропеля до (а, б) и после кислотной обработки (в, г).

1–4 — участки поверхности, для которых был проведен рентгеновский микроанализ.

Таблица 1
Элементный состав образца из минерального сапропеля

№ участка*	Содержание, мас%								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1	24.9	31.7	1.4	12.7	20.2	—	4.7	1.1	3.3
2	58.0	15.2	—	3.8	8.5	2.2	—	7.0	5.3
3	12.8	37.9	0.6	3.3	39.8	—	1.1	2.3	2.2
4	16.5	20.8	2.2	11.5	28.4	2.2	3.8	4.5	10.2

* Из данных анализа участка поверхности, представленного на рис. 1, а.

На закрепление активного компонента, а также непосредственно на каталитическую активность существенное влияние оказывают текстурные характеристики носителя и функциональный состав поверхности. Было показано, что кислотная обработка является эффективным инструментом для варьирования данных параметров.

Так, после воздействия кислоты наблюдается увеличение площади поверхности, особенно образца, полученного из минерального сапропеля. Удельная площадь поверхности по сравнению с исходными, необработанными образцами увеличилась более чем в 2 раза для УМ-М и примерно на 20% для УМ-О (табл. 2). В процессе взаимодействия с кислотой происходит извлечение отдельных компонентов минеральной матрицы (в основном катионов щелочных и щелочноземельных металлов) и ее частичное раз-

рушение, что приводит к уменьшению зольности и развитию поверхности. Средний объем пор незначительно уменьшается во всех образцах вследствие появления дополнительного количества микропор, но, несмотря на это, образцы по-прежнему остаются широкопористыми — в сумме доля мезо- и макропор превышает 70%.

Поверхность исходных образцов (УМ-М, УМ-О) имеет слабоосновный характер ($pH_{ТНЗ}$ составляет 7–9), что подтверждается низким содержанием (не превышающим $0.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) или полным отсутствием кислотных ОН-групп (табл. 2). Кислотная обработка приводит к снижению точки нулевого заряда в 2–3 раза и увеличению содержания кислотных групп до $0.11\text{--}0.12 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, выбранный способ модифицирования приводит к формированию кислотных центров на поверхно-

Таблица 2

Зольность, текстурные характеристики и кислотные свойства поверхности углерод-минеральных материалов до и после кислотной обработки

Параметр	Углерод-минеральный материал			
	из минерального сапропеля	из минерального сапропеля после кислотной обработки	из органического сапропеля	из органического сапропеля после кислотной обработки
Зольность, %	75.7 ± 3.7	66.2 ± 0.4	56.2 ± 0.2	47.3 ± 0.7
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	49 ± 1.5	110 ± 2.3	84 ± 1.2	109 ± 2.7
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.17 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.13 ± 0.04
Доля микропор, %	16	28	24	30
Доля мезопор, %	43	39	50	44
Доля макропор, %	41	33	26	26
$pH_{ТНЗ}$	9.0 ± 0.7	2.4 ± 0.2	6.9 ± 0.6	2.6 ± 0.3
Содержание карбоксильных групп, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Не обнаружено	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.03
Содержание фенольных групп, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Не обнаружено	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.0	0.03 ± 0.01

сти углерод-минеральных материалов. При этом увеличивается содержание в основном карбоксильных групп, которые проявляют более сильные кислотные свойства по сравнению с фенольными группами.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что исходные необработанные образцы имеют плотную структуру (рис. 1, *а, б*), в составе которой присутствуют крупные аморфные частицы размерами более 100 нм. После кислотной обработки (рис. 1, *в, г*) материал становится более рыхлым, появляются более мелкие игольчатые и пластинчатые частицы размерами 10–50 нм.

Полученные образцы катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа с определением области когерентного рассеяния, которая характеризует средний размер частиц металла. Для выяснения влияния модифицирования носителя никель был нанесен на углерод-минеральные материалы до и после кислотной обработки. Независимо от состава носителя (УМ-М или УМ-О) частицы NiO на модифицированных образцах имеют меньший размер: область когерентного рассеяния уменьшается более чем в 3 раза (табл. 3). Вероятно, кислотная обработка, приводя к увеличению удельной поверхности, а также количества кислотных групп на поверхности, способствует формированию более мелких частиц нанесенного металла по сравнению с образцами, не подвергнутыми обработке. Поэтому далее для приготовления биметаллических катализаторов использовали только модифицированные носители. Оксидных фаз меди и молибдена во всех биметаллических образцах обнаружено не было, что может быть связано с их высокой дисперсностью.

Следует отметить, что частицы NiO, нанесенные на УМ-М, имеют меньший размер по сравнению с нанесенными на УМ-О. Эта тенденция сохраняется при использовании УМ-Мк и УМ-Ок для моно- и биметаллических систем. В последнем случае данный эффект сложно объяснить различиями в текстурных характеристиках и (или) кислотных свойствах модифицированных носителей. Оба носителя имеют удельную поверхность около $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, близкое распределение пор по размерам и точку нулевого заряда в области 2.5 при суммарном содержании кислотных групп порядка $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Основным различием является природа исходного сапропеля, т. е. соотношение минеральной и органической составляющих. Это различие сохраняется после стадии карбонизации и в меньшей степени после кислотной обработки. Вероятно, большее содержание минеральных оксидов

Таблица 3
Результаты определения области когерентного рассеяния фазы NiO

Катализатор	ОКР (NiO), Å
Ni/УМ-М	128 ± 7.1
Ni/УМ-Мк	40 ± 3.3
Ni–Mo/УМ-Мк	48 ± 2.9
Ni–Cu/УМ-Мк	73 ± 6.8
Ni/УМ-О	153 ± 7.3
Ni/УМ-Ок	44 ± 2.6
Ni–Mo/УМ-Ок	109 ± 11.2
Ni–Cu/УМ-Ок	80 ± 9.4

в составе носителя УМ-Мк обеспечивает присутствие большего количества адсорбционных центров и (или) более прочное взаимодействие носителя с активным металлом, препятствующее укрупнению частиц в ходе термических обработок. Так, из данных электронной микроскопии следует, что в образце на минеральном носителе УМ-Мк (рис. 2, *а*) наблюдаются более дисперсные частицы никеля, равномерно распределенные по поверхности. Для образца на органическом носителе УМ-Ок (рис. 2, *б*) характерно присутствие на поверхности как скопления частиц никеля, так и участков, на которых никель отсутствует.

В модельной реакции гидрирования нитробензола были испытаны Ni, Ni–Cu и Ni–Mo катализаторы, нанесенные на УМ-Мк и УМ-Ок. Для того чтобы оценить влияние химического модифицирования носителей на каталитическую активность образцов, также были проведены испытания никелевых катализаторов на исходных носителях УМ-М и УМ-О без кислотной обработки. Кроме того, в качестве образца сравнения использовался катализатор Ni/УНТ с тем же содержанием активного металла, приготовленный с использованием известного углеродного материала — многостенных углеродных нанотрубок (Bayer MaterialScience AG). Данный углеродный носитель является мезопористым, имеет удельную поверхность $196 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и средний диаметр пор 30.4 нм [19]. Все исследованные катализаторы были сопоставлены по их удельной каталитической активности (рис. 3).

Никелевые катализаторы на исходных носителях УМ-М и УМ-О в выбранных условиях тестирования показали активность, сопоставимую с активностью катализатора Ni/УНТ. Предварительное кислотное модифицирование носителей привело к существенному росту активности катализаторов Ni/УМ-Мк и

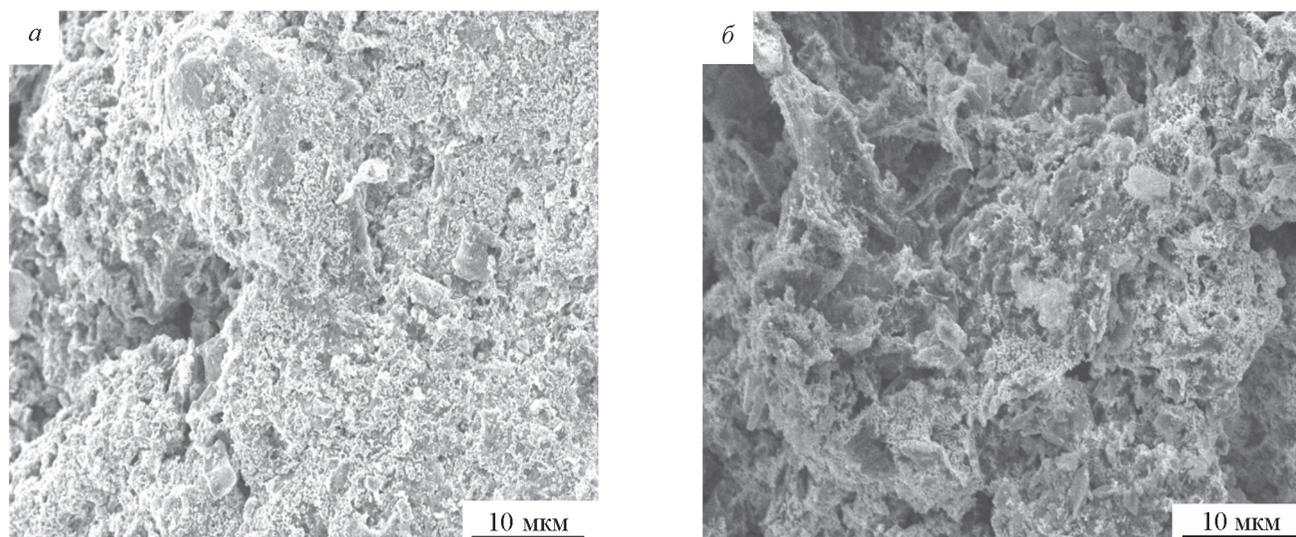


Рис. 2. Электронные микроизображения образцов катализаторов Ni/UM-Mк (а) и Ni/UM-Oк (б).

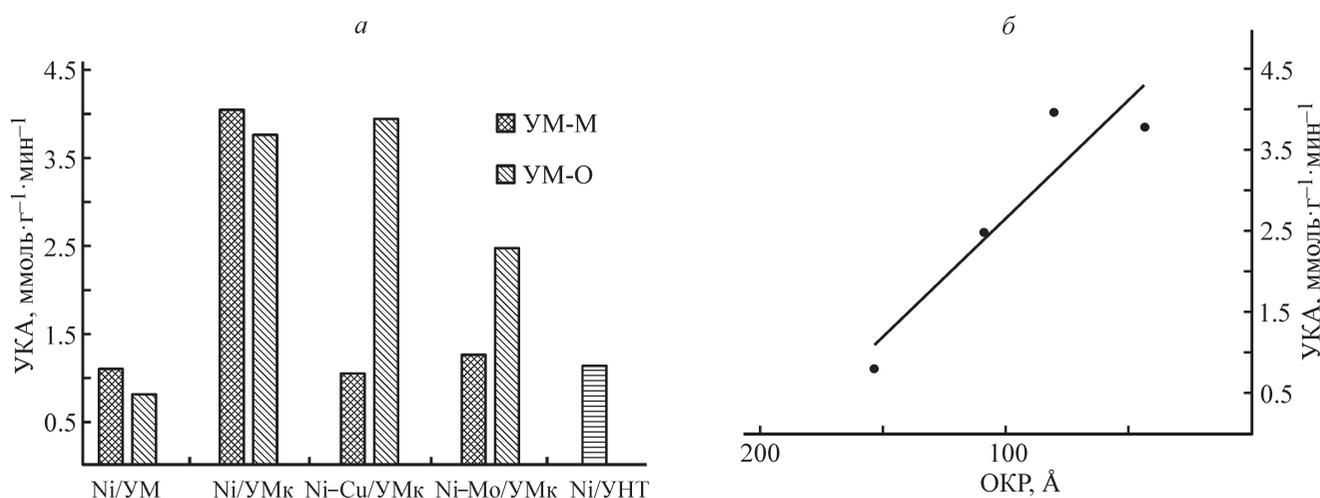


Рис. 3. Удельная каталитическая активность катализаторов в реакции гидрирования нитробензола (а) и зависимость удельной каталитической активности от размера частиц никеля для катализаторов на УМ-О (б).

Ni/UM-Oк от 1 до 4 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, что хорошо согласуется с уменьшением размеров частиц нанесенного никеля и соответственно увеличением количества гидрирующих центров (рис. 3, б).

Введение второго металла в состав Ni/UM-Mк привело к существенному падению активности, хотя размер металлических частиц увеличился в меньшей степени. При использовании УМ-Ок такого дезактивирующего взаимодействия не происходит. Следует отметить даже более высокую активность Ni-Cu/UM-Ок по сравнению с Ni/UM-Ок, хотя размер частиц в биметаллическом образце увеличивается в 2 раза. Возможно, различия в каталитических свойствах металлов на УМ-Мк и УМ-Ок связаны с особенностью их закрепления на носителях с преобла-

данием минеральной или углеродной составляющей и требуют дополнительного изучения.

Выводы

Показано, что углерод-минеральные материалы, полученные из доступного природного сырья — сапропеля, можно рассматривать как перспективные материалы для использования в качестве носителей катализаторов гидрирования. В данном случае в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола никелевые катализаторы на основе углерод-минеральных материалов из сапропеля сопоставимы по активности с катализатором, полученным с использованием синтетического углеродного носителя (многостенных

углеродных нанотрубок). Кислотная обработка углерод-минерального материала независимо от природы использованного для его получения сапропеля (минеральный или органический) позволяет увеличить удельную поверхность в 1.5–2 раза и изменить его функциональный покров, способствуя уменьшению ТНЗ в 2–3 раза и увеличению содержания кислотных групп до 0.11–0.12 ммоль·г⁻¹, приводя таким образом к формированию кислотных центров на поверхности. Это приводит к существенному диспергированию активного компонента по поверхности носителя — значения области когерентного рассеяния снижаются в 3–3.5 раза. В результате монометаллические никелевые катализаторы на углерод-минеральных материалах после кислотной обработки имеют в 4 раза более высокую активность по сравнению как с катализаторами на немодифицированных носителях, так и с образцом сравнения.

Нанесение биметаллических композиций в рамках использованного метода синтеза не привело к улучшению каталитических характеристик, хотя замеченный эффект влияния состава носителя (УМ-Мк, УМ-Ок) на активность биметаллических катализаторов заслуживает дополнительного изучения.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН. Авторы благодарят к.х.н. М. В. Тренихина, Т. И. Гуляеву, И. В. Муромцева за помощь в изучении свойств образцов, а также С. В. Высоцкого, М. В. Голубчикова за помощь в проведении экспериментов.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

Информация об авторах

Терехова Елена Николаевна, к.х.н., н.с. лаборатории катализаторов органического синтеза ЦНХТ ИК СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8555-8043>

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н., с.н.с., заведующий лабораторией катализаторов органического синтеза ЦНХТ ИК СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>

Список литературы

- [1] Филатова А. Е., Матвеева В. Г., Шиманская Е. И., Мушинский Л. С. Кинетика каталитического гидрирования нитробензола в присутствии Ru содержащих катализаторов // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. № 12. С. 89–95.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.2254348>
- [2] Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Нушиц Е. В., Щербак К. В., Зотов Ю. Л. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXI. Восстановление нитроаренов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 8. С. 1151–1156.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19080018>
[Mokhov V. M., Popov Y. V., Nebykov D. N., Nishchik E. V., Shcherbakova K. V., Zotov Y. L. Colloid and nanosized catalysts in organic synthesis: XXI. Reduction of nitroarenes catalyzed by immobilized nickel nanoparticles // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 8. P. 1549–1553.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219080012>].
- [3] Пат. РФ 2660232 (опубл. 2018). Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.
- [4] Матрас И., Невядомски М., Рупперт А., Грамс Я. Исследование активности никелевых катализаторов с целью повышения выхода водорода в процессах пиролиза биомасс // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 594–598 [Matras J., Niewiadomski M., Ruppert A., Grams J. Activity of Ni catalysts for hydrogen production via biomass pyrolysis // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 565–569.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412050096>].
- [5] Комова О. В., Симаков А. В., Коваленко Г. А., Рудина Н. А., Чуенко Т. В., Куликовская Т. А. Формирование никелевого катализатора на поверхности алюмосиликатных носителей для синтеза каталитического волокнистого углерода // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 860–869 [Komova O. V., Simakov A. V., Kovalenko G. A., Rudina N. A., Chuenko T. V., Kulikovskaya N. A. Formation of a nickel catalyst on the surface of aluminosilicate supports for the synthesis of catalytic fibrous carbon // Kinet. Catal. 2007. V. 48. N 6. P. 803–811.
<https://doi.org/10.1134/s0023158407060079>].
- [6] Сабирова З. А., Данилова М. М., Зайковский В. И., Кузин Н. А., Кириллов В. А., Кригер Т. А., Мещеряков В. Д., Рудина Н. А., Бризицкий О. Ф., Хростов Л. Н. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии

- метана // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 449–456 [Sabirova Z. A., Danilova M. M., Zaikovskii V. I., Kuzin N. A., Kirillov V. A., Kriger T. A., Meshcheryakov V. D., Rudina N. A., Brizitskii O. F., Khrobostov L. N. Nickel catalysts based on porous nickel for methane steam reforming // *Kinet. Catal.* 2008. V. 49. N 3. P. 428–434. <https://doi.org/10.1134/S0023158408030178>].
- [7] Fujita Sh. I., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. Selective hydrogenation of nitrostyrene to aminostyrene over Pt/TiO₂ catalysts: Effects of pressurized carbon dioxide and catalyst preparation conditions // *J. Supercrit. Fluid.* 2011. V. 60. P. 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.016>
- [8] Verho O., Gustaffson K. P. J., Nagendiran A., Tai C. W., Backvall J. E. Mild and selective hydrogenation of nitro compounds using palladium nanoparticles supported on amino-functionalized mesocellular foam // *ChemCatChem.* 2014. V. 6. N 11. P. 3153–3159. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402488>
- [9] Westerhaus F. A., Jagadeesh R. V., Wienhofer G., Pohl M. M., Radnik J., Surkus A. E., Rabeah J., Junge K., Junge H., Nielsen M., Brückner A., Beller M. Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes // *Nat. Chem.* 2013. V. 5. P. 537–543. <https://doi.org/10.1038/nchem.1645>
- [10] Шестеркина А. А., Стрекалова А. А., Кустов Л. М. Селективное жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии Fe–Cu-наночастиц // *ЖФХ.* 2020. Т. 94. № 6. С. 888–892. <https://doi.org/10.31857/S0044453720060217> [Shesterkina A. A., Strekalova A. A., Kustov L. M. Selective liquid phase hydrogenation of aromatic nitro compounds in the presence of Fe–Cu nanoparticles // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2020. V. 94. N 6. P. 1180–1183. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060217>].
- [11] Pat. US 6080890A (publ. 2000). Production of aromatic amines by means of novel hydrogenation catalysts.
- [12] Научные основы производства катализаторов / Под ред. Р. М. Буянова. Новосибирск: Наука, 1982. С. 118–121.
- [13] Кривонос О. И., Плаксин Г. В. Пористые углерод-минеральные материалы на основе сапропелевого сырья // *ХТТ.* 2015. № 1. С. 39–43. <https://doi.org/10.7868/S0023117715010077>
- [Krivonos O. I., Plaksin G. V. Porous carbon-mineral materials based on sapropels // *Solid Fuel Chem.* 2015. V. 49. N 1. P. 36–40. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010061>].
- [14] Терехова Е. Н., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Муромцев И. В., Непомнящий А. А., Бельская О. Б. Углерод-минеральные материалы на основе сапропеля как носители для катализаторов превращения крупных органических молекул // *Кинетика и катализ.* 2018. Т. 59. № 2. С. 260–268. <http://doi.org/10.7868/s0453881118020156> [Terekhova E. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Muromtsev I. V., Nepomnyashchii A. A., Belskaya O. B. Sapropel-based carbon mineral materials as catalyst supports for transformation of large organic molecules // *Kinet. Catal.* 2018. V. 59. N 2. P. 237–245. <http://doi.org/10.1134/S0023158418020143>].
- [15] Terekhova E. N., Belskaya O. B. Synthesis and study of bimetallic catalysts based on carbon-mineral materials derived from sapropel // *AIP Conf. Proceedings.* 2019. V. 2141. 020014:1–6. <http://doi.org/10.1063/1.5122033>
- [16] Терехова Е. Н., Лавренов А. В., Шилова А. В., Киреева Т. В., Савельева Г. Г., Тренихин М. В., Бельская О. Б. Получение пористых углерод-минеральных материалов методом химической обработки продуктов карбонизации сапропеля // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 12. С. 1663–1670 [Terekhova E. N., Lavrenov A. V., Shilova A. V., Kireeva T. V., Saveleva G. G., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. Preparation of porous carbon–mineral materials by chemical treatment of sapropel carbonization products // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 12. P. 1990–1997. <http://doi.org/10.1134/s107042721712014x>].
- [17] Park J., Regalbuto J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness // *J. Colloid Interf. Sci.* 1995. V. 175. N 1. P. 239–252. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1452>
- [18] Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z. Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia // *Chem. Eng. J.* 2010. V. 160. N 2. P. 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.070>
- [19] Mironenko R. M., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: Effect of the support on the reaction routes // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2019. V. 126. N 2. P. 811–827. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1505-y>

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ LiMn₂O₄- И Li₄Ti₅O₁₂-ЭЛЕКТРОДОВ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТИПА СВЯЗУЮЩЕГО

© М. А. Каменский, А. И. Мухтудинова, С. Н. Елисева*, В. В. Кондратьев

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

* E-mail: svetlana.eliseeva@spbu.ru

Поступила в Редакцию 2 июня 2020 г.

После доработки 28 октября 2020 г.

Принята к публикации 10 ноября 2020 г.

В работе исследованы электрохимические свойства электродных материалов на основе LiMn₂O₄ и Li₄Ti₅O₁₂ с двумя разными связующими: проводящим комбинированным связующим на основе поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом — в зависимости от температуры. Методом гальваностатического заряда/разряда показано, что в интервале температур +25÷–30°C емкость электродных материалов уменьшается при понижении температуры и незначительно зависит от типа связующего. Кроме того, внутреннее сопротивление (поляризация) ниже для электродов со связующим на основе проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната.

Ключевые слова: литий-ионные аккумуляторы; литий-марганцевая шпинель; титанат лития; электрохимические характеристики; отрицательные температуры

DOI: 10.31857/S0044461821020134

Литий-ионные аккумуляторы являются наиболее распространенными источниками энергии для питания устройств портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники, транспорта и многих других приложений. Это объясняется их высокой удельной мощностью и энергией, низким саморазрядом [1]. Наиболее широко литий-ионные аккумуляторы используются при температурах, близких к комнатной ($\approx 25^\circ\text{C}$), однако важно обеспечить их бесперебойную работу в широком температурном диапазоне, в том числе и при низких температурах. Так, для ряда транспортных средств, оборудования военного назначения, средств радиосвязи и иных устройств, эксплуатируемых в экстремальных условиях, необходимо обеспечить

функционирование аккумулятора в температурном интервале $-40\div+60^\circ\text{C}$.

При эксплуатации в отрицательном диапазоне температур удельная емкость для электродных материалов всегда ниже по сравнению с наблюдаемой емкостью при комнатной температуре. Наиболее часто снижение удельной емкости объясняют возрастанием внутреннего сопротивления в ячейке, вызванного снижением ионной проводимости электролита, возрастанием сопротивления переносу заряда и замедленной диффузией в зерне материала [2–4]. С учетом заметного снижения ионной проводимости электролитов при низких температурах большинство исследований направлены на улучшение характеристик электролитов для литий-ионных аккумуляторов,

в частности, подбор смеси органических растворителей различной природы, которая не замерзает в необходимом для практических приложений диапазоне температур [5–8].

Иной подход к улучшению функциональных характеристик электродных материалов для литий-ионных аккумуляторов при пониженных температурах связан с улучшением электронной и ионной проводимости композитного электрода. Это достигается за счет модификации зерен электроактивного материала, в частности, допирования [2, 9, 10]; создания поверхностных покрытий на частицах [11]; модификации проводящей добавки [12]. Подобные способы модификации позволяют улучшить диффузию ионов лития в решетке вследствие незначительного расширения кристаллической решетки материала [9] или увеличения пористости структуры, однако данный подход является весьма сложным и дорогостоящим для коммерческой реализации.

Альтернативным подходом к улучшению электрохимических свойств электродных материалов при температурах ниже 0°C является подбор подходящего связующего в композитном электроде [1, 13]. Наиболее часто в качестве связующего используется поливинилиденфторид [14, 15]. Данный полимер обладает высокой электрохимической стабильностью и прочно скрепляет частицы проводящей добавки и зерен электроактивного материала. Однако его существенными недостатками являются низкая электронная и ионная проводимость, недостаточная гибкость, а также необходимость использовать горючий и токсичный растворитель *N*-метилпирролидон [14, 16, 17]. В качестве альтернативных связующих рассматриваются полисахариды, например, карбоксиметилцеллюлоза [18, 19], стирол-бутадиеновый каучук в сочетании с карбоксиметилцеллюлозой [20, 21] и ряд других полимеров. Влияние связующего на электрохимические характеристики анодных материалов в зависимости от температуры было рассмотрено для TiO_2 [22] и графита [23]. Для электродов на основе TiO_2 со связующими карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом в диапазоне токов 0.2–2 С влияние связующего на электрохимические свойства минимально, разница в емкостях незначительна. Графитовый анод при отрицательных температурах на водном связующем на основе карбоксиметилцеллюлозы и стирол-бутадиенового каучука работает несколько хуже. Это объясняется тем, что температура стеклования для смеси карбоксиметилцеллюлозы и каучука составляет -4.5°C , в то время как для поливинилиденфторида она равна -42°C [13].

Ранее в работе [24] был показан эффект использования проводящего комбинированного связующего на основе водной дисперсии проводящего полимера поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната и карбоксиметилцеллюлозы на функциональные свойства электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Были получены улучшенные функциональные характеристики электродов, в частности, удельная емкость при разных токах заряда/разряда, улучшение стабильности в ходе длительного циклирования, уменьшение сопротивления переносу заряда [25, 26].

Цель работы — сравнительное исследование влияния природы двух различных связующих (смеси поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторида) на удельную емкость коммерчески доступных материалов: катодного материала на основе LiMn_2O_4 и анодного материала на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ в интервале температур $+25\div-30^\circ\text{C}$.

Экспериментальная часть

Для изготовления электродных материалов использовались коммерчески доступные реагенты: LiMn_2O_4 (размер частиц <0.5 мкм, МТИ Согр., № Lib-LMO) и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (размер частиц 200 нм, Aldrich, № 702277), водная дисперсия поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната (1.3 мас%, Aldrich, № 483095), карбоксиметилцеллюлоза (МТИ Согр., № Lib-CMC), поливинилиденфторид (Aldrich, № 182702); в качестве дополнительной проводящей добавки — углеродная сажа Super P (Timcal Inc., № Lib-SP).

Приготовление электродных материалов начиналось с получения растворов полимерных связующих (комбинированное проводящее связующее растворяли в воде, поливинилиденфторид — в *N*-метилпирролидоне). В полученные вязкие растворы добавляли предварительно прокаленный (при $T = 130^\circ\text{C}$ в течение 3 ч) порошок электроактивного материала (LiMn_2O_4 или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$), смесь перемешивали 15 мин в агатовой ступке. Далее в полученную массу добавляли уголь, после чего всю смесь перемешивали в течение 1 ч до получения гомогенной вязкой массы. Соотношения компонентов представлены в табл. 1. Выбор соотношений компонентов основан на ранее полученных результатах [24].

Полученную однородную активную массу наносили на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора слоем толщиной 150 мкм. После намазки электродные материалы сушили в течение 5 ч в вакууме при

Таблица 1
Составы электродных материалов (мас%)

Образец	Электроактивный материал	Угольная сажа	Поли(3,4-этилендиокситиофен):полистиролсульфонат	Карбоксиметил-целлюлоза	Поливинилиден-фторид
LMO _{PVDF}	80	10	0	0	10
LMO _{comb}	86	10	2	2	0
LTO _{PVDF}	90	6	0	0	4
LTO _{comb}	90	6	2	2	0

температуре 65°C. Далее электроды подвергали прокатке.

Для исследований использовали серии электродов по пять одинаковых образцов. Полученные для конкретного электродного материала величины удельной емкости усредняли.

Для проведения электрохимических тестов были приготовлены электроды с площадью поверхности 1.77 см², количество электроактивного компонента на поверхности электрода (загрузка) составило 4.5–5.0 мг·см⁻². Электроды были уложены в ячейки типа coin-cell 2032 против литиевого анода. Сборку макетов аккумуляторов проводили в сухом перчаточном боксе (VAC, США) в атмосфере аргона. В качестве сепаратора использовали полипропиленовую мембрану Celgard 2320. В ячейках с LiMn₂O₄-электродами использовался коммерческий низкотемпературный электролит на основе 1 М LiPF₆ в смеси этилкарбонат:этилметилкарбонат:диметилкарбонат (1:1:1) (ТС-Е 262, Tinci, Китай). Для Li₄Ti₅O₁₂-электродов использовался коммерческий электролит LP 313 (Китай). Данные типы электролитов рассчитаны на температуры до –50°C.

Исследования методом гальваностатического заряда/разряда проводили на автоматической гальваностатической рабочей станции (Neware Co.) в диапазоне потенциалов относительно пары Li/Li⁺ от 3.0 до 4.3 В для LiMn₂O₄-электродов и в диапазоне 1.0–2.5 В для Li₄Ti₅O₁₂-электродов в симметричном режиме токами 0.5 и 1 С. Полученные величины емкости нормировали на массу электроактивного материала. Для проведения измерений при пониженных температурах (0–30°C) использовали жидкостный криотермостат LOIP FT-311-80 (ООО ЛОИП), в качестве хладагента — чистый этанол ($T_{\text{зам}} = -114^\circ\text{C}$).

Обсуждение результатов

При понижении температуры с 25 до –30°C в случае LiMn₂O₄-электродов с поливинилиденфторидом происходит закономерное снижение емкости матери-

алов практически в 2 раза (табл. 2). При температуре –30°C наблюдается заметное падение удельной емкости в зависимости от номера цикла, в то время как при более высоких температурах от цикла к циклу емкость не изменяется (рис. 1). Это свидетельствует о постепенной деградации энергозапасяющих свойств электродов при –30°C.

Для электродов с проводящим связующим наблюдается аналогичная тенденция, однако емкости во всем температурном диапазоне выше, чем для электродов с поливинилиденфторидом (табл. 2). Как и в случае электродов LMO_{PVDF}, при $T = -30^\circ\text{C}$ для электродов LMO_{comb} наблюдается постепенное понижение емкости с ростом числа циклов, причем наклоны зависимости величины Q от номера цикла практически одинаковые. Таким образом, для электродов с обоими связующими наблюдается деградация удельной емкости при –30°C. После возврата к комнатной температуре емкость обоих материалов падает лишь на 3 мАч·г⁻¹ по сравнению с первоначальными значениями.

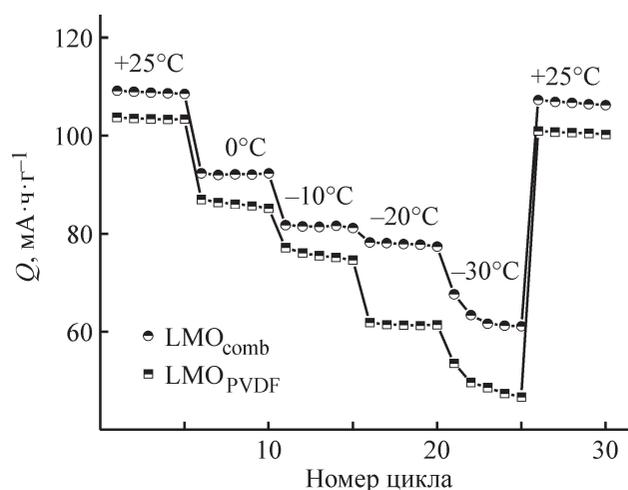


Рис. 1. Зависимость емкости электродов на основе LiMn₂O₄ с двумя различными связующими (поли-3,4-этилендиокситиофен:полистиролсульфонат с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом) от температуры при токе 0.5 С.

Таблица 2

Удельные емкости LiMn_2O_4 -электродов в зависимости от температуры при токе 0.5 С для пятого цикла

$T, ^\circ\text{C}$	LMO_{comb}	LMO_{PVDF}
	$\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$	
25	109 ± 1	103 ± 1
0	92 ± 1	85 ± 2
-10	82 ± 1	75 ± 2
-20	77 ± 2	61 ± 3
-30	61 ± 2	47 ± 3
25	106 ± 1	100 ± 1

чальной: $100 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LMO_{PVDF} и $106 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LMO_{comb} . Это свидетельствует о том, что после заряда/разряда обоих типов электродов при отрицательных температурах (0, -10, -20, -30°C по пять циклов) при повторном тестировании при комнатной температуре можно получить практически такие же емкости, что были исходно.

Для электродных материалов на основе LiMn_2O_4 независимо от связующего с понижением температуры растет омическая поляризация электродов (рис. 2, а, б). При комнатной температуре наблюдаются два четких плато, соответствующие двустадийному процессу интеркаляции лития в зерно. Для LiMn_2O_4 -электрода с проводящим связующим величина поляризации примерно на 40 мВ ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом (рис. 2, в). При -30°C поляризация существенно растет для обоих электродов (в 2.5 раза), однако для LMO_{comb} (390 мВ) она по-прежнему ниже по сравнению с LMO_{PVDF} (560 мВ) (рис. 2, г).

Таким образом, повышенные величины удельной емкости для LMO_{comb} по сравнению с LMO_{PVDF} сохраняются во всем интервале исследованных температур. Наблюдаемое снижение величин емкости при отрицательных температурах оказывается сравнимым для обоих типов материалов. Можно предположить, что падение емкости и связанное с ним возрастание омического сопротивления связано с ростом омического сопротивления в электролите и снижением

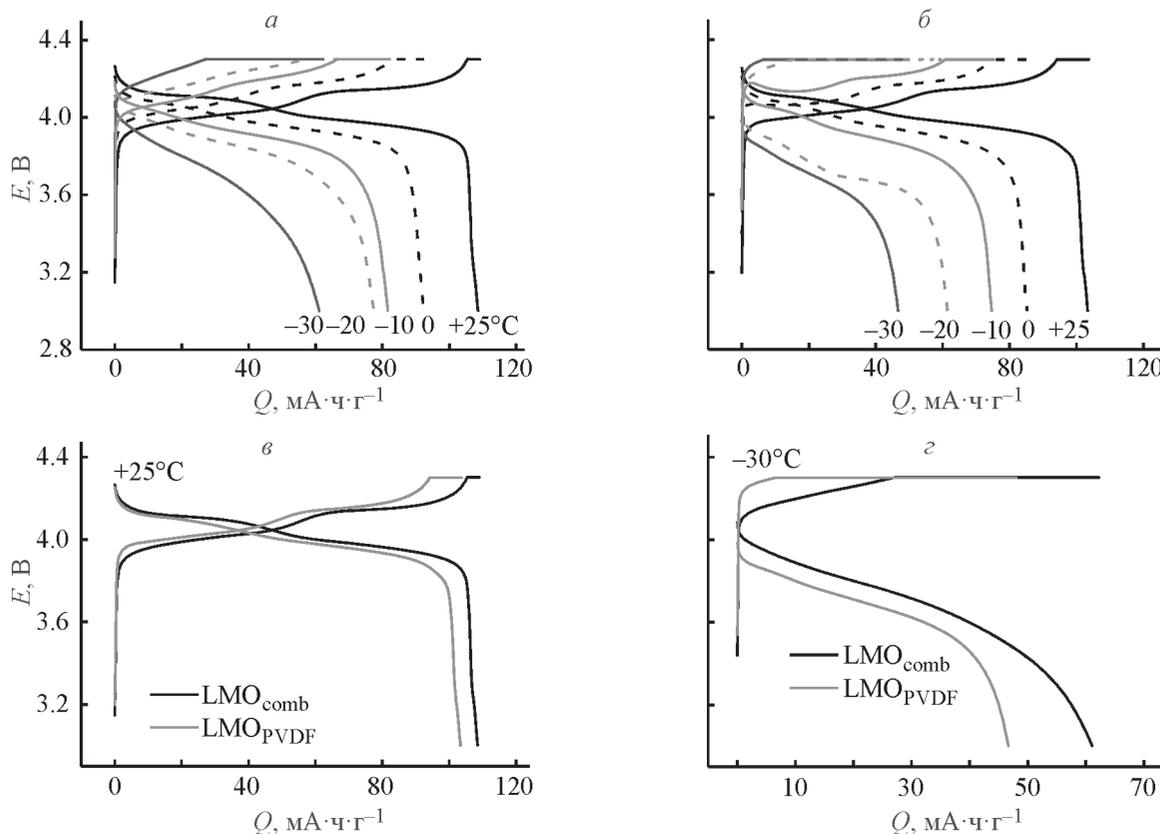


Рис. 2. Зарядно-разрядные кривые в зависимости от температуры при токе 0.5 С.

а — LMO_{comb} ; б — LMO_{PVDF} ; в, г — сравнение зарядно-разрядных кривых для разных связующих при граничных температурах: в — +25°C, г — -30°C.

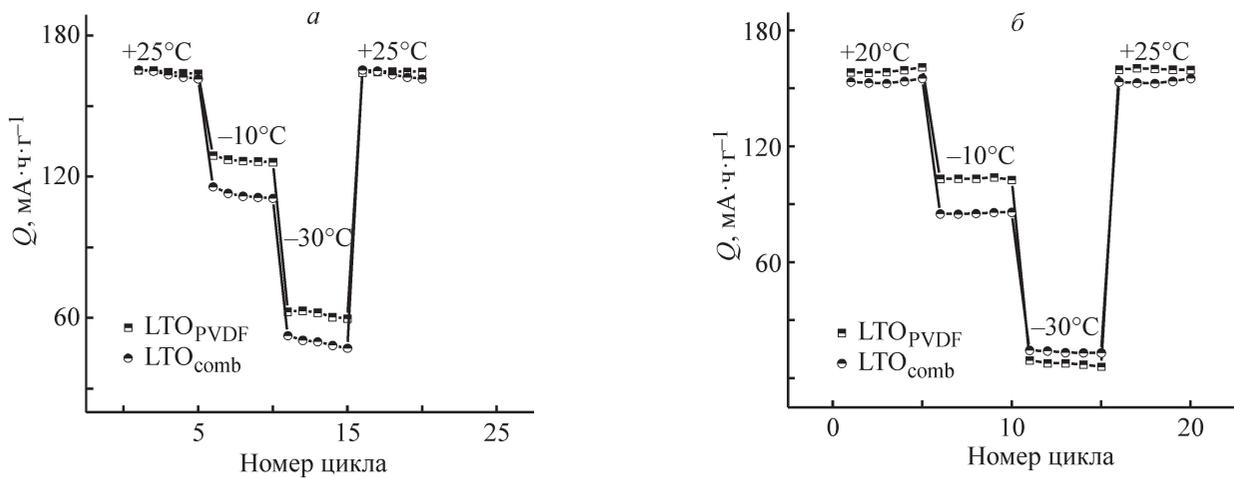


Рис. 3. Зависимость зарядной емкости электродов LTO_{PVDF} и LTO_{comb} от температуры при токе 0.5 C (а), 1 C (б).

электронной проводимости композитных материалов [2–4].

Для материалов на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ было проведено аналогичное сравнение удельной емкости электродов с двумя связующими при отрицательных температурах (рис. 3). С понижением температуры наблюдается снижение удельной емкости электродов независимо от величины тока: при температуре 25°C емкости электродов LTO_{PVDF} и LTO_{comb} составляют

164 и $162\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ соответственно (рис. 3, а, ток 0.5 C), при температуре -30°C емкости падают до 60 и $47\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$. При регистрации зарядно-разрядных кривых током 1 C емкость при 25°C составила 161 и $155\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, при отрицательной температуре наблюдается падение до близких к нулю значений ($6\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LTO_{PVDF} и $13\text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ для LTO_{comb}). Таким образом, при температуре -30°C электроды на основе $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ не способны функционировать при

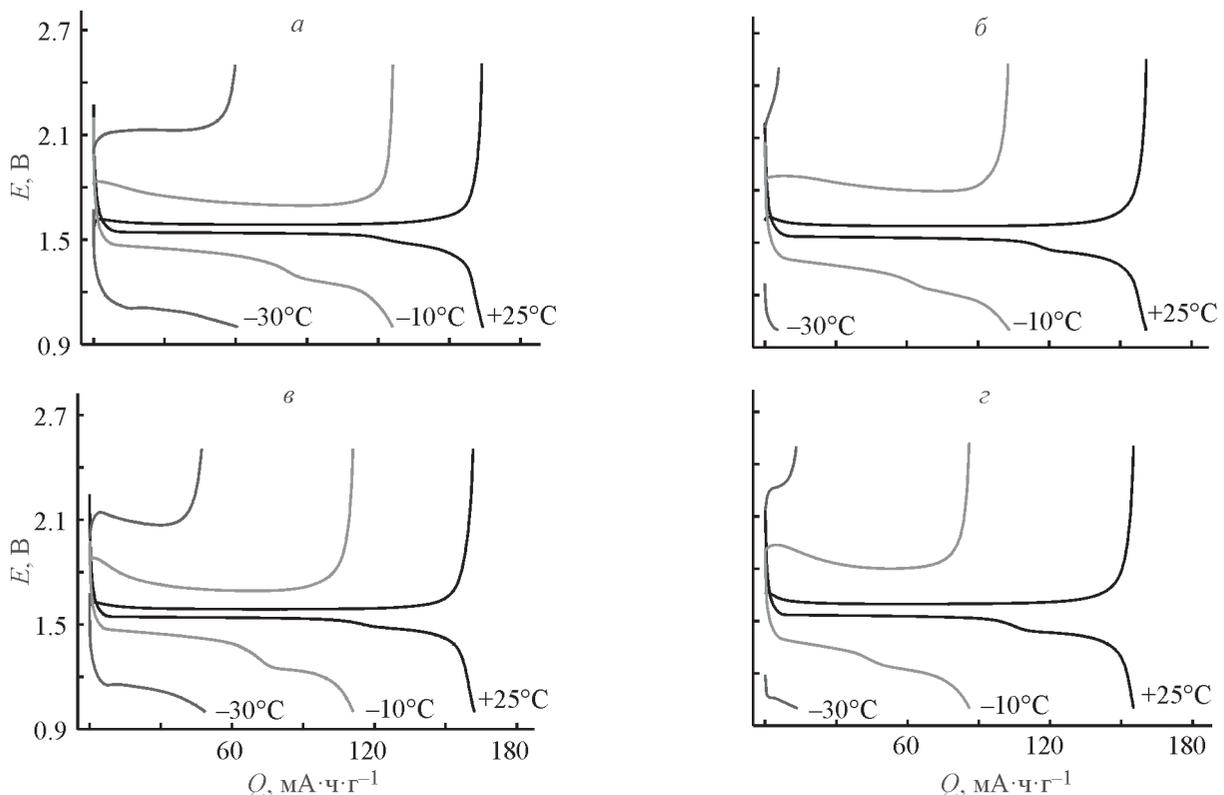


Рис. 4. Зарядно-разрядные кривые для электродов: а, б — LTO_{PVDF} ; в, г — LTO_{comb} — в зависимости от температуры при токе 0.5 C (а, в) и 1 C (б, г).

заряде и разряде токами 1 С и выше. Примечателен тот факт, что при одинаковом соотношении компонентов в электродном материале емкость LTO_{PVDF} независимо от тока заряда и температуры выше, чем для электрода LTO_{comb} , в отличие от данных для состава с поливинилиденфторидом, где использовалось соотношение 80/10/10 [26].

На зарядно-разрядных кривых для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов при $+25^\circ\text{C}$ для обоих составов наблюдаются четкие плато, соответствующие процессу интеркаляции и деинтеркаляции ионов лития (рис. 4, а–б). Величина поляризации растет с увеличением тока (1 С) вдвое для обоих типов электродов независимо от типа связующего.

Для LTO_{PVDF} и LTO_{comb} наблюдается значительный рост поляризации с понижением температуры, как и в случае катодов на основе LiMn_2O_4 . Так, для LTO_{PVDF} при токе 0.5 С и температуре -30°C величина поляризации составила 1.03 В, а для LTO_{comb} — 940 мВ. Таким образом, внутреннее сопротивление для электродного материала с проводящим связующим несколько ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом как связующим. При токе 1 С и температуре -30°C оценить поляризацию не представляется возможным.

Выводы

Емкость электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со связующими: поли-3,4-этилендиокситиофеном:полистиролсульфонатом с карбоксиметилцеллюлозой и поливинилиденфторидом — в температурном интервале $+25\div-30^\circ\text{C}$ снижается при понижении температуры.

Для электродов на основе LiMn_2O_4 с проводящим связующим поли-3,4-этилендиокситиофеном:полистиролсульфонатом и карбоксиметилцеллюлозой во всем исследуемом диапазоне температур наблюдались емкости выше по сравнению с LMO_{PVDF} на $6\text{--}14 \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ [погрешность измерения составила $\pm(1\text{--}3) \text{ mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$]. Также величина поляризации при $T = -30^\circ\text{C}$ для электрода LMO_{comb} ниже на 150 мВ по сравнению с LMO_{PVDF} . Это свидетельствует о положительном влиянии добавки проводящего полимера на свойства электродного материала при отрицательной температуре.

Для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электродов с одинаковым соотношением компонентов наблюдались сопоставимые по величине емкости при комнатной температуре независимо от величины тока заряда/разряда, при понижении температуры на низком токе (0.5 С) электрод

LTO_{PVDF} демонстрировал более высокую емкость, чем LTO_{comb} . Несмотря на это, поляризация для $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -электрода с проводящим связующим несколько ниже, чем для электрода с поливинилиденфторидом. При повышении плотности тока до 1 С и понижении температуры до -30°C емкость обоих типов электродов стремительно падает и становится близка к 0.

Таким образом, при использовании комбинированного проводящего связующего поли-3,4-этилендиокситиофена:полистиролсульфоната с карбоксиметилцеллюлозой для электродов на основе LiMn_2O_4 и $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ достигаются удельные емкости, при отрицательной температуре сопоставимые с емкостями для электродов с коммерческим связующим поливинилиденфторидом. Эти данные позволяют рассматривать экологичное комбинированное проводящее связующее как альтернативу для применения в литий-ионных аккумуляторах.

Финансирование работы

Выполнение работы поддержано грантом Санкт-Петербургского государственного университета № 26455158.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. Н. Елисеева и В. В. Кондратьев разработали схему эксперимента; А. И. Мухтудинова и М. А. Каменский приготовили электродные материалы и провели электрохимические измерения; М. А. Каменский и С. Н. Елисеева участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Каменский Михаил Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7542-0902>

Мухтудинова Алина Ибрагимовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9130-3426>

Елисеева Светлана Николаевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2015-2151>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] *Rodrigues M.-T. F., Babu G., Gullapalli H., Kalaga K., Sayed F. N., Kato K., Joyner J., Ajayan P. M.* A materials perspective on Li-ion batteries at extreme temperatures // *Nat. Energy*. 2017. V. 2. N 8. P. 17108. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.108>
- [2] *Zhang W., Sun X., Tang Y., Xia H., Zeng Y., Qiao L., Zhu Z., Lv Z., Zhang Y., Ge X., Xi S., Wang Z., Du Y., Chen X.* Lowering charge transfer barrier of LiMn_2O_4 via nickel surface doping to enhance Li^+ intercalation kinetics at subzero temperatures // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. N 36. P. 14038–14042. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05531>
- [3] *Singer J. P., Birke K. P.* Kinetic study of low temperature capacity fading in Li-ion cells // *J. Energy Storage*. 2017. V. 13. P. 129–136. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.07.002>
- [4] *Huang C.-K., Sakamoto J. S., Wolfenstine J., Surampudi S.* The limits of low-temperature performance of Li-ion cells // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. N 8. P. 2893. <https://doi.org/10.1149/1.1393622>
- [5] *Smart M. C., Ratnakumar B. V., Surampudi S.* Use of organic esters as cosolvents in electrolytes for lithium-ion batteries with improved low temperature performance // *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. N 4. P. A361–A370. <https://doi.org/10.1149/1.1453407>
- [6] *Xu K.* Tailoring electrolyte composition for LiBOB // *J. Electrochem. Soc.* 2008. V. 155. N 10. P. A733–A738. <https://doi.org/10.1149/1.2961055>
- [7] *Yaakov D., Gofer Y., Aurbach D., Halalay I. C.* On the study of electrolyte solutions for Li-ion batteries that can work over a wide temperature range // *J. Electrochem. Soc.* 2010. V. 157. N 12. P. A1383–A1391. <https://doi.org/10.1149/1.3507259>
- [8] *Turk M. C., Johnson C. A., Roy D.* Electroanalytical evaluation of temperature dependent electrolyte functions for lithium ion batteries: Investigation of selected mixed carbonate solvents using a lithium titanate electrode // *J. Energy Storage*. 2018. V. 20. P. 395–408. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.10.013>
- [9] *Kubicka M., Bakierska M., Swietoslowski M., Chudzik K., Molenda M.* The temperature effect on the electrochemical performance of sulfur-doped LiMn_2O_4 in Li-ion cells // *Nanomaterials*. 2019. V. 9. P. 128–135. <https://doi.org/10.1007/s12598-014-0418-9>
- [10] *Pu Z., Lan Q., Li Y., Liu S., Yu D., Lv X.-J.* Preparation of W-doped hierarchical porous $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /brookite nanocomposites for high rate lithium ion batteries at -20°C // *J. Power Sources*. 2019. V. 437. P. 226890. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226890>
- [11] *Yuan T. Yu X., Cai R., Zhou Y., Shao Z.* Synthesis of pristine and carbon-coated $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and their low-temperature electrochemical performance // *J. Power Sources*. Elsevier B.V. 2010. V. 195. N 15. P. 4997–5004. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.020>
- [12] *Marinero M., Nobili F., Birrozzi A., Eswara Moorthy S. K., Kaiser U., Tossici R., Marassi R.* Improved low-temperature electrochemical performance of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ composite anodes for Li-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2013. V. 109. P. 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.093>
- [13] *Hou J., Yang M., Wang D., Zhang J.* Fundamentals and challenges of lithium ion batteries at temperatures between -40 and 60°C // *Adv. Energy Mater.* 2020. P. 1904152. <https://doi.org/10.1002/aenm.201904152>
- [14] *Chou S. L., Pan Y., Wang J. Z., Liu H. K., Dou S. X.* Small things make a big difference: Binder effects on the performance of Li and Na batteries // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. V. 16. N 38. P. 20347–20359. <https://doi.org/10.1039/c4cp02475c>
- [15] *Chen H., Ling M., Hencz L., Ling H.Y., Li G., Lin Z., Liu G., Zhang S.* Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of binders for advanced energy-storage devices // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. N 18. P. 8936–8982. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>
- [16] *Bresser D., Buchholz D., Moretti A., Varzi A., Passerini S.* Alternative binders for sustainable electrochemical energy storage — the transition to aqueous electrode processing and bio-derived polymers // *Energy Environ. Sci.* 2018. V. 11. N 11. P. 3096–3127. <https://doi.org/10.1039/C8EE00640G>
- [17] *Ma Y., Ma J., Cui G.* Small things make big deal: Powerful binders of lithium batteries and post-lithium batteries // *Energy Storage Mater.* 2019. V. 20. P. 146–175. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>
- [18] *Zhang Z., Zeng T., Lai Y., Jia M., Li J.* A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn_2O_4 cathode in lithium ion batteries // *J. Power Sources*. 2014. V. 247. P. 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.051>
- [19] *Lee B. R., Oh E. S.* Effect of molecular weight and degree of substitution of a sodium-carboxymethyl cellulose binder on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anodic performance // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. N 9. P. 4404–4409. <https://doi.org/10.1021/jp311678p>
- [20] *Buqa H., Holzappel M., Krumeich F., Veit C., Novák P.* Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries // *J. Power Sources*. 2006. V. 161. N 1. P. 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.073>
- [21] *Yan X., Zhang Y., Zhu K., Gao Y., Zhang D., Chen G., Wang C., Wei Y.* Enhanced electrochemical properties

- of $\text{TiO}_2(\text{B})$ nanoribbons using the styrene butadiene rubber and sodium carboxyl methyl cellulose water binder // *J. Power Sources*. 2014. V. 246. P. 95–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.072>
- [22] Mancini M., Nobili F., Tossici R., Marassi R. Study of the electrochemical behavior at low temperatures of green anodes for lithium ion batteries prepared with anatase TiO_2 and water soluble sodium carboxymethyl cellulose binder // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 85. P. 566–571. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.08.115>
- [23] Yen J., Chang C.-C., Lin Y., Shen S.-T., Hong J.-L. Effects of styrene-butadiene rubber/carboxymethylcellulose (SBR/CMC) and polyvinylidene difluoride (PVDF) binders on low temperature lithium ion batteries // *J. Electrochem. Soc.* 2013. V. 160. N 10. P. A1811–A1818. <https://doi.org/10.1149/2.083310jes>
- [24] Eliseeva S. N., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Effect of combined conductive polymer binder on the electrochemical performance of electrode materials for lithium-ion batteries // *Energies*. 2020. V. 13. N 9. P. 2163. <https://doi.org/10.3390/en13092163>
- [25] Vorobeva K. A., Eliseeva S. N., Apraksin R. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Kondratiev V. V. Improved electrochemical properties of cathode material LiMn_2O_4 with conducting polymer binder // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 766. P. 33–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.324>
- [26] Eliseeva S. N., Shkreba E. V., Kamenskii M. A., Tolstopjatova E. G., Holze R., Kondratiev V. V. Effects of conductive binder on the electrochemical performance of lithium titanate anodes // *Solid State Ionics*. 2019. V. 333. P. 18–29. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.011>
-

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД КОМПОЗИЦИОННЫМ КОАГУЛЯНТОМ-ФЛОКУЛЯНТОМ НА ОСНОВЕ НЕФЕЛИНОВОГО СЫРЬЯ

© А. И. Смирнова, А. Б. Дягилева

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
Высшая школа технологии и энергетики,
198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4
E-mail: smirnova_nasty87@mail.ru

Поступила в Редакцию 8 октября 2019 г.
После доработки 14 декабря 2020 г.
Принята к публикации 23 декабря 2020 г.

Приведены сравнительные исследования по оценке влияния температуры на коагулирующую способность композиционного коагулянта-флокулянта на основе нефелинового сырья и традиционного коагулянта сульфата алюминия по отношению к сульфатному лигнину в интервале температур 4–30°C. Показано преимущество композиционного коагулянта-флокулянта при его использовании в технологии физико-химической очистки при низких температурах с обеспечением устойчивого эффекта осветления сточных вод от лигногуминовых примесей в широком диапазоне pH.

Ключевые слова: коагулирование; коагулянт; флокулянт; нефелиновый коагулянт; цветность; температура воды; холодный период года

DOI: 10.31857/S0044461821020146

Для обеспечения стабильной работы водоочистного оборудования могут быть использованы композиционные коагулянты-флокулянты, получаемые на базе традиционного реагентного хозяйства водоочистной станции [1]. В качестве сырья для получения композиционных реагентов можно рассматривать отходы различных производств как в виде самостоятельного сырья [2], так и в комбинации нескольких видов отходов [3]. Техническое решение при правильном подборе реагентов в композиции в пересчете на оксиды алюминия и кремния из природного сырья и зольных продуктов, которые содержат компоненты, такие как TiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , реализуется путем применения простого и быстрого способа получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта-флокулянта на базе реагентного хозяйства водоочистной станции.

Необходимость проведения исследования нового композиционного реагента [4] в условиях холодного периода года продиктована тем, что при нормальных условиях он обладает значительной коагулирующей способностью по сравнению с традиционными алюмосодержащими коагулянтами. Именно это обстоятельство позволяет предположить, что такой эффект может быть сохранен при более низких температурах.

Цель работы — сравнительное исследование эффективности выделения из сточных вод лигносодержащих компонентов с помощью композиционного коагулянта-флокулянта и традиционного реагента $Al_2(SO_4)_3$ в интервале температур 4–30°C и обоснование оптимальной дозы реагента для обеспечения надежной и качественной подготовки воды для ее целевого использования.

Экспериментальная часть

Алгоритм исследования основан на методике пробного коагулирования [5], которая предполагает оценку коагулирующей способности реагента в широком диапазоне pH при выбранной дозе коагулянта.

Для сравнения эффективности коагуляционно-го удаления примесей из воды использовался традиционный коагулянт в виде водного раствора $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ * (ч.д.а., АО «ЛенРеактив») и низкоконцентрированный композиционный коагулянт-флокулянт [3, 6], полученный на основе нефелинового концентрата** путем кислотного вскрытия 5% H_2SO_4 *** (х.ч., АО «ВЕКТОН»). Процесс подготовки реагента композиционного коагулянта-флокулянта осуществлялся согласно [4]. Подготовленную суспензию, состоящую из нерастворимой фракции — замутнителя и раствора, в состав которого переходят Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} и другие микроэлементы, характерные для нефелинового концентрата, отстаивали и в сравнительном исследовании использовали только осветленную часть композиции коагулянта-флокулянта.

Рабочие растворы как композиционного коагулянта-флокулянта, так и традиционного коагулянта хранили при pH ~2.0, что соответствует значению pH, при котором в раствор переходят и сохраняются в гидролизованном виде ионы алюминия, железа, титана [7], а также активная кремниевая кислота в виде мономера [8]. Полученный раствор относительно стоек и может храниться без видимого гелирования до 2 недель [9].

Рабочие концентрации обоих реагентов определяли по содержанию алюминия с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой**** в аккредитованной лаборатории ЗАО «РАЦ МИА» (спектрофотометр эмиссионный с индуктивно связанной плазмой серии iCAP 6300).

Для оценки эффективности коагулирующей способности реагентов был создан модельный раствор,

где в качестве маркерного вещества использовали лигнин, который часто встречается как загрязняющая примесь в сточных водах целлюлозно-бумажной промышленности, а также в водных объектах Северо-Западного региона. Лигнин входит в состав аллохтонного органического вещества, поступающего в водоем с водосборной территории [10], в том числе со сточными водами. Природное аллохтонное органическое вещество представлено в основном соединениями гумусовой природы, лигнин по своему коллоидно-химическому поведению в водных системах похож на эти соединения, поэтому он достаточно часто используется для исследования процессов коагуляции в качестве модельной примеси [11–13].

Раствор сульфатного лигнина концентрацией $1 \text{ г} \cdot \text{дм}^{-3}$ готовили путем растворения в 0.01 М растворе NaOH (ч.д.а.) сухой навески лигнина, предварительно выделенного из раствора черного щелока Сегежского ЦБК путем подкисления [14]. Рабочие растворы сульфатного лигнина с заданной цветностью 500°ХКШ готовили методом разбавления. Цветность воды до и после процесса коагуляции определяли спектрофотометрическим методом,***** по изменению этого контрольного параметра определялась эффективность работы коагулянтов.

Пробы с модельным раствором подвергали термостатированию в интервале температур 4–30°C при исследовании процесса коагуляции. Измерение pH системы выполняли с учетом температурной компенсации в автоматическом режиме (иономер И-160МИ*****), погрешность измерения pH ± 0.02 , температуры $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

Исследования проводили с помощью метода планированного эксперимента с целью построения математической модели процесса и выявления оптимальных областей эффективной очистки на примере сульфата алюминия и композиционного коагулянта-флокулянта. Применимость метода планированного эксперимента к исследованию условий коагуляции обсуждалась в работах [15, 16]. В данной работе был применен ротабельный центральный композиционный план второго порядка для трех факторов согласно методике [16]. В качестве факторов использовали концентрацию коагулянта (в расчете на активную концентрацию по Al^{3+} в системе), значение величины pH после введения реагентов и температуру проведе-

* ГОСТ 3758–75. Реактивы. Алюминий сернокислый 18-водный. Технические условия.

** ГОСТ Р 58220–2018. Руды нефелиновые небогатые. Технические условия.

*** ГОСТ 4204–77. Реактивы. Кислота серная. Технические условия.

**** ГОСТ Р 54921–2012. Концентраты цинковые. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой. Определение меди, свинца, кадмия, железа, алюминия, кобальта, сурьмы, марганца, мышьяка и индия.

***** ГОСТ 31868–2012. Вода. Методы определения цветности.

***** ГОСТ 22261–94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия. ТУ 4215-053-89650280–2009. Иономеры лабораторные И-160МИ.

Таблица 1

Уровни и интервалы варьирования факторов при ротатабельном планировании второго порядка

Фактор	Уровень факторов					
	изменение фактора (Δx)	величина «звездного плеча» ($-\alpha$)	нижний предел (-1)	основной уровень (0)	верхний предел ($+1$)	величина «звездного плеча» ($+\alpha$)
Температура (x_1)	10	-1.8	5	15	25	31.82
Концентрация (x_2)	10	3.18	10	20	30	36.82
pH (x_3)	3	0.9	3	6	9	11.05

ния эксперимента. Уровни и интервалы варьирования факторов приведены в табл. 1.

Исходные показатели качества воды: температура 15°C, концентрация алюмосодержащих компонентов 20 мг·дм⁻³, pH 6.0. Выходным параметром являлась цветность, по величине которой определялась эффективность удаления сульфатного лигнина из модельных систем после обработки реагентами и предварительного отстаивания в течение 30 мин в широком диапазоне pH при определенной концентрации коагулянта по активному алюминию и температуре раствора.

Обсуждение результатов

При использовании модифицированной методики пробного коагулирования были определены возможные механизмы взаимодействия компонентов системы, а также оптимальные условия процесса при использовании конкретного реагента или композиции. Так как коагуляция представляет собой многофакторный процесс, то исследования коагулирующей способности алюмосодержащих реагентов проводили в интервале концентраций по активному алюминию 10–30 мг·дм⁻³, который был предварительно определен согласно методикам [4, 17], в широком диапазоне pH,

при температурах 4–30°C, диапазон значений которых обусловлен сезонными колебаниями температуры воды, которая подается на водоочистные сооружения.

Экспериментальные данные (табл. 2) позволили получить статистические модели, связывающие значения выходных параметров с заданными условиями. Адекватность моделей оценивалась по критерию Фишера.

Были получены уравнения регрессии, описывающие поведение модельной системы при влиянии таких факторов, как температура, концентрация алюмосодержащего компонента и pH. На основе расчетной матрицы (табл. 2) были построены поверхности отклика, которые демонстрируют, как влияют режимные параметры на выходные характеристики системы (рис. 1–3). Как следует из результатов исследования, температура и pH системы оказывают существенное влияние на эффективность очистки, а фактор концентрации алюмосодержащего реагента в заданных условиях незначим.

Как и следовало ожидать [13], параметры pH и концентрация коагулянта Al₂(SO₄)₃ оказывают существенное влияние на изменение цветности системы. Поверхность отклика (рис. 1) описывает снижение цветности по мере роста температуры в области pH 3.5–6.5, в которой присутствуют ги-

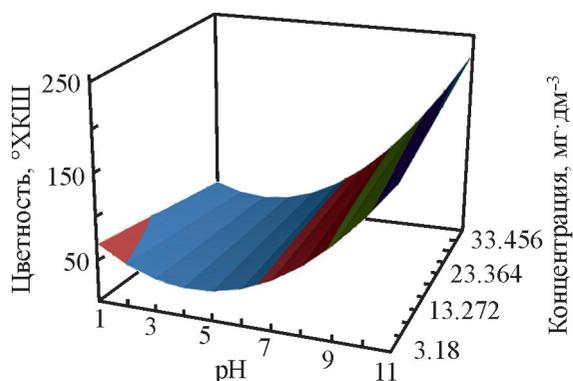


Рис. 1. Влияние концентрации активного алюминия и pH системы на цветность модельной системы при использовании Al₂(SO₄)₃ при T = 15°C.

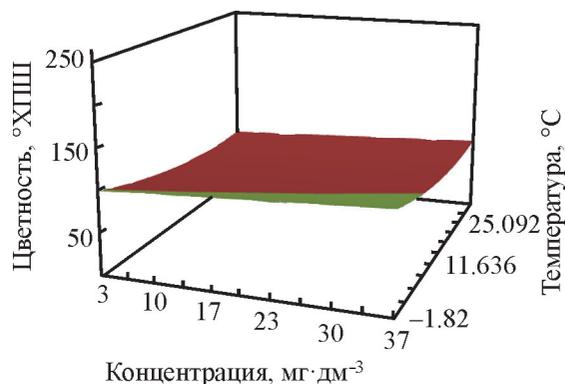


Рис. 2. Влияние концентрации коагулянта и температуры на цветность модельной системы при использовании Al₂(SO₄)₃ при pH 6.

Таблица 2

Расчетная матрица для композиционного плана второго порядка для трех факторов

Уровень факторов в кодированных переменных			Выходной параметр (цветность)	
температура (x_1)	концентрация (x_2)	pH (x_3)	композиционный коагулянт-флокулянт	$Al_2(SO_4)_3$
-1	-1	-1	26	61
1	-1	-1	14	24
-1	1	-1	25	36
1	1	-1	19	24
-1	-1	1	96	120
1	-1	1	85	100
-1	1	1	120	140
1	1	1	80	120
$-\alpha$	0	0	32	64
$+\alpha$	0	0	25	50

Уровень факторов в кодированных переменных			Выходной параметр (цветность)	
x_1	x_2	x_3	композиционный коагулянт-флокулянт	$Al_2(SO_4)_3$
0	$-\alpha$	0	36	43
0	$+\alpha$	0	15	35
0	0	$-\alpha$	18	35
0	0	$+\alpha$	120	220
0	0	0	35	40
0	0	0	25.4	42
0	0	0	38	43
0	0	0	22.3	45
0	0	0	34	51
0	0	0	38	52

дрозированные формы алюминия, активно взаимодействующие с лигнином. В этой области pH обеспечивается снижение цветности до требуемых показателей, которые нормируются для предпри-

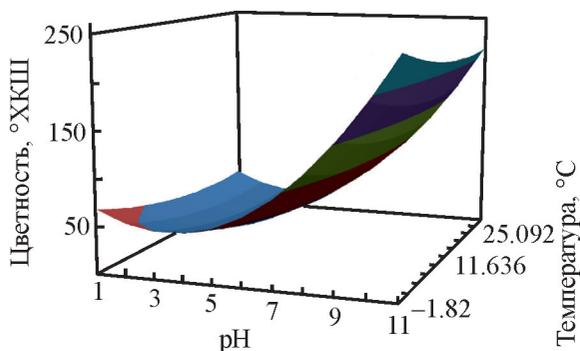


Рис. 3. Влияние температуры и pH на цветность модельной системы при использовании $Al_2(SO_4)_3$ при концентрации $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ по активному Al^{3+} .

ятий [15]. При более высоких значениях pH, где алюминий существует в виде аквакомплексов и алюминатных форм, происходит существенное повышение цветности системы. Отрицательно заряженные формы алюминия не позволяют снизить концентрацию загрязняющих веществ, так как в этой области pH они имеют одноименный заряд с коагулянтом. Следует отметить, что эта область pH (т. е. $pH < 8$) не представляет практического интереса как для технологии водоподготовки,* так и для очистки сточных вод,** так как в этой области pH

* ГОСТ Р 51232–98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

** Методика определения основных технологических параметров сооружений систем водоснабжения и водоотведения, очистки сточных вод и обработки осадка. Раздел 2. Т. 2. Водоотведение, очистка сточных вод и обработка осадка. М.: ТКГруппа, 2014. 356 с.

присутствующие алюминатные формы не взаимодействуют с лигногуминовыми веществами [17].

В исследованном диапазоне концентраций $Al_2(SO_4)_3$ (рис. 2) при pH 6 отмечается незначительное влияние температуры на эффективность обесцвечивания воды (поверхность отклика имеет незначительный уклон в сторону увеличения температуры), поэтому для данной модели этот фактор можно считать незначимым (фактор x_2 может быть исключен из уравнения). Следует подчеркнуть, что цветность при низких температурах возрастает при увеличении концентрации реагента. Однако нельзя исключить тот факт, что при других условиях исследования процесса (например, при более высоких концентрациях реагента) этот фактор может быть значимым. На практике при очистке воды прибегают к увеличению концентрации реагента [17].

Влияние температуры и pH на цветность модельной системы при использовании $Al(SO_4)_3$ при концентрации $20 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ по активному Al^{3+} более существенно, о чем свидетельствует поверхность отклика (рис. 3). В технологии физико-химической очистки воды наибольшую сложность представляют колебания значений температуры на входе в очистное оборудование. При понижении температуры (например, при колебаниях температуры окружающей среды и при отсутствии в технологии стадии предварительного подогрева) снижается активность алюмосодержащих реагентов [18, 19], что не позволяет обеспечить значения требуемых параметров качества воды на этой стадии очистки. Принято считать, что процесс быстрой агрегации частиц [19, 20] при низкой температуре замедляется. Полученные зависимости демонстрируют снижение цветности при понижении температуры даже в области pH от 5 до 7 единиц. При увеличении температуры повышается скорость гидролиза алюмосодержащих компонентов, что способствует увеличению скорости формирования и отделения твердой фазы, что в конечном счете ускоряет процесс коагуляции лигниносодержащих примесей. Процесс поддержания оптимальной температуры будет требовать дополнительных мероприятий, что существенно удорожает процесс очистки. В случае отсутствия таких мер возникает необходимость доочистки воды при вынужденном увеличении дозы реагента.

Понижение температуры воды в очистном оборудовании также приводит к уменьшению биохимической эффективности микроорганизмов активного ила и, как следствие, к росту остаточных концентраций загрязняющих веществ в очищенных сточных водах на 20–40%, т. е. снижению эффективности очистки [21].

Исследование процесса коагуляции в присутствии композиционного коагулянта-флокулянта в равных условиях показало, что остаточные концентрации лигногуминовых веществ, обуславливающих цветность системы, меньше, чем при использовании $Al_2(SO_4)_3$, причем остаточная цветность соответствует допустимым значениям* и мало изменяется в интервале pH 2.0–8.0 (рис. 4–6).

При использовании композиционного коагулянта-флокулянта эффективное снижение цветности проявляется в более широком диапазоне pH, о чем свидетельствует поверхность отклика, представленная на рис. 4. Однако необходимо учесть, что фактор концентрации является незначимым в заданном диапазоне. Снижение цветности можно объяснить наличием в составе композиционного коагулянта-флокулянта помимо алюминия других компонентов, обладающих коагулирующей способностью, например кремния, титана, кальция, железа, которые, согласно правилу Шульца–Гарди, обладают коагулирующей способностью, что создает дополнительный устойчивый эффект осветления с образованием крупных хлопьев, хорошо седиментирующих в технологическом оборудовании [3, 7, 22, 23].

Присутствие кремниевой кислоты способствует полимеризации и более быстрому образованию агрегатов и их седиментации [22]. Это гарантирует высокую эффективность работы очистного оборудования в интервале pH 6.0–8.0, который является наиболее оптимальным как для сброса, так и для передачи воды на стадию биологической очистки, причем без превышения остаточного алюминия в очищенной воде. При значении $pH \geq 8.0$ отмечается увеличение остаточной цветности, но она значительно ниже, чем в случае использования традиционного реагента.

При исследовании влияния концентрации алюминия в составе композиционного коагулянта-флокулянта (рис. 5) и температуры при pH 6 на остаточную цветность модельной воды отмечается незначительное изменение этих факторов. Поверхность отклика имеет практически горизонтальную плоскость, что свидетельствует о стабильной работе реагента во всем диапазоне концентраций. Эффект стабильной работы композиционного коагулянта-флокулянта обеспечивается наличием соединений алюминия и кремния, которые специфическим образом взаимодействуют с загрязняющими веществами, образуя новые органоминеральные соединения. Способность этих двух компонентов образовывать пространствен-

* ГОСТ Р 51232–98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества.

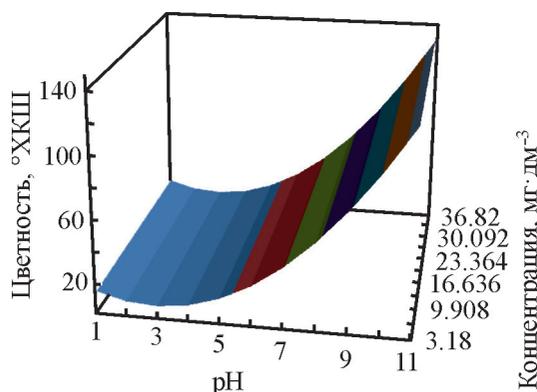


Рис. 4. Влияние концентрации коагулянта и рН системы на цветность модельной системы при использовании композиционного коагулянта-флокулянта при $T = 15^\circ\text{C}$.

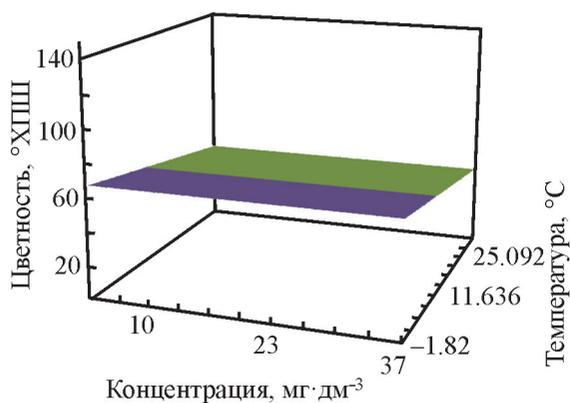


Рис. 5. Влияние концентрации коагулянта и температуры на цветность модельной системы при использовании композиционного коагулянта-флокулянта при рН 6.

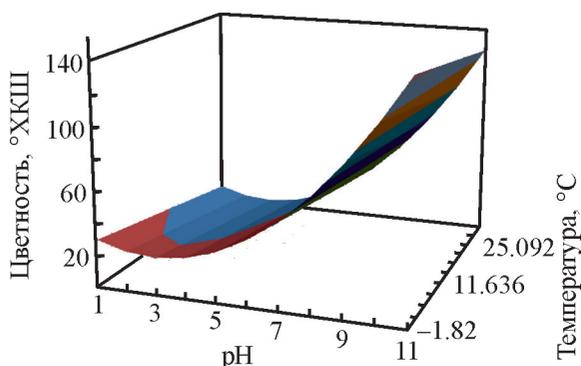


Рис. 6. Влияние рН и температуры системы на цветность модельной системы при использовании композиционного коагулянта-флокулянта при концентрации $20 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ по активному Al^{3+} .

ные структуры с присутствующими органическими веществами в воде отмечается в ряде работ [6, 22]. Таким образом, использование композиционного

коагулянта-флокулянта имеет явное преимущество по эффективному снижению цветности исследуемой системы при всех исследуемых температурах. Эффективность действия композиционного коагулянта-флокулянта снижается в щелочной среде (рис. 6), где алюминий будет находиться в виде сложных аквакомплексов, не взаимодействующих с сульфатным лигнином, что приводит к повышению цветности модельной системы.

Необходимо также отметить, что наличие соединений кальция и титана в составе нефелинового концентрата позволяет снизить устойчивость системы в результате взаимодействия с лигнином. Наиболее эффективно этот процесс происходит, когда в систему вводят не осветленную часть композиционного коагулянта-флокулянта, а его суспензию. Однако в этом случае необходимо введение дополнительных факторов, учитывающих концентрацию замутнителя в системе и его влияние на гетерокоагуляционные процессы в ней.

Выводы

Исследование методом планируемого эксперимента позволило получить адекватные модели оценки эффективности коагулирующей способности алюмосодержащих реагентов. В работе показано, что коагулирующая способность алюмосодержащих коагулянтов при соизмеримых дозах по активному алюминию может существенно различаться при разных значениях рН.

Установлено, что композиционный низкоконцентрированный коагулянт-флокулянт, содержащий в своем составе соединения не только алюминия, но и кремния, титана, кальция, железа, обладает технологическим преимуществом в обеспечении стабильной работы очистного оборудования за счет высокой эффективности процесса коагуляции в интервале рН 6.0–8.0 при более низком содержании алюминия. Следует также отметить, что коагулирующая способность сохраняется при варьировании температуры от 4 до 30°C , что является важным критерием для практического применения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Комитету по науке и высшей школе Санкт-Петербурга за признание данного направления исследований как проект-победитель в номинации «Лучшая научно-инновационная идея» в конкурсе лучших инновационных проектов в сфере науки и высшего образования Санкт-Петербурга в 2019 году.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Дягилева Алла Борисовна, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5983-4550>
Смирнова Анастасия Игоревна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6429-1490>

Список литературы

- [1] Кузин Е. Н., Кричинина Н. Е. Отвержденный алюмокремниевый флокулянт-коагулянт — новый реагент для водоочистки // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2015. Т. 18. С. 78–81.
- [2] Пат. РФ 2588535 (опубл. 2016). Способ получения алюмокремниевых флокулянтов-коагулянтов.
- [3] Пат. 2656305 (опубл. 2018). Способ получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта-флокулянта на основе нефелинового сырья и золы.
- [4] Смирнова А. И., Дягилева А. Б., Присмакова А. Е. Технология получения низкоконцентрированного композиционного коагулянта-флокулянта // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1633–1641. <https://doi.org/10.1134/S0044461818110142> [Smirnova A. I., Dyagileva A. B., Prismaikova A. E. Technology for obtaining low-concentration composite coagulant-flocculant // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1839–1846. <https://doi.org/10.1134/S1070427218011150>].
- [5] Lorentsson A. V., Chernoberezhskii Y. M., Dyagileva A. B. Determination of the optimal conditions for the coagulation-based water purification using modified coagulation test // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 1. С. 94–96 [Lorentsson A. V., Chernoberezhskii Y. M., Dyagileva A. B. Determination of the optimal conditions for the coagulation-based water purification using modified coagulation test // Colloid J. 2002. T. 64. N 1. P. 87–89].
- [6] Смирнова А. И., Дягилева А. Б. Механизм формирования органоминеральных структур на основе сульфатного лигнина и алюмосодержащих компонентов // Изв. вузов. Лесн. журн. 2011. № 6. С. 112–118.
- [7] Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. С. 48–61.
- [8] Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Основы золь-гель технологии кремнезема. М.: ИКЦ Академкнига, 2004. С. 154–163.
- [9] Веляев Ю. О., Захаров В. И., Майоров Д. В. Совершенствование технологии флокулянта на основе нефелина // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. №5. С. 129–135.
- [10] Лозовик П. А., Мусатова (Зобкова) М. В., Рыжиков А. В. Автохтонное и аллохтонное органическое вещество в разнотипных озерах Карелии // Вода: химия и экология. 2014. № 4. С. 11–17.
- [11] Морева Ю. Л., Чернобережский Ю. М. Исследование ультрафильтрационного выделения сульфатного лигнина из его разбавленных водных растворов в присутствии $Al_2(SO_4)_3$ // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 12. С. 1978–1981 [Moreva Y. L., Chernoberezhskii Y. M. Study of ultrafiltration recovery of sulfate lignin from its dilute aqueous solutions in the presence of $Al_2(SO_4)_3$ // Russ. J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 12. P. 2106–2109. <http://doi.org/10.1134/S1070427210120074>].
- [12] Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг. М.: Лесн. пром-сть, 1975. С. 38–53.
- [13] Чернобережский Ю. М., Атенесян А. А., Дягилева А. Б., Лоренцсон А. В., Лещенко Т. В. Влияние концентрации сульфатного лигнина на эффективность его коагуляционного выделения из водных растворов электролитов // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 7. С. 1189–1192 [Chernoberezhskii Yu. M., Dyagileva A. B., Atanesyan A. A., Leshchenko T. V. Influence of the kraft lignin concentration on the efficiency of its coagulation recovery from aqueous electrolyte solutions // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. N 7. P. 1166–1169. <http://doi.org/10.1023/A:1020741019151>].
- [14] Radoykova T., Nenikova S., Valchev I. Black liquor lignin products, isolation and characterization // J. Chem. Technol. Metal. 2013. V. 48 (5). P. 524–529.
- [15] Birjandi N., Younesi H., Bahramifar N. Treatment of wastewater effluents from paper-recycling plants by coagulation process and optimization of treatment conditions with response surface methodology // Appl. Water Sci. 2016. V. 6. N 4. P. 339–348. <https://doi.org/10.1007/s13201-014-0231-5>
- [16] Седова Е. Л., Воронцов К. Б., Буркова С. А. Влияние условий коагуляционной обработки на эффективность очистки лигнинсодержащей сточной воды по данным планированного эксперимента // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 4. С. 159–167. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.4.159>
- [17] Бойкова Т. Е., Богданович Н. И., Воронцов К. Б. Эффективность применения коагулянтов при водоподготовке в целлюлозно-бумажной промышленности в условиях Севера // Изв. вузов. Лесн. журн. 2019. № 1. С. 141–152. <https://doi.org/10.17238/issn0536-1036.2019.1.141>
- [18] Фомина В. Ф., Фомин А. В. Опыт эксплуатации напорных флотаторов при очистке маломутных

- цветных вод реки Вычегды // Водоснабжение и сан. техника. 2016. № 5. С. 9–16.
- [19] Драгинский В. А., Алексеева Л. П., Гетманцев С. В. Коагуляция в технологии очистки природных вод. М.: ГУП ВИМИ, 2005. С. 91–188.
- [20] Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. С. 23–156.
- [21] Пат. РФ 2033973 (опубл. 1995). Способ управления процессом очистки сточных вод.
- [22] Царьков А. Ю., Шабанова Н. А. Закономерности золь-гель процессов в щелочном коллоидном кремнеземе // Успехи в химии и хим. технологии. 2008. Т. 22. № 3 (83). С. 32–35.
- [23] Пат. РФ 2283286 (опубл. 2006). Нефелиновый коагулянт.
-

ВЛИЯНИЕ ПРОТИВОИОНА ВО ВВОДИМОМ ДИАТОМИТОВОМ ИОНООБМЕННИКЕ НА АДГЕЗИОННУЮ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ПРОТИВОКОРРОЗИОННЫХ БИТУМНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

© Н. Н. Петров^{1,2}, А. С. Аловягина², Д. В. Грицун², Ю. Г. Петрова³,
А. Б. Фурсина², Н. Н. Буков²

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

² Кубанский государственный университет, Факультет химии и высоких технологий,
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149

³ Лаборатория электрохимической защиты «Газпром ВНИИГАЗ»,
142717, пос. Развилка Ленинского р-на Московской обл., Проектируемый проезд 5537
E-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в Редакцию 7 декабря 2019 г.

После доработки 14 декабря 2020 г.

Принята к публикации 11 января 2021 г.

Изучено влияние вводимого в качестве активного наполнителя диатомита в различных ион-модифицированных формах на адгезионную стойкость битумно-неорганических защитных систем при их катодной поляризации. Показана зависимость катодного отслаивания и, как следствие, адгезионной долговечности битумно-полимерных защитных покрытий от ионного состава модифицированной диатомитовой глины. Введенный Na^+ по результатам десятидневной поляризации увеличивает отслоение относительно исходного битума на 33%, тогда как ионы металлов, образующих нерастворимые гидроксиды, по степени подавления «ячейки отслаивания» располагаются в следующий возрастающий ряд: $\text{Co}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$, $\text{Zn}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Cu}^{2+} < \text{Ni}^{2+}$. Обсуждены физико-химические механизмы, оказывающие воздействие на промотирование или ингибирование отслоения полученных систем. Результаты исследования могут стать основой для дальнейшей разработки долговечных защитных покрытий.

Ключевые слова: ион-модифицированный диатомит; катодное отслаивание; адгезионная долговечность; битумно-неорганическая противокоррозионная защитная система

DOI: 10.31857/S0044461821020158

До недавнего времени при защите от коррозии металлических конструкций и сооружений полимерными покрытиями основными требованиями, предъявляемыми к покрываемым системам, являлись их высокие диэлектрические характеристики и хорошая адгезия к защищаемой поверхности. Однако вследствие неизбежного старения структуры покрытий и, как следствие, деградации их защитных свойств такой подход оказался недостаточным [1]. Защитный ресурс покрытия во многом связан с сохранением адгезионной связи металл/покрытие, препятствующей образованию дефектов в защитных пленках в процессе эксплуатации [2, 3]. Под действием внеш-

них условий в изоляционных покрытиях происходит накопление скрытых дефектов, что приводит к скачкообразной потере защитных характеристик (см. схему).

Классическая схема в борьбе с коррозией конструкций и сооружений в различных водных средах и почвах предполагает наличие наряду с пассивными методами защиты активных методов, таких как протекторная и катодная защита, которые основаны на подавлении анодных процессов растворения металла. Однако в условиях поляризации электрическим током долговечность традиционных полимерных покрытий снижается из-за их склонности к отслаи-



ванию (катодное отслаивание покрытия). Это явление обуславливает образование так называемых «ячеек отслаивания», в которых происходит проникновение электролита под отслаивающееся покрытие и анодное растворение металла. Так, опыт эксплуатации подземных магистральных трубопроводов показывает, что, несмотря на достаточно полную защищенность трубопроводов от коррозии электрохимической защитой, большинство выявляемых повреждений являются повреждениями коррозионного характера, обусловленными отслаиванием гидроизоляционных покрытий [4, 5].

Для защиты подземных магистральных трубопроводов широко применяются различные битумно-полимерные покрытия, в которых битумно-полимерная матрица используется в качестве как адгезионного связующего, так и армированного стеклосеткой защитного слоя, обеспечивающего гидроизоляцию стальных трубопроводов [6].

Цель работы — исследование влияния модификации битумно-диатомитовой матрицы ионами металлов на устойчивость к катодному отслаиванию и адгезионную долговечность получаемых композитов.

Экспериментальная часть

Объекты исследований: порошок природной кальцитной диатомитовой глины месторождения в Пензенской области (ООО «Производственная Компания Квант») и ее модифицированные образцы; битумное связующее, образующее двухслойное битумно-полимерное покрытие с промышленной полиэтиленовой оберткой (АО «Делан» [6]; двухслойные покрытия на основе приготовляемых по нижеописанной методике битумно-диатомитовых связующих.

Воздушно-сухую диатомитовую глину помещали в 10 мас%-ные водные растворы хлоридов соответствующих металлов при объемном соотношении глина:раствор = 1:3 и выдерживали при температуре окружающего воздуха 7 сут, после этого суспензию глины отфильтровывали и промывали пятикратным избытком дистиллированной воды. Состав получаемых наполнителей определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе EDX-800HS2 (Shimadzu) (табл. 1).

Приготовление битумно-диатомитового связующего осуществляли смешиванием предварительно

Таблица 1

Химический состав исходного и модифицированного хлоридом никеля диатомита

Компонент диатомита	Содержание, мас%	
	исходный диатомит (Ca ²⁺ -форма)	диатомит после выдерживания в 10 мас%-ном растворе NiCl ₂
SiO ₂	84.20	84.02
Al ₂ O ₃	7.87	8.30
Fe ₂ O ₃	4.20	4.00
K ₂ O	2.03	1.87
MgO	0.86	0.79
TiO ₂	0.52	0.50
CaO	0.35	—
NiO	—	0.55

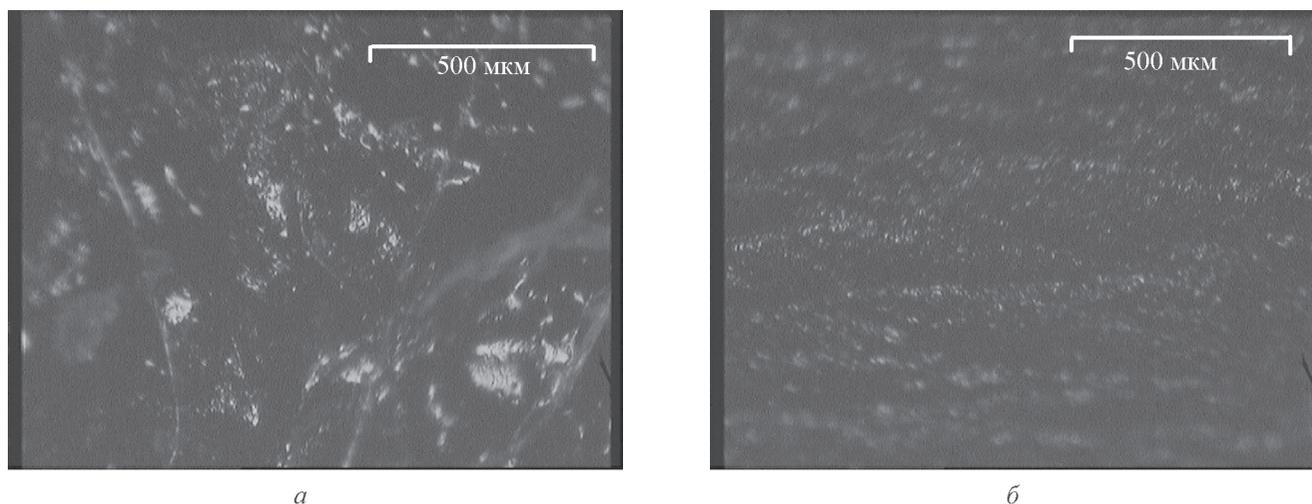


Рис. 1. Микрофотографии поперечного среза получаемых образцов исходного битумного компаунда (а), битумно-диатомитового композита (б).

подготовленного порошка глины с битумным компаундом при температуре текучести битума в заранее подобранных условиях (механическое перемешивание расплава в течение 10–15 мин с зубчатой насадкой диаметром 7 см при 80–120 об·мин⁻¹ в химическом термостойком стакане объемом 250 см³), обеспечивающих однородность распределения наполнителя в полимерной матрице (рис. 1). Наполнитель вводили в максимально возможной концентрации (10 мас%), обеспечивающей неизменность начальных физико-механических характеристик битума [6]. Для контроля однородности битумных смесей использовали ИК-микроскоп с оптической визуализацией Hyperion 2000 (Bruker).

Перед введением полученную диатомитовую глину высушивали при температуре 110°C до воздушно-сухого состояния и просеивали полученный перемолот на планетарной мельнице порошок. В дальнейшем использовали фракцию частиц, прошедших сито 25 мкм.

На предварительно подготовленные до степени Sa 3 стальные пластины (низкоуглеродистая сталь Ст.3*), подогретые до температуры 100 ± 20°C, нанесли изучаемый битумный расплав толщиной 1–2 мм (температура расплава 180–190°C) при одновременном нанесении (без потери текучести битума) полимерной обертки при прокатке ее валиком до сцепления со связующим. Полученные образцы 100 × 100 мм оставляли охлаждаться при температуре 25 ± 5°C в условиях открытой атмосферы в течение 3 сут, после чего определяли их стойкость к катодному отслаиванию.

* ГОСТ 380–2005. Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки (с Изменением № 1).

Изучение адгезионной долговечности материалов, в том числе в условиях катодной поляризации, проводили с помощью теста на катодное отслаивание. Данный метод хорошо имитирует реальные условия жизненного цикла покрытия [7] вследствие сходной природы отслаивания покрытия при проникновении под него электролита и формирующейся «ячейки отслаивания» в условиях катодной поляризации. Испытания проводили по методике.** Образцы выдерживали в растворе электролита под действием катодного тока в течение 10 дней при температуре 25 ± 5°C.

Влияние природы вводимого в ионообменник активного иона оценивали по коэффициентам ингибирования отслаивания изучаемых систем, вычисленных по уравнению

$$Z_{\text{disb}} = \frac{S_0 - S_{\text{mod}}}{S_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где S_0 — площадь отслаивания исходного полимерного связующего (см²), S_{mod} — площадь отслаивания полимерного связующего с введенным диатомитовым микрорезервуаром в соответствующей ионной форме (см²), Z_{disb} — коэффициент ингибирования отслаивания (%).

Обсуждение результатов

Диатомитовые глины представляют собой слоистые алюмосиликаты с толщиной слоев (межплоскостным расстоянием, перпендикулярным плоскости

** ГОСТ Р 51164–98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.

Таблица 2

Физико-химические характеристики субфаз соответствующих ионов изучаемых систем
($pK = -\lg K_{sol}$, где K_{sol} — константа растворимости)

Субфаза	Ni(OH) ₂	Zn(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Co(OH) ₂	Cu(OH) ₂	Литературный источник
Константа растворимости pK_{sol}	15.2	15.52	11.15	5.19	14.9	19.32	Данные*
Водородный показатель среды начала растворения субфазы pH_{sol}	14	10.5	8.4	11.3	7	12	[9]

* *Логинев Н. Я.* Аналитическая химия. М.: Просвещение, 1979. С. 457–468.

спайности) около 9 Å. Роль потенциалопределяющих ионов играют покрывающие поверхности таких тонких пластинок кремнекислотные группы, тогда как противоионами, способными к ионному обмену, в основном являются ионы натрия (Na-форма глин) и кальция.*

Используемый диатомит способен к ионному обмену мобильных катионов его состава (табл. 1). Например, исходные мобильные Ca²⁺-ионы из состава диатомита легко замещаются на вводимые ионы Ni²⁺, что позволяет рассматривать глину как ионообменный микрорезервуар с запасом активных катионов.

Система, содержащая во введенном диатомите ион натрия, показывает относительно ненаполненного связующего рост отслоения (рис. 2). По всей видимости, ионы натрия, введенные в диатомит, способствуют тому, что компенсирующие поверхностный положительный заряд гидроксид-ионы из подщелачиваемого в результате катодной поляризации при электродного пространства диффундируют к границе субстрат–покрытие и в отсутствие барьеров для массообмена провоцируют добавочную деструкцию в адгезионном слое.

Введение же в микрорезервуар других ионов металлов, образующих малорастворимые или нерастворимые гидроксиды (табл. 2), приводит к уменьшению отслаивания, что согласуется с механизмом «самовосстановления адгезионной связи», предложенным в работе [8], для иона церия (3+), вводимого в полимер в монтмориллоните. Увеличение адгезионной стойкости происходит за счет взаимодействия активного фазового элемента материала покрытия с исходными или индуцированными соединениями внешней агрессивной среды. Конечным продуктом является новая когезионно совместимая фаза (субфаза) на межслойной границе субстрат–покрытие (табл. 2).

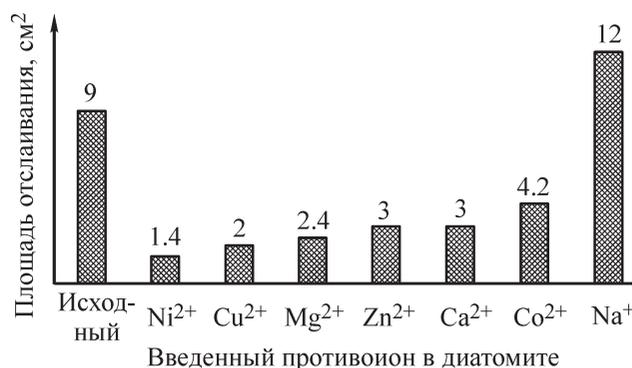
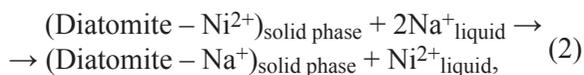


Рис. 2. Зависимость катодного отслаивания битумно-диатомитовых систем от их состава.

Система, содержащая в качестве активного элемента ион Ni²⁺, показывает наименьшее отслаивание. Защитный механизм, влияющий на долговечность адгезии, может быть представлен схемой рис. 3.

Ионообменный резервуар в структуре покрытия начинает в результате обмена высвобождать ионы Ni²⁺, связывающие провоцирующие деструкцию в адгезионном слое гидроксид-ионы электролита в твердофазные соединения, тем самым обеспечивая образование на границе защищаемый материал–покрытие субфазы (нерастворимого твердого основания Ni(OH)₂ [уравнения (2), (3)], блокирующей начавшийся приток щелочи из электролита к межфазовой поверхности, тем самым барьерно защищая металлическую поверхность.



Коэффициенты ингибирования отслоения (Z_{disb}) прямолинейно зависят от значений pH начала растворения соответствующих гидроксидов, образующихся в результате массообмена микрорезервуара с внешней средой в ходе теста (рис. 4).

* *Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М: Москов. ун-т, 1982. С. 212.

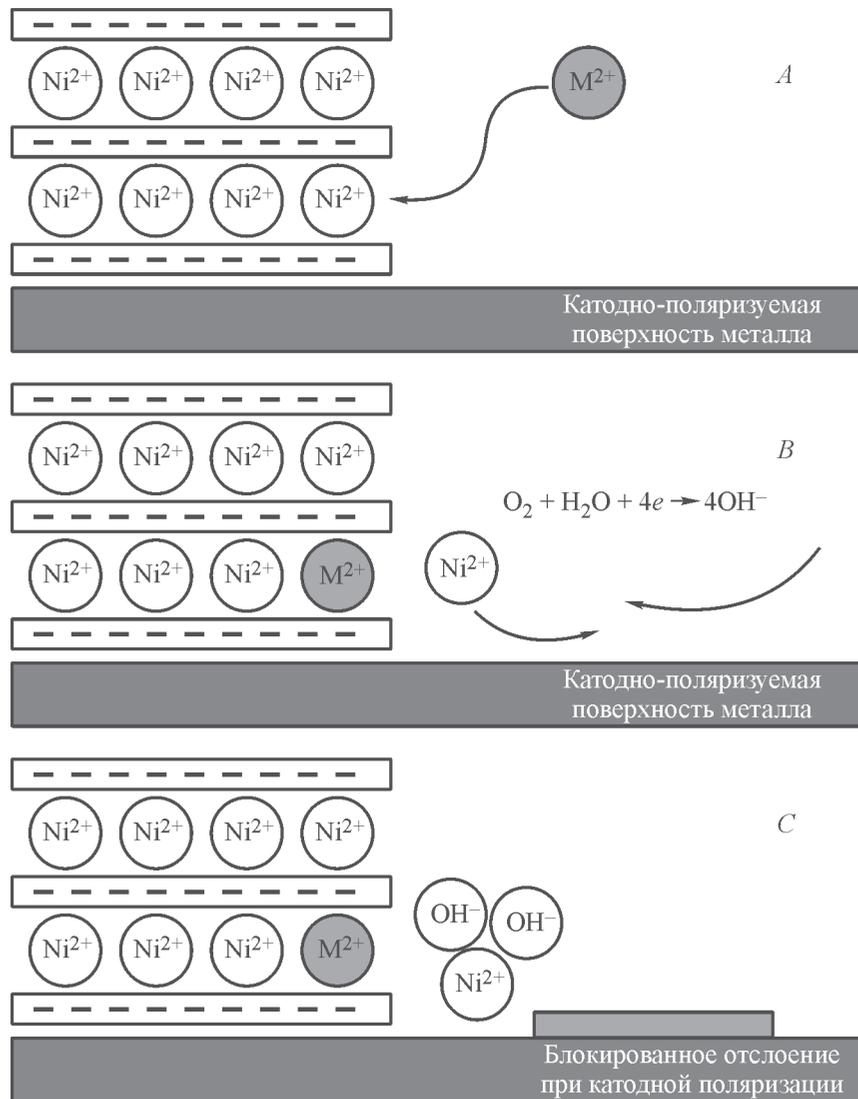


Рис. 3. Механизм ингибирования катодного отслаивания покрытия при введении ионообменного микрорезервуара (диатомитовой глины) с активным катионом.

A — самодиффузия внешних ионов в толще покрытия, *B* — ионный обмен в микрорезервуаре катионов электролита на активные защитные катионы и их высвобождение, *C* — связывание гидроксид-ионов электролита в нерастворимую твердую субфазу.

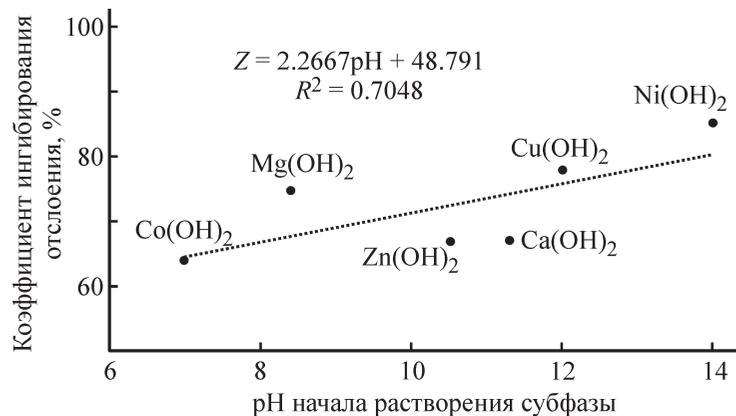


Рис. 4. Влияние pH начала растворения субфазы на коэффициент ингибирования отслоения.

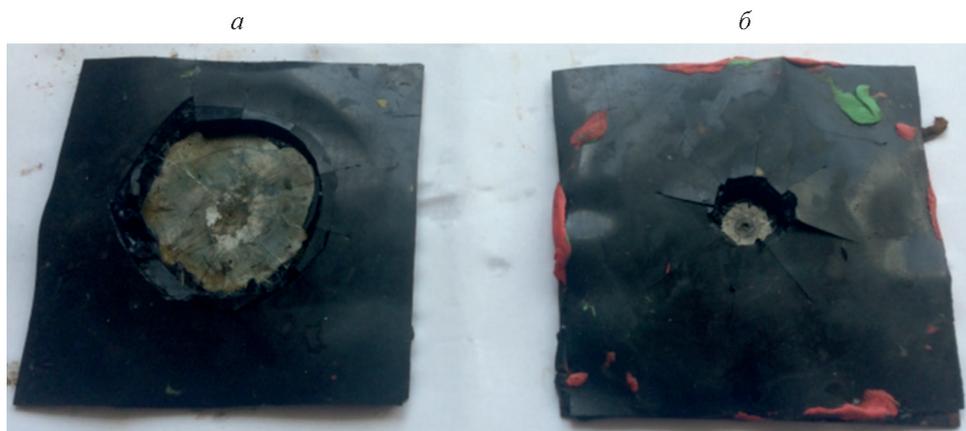


Рис. 5. Фотоснимки изучаемых битумно-полимерных покрытий после процедуры теста катодного отслаивания (период экспозиции 10 сут) с введенным диамитом в Na^+ -форме (а) и в Ni^+ -форме (б).

Наибольшая адгезионная стойкость достигается для наиболее устойчивой в щелочной среде субфазы. На рис. 5 приведены фотоснимки битумно-полимерного покрытия с введенным ионом никеля, показывающего наибольшее ингибирование отслоения. Гидроксид никеля обладает наибольшим рН начала растворения. Ингибирование отслоения для этой системы относительно исходной немодифицированной диатомитом составляет около 90%. Скорость отслоения зависит от природы испытываемой системы и субстрата, ее адгезионной стойкости и долговечности. Таким образом, адгезионная долговечность при введении диатомита в Ni^{2+} -форме возрастает в 10 раз.

Выводы

При введении в органическое связующее диатомитовой глины с противоионами металлов, образующих нерастворимые или малорастворимые гидроксиды, наблюдается повышение адгезионной стабильности получаемых композитов, при этом на степень ингибирования отслоения получаемых систем влияет природа противоиона в диатомитовом микрорезервуаре и зависящий от нее рН растворения соответствующего субфазного гидроксида. Блокирование притока щелочного раствора из электролита к межфазовой поверхности при образовании в разной степени нерастворимых оснований на границе субстрат–покрытие вероятнее для соединений, имеющих более высокую стабильность при высоком рН агрессивной внешней среды, что при прочих равных условиях дополнительно барьерно защищает металлическую поверхность в условиях «ячейки отслаивания».

Полученные результаты могут стать основой для дальнейшей разработки долговечных защитных покрытий в практике противокоррозионной защиты сталей и других черных металлов.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. Н. Петров, Н. Н. Буков — литературный обзор и формулировка цели исследования, планирование эксперимента; А. Б. Фурсина, Ю. Г. Петрова — апробация экспериментальных методик; А. С. Аловягина, Д. В. Грицун — модификация диатомита, подготовка поверхности стали, приготовление и нанесение покрытий; Ю. Г. Петрова — контроль качества получаемых покрытий, проведение теста катодного отслаивания; А. Б. Фурсина — статистическая обработка данных; текст статьи — Н. Н. Петров, Н. Н. Буков, А. Б. Фурсина (рисунки).

Информация об авторах

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

Аловягина (Шостенко) Анастасия Станиславовна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6794-3084>

Гришун Дарья Валерьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2988-0158>

Петрова Юлия Геннадьевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7364-5924>

Фурсина Ангелина Борисовна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5000-4403>

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

Список литературы

- [1] Momber A. W., Plagemann P., Stenzel V. The adhesion of corrosion protection coating systems for offshore wind power constructions after three years under offshore exposure // *Int. J. Adhes. Adhes.* 2016. V. 65. P. 96–101. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2015.11.011>
- [2] Jenkins A. T. A., Armstrong R. D. The breakdown in the barrier properties of organic coatings due to filiform corrosion // *Corros. Sci.* 1996. V. 38. N 7. P.1147–1157. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00009-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00009-1)
- [3] Panyushkin V., Petrov N., Sokolov M., Bukov N. Highly efficient hybrid protective materials for technically complicated systems in natural aggressive conditions // *Handbook of Ecomaterials* / Eds L. Martínez, O. Kharissova, B. Kharisov. Springer, Cham, 2019. P. 3291–3301. https://doi.org/10.1007/978-3-319-68255-6_58
- [4] Агинец П. В., Александров Ю. В. Исследование критериев ЭХЗ в отслаивании изоляционного покрытия газопровода // *Территория НЕФТЕГАЗ*. 2010. № 2. С. 23–26.
- [5] Колотовский А. Н., Кузьбожев А. С., Агинец П. В. Оценка поврежденности подземных трубопроводов на основе данных ВТД перед капитальным ремонтом изоляции // *Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе*. 2009. № 3. С. 31–35.
- [6] Пат. РФ 2325586 (опубл. 2008). Изоляционная битумно-полимерная мастика.
- [7] Mahdavi Fariba, Forsyth Maria, Tan Mike Y. J. Techniques for testing and monitoring the cathodic disbondment of organic coatings: An overview of major obstacles and innovations: Review // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 105. P. 163–175. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.11.034>
- [8] Self-healing properties of new surface treatments / Eds L. Fedrizzi, W. Fürbeth, F. Montemor. Frankfurt: European Federation of Corrosion and The Institute of Materials by Maney Publishing, 2011. P. 20–26.
- [9] Scholz F., Kahlert H. The calculation of the solubility of metal hydroxides, oxide-hydroxides, and oxides, and their visualization in logarithmic diagrams // *ChemTexts*. 2015. V. 1. N 1. P. 3–9. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0006-0>

Величие личности определяется не только ее местом в истории, но и его значением для будущего.

Зафар Мирзо

К 100-ЛЕТИЮ РУССКОГО УЧЕНОГО — МАКСИМА МАКСИМОВИЧА СЫЧЕВА (02.02.1921–10.07.1991)



Второго февраля 2021 года исполняется 100 лет со дня рождения масштабного ученого и специалиста в области химии и технологии вяжущих веществ и неорганических полимеров и клеев, заслуженного деятеля науки и техники, участника Великой Отечественной войны, доктора технических наук, профессора Сычева Максима Максимовича, много лет входившего в состав редакционной коллегии Журнала прикладной химии. Он активно участвовал в работе Научного совета АН СССР по жаростойким материалам и Научно-технического совета Минстройматериалов СССР (секция цементов).

Заметка представлена в авторской редакции.

Трудовая деятельность М. М. Сычева отмечена государственными наградами. Учебник «Химическая технология вяжущих материалов» (Бутт Ю. М., Сычев М. М., Тимашев В. В. 1980 г.) получил премию МВО СССР.

М. М. Сычев в 1946 году окончил Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Максим Максимович проработал в Институте всю жизнь, защитил кандидатскую и докторскую диссертации, а с 1962 по 1991 г. возглавлял кафедру «Химическая технология вяжущих материалов», переименованную в 1979 году по его инициативе в кафедру «Химическая технология неорганических полимерных связующих и композиционных материалов». Он был одним из организаторов, а затем многие годы деканом факультета технологии силикатов.

Максим Максимович значительно расширил представления о закономерностях проявления вяжущих свойств на основе соединений большинства элементов Периодической системы. В продолжение идей Д. И. Менделеева, который собрал все известные на тот момент химические элементы в единую таблицу и расположил их в соответствии с электронным строением, Максим Максимович показал, что соединения на основе многих из этих элементов обладают вяжущими свойствами и это также связано с их электронным строением. Сформулированные М. М. Сычевым основные условия проявления вяжущих свойств в различных системах выражают в обобщенной форме связь между физическими и химическими явлениями при твердении, устанавливая взаимосвязь между энергией химической связи новообразований твердеющей системы и ее физико-механическими свойствами.

Максим Максимович занимался ультрадисперсными золь-гель технологиями, выявлением механизмов химической активации твердения, модифицированием поверхности, изучал закономерности проявления веществами электронодонорных и акцепторных свойств; значительное внимание уделял исследованию природы, концентрации и свойств активных

центров. Он автор работ по исследованию химических аспектов адгезии вяжущих систем, показавших химическую составляющую адгезии.

Вклад Максима Максимовича в развитие науки о вяжущих системах заключается в том, что он установил взаимосвязи физических и физико-химических характеристик сырьевых шихт с их реакционной способностью, а также технологическими свойствами цементного клинкера. Он возглавлял ряд работ по комплексному использованию сырья, обеспечивающего создание малоотходных и замкнутых технологических циклов с высокими технико-экономическими и экологическими показателями. М. М. Сычев внес большой вклад в теорию и практику фосфатных цементов, расширил палитру связок и новых неорганических клеев со специальными свойствами. Под его руководством создан широкий спектр новых связующих со специальными свойствами (высокотемпературными, электроизоляционными, проводящими, магнитными, защитными от излучения, кислотостойкими, теплоизоляционными), которые нашли применение в электронике, ядерной энергетике, металлургии и машиностроении.

В развитие идей И. Р. Пригожина Максим Максимович с коллегами рассматривал термодинамическую природу вяжущих и дисперсных систем, а процессы твердения — как самоорганизацию нелинейных неравновесных процессов. В соавторстве с Д. И. Штакельбергом М. М. Сычев занимался самоорганизацией вяжущих дисперсных систем и внес значительный теоретический вклад в термодинамику необратимых процессов твердения.

Максим Максимович обладал незаурядным, масштабным, дальновидным умом, позволившим ему не

только значительно расширить существующие на тот момент знания в области твердения вяжущих, но и вывести их на другой качественный уровень.

Идеи М. М. Сычева заложили мощную основу для будущего развития как вяжущих систем, так и материалов на их основе. Эти идеи нашли развитие и продолжение в работах его учеников, которые черпают знания и новые мысли из его книг и монографий — фундаментальных в этой области знаний.

Под руководством М. М. Сычева подготовлено более 1000 инженеров, свыше 50 кандидатов и несколько докторов наук. Он автор 100 изобретений и 350 публикаций. Выполненные под его руководством работы внедрены на ведущих предприятиях строительной отрасли СССР, в том числе на цементных заводах Воркуты, Новороссийска, Пикалево и др.

Т. Эдисон сказал: «Важнейшая задача цивилизации — научить человека мыслить!» Этому учил своих учеников Максим Максимович — уметь мыслить и любить свое дело так, как это умел он — человек тонкого, глубокого и незаурядного мышления.

Руководитель отделения вяжущих материалов кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов СПбГТИ (ТУ) д.т.н., профессор *А. С. Брыков*

Заведующий кафедрой теоретических основ материаловедения СПбГТИ (ТУ) д.т.н., профессор *М. М. Сычев (сын)*

Профессор кафедры специальных сооружений ракетно-космических комплексов ВКА им. А. Ф. Можайского д.т.н. *А. М. Сычева (дочь)*

DOI: 10.31857/S004446182102016X