

СОДЕРЖАНИЕ

Физико-химические исследования систем и процессов

- Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г.*
Термодинамическое описание жидких сплавов системы литий–свинец 683

Катализ

- Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Чернюк С. Д., Зверев В. С.*
Фотокаталитическая активность диоксида титана, иммобилизованного в полиакриламидных гидрогелях различной степени сетчатости 690
- Нечепуренко И. В., Майнагашев И. Я., Барабанов А. А., Сергеев С. А., Букатов Г. Д., Захаров В. А., Мацько М. А., Волчо К. П., Салахутдинов Н. Ф.*
Новый подход к синтезу диэтил-2,3-диизобутилсукцината — компонента титан-магниевого катализатора полимеризации пропилена 699

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Ващенко И. С., Квасников М. Ю.*
Низкотемпературный синтез электропроводного пигментного оксида цинка, легированного донорной добавкой галлия 711
- Манжай В. Н., Фуфаева М. С., Болгару К. А., Регер А. А.*
Структурирование мелкодисперсного ферросиликоалюминия для получения нитридсодержащей керамики 716

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Распутин Н. А., Яковлев С. В., Артемьев Г. А., Русинов П. Г., Нифантьев И. Э., Никонов И. Л., Копчук Д. С.*
Синтез сверхвысокомолекулярных полиолефинов регулярного строения в среде октафторбутана 722
- Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Шурупов О. К., Захарова Е. М., Васильев В. А., Захаров В. П.*
Характеристики стереорегулярного *цис*-1,4-полиизопрена, полученного в условиях крупнотоннажного производства на титановых и лантаноидных катализаторах, модифицированных в турбулентных потоках 728
- Воронина Н. С., Нечаев А. И., Стрельников В. Н., Вальцифер В. А.*
Обратноэмульсионная сополимеризация акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты для синтеза водорастворимых противотурбулентных добавок 736
- Курбатов В. Г., Пугачёва Т. А., Черняев Д. А., Ильин А. А., Индейкин Е. А.*
Исследование модифицированных полианилином водно-дисперсионных материалов и покрытий 747

Композиционные материалы

- Дубровский В. В., Адериха В. Н., Песецкий С. С., Шаповалов В. А.*
Гибридное наполнение полиэтилентерефталата многостенными углеродными нанотрубками и коротким стекловолокном 758
- Новожилова Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е.*
Электретные материалы на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими структурами 767

Органический синтез и технология органических производств

- Озерский А. В., Зимин Я. С., Тимофеев К. А., Никитин А. В., Седов И. В., Арутюнов В. С.*
Окислительный крекинг пропана в присутствии водорода 778

Водородная энергетика

- Козлов А. В., Порсин А. В., Добровольский Ю. А., Кашин А. М., Теренченко А. С., Горин М. А., Тихонов А. Н., Милов К. В.*
Оценка жизненного цикла силовых установок на аккумуляторной батарее, водородных топливных элементах, двигателе внутреннего сгорания для городских автобусов в условиях Московского региона 784

Сорбционные и ионообменные процессы

- Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А.*
Сорбционное удаление железа(III) из растворов сульфата алюминия 805

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Каменский М. А., Шкроба Е. В., Толстопятова Е. Г., Кондратьев В. В.*
Синтез и исследование электрохимических свойств гексацианоферрата марганца как катодного материала для Na-ионных аккумуляторов 811

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ЖИДКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ЛИТИЙ–СВИНЕЦ

© А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова

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

Поступила в Редакцию 30 марта 2021 г.
После доработки 12 апреля 2021 г.
Принята к публикации 19 мая 2021 г.

Сплавы лития со свинцом представляют основной интерес в жидком состоянии, они служат объектом многочисленных исследований и описаний структурной упорядоченности в жидкой фазе, перспективны для использования в жидкометаллических системах преобразования энергии, в ядерной энергетике. В данной работе суммированы и анализируются результаты исследований термодинамических свойств жидких сплавов системы Li–Pb, выполненных различными методами за период с 1973 по 2018 г. Обработка всей совокупности экспериментальных данных позволила рекомендовать значения термодинамических функций интервала составов, представляющих интерес для технологических целей ($0 \leq x_{Li} \leq 0.50$, с «шагом» 0.05). Результаты расчетов представлены в табличной форме и описаны с помощью полиномов.

Ключевые слова: система литий–свинец; фазовая диаграмма; жидкие сплавы; термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821060013

В последние десять лет возобновился интерес к разработке жидкометаллических батарей для стационарных накопителей энергии [1, 2]. В качестве анодного материала в них предполагается использовать литий, материал катода — сплавы на основе свинца.

Литий и свинец образуют между собой ряд соединений, составы которых неоднократно уточнялись. По данным [3], в системе образуются два соединения, плавящихся конгруэнтно: LiPb (т. пл. 755 К), Li₁₀Pb₃ (т. пл. 1001 К). Три соединения: Li₅Pb₂, Li₃Pb и Li₄Pb — плавятся с разложением. В богатой свинцом области составов имеется относительно легкоплавкая эвтектика ($x_{Li} = 0.157$, 508 К) [3, 4]. Соединения Li₁₀Pb₃ и β-LiPb имеют области гомогенности (рис. 1).

В работе [5] при оптимизации термодинамических свойств системы Li–Pb методом CALPHAD, исходя

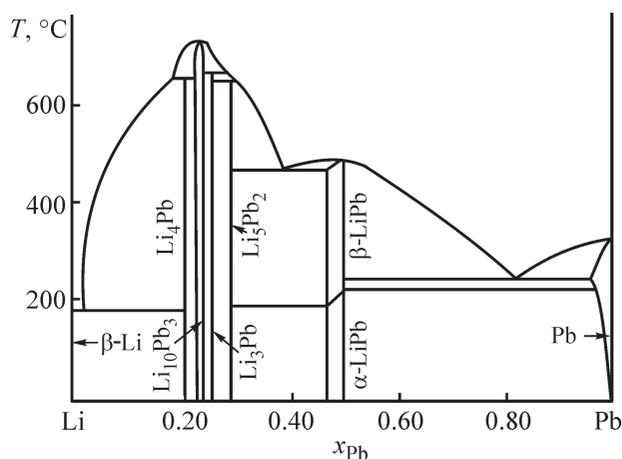


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы литий–свинец (по данным работы [3]).

из первых принципов, авторы после детального анализа всех имеющихся в литературе структурных и кристаллографических исследований твердых фаз приняли существование в системе Li–Pb несколько других по составу соединений: Li_4Pb ($\text{Li}_{22}\text{Pb}_5$), Li_7Pb_2 , Li_3Pb , Li_5Pb_2 , LiPb . Авторы [5] учитывали также имеющиеся в литературе сведения о структуре жидких фаз [6, 7].

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Pb изучались неоднократно различными методами, первое исследование выполнено в 1973 г. [8], последнее из известных нам опубликовано в 2018 г. [9]. Особенности применения различных методов исследования термодинамических свойств жидких сплавов рассмотрены в целом ряде работ [10–13]. Специально термодинамическим свойствам жидких сплавов лития посвящен обзор [14]. Основные исследования жидких сплавов лития со свинцом суммированы в табл. 1.

Для использования экспериментальных данных при термодинамических расчетах технологического характера выбрана температура 923 К (650°C), интервал составов $0.05 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.50$ с «шагом» 0.05.

При изучении термодинамических свойств жидких сплавов лития наиболее полное описание системы получено методом измерения электродвижущих сил (ЭДС) концентрационных цепей с расплавленным электролитом:



Все выполненные методом ЭДС работы (табл. 1) охватывают необходимый интервал составов, но имеют свои особенности. В работе [8] значения ЭДС при 923 К приходится получать методом экстраполяции. В работе [16] в качестве электрода сравнения использовался не литий, а висмут, насыщенный со-

единением Li_3Bi . Это исключает возможность получить непосредственно в ходе эксперимента величину dE/dT , измерения выполнены при четырех фиксированных температурах: 770, 812, 869 и 932 К. Значения парциальной молярной энтропии смешения (ΔS_{Li}) рассчитывались путем обработки методом наименьших квадратов данных лишь для четырех температур. В работе [19] результаты исследования представлены только в виде графиков, что не позволяет их использовать при оценке усредненных значений ЭДС.

В табл. 2 сопоставлены значения ЭДС цепи при 923 К, рассчитанные на основании экспериментальных работ [8, 15, 16] и принятые с помощью различных приемов усреднения величины ЭДС для последующих расчетов термодинамических свойств жидких сплавов системы Li–Pb.

В соответствии с известными классификациями жидких сплавов Зауэрвальда, Дутчака, Васеды [12] сплавы лития со свинцом относятся к системам с выраженным взаимодействием компонентов в жидком состоянии. Это подтверждается также результатами структурных исследований [6, 7]. Из числа термодинамических функций наиболее структурночувствительной является парциальная молярная энтропия смешения. Ее отрицательные значения приводят к отрицательным величинам интегральной энтропии смешения в области образования наиболее прочных интерметаллических соединений. Как видно из рис. 2, результаты определения ΔS_{Li} в работе [20] этим условиям не удовлетворяют. Кроме того, полученные величины ЭДС имеют заметное систематическое отклонение от данных других авторов (табл. 2). При оценке средних значений ЭДС результаты работы [20] во внимание не принимались. Среднее абсолютное отклонение данных работы [8] от принятых значений ЭДС составило 1.30%, работы [15] — 1.28%, работы [16] — 0.47%.

Таблица 1

Сводка исследований термодинамических свойств жидких сплавов системы литий–свинец

Метод	Область составов x_{Li}	Температура, К	Год	Литературный источник
ЭДС	0.030–0.593	783–833	1973	[8]
ЭДС	0.038–0.908	783–1103	1976	[15]
ЭДС	0.0019–0.9492	770–932	1978	[16]
Калориметрия	0.0114–0.9689	1000	1979	[17]
Давление пара	0.050–0.950	700–900	1979	[18]
ЭДС	0.0–0.740	780–900	1981	[19]
ЭДС	0.025–0.965	775–975	2001	[20]
Калориметрия	0.0–1.0	817, 923, 1021, 1023	2018	[9]

Таблица 2

Величины ЭДС цепи (1) по данным различных исследований при температуре 923 К (В)

x_{Li}	[8]	[15]	[16]	[20]	Принятое значение *
0.05	0.730	0.720	0.724	0.761	0.724
0.10	0.670	0.652	0.655	0.679	0.659
0.15	0.624	0.604	0.615	0.629	0.614
0.20	0.595	0.568	0.582	0.598	0.582
0.25	0.556	0.539	0.548	0.567	0.548
0.30	0.520	0.514	0.520	0.537	0.519
0.35	0.485	0.488	0.490	0.508	0.488
0.40	0.452	0.460	0.458	0.479	0.459
0.45	0.420	0.436	0.426	0.450	0.427
0.50	0.396	0.410	0.398	0.418	0.401

* По данным работ [8, 15, 16].

Анализ экспериментальных данных работы [19], в которой исследование термодинамических свойств жидких сплавов системы Li–Pb проводилось методом ЭДС при температурах 800 и 900 К, ставит под сомнение возможность столь глубокого локального минимума на кривой $\Delta S_{Li} = f(x_{Li})$. Следует с большой осторожностью подходить к оценке парциальной молярной энтропии компонента на границе области гетерогенности и внутри ее.

В табл. 3 приведены парциальные и интегральные молярные характеристики жидких сплавов систе-

мы Li–Pb при 923 К в соответствии с указанными в табл. 2 усредненными значениями ЭДС. Графически зависимость $\Delta G^{изб}$ и ΔG от состава сплава при 923 К представлена на рис. 3.

Зависимость $\Delta G^{изб} = f(x_{Li})$ может быть описана с помощью уравнения Редлиха–Кистера различной степени с использованием безразмерной Q -функции ($Q = \Delta G^{изб}/RT$) [12].

$$Q = x(1-x)[b + c(2x-1) + d(2x-1)^2], \quad (2)$$

$$Q = x(1-x)[b + c(2x-1) + d(2x-1)^2 + e(2x-1)^3], \quad (3)$$

$$Q = x(1-x)[b + c(2x-1) + d(2x-1)^2 + e(2x-1)^3 + f(2x-1)^4]. \quad (4)$$

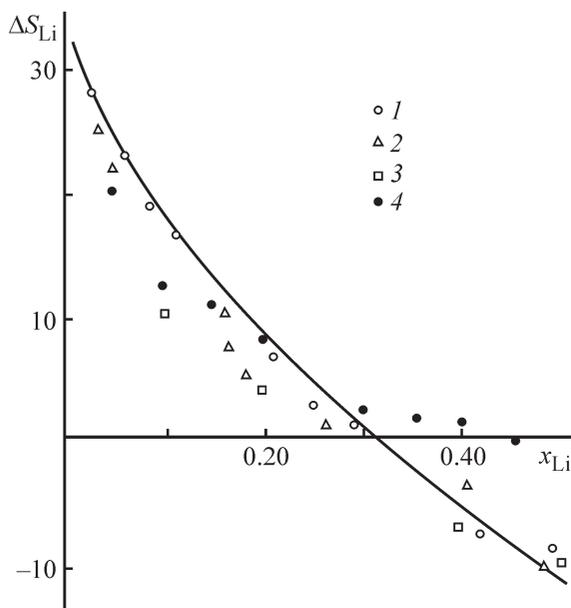


Рис. 2. Зависимость парциальной молярной энтропии лития (ΔS_{Li} , Дж·моль⁻¹·К⁻¹) от состава сплава при 923 К по данным различных исследований: 1 — [8], 2 — [15], 3 — [16], 4 — [20].

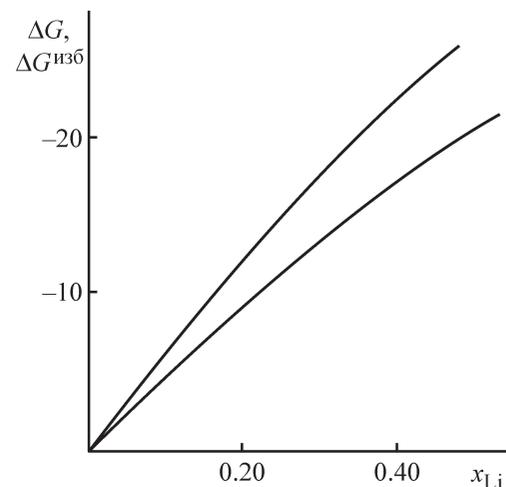


Рис. 3. Зависимость интегральных молярных энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса от состава сплава Li–Pb при 923 К, рассчитанных из усредненных значений ЭДС: 1 — ΔG , 2 — $\Delta G^{изб}$ (кДж·моль⁻¹).

Таблица 3

Термодинамические свойства жидких сплавов системы Li–Pb при 923 К (все величины в кДж·моль⁻¹)

x_{Li}	$-\Delta G_{Li}$	$-\Delta G^{изб}_{Li}$	$-\Delta G$	$-\Delta G^{изб}$
0.05	69.91	46.94	3.89	2.43
0.10	63.59	45.90	7.25	4.75
0.15	59.29	44.73	10.24	7.01
0.20	56.12	43.78	13.01	9.17
0.25	52.84	42.21	15.62	11.28
0.30	50.07	40.82	17.98	13.29
0.35	47.06	39.01	20.14	15.17
0.40	44.27	37.23	22.08	16.91
0.45	41.23	35.11	23.79	18.51
0.50	38.73	33.41	25.20	19.88

Таблица 4

Параметры уравнений (2)–(4) для системы литий–свинец при 923 К

Уравнение	Параметры уравнения				
	b	c	d	e	f
(2)	-10.336812	-6.230273	-2.423839	—	—
(3)	-10.349447	-6.541102	-3.543058	-0.986443	—
(4)	-10.357933	-7.011765	-6.639899	-7.296577	-3.940938

В данном случае $x = x_{Li}$. Параметры уравнений (2)–(4) приведены в табл. 4.

Коэффициент корреляции (R^2) высокий: 0.999760 (2), 0.999984 (3) и 0.999993 (4). Экспериментальные и расчетные значения безразмерного параметра Q сопоставлены в табл. 5.

Важной в технологическом отношении и для общей характеристики отклонений от идеального поведения является величина предельного коэффициента активности лития в жидком свинце [21]. Эта величина на основании экспериментальных данных может быть получена экстраполяцией до $x_{Li} = 0$ кривых

$\ln\gamma_{Li} = f(x_{Li})$, $\Delta G^{изб}_{Li} = f(x_{Li})$, $\ln\gamma_{Li} = f(1 - x_{Li})^2$. При обработке экспериментальных данных с применением полиномов Редлиха–Кистера необходимость в экстраполяции кривых отпадает. Величина $\ln\gamma^{\infty}_{Li}$ может быть рассчитана с помощью следующих уравнений:

$$\ln\gamma^{\infty}_{Li} = b - c + d, \quad (5)$$

$$\ln\gamma^{\infty}_{Li} = b - c + d - e, \quad (6)$$

$$\ln\gamma^{\infty}_{Li} = b - c + d - e + f. \quad (7)$$

Расчет $\ln\gamma^{\infty}_{Li}$ приводит к близким результатам: -6.5304 (5), -6.3650 (6), -6.6304 (7). Среднее значение

Таблица 5

Сопоставление экспериментального ($Q^{экс}$) и расчетных значений параметра Q по уравнениям (2)–(4) в системе литий–свинец при 923 К

x_{Li}	$Q^{экс}$	Q по уравнению		
		(2)	(3)	(4)
0.10	-0.6190	-0.6214	-0.6191	-0.6189
0.20	-1.1950	-1.1970	-1.1980	-1.1961
0.30	-1.7319	-1.7288	-1.7297	-1.7323
0.40	-2.2036	-2.2051	-2.2020	-2.2006
0.50	-2.5906	-2.5842	-2.5873	-2.5895

$\ln\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -6.5086$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 0.00149$. Некоторый разброс значений $\ln\gamma_{\text{Li}}^{\infty}$, по нашим наблюдениям, связан с тем, что в системах с сильным взаимодействием компонентов в области сильноразбавленных растворов ($0 < x < 0.05$) величина Q практически линейно зависит от состава, описание этой области с помощью полиномиальных зависимостей затруднительно.

Экстраполяция функции вида $(Q/x_{\text{Li}}x_{\text{Pb}}) = f(x_{\text{Li}})$ до $x_{\text{Li}} = 0$ представлена на рис. 4. При $x_{\text{Li}} = 0$ величина $\ln\gamma_{\text{Li}}^{\infty}$ оказывается равной -6.48 , $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 0.00153$, что хорошо согласуется с указанным выше средним значением $\ln\gamma_{\text{Li}}^{\infty}$.

Вычисленные из первых принципов значения активности лития в жидких сплавах со свинцом [5] вполне согласуются с данными экспериментальных исследований [8, 15, 16, 20] в интервале температур 750–850 К.

Рассмотрим имеющиеся сведения об энтальпии смешения жидких сплавов системы литий–свинец. Подробное калориметрическое исследование при 1000 К представлено в работе [17]. Экстремум кривой $\Delta H = f(x_{\text{Li}})$ лежит при $x_{\text{Pb}} = 0.22$. Полученные значения ΔH хорошо согласуются с данными работы [8] (рис. 5) и других исследований, выполненных методом ЭДС [15, 16]. На основании формы кривой $d\Delta H/dx_{\text{Pb}} = f(x_{\text{Pb}})$ авторы [17] делают вывод об образовании в жидкой фазе ассоциатов Li_7Pb_2 . Имеющиеся в литературе сведения о теплоемкости жидких сплавов системы Li-Pb и об энтальпиях плавления соединений Li_7Pb_2 и LiPb рассмотрены в работе [12].

В работе [9] термодинамические свойства жидких сплавов системы Li-Pb изучались калориметрическим методом во всем интервале составов при температурах 817, 923, 1021, 1023 К. На основании полученных значений энтальпии смешения при различных температурах рассчитаны парциальные молярные избыточные энергия Гиббса и энтропия смешения при 1073 К. Вычисленные из калориметрических измерений значения парциальной молярной избыточной энергии Гиббса и коэффициента активности лития близки к усредненным из измерений ЭДС при 923 К (табл. 6).

Расхождения между значениями $\Delta G^{\text{изб}}_{\text{Li}}$, рассчитанными из измерений ЭДС и из калориметрических данных [9], не носят систематического характера и лежат в пределах от 0.9 до 2.4%. Коэффициент активности лития при бесконечном разбавлении, вычисленный из калориметрических данных [21], равен: $\ln\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = -6.334$, $\gamma_{\text{Li}}^{\infty} = 0.00178$ (923 К).

Структурные особенности жидких сплавов системы Li-Pb , физико-химические и другие свойства их подтверждающие, подробно рассмотрены в работах

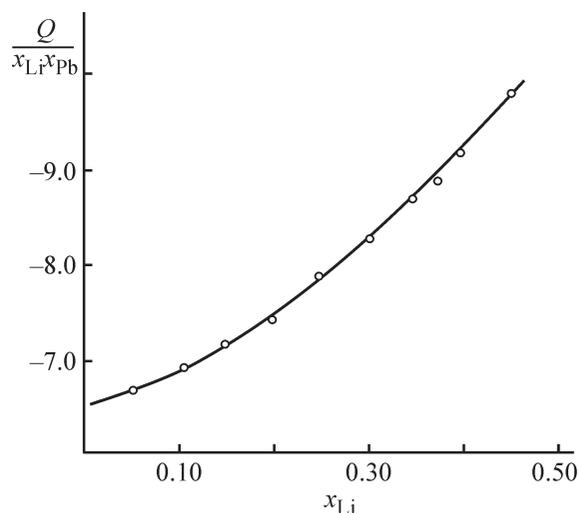


Рис. 4. Зависимость безразмерной функции $Q/x_{\text{Li}}x_{\text{Pb}}$ от состава сплава при 923 К.

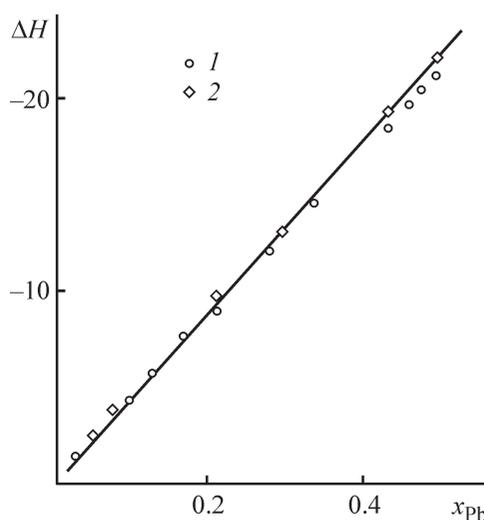


Рис. 5. Зависимость энтальпии смешения (ΔH , кДж·моль $^{-1}$) от состава сплава Li-Pb по калориметрическим данным (1000 К, [17]) и рассчитанной из измерений ЭДС (800 К, [8]): 1 — [17], 2 — [8].

[12, 22–24]. Упомянем только некоторые исследования более позднего времени.

Большое внимание в ряде работ уделяется изучению разнообразных свойств эвтектической смеси в богатой свинцом области составов в жидком состоянии [25–28]. С использованием модели молекулярной динамики в работах [26, 27] оцениваются некоторые термодинамические характеристики чистых компонентов и сплавов лития со свинцом. Особый интерес в этом отношении представляет обзор [28] (43 ссылки на работы разных лет), в котором суммируются сведения об исследованиях свойств эвтектического сплава в системе Li-Pb (15.7–17.0 ат% Li): плотность, удель-

Таблица 6

Сопоставление принятых величин на основании измерений ЭДС и рассчитанных из калориметрических измерений [9] (923 К)

x_{Li}	$-\Delta G_{Li}^{изб}$, кДж·моль ⁻¹		$-\ln\gamma_{Li}$	
	ЭДС	[9]	ЭДС	[9]
0.10	45.90	46.83	5.981	6.102
0.20	43.78	44.68	5.705	5.822
0.30	40.82	41.83	5.319	5.451
0.40	37.23	37.90	4.851	4.939
0.50	33.41	33.10	4.354	4.313

ная теплоемкость, теплопроводимость, динамическая вязкость, объемный коэффициент термического расширения, поверхностное натяжение, электрическое сопротивление, давление пара.

В заключительной части сообщения укажем работы, в которых исследовался процесс сплавообразования при выделении лития на жидком свинцовом катоде [29, 30]. Потенциал выделения лития из расплавленного электролита LiCl–KCl эвтектического состава при плотности тока $0.1 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ и температуре 673 К равен 0.64 В относительно литиевого электрода сравнения. Предельная плотность тока значительно зависит от условий эксперимента, она может достигать $4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [29].

Авалиани с соавторами [30] на основании измерения потенциалов выделения лития из расплавленного электролита LiCl–KCl при 773 К на жидких катодах-сплавах Li–Pb ($0.107 \leq x_{Li} \leq 0.375$) рассчитаны термодинамические характеристики исходных сплавов (ΔG_{Li} , α_{Li} , γ_{Li}). Как видно из рис. 6, полученные ве-

личины ΔG_{Li} вполне удовлетворительно согласуются с результатами работы [8].

Выводы

Математическая обработка всей совокупности опубликованных работ, содержащих исследования термодинамических свойств жидких сплавов лития со свинцом, позволила рекомендовать набор термодинамических характеристик системы при 923 К в интервале составов $0.05 \leq x_{Li} \leq 0.50$ с «шагом» 0.05. Рекомендуемые величины описаны с применением полинома Редлиха–Кистера различных степеней.

Конфликт интересов

А. Г. Морачевский заявляет, что он является членом редколлегии Журнала прикладной химии. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Морачевский Андрей Георгиевич, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7122-9932>

Фирсова Елена Германовна, к.т.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4563-3376>

Список литературы

- [1] Kim H., Boysen D. A., Newhouse J. M., Spatocco B. L., Chung B., Burke P. J., Bradwell D. J., Jiang K., Tomaszowska A. A., Wang K., Wei W., Ortiz L. A., Barrida S. A., Poizeau S. M., Sadoway D. R. Liquid metal batteries: Fast, present, and future // Chem. Rev. 2013. V. 138. P. 2075–2093. <https://doi.org/10.1021/cr300205k>
- [2] Wang K., Jiang K., Chung B., Ouchi T., Burke P. J., Boysen D. A., Bradwell D. J., Kim H., Muecke U.,

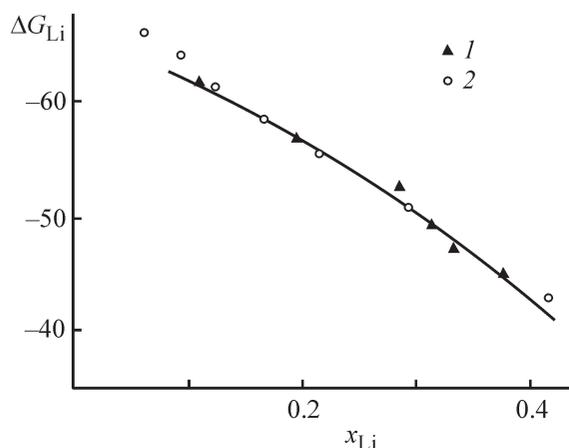


Рис. 6. Парциальная молярная энергия Гиббса лития (ΔG_{Li} , 773 К, кДж·моль⁻¹) по данным поляризационных измерений [31] и рассчитанная из измерений ЭДС (800 К, [8]): 1 — [30], 2 — [8].

- Sadoway D. R. Lithium–antimony–lead liquid metal battery for grid-level energy storage // *Nature*. 2014. V. 514. N 7522. P. 348–350.
<https://doi.org/10.1038/nature13700>
- [3] Okamoto H. Li–Pb (Lithium–Lead) // *J. Phase Equilibria*. 1993. V. 14. N 6. P. 770.
- [4] Hubberstey P., Sample T., Barker M. G. Is Pb–17Li really the eutectic alloy? A determination of the lead-rich section of the Pb–Li phase diagram ($0.0 \leq x_{\text{Li}} \leq 0.221$) // *J. Nucl. Mater.* 1992. V. 191–194. P. 283–287.
- [5] Zhou C., Guo C., Li C., Du Z. Thermodynamic optimization of the Pb–Li system aided by first-principles calculations // *J. Nucl. Mater.* 2016. V. 477. P. 95–101.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.04.061>
- [6] Ruppertsberg H., Egger H. Short-range order in liquid Li–Pb alloys // *J. Chem. Phys.* 1975. V. 63. P. 4095–4103.
- [7] Ruppertsberg H., Schirmacher W. Ordering potential in liquid Li_4Pb and Li_7Ag calculated from neutron diffraction data // *J. Phys. F: Met. Phys.* 1984. V. 14. P. 2787–2795.
- [8] Демидов А. И., Морачевский А. Г., Герасименко Л. Н. Термодинамические свойства жидких сплавов системы литий–свинец // *Электрохимия*. 1973. Т. 9. С. 848–851.
- [9] Terlicka S., Debski A., Gasiior W. Thermodynamic properties of Li–Pb system // *J. Mol. Liq.* 2018. V. 249. P. 66–72.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.013>
- [10] Komarek K. L. Experimental techniques in high temperature thermodynamics // *Pure Appl. Chem.* 1992. V. 64. N 1. P. 93–102.
- [11] Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А., Куценко И. Б. Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига», 2003. 334 с.
- [12] Морачевский А. Г., Фирсова Е. Г. Термодинамика жидких металлов и сплавов. СПб: Лань, 2016. 240 с.
- [13] Sommer F. Modern methods in high temperature calorimetry // *J. Thermal Analysis*. 1988. V. 33. N 1. P. 15–28.
- [14] Морачевский А. Г., Демидов А. И. Термодинамические свойства жидких сплавов лития // *ЖФХ*. 1983. Т. 57. № 9. С. 2113–2128.
- [15] Яценко С. П., Салтыкова Е. А. Термодинамические свойства жидких сплавов системы литий–свинец // *ЖФХ*. 1976. Т. 50. № 8. С. 2129–2130.
- [16] Saboungi M.-L., Marr J., Blander M. Thermodynamic properties of quasi-ionic alloy from electromotive force measurements: The Li–Pb system // *J. Chem. Phys.* 1978. V. 68. N 4. P. 1375–1384.
- [17] Predel B., Oehme G. Kalorimetrische Untersuchung flussiger Lithium-Blei-Legierungen // *Z. Metallkunde*. 1979. Bd 70. N 7. S. 450–453.
- [18] Neubert A. Thermodynamic study of solid and liquid lithium–lead alloys using Knudsen-effusion mass spectrometry // *J. Chem. Thermodyn.* 1979. V. 11. N 10. P. 971–977.
- [19] Becker W., Schwitzgebel G., Ruppertsberg H. Thermodynamic investigations of liquid Li–Pb and Li–Ag-alloys — a comparative study // *Z. Metallkunde*. 1981. Bd 7. N 3. S. 186–190.
- [20] Gasiior W., Moser Z. Thermodynamic study of liquid lithium–lead alloys using the EMF method // *J. Nucl. Mater.* 2001. V. 294. P. 77–83.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(01\)00440-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(01)00440-8)
- [21] Морачевский А. Г. Термодинамические свойства разбавленных растворов различных элементов в жидком свинце // *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 12. С. 1697–1718 [Morachevskii A. G. Thermodynamic properties of dilute solutions of various elements in liquid lead // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 12. P. 1783–1803.
<https://doi.org/10.1134/S1070427214120015>
- [22] Белащенко Д. К. Структура жидких и аморфных металлов. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
- [23] Морачевский А. Г., Козин Л. Ф. Термодинамика ассоциированных расплавов // *Термодинамика и материаловедение полупроводников / Под ред. В. М. Глазова*. М.: Металлургия, 1992. С. 53–74.
- [24] Saboungi M.-L., Geerstma W., Price D. L. Ordering in liquid alloys // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1990. V. 41. P. 207–244.
- [25] Mas de les Vall E. Lead–lithium eutectic material database for nuclear fusion technology // *J. Nucl. Mater.* 2008. V. 376. P. 353–357.
<https://doi.org/10.1016/J.JNUCMAT.2008.02.016>
- [26] Fraile A., Cuesta-Lopez S., Perlado J. M. Molecular dynamics simulations of lead and lithium in liquid phase // *Trans. Fusion Sci. Technol.* 2012. V. 61. January. P. 77–82.
<https://doi.org/10.13182/FST12-A13400>
- [27] Gan X., Xiao S., Deng H., Wang B., Sun X., Li X., Hu W. Thermodynamic properties of Li, Pb, $\text{Li}_{17}\text{Pb}_{83}$ with molecular dynamics simulations // *Fusion Eng. Design*. 2014. V. 89. P. 2946–2952.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2014.09.016>
- [28] Martelli D., Venturini A., Utili M. Literature review of lead–lithium thermophysical properties // *Fusion Eng. Design*. 2019. V. 138. P. 183–195.
<https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2018.11.028>
- [29] Темногорова Н. В., Демидов А. И., Морачевский А. Г. Исследование процесса выделения лития на жидких металлических катодах // *Изв. вузов. Цв. металлургия*. 1979. № 3. С. 89–96.
- [30] Авалиани А. Ш., Купиани Г. Н., Миндин В. Ю., Шулая Л. Н. Определение термодинамических свойств жидких сплавов лития из поляризационных измерений // *ЖПХ*. 1988. Т. 61. № 2. С. 401–402.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА, ИММОБИЛИЗОВАННОГО В ПОЛИАКРИЛАМИДНЫХ ГИДРОГЕЛЯХ РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНИ СЕТЧАТОСТИ

© Р. Р. Мансуров¹, А. П. Сафронов^{1,2}, С. Д. Чернюк¹, В. С. Зверев¹

¹ Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

² Институт электрофизики УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
E-mail: renat.mans@gmail.com

Поступила в Редакцию 8 декабря 2020 г.

После доработки 14 апреля 2021 г.

Принята к публикации 19 апреля 2021 г.

Синтезированы композитные гидрогели нитевидной формы на основе сшитого полиакриламида, наполненные частицами TiO₂. Степень сетчатости полимерной матрицы гидрогеля задавали мольным соотношением сшивающего агента и мономера, которое составило 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. Методом спектрофотометрии была исследована диффузия молекул красителя метилового оранжевого в полимерной матрице в зависимости от ее степени сетчатости и рассчитан коэффициент диффузии, который составил $1.4 \cdot 10^{-6}$, $1.8 \cdot 10^{-6}$, $3.4 \cdot 10^{-6}$ и $4.8 \cdot 10^{-6}$ см²·с⁻¹ соответственно. Исследована фотокаталитическая активность композитных гидрогелей по отношению к реакции разложения модельного красителя метилового оранжевого при УФ-облучении. Определены значения эффективной константы скорости реакции фотокаталитического разложения красителя для композитных гидрогелей полиакриламид/TiO₂, а также водных суспензий TiO₂. Установлено, что наличие полимерной матрицы гидрогеля снижает фотокаталитическую активность частиц TiO₂ по сравнению с водной суспензией, содержащей то же количество частиц. При этом как в случае водной суспензии TiO₂, так и в случае композитного гидрогеля полиакриламид/TiO₂ величина фотокаталитической активности линейно зависит от общего содержания частиц TiO₂ в системе.

Ключевые слова: фотокатализ; диоксид титана; композитные гидрогели; диффузия

DOI: 10.31857/S0044461821060025

Нанодисперсный диоксид титана TiO₂ является оптимальным фотокатализатором для практического применения благодаря дешевизне, отсутствию токсичности, стабильности и эффективности [1]. Для некоторых практических приложений, например для очистки воды, необходима иммобилизация наночастиц в различных матрицах [2]. Данное требование обусловлено способностью наночастиц TiO₂ образовывать в водной среде устойчивые суспензии,

процесс коагулирования которых является энергозатратным.

Полимерные матрицы как природного, так и искусственного происхождения являются перспективным материалом для иммобилизации в них наночастиц фотокатализаторов. Для очистки воды от органических красителей наиболее эффективны матрицы на основе гидрофильных полимеров из-за увеличения площади контакта поверхности наночастиц TiO₂ с

красителем, что обусловлено частичным набуханием полимерной матрицы в воде [3, 4]. В связи с этим представляется интересным использовать в качестве матрицы для иммобилизации наночастиц TiO_2 полимеры, полностью набухающие в воде, — гидрогели.

В последнее время наблюдается значительный интерес к гидрогелям как иммобилизирующим матрицам, что обусловлено рядом их уникальных свойств. Например, наличие сорбционной активности у гидрогеля, проявляющееся в концентрировании растворенных в воде «целевых» веществ около поверхности иммобилизованных частиц. Отмечается, что в отличие от классической иммобилизации на плоских подложках при иммобилизации в гидрогелях частицы фотокатализатора имеют большую суммарную активную поверхность [5].

В большинстве работ, посвященных фотокаталитической активности композитных гидрогелей, в качестве иммобилизирующей матрицы для частиц фотокатализаторов используется полиакриламид [6–10]. Установлено, что наночастицы TiO_2 , иммобилизованные в гидрогель, обладают фотокаталитической активностью, проявляющейся в обесцвечивании различных органических красителей в воде при УФ-облучении. При этом следует отметить, что в данной области исследований присутствует неопределенность в описании механизма фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля. Существует несколько спорных вопросов, главный из которых — возможна ли фотокаталитическая активность наночастиц фотокатализатора в объеме гидрогеля или это возможно только для наночастиц, прилегающих к поверхности гидрогеля.

Ранее [11] нами было показано, что взаимодействие полимерной сетки полиакриламида с поверхностью частиц TiO_2 в композитном гидрогеле термодинамически невыгодно, что не способствует адсорбции макромолекул полиакриламида на поверхности TiO_2 . Таким образом, поверхность частиц TiO_2 , иммобилизованных в объеме гидрогеля, открыта для сорбции молекул красителя с их последующим фотокаталитическим разложением при УФ-облучении на поверхности частиц TiO_2 . При этом наличие полимерной сетки создает диффузионные затруднения для транспорта молекул красителя к поверхности наночастиц, что обуславливает снижение величины фотокаталитической активности композитных гидрогелей в сравнении с величиной фотокаталитической активности индивидуальных наночастиц суспензии TiO_2 , свободных от полимерной матрицы гидрогеля.

Таким образом, на фотокаталитическую активность иммобилизованных в гидрогеле частиц TiO_2

существенное влияние оказывает полимерная матрица гидрогеля. Известно, что степень сетчатости является важнейшей характеристикой гидрогеля, влияющей на большинство его функциональных свойств, в том числе и на массоперенос растворенных в воде веществ [12].

Цель работы — изучение влияния степени сетчатости полимерной матрицы полиакриламида на фотокаталитическую активность композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 в реакции разложения красителя метилового оранжевого (МО) в водной среде при УФ-облучении.

Экспериментальная часть

В качестве фотокатализатора был использован нанодispersный диоксид титана TiO_2 марки P25 (Evonik). Удельная поверхность ($S_{уд}$) была определена методом низкотемпературной равновесной сорбции паров азота на вакуумной сорбционной установке Micromeritics TriStar 3020 и составила величину $45.2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Электронно-микроскопические фотографии порошка получены на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM 2100 (рис. 1).

Методом графического анализа микрофотографий определяли распределение частиц по размерам, считая частицы квази-сферическими. Распределение

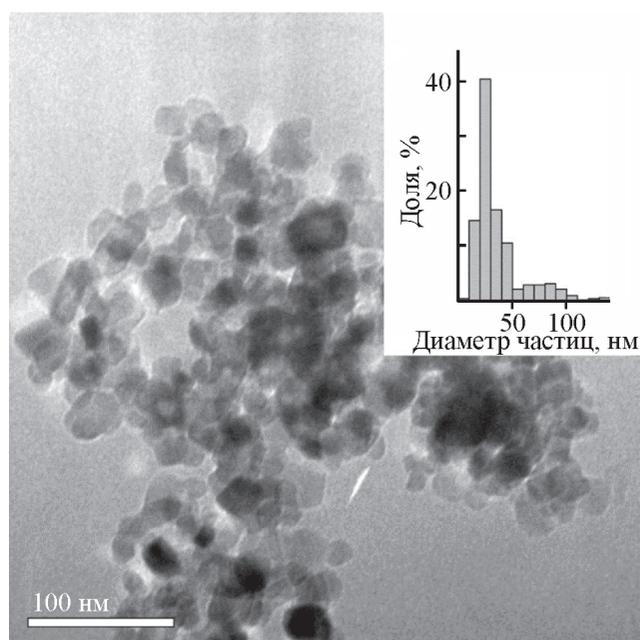


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография порошка TiO_2 -P25.

На врезке — количественное распределение частиц по размерам.

частиц по размерам близко к логарифмически нормальному (рис. 1). Среднечисловой диаметр наночастиц d_n (ПЭМ), вычисленный из гистограммы распределения, составил 39 нм, средневзвешенный диаметр d_w (ПЭМ) — 115 нм.

Фазовый состав порошка был охарактеризован методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 Discover в медном излучении с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнена с использованием программы TOPAS 2.1 с ритвельдовским уточнением параметров. Установлено, что доминирующей в составе была фаза анатаза (ОКР = 25 нм, периоды $a = 3.786 \text{ \AA}$, $c = 9.507 \text{ \AA}$), содержание которой составляло 88 мас%. Согласно литературным данным [1], именно фаза анатаза обуславливает проявление фотокаталитической активности наночастиц TiO_2 . Помимо фазы анатаза была обнаружена фотокаталитически неактивная фаза рутила (ОКР = 36 нм, периоды $a = 4.594 \text{ \AA}$, $c = 2.959 \text{ \AA}$), содержание которой составило 12 мас%.

Эффективную оптическую ширину запрещенной зоны (ШЗЗ) образца определяли по методике [13] на основе спектров диффузного отражения, которые были получены на спектрофотометре UV-2600 (Shimadzu) с помощью приставки «интегрирующая сфера» модели isr-2600 plus. Полученное значение ШЗЗ для образца TiO_2 составило величину 3.38 эВ.

Синтез композитных гидрогелей проводили в тонкостенных стеклянных капиллярах с внутренним диаметром 2 мм методом радикальной полимеризации акриламида в водной среде в присутствии сшивающего агента и частиц фотокатализатора. Предварительно готовили водную суспензию частиц TiO_2 концентрацией $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Отдельно в воде растворяли навеску мономера — акриламида (х.ч., Merck) и сшивающего агента — N,N'-метиленадиакриламида (х.ч., Merck) в мольном соотношении 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300. В дальнейшем это соотношение задавало степень сечтатости геля. В реакцию смесь при перемешивании вводили суспензию частиц TiO_2 , инициатор полимеризации — персульфат аммония и ускоритель — N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин (х.ч., Merck), после чего реакцию смесь шприцем заливали в стеклянный капилляр. Конечная концентрация акриламида в реакционной смеси составляла $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$, концентрация частиц TiO_2 — $4 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Синтез проводили в течение 5 мин при комнатной температуре. После синтеза капилляр разбивали и извлекали нитевидный образец композитного гидрогеля. Образцы нитевидной формы (рис. 2) промывали в течение двух недель дистиллированной водой при

ежедневной смене воды для удаления олигомерных фракций полиакриламида и достижения равновесной степени набухания.

Степень набухания (α) композитных гидрогелей определяли весовым методом по формуле

$$\alpha = \frac{(m_g - m_p)}{m_p},$$

где m_g — масса набухшего гидрогеля, m_p — масса сухого остатка после высушивания до постоянной массы при 70°C .

Помимо интегральной степени набухания рассчитывали также степень набухания полимерной матрицы геля α' по формуле

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\omega_p},$$

где ω_p — массовая доля полиакриламида в высушенном образце композитного гидрогеля.

На основании величины степени набухания полимерной матрицы с использованием уравнения Флори–Ренера [14] было рассчитано среднее количество мономерных звеньев между узлами сшивки (N_c) в геле:

$$N_c = \frac{V_1(0.5\alpha^{-1} - \alpha^{-1/3})}{V_2[\ln(1 - \alpha^{-1}) + \alpha^{-1} - \chi_1\alpha^{-2}]}, \quad (1)$$

где V_1 , V_2 — парциальный мольный объем растворителя и полимера соответственно; χ_1 — термодинамический параметр Флори–Хаггинса взаимодействия полимера с растворителем.

В расчетах использовали следующие значения величин: $V_1 = 18 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (вода), $V_2 = 56.2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ (звено полиакриламида), $\chi_1 = 0.12$. Значения V_2 и χ_1 были получены при помощи молекулярного моделирования в программном пакете квантово-химических расчетов CAChe 7.5.



Рис. 2. Внешний вид композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 .

Коэффициент диффузии (D) модельного красителя метилового оранжевого (х.ч., АО «Химреактивснаб») в объеме гидрогеля определяли на основании измерения скорости вымывания красителя из объема окрашенного гидрогеля нитевидной формы. Измерения были выполнены на основании работы [15] с некоторыми отличиями, касающимися размера образцов гидрогелей и, как следствие, объемов и концентрации раствора метилового оранжевого в измерительной кювете. Образец гидрогеля длиной 4.5 см объемом V_g (табл. 1) выдерживали в течение 1 сут в водном растворе красителя МО концентрации $200 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ до достижения равновесного насыщения гидрогеля красителем. Окрашенный гидрогель помещали в измерительную кювету с магнитной мешалкой, содержащую дистиллированную воду объемом 10 мл (V_s). В настоящей работе для определения концентрации красителя в отличие от работы [15] был использован оптоволоконный зонд спектрофотометра (Thorlabs Transmission Dip Probe TP22), при помощи которого непосредственно в измерительной кювете через определенные промежутки времени t определяли оптическую плотность раствора красителя с целью установления его концентрации в промежутки времени $t[c_s(t)]$. Спектрофотометрическое измерение концентрации красителя осуществляли до достижения неизменной концентрации красителя в водном растворе ($c_{s,\infty}$), характеризующего сорбционное равновесие между гидрогелем и водной средой, в которую он помещен. Предварительно проводили калибровку спектрофотометра по концентрации метилового оранжевого в водном растворе при длине волны 464 нм. Измерения проводили при температуре 25°C .

Фотокаталитическую активность образцов композитных гидрогелей определяли по обесцвечиванию водного раствора красителя метилового оранжевого [16]. При этом равновесная концентрация красителя в кювете с гидрогелем ($c_{s,\infty}$) была исходной для ис-

следования реакции фотокаталитического разложения молекул красителя в водной среде при УФ-облучении. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали светодиод мощностью 5 Вт, спектр излучения которого имеет пик в районе 365 нм (рис. 3), интенсивность светового потока составляла $60 \text{ мВт} \cdot \text{см}^{-2}$ по данным фотометра термопильного типа Thorlabs PM16-401. Данным источником света облучали нитевидный образец гидрогеля, помещенный в измерительную кювету с раствором (рис. 3, врезка). Фотокаталитическое разложение красителя под действием УФ-облучения происходило внутри нитевидного образца гидрогеля. По мере протекания реакции новые порции красителя диффундировали из раствора в гидрогель. Через определенные промежутки времени облучения при помощи зонда спектрофотометра измеряли оптическую плотность водного раствора с целью установления остаточной концентрации красителя. Измерения проводили при непрерывном перемешивании раствора магнитной мешалкой.

Фотокаталитическую активность наночастиц TiO_2 , иммобилизованных в композитном гидрогеле, сопоставляли с фотокаталитической активностью наночастиц TiO_2 в водной суспензии, которую определяли в отдельном эксперименте. Для этого готовили суспензии частиц в 10 мл 3 мкМ водного раствора метилового оранжевого, проводили перемешивание магнитной мешалкой в течение 15 мин и выдерживали в темном месте в течение 1 ч для установления адсорбционного равновесия. Суммарное весовое содержание наночастиц в суспензии было таким же, как и суммарное содержание наночастиц в образцах композитных гидрогелей. Облучение суспензий проводили в тех же условиях, что и облучение образцов композитных гидрогелей. После облучения суспензии наночастиц TiO_2 разрушали центрифугированием в течение 15 мин при $9000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и спектрофотометрическим методом определяли остаточную концен-

Таблица 1

Характеристики образцов композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2

Мольное соотношение сшивающего агента и мономера	Диаметр, мм	Объем образца длиной 45 мм V_g , мл	Содержание TiO_2 в гидрогеле, мас%	Степень набухания композита α	Степень набухания гидрогеля α'	Количество мономерных звеньев между узлами сшивки N_c
1:50	3.0	0.32	0.34	14.5	15.3	69
1:100	3.2	0.36	0.24	20.9	22.1	132
1:200	3.6	0.46	0.13	39.8	42.0	401
1:300	4.0	0.57	0.11	54.3	57.4	685

трацию метилового оранжевого в водном растворе после УФ-облучения.

Обсуждение результатов

Для оценки доступности поверхности частиц фотокатализатора, помещенных в гидрогелевую матрицу, для светового потока УФ-спектра были получены спектры поглощения гидрогеля и испускания УФ-светодиода (рис. 3). Полимерная матрица гидрогеля полиакриламида интенсивно поглощает УФ-излучение с длиной волны ниже 300 нм. При этом наблюдается незначительное перекрытие со спектром испускания используемого светодиодного источника УФ-излучения. Таким образом, излучение используемого УФ-светодиода способно достигать поверхности иммобилизованных наночастиц TiO_2 .

Определение коэффициента диффузии молекул красителя в полимерной матрице композитного гидрогеля проводили на основании измерений фотокаталитической активности композитных гидрогелей. В ходе эксперимента концентрация красителя в измерительной кювете непрерывно усреднялась в результате перемешивания. В то же время в объеме образца гидрогеля транспорт молекул красителя к поверхности частиц фотокатализатора был обусловлен диффузией. По методике, описанной выше, были получены кинетические зависимости относительной концентрации $c_s/c_{s,\infty}$, описывающие процесс десорбции в диффузионном режиме молекул МО из композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 различной степени шивки (рис. 4).

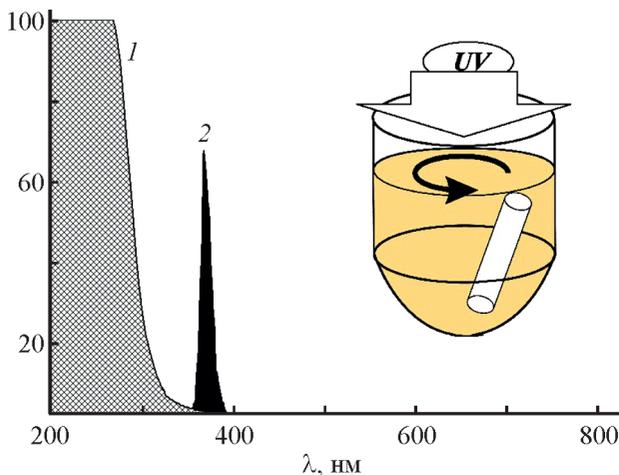


Рис. 3. Спектр поглощения гидрогеля полиакриламида (1) и спектр испускания УФ-светодиода (2).

На врезке — схема измерительной кюветы для определения фотокаталитической активности образца композитного гидрогеля.

Согласно работе [16], процесс диффузии вещества из гидрогеля нитевидной формы в перемешиваемый раствор ограниченного объема может быть описан следующим уравнением:

$$\frac{c_s(t)}{c_{s,\infty}} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-Dtq_n^2/r^2), \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{V_s}{V_g} K,$$

где $c_s(t)$ — концентрация красителя в водном растворе в измерительной кювете в момент времени t , $c_{s,\infty}$ — конечная установившаяся концентрация красителя в кювете, r — радиус образца геля, D — коэффициент диффузии красителя в геле, V_g — объем образца геля, V_s — объем водного раствора красителя в измерительной кювете, K — коэффициент распределения красителя между гидрогелем и раствором в состоянии равновесия.

Ввиду отсутствия специфической адсорбции метилового оранжевого на сетчатом полиакриламиде коэффициент K принимали равным единице. Безразмерные параметры q_n — положительные корни следующего уравнения [16]:

$$2J_1(q) + \alpha q J_0(q) = 0, \quad (3)$$

где $J_1(q)$ и $J_0(q)$ — функции Бесселя первого рода и нулевого порядка соответственно.

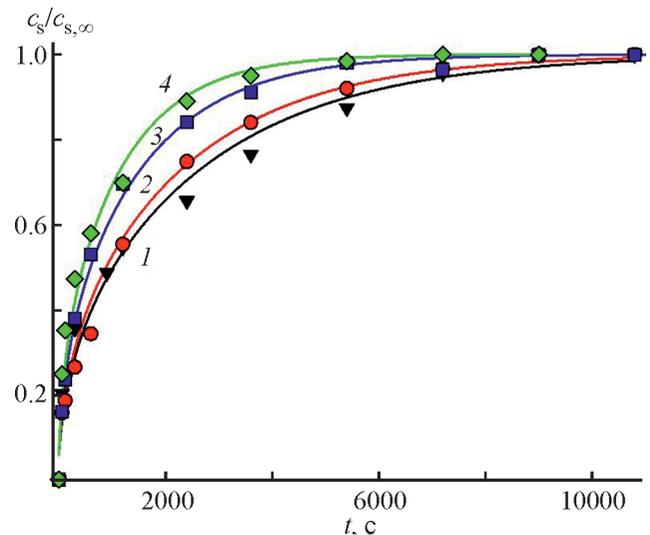


Рис. 4. Зависимость относительной концентрации красителя в водном растворе от длительности выдержки окрашенных композитных гидрогелей со степенями шивки 1:50 (1), 1:100 (2), 1:200 (3), 1:300 (4) в водной среде.

Линии — результат аппроксимации экспериментальных зависимостей уравнением (2).

Коэффициент диффузии D рассчитывали путем нелинейного фитинга экспериментальных зависимостей $c_s/c_{s,\infty}$ от длительности выдержки окрашенных композитных гидрогелей в воде (2). При проведении аппроксимации число слагаемых в ряду ограничили $n = 6$, поскольку коэффициент перед экспонентой становился малым и дальнейшими слагаемыми можно было пренебречь. Линии на рис. 4 отвечают данной аппроксимации, а соответствующие значения коэффициентов диффузии D красителя метилового оранжевого в объеме композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 с различной степенью сетчатости представлены в табл. 2.

При уменьшении степени сетчатости, т. е. при уменьшении плотности полимерной сетки в единице объема гелевой матрицы, коэффициент диффузии красителя в объеме гидрогеля возрастает (табл. 2). Это говорит о том, что полимерные цепи тормозят движение молекул метилового оранжевого, вероятно, из-за физической адсорбции на цепях за счет межмолекулярных взаимодействий. Таким образом, коэффициент диффузии красителя прямо пропорционален содержанию воды в сетке геля (рис. 5).

При УФ-облучении концентрация красителя в объеме измерительной кюветы экспоненциально снижается (рис. 6). Наибольшее разложение наблюдается в первый час УФ-облучения. Таким образом, композитные гидрогели полиакриламид/ TiO_2 при всех исследованных степенях сетчатости проявляют фотоактивность.

Реакция фотокаталитического разложения молекул красителя в водной среде в присутствии наночастиц фотокатализатора может быть описана уравнением псевдопервого порядка [17]

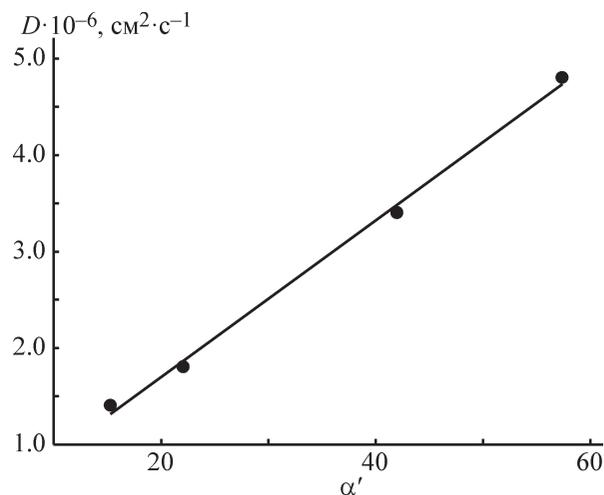


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии молекул красителя в объеме композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 от степени набухания полимерной матрицы.

$$-\ln(c/c_0) = kt, \quad (4)$$

где c_0 — начальная концентрация красителя в водном растворе, τ — длительность УФ-облучения, c — текущая концентрация красителя в водном растворе в процессе УФ-облучения.

Полученные зависимости $-\ln(c/c_0) = kt$ являются линейными (рис. 6, врезка), из угла наклона которых были вычислены значения эффективных констант скорости фотокаталитического разложения красителя композитными гидрогелями различной степени сшивки (табл. 2).

Равновесная концентрация $c_{s,\infty}$, являющаяся начальной концентрацией красителя для реакций фотокаталитического окисления метилового оранжевого, зависела от степени сшивки образца композитного

Таблица 2

Параметры диффузии молекул метилового оранжевого в объеме композитного гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 и параметры скорости реакции фотокаталитического разложения красителя метилового оранжевого

Мольное соотношение сшивающего агента и мономера	Равновесная концентрация метилового оранжевого в растворе в результате вымывания красителя из образца гидрогеля $c_{s,\infty}, \text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Коэффициент диффузии молекул метилового оранжевого в объеме композитного гидрогеля $D, \times 10^{-6} \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Концентрация частиц TiO_2 в расчете на объем раствора метилового оранжевого в измерительной кювете $c_g(\text{TiO}_2), \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$	Эффективная константа скорости реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого в присутствии гидрогеля полиакриламид/ $\text{TiO}_2, \times 10^{-3} \text{мин}^{-1}$	Эффективная константа скорости реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого в присутствии частиц суспензии $\text{TiO}_2, \times 10^{-3} \text{мин}^{-1}$
1:50	2.8	1.4	0.105	13.2	146
1:100	3.0	1.8	0.083	10.1	126
1:200	3.6	3.4	0.057	8.9	107
1:300	4.0	4.8	0.057	8.5	107

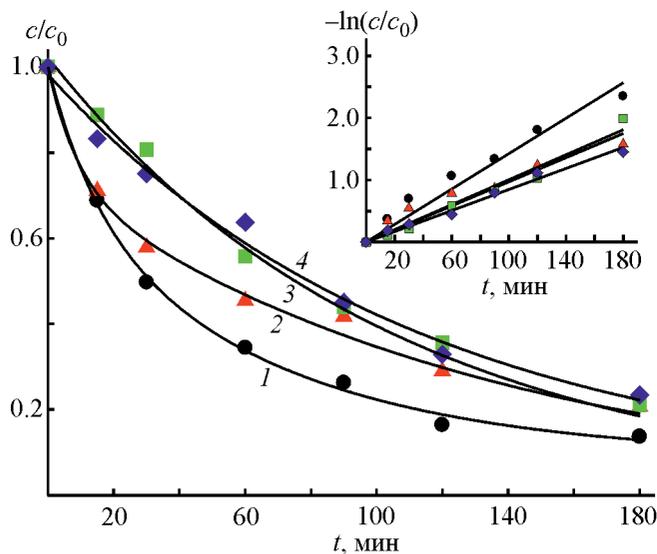


Рис. 6. Зависимость относительного уменьшения концентрации красителя метилового оранжевого от времени УФ-облучения в присутствии композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 со степенью сшивки 1:50 (1), 1:100 (2), 1:200 (3), 1:300 (4).

гидрогеля (табл. 2). Это связано с различным объемом образцов разной степени сшивки из-за различий в степенях набухания (табл. 1). Представляет интерес определить величину фотокаталитической активности композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 при одной исходной концентрации красителя в измерительной кювете. Были проведены реакции фотокаталитического разложения молекул метилового оранжевого в водном растворе концентрации $3 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ в присутствии композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 при УФ-облучении. Полученные значения k для композитных гидрогелей с соотношениями сшивающий агент:мономер 1:50, 1:100, 1:200 и 1:300 составили 12.6, 10.5, 9.0 и $8.6 \text{ мин}^{-1} \times 10^{-3}$ соответственно. Они практически равны полученным выше значениям k (табл. 2). Таким образом, разница в исходной концентрации красителя $\pm 1 \text{ мкмоль} \cdot \text{л}^{-1}$ не оказывает значительного влияния на кинетику фотоактивности композитных гидрогелей.

Из полученных данных следует, что с увеличением коэффициента диффузии D значение константы скорости k фотокаталитического окисления красителя снижается (табл. 2). Этот результат противоречит ожидаемому. Логично было предположить, что реакция фотокаталитического разложения красителя должна ускоряться при облегчении диффузии к реакционным центрам на поверхности частиц TiO_2 в матрице гидрогеля. Зарегистрированная обратная зависимость, очевидно, обусловлена каким-то иным фактором, кроме диффузии.

Степень сетчатости определяет не только величину D , но и степень набухания гидрогеля (табл. 1). При синтезе композитных гидрогелей всех степеней сетчатости использовали суспензию частиц TiO_2 одной концентрации, т. е. начальная концентрация частиц TiO_2 в реакционной смеси была одинакова. Однако в ходе промывки гелей после синтеза степень их набухания в воде увеличивалась тем в большей степени, чем меньше была степень сетчатости. В результате дополнительного набухания до равновесного состояния конечная концентрация частиц TiO_2 в единице объема гидрогелей с низкой степенью сетчатости оказалась меньше, чем в образцах с высокой степенью сшивки, поскольку последние набухли в меньшей степени. Образцы композитных гидрогелей для измерения фотокаталитической активности были одинаковой длины, поэтому общее содержание частиц TiO_2 образцах композитных гидрогелей с низкой степенью сетчатости оказалось меньше, чем в образцах с высокой степенью сетчатости. Соответственно в композитных гидрогелях с низкой степенью сетчатости меньше суммарная поверхность частиц TiO_2 , т. е. наблюдаемое увеличение константы скорости реакции фотокаталитического разложения красителя при увеличении степени сетчатости гидрогелей обусловлено большей суммарной поверхностью частиц TiO_2 в более плотных гелях. Очевидно, что этот фактор превалирует над облегчением диффузии молекул красителя при разрыхлении сетки геля.

Значения фотокаталитической активности композитных гидрогелей были сопоставлены со значениями фотокаталитической активности суспензий TiO_2 с той же суммарной концентрацией частиц фотокатализатора в объеме измерительной кюветы. В случае композитных гидрогелей частицы TiO_2 были распределены в объеме образца гидрогеля, а в случае суспензии — по всему объему кюветы.

Полученные зависимости уменьшения концентрации метилового оранжевого в суспензии частиц TiO_2 от длительности УФ-облучения имеют вид экспоненциально спадающих кривых (рис. 7). На их основании были рассчитаны константы скорости реакции фотокаталитического разложения метилового оранжевого в суспензиях частиц TiO_2 .

При одной и той же суммарной концентрации частиц в измерительной кювете $c_g(\text{TiO}_2)$ скорость реакции в суспензии приблизительно в 12 раз больше, чем в композитном гидрогеле полиакриламид/ TiO_2 (табл. 2). Интересно отметить, что данное различие в скоростях реакции в случае суспензии и гидрогеля сохраняется для каждой концентрации $c_g(\text{TiO}_2)$. Было установлено, что при увеличении concentra-

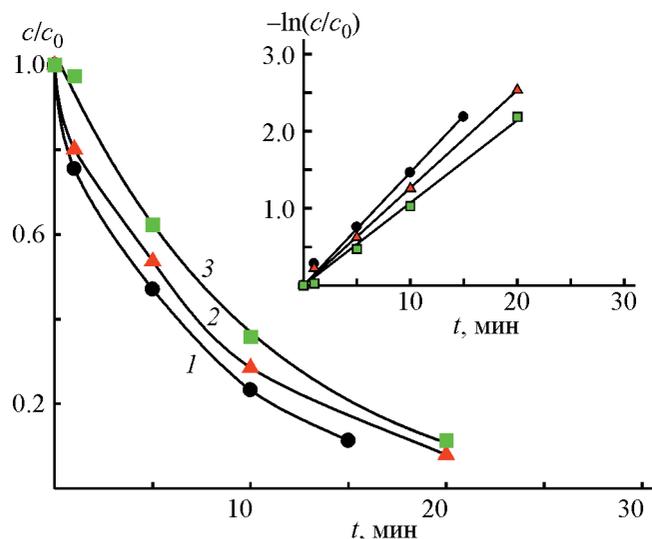


Рис. 7. Зависимость относительного уменьшения концентрации красителя метилового оранжевого от времени УФ-облучения в присутствии водных суспензий TiO_2 концентрацией 0.1 (1), 0.08 (2) и 0.06 $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$ (3).

ции частиц в измерительной кювете наблюдается увеличение скорости реакции фотокаталитического разложения красителя как в случае водной суспензии TiO_2 , так и в случае композитного гидрогеля полиакриламид/ TiO_2 (рис. 8).

Таким образом, можно предположить, что механизм фотокаталитического разложения красителя на

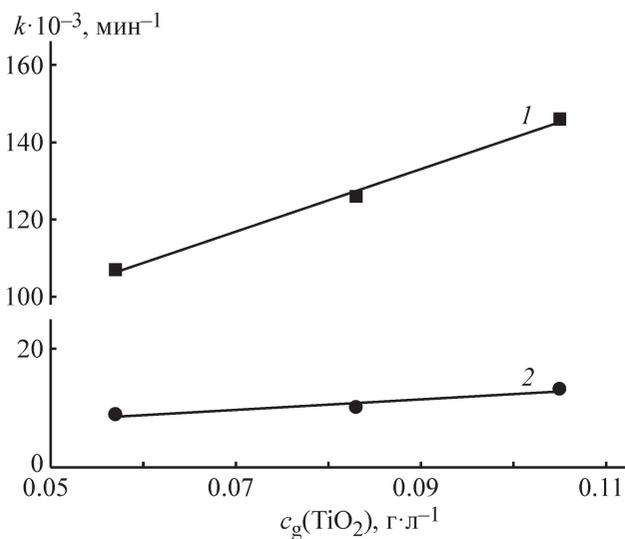


Рис. 8. Влияние концентрации частиц TiO_2 в расчете на объем раствора красителя в измерительной кювете на эффективную константу скорости реакции фотокаталитического разложения молекул красителя метилового оранжевого в присутствии частиц TiO_2 суспензии (1) и частиц TiO_2 , иммобилизованных в гидрогель (2).

поверхности частиц TiO_2 является единым независимо от наличия полимерной матрицы. Снижение же скорости реакции в случае иммобилизации частиц в композитном гидрогеле полиакриламид/ TiO_2 , вероятно, обусловлено ограниченной пропускной способностью полимерной матрицы гидрогеля полиакриламида молекул красителя метилового оранжевого, а также продуктов реакции его фотокаталитического разложения.

Выводы

Наличие полимерной сетки гидрогеля полиакриламида создает диффузионные затруднения для транспорта молекул красителя метилового оранжевого к поверхности частиц TiO_2 , что сказывается на снижении величины фотокаталитической активности композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 в сравнении с величиной фотокаталитической активности суспензий индивидуальных частиц TiO_2 . Независимо от наличия полимерной матрицы величина фотокаталитической активности линейно зависит от концентрации частиц TiO_2 в системе. При уменьшении степени сшивки полимерной матрицы диффузия молекул красителя метилового оранжевого в объеме гидрогеля возрастает, увеличения скорости фотокаталитического разложения красителя в объеме гидрогеля при УФ-облучении не наблюдается. Кажущееся противоречие объясняется тем, что при уменьшении степени сшивки увеличивается не только коэффициент диффузии красителя в геле, но и степень набухания геля, что обуславливает снижение концентрации частиц TiO_2 в образцах композитных гидрогелей одной длины. В исследованных образцах композитных гидрогелей полиакриламид/ TiO_2 концентрация TiO_2 оказывает наибольшее влияние на величину фотокаталитической активности иммобилизованных частиц TiO_2 .

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-60015.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. М. С. Вальной за помощь в измерении ширины запрещенной зоны образца TiO_2 с использованием оборудования центра коллективного пользования ИОС УрО РАН «Синтез и анализ органических соединений».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Мансуров Ренат Русланович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-1917>
Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0725-7015>
Чернюк Семен Дмитриевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5865-2210>
Зверев Владимир Сергеевич, к.ф.-м.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0422-1436>

Список литературы

- [1] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. W. Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials // Chem. Rev. 2014. V. 114. N 19. P. 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>
- [2] Lučić M., Milosavljević N., Radetić M. Z., Šaponjić Z., Radoičić M., Krušić M. K. The potential application of TiO₂/hydrogel nanocomposite for removal of various textile azo dyes // Sep. Purif. Technol. 2014. V. 122. P. 206–216. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.11.002>
- [3] Lei P., Wang F., Gao X., Ding Y., Zhang S., Zhao J., Liu S., Yang M. Immobilization of TiO₂ nanoparticles in polymeric substrates by chemical bonding for multi-cycle photodegradation of organic pollutants // J. Hazard. Mater. 2012. V. 227–228. P. 185–194. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.05.029>
- [4] Colmenares J. C., Kuna E. Photoactive hybrid catalysts based on natural and synthetic polymers: A comparative overview // Molecules. 2017. V. 22. N 5. P. 790–806. <https://doi.org/10.3390/molecules22050790>
- [5] Katzenberg A., Raman A., Schnabel N. L., Quispe A. L., Silverman A. I., Modestino M. A. Photocatalytic hydrogels for removal of organic contaminants from aqueous solution in continuous flow reactors // React. Chem. Eng. 2020. V. 5. N 2. P. 377–386. <https://doi.org/10.1039/c9re00456d>
- [6] Kangwansupamonkon W., Jitbunpot W., Kiatkamjornwong S. Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly[acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dye degradation // Polym. Degrad. Stab. 2010. V. 95. N 9. P. 1894–1902. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2010.04.019>
- [7] Tang Q., Lin J., Wu Z., Wu J., Huang M., Yang Y. Preparation and photocatalytic degradability of TiO₂/polyacrylamide composite // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. N. 6. P. 2214–2220. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.01.054>
- [8] Kazemi F., Mohamadnia Z., Kaboudin B., Karimi Z. Photodegradation of methylene blue with a titanium dioxide/polyacrylamide photocatalyst under sunlight // J. Appl. Polym. Sci. 2016. V. 133. N 19. P. 43386–43395. <https://doi.org/10.1002/app.43386>
- [9] Wei S., Zhang X., Zhao K., Fu Y., Li Z., Lin B., Wei J. Preparation, characterization, and photocatalytic degradation properties of polyacrylamide/calcium alginate/TiO₂ composite film shuxin // Polym. Polym. Compos. 2016. V. 16. N 2. P. 101–113. <https://doi.org/10.1002/ppc.23295>
- [10] Morsi R. E., Elsalamony R. A. Superabsorbent enhanced-catalytic core/shell nanocomposites hydrogels for efficient water decolorization // New J. Chem. 2016. V. 40. N 3. P. 2927–2934. <https://doi.org/10.1039/C5NJ02823J>
- [11] Мансуров Р. Р., Сафронов А. П., Лакиза Н. В., Бекетов И. В. Фотокаталитическая активность наночастиц диоксида титана, иммобилизованных в полимерную сетку гидрогеля полиакриламида // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 10. С. 1399–1409 [Mansurov R. R., Safronov A. P., Lakiza N. V., Beketov I. V. Photocatalytic activity of titanium dioxide nanoparticles immobilized in the polymer network of polyacrylamide hydrogel // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 10. P. 1712–1721. <https://doi.org/10.1134/S1070427217100238>].
- [12] Amsden B. Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models // Macromolecules. 1998. V. 31. N 23. P. 8382–8395. <https://doi.org/10.1021/ma980765f>
- [13] López R., Gómez R. Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol-gel and commercial TiO₂: A comparative study // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2012. V. 61. N 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2582-9>
- [14] Quesada-Pérez M., Maroto-Centeno J. A., Forcada J., Hidalgo-Alvarez R. Gel swelling theories: The classical formalism and recent approaches // Soft Matter. 2011. V. 7. N 22. P. 10536–10547. <https://doi.org/10.1039/C1SM06031G>
- [15] Haggerty L., Sugarman J. H., Prud'homme R. K. Diffusion of polymers through polyacrylamide gels // Polymer (Guildf). 1988. V. 29. N 6. P. 1058–1063. <https://doi.org/10.1039/C1SM06031G>
- [16] Al-Qaradawi S., Salman S. R. Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry. 2002. V. 148. N 1–3 P. 161–168. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00086-2)
- [17] Ong S. A., Min O. M., Ho L. N., Wong Y. S. Comparative study on photocatalytic degradation of mono azo dye acid orange 7 and methyl orange under solar light irradiation // Water. Air. Soil Pollut. 2012. V. 223. N 8. P. 5483–5493. <https://doi.org/10.1007/s11270-012-1295-1>

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ДИЭТИЛ-2,3-ДИИЗОБУТИЛСУКЦИНАТА — КОМПОНЕНТА ТИТАН-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА

© И. В. Нечепуренко¹, И. Я. Майнагашев¹, А. А. Барабанов², С. А. Сергеев²,
Г. Д. Букатов², В. А. Захаров², М. А. Мацько², К. П. Волчо¹, Н. Ф. Салахутдинов¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 9

² Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
E-mail: niv@nioch.nsc.ru

Поступила в Редакцию 24 ноября 2020 г.

После доработки 20 мая 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Разработан способ синтеза 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов конденсацией диэфира янтарной кислоты с двумя молекулами изомасляного альдегида с последующими этерификацией и гидрированием суммы диенов. С использованием этого способа синтезирован диэтил-2,3-диизобутилсукцинат с хорошим выходом и степенью чистоты 75–99%. Показано, что при использовании полученного диэтил-2,3-диизобутилсукцината в качестве стереорегулирующего компонента титан-магниевого катализатора может быть синтезирован полипропилен с широким молекулярно-массовым распределением. При этом оптимальные характеристики, позволяющие получать полипропилен с высоким выходом и индексом изотактичности, имеют катализаторы, приготовленные с использованием диэтил-2,3-диизобутилсукцината с чистотой >95%.

Ключевые слова: титан-магниевого катализаторы; диэтил-2,3-диизобутилсукцинат; реакция Штоббе; электронодонорные стереорегулирующие соединения; полимеризация пропилена

DOI: 10.31857/S0044461821060037

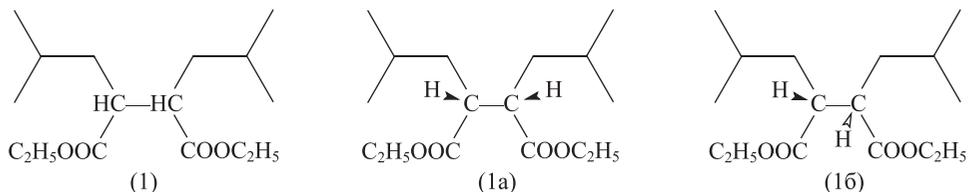
В настоящее время практически весь стереорегулярный изотактический полипропилен производится с использованием высокоэффективных титан-магниевого катализаторов. Одним из важнейших компонентов этих катализаторов, определяющих свойства полимера, являются электронодонорные соединения различного состава. Эти соединения обеспечивают высокую стереоспецифичность катализатора, а также определяют молекулярно-массовое распределение, и, как следствие, область применения получаемого на этом катализаторе полимера [1].

Одним из таких классов электронодонорных соединений являются 2,3-диалкил-замещенные эфиры янтарной кислоты (сукцинаты) [2, 3]. Титан-магниевого катализаторы, содержащие эти соединения, позволяют получать необходимые для промышленности марки полипропилена (например, трубные), имеющие вы-

сокую степень стереорегулярности (индекс изотактичности более 95%) и широкое молекулярно-массовое распределение (величина полидисперсности $M_w/M_n = 5-9$) [2]. Сукцинаты были одними из первых соединений, позволивших получать полимеры с широким молекулярно-массовым распределением, поэтому катализаторы, содержащие сукцинаты, некоторые авторы выделяют в отдельное, шестое поколение титан-магниевого катализаторов для полимеризации пропилена [1, 4]. В широком ряду 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов в качестве внутреннего донора наиболее часто используется диэтил-2,3-диизопропилсукцинат [4–6], но в патентной литературе встречается и упоминание о диэтил-2,3-диизобутилсукцинате как эффективном внутреннем доноре для производства полипропилена с широким молекулярно-массовым распределением [3].

Диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) обладает двумя стереоцентрами и способен существовать в виде четырех изомеров, но при анализе, например, методом газожидкостной хроматографии с использованием

оптически неактивного сорбента будут определены только две формы соединения (1): *анти*- (или *эритро*-), условно отображаемая формулой (1а), и *син*- (или *трео*-), условно отображаемая формулой (1б).

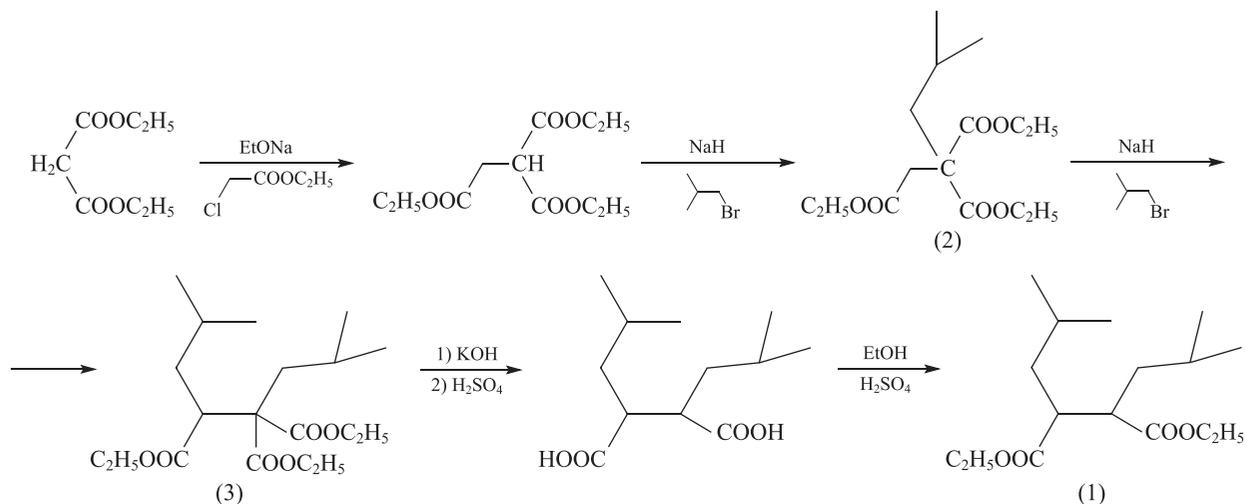


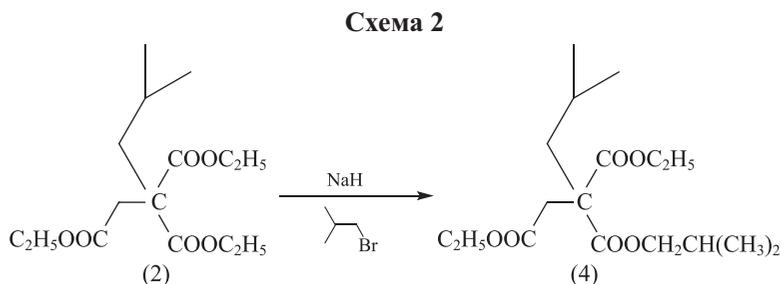
В настоящее время в литературе не описано общего способа синтеза 2,3-диалкил-замещенных сукцинатов. Имеются сведения о возможности введения метильного, этильного или бензильного заместителей действием на диэтилсукцинат диизопропиламидом лития (два эквивалента) и соответствующим алкилгалогенидом [7]. Соединение (1) может быть получено с выходом 37% взаимодействием диметилового эфира фумаровой кислоты с изобутильным радикалом, генерируемым при анодном окислении натриевой соли изовалериановой кислоты [8], или реакцией этилового эфира изокапроновой кислоты с диизопропиламидом лития при -78°C с последующей димеризацией под действием TiCl_4 с выходом 84% [9]. Эти способы синтеза соединения (1) обладают значительными недостатками, которые заключаются в использовании дорогостоящих реагентов (бутиллитий, диизопропиламид лития), или глубокого охлаждения и инертной атмосферы, или сложного оборудования, необходимого для проведения электролиза, и, как правило, приводят к получению соединения (1) с невысоким выходом. Более перспективным, с технологической точки зрения, представляется мно-

гостадийный синтез соединения (1) из простых и доступных реагентов, включающий алкилирование малонового эфира галогенацетатом с последующими двумя последовательными алкилированиями галогеналкилами, гидролизом, декарбоксилированием и этерификацией (схема 1), предложенный в работе [3].

Однако, руководствуясь схемой, предложенной в патенте [3], мы смогли воспроизвести только две первые стадии процесса и синтезировать изобутилтриэфир (2), тогда как третья стадия, проводимая по методике [3], вместо ожидаемого диизобутилпроизводного (3) приводит к образованию смеси исходного изобутилтриэфира (2) и его изобутилового эфира (4) (схема 2) в близком соотношении, что, очевидно, связано с пониженной $\text{C}-\text{H}$ кислотностью реакционного центра в изобутилтриэфире (2). Независимое описание успешного применения этой последовательности для синтеза соединения (1) в литературе также отсутствует. Следовательно, данная последовательность реакций или не позволяет получить заявленный продукт (1), или отличается низкой воспроизводимостью, что делает ее неприменимой для практического использования.

Схема 1





Цель исследования — разработка способа синтеза диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1), позволяющего получать продукт с высокой чистотой и не требующего использования сложного химического оборудования и высокоопасных реактивов. Еще одной целью работы было определение степени чистоты соединения (1), необходимой и достаточной для приготовления высокоактивного титан-магниевого катализатора для получения стереорегулярного полипропилена.

Экспериментальная часть

Для синтезов использовали без дополнительной очистки продажные реактивы компании Alfa Aesar — изобутилбромид, 98%; L-лейцин, 99%; диэтилсукцинат, 98%; изобутираль, 98%; диметилформамид (DMFA), 99%; компании Acros — бромистый этил, 99%; гидрид натрия, 60%-ную эмульсию в минеральном масле; циклогексилметилдиметоксисилан, 98%; Березниковского титаномagneиевого комбината Ависма — TiCl_4 (ос.ч.); ООО «Томскнефтехим» — триэтилалюминий, 0.3 М раствор в гептане; АО «Экос-1» — гептан (ос.ч.). Растворители (ООО «Компания Химсервис») ацетонитрил (х.ч.), гексан (х.ч.), метил-*трет*-бутиловый эфир, МТБЭ (х.ч.), этилацетат (х.ч.), хлористый метилен (х.ч.) перед использованием перегоняли. Этанол, 96% (ООО «Компания Химсервис») абсолютировали кипячением над CaO и последующей перегонкой. Использовали неорганические соединения классификации х.ч. АО «Башкирская содовая компания» (NaCl , NaOH , NaHCO_3 , CaO , HCl) и ООО «Компания Химсервис» (NaBr , NaNO_2 , MgSO_4 , H_2SO_4 , Mg). Газы аргон (х.ч., АО «Сибтехгаз»), пропилен (полимеризационной чистоты, группа компаний «Титан») использовали без дополнительной осушки и очистки. Хроматомасс-спектрометрический (ХМС) анализ проводили на газовом хроматографе Agilent 7890 А с квадрупольным масс-спектрометром Agilent 5975С в качестве детектора, кварцевая колонка HP-5MS $30\,000 \times 0.25$ мм. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C 5–10%-ных растворов соединений в CDCl_3 регистрировали на

спектрометре Bruker AV-400. В качестве внутреннего стандарта использовали сигналы растворителя (δ_{H} 7.24 и δ_{C} 76.90 м. д.).

Синтез 1-изобутил-1,2-диэтил-4-метилпентан-1,1,2-трикарбоксилата (4). Суспензию 64 мг (1.61 ммоль) NaH в масле (60%) промывали 2 раза гексаном по 5 мл, декантировали, остатки растворителя отгоняли на роторном испарителе. Добавляли 1 мл ДМФА, колбу заполняли аргоном. При комнатной температуре и перемешивании прибавляли по каплям 324 мг (1.07 ммоль) триэтил-1-изобутилэтан-1,1,2-трикарбоксилата (2), синтезированного по методике [3], перемешивали 30 мин при комнатной температуре. Прибавляли по каплям 220 мг (1.61 ммоль) изобутилбромида. Перемешивали реакцию смесь при $T = 85^\circ\text{C}$ в течение 8 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 5 мл воды и экстрагировали трижды по 5 мл хлористого метилена. Объединенную органическую фазу промывали 2 мл насыщенного раствора NaCl , сушили MgSO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Вместо ожидаемого триэтил-1,2-бисизобутилэтан-1,1,2-трикарбоксилата (3) получили 177 мг смеси исходного соединения (2) и его изобутилового эфира (4) в соотношении 48:52 по данным ЯМР ^1H .

Синтез этил-2-бром-4-метилпентаноата (7). При перемешивании и охлаждении в бане с водой и льдом к раствору 32.6 г (0.249 моль) L-лейцина и 104 г (1.01 моль) NaBr в 44 мл 2.5 М водной H_2SO_4 в течение 1 ч прибавляли по каплям 2 М водный раствор 155.1 г (2.22 моль) NaNO_2 . Баню убрали, реакцию смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 6 ч. Экстрагировали трижды по 200 мл этилацетата, объединенные вытяжки промывали трижды по 200 мл 50%-ного водного раствора NaCl , сушили MgSO_4 . Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 41.0 г масла (2-бром-изокапроновая кислота). Полученное масло растворяли в 300 мл этанола, добавляли 7.5 мл H_2SO_4 и кипятили с обратным холодильником в течение 6 ч. Спирт частично отгоняли, прибавляли 600 мл эфира, промывали трижды по

200 мл насыщенного раствора NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 40.76 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 31.36 г масла с $T_{\text{кип}} = 64\text{--}67^\circ\text{C}$. Выход — 56%. По данным ХМС, содержание основного вещества — 86%. Спектры ЯМР ¹H и ¹³C соединения (7) соответствовали литературным данным [10].

Синтез триэтил-4-метилпентан-1,1,2-трикарбоксилата (9). Растворяли 1.16 г (0.05 моль) натрия в 70 мл абсолютного этанола и к полученному теплому раствору прибавляли по каплям последовательно 8.1 г (0.05 моль) малонового эфира и 11.26 г (0.05 моль) соединения (7). При кипячении реакционной смеси с обратным холодильником и перемешивании в течение 12 ч выпадает осадок. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, добавляли 70 мл насыщенного раствора NaHCO₃, экстрагировали трижды по 70 мл этилацетата, объединенные вытяжки промывали трижды по 30 мл насыщенного раствора NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 16.32 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 9.46 г соединения (9) с $T_{\text{кип}} = 104\text{--}122^\circ\text{C}$. Выход — 62%. По данным ХМС, содержание основного вещества 92%. ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): 0.86 (3H, д, 8.2, CH₃-5), 0.91 (3H, д, 8.5, CH₃-5), 1.19–1.29 (9H, м, 3OCH₂CH₃), 1.52–1.63 (3H, м, H-3, H-4), 3.11 (1H, тд, 10.2, 4.1, H-2), 3.66 (1H, д, 10.2, H-1), 4.07–4.26 (6H, м, 3OCH₂).

Синтез триэтил-2,7-диметилотоктан-4,4,5-трикарбоксилата (3). К раствору 3.68 г (12.7 ммоль) соединения (9) в 50 мл ацетонитрила прибавляли 4.66 г (34.0 ммоль) изобутилбромида, 0.36 г (15.2 ммоль) NaN, 84 мг (3.6 мол%) CuI, 74 мг (2.4 мол%) I₂. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником и перемешиванием 10 дней по 8 ч, в начале каждых следующих суток реакции добавляли по 1.74 г (12.7 ммоль) изобутилбромида и 0.30 г (12.7 ммоль) NaN. Окончание реакции определяли по исчезновению соединения (9) (ХМС). К реакционной смеси добавляли 50 мл насыщенного раствора NaCl, подкисляли концентрированной HCl до pH 2, экстрагировали трижды по 50 мл этилацетата, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 5.22 г соединения (3) в виде масла. Полученное вещество использовалось без очистки на следующей стадии. Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): 0.78–0.96 (12H, м, CH₃-1, CH₃-2, CH₃-7, CH₃-8), 1.18–1.29 (9H, м, 3OCH₂CH₃), 1.37–1.49, 1.51–1.63 (2H, м, H-6), 1.68–1.83 (2H, м, H-2, H-7), 1.85–1.95

(2H, м, H-3), 3.08 (1H, дд, 12.0, 2.3, H-5), 4.06–4.25 (6H, м, 3OCH₂).

Синтез моно- и дизамещенных янтарных кислот (10) и (8). К раствору 5.22 г соединения 3 в 100 мл абсолютного спирта добавляли 8 г KOH, кипятили с обратным холодильником в течение 16 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, добавляли 25 мл воды, нейтрализовали конц. H₂SO₄ и дополнительно добавляли 1 мл конц. H₂SO₄. Реакционную смесь кипятили с обратным холодильником 15 ч. Охлажденную реакционную смесь экстрагировали трижды по 25 мл этилацетата, объединенные экстракты промывали трижды по 10 мл насыщенного раствора NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 3.0 г смеси соединений (10) и (8) в виде масла, которое использовали без очистки на следующей стадии.

Синтез монозамещенного сукцината (11). К раствору 3.0 г смеси соединений (10) и (8) в 30 мл абсолютного спирта добавляли 0.5 мл H₂SO₄ и кипятили с обратным холодильником в течение 15 ч. Реакционную смесь охлаждали, приливали 150 мл этилацетата, промывали трижды по 20 мл насыщенного раствора NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 3.24 г масла. После перегонки в вакууме (2 мм рт. ст.) получили 1.96 г соединения (11) ($T_{\text{кип}} = 122\text{--}129^\circ\text{C}$), содержание соединения (1) не более 5%.

Синтез соединений (15а–в) в ДМФА. К 0.18 моль NaN добавляли 35 мл ДМФА, охлаждали до 0°C, прибавляли раствор 30 мл (0.18 моль) диэтилсукцината и 18.5 мл (0.198 моль) изомаляного альдегида в 40 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 16 мл (0.207 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 450 мл воды и экстрагировали метил-трет-бутиловым эфиром. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 36.19 г смеси соединений (15а–в) в соотношении 54:28:17 по данным ХМС, выход — 88%.

Характеристичные сигналы спектра ЯМР ¹H смеси соединений (15а–в), ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): соединение (15а) — 2.39 дд (1H, H-3, 16.4, 6.0), 2.79 дд (1H, H-3, 16.4, 9.0), 3.65 ддд (1H, H-2, 9.5, 9.0, 6.0), 5.01 дм (1H, H-1', 9.5); соединение (15б) (E-изомер) — 3.31 с (2H, H-3), 6.73 дм (1H, H-2',

10.2); соединение (15в) (*Z*-изомер) — 3.20 с (2Н, Н-3), 5.79 дм (1Н, Н-2', 9.8).

Синтез соединения (1) с чистотой 96%. А) К 0.159 моль NaH добавляли 30 мл ДМФА, охлаждали до 0°C, прибавляли раствор 36.19 г (0.159 моль) соединения (15а–в) (смесь изомеров) и 19.1 мл (0.206 моль) изомасляного альдегида в 40 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 14.5 мл (0.190 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли 450 мл воды и экстрагировали МТБЭ. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 41.79 г смеси соединений (16а–е) в соотношении 45:29:10:7:5:3 по данным ХМС, выход — 94%. После перегонки в вакууме (5 мм рт. ст.) получили 26.75 г соединения (16) с $T_{\text{кип}} = 126\text{--}158\text{ }^\circ\text{C}$, выход — 60%.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 26.75 г (0.095 моль) соединения (16) в 70 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 4.50 г сплава Ренея, в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, $T = 180^\circ\text{C}$ и времени реакции 24 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 23.86 г масла. Вещество перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 121\text{--}148^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), получили 19.97 г соединения (1) с чистотой 93%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 100\text{--}116^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), получили 16.70 г соединения (1) с чистотой 96% по ХМС, выход — 61%.

Спектр ЯМР ¹H (400 МГц, CDCl₃, δ, м. д., J, Гц): 0.84, 0.87 д (6Н + 6Н, 4СН₃, 6.1), 0.99–1.10 м (2Н, Н-1'), 1.22, 1.24 т (3Н + 3Н, 2ОСН₂СН₃, 7.0), 1.37–1.69 м (4Н, 2Н-1', 2Н-2'), 2.60–2.71 м (2Н, Н-2, Н-3), 4.06–4.20 м (4Н, 2ОСН₂).

Синтез соединения (1) с чистотой 99% («в одном сосуде»). А) К 0.12 моль NaH добавляли 20 мл ДМФА, охлаждали до 0°C и прибавляли раствор 20 мл (0.12 моль) диэтилсукцината и 12.2 мл (0.132 моль) изомасляного альдегида в 25 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 10.4 мл (0.138 моль) бромистого этила, перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Добавляли 0.138 моль NaH в 25 мл ДМФА. Прибавляли раствор 12.8 мл (0.138 моль) изомасляного альдегида в 13 мл ДМФА. Перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 3 ч. Прибавляли 10.4 мл (0.138 моль) бромистого этила,

перемешивали реакционную смесь при 60°C в течение 2 ч. Реакционную смесь охлаждали, разбавляли водой и экстрагировали МТБЭ. Объединенную органическую фазу промывали насыщенным раствором NaCl, сушили MgSO₄. Осушитель отфильтровывали, растворитель отгоняли на ротационном испарителе. Получили 27.97 г смеси соединений (16а–е), выход — 83%. После перегонки в вакууме (5 мм рт. ст.) получили 17.98 г вещества (16) с $T_{\text{кип}} = 128\text{--}158^\circ\text{C}$, выход — 53%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составило 33:29:8:6:2:3.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 17.98 г (0.064 моль) соединения (16) в 100 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 3.00 г сплава Ренея, в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, $T = 180^\circ\text{C}$ и времени реакции 24 ч. Растворитель отгоняли на ротационном испарителе, получили 17.22 г масла, которое перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 123\text{--}133^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), получили 7.31 г соединения (1) с чистотой 93%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 122\text{--}128^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), получили 5.64 г соединения (1) с чистотой >99% по ХМС, выход — 31%.

Синтез соединения (1) с чистотой 75% («в одном сосуде»). А) Процесс проводили «в одном сосуде» аналогично предыдущему синтезу, но смешивали реагенты при комнатной температуре. Из 42 мл (0.25 моль) диэтилсукцината получили 30.39 г смеси соединений (16а–е), выход — 43%. По данным ХМС, соотношение соединений (16а–е) в смеси составило 16.7:15:6.8:6.5:4:1.

Б) В стальной автоклав емкостью 0.5 л помещали раствор 29.39 г (0.104 моль) соединений (16а–е) в 60 мл этилового спирта (96%) и суспензию никеля Ренея, приготовленную из 5.00 г сплава Ренея [11] в 20 мл этилового спирта (96%). Гидрирование проводили при давлении водорода 100 атм, $T = 180^\circ\text{C}$ и времени реакции 20 ч. Отгоняли растворитель, получили 23.98 г масла, которое перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 120\text{--}140^\circ\text{C}$ (3 мм рт. ст.), получили 13.35 г соединения (1) с чистотой 60%. Полученную фракцию перегоняли в вакууме повторно, отбирали фракцию с $T_{\text{кип}} = 100\text{--}120^\circ\text{C}$ (1 мм рт. ст.), получили 6.62 г соединения (1) с чистотой 75% по ХМС, выход — 22%.

Приготовление катализаторов и проведение полимеризации пропилена. Приготовление катализаторов проводили согласно Примеру 1 патента [12] путем трехкратной обработки магнийсодержащего носителя приблизительного состава $n\text{MgCl}_2 \times m\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$

избытком $TiCl_4$ в присутствии соединения (1) с чистотой 75–99% при мольных отношениях $Ti/Mg = 30$ и соединение (1)/ $Mg = 0.15$. После промывки полученного твердого катализатора гептаном получали суспензию катализатора в гептане с содержанием титана в катализаторе 2–3 мас% и содержанием соединения (1) 11–14 мас%.

Полимеризацию пропилена проводили в стальном автоклаве емкостью 1 л в среде 300 мл гептана при температуре $70^\circ C$, постоянном давлении пропилена 0.6 МПа, в присутствии 2 об% водорода в газовой фазе реактора, 4 мл раствора триэтилалюминия в гептане (0.3 М) и дополнительного стереорегулирующего электронодонорного агента — циклогексилметилдиметоксисилана (ЦГМДМС) при мольном отношении $Al/ЦГМДМС = 20$. Время полимеризации — 1 ч. По окончании полимеризации содержимое реактора выгружали, полученный порошок полимера сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Затем определяли удельную активность катализатора (выход полимера, $кг \cdot г^{-1}_{кат} \cdot ч^{-1}$), относительное количество ксилол-растворимой фракции (XS) согласно ASTM D-5492 и рассчитывали индекс изотактичности (ИИ), $ИИ = 100 - XS$. Полидисперсность полипропилена (ширину молекулярно-массового распределения полипропилена, равную отношению средневесовой молекулярной массы M_w к среднечисленной молекулярной массе M_n) определяли при температуре $160^\circ C$ методом высокотемпературной гельпроникающей хроматографии. Более детальное описание методик приготовления катализаторов и проведения полимеризации приведено в патенте [12] (Пример 1).

Обсуждение результатов

Синтез диэтил-2,3-диизобутилсукцината. Так как нами было обнаружено, что путем, указанным в патенте [3], не удается синтезировать триэфир (3), не-

обходимый для получения соединения (1), мы попытались его синтезировать другими способами, ранее не описанными в литературе. По первому варианту (схема 3) были получены изобутилмалонат (5) и этиловый эфир 2-бром-изокапроновой кислоты (7) [из лейцина (6)]. Однако оказалось, что реакция между ними в условиях, аналогичных условиям работы [13], не протекает.

По другому варианту, взаимодействием соединения (7) с малоновым эфиром оказалось возможным получить триэфир (9) [изомер соединения (2)] и затем проалкилировать его изобутилбромидом с образованием диизобутил-замещенного триэфира (3) (схема 4). Полученный диизобутил-замещенный триэфир (3) гидролизали (KOH/этиловый спирт) с последующим декарбоксилированием неустойчивой 1,1-дикарбоновой кислоты (H_2SO_4 , нагревание), что должно приводить к образованию дизамещенных янтарных кислот (8а,б). После этерифицирования смеси кислот этанолом в кислой среде в качестве основного продукта получили диэтил-2-изобутилсукцинат (11), а содержание соединения (1) составило не более 5%. Таким образом, в данных условиях происходит не только декарбоксилирование, но и потеря изобутильного заместителя, что не позволяет использовать предложенную схему для эффективного синтеза соединения (1).

Таким образом, мы показали, что последовательность реакций, предложенная в патенте [3], не позволяет получить соединение (1) или отличается низкой воспроизводимостью. После этого нами был предложен другой, оригинальный, подход к синтезу диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1).

Известно, что конденсация по Штоббе диэтилсукцината (12) с альдегидами (или кетонами) приводит к образованию моноэфиров (13), процесс может быть проведен двукратно с получением бисэтилиденовых производных янтарной кислоты (14) (схема 5) [14]. Однако для изобутилового альдегида такая двойная конденсация не описана в литературе. Для получения

Схема 3

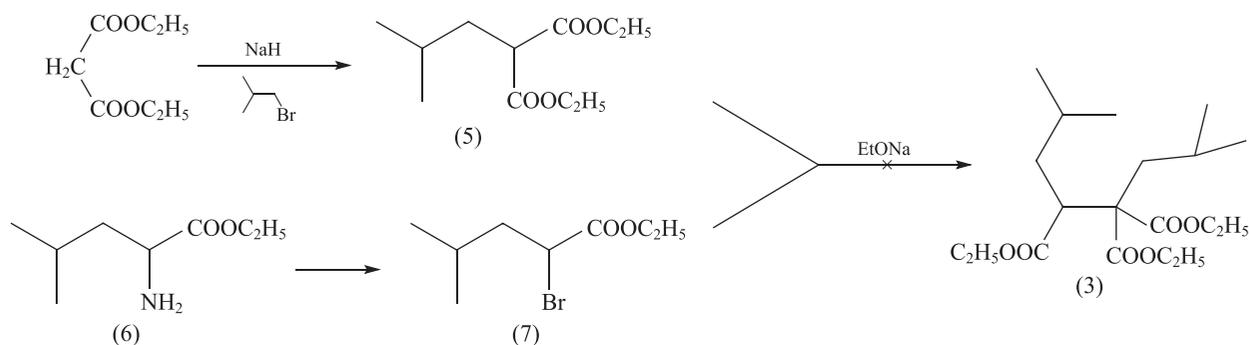
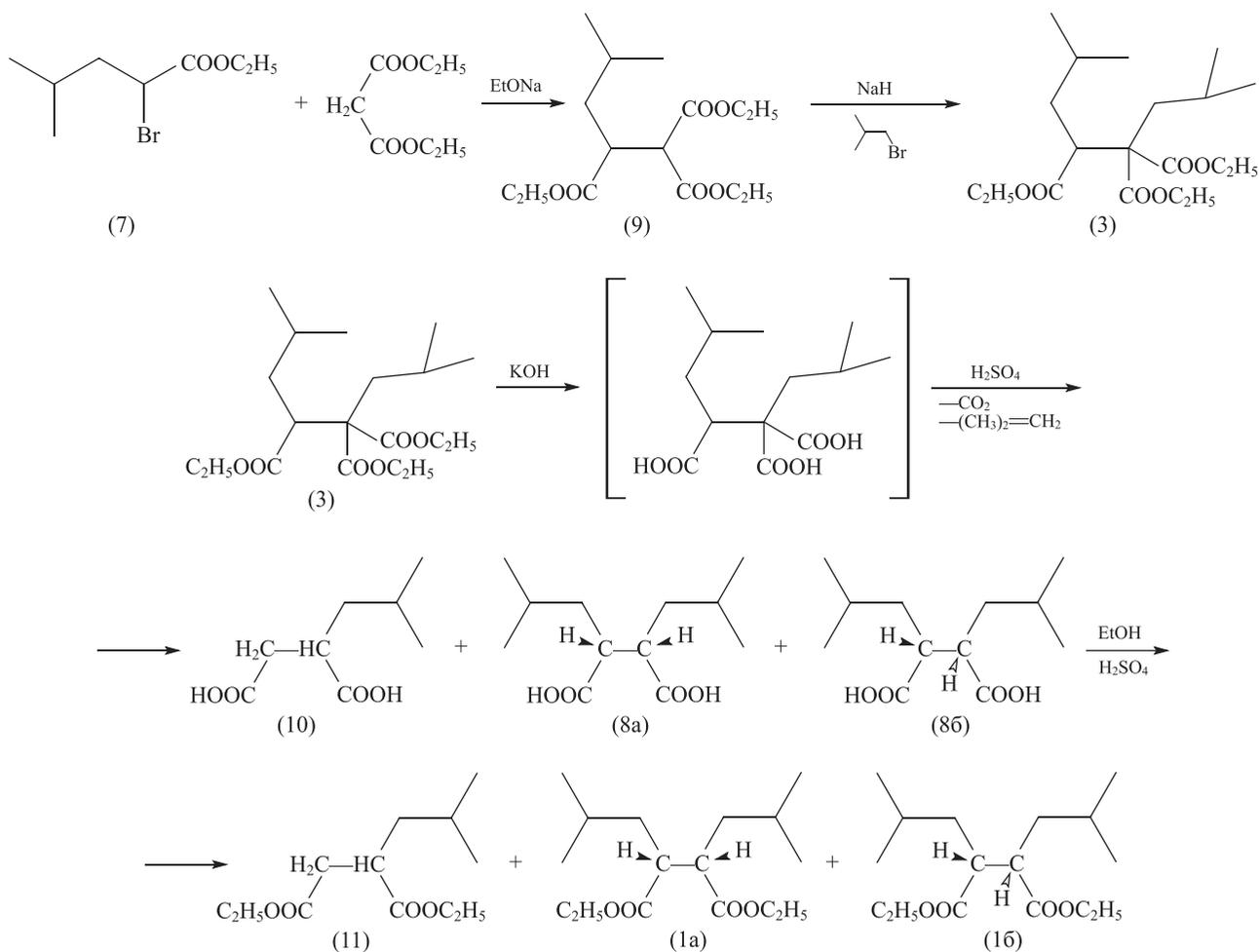


Схема 4

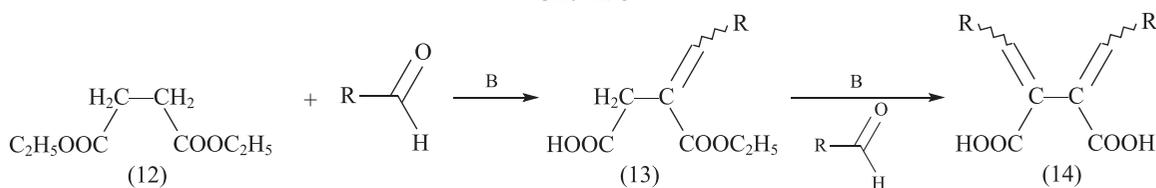


соединения (1) продукт типа (14) необходимо перевести в сложный диэфир и затем гидрировать сопряженные двойные связи, что также может представлять непростую задачу ввиду того, что каждая из связей является трехзамещенной. Конденсацию изобутилового альдегида с диэтилсукцинатом можно проводить в присутствии *трет*-бутилата калия в *трет*-бутаноле, получая смесь моноэтилиденных моноэфиров (13) [15]. Также известно, что последовательный процесс «в одном сосуде», включающий конденсацию ацетона с диэтилсукцинатом под действием *трет*-бутилата калия в ДМФА, алкилирование монозамещенного моноэфира, конденсацию ацетона с моноэти-

лиденовым производным сукцината под действием *трет*-бутилата калия в ДМФА и алкилирование полученного моноэфира, приводит к бисэтилиденному диэфиру соединения (14) [16].

Для получения соединения (16) были использованы модифицированные условия патента [17] (*трет*-бутилата калия, ДМФА, 20°C). Мы заменили основание (*трет*-бутилата калия) на более удобный в работе NaH, уменьшили температуру смешения реагентов до 0°C и провели процесс двойной конденсации поэтапно с обработкой после каждой стадии, что позволило добиться получения продукта (16) с более высокой чистотой.

Схема 5



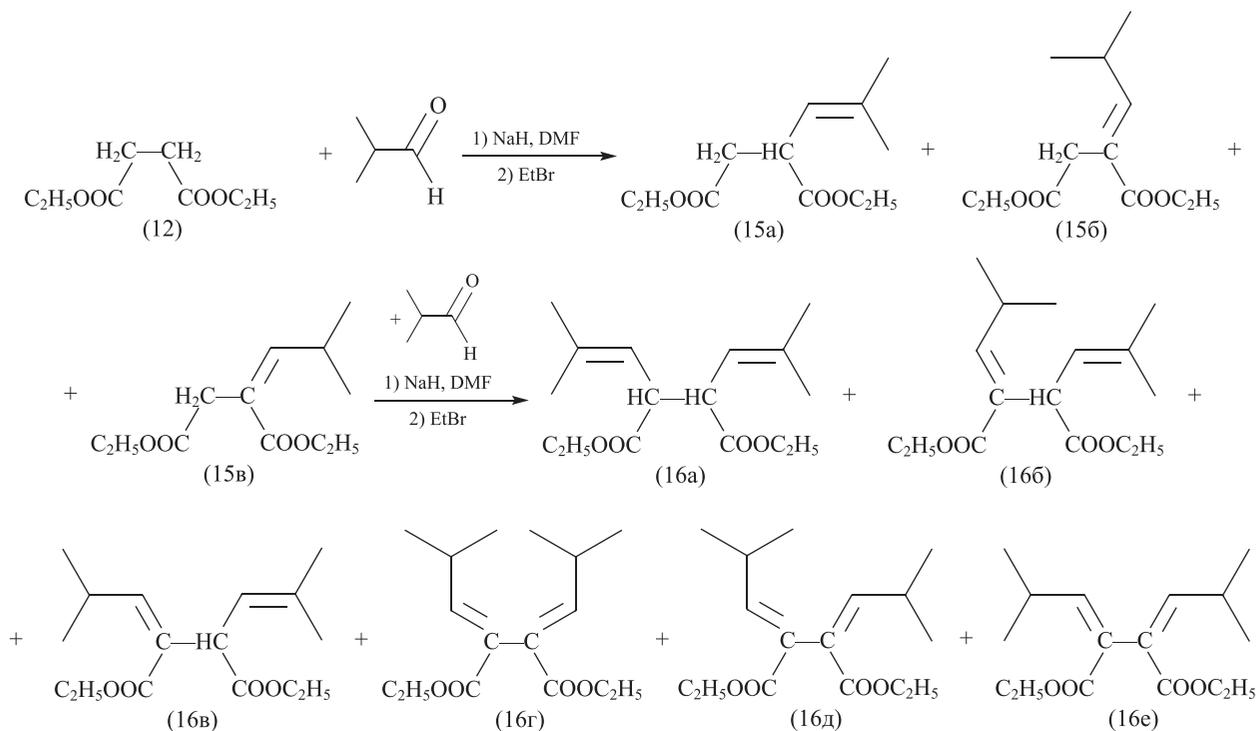
При проведении конденсации путем смешения компонентов (изомаляного альдегида с диэтилсукцинатом) при температуре 0°C и дальнейшем нагревании при 60°C, после обработки этилбромидом была выделена смесь монозамещенных сукцинатов (15а–в) в соотношении 54:28:17 по данным ХМС с общим выходом 88% (схема 6). Следует отметить, что в случае проведения реакции в ДФМА преобладающим является изомер (15а), тогда как при использовании в качестве растворителя *трет*-бутанола преобладающим был *E*-изомер (15б) (82%), а содержание соединения (15а) составляло лишь 11% [15]. После второй стадии конденсации была выделена смесь дизамещенных сукцинатов (16а–е), выход составил 62% после перегонки в вакууме. По данным ХМС, основными компонентами смеси являются соединения (16а) и (16б), их соотношение составляет 45:29. Содержание соединений (15а–в) не превышает 5%, что является критически важным, поскольку отделение от примеси продукта монозамещения на последующих стадиях оказалось затруднительным.

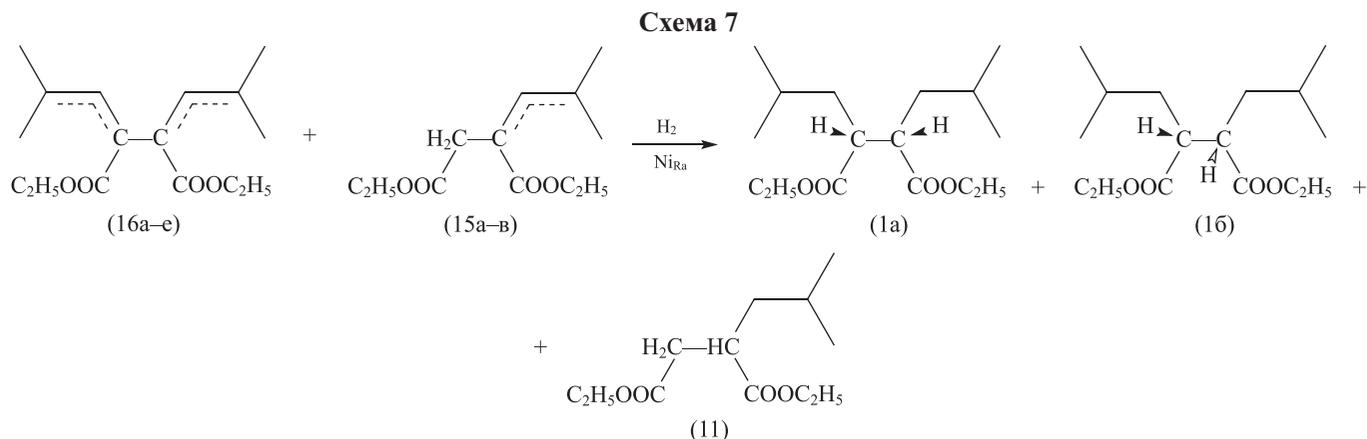
Гидрирование диенов типа (16), содержащих сложноэфирные функциональные группы, в литературе не описано. Гидрирование итаконатов типа (15б,в) чаще всего проводили в гомогенных условиях, на катализаторах, содержащих комплексные соединения Rh [15, 18], либо на катализаторе Pd на угле [19]. Нам не удалось прогидрировать смесь со-

единений (16а–е) в условиях работы [19] [катализатор — Pd/C (10%), $P = 2.7$ атм, $T = 20^\circ\text{C}$, $t = 6$ ч]. Успешным оказалось использование в качестве катализатора гидрирования никеля Ренея в довольно жестких условиях ($P = 100$ атм, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 24$ ч). В результате был получен целевой диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) в виде пары диастереомерных соединений (1а,б), содержащий в качестве примеси диэтил-2-изобутилсукцинат (11) (схема 7). По данным ХМС, соотношение соединений (1а):(1б):(11) составило 41:36:9. После двукратной вакуумной перегонки получили соединение (1) с выходом 61% и чистотой 96%, не содержащее примесей монозамещенного сукцината (11). Общий выход на три стадии составил 32%.

Была изучена возможность проведения конденсации диэтилсукцината с изобутиралем «в одном сосуде» без выделения промежуточных продуктов (15а–в). Аналогично ранее описанному подходу, проводили смешивание компонентов конденсации при температуре 0°C и дальнейшем нагревании при 60°C, затем алкилировали этилбромидом. После этого реакционную массу охлаждали до температуры 0°C, прибавляли 1.15 эквивалента NaNH и 1.15 эквивалента изобутилового альдегида, далее нагревали при температуре 60°C. Получающийся в ходе реакции *in situ* моноэфир 2,3-бисизобутиленсукцината взаимодействием с 1.15 эквивалента этилбромида превращали

Схема 6





в диэфиры (16a–e). После экстракционной обработки диэфиры (16a–e) перегоняли в вакууме, получили смесь соединений (16a–e) с выходом 53%. По данным ХМС, соотношение соединений (16a–e) в смеси составляло 33:29:8:6:2:3. После гидрирования смеси соединений (16a–e) в условиях, аналогичных описанным ранее (никель Ренея, $P = 100$ атм, $T = 180^\circ\text{C}$, $t = 24$ ч), и двухкратной вакуумной перегонки получили диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) с чистотой по ХМС >99% (выход — 31%). Мы также провели аналогичный процесс «в одном сосуде», отличающийся тем, что смешение компонентов на первой и второй стадиях конденсации проводили при температуре 20°C , дальнейшая процедура выполнена без изменений. При этом была получена смесь соединений (16a–e) с выходом 43%. По данным ХМС, соотношение соединений (16a–e) в смеси составило 16.7:15:6.8:6.5:4:1. Гидрирование этого продукта привело к получению соединения (1) с чистотой по ХМС 75% (выход — 22%).

Таким образом, при проведении конденсации «в одном сосуде» возможно получение продукта (1) с разной степенью чистоты в зависимости от условий проведения реакции. Для получения целевого продукта с чистотой не хуже, чем при постадийном процессе, необходимо строгое соблюдение температурных условий (смешивание при 0°C). Проведение постадийного процесса позволило получить продукт (1) с большим выходом (61% против 31 и 22%). Что касается различий в чистоте продуктов (96% при постадийном проведении и 99% при проведении реакции «в одном сосуде» при температуре смешения 0°C), то скорее всего оно обусловлено отбором разного количества фракций продукта при вакуумной перегонке.

Согласно данным ХМС, диэтил-2,3-диизобутилсукцинат (1) состоит из двух форм (1a) и (1b) (*анти*- и *син*-) в соотношении 1:1. В спектре ЯМР

¹H соединения (1) наблюдается удвоенный набор сигналов протонов, говорящий о присутствии двух форм соединения — (1a) и (1b). Так, наблюдаются сигналы, характерные для метильных групп в изобутильных заместителях (дублеты при 0.84 и 0.87 м. д.), сигналы неэквивалентных этильных фрагментов в сложноэфирных группах COOC₂H₅ (триплеты при 1.22 и 1.24 м. д. и квартеты в области 4.06–4.20 м. д.). Теоретически при наличии двух форм соединения (1a) и (1b) наиболее сильное различие могло наблюдаться для сигналов протонов H-2 и H-3 этих форм. Однако в данном случае сигнал этих протонов выглядит в виде неразрешенного мультиплета в области 2.60–2.71 м. д., что не позволяет провести отнесение форм соединения (1). Спектр ЯМР ¹H соединения (1) соответствует спектру, опубликованному в литературе [3].

Катализаторы полимеризации пропилена. Полученное соединение (1) чистотой 75, 96 и 99% было использовано для приготовления титан-магниевого катализатора ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-3 по методике [12]. Эти катализаторы были испытаны в полимеризации пропилена. Результаты испытаний и свойства полученного полипропилена приведены в таблице. Для сравнения в таблице также приведены литературные данные по полимеризации пропилена в близких условиях, на катализаторах ТМК-4 и ТМК-5, содержащих диэтил-2,3-диизопропилсукцинат в качестве стереорегулирующего соединения [4, 5].

Все полученные катализаторы характеризуются высокой активностью (выходом полипропилена), позволяют получать полипропилен с высоким содержанием изотактической фракции (>95 мас%) и широким молекулярно-массовым распределением: величина полидисперсности M_w/M_n составляет 5.3–5.5. Активность катализаторов ТМК-1, ТМК-2 и ТМК-3, полученных в настоящей работе, при сопо-

Результаты испытаний катализаторов, приготовленных с использованием диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1), в экспериментах по полимеризации пропилена

Образец катализатора	Чистота соединения (1), %	Выход полипропилена, кг·г ⁻¹ _{кат} ·ч ⁻¹	Индекс изотактичности полипропилена, мас%	Полидисперсность полипропилена M_w/M_n
ТМК-1	75	9.0	95.6	5.5
ТМК-2	96	10.3	97.2	5.3
ТМК-3	>99	9.4	97.1	5.5
ТМК-4*	—	6.3	94.4	9.3
ТМК-5**	—	3.6	98.9	4.1

* Данные работы [4].

** Данные работы [5].

ставимой стереоспецифичности превосходит активность катализаторов ТМК-4 и ТМК-5, приведенную в литературе (см. таблицу). Отметим, что применение катализатора ТМК-1, приготовленного с использованием соединения (1) чистотой 75%, приводит к образованию полипропилена с более низкой стереорегулярностью: индекс изотактичности составляет 95.6%. Катализаторы ТМК-2 и ТМК-3, приготовленные с образцами диэтил-2,3-диизобутилсукцината, имеющими чистоту >95%, позволяют получать полипропилен с более высокой изотактичностью (величины индекса изотактичности >97%). Эти катализаторы обладают высокой активностью, высокой стереоспецифичностью и позволяют получать полипропилен с широким молекулярно-массовым распределением ($M_w/M_n = 5.3-5.5$, см. таблицу).

Выводы

Разработан способ синтеза диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1) с использованием недорогих коммерчески доступных реагентов и растворителей, а также обычного химического оборудования. Этот способ включает синтез бисэтилиденовых производных янтарной кислоты двукратной последовательной конденсацией диэтилсукцината с изобутиловым альдегидом и алкилированием промежуточно образующихся полуэфиров. Последующее гидрирование бисэтилиденовых производных на никеле Ренея в жестких условиях приводит к целевому диэтил-2,3-диизобутилсукцинату (1) в виде смеси *син*- и *анти*-стереоизомеров. С использованием этого подхода был синтезирован продукт (1) со степенью чистоты 75–99% и выходом 31–61%.

Показано, что введение полученного диэтил-2,3-диизобутилсукцината (1) в состав титан-магниевого катализатора полимеризации пропилена позволяет

приготовить катализаторы с высокой активностью и стереоспецифичностью и обеспечивает получение полипропилена с широким молекулярно-массовым распределением.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Химическому исследовательскому центру коллективного пользования СО РАН за проведение спектральных и аналитических измерений.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. В. Нечепуренко разрабатывал и выполнял схемы синтеза органических соединений, интерпретировал хроматограммы ХМС, ЯМР-спектры, писал рукопись; И. Я. Майнагашев синтезировал органические соединения; А. А. Барабанов синтезировал, исследовал и испытывал образцы катализаторов, писал рукопись; С. А. Сергеев синтезировал катализаторы; Г. Д. Букатов разрабатывал и оптимизировал методику приготовления катализаторов; В. А. Захаров ставил задачи по приготовлению катализаторов; М. А. Мацько ставил задачи по приготовлению катализаторов и проведению полимеризации, писал рукопись; К. П. Волчо ставил задачи и разрабатывал схемы синтеза органических соединений, писал рукопись; Н. Ф. Салахутдинов ставил задачи и разрабатывал схемы синтеза органических соединений.

Информация об авторах

Нечепуренко Иван Васильевич, к.х.н., н.с. НИОХ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0094-0188>

Майнагашев Илья Яковлевич, вед. инж. НИОХ СО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4910-1772>

Барабанов Артем Александрович, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1021-1798>,
РИНЦ ID: 132133, ResearcherID: H-8141-2012,
Scopus ID: 8368275300

Сергеев Сергей Андреевич, к.х.н., вед. инж. ИК СО РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2840-5694>,
РИНЦ ID: 11062, ResearcherID: C-8465-2014,
Scopus ID: 35461658300, 57207787408

Букатов Геннадий Дмитриевич, к.х.н., с.н.с. ИК СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-7286-499X>,
РИНЦ ID: 56915, ResearcherID: C-8472-2014,
Scopus ID: 6603562252

Захаров Владимир Александрович, д.х.н., проф., гл.н.с. ИК СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2411-506X>,
РИНЦ ID: 45134, ResearcherID: F-3795-2012,
Scopus ID: 35494058700, 57204529621, 57215694449

Мацько Михаил Александрович, к.х.н., зав. лаб. ИК СО РАН,

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5340-9577>,
РИНЦ ID: 107994, ResearcherID: C-8462-2014,
Scopus ID: 6603632493, 57200564890, 57217249984

Волчо Константин Петрович, д.х.н., проф. РАН, гл.н.с. НИОХ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4083-9324>

Салахутдинов Нариман Фаридович, чл.-корр. РАН, д.х.н., зав. отделом НИОХ СО РАН,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8512-4309>,
Scopus ID: 7003619588

Список литературы

- [1] Taniike T., Terano M. The use of donors to increase the isotacticity of polypropylene // *Adv. Polym. Sci.* 2013. V. 257. P. 81–98. https://doi.org/10.1007/12_2013_224
- [2] Pat. WO 2000/063261 (publ. 2000). Components and catalysts for the polymerization of olefins.
- [3] Pat. WO 2013/029767 (publ. 2013). Process for preparing di-substituted succinates.
- [4] Vittoria A., Meppelder A., Friederichs N., Busico V., Cipullo R. Demystifying Ziegler-Natta catalysts: The origin of stereoselectivity // *ACS Catal.* 2017. V. 7. N 7. P. 4509–4518. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01232>
- [5] Hamedani N. G., Arabi H., Poorsank F. Towards the design of a mixture of diether and succinate as an internal donor in a MgCl₂-supported Ziegler–Natta catalyst // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 15758–15768. <https://doi.org/10.1039/d0nj02676j>
- [6] Салахов И. И., Букатов Г. Д., Батыршин А. З., Мацько М. А., Барабанов А. А., Тавторкин А. Н., Темникова Е. В., Салахутдинов А. Г. Синтез полипропилена в жидком мономере в присутствии титан-магниевого катализатора: эффект различных внутренних доноров // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 6. С. 767–780. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060094> [Salakhov I. I., Bukatov G. D., Baturshin A. Z., Matsko M. A., Barabanov A. A., Tavtorkin A. N., Temnikova E. V., Sakhabutdinov A. G. Synthesis of polypropylene in the liquid monomer in the presence of a titanium–magnesium catalyst: Effect of various internal donors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 6. P. 796–808. <https://doi.org/10.1134/S1070427219060090>].
- [7] Long N. R., Rathke W. Isolation and reactions of the lithium di-enolate of diethyl succinate // *Synth. Commun.* 1981. V. 11. N 9. P. 687–696. <https://doi.org/10.1080/00397918108063646>
- [8] Champagne Ph. J., Renaud R. N. Electrochemical oxidation of carboxylic acid anions in the presence of some mono- and di-substituted olefins // *Canad. J. Chem.* 1980. V. 58. N 11. P. 1101–1105. <https://doi.org/10.1139/v80-171>
- [9] Pat. CN 103145553 (publ. 2013). Synthesis and application of 2,3-hydrocarbyl substituted diester succinate.
- [10] Tan D. Q., Younai A., Pattawong O., Fettinger J. C., Cheong P. H.-Y., Shaw J. T. Stereoselective synthesis of γ -lactams from imines and cyanosuccinic anhydrides // *Org. Lett.* 2013. V. 15. N 19. P. 5126–5129. Supl. Inform. S. 5. <https://doi.org/10.1021/ol402554n>
- [11] Репинская И. Б., Шварцберг М. С. Избранные методы синтеза органических соединений. Новосибирск: Изд-во Новосиб. ун-та, 2000. С. 80.
- [12] Пат. RU 2152404 (опубл. 2000). Способ получения катализатора, применяемого для полимеризации олефинов.
- [13] Zelinsky N. Ueber die producte der einwirkung von cyankalium auf a-brompropionsaureester (einfache und bequeme darstellungsweise der beiden symmetrischen dimethylbernsteinsuren) // *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1888. Bd 21. S. 3160–3172.
- [14] Stobe H. Die Fulgide // *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1911. V. 380. P. 1–129. <https://archive.org/details/JustusLiebigsAnnalenDerChemieVolume380>
- [15] Burk M. J., Bienewald F., Harris M., Zanotti-Gerosa A. Practical access to 2-alkylsuccinates through asymmetric catalytic hydrogenation of stobbe-derived

- itaconates // *Angew. Chem., Int. Ed.* 1998. V. 37. N 13–14. P. 1931–1933. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19980803\)37:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-3](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19980803)37:13/14<1931::AID-ANIE1931>3.0.CO;2-3)
- [16] Pat. US 2003/181743 (publ. 2003). Process for preparing alkylidene substituted succinic acid esters.
- [17] Pat. WO 02/098837 (publ. 2002). Process for preparing alkylidene substituted succinic acid esters.
- [18] *Poklukar G., Stephan M., Mohar B.* Modular 1,1'-ferrocenediyl-cored P-stereogenic diphosphines: «JDayPhos» series and its use in rhodium(I)-catalyzed hydrogenation // *Adv. Synth. Catal.* 2018. V. 360. P. 2566–2570. <https://doi.org/10.1002/adsc.201800255>
- [19] *Ballini R., Bosica G., Fiorini D., Righi P.* Nitroalkanes and dimethyl maleate as source of 3-alkyl succinic anhydrides and (E)-3-alkylidene succinic anhydrides // *Synthesis*. 2002. N 5. P. 681–685. <https://doi.org/10.1055/s-2002-23548>
-

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОГО ПИГМЕНТНОГО ОКСИДА ЦИНКА, ЛЕГИРОВАННОГО ДОНОРНОЙ ДОБАВКОЙ ГАЛЛИЯ

© И. С. Ващенко¹, М. Ю. Квасников²

¹ АО «Композит»,

141071, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, д. 4

² Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,

125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9

E-mail: info@kompozit-mv.ru; reservedsmolensk1@gmail.com

Поступила в Редакцию 21 октября 2020 г.

После доработки 7 июня 2021 г.

Принята к публикации 7 июня 2021 г.

Представлена методика синтеза электропроводного пигментного оксида цинка, легированного донорной добавкой галлия при температуре не более 250°C. Получены и исследованы образцы электропроводного пигментного оксида цинка, изучены процессы, протекающие при его синтезе, получена зависимость удельного объемного электрического сопротивления пигментного оксида цинка от температуры обработки. Методами атомно-эмиссионной и масс-спектропии определена оптимальная концентрация легирующей донорной добавки 0.4 мас% Ga³⁺. Показано, что донорная добавка галлия повышает удельную объемную электропроводность пигментного оксида цинка в 10⁵ раз.

Ключевые слова: пигмент; оксид цинка; донорная добавка; галлий нитрат; легирование; электропроводность

DOI: 10.31857/S0044461821060049

Большие возможности практического применения ZnO связаны с его полупроводниковыми и пьезоэлектрическими свойствами, химической и термической стабильностью, большой шириной запрещенной зоны (E_g от 3.37 до 3.94 эВ), высоким коэффициентом отражения в УФ- и видимой областях (не менее 0.9) и укрывистостью не более 140 г·м⁻² [1–3]. Интерес к изучению электропроводного пигментного ZnO обусловлен возможностью его использования в оптической и электронной технике (в газовых сенсорах и элементах солнечных батарей) [4], а также в составах различных композиционных и полимерных лакокрасочных материалов в качестве функционального пигмента [5]. Перспективным может считаться

применение электропроводного пигментного ZnO в изделиях ракетно-космической техники. Введение его в состав полимерных лакокрасочных покрытий позволит избежать проблем накопления заряда и электростатических разрядов, которые под действием заряженных частиц происходят на диэлектрических материалах внешней поверхности космических аппаратов [6, 7].

Повышение удельной электрической проводимости полупроводников, в том числе ZnO, достигается легированием — введением в их кристаллическую решетку точечных дефектов и (или) легирующих добавок. К известным методам легирования полупроводников относятся ионная имплантация, которая за-

ключается во введении добавки путем столкновения ускоренных ионов, имеющих высокую энергию, с поверхностными слоями кристаллов полупроводников; нейтронно-трансмутационное легирование, основанное на образовании легирующих атомов из атомов полупроводника в результате облучения нейтронами, однако наибольшее практическое применение благодаря простоте реализации, низкой стоимости и высокой производительности получило диффузионное легирование [8]. Диффузионное легирование основано на диффузии легирующих добавок в кристаллы полупроводников из газовой или жидкой фазы в растворах или расплавах. Диффузионное легирование полупроводников проводят как акцепторными (ионы щелочных металлов) с получением дырочной проводимости *p*-типа, так как донорными (переходные металлы, элементы подгруппы бора) добавками с получением электронной проводимости *n*-типа. Наилучшей легирующей добавкой для пигментного ZnO являются соединения трехвалентного галлия (Ga^{3+}) [9]. Как правило, легирование пигментного ZnO добавками Ga^{3+} проводят при высоких температурах 300–1500°C [10–12], однако при этих температурах происходит спекание кристаллов ZnO, что влечет за собой сильное увеличение его твердости и плотности [13]. Таким образом, высокотемпературный нагрев при легировании пигментного ZnO сильно затрудняет его практическое применение в качестве компонента для композиционных и лакокрасочных материалов [14].

Цель работы — разработка методики низкотемпературного синтеза электропроводного пигментного ZnO и исследование его свойств.

Экспериментальная часть

Методика синтеза электропроводного пигментного ZnO основана на его легировании донорной добавкой Ga^{3+} . При легировании трехвалентные атомы Ga частично замещают двухвалентные атомы Zn в поверхностных слоях кристаллитов ZnO. Из-за разницы валентностей атомов Zn и Ga появляются свободные электроны, вследствие чего электропроводность пигментного ZnO повышается.

В качестве исходного сырья использовались пигментный кристаллический порошок ZnO (цинковые белила марки БЦ0М, ч., ГОСТ 202–84 «Белила цинковые. Технические условия», ООО «Челябинский химический завод «Оксид») и кристаллический порошок $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (ч., ТУ 6-09-04-8–84, ООО «Завод редких металлов»).

Синтез электропроводного пигментного ZnO проводили в несколько стадий. Исходный пигментный

порошок ZnO нагревали при температуре 250°C в течение 2 ч. После остывания пигментного порошка ZnO до комнатной температуры его и кристаллический порошок $Ga(NO_3)_3 \cdot 8H_2O$ (0.4 мас%) в течение 10 мин гомогенизировали с использованием механической ступки Retsch RM 200, обеспечивающей непрерывное измельчение и истирание давлением и трением, а также интенсивное перемешивание. Полученную смесь нагревали при температурах 200–220°C в течение 2 ч.

Основными параметрами синтеза, определяющими свойства электропроводного пигментного ZnO, являлись концентрация легирующей донорной добавки и температура обработки. Определение концентрации легирующей донорной добавки проводили методами атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой ICAP-6300 Duo (Thermo Scientific) и масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой ELAN DRC-II (Perkin Elmer Corporation). Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) порошков определяли с помощью интегрирующего прецизионного омметра Щ-34 (погрешность прибора — 0.05%) (ОАО «Краснодарский ЗИП»). Для контроля содержания примесей использовали ИК-Фурье-спектрометр VERTEX 70 с модулем комбинационного рассеяния RAM II (Bruker). Определение дисперсности проводили на анализаторе размеров частиц Mastersizer 2000 (Malvern Instruments).

Обсуждение результатов

Предварительное термическое воздействие при 250°C в течение 2 ч позволяет в 6 раз снизить удельное объемное электрическое сопротивление пигментного ZnO благодаря снижению концентрации примесей (рис. 1). Термическое воздействие не влияет на размер частиц исходного порошка.

На ИК-спектре исходного пигментного ZnO (рис. 2, *а*) наблюдаются полосы поглощения при 1100–600 cm^{-1} , появление которых обусловлено наличием колебаний Zn—O (1100–600 cm^{-1} [15]) и Zn—O—H (830–870 cm^{-1} [16]). Пики в диапазоне 1700–1500 cm^{-1} соответствуют колебаниям ZnO—OH (1635 cm^{-1} [17]), CO_3^{2-} (1530 cm^{-1} [18]), HCO_3^- (1635 cm^{-1} [17]), адсорбированного CO_2 (1540–1650 cm^{-1} [19]) и OH⁻ (3700–3400 cm^{-1} [15]). После термического воздействия на ИК-спектре ZnO (рис. 2, *б*) фиксируется уменьшение интенсивности поглощения в областях 1600–700 cm^{-1} , что является следствием снижения содержания примесей.

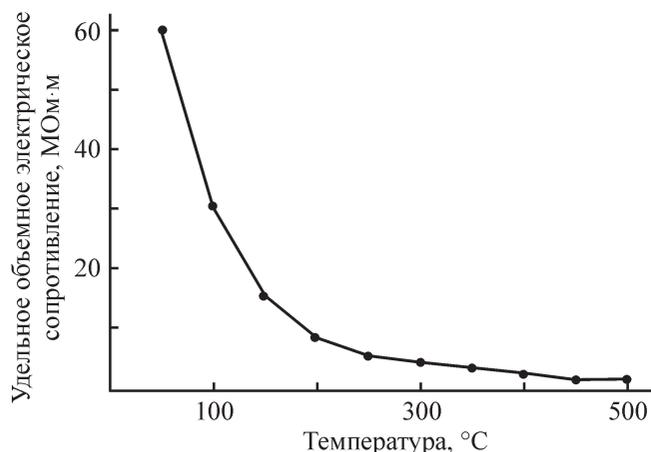


Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления пигментного ZnO от температуры предварительного нагрева.

Важным условием получения электропроводного пигментного ZnO является определение оптимальной концентрации легирующей донорной добавки. Низкая концентрация Ga^{3+} не обеспечит образования достаточного количества свободных электронов — носителей зарядов в пигментном ZnO, и, как след-

ствие, пигмент не будет характеризоваться требуемым значением удельной объемной электрической проводимости.

Для определения оптимальной концентрации легирующей донорной добавки Ga^{3+} были изготовлены образцы электропроводного пигментного ZnO с концентрациями Ga^{3+} 0.1–2.0 мас%.

Снижение удельного объемного электрического сопротивления пигментного ZnO в 10^5 раз происходит при введении легирующей донорной добавки в концентрации 0.4 мас% Ga^{3+} , поэтому данная концентрация выбрана как оптимальная. При повышении концентрации легирующей донорной добавки происходит увеличение удельного объемного электрического сопротивления, что может являться следствием чрезмерной разупорядоченности в кристаллической структуре пигментного ZnO, вызванной образованием собственных точечных дефектов в результате гомогенизации и термической обработки [20]. Концентрация легирующей донорной добавки в образцах электропроводного пигментного ZnO сопоставима с расчетной концентрацией (см. таблицу).

На ИК-спектре электропроводного пигментного ZnO (рис. 3) отмечены колебания Zn—O (1100–

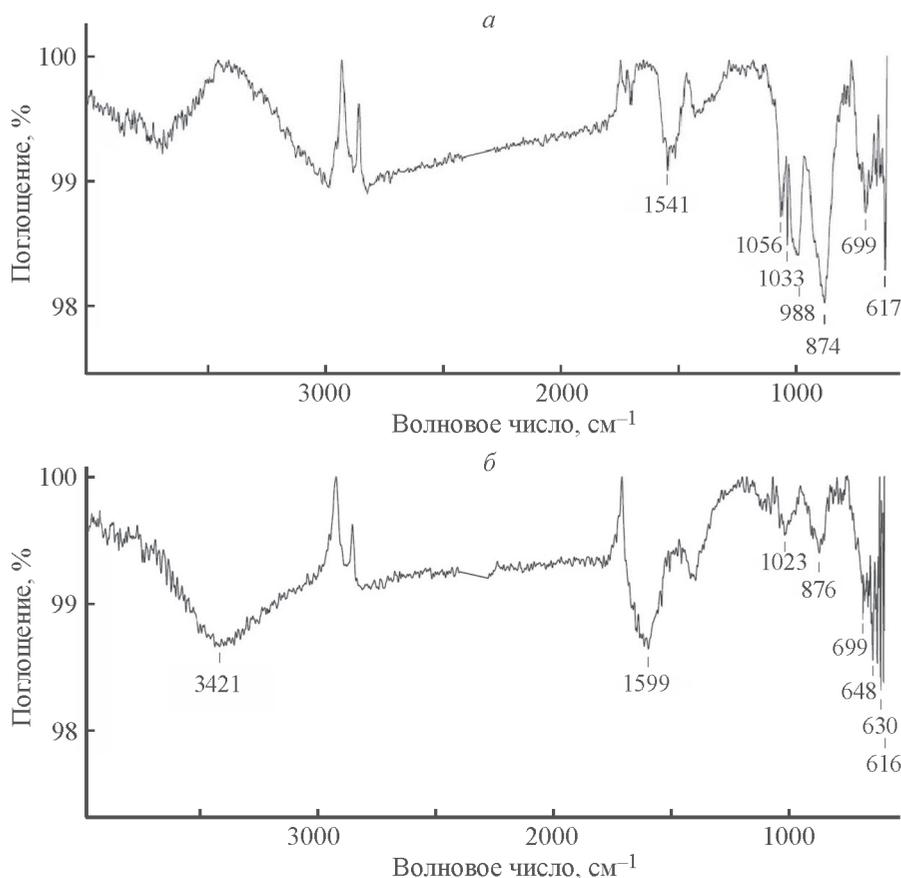


Рис. 2. ИК-спектры исходного (а) и после термического воздействия (б) пигментного ZnO.

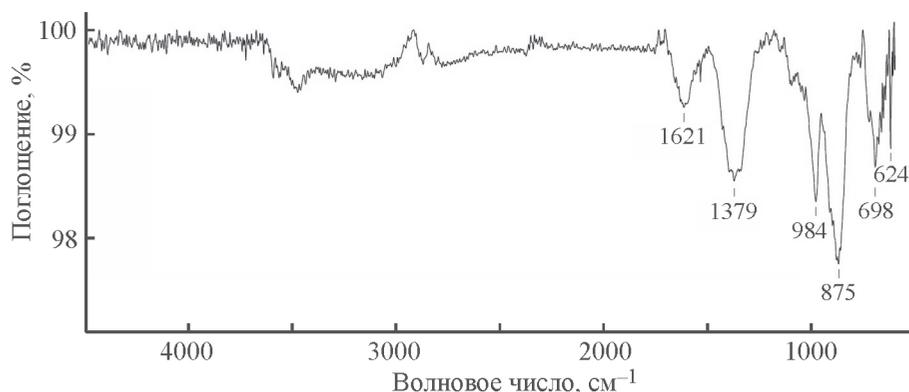


Рис. 3. ИК-спектр электропроводного пигментного ZnO.

Элементный состав образцов пигментного ZnO
и электропроводного пигментного ZnO

Элемент	Исходный пигментный ZnO, мас%	Электропроводный пигментный ZnO, мас%
Mg	0.00003	0.00007
Al	0.00020	0.00030
Si	0.0029	0.0026
P	0.0018	0.0015
Ca	0.00001	0.00025
Fe	0.00020	0.00017
Cu	0.00015	0.00012
Ga	<0.00001	0.38
Se	0.00006	0.00003
Ag	0.00007	0.00008
Cd	0.0005	0.0005
Tl	0.0009	0.0009
Pb	0.0045	0.0040

Примечание. В таблице приведены элементы, количество которых превышает 0.00001 мас%.

600 cm^{-1} [15]), Ga—O (690, 671, 640 cm^{-1} [21]), ZnO—OH (1635 cm^{-1} [17]), OH⁻ (3700–3400 cm^{-1} [15]) и адсорбированного CO₂ (1650–1540 cm^{-1} [19]).

Выводы

Получены и исследованы образцы электропроводного пигментного ZnO. Показано, что донорная добавка галлия 0.4 мас% Ga³⁺ снижает удельное объемное электрическое сопротивление пигментного ZnO в 10⁵ раз и оказывает существенное влияние на его состав и физико-химические свойства. Разработанная методика низкотемпературного синте-

за ZnO может иметь широкое научное и практическое применение для получения электропроводного пигмента, используемого в качестве функционального материала для композиционных и лакокрасочных материалов.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Ващенко Илья Сергеевич, начальник группы отдела по разработке лакокрасочных материалов и покрытий АО «Композит»,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9354-3829>

Квасников Михаил Юрьевич, д.т.н., профессор Российского химико-технологического университета имени Д. И. Менделеева,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1476-3442>

Список литературы

- [1] Ginley D. S. Handbook of Transparent Conductors. Boston: Springer, 2011. P. 193–263. http://doi.org/10.1007/978-1-4419-1638-9_7
- [2] Ilican S., Caglar M., Caglar Y. Sn doping effects on the electro-optical properties of sol gel derived transparent ZnO films. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. P. 7204–7210. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.05.052>
- [3] Klingshirn C., Fallert J., Zhou H., Sartor J., Thiele C., Maier-Flaig F., Schneider D., Kalt H. 65 years of ZnO research — old and very recent results // Phys. Status Solidi B. 2010. V. 247. N 6. P. 1424–1447. <https://doi.org/10.1002/pssb.200983195>
- [4] Семикина Т. В., Комащенко В. Н., Шмырева Л. Н. Оксидная электроника как одно из направлений

- прозрачной электроники // Электроника и связь. 2010. № 3. С. 20–28.
- [5] *Hjiri M., El Mir L., Leonardi S. G., Pistone A., Mavilia L., Neri G.* Al-doped ZnO for highly sensitive CO gas sensors // *Sensors and Actuators B*. 2014. V. 196. P. 413–420. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.01.068>
- [6] *Хасаншин Р. Х., Новиков Л. С., Коровин С. Б.* Исследования электростатических разрядов при облучении стекла К-208 электронами // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2015. № 1. С. 88–93. <https://doi.org/10.7868/S0207352815010114> [*Khasanshin R. H., Novikov L. S., Korovin S. B.* Study of electrostatic discharges upon the Electron irradiation of K-208 Glass // *J. Surface Investigation: X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*. 2015. T. 9. N 1. P. 81–86. <https://doi.org/10.1134/S1027451015010115>].
- [7] *Khasanshin R. H., Novikov L. S.* Structural changes of surfaces of spacecraft solar array protective glasses being irradiated by 20-keV electrons // *Advances in Space Research*. 2016. V. 57. P. 2187–2195. <https://doi.org/10.1016/j.asr.2016.02.023>
- [8] *Малютина-Бронская В. В., Залеский В. Б., Леонова Т. Р.* Электрические свойства пленок оксида цинка, легированных редкоземельными элементами // *Докл. БГУИР*. 2011. № 6 (60). С. 39–43.
- [9] *Özgür Ü., Alivov Ya. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Doğan S., Avrutin V., Cho S.-J., Morkoç H.* A comprehensive review of ZnO materials and devices // *J. Appl. Phys.* 2005. V. 98. N 041301. P. 62–63. <https://doi.org/10.1063/1.1992666>
- [10] *Serier H., Demourgues A., Gaudon M.* Investigation of Ga Substitution in ZnO Powder and Opto-Electronic Properties // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. P. 6853–6858. <https://doi.org/10.1021/ic1000733>
- [11] *Li Y.-Q., Yong K., Xiao H.-M., Ma W.-J., Zhang G.-L., Fu S.-Y.* Preparation and electrical properties of Ga-doped ZnO nanoparticles by a polymer pyrolysis method // *Matter Lett.* 2010. V. 64. P. 1735–1737. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.04.026>
- [12] *Jang M. S., Ryu M. K., Yoon M. H., Lee S. H., Kim H. K., Onodera A., Kojima S.* A study on the Raman spectra of Al-doped and Ga-doped ZnO ceramics // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9. P. 651–657. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2008.05.019>
- [13] *Коновалов Д. В., Коробочкин В. В., Ханова Е. А.* Электрохимический синтез оксида цинка на переменном токе // *Изв. Том. политехн. ун-та*. 2003. Т. 306. № 5. С. 67–71.
- [14] *Абдуев А. Х., Асваров А. Ш., Ахметов А. К., Зобов М. Е., Крамынин С. П.* Изменение структуры и стехиометрии керамики оксида цинка в процессе спекания в открытой атмосфере // *Письма в ЖТФ*. 2015. Т. 41. № 3. С. 42–49.
- [15] *Bocuzzi F., Morterra C., Scala R., Zecchina A.* Infrared spectrum of microcrystalline zinc oxide. Electronic and vibrational contributions under different temperature and environmental conditions // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*. 1981. V. 77. P. 2059–2066. <https://doi.org/10.1039/F29817702059>
- [16] *Bocuzzi F., Borello E., Zecchina A., Bossi A., Camia M.* Infrared study of ZnO surface properties I. Hydrogen and deuterium chemisorption at room temperature // *J. Catal.* 1978. V. 51. P. 150–159. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(78\)90288-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(78)90288-9)
- [17] *Saussey J., Lavalley J.-C., Bovet C.* Infrared study of CO₂ adsorption on ZnO. Adsorption Sites // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*. 1982. V. 78. P. 1457–1463. <https://doi.org/10.1039/F19827801457>
- [18] *Bocuzzi F., Borello E., Chiorino A., Zecchina A.* IR detection of surface microscopic modes of microcrystalline ZnO // *Chem. Phys. Lett.* 1979. V. 61. P. 617–619. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)87186-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)87186-9)
- [19] *Keyes B. M., Gedvilas L. M., Li X., Coutts T. J.* Infrared spectroscopy of polycrystalline ZnO and ZnO:N thin films // *J. Cryst. Growth*. 2005. V. 281. P. 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2005.04.053>
- [20] *Rao T. P., Kumar M. C. S.* Physical properties of Ga-doped ZnO thin films by spray pyrolysis // *J. Alloys Compd.* 2010. V. 506. P. 788–793. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.07.071>
- [21] *Hou Y., Zhang J., Zhengxin D., Wu L.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of β-Ga₂O₃ nanostructures // *Powder Technol.* 2010. V. 203. P. 440–446. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2010.06.004>

СТРУКТУРИРОВАНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ФЕРРОСИЛИКОАЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРИДСОДЕРЖАЩЕЙ КЕРАМИКИ

© В. Н. Манжай¹, М. С. Фуфаева¹, К. А. Болгару², А. А. Регер²

¹ Институт химии нефти СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 4

² Томский научный центр СО РАН,
634055, г. Томск, пр. Академический, д. 10/4
E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2020 г.

После доработки 10 июня 2021 г.

Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Апробирован способ структурирования мелкодисперсного сыпучего порошка ферросиликоалюминия с помощью криогелей на основе водного раствора поливинилового спирта для получения изделий заданной формы, конструкционным материалом которых является пористая нитридсодержащая керамика. Исследованы физико-механические свойства полученных образцов. Установлено, что материалы, полученные после предварительного криоструктурирования исходного порошка и последующего проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в атмосфере азота, характеризуются высокой прочностью и пористостью.

Ключевые слова: ферросиликоалюминий; криогель; поливиниловый спирт; пористость; нитридсодержащая керамика

DOI: 10.31857/S0044461821060050

Нитрид кремния [1] и соединения на его основе, например, сиалоны [2] – твердые растворы переменного состава $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$ ($z = 0-4.2$), получаемые из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ путем частичного замещения $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ и $\text{N} \rightarrow \text{O}$. Нитридсодержащие материалы обладают уникальным сочетанием свойств: твердостью и огнеупорностью при высоких температурах (1500–1800°C), коррозионной устойчивостью и износостойкостью [3–5].

Технология на основе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов и композиционных материалов отличается низким энергопотреблением [1]. Также в целях снижения себестоимости продукции предложено использовать в качестве сырья порошок ферросплава, не подвергнутый глубокой химической очистке [5], поскольку показано, что нитриды, полученные из ферросплавов, по механическим и термическим свойствам не уступают своим аналогам [6].

С целью формирования изделий заданной конфигурации применяется предварительное прессование

порошков ферросплавов под высоким давлением [1], но вследствие уменьшения порового пространства между спрессованными мелкодисперсными частицами ухудшается фильтрация азота в процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и снижается глубина превращения ферросплава. Для предварительного структурирования исходных мелкодисперсных реагентов могут использоваться криогели на основе поливинилового спирта [7].

Цель исследования — разработка способа предварительного структурирования исходных мелкодисперсных реагентов для получения изделий заданной формы из пористой нитридсодержащей керамики.

Экспериментальная часть

В работе использовали мелкодисперсный порошок ферросплава – ферросиликоалюминий (ОАО «Уралредмет»), размер частиц которого менее 40 мкм.

Химический анализ образца ферросиликоалюминия выполняли рентгеноспектральным (микро-

рентгеноспектральный анализатор САМЕВАХ-МІСROВЕАМ), титриметрическим (бихроматометрическое определение железа)*, фотоколориметрическим** и комплексонометрическим*** методами.

Комплексным анализом определено, что исследуемый образец ферросиликоалюминия является многофазным материалом, состоящим из кремния и высокотемпературного лебита (FeSi_2). Химический состав ферросиликоалюминия: кремний — 60%, железо — 27%, алюминий — 13%. Алюминий в свободном виде в образце не обнаружен, а присутствует в составе твердого раствора на основе FeSi_2 , образуя две фазы ($\text{FeSi}_{2.2}\text{Al}_{0.4}$ и $\text{FeSi}_{1.6}\text{Al}_{2.2}$) с различным соотношением кремния и алюминия.

Криогели, используемые для структурирования ферросплава, получали из водного раствора поливинилового спирта (марка 1799 М, АО «Химреактив») концентрацией 5 мас% и молекулярной массой ($M \sim 100\,000$), содержащего в своей структуре не более 1% остаточных ацетатных групп после проведенного гидролиза поливинилацетата. Растворы поливинилового спирта готовили из сухого порошка полимера в расчетном объеме дистиллированной воды с последующим нагреванием до температуры 80°C при перемешивании до образования гомогенного раствора. В качестве наполнителей применяли кварцевый песок, гранулометрический состав которого представлен частицами, характеризующимися размерами 0.5–1.0 мм (Туганское месторождение, Томская область), или кокс с частицами размером менее 1 мм (ПАО «Кемеровская топливная компания», месторождения Кузнецкого угольного бассейна). Для получения двухкомпонентного криогеля [поливиниловый спирт–деионизированная вода, полученная на аквадистилляторе ДЭ-10М (ООО «Завод «Электромедоборудование»)] полимерный раствор заливали в цилиндрическую ячейку и замораживали при температуре минус 20°C с последующим размораживанием при температуре 20°C . После цикла замораживания–оттаивания получали упругий (каучукоподобный) и нетоксичный криогель.

Методом капиллярной пропитки «снизу вверх» полимерным раствором смачивали частицы мелкодисперсных веществ (песок, кокс или ферросиликоалюминий), полученные суспензии замораживали при температуре минус 20°C . Последующее размо-

раживание проводили при комнатной температуре и из твердых и хрупких образцов получали упругие матрицы криогелей, наполненные мелкими дисперсными ингредиентами (рис. 1). Затем при относительной деформации (γ) образцов криогелей измеряли упругое напряжение (P , Па), возникающее в материале, и по формуле Гука рассчитывали модуль упругости (G , Па).

Образцы криогелей, наполненных мелкодисперсными ингредиентами, сушили в сушильном шкафу в вакууме при остаточном давлении не более 0.01 МПа и при температуре 80°C до постоянной массы. В результате вакуумирования получали высокопористый материал с развитой капиллярной сетью во внутреннем объеме образцов.

Высушенные образцы ферросиликоалюминия помещали в установку постоянного давления [1] и сжигали в атмосфере азота при избыточном давлении 4 МПа. Использовали азот особой чистоты (Азот Е-941, ОАО «Автогенный завод»).

Воспламенение материала в установке осуществляли от порошкообразной смеси, поджигаемой с помощью вольфрамовой спирали, через которую пропускали электрический ток. Азот в зону реакции поступает из объема реактора путем фильтрации через пористую систему предварительно сформированного образца. После прохождения фронта горения образец выдерживали в атмосфере азота до полного остывания. Избыточное давление азота в камере понижали до атмосферного, а продукт самораспространяющегося высокотемпературного синтеза извлекали для дальнейших исследований. Сжигание в атмосфере азота сухого порошка ферросиликоалюминия проводили по методике работы [8].

Прочностные свойства материалов оценивали по величине предела прочности на сжатие на прессе гидравлическом малогабаритном ПГМ-100МГ4 (ООО «Специальное конструкторское бюро Стройприбор») по методике.**** Пористость полученного материала определяли на ртутном порозиметре Quantachrome PoreMaster 33.

Обсуждение результатов

Криогели служат матрицей для связывания сыпучих веществ в образцы заданной формы и в предыдущих работах были использованы для формирования топливных брикетов из некондиционных отходов угля и кокса. Введение минеральных дисперсных

* Иванова З. И., Савостин А. П. Технический анализ. М.: Металлургия, 2011. С. 103.

** ГОСТ 13230.1–93. Ферросилиций. Методы определения кремния.

*** ГОСТ 13230.7–93. Ферросилиций. Методы определения алюминия.

**** ГОСТ 10180–90. Методы определения прочности по контрольным образцам.

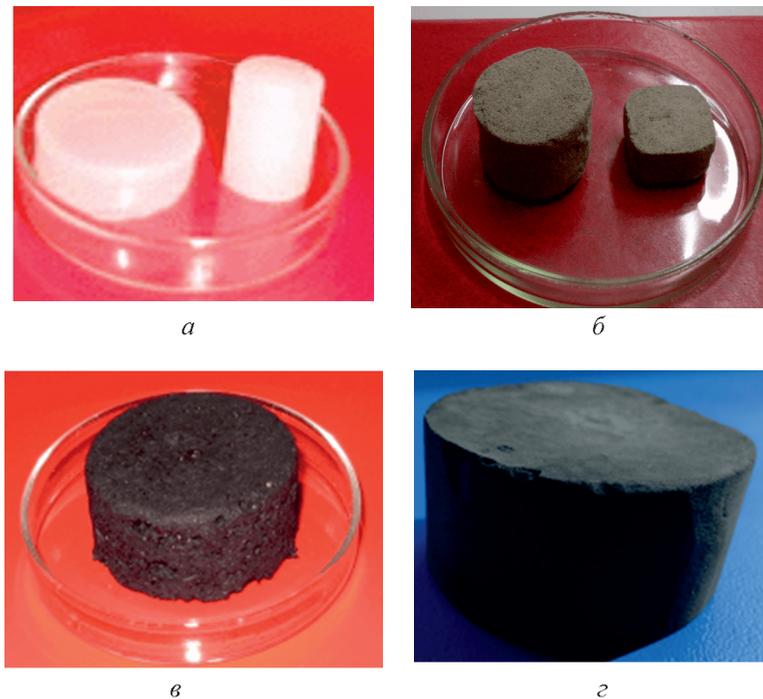


Рис. 1. Образцы криогелей: двухкомпонентный (поливиниловый спирт–вода) (а), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–песок) (б), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–кокс) (в), трехкомпонентный (поливиниловый спирт–вода–ферросиликоалюминий) (г).

наполнителей (песка, глины или ферросиликоалюминия) в водный раствор поливинилового спирта и последующее проведение цикла замораживания–оттаивания полученной суспензии также приводит к формированию гетерогенных криогелей, которые после сушки обладают упругими свойствами и высокой прочностью.

Введение твердых дисперсных частиц в матрицу криогеля сопровождается многократным увеличением модуля упругости по сравнению с двухкомпонентным криогелем, а увеличение числа циклов криогенного воздействия приводит к заметному повышению упругости криогелей (рис. 2).

После термической сушки криогелей, полимерная матрица (5 мас% поливинилового спирта) которых полностью заполнена дисперсным материалом, получили хрупкие изделия заданной формы (табл. 1). Высушенные образцы практически не деформируются и сохраняют прежнюю форму.

Высушенные образцы криогелей, наполненные порошком ферросиликоалюминия, были подвергнуты самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу, в результате которого получены прочные и пористые нитридсодержащие материалы. Соотношение ферросиликоалюминия и поливинилового спирта выбирали исходя из расчетного содержания, необходимого для обеспечения стабильно

протекающего процесса горения и дальнейшего формирования пористой структуры материала (табл. 2).

Предел прочности химически модифицированных образцов возрастает с 3.5 до 38 МПа (табл. 1, 2).

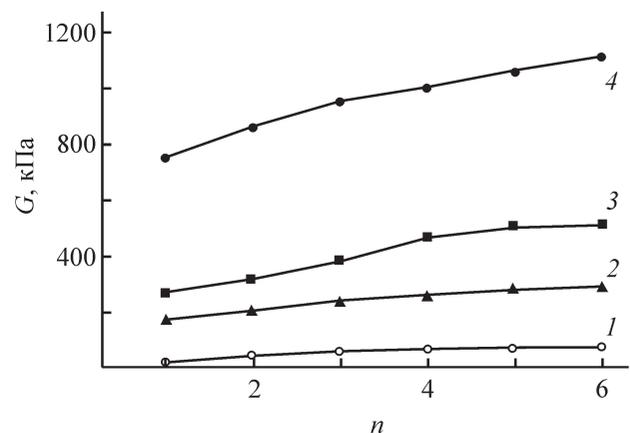


Рис. 2. Зависимость модуля упругости криогелей, сформированных на основе водного раствора поливинилового спирта (5 мас%) и мелкодисперсных наполнителей разного состава, от числа циклов замораживания–оттаивания.

1 — двухкомпонентный криогель (вода–поливиниловый спирт); 2 — криогель, наполненный коксом; 3 — криогель, наполненный ферросиликоалюминием; 4 — криогель, наполненный кварцевым песком.

Таблица 1

Прочностные характеристики высушенных образцов криогелей

Состав сухих образцов, мас%	Предел прочности на сжатие, МПа
Поливиниловый спирт 0.3 Кокс 99.7	2.6
Поливиниловый спирт 0.3 Глина 99.7	3.8
Поливиниловый спирт 0.3 Песок 99.7	5.2
Поливиниловый спирт 0.3 Ферросиликоалюминий 99.7	3.5

Диффузия молекул азота во внутренний объем сформованного изделия позволяет получить высокопористый материал с улучшенными физико-механическими свойствами [9]. Образцы, подвергнутые предварительному криоструктурированию, после проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза не имеют трещин и неоднородностей (рис. 3, б, в).

Температура горения образца ферросиликоалюминия, подвергнутого предварительному криострук-

турированию, выше на $\sim 150^\circ\text{C}$ температуры горения спрессованного порошка ферросиликоалюминия, не подвергнутого такой предобработке (рис. 4). Это может быть связано с тем, что при сушке в вакууме во всем объеме криоструктурированных образцов после испарения воды возникает развитая сеть каналов капиллярных размеров. В процессе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза каналы заполняются азотом, что в свою очередь интенсифицирует реакцию азотирования и увеличивает температуру реакции в волне горения.

Продукты горения ферросиликоалюминия в азоте представлены следующими фазами: 1 — Si_3N_4 , 2 — FeSi , 3 — FeSi_2 , 4 — Fe_5Si_3 , 5 — $\alpha\text{-Fe}$ (рис. 5). Присутствие силицида железа (FeSi) обусловлено диссоциацией высшего силицида FeSi_2 в процессе горения с одновременным азотированием выделяющегося при этом кремния до $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Нитрид алюминия в виде самостоятельной фазы не обнаруживается, поскольку образует твердый раствор на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Интенсивности рефлексов нитрида кремния и железа на рентгенограммах образцов, подвергнутых предварительному криоструктурированию, выше, чем образцов без предварительной обработки, что свидетельствует о более глубоком протекании процесса нитридообразования.

Таблица 2

Свойства синтезированных нитридо содержащих материалов

Состав исходных реагентов, мас%	Фазовый состав продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза		Пористость общая, %	Предел прочности на сжатие, МПа
	основная фаза	примесная фаза		
Порошок ферросиликоалюминия 100.0	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fe	FeSi , $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{ON}_5$	15.0	23.0
Сухой криогель: поливиниловый спирт 0.5 ферросиликоалюминий 99.5	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, Fe	FeSi , SiC, $\beta\text{-Si}_3\text{Al}_3\text{ON}_5$	45.0	38.0



а



б



в

Рис. 3. Образцы, полученные после проведения самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в азоте порошка ферросиликоалюминия: из насыпной шихты (а); шихты, структурированной криогелем (б); образец, структурированный криогелем после механической обработки (в).

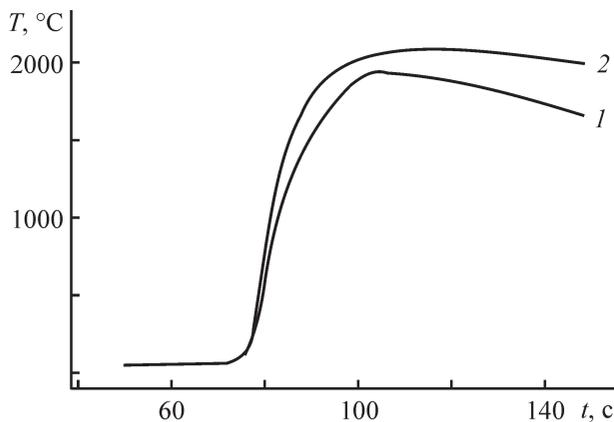


Рис. 4. Температурные профили горения в азоте насыпного порошка ферросиликоалюминия (1) и порошка ферросиликоалюминия (2), подвергнутого предварительному криоструктурированию.

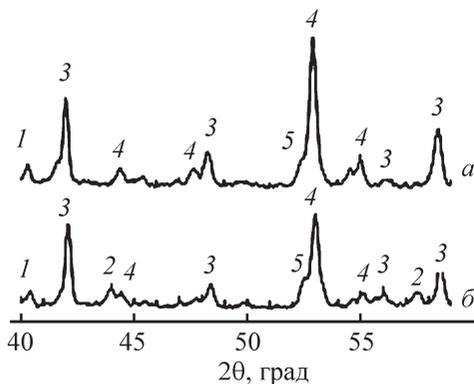


Рис. 5. Фрагменты рентгенограмм азотированных образцов: а — ферросиликоалюминия, б — ферросиликоалюминия с криогелем (1 — FeSi, 2 — FeSi₂, 3 — Si₃N₄, 4 — Fe₅Si₃, 5 — α-Fe).

Выводы

После предварительной обработки порошка ферросплава водным раствором поливинилового спирта и последующего криоструктурирования полученной суспензии сформированы нитридсодержащие изделия заданной формы, характеризующиеся высокой прочностью и пористостью. Применение технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения нитридов и нитридсодержащих композиций позволяет осуществить синтез в одну стадию и с минимальными затратами энергии (только на инициирование реакции).

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии нефти Сибирского от-

деления Российской академии наук, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации, и государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации для Томского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (проект № 0290-2021-0002).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Манжсай Владимир Николаевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2678-2237>
Фуфаева Мария Сергеевна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4252-7786>
Болгару Константин Александрович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6772-8192>
Регер Антон Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5269-8576>

Список литературы

- [1] Максимов Ю. М., Чухломкина Л. Н., Браверманн Б. Ш., Смирнов Л. А. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез азотсодержащих сплавов для металлургии. Новосибирск: Наука, 2014. 7–9, 11, 16–18, 72–91.
- [2] Gromov A. A., Chukhlomina L. N. Nitride Ceramics: Combustion Synthesis, Properties and Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. P. 9–13.
- [3] Low I. M. Ceramic matrix composites. Microstructure, properties and application. Cambridge: Woodhead, 2006. P. 155–177.
- [4] Gromov A. A., Levashov E. A., Maksimov Y. M., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Borovinskaya I. P. Concise encyclopedia of self-propagating high-temperature synthesis: History, theory, technology, and products. Elsevier Inc., 2017. P. 333–335, 339–341. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-00439-7>
- [5] Манашев И. Р., Гаврилова Т. О., Шатохин И. М., Зиятдинов М. Х. Технология производства азотированных ферросплавов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза // Теория и технология металлург. пр-ва. 2019. № 4. С. 4–11.
- [6] Григорьев О. Н., Дубовик Т. В., Винокуров В. Б., Котенко В. А., Бега Н. Д., Суботин В. И., Клименко Л. И. Горячепрессованный силон — перспективный материал для создания слоистых ударопрочных композитов // Огнеупоры и техн. керамика. 2007. № 2. С. 10–14.

- [7] Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655 [*Lozinsky V. I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // Russ. Chem. Rev. 1998. V. 67. N 7. P. 573–586. <https://doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399>].*
- [8] Болгару К. А., Браверман Б. Ш., Максимов Ю. М., Регер А. А., Верещагин В. И. Получение композиционных материалов в режиме горения ферросиликоалюминия в форме полых цилиндров // Междунар. журн. прикл. и фундам. исслед. 2019. № 11. С. 86–91. <https://doi.org/10.17513/mjprfi.12937>
- [9] Пат. РФ 2736195 (опубл. 2020). Способ получения пористого материала на основе нитрида кремния.
-

СИНТЕЗ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ РЕГУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ В СРЕДЕ ОКТАФТОРБУТАНА

© Н. А. Распутин^{1,2}, С. В. Яковлев^{1,2}, Г. А. Артемьев^{1,2}, П. Г. Русинов²,
И. Э. Нифантьев^{3,4}, И. Л. Никонов^{1,2,5,*}, Д. С. Копчук^{1,5}

¹ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620219, ГСП-147, г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, д. 22

² ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК»,

620075, г. Екатеринбург, ул. Толмачёва, д. 22, оф. 5

³ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

⁴ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

⁵ Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

* E-mail: igor.nikonov.ekb@gmail.com

Поступила в Редакцию 26 июня 2020 г.

После доработки 12 апреля 2021 г.

Принята к публикации 3 мая 2021 г.

Методом суспензионной полимеризации в среде октафторбутана, инициируемой катализаторами Циглера–Натты, с высокими выходами осуществлен синтез сверхвысокомолекулярных поли-1-гексена, поли-1-октена и поли-1-децена регулярного строения. Данный метод позволяет успешно проводить реакции при температуре, близкой к комнатной, с последующим легким выделением полимерных продуктов. Регулярность строения полученных полимеров доказана на основании данных ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопии. С помощью гелипроникающей хроматографии получены данные молекулярно-массового распределения полимерных молекул, согласно которым средневзвешенная масса синтезированных полимеров многократно превышает массы полиолефинов, полученных классическим методом гомогенной полимеризации.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация; сверхвысокомолекулярные полиолефины; фторированная среда; поли-1-гексен; поли-1-октен; поли-1-децен; октафторбутан

DOI: 10.31857/S0044461821060062

Высокомолекулярные соединения, полученные на основе высших α-олефинов, широко применяются в различных отраслях промышленности. В частности, поли-1-гексен и поли-1-октен используются в качестве активных компонентов противотурбулентных присадок к смазочным маслам [1, 2], поли-1-децен

применяется в косметической и фармацевтической промышленности как кондиционирующий и смягчающий компонент [3].

Для получения высших полиолефинов обычно применяют методики гомогенной полимеризации, используя в качестве инициаторов процесса катали-

заторы Циглера–Натты [4], α -диминовые комплексы Ni(II) и Pd(II) [5, 6], гидроксикарбонил-фульвеновые комплексы Cr(II) [7], сочетания кетоимидных соединений с метилалюмоксанами [8] и различных металлоценовых систем [9, 10], а также бис(фенолятные) катализаторы октаэдрической группы Zr(IV) или Gf(IV) [11, 12]. Данный способ полимеризации с технологической точки зрения имеет ряд недостатков, связанных с проблемой очистки целевого продукта от исходных мономеров, а также с нерегулярностью строения получаемого полимера. Одним из наиболее перспективных методов синтеза поли- α -олефинов является суспензионная полимеризация с использованием катализаторов Циглера–Натты, модифицированных подходящими электронодонорными соединениями, в среде перфторированных алканов с их последующей заменой на дисперсионную среду, содержащую антиагломератор [13, 14].

Ранее нами была предложена методика получения поли-1-гексена регулярного строения в среде перфторметилциклогексана с высоким (60%) выходом [15, 16]. Цель настоящей работы — модификация данного метода, благодаря которой становится возможным получение целого ряда сверхвысокомолекулярных поли- α -олефинов регулярного строения.

Экспериментальная часть

Все реагенты использовались без предварительной очистки. 1-Гексен ($\geq 99\%$), 1-октен (98%), 1-децен ($\geq 97.0\%$), триизобутилалюминий (1.0 М раствор в гексане) — все производства Sigma-Aldrich (кат. номера 240761, O4806, 30650, 423793 соответственно). 1Н,4Н-Октафторбутан (96%, Alfa-Chemistry, кат. номер АСМ377366). Масло подсолнечное рафинированное дезодорированное высший сорт (ООО «Южно-Уральская продуктовая компания») соответствует ГОСТ 1129–2013 «Масло подсолнечное. Технические условия». Ацетон (ч.д.а., АО «Вектон»), аргон газообразный особой чистоты марки 5.0 (99.999%, АО «Линде Уралтехгаз») соответствует ТУ 2114-004-46642181–2018. Модифицированный титан-магниевого катализатор был получен в соответствии с методикой [15]. Полимеризацию проводили в реакторе miniPilot (10 л) (Buchiglas).

При проведении экспериментов по синтезу полиолефинов смесь соответствующего α -олефина и октафторбутана (2.4 л и 1.6 л соответственно) помещали в реактор, снабженный механической мешалкой, термостатом и прямым конденсатором, после чего создавали в реакторе инертную (аргон) атмосферу. С по-

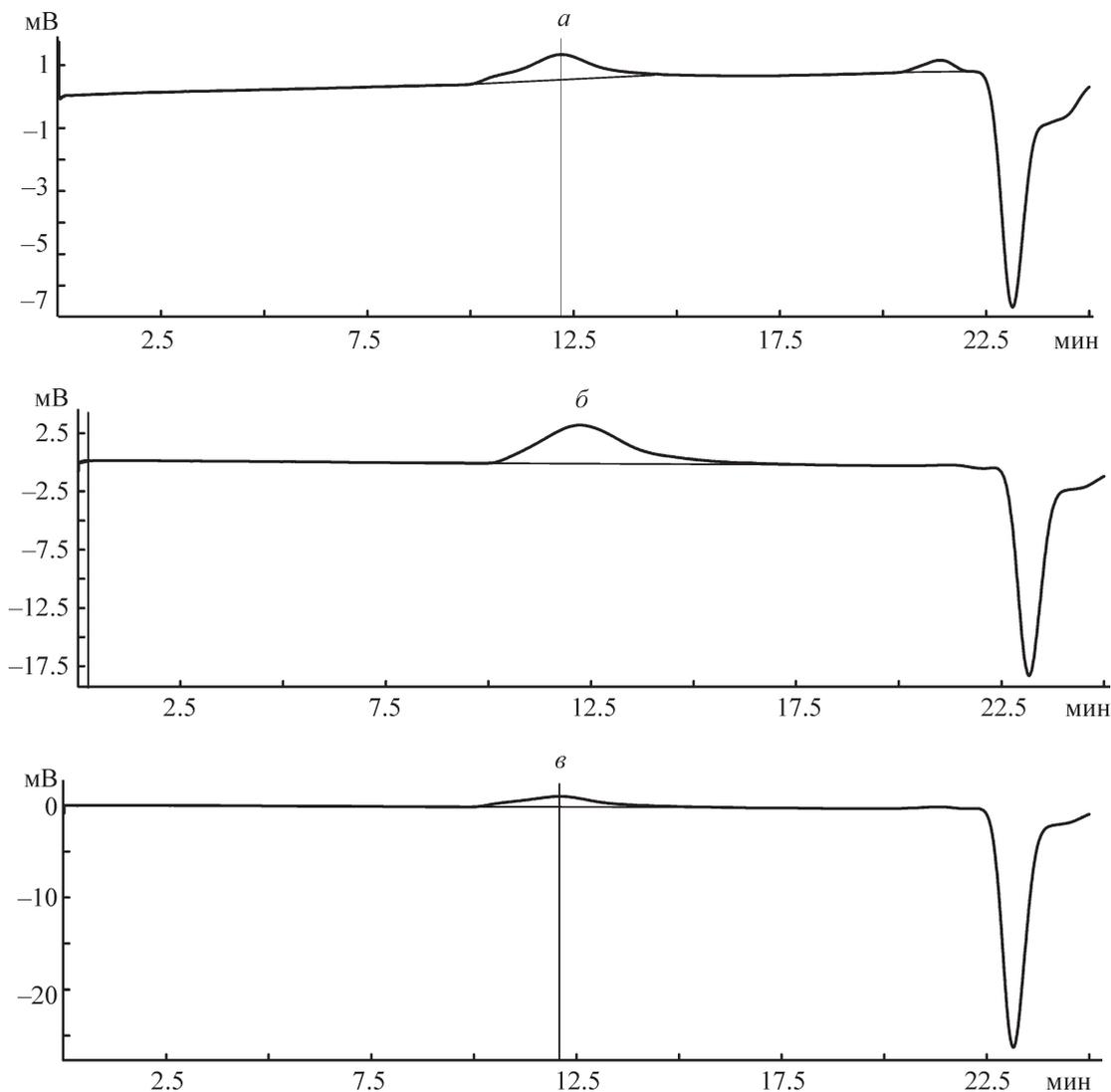
мощью теплоносителя (силиконовое масло ПМС-20), поданного в рубашку реактора, раствор нагревали до 32°C. Затем в перемешиваемый раствор добавляли 5 мл триизобутилалюминия (1.0 М раствор в н-гексане), 5 мл титан-магниевого катализатора и выдерживали реакционную массу в течение 4 ч при 32°C, предотвращая дальнейшее повышение ее температуры.

Для очистки синтезированных образцов поли- α -олефинов от непрореагировавших мономеров, инициатора, катализатора, а также для регенерации октафторбутана к реакционной массе добавляли 2 л подсолнечного масла, нагревали полученную суспензию до 50°C и отгоняли октафторбутан, после чего суспензию отфильтровывали. Полученный осадок суспендировали в 2 л ацетона и выдерживали полученную смесь при комнатной температуре в течение 12 ч. Выходы полученных образцов полимеров определяли гравиметрическим методом. Для этого отфильтровывали полученный на предыдущей стадии осадок и высушивали полученный полимер до постоянной массы в сушильном шкафу при температуре 50°C. Выходы продуктов составили (кг): для поли-1-гексена — 1.001 (62%), для поли-1-октена — 1.012 (59%), для поли-1-децена — 1.083 (61%).

Спектры ЯМР полимеров регистрировали на спектрометре Bruker Avance-400 в дейтерированном хлороформе. Температура измерений — 298 К, цифровое разрешение ± 0.01 ppm, рабочая частота — 400 МГц, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Подстройку поля проводили по сигналу ядер дейтерия растворителя. Спектры интерпретировали по соответствующим химическим сдвигам. Поли-1-гексен: ^1H ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 0.89 (т, 3H, $^3J = 6.9$ Гц, CH_3), 0.97–1.10 (м, 2H), 1.16–1.31 (м, 6H), 1.34 (м, 1H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 14.2, 23.2, 28.7, 32.4, 34.6, 40.2. Поли-1-октен: ^1H ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 0.88 (т, 3H, $^3J = 6.9$ Гц, CH_3), 0.96–1.10 (м, 2H), 1.20 (м, 2H), 1.23–1.36 (м, 9H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 14.1, 22.8, 26.5, 30.0, 32.0, 32.4, 35.0, 40.2. Поли-1-децен: ^1H ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 0.88 (т, 3H, $^3J = 6.9$ Гц, CH_3), 0.96–1.09 (м, 2H), 1.20 (м, 2H), 1.22–1.33 (м, 13H); ^{13}C ЯМР (CDCl_3 δ , м. д.): 14.1, 22.8, 26.6, 29.5, 29.9, 30.3, 32.0, 32.4, 35.0, 40.2.

Среднечисленные и средневзвешенные молекулярные массы полимеров определяли методом гельпроникающей хроматографии на хроматографе Shimadzu Prominence LC-10 с рефрактометрическим детектором на колонке Phenogel linear (2) 300 мм \times 7.8 мм \times 5 мкм при скорости потока 0.7 мм \cdot мин $^{-1}$ при температуре 35°C.

Хроматограф откалибровали по стандартам полистирола, в качестве элюента использовали безводный



Гельпроникающие хроматограммы поли-1-гексена (а), поли-1-октена (б) и поли-1-децена (в).

тетрагидрофуран. Полученные хроматограммы представлены на рисунке.

Обсуждение результатов

В данной работе 1-октен и 1-децен были опробованы в качестве субстратов для получения соответствующих полиолефинов регулярного строения описанным ранее методом [15,] полимеризации 1-гексена в среде перфторметилциклогексана. Оказалось, что при использовании данной среды не удастся осуществить полимеризацию 1-октена и 1-децена из-за высокой температуры перехода системы мономер–среда в гомогенное состояние. Для понижения температуры гомогенизации и, как следствие, проведения реакции при температуре, близкой к комнатной, в качестве инертной среды был выбран октафторбутан, что по-

зволяет реализовать процесс при температуре 32°C. Температуры гомогенизации α -олефинов в рассматриваемых фторалканах были определены путем ступенчатого нагревания двухфазной системы с шагом 1°C до состояния обширной коалесценции, приводящей к образованию макрофазы и разрушению эмульсии (табл. 1). В случае систем 1-гексен–октафторбутан и 1-октен–октафторбутан растворы были подвергнуты аналогичному ступенчатому охлаждению до образования эмульсии.

Полимеры, полученные по схеме, были охарактеризованы на основании данных ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии, а также гельпроникающей хроматографии.

Спектры ^1H ЯМР полимеров на основе 1-гексена, 1-октена и 1-децена содержат набор сигналов, расположенных в области резонанса алифатических

Таблица 1

Температуры гомогенизации α -олефинов в среде фторалканов

α -Олефин	Температура гомогенизации в среде перфторалкана, °С	
	перфторметил-циклогексан	октафторбутан
Гексен-1	14	-36
Октен-1	44.7	2
Децен-1	74	31.5

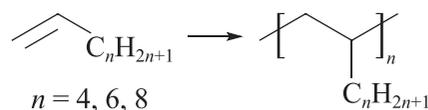
Схема синтеза полимеров на основе α -олефинов — 1-гексена ($n = 4$), 1-октена ($n = 6$) и 1-децена ($n = 8$):

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики полиолефинов, полученных суспензионным методом в среде октафторбутана и методом гомогенной полимеризации

Полимер	Полимеризация в среде октафторбутана		Гомогенная полимеризация [20]	
	M_w , г·моль ⁻¹	M_n , г·моль ⁻¹	M_w , г·моль ⁻¹	M_n , г·моль ⁻¹
Поли-1-гексен	6154636	3274694	720000	430000
Поли-1-октен	5692646	1752102	950000	546000
Поли-1-децен	4746770	1719742	820000	469000

протонов, включая общий триплет в области 0.88–0.89 м. д., соответствующий протонам терминальных метильных групп, а также набор мультиплетов. Эти данные не позволяют сделать однозначный вывод о регулярной структуре полимера. Спектры ¹³С ЯМР всех рассматриваемых полимеров представляют собой набор сигналов в резонансной области *sp*³-гибридных атомов углерода (14.2–40.2 м. д.), количество которых совпадает с числом С-атомов в мономере звене, что подтверждает регулярность строения полученных полимеров. Также в спектрах наблюдается сильнополюсный сигнал при 14.2 м. д., вероятно соответствующий резонансу углерода концевых метильных групп. Спектр ¹³С ЯМР поли-1-гексена совпадает с ранее описанным [18] для образца, синтез которого был выполнен в среде перфторметилциклогексана.

Значения среднечисленных M_n и средневзвешенных M_w молекулярных масс полученных полимеров (табл. 2) определены исходя из данных гелипроникающей хроматографии. Близкие значения времени удерживания полиолефинов в хроматографической колонке (см. рисунок) свидетельствуют о сравнительно небольшой разнице их молекулярных масс. Кроме того, значения M_n и M_w поли-1-гексена, поли-1-октена и поли-1-децена, синтезированных в

среде октафторбутана, более чем в 5 раз превышают аналогичные значения для соответствующих полиолефинов, синтезированных методом гомогенной полимеризации [17].

Выводы

Сверхвысокомолекулярные поли-1-гексен, поли-1-октен и поли-1-децен регулярного строения могут быть успешно получены методом суспензионной полимеризации при использовании катализатора Циглера–Натты в октафторбутане, применение которого обеспечивает гомогенизацию систем мономер–фторалкан при температуре 32°C.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. А. Распутин и Г. А. Артемьев участвовали в постановке задачи исследования, провели подбор химических соединений и осуществили синтез полимеров; С. В. Яковлев проводил анализы спектров ¹Н

ЯМР, ^{13}C ЯМР и интерпретировал результаты гелепроницающей хроматографии, а также участвовал в обработке полученных результатов; П. Г. Русинов осуществил литературный поиск и анализ данных по синтезу полиолефинов и написал вводную часть статьи; И. Э. Нифантьев участвовал в постановке задачи исследования, провел литературный поиск и анализ данных по использованию перфторированных сред в синтезе полиолефинов, а также участвовал в написании статьи; И. Л. Никонов провел анализ данных спектроскопии ^1H ЯМР, ^{13}C ЯМР и гелепроницающей хроматографии, а также написал раздел «Экспериментальная часть»; Д. С. Копчук осуществил обработку и анализ полученных результатов исследования, также участвовал в написании статьи; все соавторы принимали активное участие в обсуждении полученных результатов и формулировке выводов по работе.

Информация об авторах

Распутин Николай Андреевич, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4610-3617>

Яковлев Сергей Вячеславович, начальник ИТО ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5375-8534>

Артемьев Григорий Андреевич, к.т.н., руководитель технологической лаборатории ИОС УрО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1306-4508>

Русинов Павел Геннадьевич, ген. директор ООО «НИКА-ПЕТРОТЭК», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5796-0027>

Нифантьев Илья Эдуардович, д.х.н., проф., заведующий лабораторией ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9151-1890>

Никонов Игорь Леонидович, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2493-0056>

Копчук Дмитрий Сергеевич, д.х.н., ст.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0397-4033>

Список литературы

- [1] Nesyn G. V., Sunagatullin R. Z., Shibaev V. P., Malkin A. Ya. Drag reduction in transportation of hydrocarbon liquids: From fundamentals to engineering applications // *J. Petrol. Sci. Eng.* 2018. V. 161. P. 715–725. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2017.10.092>
- [2] Капуцкий Ф. Н., Василенко И. В., Костюк С. В., Гапоник Л. В. Полимеризация гексена-1 на модифицированном металлоорганическом катализаторе // *Вестн. Белорус. гос. ун-та. Сер. 2. Химия. Биология. География.* 2002. № 2. С. 15–17.
- [3] Pat. EP 201791332 A1 (publ. 2019). Composition for topical application in the auditory canal.
- [4] Braun D., Cherdron H., Rehahn M., Ritter H., Voit B. *Polymer synthesis: Theory and practice — fundamentals, methods, experiments.* Berlin; Heidelberg; New York: Springer, Springer-Verlag, 2005. P. 58–63.
- [5] Avar S., Mortazavi S. M. M., Ahmadjo S., Zohuri G. H. α -Diimine nickel catalyst for copolymerization of hexene and acrylate monomers activated by different cocatalysts // *Appl. Organometal. Chem.* 2018. V. 32. N 4. P. 4238–4248. <https://doi.org/10.1002/aoc.4238>
- [6] Camacho D. H., Guan Z. Living polymerization of α -olefins at elevated temperatures catalyzed by a highly active and robust cyclophane-based nickel catalyst // *Macromolecules.* 2005. V. 38. P. 2544–2546. <https://doi.org/10.1021/ma050039u>
- [7] Pat. EP 2019111 A1 (publ. 2009). Catalyst components based on fulvene complexes.
- [8] Ferreira M. J., Martins A. M. Group 4 ketimide complexes: Synthesis, reactivity and catalytic applications // *Coord. Chem. Rev.* 2006. V. 250. P. 118–132. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2005.09.018>
- [9] Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Nekoomanesh-Haghighi M., Karimi M. Study on unsaturated structure and tacticity of poly(1-hexene and new copolymer of 1-hexene/5-hexene-1-ol prepared by metallocene catalyst // *J. Organomet. Chem.* 2016. V. 819. P. 103–108. <http://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.06.028>
- [10] Pat. US 6858767 B1 (publ. 2000). Process for producing liquid polyalphaolefin polymer, metallocene catalyst therefor, the resulting polymer and lubricant containing same.
- [11] Kiesewetter E. T., Waymouth R. M. Octahedral group IV bis(phenolate) catalysts for 1-hexene homopolymerization and ethylene/1-hexene copolymerization // *Macromolecules.* 2013. V. 46. N 7. P. 2569–2575. <http://doi.org/10.1021/ma400116w>
- [12] Tshuva E. Y., Goldberg I., Kol M., Weitmanb H., Goldschmidt Z. Novel zirconium complexes of aine bis(phenolate) ligands. Remarkable reactivity in polymerization of hex-1-ene due to an extra donor arm // *Chem. Commun.* 2000. N 5. P. 379–380. <http://doi.org/10.1039/b000396o>
- [13] Пат. РФ 2443720 C1 (опубл. 2010). Способ получения антитурбулентной присадки суспензионного типа.
- [14] Пат. РФ 2579583 C1 (опубл. 2015). Способ получения противотурбулентной присадки и противотурбулентная присадка, полученная на его основе.
- [15] Пат. ЕА 201401129 A1 (опубл. 2016). Модифицированный титан-магниевый нанокатализатор синтеза (со)полимеров альфа-олефинов со сверхвысокой молекулярной массой и способ его получения.

- [16] *Yakovlev S. V., Artem'ev G. A., Rasputin N. A., Rusinov P. G., Nifant'ev I. E., Charushin V. N., Kopchuk D. S.* Synthesis of regular polyhexene in perfluoromethylcyclohexane // AIP Conf. Proceedings. 2019. V. 2063. P. 040067-1. <https://doi.org/10.1063/1.5087399>
- [17] *Saito J., Suzuki Y., Fujita T.* Higher α -olefin polymerization behavior of a bis(phenoxy-imine) titanium complex/*i*-Bu₃Al/Ph₃CB(C₆F₅)₄ catalyst system // Chem. Lett. 2003. V. 32. N 3. P. 236–237. <https://doi.org/10.1246/cl.2003.236>
-

ХАРАКТЕРИСТИКИ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО *цис*-1,4-ПОЛИИЗОПРЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В УСЛОВИЯХ КРУПНОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА ТИТАНОВЫХ И ЛАНТАНОИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

© И. Ш. Насыров¹, Д. А. Жаворонков¹, О. К. Шурупов², Е. М. Захарова^{3,5},
В. А. Васильев⁴, В. П. Захаров^{5,*}

¹ ОАО «Синтез-Каучук», 453110, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14

² ООО «ТАУ НефтеХим», 453110, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14

³ Уфимский институт химии УФИЦ РАН, 450076, г. Уфа, пр. Октября, д. 71

⁴ Нижнекамский химико-технологический институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
423578, г. Нижнекамск, пр. Строителей, д. 47

⁵ Башкирский государственный университет, 450076, г. Уфа, ул. З. Валиди, д. 32

* E-mail: zaharovvp@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 апреля 2020 г.

После доработки 29 апреля 2021 г.

Принята к публикации 28 мая 2021 г.

*Определены характеристики синтетического *цис*-1,4-полиизопрена, полученного в условиях промышленного производства с использованием на стадии формирования титановых, неодимовых и гадолиниевых катализаторов Циглера–Натта малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции. Показано, что каталитические системы по содержанию *цис*-1,4-звеньев в синтезируемом полиизопрене располагаются в ряд титановая (96.3%)–неодимовая (97.5%)–гадолиниевая (99%), при этом полиизопрен, полученный на лантаноидных катализаторах, не содержит транс-1,4-звеньев. Этому же ряду катализаторов соответствует рост средних молекулярных масс полиизопрена без существенного изменения его коэффициента полидисперсности. Натуральный каучук по сравнению с синтетическими аналогами, практически не содержит термически устойчивых соединений, характеризуется более высоким показателем микротвердости поверхности и включает около 1% легколетучих соединений.*

Ключевые слова: *цис*-1,4-полиизопрен; титановый катализатор; лантаноидный катализатор; термогравиметрический анализ; турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции

DOI: 10.31857/S0044461821060074

Синтетический *цис*-1,4-полиизопрен является одним из продуктов крупнотоннажного производства синтетического каучука в России. Исследования закономерностей стереоспецифической полимеризации изопрена главным образом направлены на разработку способов достижения молекулярных характеристик полимера и эксплуатационных свойств его вулканизатов, соответствующих натуральному каучуку. Мировое производство синтетического *цис*-1,4-изопренового каучука на титановых [1, 2] и лантаноидных [3–5] катализаторах Циглера–Натта превышает

930 тыс. т/год. Одним из эффективных способов регулирования показателей стереоспецифической полимеризации изопрена и молекулярных характеристик получаемого каучука является целенаправленное изменение гидродинамического режима движения реакционной смеси за счет использования малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на различных стадиях технологического процесса [6]. Результаты проведенных ранее исследований показали, что из-за полицентровости

катализаторов появляется распределение активных центров по кинетической неоднородности [7, 8]. Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь, содержащую предварительно полученные частицы микрогетерогенных титановых катализаторов [9], приводит к уменьшению концентрации активных центров, производящих фракцию полимера с низкой молекулярной массой. За счет использования трубчатого турбулентного аппарата при синтезе спиртового комплекса хлорида лантаноида происходит формирование моноцентрового катализатора, состоящего из активных центров, производящих фракцию полимера с высокой молекулярной массой [10]. За счет изменения кинетической активности центров, ответственных за формирование фракции полимера определенной молекулярной массы, при гидродинамическом воздействии на реакционную смесь увеличивается скорость полимеризации и значение средних молекулярных масс.

Цель работы — изучение характеристик синтетического *цис*-1,4-полиизопрена, полученного в условиях промышленного производства с использованием малогабаритных высокопроизводительных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции на стадии формирования титановых, неодимовых и гадолиниевых катализаторов Циглера–Натта.

Экспериментальная часть

Микроструктуру (содержание *цис*-1,4-, *транс*-1,4- и 3,4-звеньев) образцов полиизопрена определяли методом ЯМР ^{13}C [11] на приборе Bruker AM-300 с рабочей частотой 300 и 75.47 МГц для протонных и углеродных спектров соответственно. Время задержки между импульсами 6 мс, число накоплений 105, температура регистрации спектра 40°C. Для анализа готовили 1.0%-ные растворы исследуемых образцов в дейтерохлороформе (х.ч., ООО «Кемикал Лайн»).

Средние молекулярные массы и молекулярно-массовое распределение полиизопрена определяли методом гельпроникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Prominence LC-20 (Shimadzu) с детекторами PSS (вискозиметрический, дифференциальный рефрактометрический, многоугловой лазерный). Колонки хроматографа откалиброваны полистирольными узкодисперсными стандартами ($M_w/M_n = 1.01$). В качестве калибровочного уравнения использовали зависимость произведения $\lg M[\eta]$ от элюиционного объема V_{el} : $\lg M[\eta] = 18.2 + 22.5V_{el} - 0.36V_{el}^2 + 0.0149V_{el}^3 + 2.2 \cdot 10^{-4}V_{el}^4$, где M — молекулярная масса, $[\eta]$ — характеристическая вязкость. Пересчет молекулярных масс от полистирольных

стандартов к исследуемым полимерам осуществляли по уравнению Марка–Куна–Хаувинка, которое для *цис*-1,4-полиизопрена имеет вид $[\eta] = 1.9 \cdot 10^{-4} M^{0.745}$. Пересчет молекулярных масс для полиизопрена проводили по следующему уравнению: $\lg M = 12.56 + 1.28V_{el} - 0.20V_{el}^2 + 8.5 \cdot 10^{-3}V_{el}^3 + 1.3 \cdot 10^{-4}V_{el}^4$ [12].

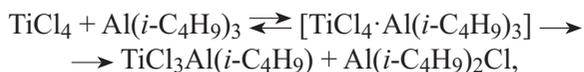
Термогравиметрический анализ образцов полиизопрена проводили согласно ГОСТ 29127 «Пластмассы. Термогравиметрический анализ полимеров. Метод сканирования по температуре» на приборе TG 209 F1 Libra (Netzsch). Измерения выполняли в интервале температур 25–1000°C в среде азота (технический, ООО «Спецтехника») в динамическом режиме со скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹. Параметры, характеризующие термическую устойчивость полимера: T_n — температура начала разложения полимера, соответствующая началу снижения массы образца при нагревании; T_1 , T_5 — температуры, соответствующие разложению образца на 1 и 5% от первоначального значения массы; T_{max} — температура максимума на дифференциальной кривой термогравиметрического анализа, соответствующая максимальной скорости (dTГ) разложения образца; остаток после нагрева образца до 400 и 600°C. Температуру стеклования (начало, перегиб, окончание) определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 214 Polyma (Netzsch) в интервале температур –110÷100°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ в среде азота.

Анализ микротвердости поверхности исследуемых образцов проводили методом индентирования на динамическом микротвердомере DUN-211S (Shimadzu) согласно п. 2 ГОСТ 9450 «Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников» (метод 2). Максимальная сила нагружения и минимальное нагружение после индентирования составляли 196 мН и 1.96 соответственно. Глубина проникновения индентора 10 мкм, время выдержки после нагружения и до разгрузки 5 с, скорость нагружения индентора 35.0 мН·с⁻¹. Метод позволяет определить микротвердость поверхности по Мартенсу и модуль упругости.

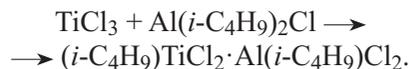
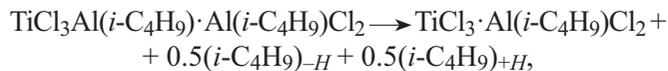
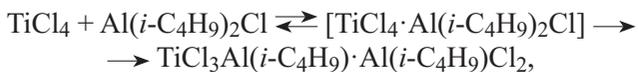
Изопреновый каучук получали в условиях промышленного производства на предприятии ОАО «Синтез-Каучук», на соответствующих стадиях технологической линии которого установлены малогабаритные трубчатые турбулентные аппараты диффузор-конфузорной конструкции для приготовления титановых и лантаноидных катализаторов. Титановый катализатор готовили смешением раствора триизобутилалюминия [технический (раствор в толуоле), ТУ 38.103154–79 с изм. 1–8, ОАО «Синтез-

Каучук»] в толуоле (высший сорт, ГОСТ 14710–78 изм. 1–6, ПАО «Лукойл-Перьмнефтеоргсинтез») концентрацией 0.07–0.10 г·мл⁻¹, включающего пиперилен (марка П-1, ТУ 38.103300–83 изм.1–3, ОАО «Синтез-Каучук») 0.10–0.15 моль·моль⁻¹ триизобутилалюминия, с раствором TiCl₄ (марка ОТТ-0, ТУ 20.12.31-455-05785338–2018, ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА») в толуоле концентрацией 0.07–0.10 г·мл⁻¹, включающего дифенилоксид (х.ч., Vikram) 0.10–0.15 моль·моль⁻¹ TiCl₄, с последующей подачей реакционной смеси в малогабаритный трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции при линейной скорости движения потоков в широкой части (диффузор) 1.7 м·с⁻¹ и времени пребывания реагентов в зоне смешения 3.5 с [13]. Размеры малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на стадии взаимодействия исходных компонентов каталитической системы (см. схему): диаметр диффузора $d_d = 135$ мм, диаметр конфузора $d_k = 68$ мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_c = 335$ мм, длина входной и выходной секции $L_n = 100$ мм, общая длина ~2.2 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5^\circ$.

При смешении толуольных растворов четыреххлористого титана и триизобутилалюминия в малогабаритном трубчатом турбулентном аппарате на первом этапе происходит алкилирование TiCl₄ в присутствии триизобутилалюминия [7]:



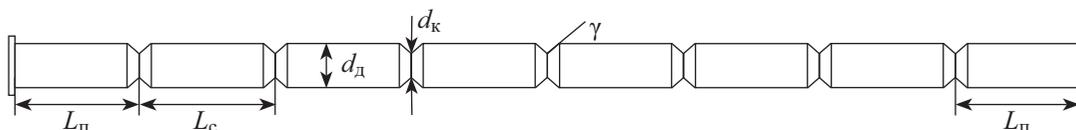
далее протекают реакции изомеризации, приводящие к образованию биметаллического каталитического комплекса. Образующиеся при этом титанорганические соединения или их комплексы распадаются с образованием осадка TiCl₃, который в свою очередь также подвергается алкилированию:



По мере формирования биметаллического катализатора ионно-координационной полимеризации происходит необратимый переход TiCl₄ в комплексное соединение катализатор–сокатализатор. Указанные реакции протекают с высокой скоростью и образованием каталитически активного осадка (конденсационный способ получения суспензии). Тепло, выделяющееся в процессе взаимодействия триизобутилалюминия с TiCl₄, отводится через рубашку объемного аппарата с перемешивающим устройством и в холодильнике, установленном на линии циркуляции раствора, содержащего каталитически активные частицы. В качестве хладагента используется толуол (высший сорт, ГОСТ 14710–78 изм. 1–6, ПАО «Лукойл-Перьмнефтеоргсинтез») с температурой –18÷–15°C. Реакционная смесь на стадии приготовления титанового катализатора достаточно разбавленная, и увеличение турбулентного перемешивания не может существенно интенсифицировать массоперенос и, как следствие, увеличить скорость роста кристаллов. Диффузор-конфузорная конструкция трубчатого турбулентного аппарата, в котором непосредственно идет смешение реагентов, обеспечивает возможность создания высокого уровня турбулентного перемешивания по всему объему аппарата и максимальный уровень диссипации удельной кинетической энергии турбулентности на микроуровне. При высокой скорости микросмешения увеличивается отношение скорости зародышеобразования к скорости роста кристаллов, что приводит к увеличению числа зародышей новой фазы и уменьшению размеров частиц титанового катализатора.

Проведение быстрой реакции взаимодействия исходных компонентов каталитической системы в условиях интенсивного турбулентного движения потоков в трубчатом аппарате приводит к снижению продолжительности периода, для которого характерна низкая скорость процесса, связанного с формированием активных центров. Повышение скорости зародышеобразования

Схема трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции



d_d — диаметр диффузора, d_k — диаметр конфузора, L_c — длина диффузор-конфузорной секции, L_n — длина входной и выходной секции, γ — угол раскрытия диффузора.

дышеобразования при формировании каталитически активного осадка за счет интенсификации микро-смешения обуславливает снижение размеров частиц микрогетерогенного катализатора, увеличение его удельной поверхности [8].

Полученный раствор, содержащий каталитически активные частицы титанового катализатора, непрерывно циркулирует через объемный аппарат, снабженный внешним контуром циркуляции с малогабаритным трубчатым турбулентным аппаратом диффузор-конфузорной конструкции. Размеры трубчатого турбулентного аппарата на линии непрерывной циркуляции титанового катализатора (см. схему): диаметр диффузора $d_d = 65$ мм, диаметр конфузора $d_k = 35$ мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_c = 190$ мм, длина входной и выходной секции $L_n = 175$ мм, общая длина ~ 1.3 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5^\circ$. Приготовленный таким образом каталитический комплекс попеременно подается в параллельно работающие объемные аппараты с перемешивающими устройствами и рубашкой охлаждения для дальнейшего созревания катализатора и его непрерывного дозирования в реактор для полимеризации изопрена.

Гидродинамическое воздействие на микрогетерогенный титановый катализатор в процессе его предварительного формирования за счет циркуляции через трубчатый турбулентный аппарат увеличивает активность каталитической системы в полимеризации изопрена за счет получения более реакционноспособных центров роста макромолекул. Повышение каталитической активности суспензии при турбулизации потоков во внешнем контуре циркуляции пропорционально длительности экспозиции катализатора, при этом получается более стабильный по параметру «вязкость по Муни» высокомолекулярный полиизопрен [9].

Для приготовления лантаноидного катализатора в объемный аппарат смешения загружается осушенный хлорид лантаноида (ОАО «Синтез-Каучук») и жидкий парафин (фракция C_{14} – C_{17} , марка А, ТУ-0255-023-05766480–2006, ООО «Кинэф»), далее при механическом перемешивании вводится одноатомный алифатический спирт (спирт изопропиловый абсолютный, ГОСТ 9805–84 изм. 1, ЗАО «Завод синтетического спирта»). Мольное отношение спирт:лантаноид составляет 2.7–3.0. Сразу после ввода спирта осуществляется гидродинамическое воздействие на реакционную смесь в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции при скорости движения реакционной смеси не ниже $1 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. Геометрические размеры малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на ста-

дии приготовления спиртового комплекса хлорида лантаноида: диаметр диффузора $d_d = 50$ мм, диаметр конфузора $d_k = 25$ мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_c = 150$ мм, длина входной и выходной секции $L_n = 150$ мм, общая длина ~ 1.2 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5^\circ$ [14].

Интенсификация процесса комплексобразования хлорида лантаноида со спиртом при использовании на стадии формирования реакционной смеси малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата диффузор-конфузорной конструкции позволяет повысить активность катализатора за счет увеличения глубины вхождения спирта в состав комплекса [10].

Полученный таким образом спиртовой комплекс хлорида лантаноида далее используется для приготовления катализатора. Для этого проводится взаимодействие смеси триизобутилалюминия с диизобутилалюминийгидридом («диизобутилалюминийгидрид» по СТП 020-10, ОАО «Синтез-Каучук») (А) в толуоле, содержащем пиперилен (В), со спиртовым сольватом хлорида лантаноида (С) при мольном соотношении А:В:С, равном (12–15):(1–2):1. Спиртовой комплекс хлорида лантаноида (С) добавляют к предварительно охлажденной до температуры $-18 \div -5^\circ\text{C}$ смеси триизобутилалюминия с диизобутилалюминийгидридом и пипериленом (А + В).

На первой стадии процесса образования активного центра в лантаноидных каталитических системах происходит взаимодействие спиртового сольвата хлорида лантаноида с алюминийорганическим соединением и удаляется органический лиганд [одноатомный алифатический спирт (L)] из координационной сферы хлорида лантаноида с формированием твердой фазы [7]:



Одновременно с удалением лиганда из координационной сферы хлорида лантаноида происходит его алкилирование:



Возникающий при этом алкилдихлорид лантаноида является основным компонентом активного центра как индивидуально, так и в виде комплексных соединений с триизобутилалюминием и хлорпроизводными алюминийорганических соединений на поверхности частицы.

После смешения компонентов каталитического комплекса охлаждение прекращают, а полученный катализатор при температуре 10 – 50°C для формирования поверхностной структуры с высокой каталити-

ческой активностью подают на непрерывную циркуляцию через объемный аппарат с перемешивающим устройством и рубашкой охлаждения, имеющий внешний контур с трубчатым турбулентным аппаратом диффузор-конфузорной конструкции и выносным холодильником, в котором в качестве хладагента используется толуол. Геометрические параметры трубчатого турбулентного аппарата для гидродинамического воздействия на лантаноидный катализатор (см. схему): диаметр диффузора $d_d = 60$ мм, диаметр конфузора $d_k = 30$ мм, длина диффузор-конфузорной секции $L_c = 150$ мм, длина входной и выходной секции $L_n = 70$ мм, общая длина ~ 1 м, угол раскрытия диффузора $\gamma = 45 \pm 5^\circ$.

После циркуляции каталитического комплекса через трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции кратностью не менее 53 тыс. раз начинается подача катализатора с контура циркуляции на непрерывную полимеризацию изопрена [15].

Полимеризацию изопрена проводили в растворе изопентана («фракция изопентановая»,

ТУ 0272-028-00151638–1999 изм. 1–14, ОАО «Синтез-Каучук») при постоянном перемешивании в объемных аппаратах-полимеризаторах. Концентрация изопрена в растворе 16–17 мас%. В качестве лантаноидного катализатора использовали спиртовые комплексы хлоридов неодима (Nd-Al) (ОАО «Синтез-Каучук») и гадолиния (Gd-Al) (ОАО «Синтез-Каучук»). Дозировка титанового катализатора (Ti-Al) составляла 1 моль на 1100 моль изопрена, лантаноидного катализатора — 1 моль Nd на 25 000 моль изопрена и 1 моль Gd на 17 000 моль изопрена. Для сравнительного анализа характеристик полученных товарных полиизопренов использовали натуральный каучук марки SVR 3L.

Обсуждение результатов

Лантаноидные каталитические системы по сравнению с титановыми характеризуются синтезом полиизопрена с более высоким содержанием *цис*-1,4-звеньев (см. таблицу), причем для гадолиниевого катализатора эта величина составляет 99%.

Характеристики *цис*-1,4-полиизопрена

Показатель	Катализатор			Натуральный каучук
	Ti-Al	Nd-Al	Gd-Al	
<i>цис</i> -1,4-Звенья, %	96.3	97.5	99	Не определяли
<i>транс</i> -1,4-Звенья, %	1.0	0	0	Не определяли
3,4-Звенья, %	2.7	2.5	1	Не определяли
Среднемассовая молекулярная масса $M_w \cdot 10^6$	1.43	1.63	1.75	1.47
Среднечисленная молекулярная масса $M_n \cdot 10^5$	3.94	4.99	5.4	4.15
Полидисперсность M_w/M_n	3.3	3.3	3.2	3.5
Температура T_n , °C	368.0	376.1	365.4	366.1
Температура T_1 , °C	332.5	333.9	335.1	215.3
Температура T_5 , °C	353.6	353.4	353.4	352.4
Температура T_{max} , °C	392.2	390.3	387.6	390.3
Скорость изменения массы dTG, %·мин ⁻¹	36.4	35.0	39.6	29.7
Остаток массы, %:				
400°C	38.8	40.9	37.0	39.7
600°C	1.15	0.26	1.74	0,05
$T_{ст}$, °C:				
нижняя граница	-65.8	-65.5	-65.9	-67.1
среднее значение	-62.3	-61.8	-62.5	-62.6
верхняя граница	-60.8	-61.1	-60.8	-62.3
Твердость по Мартенсу, МПа	0.18	0.19	0.17	0.34
Модуль упругости, МПа	6.6	7.1	6.0	11.4

Гадолиниевый катализатор обеспечивает синтез полиизопрена без *транс*-1,4-звеньев, а 3,4-звенья составляют около 1%. Полиизопрен, произведенный на неодимовом катализаторе, также не содержит *транс*-1,4-звеньев, а количество 3,4-звеньев достигает 2.5%. Титановый катализатор обеспечивает получение полимера с содержанием 96.3% *цис*-1,4-звеньев, 2.7% 3,4-звеньев и 1% *транс*-1,4-звеньев.

Среднемассовая (M_w) и среднечисленная (M_n) молекулярные массы увеличиваются в ряду каталитических систем титановая–неодимовая–гадолиниевая. Синтезируемый полимер характеризуется сравнительно узким молекулярно-массовым распределением, а коэффициент полидисперсности (3.2–3.3) практически не зависит от типа используемой каталитической системы. Корреляция в увеличении средних молекулярных масс с содержанием *цис*-1,4-звеньев в ряду рассмотренных каталитических систем может свидетельствовать о соответствующем повышении константы скорости реакции роста полимерной цепи. По величине средних молекулярных масс наиболее близким к натуральному каучуку, выбранному для сравнения, является синтетический полиизопрен, полученный на титановом катализаторе.

Наибольшую термостойкость, характеризующую температурой начала разложения (T_H), имеет образец, полученный на неодимовом катализаторе, для которого $T_H = 376.1^\circ\text{C}$. Температура начала разложения полимера, синтезируемого в присутствии титановой и гадолиниевой каталитических систем, а также для натурального каучука находится в интервале $365.4\text{--}368^\circ\text{C}$. Температура T_1 , при которой происходит снижение массы образца от исходного значения на 1%, для синтетического каучука соответствует интервалу $332.5\text{--}335.1^\circ\text{C}$, что более чем на 100°C выше натурального полиизопрена. Таким образом, натуральный каучук содержит около 1% легколетучих соединений, которых нет в синтетическом аналоге. Температура T_5 , соответствующая снижению массы образца на 5%, для всех рассмотренных полимеров находится в достаточно узком интервале $352.4\text{--}353.6^\circ\text{C}$.

При минимальной среди рассмотренных полимеров температуре (387.6°C) с максимальной скоростью ($39.6\% \cdot \text{мин}^{-1}$) разлагается полиизопрен, полученный на гадолиниевом катализаторе. С минимальной среди анализируемого полиизопрена скоростью ($29.7\% \cdot \text{мин}^{-1}$) происходит термическое разложение основной массы натурального каучука (см. таблицу). Как следствие, масса остатка полимерного образца при нагреве до 400°C имеет минимальное значение (37%) для полиизопрена, полученного на гадолиниевом катализаторе. При нагреве образцов до 600°C

наиболее низкое значение массы остатка характерно для натурального каучука (0.05%). Наличие остатков катализатора, антиагломератора и других термически устойчивых соединений обуславливает остаток при нагреве синтетического полиизопрена до 600°C в количестве 0.26–1.74%, причем наименьшей величиной этого показателя характеризуется неодимовый катализатор.

Температурные характеристики процесса стеклования полиизопрена практически не зависят от используемой каталитической системы, но для натурального каучука температура этого физического перехода незначительно смещена в область более низких температур.

Параметры твердости поверхности при микроиндентировании синтетических каучуков имеют сопоставимые величины (твердость по Мартенсу 0.17–0.19 МПа, модуль упругости 6–7.1 МПа). Натуральный каучук характеризуется большей микротвердостью поверхности (твердость по Мартенсу 0.34 МПа) и модулем упругости (11.4 МПа).

Выводы

Крупнотоннажное производство синтетического каучука с использованием малогабаритного трубчатого турбулентного аппарата на стадиях формирования каталитических систем обеспечивает получение полиизопрена, для которого в ряду катализаторов титановый–неодимовый–гадолиниевый последовательно увеличивается содержание *цис*-1,4-звеньев согласно значениям 96.3%–97.5%–99%, при этом лантаноидные катализаторы не производят макромолекулы, содержащие *транс*-1,4-звенья. Средние молекулярные массы увеличиваются в ряду каталитических систем титановая–неодимовая–гадолиниевая без существенного изменения коэффициента полидисперсности, что, очевидно, обусловлено соответствующим ростом константы скорости реакции роста полимерной цепи. Показано, что натуральный каучук по сравнению с синтетическими аналогами характеризуется минимальным содержанием термически устойчивых соединений (при нагреве до 600°C), что обусловлено отсутствием остатков катализаторов, а также более высокими показателями микротвердости поверхности и наличием около 1% легколетучих соединений.

Благодарности

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего

го образования Российской Федерации (проект № FZUW-2020-0027).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. Ш. Насыров, Д. А. Жаворонков, О. К. Шурупов участвовали в формировании концепции, сборе и анализе экспериментальных данных, написании текста, утверждении окончательного варианта статьи по разделам, описывающим проведение полимеризации изопрена в условиях промышленного производства; В. А. Васильев участвовал в сравнительном анализе молекулярных характеристик синтетического полиизопрена, полученного на различных каталитических системах, и натурального каучука, провел сбор литературных данных, сформулировал основные выводы статьи; Е. М. Захарова, В. П. Захаров провели исследования полимерных образцов методом термического анализа, гельпроникающей хроматографии, микротвердости, обобщили полученные результаты, участвовали в формулировке выводов статьи.

Информация об авторах

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., заместитель генерального директора по развитию (по науке) ОАО «Синтез-Каучук»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8273-3651>

Жаворонков Дмитрий Александрович, генеральный директор ОАО «Синтез-Каучук»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1301-3121>

Шурупов Олег Константинович, директор по производству ООО «ТАУ НефтеХим»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3641-3547>

Захарова Елена Михайловна, к.х.н., с.н.с. ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5266-4026>

Васильев Валентин Александрович, д.х.н., профессор кафедры нефтехимического синтеза Нижнекамского химико-технологического института (филиал) ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3905-735X>
Захаров Вадим Петрович, д.х.н., профессор ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5997-1886>

Список литературы

- [1] Liu N., Wang S., Yang J., Tian X., Tian M. Study on microstructure and dynamic performance of novel isoprene rubber synthesized with homogeneous rare-earth catalyst system // *Adv. Mat. Research*. 2012. V. 509. P. 171–176. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.509.171>
- [2] Wang Z., Wen Z., Li X., Yu J., Liu X. Synthesis of cis-1,4-polyisoprene with Al-Ti catalysts modified by different electron donor reagent // *J. Appl. Polym. Sci*. 2017. V. 134. N 1. ID 44357. <https://doi.org/10.1002/app.44357>.
- [3] Lia G.-L., Rena C.-Y., Donga W.-M., Jianga L.-S., Zhanga X.-Q., Wang F.-S. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminumoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // *Chinese J. Polym. Sci. (English Ed.)*. 2010. V. 28. N 2. P. 157–164. <https://doi.org/10.1007/s10118-010-8238-3>
- [4] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // *Adv. Polym. Sci*. 2010. V. 204. N 1. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
- [5] Levkovskaya E. I., Vasil'ev V. A., Bubnova S. V., Tsyapkina I. M. The physicomechanical characteristics of polyisoprene produced using a catalyst based on gadolinium chloride solvate // *Int. Polym. Sci. Technol*. 2016. V. 43. N 11. P. 9–12.
- [6] Захаров В. П., Улитин Н. В., Терещенко К. А., Захарова Е. М. Турбулентные технологии при синтезе полидиенов на каталитических системах Циглера-Натта. Уфа: Башкир. энциклопедия, 2018. С. 145–167.
- [7] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Берлин А. А., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А., Захарова Е. М. Кинетическая неоднородность титановых и неодимовых катализаторов производства 1,4-цис-полиизопрена // *Хим. физика*. 2015. Т. 34. № 3. С. 69–75. <https://doi.org/10.7868/S0207401X15030139> [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Berlin A. A., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A., Zakharova E. M. Kinetic inhomogeneity of titanium- and neodymium-based catalysts for the production of cis-1,4-polyisoprene // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2015. V. 9. N 2. P. 300–305. <https://doi.org/10.1134/S199079311502013X>].
- [8] Мингалеев В. З., Захаров В. П., Ионова И. А., Берлин А. А., Монаков Ю. Б. Влияние гидродинамического воздействия при формировании титанового катализатора in situ на неоднородность активных центров полимеризации бутадиена // *Хим. физика*. 2008. Т. 27. № 7. С. 91–96 [Mingaleev V. Z., Zakharov V. P., Ionova I. A., Berlin A. A., Monakov Yu. B. Hydrodynamic effect on the

- heterogeneity of active sites of butadiene polymerization upon formation of titanium catalyst in situ // Russ. J. Phys. Chem. B. 2008. V. 2. N 4. P. 657–662.
<https://doi.org/10.1134/S1990793108040258>].
- [9] Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Захаров В. П., Мингалеев В. З., Монаков Ю. Б. Повышение активности титанового катализатора полимеризации изопрена за счет совершенствования стадии формирования активных центров // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 8. С. 1373–1376 [Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Monakov Yu. B. Enhancement of the activity of the titanium catalyst for isoprene polymerization by improving the step of active site formation // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 8. P. 1434–1437.
<https://doi.org/10.1134/S1070427211080258>].
- [10] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Морозов Ю. В., Насыров И. Ш., Захарова Е. М. Повышение активности неодимового катализатора для синтеза стереорегулярного полиизопрена // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 6. С. 965–968 [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Morozov Yu. V., Nasyrov I. Sh., Zakharova E. M. Enhancement of the activity of a neodymium catalyst for the synthesis of stereoregular polyisoprene // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 6. P. 945–948.
<https://doi.org/10.1134/S1070427212050183>].
- [11] Исакова Н. А., Белова Г. А., Фихтенгольц В. С. Контроль производства синтетических каучуков. Л.: Химия, 1980. С. 89–97.
- [12] Солтмен У. Стереорегулярные каучуки. М.: Мир, 1981. С. 325.
- [13] Пат. РФ 2645160 (опубл. 2018). Способ получения титанового катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и *цис*-1,4-изопреновый каучук, полученный на этом катализаторе.
- [14] Пат. РФ 2526981 (опубл. 2014). Способ получения сольвата хлорида неодима с изопропиловым спиртом для неодимового катализатора полимеризации изопрена.
- [15] Пат. РФ 2693474 (опубл. 2019). Способ получения лантаноидного катализатора для стереоспецифической полимеризации изопрена и *цис*-1,4-полиизопрен, полученный на этом катализаторе.
-

ОБРАТНОЭМУЛЬСИОННАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛАМИДА И НАТРИЕВОЙ СОЛИ 2-АКРИЛАМИДО-2-МЕТИЛПРОПАНСУЛЬФОНОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОТИВОТУРБУЛЕНТНЫХ ДОБАВОК

© Н. С. Воронина*, А. И. Нечаев**, В. Н. Стрельников, В. А. Вальцифер

Институт технической химии УрО РАН —
филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
E-mail: * voronina.n@itcras.ru; ** nechaev.a@itcras.ru

Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г.

После доработки 10 июня 2021 г.

Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Методом радикальной полимеризации в обратной эмульсии синтезирован сополимер акриламида (АА) и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСNa) в присутствии инициатора — азобисизобутиронитрила. Дилатометрическим методом изучено влияние температуры, инициатора и суммы мономеров на скорость обратнoэмульсионной сополимеризации акриламида и АМПСNa. Определены кинетические параметры процесса: эффективные константы сополимеризации, значение энергии активации реакции, скорость и порядки реакции по инициатору и мономерам. Синтезированный сополимер АА–АМПСNa охарактеризован методами инфракрасной спектроскопии и элементного анализа. Определена характеристическая вязкость полученных сополимеров, по уравнению Марка–Куна–Хаувинка рассчитаны значения средневязкостной молекулярной массы. Методом капиллярной турбулентной вискозиметрии исследован эффект снижения гидродинамического сопротивления, установлена эффективность применения сополимеров АА–АМПСNa в качестве противотурбулентной добавки водных потоков.

Ключевые слова: сополимеры акриламида; обратная эмульсионная полимеризация; кинетика сополимеризации; снижение гидродинамического сопротивления

DOI: 10.31857/S0044461821060086

Одним из способов снижения энергозатрат при бурении нефтяных и газовых скважин является применение эффекта Томса [1]. Данное явление проявляется в снижении гидродинамического сопротивления потоков промывочной жидкости, содержащей высокомолекулярные полимеры, что приводит к уменьшению потребляемой мощности насосно-перекачивающего оборудования. Полимеры акриламида являются основными компонентами добавок для буровых растворов на водной основе, обеспечивающими противотурбулентный эффект. Снижение сопротивления может достигать 80% в зависимости от гидродинамических параметров и физико-химических свойств используемых полимеров [2–4]. Включение звеньев натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты (АМПСNa) в цепь полиакриламида может

дополнительно улучшить характеристики полимерных добавок за счет повышения температурной стабильности, устойчивости к кислотам и двухвалентным металлам [5–7], что позволяет применять ее в условиях, характеризующихся наличием полимеральной (до 70 г·л⁻¹ по CaCl₂) и сероводородной агрессии (до pH 3), а также высокими величинами забойных температур (до 180°C).

Одним из перспективных методов синтеза водорастворимых полимеров на основе акриламида является обратная эмульсионная полимеризация. Коллоидная дисперсия частиц водорастворимого полимера в непрерывной масляной фазе характеризуется низкой вязкостью, благодаря чему легко инвертируется и быстро растворяется в воде, не требуя дополнительных временных и энергетических затрат [8–10]. Кроме

того, данный способ имеет ряд существенных преимуществ: высокие скорости реакции [11], большая молекулярная масса получаемого полимера [12, 13], высокая концентрация полимера и низкая вязкость эмульсионной системы.

В настоящее время проводится все большее количество исследований, посвященных изучению характеристик и свойств конечных акрилатных сополимеров [13–17], значительно меньше работ посвящено изучению механизмов протекания обратной эмульсионной полимеризации [18–21], к тому же речь в данных исследованиях идет исключительно о гомополимеризации акриламида.

В предыдущих работах авторами было проведено исследование процесса радикальной полимеризации в растворе для получения тройных сополимеров на основе акриламида и определения их противотурбулентных свойств [22], однако протекание сополимеризации в обратных эмульсиях ранее не изучалось.

Цель работы — изучение влияния температуры, концентрации инициатора, концентрации мономеров на кинетику процесса сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты в обратной эмульсии для получения противотурбулентных добавок за счет эффекта снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков синтезированными сополимерами.

Экспериментальная часть

В качестве мономеров использовали акриламид (АА) (+98%, Alfa Aesar) и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновую кислоту (АМПСК) (98%, Alfa Aesar). Натрия гидроксид (ч.д.а., АО «ЭКОС-1»), изоктан (эталонный, АО «ВЕКТОН»), поверхностно-активные вещества — сорбитан моноолеат (Span 80) (Alfa Aesar), полиэтиленгликоль сорбитан моноолеат (Tween 80) (Alfa Aesar), азобисизобутиронитрил (АИБН) (+98.5%, Mody Chemi) использовали без дополнительной очистки. Для получения обратных эмульсий во всех экспериментах была использована бидистиллированная вода с удельной проводимостью $1.6 \text{ мкСм} \cdot \text{см}^{-1}$, полученная с помощью бидистиллятора GFL-2102 (GFL Gesellschaft für Labortechnik).

Для получения дисперсной фазы использовали водно-мономерный раствор двух акрилатных производных: акриламида и сульфопроизводного акриламида АМПСК. Водный раствор NaOH использовали для нейтрализации исходной АМПСК (с получением АМПСNa), а также для поддержания pH 9. Массовое соотношение мономеров выбрано с учетом ранее проведенных исследований по радикальной со-

полимеризации в водной среде [22] и составляет $[\text{AA}]:[\text{АМПСNa}] = 70:30 \text{ мас}\%$.

В качестве эмульгирующей системы выбрана смесь неионогенных поверхностно-активных веществ. В качестве основного поверхностно-активного вещества (ПАВ) использовали Span 80 со значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) 4.3 единицы, в качестве вспомогательного ПАВ был выбран Tween 80 со значением ГЛБ 15 единиц [23]. Применялось соотношение ПАВ Tween 80/Span 80 = 16/84 мас%, обеспечивающее ГЛБ смеси 6 единиц, в количестве 4 мас%.

Эмульгирование осуществляли с помощью высокоскоростного гомогенизатора WiseTis HG-15A-Set-A (DAIHAN Scientific) при добавлении водно-мономерной фазы в неполярную среду (изооктан) при скорости $10\,000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 5 мин при 60°C . Объемное соотношение фаз составляло 50/50. Каждая из фаз предварительно была подогрета до 60°C и содержала ПАВ. Tween 80 вводился в водную фазу, Span 80 — в масляную. Использование смеси ПАВ с суммарным значением ГЛБ 6 единиц, а также характер их отдельного введения в эмульгируемую систему [24], как было подтверждено ранее [25], обеспечили стабильность полученных обратных эмульсий.

После гомогенизации эмульсию продували азотом в течение 30 мин, после чего добавляли инициатор АИБН в количестве от 5 до $15 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$. Полученную обратную эмульсию помещали в dilatометр, находящийся в термостатируемой ячейке при температуре от 50 до 65°C . Получаемый полимер осаждали из обратной эмульсии в избытке ацетона. Для удаления воды, ПАВ, остаточных мономеров и инициатора промывку осуществляли несколько раз, чередуя ацетон с этанолом. Осажденный и промытый полимер сушили в вакууме при 60°C до постоянной массы.

Кинетические закономерности обратноэмульсионной сополимеризации акриламида и АМПСNa, а именно скорость сополимеризации, значение энергии активации реакции, порядки реакции по инициатору и мономерам, а также конверсию мономеров, определяли dilatометрическим методом, используя значения факторов контракции мономеров ($K_{\text{AA}} = 0.1383$, $K_{\text{АМПСNa}} = 0.1325$ для 25°C) с учетом поправки на коэффициент объемного расширения при исследуемых температурах. Скорость полимеризации рассчитывали по тангенсу угла наклона кинетических кривых. Конечные значения конверсии всех образцов контролировались гравиметрическим методом.

Методом динамического светорассеяния на приборе ZetaPALS (Brookhaven Inst. Co) определяли средний диаметр частиц дисперсной фазы и их распре-

деление (индекс полидисперсности PDI) до и после процесса полимеризации. Обработку результатов проводили с помощью программного обеспечения Particle Solutions ver. 3.0 (Brookhaven Inst. Co).

Элементный анализ проводили на элементном анализаторе Vario EL cube (Elementar). Навеска образца составляла 2 мг, коэффициент вариации значений находился в диапазоне от 0.05 до 0.29%. ИК-спектры были получены на спектрометре IFS 66/S (Bruker). Образцы для анализа готовили прессованием таблеток с KBr (1 мг образца к 299 мг KBr).

Средневязкостное значение молекулярной массы M_η полученного сополимера АА–АМПСNa косвенно определяли методом капиллярной вискозиметрии в 0.5 М растворе NaCl, используя стеклянный вискозиметр ВПЖ-1 с диаметром капилляра $d_k = 0.54$ мм, по значениям характеристической вязкости $[\eta]$ на основании уравнения Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = KM_\eta^\alpha$. Для расчета использовали следующие значения постоянных $K = 1.95 \cdot 10^{-5}$ и $\alpha = 0.83$ [26].

Исследование влияния гидродинамических параметров на эффект снижения гидродинамического сопротивления сополимерами проводили на капиллярном турбулентном реометре по методике, описанной ранее [27]. Измерения проводили при постоянной концентрации растворов сополимеров от 0.01 до 0.1 мас%, изменяя напряжение сдвига на стенке капилляра (10–1500 Па) и число Рейнольдса (700–50 000) потока раствора исследуемого сополимера через капилляр. Все измерения и расчеты параметров проводили при стационарном режиме течения жидкостей.

Расчет зависимостей в полулогарифмических координатах $(1/\sqrt{f})-(Re\sqrt{f})$ включает в себя определение динамической скорости u_T , характеризующей турбулентность и рассчитываемой на основании значений касательного напряжения сдвига на стенке капилляра:

$$u_T = \left(\frac{\tau_w}{\rho} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

где τ_w — касательное напряжение сдвига на стенке (Па), ρ — плотность раствора полимера ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Динамическая скорость u_T позволяет характеризовать турбулентность через масштаб турбулентности (длина пути смешения) ν/u_T и масштаб времени (время жизни вихрей) ν/u_T^2 .

Обсуждение результатов

Образующаяся полимерная обратная эмульсия представляет собой однородную низковязкую коллоидную систему молочно-белого цвета, стабильную в

течение нескольких дней при комнатной температуре. До полимеризации средний размер водно-мономерных капель исходной обратной эмульсии составляет 25.84 нм (эффективный диаметр = 115.27 нм, PDI = 0.33) (рис. 1). После полимеризации размеры незначительно уменьшаются до 16.41 нм (эффективный диаметр = 50.38 нм, PDI = 0.25). Снижение индекса полидисперсности связано с присутствием в системе инициатора АИБН. Данный эффект связывается с быстрым зарождением и ростом частиц в результате высокой скорости полимеризации, что приводит к узкому распределению частиц по размерам [13]. Изменение размеров дисперсной фазы прежде всего связано с усадкой полимеризующейся системы в ходе реакции (контракция мономера). Также на размер частиц могут влиять мономеры, так как некоторая их доля, выполнявшая роль вспомогательного ПАВ, переходит с межфазной границы внутрь полимеризующейся капли.

Методом ИК-Фурье-спектроскопии определен качественный состав сополимера. В ИК-спектре АА–АМПСNa (рис. 2) можно выделить полосы поглощения (п. п.), характерные как для акриламида, так и для АМПСNa: при 1667 см^{-1} валентные колебания карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ (амидная полоса I); при 3351 и 3204 см^{-1} валентные антисимметричные и симметричные колебания группы $\text{N}-\text{H}$ первичного амида; при 1615 см^{-1} деформационные колебания

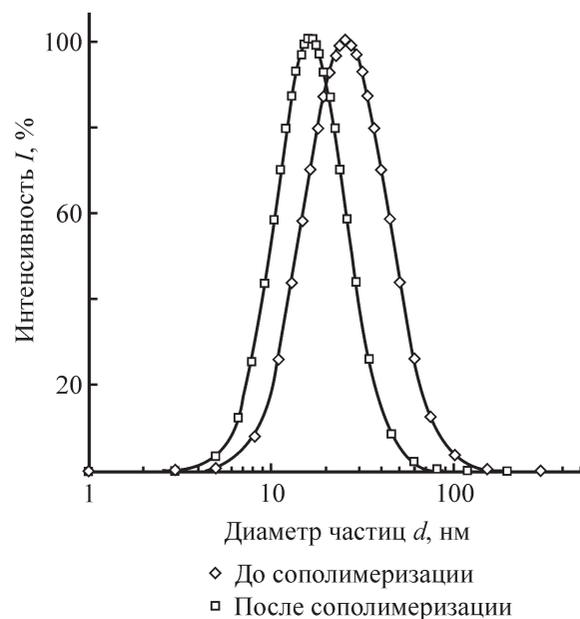


Рис. 1. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам (в единицах интенсивности) до и после радикальной сополимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты.

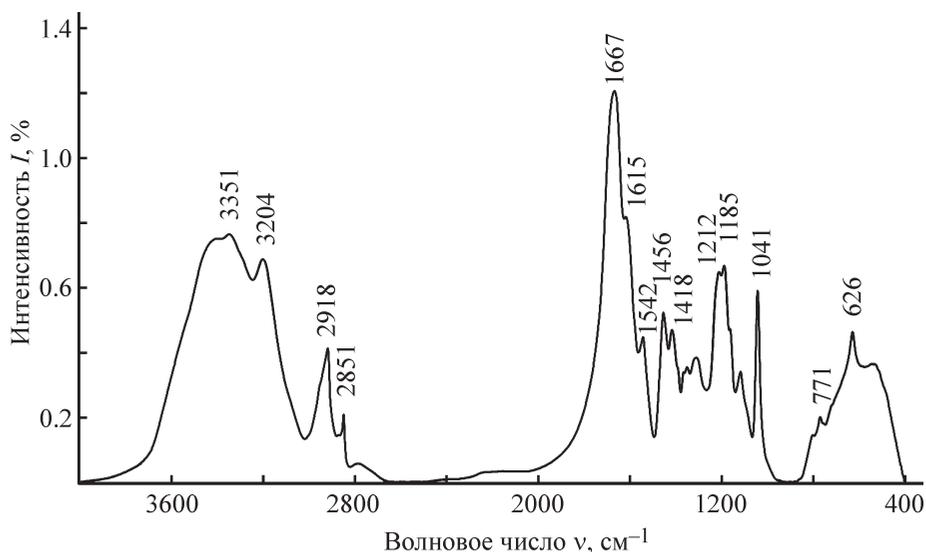


Рис. 2. ИК-спектр сополимера акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты.

N—H первичного амида (амидная полоса II); при 1542 см^{-1} деформационные колебания N—H вторичного амида (амидная полоса II); при 1412 см^{-1} колебания группы C—N; при 771 см^{-1} деформационные внеплоскостные колебания N—H (амид V); при 1185 и 1041 см^{-1} валентные симметричные и асимметричные колебания S=O; при 626 см^{-1} валентные колебания S—O; при 1212 см^{-1} валентные колебания SO_2 ; при $\sim 3500\text{ см}^{-1}$ валентные колебания OH-групп; при 2918 см^{-1} валентные колебания CH_3 . Эффективность реакций сополимеризации также может быть подтверждена отсутствием п. п. винильных групп при ~ 3100 и 980 см^{-1} [28, 29].

Из данных элементного анализа был рассчитан состав — содержание звеньев акриламида и АМПСNa составило 74 и 26 мас% соответственно. Данные значения отличаются от исходного состава смеси мономеров $[\text{AA}]:[\text{АМПСNa}] = 70:30\text{ мас}\%$ вследствие различных эффективных констант сополимеризации, составляющих $r_{\text{AA}} = 1.05$, $r_{\text{АМПСNa}} = 0.5$. Произведение констант сополимеризации ($r_{\text{AA}}r_{\text{АМПСNa}}$) меньше единицы, что обуславливает тенденцию чередования мономерных звеньев в макромолекулах. При всех соотношениях мономеров сополимеры AA–АМПСNa незначительно обогащены звеньями акриламида, что связано с большей реакционной активностью акриламида в сравнении с АМПСNa.

Сополимеризация акриламида и АМПСNa в обратной эмульсии была выполнена при температурах реакции от 50 до 65°C (табл. 1, рис. 3). Скорость полимеризации, как и конечная конверсия, возрастает с повышением температуры реакции. При 65°C

полная конверсия достигается менее чем за 30 мин. Вероятнее всего, наблюдаемый эффект является результатом как увеличения скорости разложения и диффузии инициатора при повышенных температурах, так и повышения скорости роста полимерных цепей.

Начало процесса полимеризации всех представленных образцов сопровождается индукционным периодом, в течение которого скорость увеличивается постепенно. Зависимость скорости полимеризации от конверсии (рис. 3, б) можно описать кривой с двумя интервалами скоростей. Скорость полимеризации сначала увеличивается до максимума, а затем уменьшается вплоть до нуля по достижении конечной конверсии. Максимальная скорость полимеризации находится в диапазоне конверсии $20\text{--}60\%$. При проведении полимеризации при 53°C максимальная скорость процесса $k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ составляет $28.0 \cdot 10^{-4}\text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, в то время как при 65°C она повышается почти в 4 раза и составляет $108.9 \cdot 10^{-4}\text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Анализ сополимеров показывает, что средневязкостная молекулярная масса уменьшается с $1.4 \cdot 10^{-6}$ до $0.06 \cdot 10^{-6}\text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ при соответствующем увеличении температуры реакции от 50 до 65°C .

Значение общей величины энергии активации E_a процесса сополимеризации акриламида и АМПСNa, определенное графическим методом на основании уравнения Аррениуса при сумме мономеров $2.88\text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и концентрации инициатора АИБН $10\text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$, составляет $90\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ и находится в пределах значений, характерных для радикальной полимеризации.

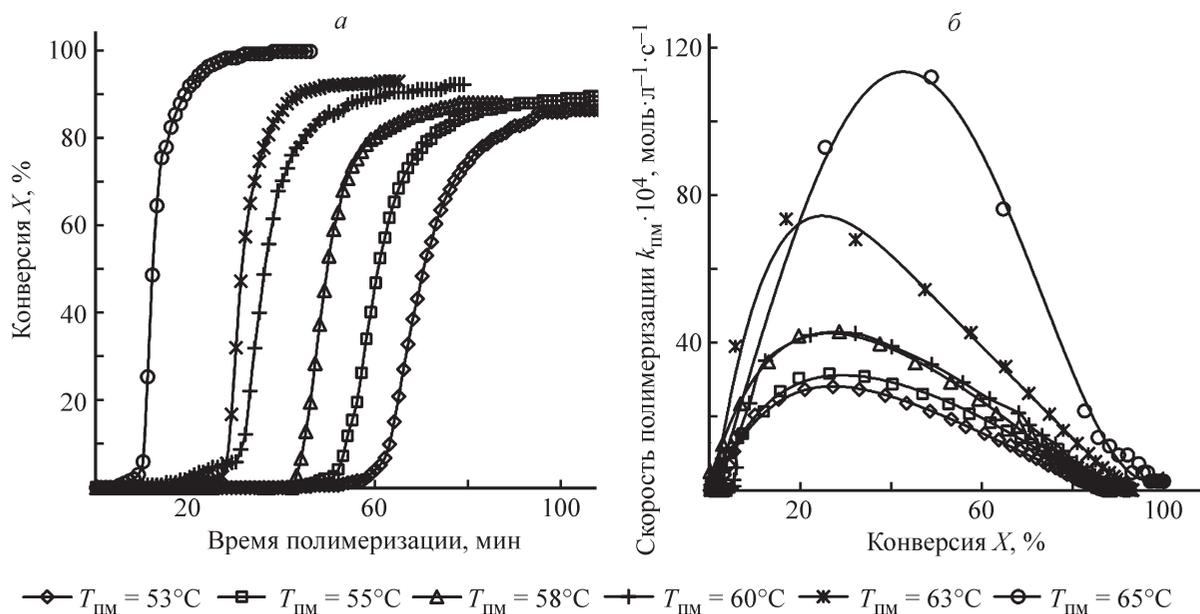


Рис. 3. Влияние температуры реакции на кинетику обратнoэмульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (а), зависимость скорости полимеризации от конверсии (б).

Зависимости конверсии мономеров от времени процесса полимеризации также имеют S-образный характер с конверсией порядка 75% (рис. 4, а). При добавлении АИБН в систему инициирование происходит постепенно и резкого скачка скорости полимеризации не наблюдается, причем чем меньше концентрация инициатора, тем больше времени необходимо для достижения высоких скоростей полимеризации. Медленное инициирование процесса радикальной полимеризации объясняется инициатором АИБН, изначально находящимся в масляной фазе. Чтобы запустить процесс полимеризации в обратной эмульсии, радикалам инициатора необходимо сначала преодолеть границу раздела фаз, и только при

контакте с молекулами мономеров, находящихся в водной фазе, начинается активный рост полимерной цепи [18].

Зависимости скорости полимеризации от конверсии при разных концентрациях АИБН (рис. 4, б) имеют экстремальный характер в интервале 15–60% конверсии, при которой скорость полимеризации максимальна. Максимальная скорость полимеризации возрастает с увеличением концентрации АИБН ($k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ для 5 ммоль·л⁻¹ составляет $19.1 \cdot 10^{-4}$ ммоль·л⁻¹·с⁻¹, тогда как для 15 ммоль·л⁻¹ — $57.5 \cdot 10^{-4}$ ммоль·л⁻¹·с⁻¹) (табл. 2). Низкие начальные скорости полимеризации (до 5% конверсии) и высокие значения конечной конверсии характерны для систем, инициированных

Таблица 1

Влияние температуры реакции на параметры обратнoэмульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты

Температура полимеризации $T_{\text{пм}}$, °С	Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\text{max}} \cdot 10^4$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Характеристическая вязкость $[\eta]$, мл·г ⁻¹	Средневязкостная молекулярная масса $M_{\eta} \cdot 10^{-6}$, г·моль ⁻¹	Конверсия X , %
50	—	—	239.42	1.35	—
53	21.127	28.044	—	—	87.5
55	25.825	31.604	185.39	1.00	90.6
58	27.609	43.012	—	—	79.9
60	23.301	42.464	103.05	0.49	78.0
63	50.102	73.555	—	—	93.0
65	79.621	108.853	17.39	0.06	99.8

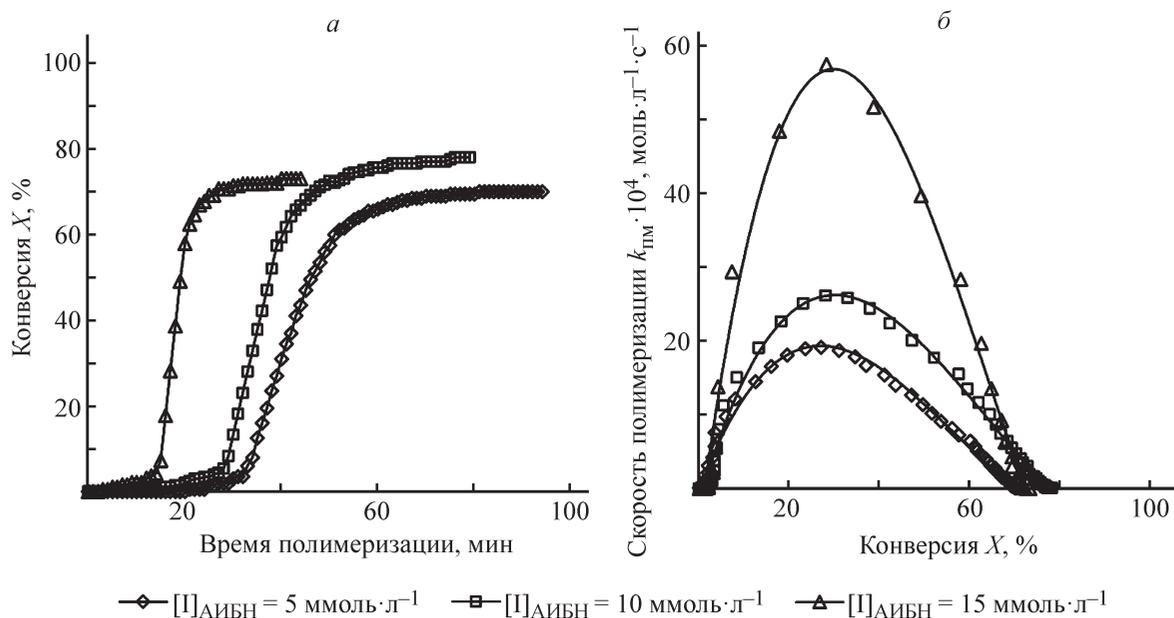


Рис. 4. Влияние концентрации инициатора азобисизобутиронитрила на кинетику обратномульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (а); зависимость скорости полимеризации $k_{\text{пм}}$ от конверсии (б).

с помощью АИБН. Высокая средняя скорость сополимеризации объясняется значительными величинами константы скорости разложения АИБН ($9.8 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ при 60°C) [30].

Порядок реакции по инициатору определяли при концентрации суммы мономеров в водной фазе $2.88 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ и температуре 60°C . Значение порядка составляет 0.97, что близко к порядку, наблюдаемым в других работах по эмульсионной полимеризации акриламида [31].

Характеристическая вязкость полученных сополимеров АА–АМПСNa снижается с увеличением концентрации инициатора в эмульсии. Это приводит к снижению средневязкостной молекулярной массы конечного полимера, так как образуется большое количество радикалов инициатора в непрерывной фазе изооктана при увеличении концентрации инициатора. Наибольшая средневязкостная молекулярная масса $1.542 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ наблюдалась для полиме-

ризации, инициированной АИБН при концентрации $5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ (табл. 2).

Для изучения влияния концентрации суммы мономеров на кинетику процесса обратной эмульсионной сополимеризации акриламида и АМПСNa были использованы три разные концентрации суммы мономеров 2.88, 4.27, 5.40 $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$ при постоянном соотношении исходных мономеров $[\text{AA}]:[\text{АМПСNa}] = 70:30 \text{ мас}\%$ (табл. 3).

Зависимости, представленные на рис. 5, имеют схожий характер с таковыми при варьировании температуры и концентрации инициатора: медленное инициирование, быстрое увеличение скорости полимеризации вплоть до значений конверсии 70–80%, затем реакция протекает с постоянной скоростью, после чего на конечной стадии процесса скорость снижается до нулевых значений. Повышение концентрации суммы мономеров акриламида и АМПСNa в водной фазе от 2.88 до $5.40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ приводит

Таблица 2

Влияние концентрации инициатора азобисизобутиронитрила на параметры обратномульсионной полимеризации акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты

Концентрация инициатора $[I], \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$	Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\text{max}} \cdot 10^4, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Характеристическая вязкость $[\eta], \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Средневязкостная молекулярная масса $M_{\eta} \cdot 10^{-6}, \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Конверсия $X, \%$
5	15.063	19.149	266.74	1.542	70.0
10	23.307	26.167	204.36	1.118	78.0
15	45.672	57.512	133.72	0.671	73.1

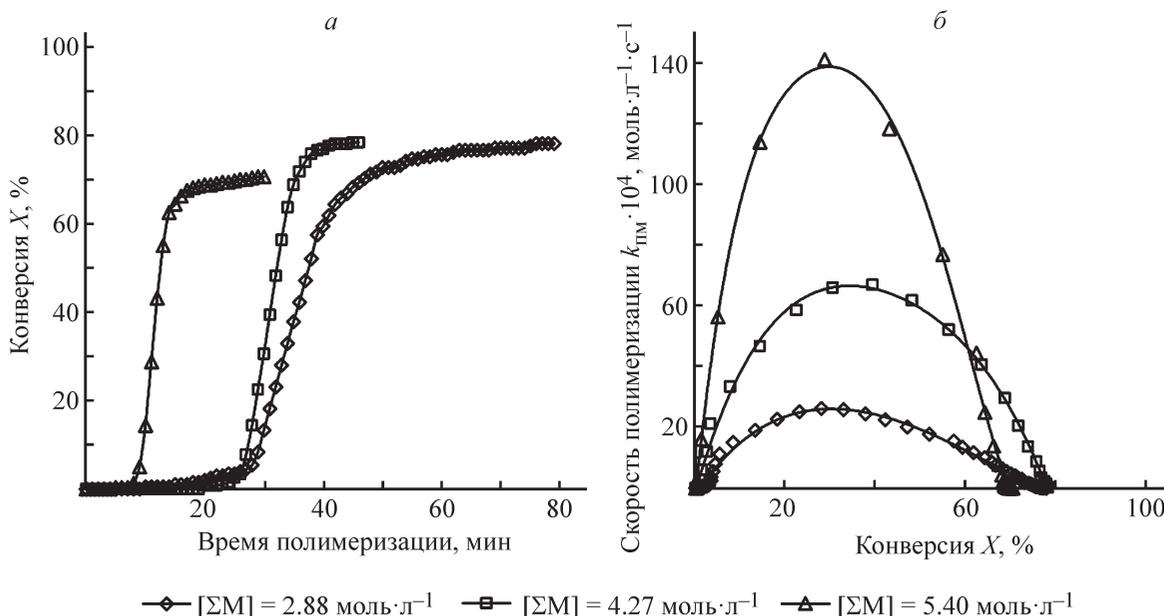


Рис. 5. Влияние концентрации суммы мономеров акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на кинетику обратнoэмульсионной полимеризации: зависимость конверсии мономеров от времени процесса полимеризации (а), зависимость скорости полимеризации от конверсии (б).

к повышению скорости процесса. Уменьшение скорости полимеризации, происходящее с увеличением конверсии, в основном объясняется как повышением вязкости дисперсной фазы, так и снижением концентрации мономеров в дисперсной фазе. Однако представленные зависимости для разных сумм мономеров несколько различаются. Так, при концентрации мономеров $2.88 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ максимальное значение скорости полимеризации достигает $26.2 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и при этом мало изменяется в диапазоне конверсии от 15 до 55%, тогда как при концентрации мономеров $5.40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ наблюдается достаточно резкий и крутой пик при конверсии в районе 30%, при котором $k_{\text{пм}}^{\text{max}}$ составляет $140.8 \cdot 10^{-4} \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

Характеристическая вязкость полимеров, полученных в данных условиях, возрастает от 204.36 до $354.3 \text{ мл} \cdot \text{г}^{-1}$ при увеличении суммы мономеров от 2.88 до $5.40 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Очевидно, что молекулярная

масса сополимера при этом также увеличивается до $2.2 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

При температуре полимеризации 60°C и концентрации инициатора $10 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$ порядок реакции по сумме мономеров составляет 2.43, что существенно выше значений гомогенной полимеризации акриламида в водном растворе, где порядок составляет около единицы. Повышенный порядок реакции эмульсионной полимеризации по сумме мономеров может быть связан с различным распределением инициатора между масляной и водной фазами. Концентрация акриламида и АМПСNa в водной фазе значительно влияет на межфазное распределение АИБН: в отсутствие мономеров большая часть инициатора находится в изооктане, при добавлении акриламида содержание АИБН в водной фазе существенно возрастает [32]. Таким образом, необходимо учитывать, что при эмульсионной полимеризации акриламида в обратных эмульсиях существенное влияние на ки-

Таблица 3

Влияние концентрации суммы мономеров акриламида и натриевой соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты на параметры обратнoэмульсионной полимеризации

Сумма мономеров $[\Sigma M]$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$	Средняя скорость полимеризации $k_{\text{пм}} \cdot 10^4$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Максимальная скорость полимеризации $k_{\text{пм}}^{\text{max}} \cdot 10^4$, $\text{ммоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	Характеристическая вязкость $[\eta]$, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Средневязкостная молекулярная масса $M_{\eta} \cdot 10^{-6}$, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	Конверсия X , %
2.88	23.307	26.167	204.36	1.118	78.0
4.27	53.165	66.849	299.1	1.770	78.6
5.40	110.214	140.779	354.3	2.170	70.6

нетические параметры процесса оказывает распределение компонентов реакционной системы между масляной и водной фазами, зависящее от состава эмульсионной системы.

Для изучения гидродинамической эффективности синтезированного сополимера был выбран образец с содержанием звеньев акриламида и АМПСNa 74 и 26 мас% соответственно и средневязкостной молекулярной массой $1.542 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Данный образец сополимера был получен в обратной эмульсии со следующими исходными параметрами: В/М = 50/50 об%; $\omega_{\text{ПАВ}} = 4 \text{ мас\%}$ от всей системы, ГЛБ_{ПАВ} = 6 (Tween 80/Span 80 = 16/84 мас%); $[\Sigma\text{M}] = 2.88 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ (исходное соотношение [AA]:[АМПСNa] = 70:30 мас%); $[I]_{\text{АИБН}} = 5 \text{ ммоль} \cdot \text{л}^{-1}$; $T_{\text{пм}} = 60^\circ\text{C}$.

Гидродинамическая эффективность сополимера АА–АМПСNa представлена в полулогарифмических координатах $(1/\sqrt{f})-(\text{Re}\sqrt{f})$. Физический смысл ординаты — характеристика отношения скоростей течения объемной составляющей к турбулентной составляющей потока:

$$1/\sqrt{f} = \frac{\bar{U}}{\sqrt{2}u_T}, \quad (2)$$

где \bar{U} — среднерасходная скорость ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$), f — фактор трения Фаннинга.

Абсцисса характеризует отношение линейной длины капилляра к масштабу турбулентности и рассчитывается по формуле

$$\text{Re}\sqrt{f} = \sqrt{2}D \frac{u_T}{\nu}, \quad (3)$$

где Re — число Рейнольдса, D — диаметр капилляра (мм), ν — кинематическая вязкость ($\text{мм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$).

При ламинарном режиме течения введение в раствор сополимера АА–АМПСNa не оказывает влияния на гидродинамическое сопротивление независимо от его концентрации (рис. 6). В ламинарном режиме течение растворов сополимера и чистой воды подчиняется закону течения Пуазейля для ньютоновских жидкостей. Данное поведение растворов сополимера при ламинарном течении объясняется их низкой концентрацией.

При достижении переходного режима течения из ламинарного в турбулентный независимо от концентрации синтезированного сополимера происходит типичное скачкообразное увеличение гидродинамического сопротивления, связанное с изменением режима течения.

При дальнейшем увеличении турбулентности потока значения гидродинамического сопротивления для чистой воды лежат ниже кривой, рассчитанной по закону Прандтля–Кармана, начиная со значений Re порядка 5000. Наблюдаемое явление связано с шероховатостью стенок капилляра, оказывающей существенное влияние на пристеночный слой жидкости и, как следствие, на повышение гидродинамического сопротивления турбулентного потока в капилляре. Поведение течения растворов сополимера при увеличении турбулентности потока начинает существенно отличаться от течения чистого растворителя. При оптимальной концентрации сополимера $c_{\text{опт}} 0.1 \text{ мас\%}$ зависимость гидродинамического сопротивления от числа Рейнольдса полностью совпадает с асимптотой Вирка, что характеризуется утолщением буферного

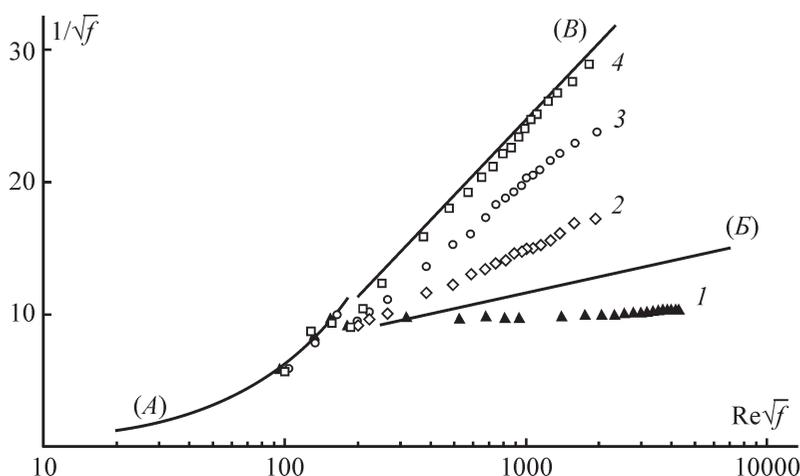


Рис. 6. Эффект снижения гидродинамического сопротивления в полулогарифмических координатах Прандтля: вода (1), растворы сополимера при концентрациях $c_{\text{п}} 0.01 \text{ мас\%}$ (2), $c_{\text{п}} 0.05 \text{ мас\%}$ (3), $c_{\text{опт}} 0.1 \text{ мас\%}$ (4); закон Пуазейля для ламинарного течения (А), закон Прандтля–Кармана (или Блазиуса) для турбулентного течения (Б), асимптота Вирка (В).

подслоя потока. Асимптота Вирка — экспериментально установленный режим максимально возможного снижения гидродинамического сопротивления, при котором соотношение между гидродинамическим сопротивлением и числом Re не зависит от характеристик потока и природы полимера. Значения эффекта снижения гидродинамического сопротивления образцов раствора сополимера АА–АМПСНа с концентрацией меньше $c_{\text{опт}}$, т. е. разбавленных растворов, лежат между прямой закона Прандтля–Кармана для турбулентного течения ньютоновских жидкостей и асимптотой Вирка.

При дальнейшем росте скорости потока и соответственно увеличении числа Рейнольдса свыше 30 тыс. происходит незначительное изменение характера зависимости. В полулогарифмических координатах Прандтля данная тенденция наблюдается при значениях $Re\sqrt{f}$ после 1500. Следует отметить, что увеличение концентрации сополимера сдвигает точку излома зависимости в область больших значений числа Рейнольдса. Данное поведение раствора сополимера АА–АМПСНа при возрастании скорости потока связано с уменьшением толщины ламинарного пристеночного подслоя до значений, сопоставимых с масштабом шероховатости стенки капилляра.

Таким образом, полученные зависимости гидродинамического сопротивления раствора сополимера от скорости течения потока согласуются с постулируемой De Gennes P. E. [33] теории упругости и свидетельствуют о том, что синтезированный методом обратной эмульсионной полимеризации сополимер АА–АМПСНа является эффективным для снижения гидродинамического сопротивления и ведет себя как типичный гибкоцепной высокомолекулярный полимер.

Выводы

При проведении процесса обратноэмульсионной радикальной сополимеризации акриламида и АМПСНа происходит незначительное уменьшение размера и индекса полидисперсности дисперсной фазы эмульсии, при этом коллоидная стабильность обратных эмульсий не нарушается.

Исследование процесса радикальной полимеризации ионогенных мономеров в обратной эмульсии показало, что основные кинетические параметры, а именно эффективные константы сополимеризации акриламида и АМПСНа, значение энергии активации, скорость и порядки реакции по инициатору и сумме мономеров, являются характерными для данного типа реакций. Выявлена тенденция чередования мономер-

ных звеньев акриламида и АМПСНа в макромолекулах. Синтезируемые сополимеры АА–АМПСНа незначительно обогащены звеньями акриламида.

Скорость сополимеризации акриламида и АМПСНа в обратной эмульсии характеризуется высокими значениями, возрастающими как с повышением температуры полимеризации, так и с увеличением концентрации мономеров и инициатора.

Установлено, что синтезированные сополимеры АА–АМПСНа являются эффективными агентами снижения гидродинамического сопротивления турбулентных водных потоков в широком интервале значений числа Рейнольдса и проявляют себя как типичные гибкоцепные высокомолекулярные полимеры. Полученные данные по проявлению эффекта Томса синтезированными сополимерами АА–АМПСНа в полной мере согласуются с теорией упругости при снижении гидродинамического сопротивления.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90193.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Воронина Наталья Сергеевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2370-7610>
Антон Игоревич Нечаев, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8353-9367>
Вальцифер Виктор Александрович, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8671-739X>
Стрельников Владимир Николаевич, д.т.н.,
чл.-корр. РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2538-535X>

Список литературы

- [1] Toms B. Some Observations on the Flow of Linear Polymer Solutions Through Straight Tubes at Large

- Reynolds Numbers // Proceedings of the Int. Congr. on Rheology. 1948. P. 135–141.
- [2] *Edomwonyi-Otu L. C., Chinaud M., Angeli P.* Effect of drag reducing polymer on horizontal liquid–liquid flows // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2015. V. 64. P. 164–174. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2015.02.018>
- [3] *Abubakar A., Al-Wahaibi T., Al-Wahaibi Y., Al-Hashmi A. R., Al-Ajmi A.* Roles of drag reducing polymers in single- and multi-phase flows // *Chem. Eng. Res. Des.* 2014. V. 92. N 11. P. 2153–2181. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.02.031>
- [4] *Jouenne S., Anfray J., Cordelier P.R., Mateen K., Levitt D., Souilem I., Marchal P., Lemaitre C., Choplin L., Nesvik J., Waldman T.* Degradation (or Lack Thereof) and Drag Reduction of HPAM Solutions During Transport in Turbulent Flow in Pipelines // *Oil Gas Facil.* 2015. V. 4. N 01. P. 80–92. <https://doi.org/10.2118/169699-PA>
- [5] *Jouenne S.* Polymer flooding in high temperature, high salinity conditions: Selection of polymer type and polymer chemistry, thermal stability // *J. Pet. Sci. Eng.* 2020. V. 195. ID 107545. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107545>
- [6] *Pei Y., Zhao L., Du G., Li N., Xu K., Yang H.* Investigation of the degradation and stability of acrylamide-based polymers in acid solution: Functional monomer modified polyacrylamide // *Petroleum.* 2016. V. 2. N 4. P. 399–407. <https://doi.org/10.1016/j.petlm.2016.08.006>
- [7] *Le Brun N., Zadrazil I., Norman L., Bismarck A., Markides C. N.* On the drag reduction effect and shear stability of improved acrylamide copolymers for enhanced hydraulic fracturing // *Chem. Eng. Sci.* 2016. V. 146. P. 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.02.009>
- [8] *Vanderhoff J. W., Bradford E. B., Tarkowski H. L., Shaffer J. B., Willey R. M.* Inverse emulsion polymerization // *Adv. Chem.* 1962. P. 32–51. <https://doi.org/10.1021/ba-1962-0034.ch002>
- [9] *Anderson C. D., Daniels E. S.* Emulsion polymerisation and latex applications. RAPRA review reports. Shawbury: iSmithers Rapra Publ., 2003. P. 3–23.
- [10] *Chern C. S.* Emulsion polymerization mechanisms and kinetics // *Prog. Polym. Sci.* 2006. V. 31. N 5. P. 443–486. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.02.001>
- [11] *Pabon M., Selb J., Candau F., Gilbert R. G.* Polymerization of acrylamide in solution and inverse emulsion: Number molecular weight distribution with chain transfer agent // *Polymer.* 1999. V. 40. N 11. P. 3101–3106. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00516-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00516-3)
- [12] *Yang J., Weng B.* Inverse emulsion polymerization for high molecular weight and electrically conducting polyanilines // *Synth. Met.* 2009. V. 159. N 21. P. 2249–2252. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.07.045>
- [13] *Barari M., Abdollahi M., Hemmati M.* Synthesis and characterization of High molecular weight polyacrylamide nanoparticles by inverse-emulsion polymerization // *Iran. Polym. J.* 2011. V. 20. N 1. P. 65–76.
- [14] *Jamshidi H., Rabiee A.* Synthesis and characterization of acrylamide-based anionic copolymer and investigation of solution properties // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2014. V. 2014. ID 728675. <https://doi.org/10.1155/2014/728675>
- [15] *Wu Y. M., Wang Y. P., Yu Y. Q., Xu J., Chen Q. F.* Dispersion polymerization of acrylamide with 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonate in aqueous solution // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 102. N 3. P. 2379–2385. <https://doi.org/10.1002/app.24494>
- [16] *García-Uriostegui L., Pineda-Torres G., López-Ramírez S., Barragán-Aroche J., Durán-Valencia C.* Inverse emulsion free-radical polymerization of acrylamide terpolymer for enhanced oil recovery application in harsh reservoir conditions // *Polym. Eng. Sci.* 2017. V. 57. N 11. P. 1214–1223. <https://doi.org/10.1002/pen.24499>
- [17] *Tamsilian Y., Ramazani S.A. A., Shaban M., Ayatollahi S., Tomovska R.* High molecular weight polyacrylamide nanoparticles prepared by inverse emulsion polymerization: Reaction conditions-properties relationships // *Colloid Polym. Sci.* 2016. V. 294. N 3. P. 513–525. <https://doi.org/10.1007/s00396-015-3803-5>
- [18] *Capek I., Fialová L., Berek D.* On the kinetics of inverse emulsion polymerization of acrylamide // *Des. Monomers Polym.* 2008. V. 11. N 2. P. 123–137. <https://doi.org/10.1163/156855508X298035>
- [19] *Capek I.* On inverse miniemulsion polymerization of conventional water-soluble monomers // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2010. V. 156. N 1–2. P. 35–61. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2010.02.006>
- [20] *Ouyang L., Wang L., Schork F. J.* Synthesis and nucleation mechanism of inverse emulsion polymerization of acrylamide by RAFT polymerization: A comparative study // *Polymer.* 2011. V. 52. N 1. P. 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.063>
- [21] *Hunkeler D., Hamielec A. E., Baade W.* Mechanism, kinetics and modelling of the inverse-microsuspension homopolymerization of acrylamide // *Polymer.* 1989. V. 30. N 1. P. 127–142. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(89\)90393-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(89)90393-5)
- [22] *Нечаяев А. И., Горбунова М. Н., Лебедева И. И., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н.* Исследование радикальной полимеризации и структуры противотурбулентных терполимеров на основе акриламида, акрилонитрила и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 9. С. 1234–1242 [*Nechaev A. I., Gorbunova M. N., Lebedeva I. I., Val'tsifer V. A.,*

- Strel'nikov V.N.* Synthesis by radical polymerization and structure of drag reducing terpolymers based on acrylamide, acrylonitrile, and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 9. P. 1524–1531.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217090233>].
- [23] *Fu Z., Liu M., Xu J., Wang Q., Fan Z.* Stabilization of water-in-octane nano-emulsion. Part I: Stabilized by mixed surfactant systems // *Fuel*. 2010. V. 89. N 10. P. 2838–2843.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.05.031>
- [24] *Zhang D., Song X., Liang F., Li Z., Liu F.* Stability and phase behavior of acrylamide-based emulsions before and after polymerization // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. N 18. P. 9079–9084.
<https://doi.org/10.1021/jp057156b>
- [25] *Nechaev A. I., Voronina N. S., Valtsifer V. A., Strel'nikov V.N.* Stability of the dispersed system in inverse emulsion polymerization of ionic acrylate monomers // *Colloid Polym. Sci.* 2021.
<https://doi.org/10.1007/s00396-021-04832-7>
- [26] *Куренков В. Ф., Сафин А. Г., Янушкевич Е. А., Черняева Е. Э.* Кинетика радикальной полимеризации 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты и ее солей в обратных эмульсиях // *ЖПХ*. 1999. Т. 72. № 2. С. 271–275 [*Kurenkov V. F., Safin A. G., Yanushkevich E. A., Chernyaeva E. E.* Kinetics of radical polymerization of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and its salts in reverse emulsions // *Russ. J. Appl. Chem.* 1999. V. 72. N 2. P. 282–286].
- [27] *Нечаев А. И., Лебедева И. И., Васильева О. Г., Чащухин А. С., Вальцифер В. А.* Эффект снижения гидродинамического сопротивления турбулентного водного потока сополимерами акриламида, нитрила акриловой кислоты и 2-акриламидо-2-метилпропансульфоновой кислоты // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 9. С. 1205–1210 [*Nechaev A. I., Lebedeva I. I., Vasil'eva O. G., Chashchukhin A. S., Val'tsifer V. A.* Reduction of the hydrodynamic resistance to turbulent water flow with copolymers of acrylamide, acrylonitrile, and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 9. P. 1494–1499.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216090172>].
- [28] *Kolek E., Simko P., Simon P., Gatial A.* Confirmation of polymerisation effects of sodium chloride and its additives on acrylamide by infrared spectrometry // *J. Food Nutr. Res.* 2007. V. 46. P. 39–44.
- [29] *Rosa F., Bordado J., Casquilho M.* Hydrosoluble copolymers of acrylamide-(2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid). Synthesis and characterization by spectroscopy and viscometry // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 87. N 2. P. 192–198.
<https://doi.org/10.1002/app.11325>
- [30] *Dixon K. W.* Decomposition rates of organic free radical initiators. *Polymer Handbook*. New York, Wiley, 1999. P. 4.
- [31] *Кобякова К. О., Громов В. Ф., Телешов Э. Н.* Исследование кинетических закономерностей полимеризации акриламида в водноциклогексановых эмульсиях // *Высокомолекуляр. соединения*. 1993. Т. 35А. № 2. С. 125–130.
- [32] *Громов В. Ф., Османов Т. О., Глазкова И. В.* Эмульсионная полимеризация акриламида // *Высокомолекуляр. соединения*. 1988. Т. 30А. № 6. С. 1164–1168.
- [33] *De Gennes P. G.* Introduction to polymer dynamics. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1990. P. 34–51.
-

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОИАНИЛИНОМ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ

© В. Г. Курбатов^{1,2}, Т. А. Пугачёва^{1,2}, Д. А. Черняев²,
А. А. Ильин¹, Е. А. Индейкин¹

¹ Ярославский государственный технический университет,
150023, г. Ярославль, Московский пр., д. 88

² Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: kurbatovvg@list.ru

Поступила в Редакцию 6 ноября 2020 г.

После доработки 10 июня 2021 г.

Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Показано, что введение дисперсии полианилина в алкидно-уретановую эмульсию приводит к снижению среднего размера частиц модифицированной дисперсии. Введение недотированного полианилина приводит к увеличению устойчивости модифицированной дисперсии во всем исследуемом диапазоне содержаний. Установлено, что введение дотированного (до 2.6 мас%) и недотированного полианилина (до 3.9 мас%) в покрытия приводит к увеличению как начальной скорости отверждения, так и содержания сетчатого полимера. Спектроскопией электрохимического импеданса и поляризационными исследованиями показано, что введение полианилина как в дотированной, так и в недотированной форме приводит к снижению плотности тока коррозии стали под покрытиями и повышению их импеданса.

Ключевые слова: полианилин; алкидно-уретановый олигомер; водные дисперсии; отверждение; адгезия; противокоррозионные свойства

DOI: 10.31857/S0044461821060098

Разработка лакокрасочных материалов с пониженной токсичностью — одно из перспективных направлений лакокрасочной отрасли [1]. Токсичность лакокрасочных материалов обусловлена наличием летучих органических растворителей, содержащихся в пленкообразующей системе, и использованием в их составе токсичных противокоррозионных пигментов, содержащих соединения тяжелых металлов (хрома, свинца, стронция). Снижения токсичности, обусловленной этой причиной, можно добиться, используя пленкообразующую систему на основе водных дисперсий полимеров, при формировании покрытий из которых не происходит загрязнение окружающей среды летучими органическими растворителями.

В качестве перспективных нетоксичных противокоррозионных пигментов могут использоваться проводящие полимеры, в частности полианилин [2], а также композиты на его основе [3]. Полианилин вводится в состав полимерных композиций путем его

диспергирования в используемой пленкообразующей системе.

Возможность получения устойчивых водных дисперсий полианилина [4] позволяет вводить их в водно-дисперсионные материалы, исключая энергоемкую стадию диспергирования. Однако в литературе отсутствуют работы, посвященные совмещению водных дисперсий полианилина с водными дисперсиями или эмульсиями пленкообразующих полимеров.

Цель работы — изучение устойчивости и отверждения совмещенных водных дисперсий на основе полианилина и алкидно-уретановых олигомеров, а также определение противокоррозионных свойств полученных покрытий.

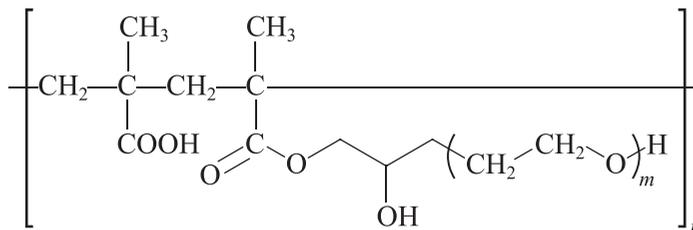
Экспериментальная часть

В качестве пленкообразующей системы использовалась водная эмульсия алкидно-уретанового олиго-

мера с массовой долей нелетучих веществ $45 \pm 2\%$, средним размером частиц 1.34 ± 0.2 мкм, pH 6.5 ± 0.5 . Эмульгирование алкидно-уретанового олигомера (получен в производственном цикле на ОАО «Русские краски») осуществляли в воде с добавлением оксиэтилированного алкилфенола (ОП-7) (ООО «АО РЕАХИМ») (содержание составляло 10% от массы загруженного алкидно-уретанового лака) и поливинилового спирта (Clariant) (содержание 3% от массы загруженного лака) при температуре $60\text{--}80^\circ\text{C}$ с помощью гомогенизатора HG 15D с системой ротор-статор при частоте вращения ротора $10\,000$ об·мин⁻¹ (Daihan Scientific).

Дисперсии полианилина в виде эмеральдиновой соли были получены окислительной полимеризацией анилина (х.ч., АО «Купавнареактив») в водной среде в присутствии персульфата аммония (х.ч., АО «Купавнареактив») с последующим превращением в эмеральдиновое основание введением водного раствора аммиака (концентрация 1 моль·дм³) (х.ч.,

АО «Купавнареактив»). В качестве допанта полианилина была выбрана соляная кислота (х.ч., АО «ЭКОС-1»), в качестве стабилизирующей системы водной дисперсии — смесь гидроксиэтилцеллюлозы (Dow Chemical Company) и карбоксилсодержащего олигомера с боковым оксиэтиленовым фрагментом ($M_n \sim 1500$), которая позволяет получить наиболее устойчивые дисперсные системы, как было доказано ранее [5, 6]. Карбоксилсодержащий поверхностно-активный олигомер получен авторами радикальной сополимеризацией глицидилметакрилата (ООО «ГК «Техпром»»), модифицированного полиэтиленгликолем (ООО «АргоТранс»), и метакриловой кислоты (ООО «ГК «Техпром»») в растворе пропанола-2 (х.ч., АО «Купавнареактив») при температуре $80 \pm 2^\circ\text{C}$, в качестве инициатора использовали Порофор ЧХЗ 57 (ООО «Кемикал Лайн»). Синтез проводили в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, термометром и капельной воронкой, в течение 7 ч.



Содержание водных дисперсий полианилина в модифицированных материалах составляло $0\text{--}15$ мас%, что соответствует содержанию полианилина в покрытиях $0\text{--}3.9$ мас%. Нанесение покрытий осуществляли с помощью винтового аппликатора с зазором 100 мкм. Отверждение покрытий на основе модифицированных композиций проводили 2 ч при 60°C , затем 6 ч при температуре 110°C . Такой режим обеспечивает получение бездефектных покрытий за счет постепенного удаления воды из композиции.

Размер частиц модифицированных дисперсий определяли методом динамического светорассеяния на приборе Nanotracs Ultra 151 (MicroTrac). Определение размера частиц проводили непосредственно после совмещения алкидно-уретановой эмульсии с дисперсией полианилина. Реологические свойства модифицированных водных дисперсий были изучены с помощью ротационного вискозиметра Rheomat RM 180 (ProRheo) с измерительной системой в виде коаксиальных цилиндров в диапазоне скоростей сдвига $100\text{--}1000$ с⁻¹. Оптическую плотность модифицированных водных дисперсий определяли с помощью однолучевого спектрофотометра

ПЭ-5400УФ (ООО «Экрос-Аналитика»). Расчет кинетической седиментационной устойчивости (КСУ) и термодинамической седиментационной устойчивости (ТСУ) проводили по методике.* Содержание сетчатого полимера в композициях оценивали путем экстракции растворимой части в аппарате Сокслета ацетоном (ч.д.а., АО «ЭКОС-1») в течение 6 ч.

Адгезию сформированных покрытий оценивали методом нормального отрыва и электрохимического отслаивания. Установка для определения адгезии методом электрохимического отслаивания состоит из следующих частей: источника питания УИП-1 (Таллинский завод измерительных приборов), мультиметра Актаком АВМ-4401 (ООО «АКТАКОМ»), стакана из борсиликатного стекла (объемом 600 мл) и двух электродов из нержавеющей стали (12Х18Н10Т), стальной пластинки (сталь 08кп) с нанесенным испытуемым покрытием. На покрытие нанесены два параллельных надреза калиброванным лезвием длиной

* Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1988. С. 252–255.

2 см и на расстоянии 1 см друг от друга. В стакан опускали электроды и добавляли раствор NaOH (х.ч., АО «Купавнареактив») (концентрация $0.5 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$) выше уровня надрезов на 2 см. После включения источника питания (величина напряжения при испытании 6.3 В) фиксировали изменение силы тока во времени. Сила тока прямо пропорциональна рабочей площади электрода, что позволяет оценить степень отслаивания покрытия за определенное время. На основании полученных данных строили зависимости относительного увеличения силы тока от времени выдержки, которые позволяли оценить адгезию покрытий.

Потенциодинамические исследования проводили с помощью потенциостата/гальваностата Р-30J в режиме линейной развертки потенциала (ООО «Элинс»). Скорость развертки потенциала составляла $5 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве рабочего электрода использовали стальную пластинку (сталь 08кп) с нанесенным покрытием. На полимерном покрытии делался надрез до металла с помощью калиброванного лезвия.

Импедансометрические измерения проводили на импедансометре Z-1500P (ООО «Элинс») в диапазоне частот 0.05 Гц–100 кГц. В качестве коррозионно-активной среды использовали 3%-ный водный раствор NaCl (х.ч., АО «Купавнареактив»).

Краевой угол смачивания определяли методом, основанным на определении геометрических размеров капли, нанесенной на твердую поверхность: по высоте и радиусу или диаметру площади контакта капли с поверхностью. Геометрические размеры капли фиксировали с помощью горизонтального микроскопа МГ-1 (Новосибирский приборостроительный завод). Критическое поверхностное натяжение покрытий

определяли, исходя из краевых углов смачивания различными жидкостями.

Обсуждение результатов

При модифицировании водных дисперсий полианилина с эмульсиями алкидно-уретанового олигомера не наблюдается образования коагулята, что позволяет говорить о достаточно высокой седиментационной устойчивости продукта. Это, вероятно, связано с тем, что частицы дисперсной фазы водных эмульсий олигомера и дисперсий полианилина близки по размеру.

Введение до 5 мас% дисперсии допированного полианилина не влияет на гранулометрический состав модифицированной системы (рис. 1, а, кривая 2). Введение 10 мас% дисперсии полианилина приводит к появлению плеча на кривой распределения частиц дисперсной фазы по размерам (рис. 1, а, кривая 3), что соответствует росту доли частиц полианилина, обладающего меньшими размерами (рис. 1, а, кривая 5). Дальнейшее увеличение содержания дисперсии полианилина приводит к смешению кривой распределения частиц совмещенной дисперсии по размерам в область меньших размеров частиц, при этом система становится более полидисперсной.

При введении в алкидно-уретановые эмульсии 5 мас% дисперсии недопированного полианилина наблюдается рост полидисперсности модифицированной системы (рис. 1, б). Дальнейшее увеличение содержания дисперсии недопированного полианилина так же, как и в случае с допированным, приводит к смешению кривой распределения в область меньших

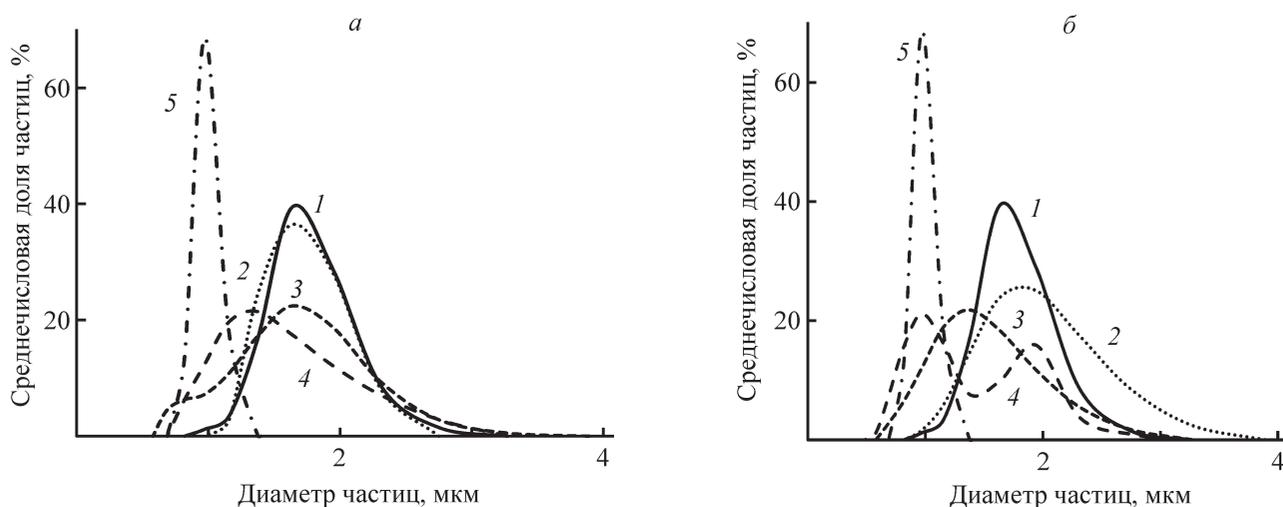


Рис. 1. Кривые распределения частиц по размерам модифицированных водных дисперсий алкидно-уретановых олигомеров с допированным (а) и недопированным полианилином (б).

Содержание дисперсии полианилина (мас%): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 100.

размеров. Однако при введении недопированного полианилина (15 мас%) кривая распределения частиц по размеру становится бимодальной (рис. 1, б, кривая 4).

Изменение гранулометрического состава дисперсной системы должно отражаться на ее седиментационной устойчивости. При содержании дисперсии допированного полианилина до 10 мас% в модифицированной дисперсии устойчивость ее возрастает (рис. 2, а), что связано с уменьшением размера частиц дисперсной фазы. При введении дисперсии полианилина 15 мас% в модифицированной дисперсии, несмотря на то что наблюдается снижение среднего размера частиц, седиментационная устойчивость снижается. Это можно объяснить снижением вязкости модифицированной дисперсии системы с увеличением содержания полианилина (рис. 3, а). Уменьшение вязкости системы в большей степени влияет на ее устойчивость, чем размер частиц дисперсной фазы, который остается на уровне 1 мкм. Еще одной причиной, приводящей к увеличению седиментации, является увеличение содержания частиц, характеризующихся в 1.5 раза большей плотностью по сравнению со средой.

Использование для модификации дисперсии недопированного полианилина повышает седиментационную устойчивость дисперсии, несмотря на увеличение полидисперсности (рис. 2, б). Одним из возможных объяснений может служить следующее обстоятельство: перевод полианилина из допированной формы в недопированную сопровождается снижением плотности дисперсной фазы. Это приводит к тому, что плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды становятся близки. Близкие значения плот-

ностей дисперсной фазы и среды снижают скорость седиментации частиц полианилина. Увеличение значений КСУ и ТСУ (табл. 1) при использовании недопированного полианилина говорит о росте устойчивости модифицированных дисперсий. С увеличением содержания допированного полианилина в модифицированных дисперсиях КСУ и ТСУ снижаются, что говорит об уменьшении устойчивости и согласуется с результатами измерения оптической плотности дисперсных систем (рис. 2, а, кривые 3 и 4).

Реологические свойства материала определяют оптимальные условия его нанесения. Исходная эмульсия алкидно-уретанового олигомера обладает ярко выраженным псевдопластическим характером течения, рис. 3, а, б). Введение дисперсии допированного полианилина (10 мас% и более) приводит к смене псевдопластического характера течения на ньютоновский. Это обусловлено разбавлением системы из-за невысокого содержания полимера в дисперсии полианилина. Аналогичные зависимости наблюдаются и при введении дисперсий недопированного полианилина (рис. 3, в, г). Незначительные различия при использовании допированного и недопированного полианилина состоят только в абсолютных значениях динамической вязкости. При модифицировании допированной формой полианилина вязкость дисперсий выше по сравнению с недопированной. С учетом соизмеримости динамической вязкости модифицированных дисперсий, содержащих как допированный, так и недопированный полианилин, основными факторами, влияющим на седиментационную устойчивость, будут разница плотностей дисперсионной среды и дисперсной фазы, а также размер частиц

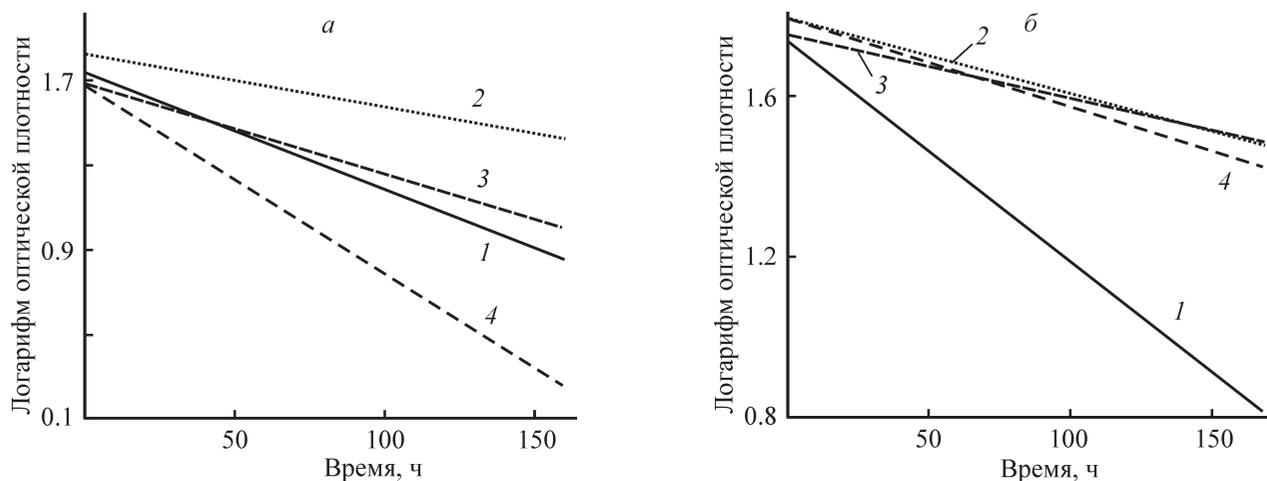


Рис. 2. Изменение оптической плотности модифицированных водных дисперсий на основе алкидно-уретанового олигомера с допированным (а) и недопированным полианилином (б). Содержание дисперсии полианилина (мас%): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15.

Таблица 1

Кинетическая седиментационная устойчивость и термодинамическая седиментационная устойчивость модифицированных водно-дисперсионных материалов на основе алкидно-уретановых олигомеров и полианилина

Содержание дисперсии полианилина, мас%	Кинетическая седиментационная устойчивость $\times 10^3, \text{с}^{-1}$	Термодинамическая седиментационная устойчивость $\times 10^7, \text{м}$
0	1.7	5.7
Допированный полианилин		
5	0.64	5.7
10	0.36	5.7
15	0.31	9.6
Недопированный полианилин		
5	0.33	3.4
10	0.41	9.6
15	0.59	27.0

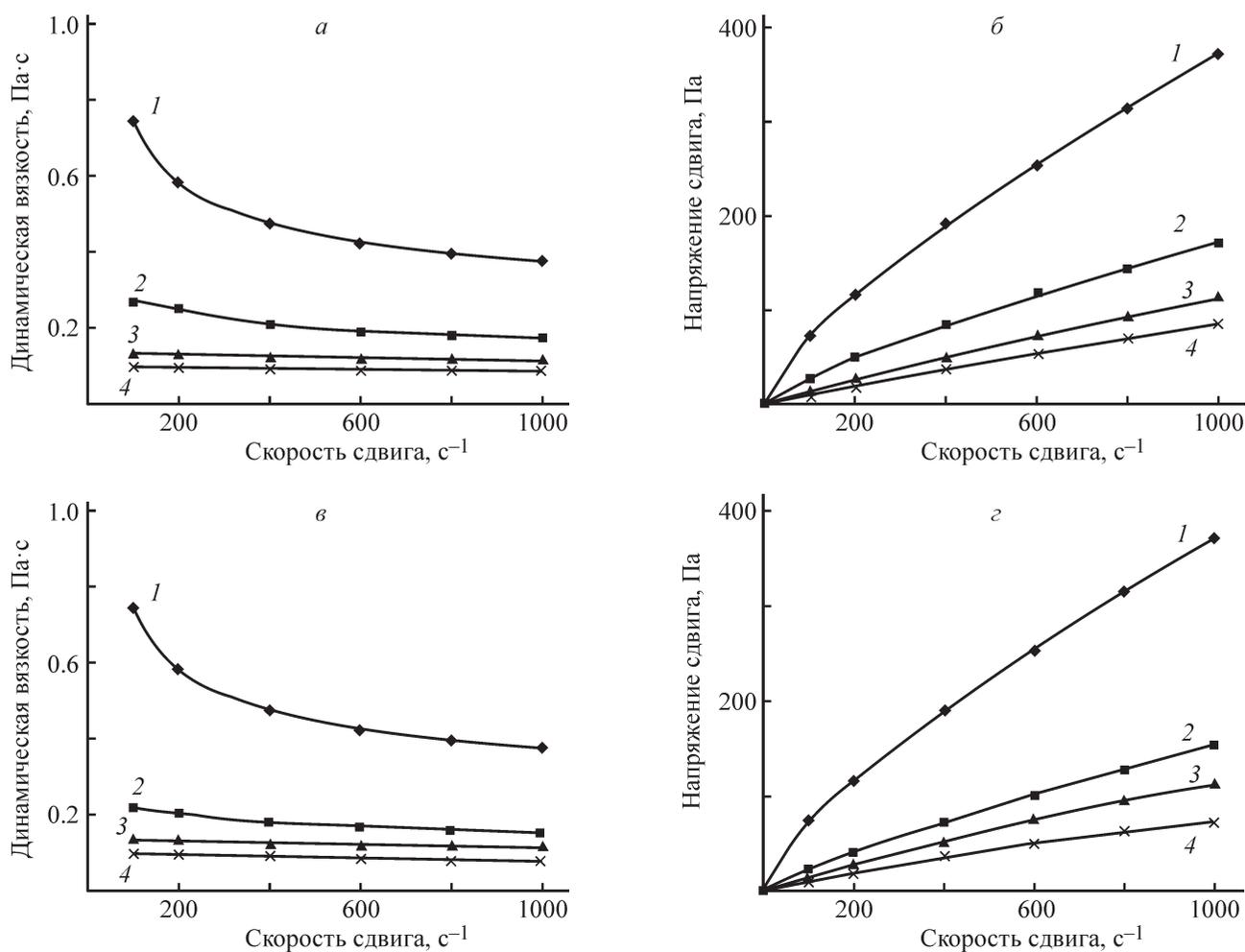


Рис. 3. Кривые течения и вязкости модифицированных дисперсий на основе алкидно-уретанового олигомера и допированного (а, б) и недопированного полианилина (в, г).

Содержание дисперсии полианилина (мас%): 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15.

дисперсной фазы. С уменьшением размера частиц модифицированной системы связано повышение ее ТСУ при содержании дисперсии допированного полианилина 15 мас%.

Покрyтия на основе модифицированной алкидно-уретановой эмульсии формируются за счет окислительной полимеризации по двойным связям в жирнокислотных остатках олигомера, которая ускоряется солями металлов переменной валентности. Полианилин может оказывать сходное действие, приводя к изменению скорости и глубины отверждения таких покрытий за счет возможности обратимого перехода между лейкоэмеральдиновой, эмеральдиновой и пернигранилиновой формами.

Введение допированного полианилина до 2.6 мас% приводит к росту содержания сетчатого полимера. Увеличивается и начальная скорость отверждения композиции в присутствии допированного полианилина (табл. 2). Это позволяет предположить, что полианилин играет роль дополнительно введенного сиккатива, приводя к ускорению процесса

отверждения за счет окислительно-восстановительной активности. Дальнейшее увеличение содержания допированного полианилина в композиции приводит к снижению содержания сетчатого полимера. Это обусловлено тем, что допированный полианилин характеризуется высокой кислотностью (рН водной вытяжки ~ 2.5), что приводит к гидролизу сложноэфирных связей и, как следствие, снижению содержания сшитого полимера.

Использование недопированного полианилина приводит к увеличению как сетчатого полимера в покрытии (рис. 4, б), так и начальной скорости отверждения композиций (табл. 2). Незначительное снижение содержания сетчатого полимера при 3.9 мас% недопированного полианилина по сравнению с композициями, содержащими 1.3 и 2.6 мас% недопированного полианилина, может быть обусловлено тем, что происходит агрегация его частиц. Это в свою очередь приведет к уменьшению удельной поверхности и, следовательно, к снижению каталитического действия.

Таблица 2

Зависимость начальной скорости отверждения от содержания полианилина в покрытии

Содержание полианилина, мас%	Начальная скорость отверждения $\times 10^3$, мин ⁻¹	
	допированный полианилин	недопированный полианилин
0		4.73
1.3	8.16	9.21
2.6	7.97	10.85
3.9	4.55	5.89

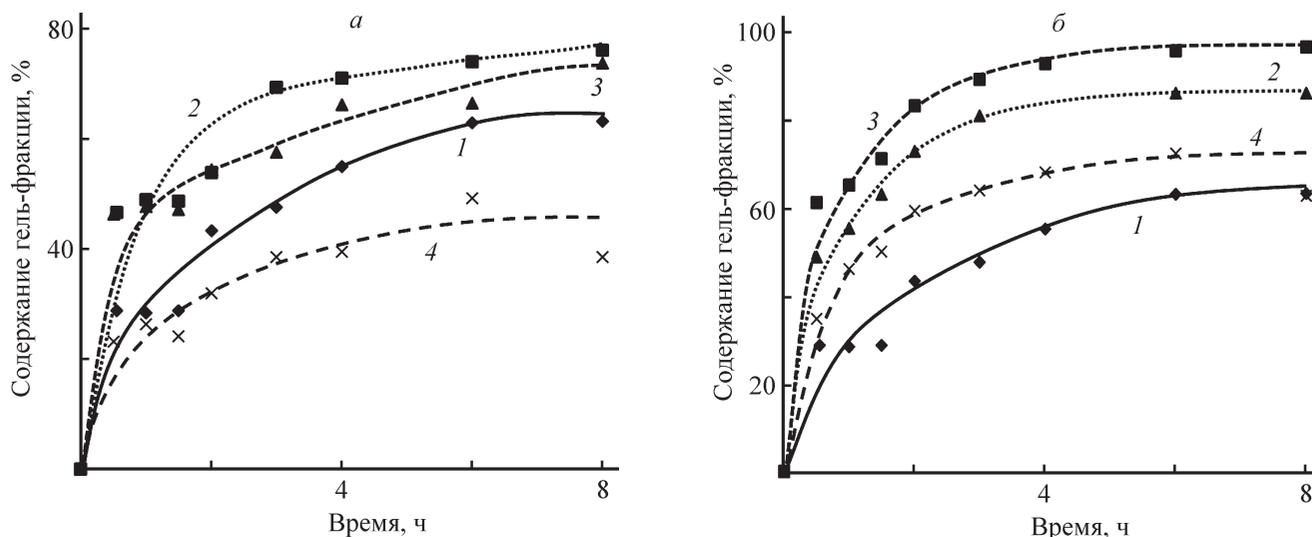


Рис. 4. Кинетические кривые отверждения композиций на основе эмульсии алкидно-уретанового олигомера, содержащего водные дисперсии допированного (а) и недопированного полианилина (б).

Содержание полианилина (мас%): 1 — 0, 2 — 1.3, 3 — 2.6, 4 — 3.9.

Наличие в молекуле полианилина полярных групп может оказывать влияние и на адгезию получаемых покрытий. Введение допированного полианилина в покрытия, сформированные на основе водных эмульсий алкидно-уретанового олигомера, приводит к снижению адгезии (рис. 5). С ростом содержания полианилина в покрытиях адгезионная прочность увеличивается, однако остается на более низком уровне по сравнению с немодифицированным покрытием. Вероятно, снижение адгезии связано при малых содержаниях (до 1.3 мас%) с тем, что функциональные группы алкидно-уретанового олигомера вступают во взаимодействие с полианилином, а не с группами на поверхности металла. Однако при увеличении содержания полианилина более 1.3 мас% его молекулы преимущественно вступают во взаимодействие друг с другом, а алкидно-уретановый олигомер взаимодействует с различными группами на поверхности металла, увеличивая прочность адгезионной связи.

Введение недопированного полианилина в алкидно-уретановые покрытия также приводит к снижению адгезии покрытий (рис. 5, б). При введении недопированного полианилина адгезия покрытий снижается значительно сильнее, чем при введении в покрытия допированного полианилина. Это обусловлено тем, что карбоксильные группы алкидно-уретанового олигомера могут выступать в качестве допанта для молекул полианилина, что не позволяет образовывать пленкообразователю связи с металлической подложкой. В результате этого снижается количество функциональных групп, способных взаимодействовать с металлом, и, как следствие, адгезия покрытий снижается в большей степени, чем при использовании допированного полианилина. Результаты, полученные с помощью метода электрохимического отслаивания, хорошо согласуются с данными, полученными при определении адгезии методом нормального отрыва (рис. 6). В случае алкидно-уретанового покрытия

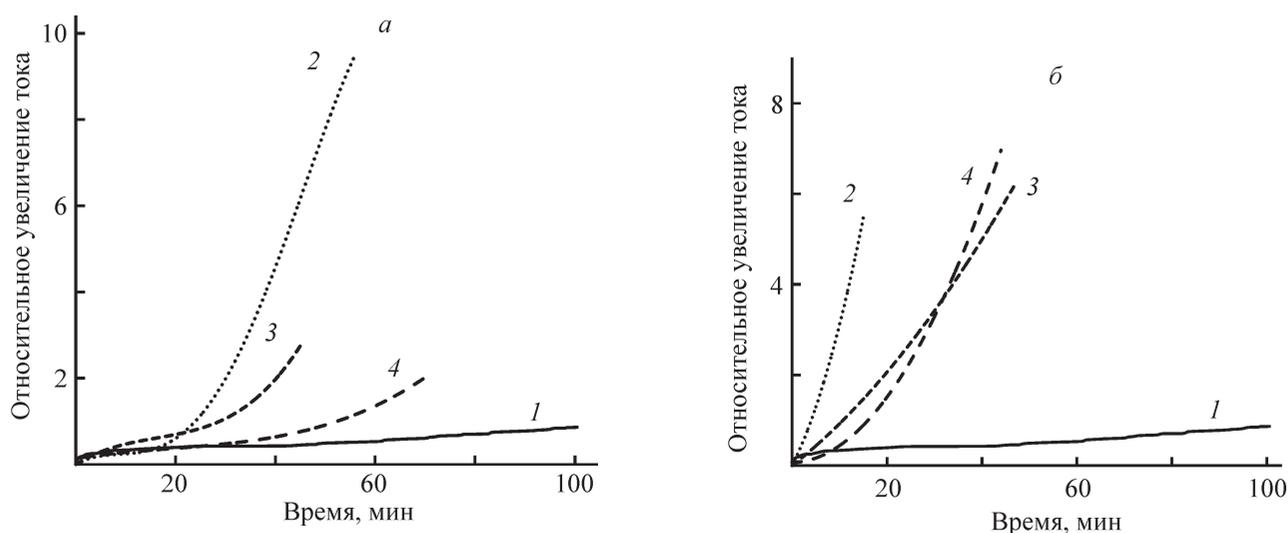


Рис. 5. Кинетические кривые процесса отслаивания покрытия на основе алкидно-уретанового олигомера, содержащего допированный (а) и недопированный полианилин (б).

Содержание полианилина (мас%): 1 — 0, 2 — 1.3, 3 — 2.6, 4 — 3.9.

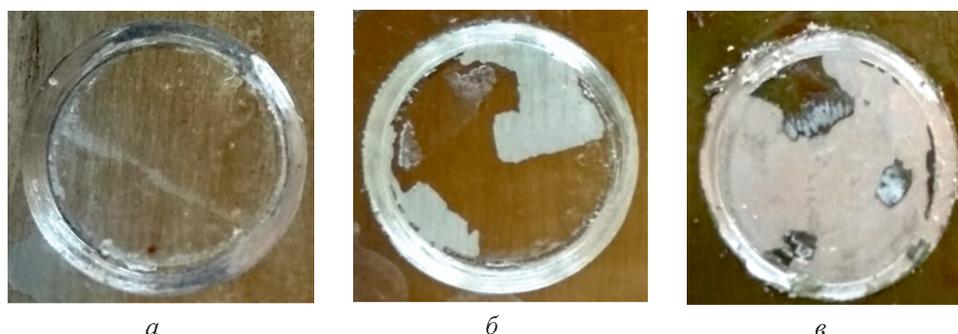


Рис. 6. Фотографии алкидно-уретановых покрытий после определения адгезии методом нормального отрыва (а — без полианилина, б — 2.6 мас% допированного полианилина, в — 2.6 мас% недопированного полианилина).

без полианилина наблюдается отрыв по клеевому слою (усилие отрыва 2 МПа) (рис. 6, *а*), тогда как при введении допированного и недопированного полианилина происходит адгезионный отрыв покрытия от подложки (рис. 6, *б, в*), причем для покрытий с допированным полианилином наблюдается адгезионный отрыв 50–55% площади испытуемого покрытия (1.5 МПа) (рис. 6, *б*), а с недопированным — адгезионный отрыв 80–85% площади (1 МПа) (рис. 6, *в*). Увеличение площади адгезионного отрыва при снижении усилия, необходимого для этого, подтверждает снижение адгезии покрытий, содержащих полианилин.

Спектроскопией электрохимического импеданса показано, что введение как допированного, так и недопированного полианилина приводит к росту полного сопротивления покрытия с 10^4 до 10^5 Ом

и для ряда образцов до 10^7 Ом на низких частотах переменного тока (рис. 7). Это обусловлено образованием на поверхности металла слоя плотного Fe_3O_4 . Подтверждением образования слоя магнетита на поверхности стали служат спектры диффузного отражения для стали до и после испытаний [7], причем лучшими защитными свойствами характеризуются покрытия, содержащие допированный полианилин, который должен снижать активную часть импеданса. При этом, вероятно, толщина слоя магнетита, образующегося в присутствии допированного полианилина, выше, чем и обусловлено большее значение импеданса.

Еще одной из возможных причин изменения импеданса покрытий при введении полианилина является изменение поверхностной энергии покрытий и, как следствие, краевого угла смачивания. При введении

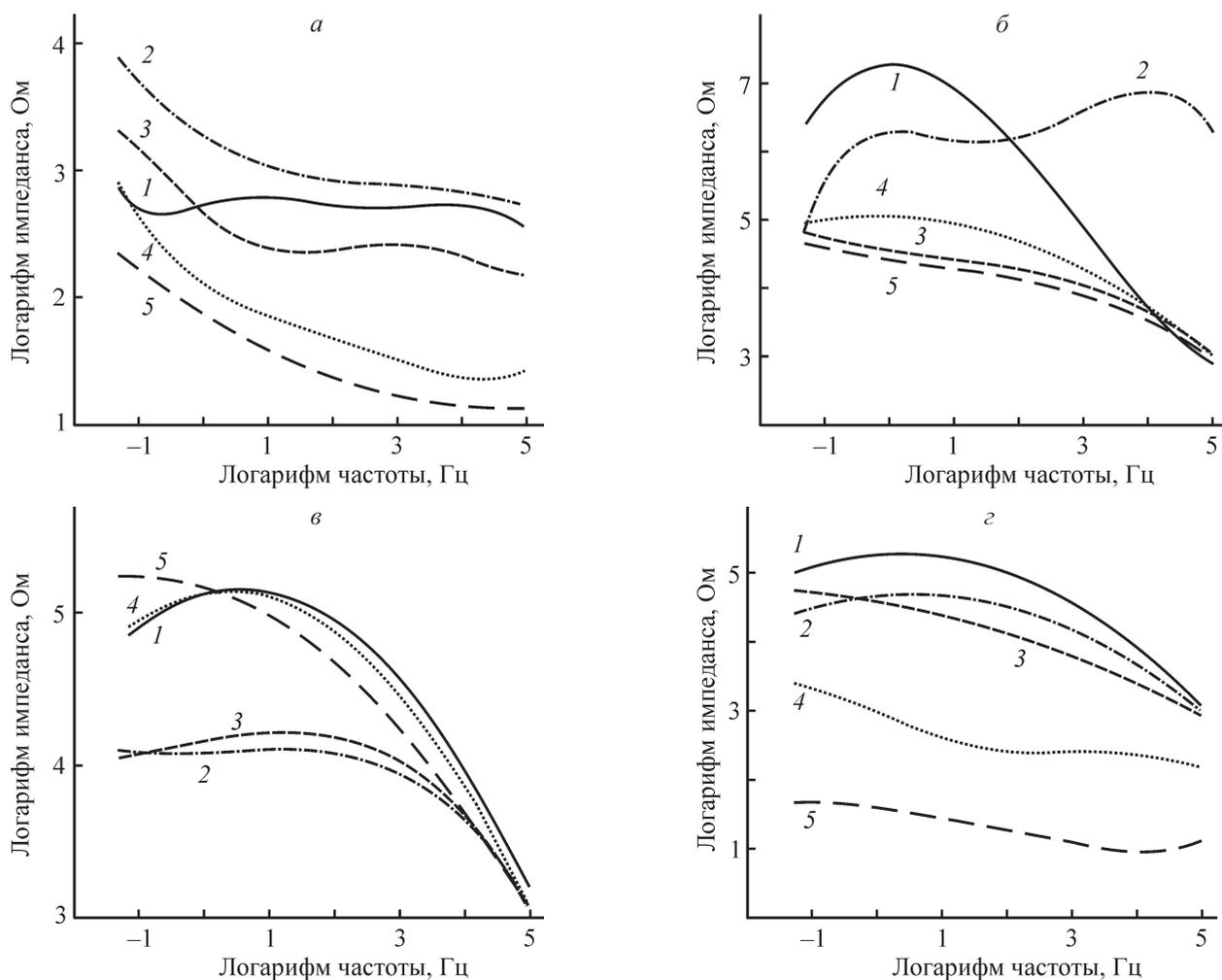


Рис. 7. Спектры электрохимического импеданса покрытий, полученных на основе алкидно-уретанового олигомера и допированного (*б-г*) и недопированного полианилина (*а-в*).

Содержание полианилина (мас%): *а* — 0; *б, в* — 1.3; *г, ж* — 3.9.

Время экспозиции в 3%-ном растворе NaCl (сут): *1* — 0, *2* — 1, *3* — 3, *4* — 7, *5* — 14.

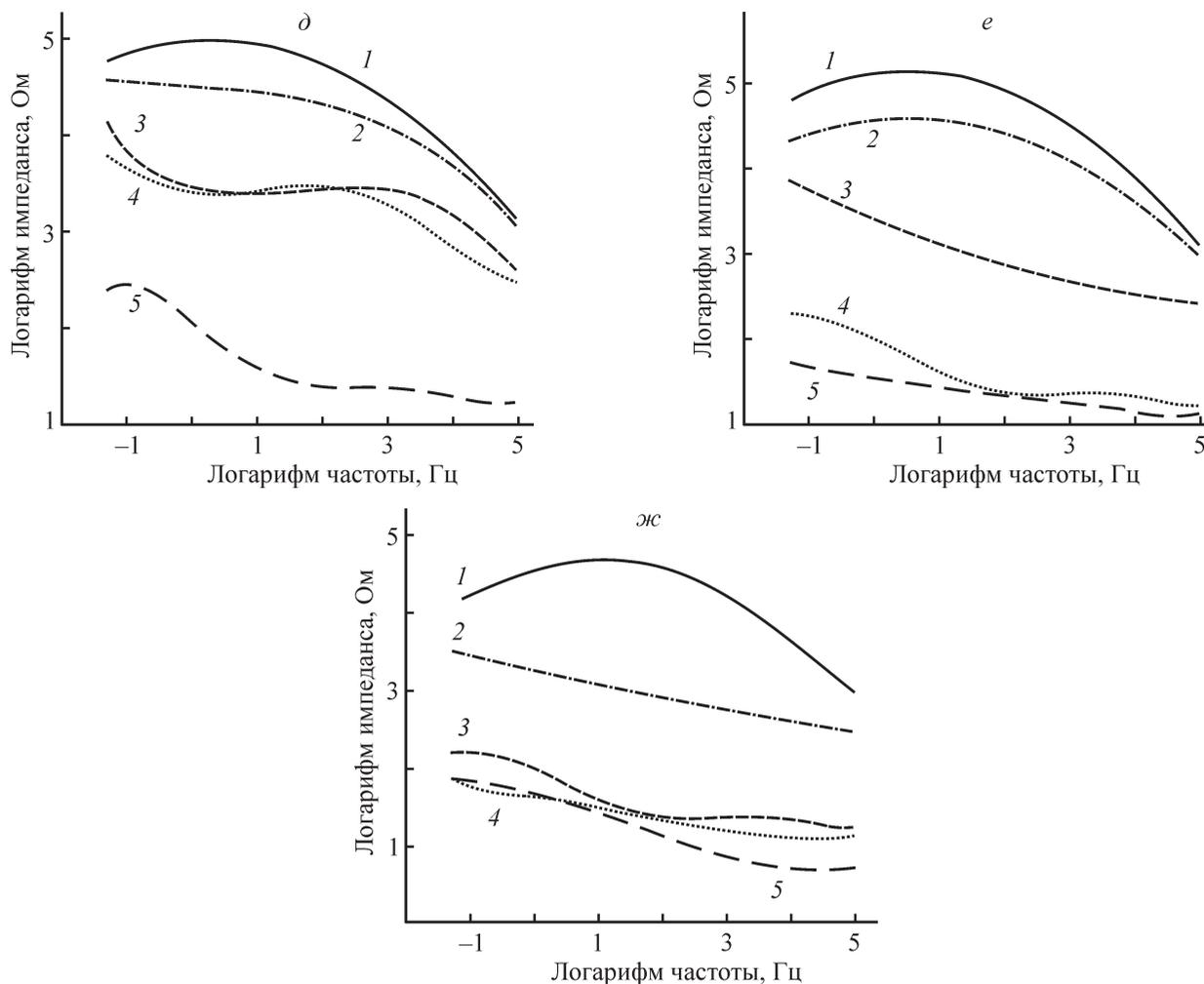


Рис. 7. Продолжение.

допированного полианилина краевой угол смачивания достигает максимального значения при содержании дисперсии полианилина 1.3 мас% (табл. 3). При дальнейшем увеличении содержания допированного

полианилина гидрофильность покрытия увеличивается. Это хорошо коррелирует с данными спектроскопии электрохимического импеданса, максимум которого наблюдается при содержании допирован-

Таблица 3

Влияние содержания полианилина на смачивание покрытий и плотность тока коррозии стали

Содержание полианилина в покрытии, мас%	Краевой угол смачивания, град		Плотность тока коррозии, мкА·см ⁻²
	вода	бензиловый спирт	
0	51.5	22.9	9.70
Допированный полианилин			
1.3	68.0	43.0	0.11
2.6	61.1	43.9	1.40
3.9	39.3	29.0	2.03
Недопированный полианилин			
1.3	54.3	27.9	1.75
2.6	57.9	23.9	0.90
3.9	63.5	27.7	2.03

ного полианилина в покрытии 1.3 мас%. При введении недопированного полианилина существенного повышения краевого угла смачивания не наблюдается (табл. 3), что также согласуется с результатами спектроскопии электрохимического импеданса. Введение недопированного полианилина приводит к повышению защитных свойств, однако его содержание существенно не влияет на противокоррозионные свойства покрытий.

Потенциодинамическим методом установлено, что наличие как допированного, так и недопированного полианилина приводит к снижению плотности тока коррозии стали под покрытиями не менее чем в 4 раза по сравнению с немодифицированным покрытием, а в некоторых случаях (содержание допированного полианилина 1.3%) — почти на 2 порядка (табл. 3). Эти результаты также подтверждают, что полианилин является эффективным ингибитором коррозионного процесса, что связано с возможностью каталитического окисления стали до Fe₃O₄.

Выводы

Введение дисперсии недопированного полианилина в эмульсию алкидно-уретанового олигомера позволяет получить устойчивые модифицированные дисперсии. Введение как допированного, так и недопированного полианилина приводит к увеличению содержания сетчатого полимера в покрытиях до 2.6 мас% по сравнению с немодифицированными покрытиями. Это связано с возможностью каталитического действия полианилина на процесс отверждения за счет наличия нескольких окислительно-восстановительных форм.

Добавки полианилина приводят к уменьшению адгезионной прочности покрытий, причем введение недопированного полианилина в большей степени снижает адгезию. Это, возможно, вызвано тем, что карбоксильные группы алкидно-уретанового олигомера могут выступать в качестве допанта молекул полианилина, что не позволяет образовывать пленкообразователю связи с металлической подложкой. Введение полианилина приводит к получению покрытий с повышенными защитными свойствами, что обусловлено образованием слоя магнетита на поверхности стали в результате взаимодействия ее с полианилином, а также гидрофобизацией покрытий.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 075-15-2020-794).

Информация о вкладе авторов

В. Г. Курбатов — постановка задачи исследования, изучение дисперсионного состава совмещенных дисперсий, устойчивости совмещенных дисперсий, процессов отверждения материалов на основе алкидно-уретановых олигомеров, оформление статьи; Т. А. Пугачёва — синтез водных дисперсий полианилина, изучение защитных свойств покрытий на основе алкидно-уретанового олигомера, определение краевых углов смачивания; Д. А. Черняев — определение адгезии покрытий на основе алкидно-уретановых покрытий; А. А. Ильин — исследование реологических свойств композиций; Е. А. Индейкин — исследование защитных свойств покрытий.

Информация об авторах

Курбатов Владимир Геннадьевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6914-2088>
Пугачёва Татьяна Александровна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4278-9161>
Черняев Дмитрий Александрович,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2642-259X>
Ильин Александр Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0514-7111>
Индейкин Евгений Азубекирович, к.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1700-4668>.

Список литературы

- [1] Manea M. High solid binders. Hannover: Vincentz Network, 2008. P. 55–57.
- [2] Martí M., Fabregat G., Azambuja D. S., Alemán C., Armelin E. Evaluation of an environmentally friendly anticorrosive pigment for alkyd primer // Prog. Org. Coat. 2012. V. 73. P. 321–329.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.017>
- [3] Motlatlea A. M., Raya S. S., Scriba M. Polyaniline-clay composite-containing epoxy coating with enhanced corrosion protection and mechanical properties // Synth. Met. 2018. V. 245. P. 102–110.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2018.07.012>
- [4] Masillamani A. M., Peřinka N., Hajná M., Stejskal J., Tondelier D., Bonnassieux Y., Vanel J.-C., Geffroy B., Mencaraglia D. Charge transport and contact resistance in coplanar devices based on colloidal polyaniline dispersion // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2016. V. 54. P. 1710–1716.
<https://doi.org/10.101610.1002/polb.24074>

- [5] Курбатов В. Г., Индейкин Е. А. Противокоррозионные пигменты с оболочкой из допированного полианилина // Физикохимия пов-ти и защита материалов. 2017. Т. 53. № 2. С. 204–209. <https://doi.org/10.7868/S0044185617020164> [Kurbatov V. G., Indeikin E. A. Anticorrosion pigments with a shell of doped polyaniline // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2017. V. 53. N 2. P. 329–334. <https://doi.org/10.1134/S2070205117020162>].
- [6] Курбатов В. Г., Захарова Н. А., Кочкина Н. В., Индейкин Е. А. Водные дисперсии полианилина, стабилизированные полимерными карбоксилсодержащими поверхностно-активными веществами // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 2. С. 189–194 [Kurbatov V. G., Zakharova N. A., Kochkina N. V., Indeikin E. A. Influence of the polyaniline structure on the properties of epoxy compounds and materials // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 2. P. 200–205. <https://doi.org/10.1134/S1070427216020063>].
- [7] Воронцова А. С., Курбатов В. Г., Захарова Н. А., Индейкин Е. А. Исследование устойчивости водных дисперсий полианилина, полученных в присутствии смесей поверхностно-активных веществ // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 7. С. 1016–1023. <https://doi.org/10.1134/S0044461818070125> [Vorontsova A. S., Kurbatov V. G., Zakharova N. A., Indeikin E. A. Stability of polyaniline aqueous dispersions prepared in the presence of surfactant mixtures // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 7. P. 1153–1159. <https://doi.org/10.1134/S1070427218070133>].
-

ГИБРИДНОЕ НАПОЛНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА МНОГОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ И КОРОТКИМ СТЕКЛОВОЛОКНОМ

© В. В. Дубровский, В. Н. Адериха*, С. С. Песецкий, В. А. Шаповалов

Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси,
246050, Беларусь, г. Гомель, ул. Кирова, д. 32а

* E-mail: vnad@tut.by

Поступила в Редакцию 15 октября 2020 г.

После доработки 8 апреля 2021 г.

Принята к публикации 27 апреля 2021 г.

Исследовано влияние гибридного наполнения полиэтилентерефталата короткими стеклянными волокнами в количестве от 15 до 60 мас% и многостенными углеродными нанотрубками в количестве 0.5 и 1.6 мас% на структуру, статические и динамические механические свойства композитов, полученных смешением в расплаве методом реакционной экструзии. Показано, что нанотрубки инициируют гетерофазную кристаллизацию полимерной матрицы, что улучшает передачу напряжений на нанонаполнитель и вносит основной вклад в упрочнение как нано-, так и гибридно-наполненных композитов. Модули упругости литевых образцов увеличиваются при растяжении на 41–54% у нанокompозитов и на 20–30% у гибриднонаполненных композитов, а при изгибе — на 5–18 и 16–21% по сравнению с исходным и стеклонаполненным полимером соответственно. Показано, что величина армирующего эффекта связана с ориентацией нано- и микронаполнителя и зависит от технологии изготовления образцов и метода испытаний.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат; композит; многостенные углеродные нанотрубки; короткое стекловолокно; гибридное наполнение; ориентация

DOI: 10.31857/S0044461821060104

Гибридное наполнение термопластичных связующих с использованием смесей частиц нано- и микрометрических диапазонов размеров в технологии полимерных композитов представляет научный и практический интерес благодаря часто наблюдаемому эффекту неаддитивного изменения отдельных свойств получаемых материалов, в частности прочностных, при одновременном введении коротких волокон и наноразмерных частиц [1]. В качестве нанонаполнителей могут использоваться углеродные наночастицы (графен, углеродные нанотрубки, отдельные модификации технического углерода), диоксид кремния, наноглины, оказывающие активное

структурообразующее и армирующее влияние на кристаллизующиеся термопласты. Эффективность гибридного нано- и микронаполнения подтверждена исследованиями композитов на основе полиамида 6 [2–5], полипропилена [6, 7] терморепактивных эпоксидных смол [8, 9] и других полимеров [10].

Особый интерес представляют исследования по гибриднему наполнению одного из наиболее крупнотоннажных термопластов, потенциально пригодного для конструкционных применений, — полиэтилентерефталата (ПЭТ). В работах [11, 12] исследовано влияние добавок коротких стекловолокон, вводимых из стекловолокна, и терморасширенного графита на

структуру, реологические, статические и динамические механические свойства ПЭТ. Компаундирование материалов в них осуществляли методом реакционной экструзии при использовании в качестве реактора-смесителя двухшнекового экструдера с односторонним вращением шнеков и секционной конструкцией материального цилиндра в присутствии модификатора гетероцепных термопластов. Показано, что при компаундировании в секции измельчения стеклоровинга не только наблюдается фрагментация стекловолокон, но и интенсифицируется диспергирование агрегатов терморасширенного графита, усиливающееся при повышении концентрации волокон. Введение добавок терморасширенного графита способствует увеличению средней длины коротких стекловолокон, диспергированных в матрице ПЭТ. По мере повышения концентрации наполнителей в композитах интенсифицируется деструкция макромолекул ПЭТ, что сопровождается снижением молекулярной массы связующего и повышением текучести расплавов, а также ускорением кристаллизации и ростом степени кристалличности полиэфира. Установлено синергическое повышение модуля упругости гибридно-наполненных композитов по сравнению с составами, содержащими только отдельные наполнители. Полученные данные предопределяют необходимость проведения расширенных и многосторонних исследований структуры и свойств ПЭТ, армированного коротким стекловолокном и разнообразными углеродными наночастицами.

Цель работы — исследование влияния гибридного наполнения ПЭТ коротким стекловолокном и многостенными углеродными нанотрубками на статические и динамические механические свойства, а также особенности структуры и текучесть расплавов композитов.

Экспериментальная часть

В работе применяли ПЭТ марки 8200 (ТУ РБ 03301552.001–95, $T_{пл} = 255^\circ\text{C}$, $[\eta] = 0.88 \text{ дл}\cdot\text{г}^{-1}$) (ОАО «Могилев Химволокно») и полиэтилентерефталат-гликоль марки Eastman GP 9480 (Eastman Chemical Company). В качестве наполнителей использовали алюмоборосиликатный стеклоровинг марки ЕС13-2400Н-54С (ТУ РБ 300059047.051–2003, диаметр моноволокон 13 мкм, ОАО «Полоцк-Стекловолокно») и многостенные углеродные нанотрубки марки NC 7000 (диаметр 9.5 нм, средняя длина — 1.5 мкм, площадь поверхности — $250\text{--}300 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) (Nanocyl SA). Перед введением в композиты многостенные углеродные нанотрубки

обрабатывали жидкофазным модификатором гетероцепных термопластов марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 40084698.265–2014), содержащим в своем составе олигомерный ароматический диизоцианат, являющийся адгезионно-активным удлинителем цепи для полиэфиров [11–13]. Для интенсификации адгезионного взаимодействия макромолекул ПЭТ с поверхностью частиц обоих наполнителей часть модификатора МГТ-Ж, как и в работах [11, 12], вводили в объем ПЭТ на стадии реакционного смешения компонентов в расплаве. Предполагалось, что модификатор взаимодействует изоцианатными группами с гидроксильными, аминными и сложноэфирными группами поверхности стекловолокна, аппретированного многофункциональным силаном, с одной стороны, и концевыми карбоксильными и гидроксильными группами ПЭТ, с другой, усиливая адгезию ПЭТ к стекловолокну, в дополнение к его роли удлинителя цепи. Кроме того, наличие в структуре олигомера бензольных колец должно способствовать его π – π -взаимодействию с углеродными нанотрубками и соответствующему усилению связи наноаппретирователя и полимерной матрицы. Стабилизатором термоокислительной деструкции ПЭТ служил Irganox B-561 (BASF) (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4:1). Составы исследуемых композитов приведены в табл. 1. Композиты, как и в работе [12], получали методом реакционной экструзии на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 ($D = 35 \text{ мм}$, $L/D = 40$, 10 независимо обогреваемых секций) с однонаправленным вращением шнеков. Конструкция шнеков экструдера подробно описана в [12, 13]. Гранулят высушенного до остаточной влажности 0.05% ПЭТ предварительно механически смешивали с нанотрубками, модификатором МГТ-Ж и стабилизатором B-561 и подавали в загрузочный бункер экструдера. Предварительно подсушенный в вакууме стеклоровинг (остаточная влажность 0.15%) подавался в четвертую секцию материального цилиндра экструдера, снабженную кулачковыми элементами для измельчения волокна, экструзию проводили при температурах по зонам материального цилиндра $245\text{--}270^\circ\text{C}$. Экструдруемые стренги охлаждали в водяной ванне, гранулировали, высушивали в вакууме до остаточной влажности $\leq 0.05\%$ и использовали для анализа показателя текучести расплава, а также для получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (Enaiviv machinery industrial Co., Ltd, объем впрыска 30 см^3). Температура литья составляла 270°C , температура формы — $20\text{--}45^\circ\text{C}$.

Таблица 1
Составы исследуемых композитов

Полиэтилентерефталат, %	Содержание стекловолокна, %		Многостенные углеродные нанотрубки, %	Модификатор МГТ-Ж, %	Стабилизатор В-561, %
	расчетное значение	фактическое значение			
Составы без стекловолокна					0.2 от массы поли- этилентерефталата во всех составах
98.6	0	0	0	1.2	
98.1	0	0	0.5	1.2	
97.0	0	0	1.6	1.2	
Составы с расчетной концентрацией стекловолокна 15%					
83.6	15	14.5	0	1.2	
83.1	15	16.5	0.5	1.2	
82.0	15	14.6	1.6	1.2	
Составы с расчетной концентрацией стекловолокна 30%					
68.6	30	28.9	0	1.2	
68.1	30	31.5	0.5	1.2	
67.0	30	30.3	1.6	1.2	
Составы с расчетной концентрацией стекловолокна 60%					
38.6	60	52.8	0	1.2	
38.1	60	59.5	0.5	1.2	
37.0	60	57.0	1.6	1.2	

Фактическое содержание стекловолокна в образцах определяли прокаливанием композитов до постоянного веса при 700°C на воздухе. Для удобства изложения композиты на основе стекловолокна и ПЭТ далее именуется микрокомпозитами, на основе многостенных углеродных нанотрубок и ПЭТ — нанокомпозитами, на основе многостенных углеродных нанотрубок, стекловолокон и ПЭТ — гибридными композитами.

Показатели механических свойств определяли при использовании брусков 80 × 10 × 4 мм для испытания на изгиб по ГОСТ 4648–2014 «Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб», а также лопаток типа 1В для испытаний методом растяжения в соответствии с ГОСТ 11262–2017 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» и ГОСТ 9550–81 «Пластмассы. Методы определения модуля упругости при растяжении, сжатии и изгибе» при определении прочности и модуля упругости при растяжении соответственно. Испытания образцов проводили на универсальной разрывной машине INSTRON 5567 не ранее чем через 1 сут после их изготовления. Деформацию при определении модулей упругости находили с помощью экстензометра.

Реологическое поведение расплавов материалов оценивали по значениям показателя текучести рас-

плава, определяемым на приборе 5MPCA (Ray-Ran Test Equipment Ltd) в соответствии с ГОСТ 11645–73 «Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов» при температуре 265°C и нагрузке 21.6 Н (диаметр капилляра 2.095 мм, длительность выдержки расплава в плавильном цилиндре прибора 4 мин).

Дериватографический анализ материалов проводили в токе азота на синхронном термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Gerätebau GmbH), совмещенном с ИК-Фурье-спектрометром Bruker Optics (Bruker Corporation). Анализируемые образцы массой 10 мг получали в виде срезов из средней части брусков, используемых для испытаний на изгиб, скорость нагрева составляла 10 град·мин⁻¹. Степень кристалличности (χ) рассчитывали по площади эндотермического пика плавления за вычетом теплоты холодной кристаллизации по формуле $(\Delta H_{\text{пл}} - \Delta H_{\text{х.кр}})/H_{\text{пл}}^0 \cdot 1/(1-w) \cdot 100\%$, где $\Delta H_{\text{пл}}$ — теплота плавления исследуемого образца; $H_{\text{пл}}^0$ — теплота плавления ПЭТ со 100%-ной кристалличностью, равная 140 Дж·г⁻¹ [14]; $\Delta H_{\text{х.кр}}$ — теплота холодной кристаллизации образца; w — массовая доля неплавления компонентов в образце.

Динамический механический анализ производили на приборе DMA 8000 (Perkin Elmer) при частоте

нагружения 1 Гц. Используемые образцы — бруски размером $40 \times 5 \times 2$ мм вырезали из рабочей части лопаток типа 1ВА. Испытания проводили в режиме консольного изгиба при амплитуде деформации 0.05 мм и расстоянии между опорами 10 мм. Скорость нагрева образцов составляла $2 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием согласно ГОСТ 15139–69 «Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы)» фрагментов дисков диаметром 50 мм толщиной 2 мм, полученных литьем под давлением, как среднее трех измерений.

Обсуждение результатов

Прочность нанокompозитов как при изгибе, так и при растяжении повышается при введении 0.5% нанотрубок на 25% и практически не увеличивается при последующем увеличении доли нанотрубок до 1.6% (при изгибе даже немного снижается), что можно связать с ухудшением степени диспергирования нанонаполнителя вследствие его реагломерации [15–17]. Модуль упругости при изгибе исходного ПЭТ совпадает по величине с модулем при растяжении, однако при введении 0.5% нанотрубок его увеличение существенно меньше (5%, табл. 2), чем у модуля упругости при растяжении, который возрастает на 41%. Данный факт, по-видимому, связан с различием в степени ориентации вдоль продольной оси образца (по направлению течения расплава в литьевой форме) нанотрубок (и стекловолокон) в испытываемых образцах, которая в рабочей части лопаток более высокая, чем в брусках, испытываемых на изгиб. Кроме того, при испытаниях методом растяжения нагрузка прикладывается вдоль ориентации частиц наполнителей, а при изгибе — преимущественно перпендикулярно ориентации, что неизбежно должно влиять на уровень значений модуля упругости [18]. Введение нанотрубок сопровождается увеличением степени кристалличности (до 22.8% при введении 0.5% нанотрубок) и снижением тангенса угла механических потерь (с 1.608 до 0.427), что свидетельствует об уменьшении неупругих потерь вследствие роста степени кристалличности и ограничения молекулярной подвижности в межфазном слое. Повышение температуры стеклования ПЭТ на 1.1°C в нанокompозитах, содержащих 0.5% нанонаполнителя, по сравнению с чистым ПЭТ также свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия полимера с наполнителем, что наряду с ростом кристалличности вносит свой вклад в увеличение модуля упругости этих материалов.

Среди большого числа нуклеаторов кристаллизации ПЭТ многостенные углеродные нанотрубки отличаются высокой эффективностью [19] и сильной анизотропией формы частиц. Гетерофазное инициирование кристаллизации ПЭТ в присутствии нанотрубок, предположительно, инициируется π – π -укладкой бензольных колец макромолекулы на поверхности частиц нанонаполнителя [20]. При переработке расплавов, сопровождающейся воздействием сдвиговых напряжений, нанотрубки ориентируются параллельно макромолекулам полимера и инициируют рост кристаллитов с образованием наноструктур типа shish-kebab [21, 22], что увеличивает субмикрорыхловатость поверхности нанотрубок и улучшает механическое сцепление двух фаз, повышая эффективность передачи напряжений от матрицы к армирующему наполнителю за счет «фрикционного» компонента адгезии [23]. Ориентация нанотрубок сохраняется и при последующем плавлении экструдата [22], что впоследствии влияет на прочностные характеристики образцов.

Увеличение содержания нанотрубок в нанокompозитах до 1.6% приводит к небольшому снижению степени кристалличности χ с 22 до 17%, вероятно обусловленному избытком нуклеатора, и повышению величины $\text{tg}\delta$ ПЭТ при одновременном снижении температуры стеклования до 76.2°C , т. е. ниже уровня исходного ПЭТ, что свидетельствует об ослаблении межмолекулярного взаимодействия полимера с наполнителем и формировании рыхлых граничных слоев. Это ослабляет композит и наряду с вероятной агрегацией нанотрубок определяет непропорционально малый прирост прочности при растяжении и снижение прочности при изгибе. Модули упругости ведут себя иначе: при изгибе в соответствии с классическими представлениями модуль увеличивается пропорционально степени наполнения, тогда как модуль при растяжении изменяется нелинейно. Это свидетельствует о том, что «неклассический» и непропорциональный рост модуля упругости нанокompозитов при растяжении определяется иными факторами, чем при изгибе, и, предположительно, связан с особенностями влияния нанотрубок на структурообразование, ориентацией наполнителей и технологией изготовления образцов нанокompозита. О наиболее вероятных причинах наблюдаемых различий уже сказано выше.

Для проверки предположения о решающей роли образования и ориентации нанокристаллических структур, индуцированных нанотрубками, в упрочнении ПЭТ были изготовлены и испытаны нанокompозиты на основе аморфного аналога ПЭТ — полиэтилентерефталат-гликоля (ПЭТ-Г) при соблюдении

Таблица 2
Прочностные и структурные характеристики нанокомпозитов по результатам испытаний на растяжение, изгиб и динамического механического анализа

Содержание углеродных нанотрубок, %	Показатели прочности при статических механических испытаниях						Показатели динамических механических характеристик по данным динамического механического анализа			
	на растяжение			на изгиб			динамический модуль упругости E_f , ГПа (%)	фактор потерь $\text{tg}\delta$ при T_g	температура стеклования T_g , °C	степень кристалличности χ_c , %
	прочность при растяжении σ_t , МПа (%)	ε_t , %	модуль упругости при растяжении E_t , ГПа (%)	прочность при изгибе σ_f , МПа (%)	модуль упругости при изгибе E_f , ГПа (%)					
0	52.1 (100.0)	3.63	2.456 (100.0)	67.3 (100.0)	2.483 (100.0)	1.02 (100.0)	1.608	76.4	4.25	
0.5	65.0 (124.8)	4.0	3.470 (141.3)	84.2 (125.1)	2.600 (104.7)	1.19 (117.3)	0.427	77.5	22.81	
1.6	66.5 (127.6)	5.2	3.780 (153.9)	83.5 (124.1)	2.940 (118.4)	1.27 (124.3)	0.481	76.2	16.76	

Таблица 3
Прочностные и структурные характеристики нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталат-гликоля по результатам испытаний на растяжение, изгиб и динамического механического анализа

Содержание углеродных нанотрубок, %	Показатели прочности при статических механических испытаниях						Показатели динамических механических характеристик по данным динамического механического анализа			
	на растяжение			на изгиб			динамический модуль упругости E_f , ГПа (%)	фактор потерь $\text{tg}\delta$ при T_g	температура стеклования T_g , °C	
	прочность при растяжении σ_t , МПа (%)	относительное удлинение при разрыве ε_t , %	модуль упругости при растяжении E_t , ГПа (%)	прочность при изгибе σ_f , МПа (%)	модуль упругости при изгибе E_f , ГПа (%)					
0	48.0 (100.0)	338	2.120 (100.0)	57.3 (100.0)	2.06 (100.0)	1.241 (100.0)	2.176	86.1		
0.5	50.7 (105.6)	278	2.372 (111.9)	58.7 (102.5)	2.19 (106.3)	1.300 (104.8)	2.006	85.3		
1.6	50.5 (105.2)	331	2.415 (113.9)	59.2 (103.3)	1.98 (96.1)	1.316 (106.0)	1.819	85.3		

рецептуры и технологических режимов получения нанокомпозитов на основе ПЭТ. Результаты испытаний нанокомпозитов на основе ПЭТ-Г приведены в табл. 3.

Увеличение прочности нанокомпозитов не превышает 3% при изгибе и 6% при растяжении. Упрочнение по модулям упругости еще разительнее отличается от упрочнения нанокомпозитов ПЭТ (табл. 2) и не превышает 6% при изгибе и 14% при растяжении, что убедительно подтверждает роль кристаллических структур и ориентации в упрочнении нанокомпозитов нанотрубками. Сравнение отношений величин прироста модуля упругости при растяжении нанокомпозитов на основе аморфного ПЭТ-Г (табл. 3) и частично-кристаллического ПЭТ (табл. 2), составляющих 0.29 (11.9%/41.3%) при 0.5% и 0.26 (13.9%/53.9%) при 1.6% концентрации нанотрубок, показывает, что армирующий эффект от введения собственно нанотрубок не превышает 30% от итогового упрочнения, обеспечиваемого преимущественно ($\geq 70\%$) за счет инициируемой нанотрубками нуклеации роста нанокристаллических структур. Аналогичные оценки по относительным изменениям модуля упругости при изгибе и динамического модуля упругости ограничивают армирующий эффект от введения нанотрубок величиной 20%.

Анализ зависимостей прочностных характеристик гибридно-наполненных композитов ПЭТ показывает (рис. 1), что статическая прочность композитов при изгибе и растяжении при концентрации стекловолокон $\leq 30\%$ повышается, при этом прирост показателей прочности гибридно-наполненных композитов по сравнению с микрокомпозитами колеблется в пределах 20–30%. Это соответствует величине относительного упрочнения наномодифицированной матрицы

ПЭТ (табл. 2) и позволяет объяснить упрочнение гибридных композитов превалирующей ролью упрочнения матрицы под влиянием нанотрубок. При большей концентрации стекловолокон (52–57%) превосходство гибридных композитов в прочности над микрокомпозитами уменьшается (при изгибе, рис. 1, *а*) или полностью утрачивается (при растяжении, рис. 1, *б*), что можно объяснить интенсификацией механохимической деструкции в высоконаполненных системах, проявляющейся соответствующим падением относительного удлинения при разрыве гибридных композитов (рис. 1, *в*), а также снижением характеристической вязкости связующего и средней длины и соответственно армирующей способности стекловолокон (табл. 4).

Между изменениями средней длины волокон и средневязкостной молекулярной массы (характеристической вязкости) связующего наблюдается корреляция, что свидетельствует об углублении деструкции связующего в микрокомпозитах и гибридных композитах с увеличением концентрации стекловолокон (табл. 4), вероятно обусловленной ростом числа неапретированных концов стекловолокон [24]. В присутствии нанотрубок процессы деструкции связующего и фрагментации микроволокон протекают с большей скоростью, что оказывает негативное влияние на комплекс прочностных характеристик и повышает хрупкость композитов.

Введение стекловолокон в целом уменьшает вклад нанокристаллических структур в упрочнение ПЭТ по сравнению с нанокомпозитами в соответствии со снижением относительного увеличения модулей (рис. 2). Зависимости имеют схожий характер, но различаются величиной относительного прироста модулей, достигающей 30% при растяжении (рис. 2, *а*)

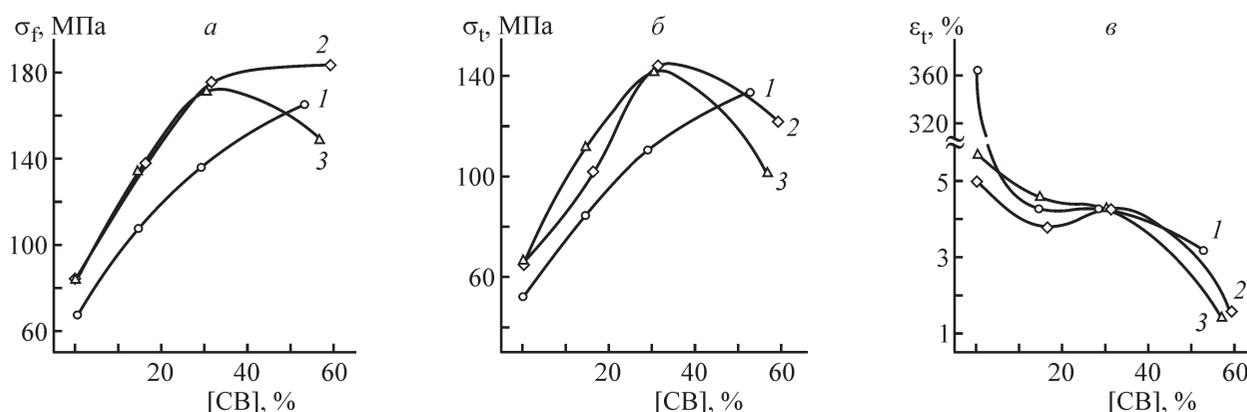


Рис. 1. Зависимость прочности при изгибе (*а*), прочности при растяжении (*б*) и относительного удлинения при растяжении (*в*) от концентрации стекловолокон для композитов, содержащих 0 (1), 0.5 (2) и 1.6% (3) многостенных углеродных нанотрубок.

Таблица 4

Степень кристалличности χ , характеристическая вязкость $[\eta]$ и средняя длина стекловолокон в гибридных композитах

Содержание многостенных углеродных нанотрубок, %	Концентрация стекловолокна, % (факт)	Степень кристалличности χ , %	Характеристическая вязкость $[\eta]$, дл·г ⁻¹	Средняя длина волокон, мм
0	0	4.25	0.863	—
0.5	0	22.81	0.802	—
1.6	0	16.76	0.832	—
0	14.5	11.12	0.858	0.337
0.5	16.5	15.04	0.838	0.367
1.6	14.6	17.90	0.775	0.375
0	28.9	9.15	0.789	0.313
0.5	31.5	16.61	0.672	0.318
1.6	30.3	19.78	0.755	0.316
0	52.8	14.34	0.683	0.267
0.5	59.5	15.41	0.524	0.212
1.6	57	16.77	0.534	0.227

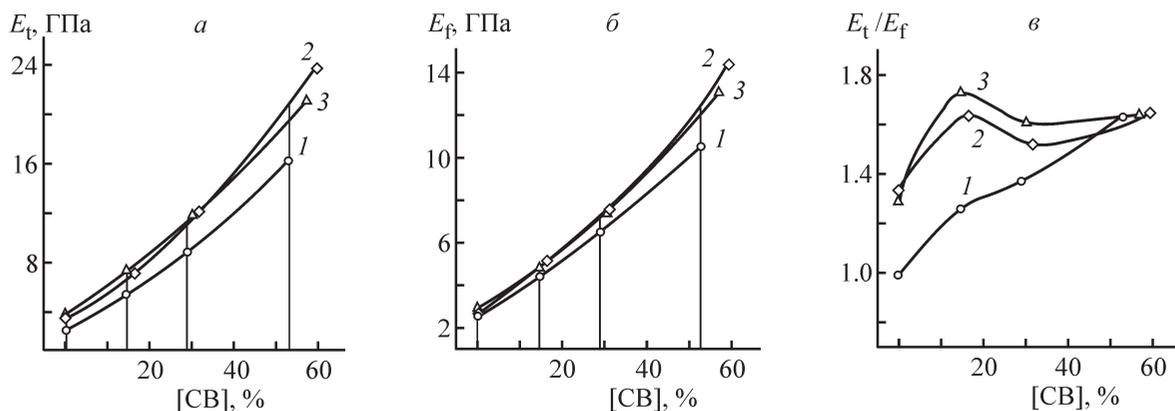


Рис. 2. Зависимость модуля упругости при растяжении (*a*) и изгибе (*б*) и их отношения (*в*) для композитов, содержащих 0 (*1*), 0.5 (*2*) и 1.6% (*3*) многостенных углеродных нанотрубок, от концентрации стекловолокон.

и 11–20% при изгибе (рис. 2, *б*), что может быть связано с различием во вкладах «фрикционного» компонента межфазной адгезии [23] в зависимости от ориентации нанотрубок и доли транскристаллических структур на их поверхности в интегральной кристалличности связующего в гибридных композитах, испытывающего одновременное воздействие двух нуклеаторов: нанотрубок и стекловолокон [20, 25] (табл. 4).

Относительное упрочнение гибридных композитов по модулю упругости при растяжении (рис. 2, *a*) снижается до 30% по сравнению с соответствующими показателями для нанокомпозитов при содержании нанотрубок 0.5% и до 20% при содержании нанотрубок 1.6%. При максимальных содержаниях

стекловолокон и нанотрубок уменьшение прироста E_y в гибридных композитах может быть обусловлено тем, что ограничения молекулярной подвижности и стерические затруднения препятствуют росту нанокристаллических структур по мере перехода большей части связующего в граничные слои, что уменьшает их вклад в упрочнение, в то время как прирост модуля упругости при растяжении за счет ориентации стекловолокон возрастает (рис. 2, *в*). Именно ориентация стекловолокон определяет рост отношения модулей упругости при растяжении и при изгибе у микрокомпозитов по мере роста концентрации стекловолокна (рис. 2, *в*, кривая *1*), тогда как в гибридных композитах превосходство в модуле упругости при растяжении, связанное с вкладом

ориентированных нанокристаллических структур при умеренном содержании стекловолокон (0–30%), постепенно уменьшается, и при максимальной концентрации стекловолокон определяющим становится вклад ориентации последних.

Выводы

Установлено, что модифицирование ПЭТ небольшими добавками многостенных углеродных нанотрубок оказывает сильное структурообразующее воздействие на полимерную матрицу, что обеспечивает усиление связи между матрицей и анизотропным нанонаполнителем и проявляется в росте модуля упругости и прочности, величина которого зависит от содержания, степени диспергирования и ориентации нанотрубок, с одной стороны, и направления действия напряжения при механических испытаниях — с другой.

Степень упрочнения нанокompозитов резко снижается при замене частично-кристаллического ПЭТ на аморфный ПЭТ-Г, сохраняя при этом зависимость от степени ориентации нанотрубок и направления действия напряжения при испытаниях, что доказывает определяющую роль в армирующем эффекте ориентированных нанокристаллических структур, индуцированных поверхностью нанонаполнителя.

Прочность и модуль упругости гибридно-наполненных композитов, содержащих нанотрубки и стекловолокна, превышают показатели стеклопластиков на 20–30% при умеренном содержании стекловолокон, что объясняется повышенными механическими характеристиками наномодифицированной полимерной матрицы и зависит от содержания и степени ориентации анизотропных нано- и микроразмерных наполнителей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках задания 6.53 государственной программы научных исследований «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Полимерные материалы и технологии» национальной академии наук Беларуси.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Дубровский Владислав Викторович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6172-3371>
Адериха Владимир Николаевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4156-8017>
Песецкий Степан Степанович, член-корр. НАН
Беларуси, д.т.н., проф. (1949–2020),
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6540-9526>
Шаповалов Виталий Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7730-2635>

Список литературы

- [1] *Песецкий С. С.* Гибридное микро- и нанонаполнение конструкционных пластиков: синергизм армирующего действия // Полимерные материалы и технологии. 2015. Т. 1. № 2. С. 5.
- [2] *Песецкий С. С., Богданович С. П., Содылева Т. М.* Упрочнение полиамида 6 при гибридном наполнении коротким базальтовым волокном и наноглиной // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2017. Т. 61. № 2. С. 74–83.
- [3] *Песецкий С. С., Богданович С. П., Дубровский В. В., Содылева Т. М., Адериха В. Н., Усова В. Н.* Морфология и свойства гибридных композитов ПА6 с короткими углеродными волокнами и органоглиной // Полимерные материалы и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 45–57.
- [4] *Clifford M. J., Wan T. M.* Fiber reinforced nanocomposites: Mechanical properties of PA6/clay and glass fiber/PA6/clay nanocomposites // Polymer. 2010. V. 51. P. 535–539.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.11.046>
- [5] *Meszaros L., Deak T.* Preparation and mechanical properties of injection moulded polyamide 6 matrix hybrid nanocomposite // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 75. P. 22–27.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.11.013>
- [6] *Pedrazzoli D., Pegoretti A.* Silica nanoparticles as coupling agents for polypropylene/glass composites // Compos. Sci. Technol. 2013. V. 76. P. 77–83.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.12.016>
- [7] *Arao Y., Yumitori S., Suzuki H., Tanaka T., Katayama T.* Mechanical properties of injection-molded carbon fiber/polypropylene composites hybridized with nanofillers // Composites, Part A. 2013. V. 55. P. 19–26.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2013.08.002>
- [8] *Asadi A., Miller M., Moon R., Kalaitzidou K.* Improving the interfacial and mechanical properties of short glass fiber/epoxy composites by coating the glass fibers with cellophane nano crystals // eXPRESS Polym. Lett. 2016. V. 10 (7). P. 587–597.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.54>

- [9] *Munoz-Vulez M. F., Valadez-Gonzalez A., Herrera-Franco P. J.* Effect of fiber surface treatment on the incorporation of carbon nanotubes and on the micromechanical properties of a single-carbon fiber-epoxy matrix composite // *eXPRESS Polym. Lett.* 2017. V. 11 (9). P. 704–718. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2017.68>
- [10] *Pegoretti A., Mahmood H., Pedrazzoli D., Kalaitzidou K.* Improving fiber/matrix interfacial strength through graphene and graphene-oxide nano platelets // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 139 (1). ID 012004. <https://doi:10.1088/1757-899X/139/1/012004>
- [11] Дубровский В. В., Адериха В. Н., Шаповалов В. А., Песецкий С. С. Гибридное наполнение коротким стекловолокном и терморасширенным графитом в технологии высокомодульных композитов на основе полиэтилентерефталата // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. 2018. Т. 62. № 1. С. 120–128.
- [12] *Dubrovsky V. V., Shapovalov V. A., Aderikha V. N., Pesetskii S. S.* Effect of hybrid filling with short glass fibers and expanded graphite on structure, rheological and mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) // *Mater. Today Commun.* 2018. V. 17. P. 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2018.08.002>
- [13] *Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V.* Morphology and properties of PET/TPEE blends modified in the melt by diisocyanate chain extender and filled with short glass fiber // *J. Appl. Polym. Sci.* 2018. V. 135. ID 45711. <https://doi.org/10.1002/app.45711>
- [14] *Wunderlich B.* Equilibrium melting of flexible linear macromolecules // *Polym. Eng. Sci.* 1978. V. 18 (6). P. 431–436. <https://doi.org/10.1002/pen.760180603>
- [15] *Fakirov S.* Polymer nanocomposites: Why their mechanical performance does not justify the expectation and a possible solution to the problem? // *eXPRESS Polym. Lett.* 2020. V. 14 (5). P. 436–466. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.36>
- [16] *Ma P. C., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. K.* Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // *Composites, Part A.* 2010. V. 41. P. 1345–1367. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.07.003>
- [17] *May-Pat A., Avilés F., Toro P., Yazdani-Pedram M., Cauch-Rodríguez J. V.* Mechanical properties of PET composites using multiwalled carbon nanotubes functionalized by inorganic and itaconic acids // *eXPRESS Polym. Lett.* 2012. V. 6 (2). P. 96–106. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2012.11>
- [18] *Mills N. J.* *Plastics. Microstructure and Engineering Application.* Elsevier, 2005. P. 129–130. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-5148-6.X5000-4>
- [19] *Xu J. Z., Zhong G.-J., Hsiao B. S., Fua Q., Li Z.-M.* Low-dimensional carbonaceous nanofiller induced polymer crystallization // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. P. 555–593. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.06.005>
- [20] *Cruz-Delgado V. J., Ávila-Orta C. A., Espinoza-Martínez A. B., Mata-Padilla J. M., Solís-Rosales S. G., Jalbout A. F., Medellín-Rodríguez F. J., Hsiao B. S.* Carbon nanotube surface-induced crystallization of polyethylene terephthalate (PET) // *Polymer.* 2014. V. 55. P. 642–650. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.12.029>
- [21] *Ning N., Fu S., Zhang W., Chen F., Wang K., Deng H., Zhang Q., Fu Q.* Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. P. 1425–1455. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2011.12.005>
- [22] *Heeley E. L., Hughes D. J., Crabb E. M., Bowen J., Bikondo O., Mayoral B., Leung S., McNally T.* The formation of a nanohybrid shish-kebab (NHSK) structure in melt-processed composites of poly(ethylene terephthalate) (PET) and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) // *Polymer.* 2017. V. 117. P. 208–219. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.033>
- [23] *Karger-Kocsis J., Mahmood H., Pegoretti A.* Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites // *Prog. Mater. Sci.* 2015. V. 73. P. 1–43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.003>
- [24] *Choi N.-S., Takahashi K.* Fracture behavior of discontinuous fiber-reinforced injection molded polyester composites: Sections 1–2.3 // *Handbook of Thermoplastic Polymers: Homo-polymers, Copolymers and Composites* / Ed. S. Fakirov. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. Ch. 25. P. 1173–1178. <https://doi.org/10.1002/3527601961.ch25a>
- [25] *Gauthier C., Chailan J.-F., Chauchard J.* Utilisation de l'analyse viscoélastique dynamique à l'étude de la cristallisation isotherme du poly(téréphthalate d'éthylène) amorphe. Application à des composites unidirectionnels avec fibres de verre // *Die Makromolekulare Chemie.* 1992. V. 193. P. 1001–1009. <https://doi.org/10.1002/macp.1992.021930416>

ЭЛЕКТРЕТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ВАНАДИЙ- И ФОСФОРСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

© Е. А. Новожилова¹, А. А. Малыгин¹, А. А. Рычков², А. Е. Кузнецов²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена,
190086, г. Санкт-Петербург, Вознесенский пр., д. 39
E-mail: puhmicronecrokilldozer@gmail.com

Поступила в Редакцию 1 сентября 2020 г.
После доработки 8 апреля 2021 г.
Принята к публикации 22 апреля 2021 г.

Синтезированы органо-неорганические композиционные материалы на основе пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими функциональными группами. Выявлено повышение гидрофильности поверхности модифицированных фторполимерных пленок, наиболее значительное для фосфорсодержащих систем. Установлено изменение энергетических характеристик модифицированных пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, заключающееся в перераспределении полярной и дисперсионной составляющих свободной энергии поверхности. Образцы фторполимеров с двухкомпонентной ванадий-фосфорсодержащей системой, в которой атомы фосфора расположены на поверхности, обладают наибольшей полярной составляющей поверхностной энергии за счет гидролитической активности фосфора, усиленной наличием в двухкомпонентной системе синергиста-ванадия. Установлены изменения морфологии поверхности фторполимеров после модифицирования, выявлена связь между энергетическими характеристиками и морфологией поверхности модифицированных полимерных пленок. Показано увеличение стабильности заряда электретных материалов на основе модифицированных фторполимерных пленок. Наиболее стабильными электретами являются пленки политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом с монокомпонентной ванадийсодержащей системой на поверхности.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом; химическое модифицирование; ванадий- и фосфорсодержащие структуры; энергетические характеристики поверхности; электретные свойства

DOI: 10.31857/S0044461821060116

Одним из направлений использования полимерных материалов является создание на их основе электретов, которые находят применение в акустических и электромеханических преобразователях, электрофильтрах, в микросистемной технике, нелинейной оптике и молекулярной биологии [1, 2]. Самыми высокими электретными характеристиками на сегодня обладают фторполимеры. Ранее проведенные исследования показали, что модифицирование поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ), сопо-

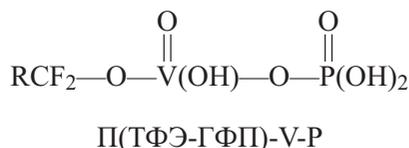
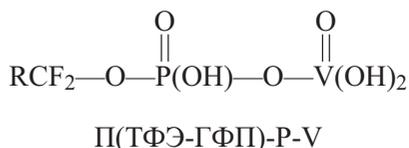
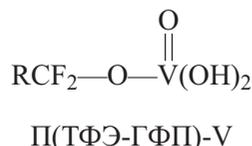
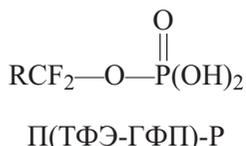
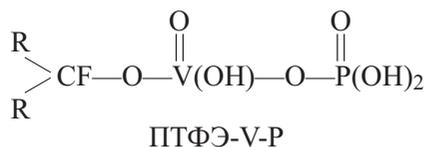
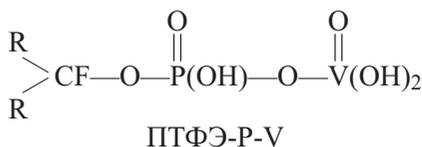
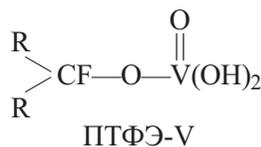
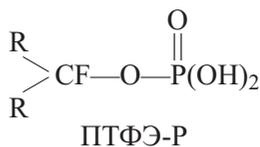
лимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)] фосфор- и (или) титансодержащими структурами позволяет увеличить стабильность их электретного заряда [3]. При этом на электретные свойства и энергетические характеристики поверхности органо-неорганических композиций влияют химическая природа модификатора, соотношение и взаимное расположение элементов в двухкомпонентных поверхностных структурах. Одним из перспективных методов, позволяющих модифицировать

поверхность полимеров и стабилизировать их электретные характеристики, является метод молекулярного наслаивания [4].

Цель работы — синтез на поверхности пленок ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) моно- и двухкомпонентных ванадий- и фосфорсодержащих структур и исследование взаимосвязи структурно-химических, энергетических и морфологических характеристик модифицированной поверхности и электретных свойств полученных материалов.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали пленки ПТФЭ марки Ф4-ЭА, толщина которых со-



Синтез проводили в реакторе проточного типа при температуре 100°C. Пленки фторполимеров помещали в реактор, где в токе сухого воздуха (влажность < 100 мг·м⁻³) физически сорбированная вода и прочие загрязнения удалялись с поверхности полимерных матриц. Затем в реактор в токе осушенного газа-носителя (воздуха) подавали пары РСl₃ или VOCl₃. После прекращения подачи реагента реактор продували осушенным газом-носителем для удаления избытка реагента и побочных продуктов реакции. Затем в реактор в потоке газа-носителя подавали пары воды. После завершения парофазного гидролиза из реактора осушенным газом-носителем удаляли

оставляла 13 мкм, металлизированные с одной стороны, а также пленки П(ТФЭ-ГФП) марки Hostafflon FER толщиной 50 мкм. На поверхности пленок были синтезированы моно- и двухкомпонентные фосфор- и ванадийсодержащие системы путем обработки их парами РСl₃ (ос.ч., АО «ЛенРеактив»), VOCl₃ (ос.ч., АО «ЛенРеактив») и Н₂О. Пленки с двухкомпонентными системами отличались последовательностью обработки поверхности парами РСl₃ (VOCl₃) и Н₂О, а затем VOCl₃ (РСl₃) и Н₂О. Исследования, проведенные ранее авторами данной работы, позволяют предположить, что состав и строение привитых поверхностных наноструктур на ПТФЭ и П(ТФЭ-ГФП) можно представить следующим образом:

избыток паров воды и побочные продукты реакции. Для синтеза двухкомпонентных систем повторяли цикл молекулярного наслаивания, используя другой реагент (РСl₃ или VOCl₃). О завершении процессов хемосорбции и гидролиза судили по прекращению выделения побочных продуктов реакций. После синтеза образцы полимерных пленок выдерживали в средах с относительной влажностью < 5 и 75% до постоянной массы при температуре 25°C.

Энергетические характеристики поверхности исходных и модифицированных фторполимерных пленок исследовали методом измерения краевого угла смачивания двумя тестовыми жидкостями на

установке DSA14 (KRUSS). На основании полученных данных проводили расчет свободной энергии поверхности и ее дисперсионной и полярной составляющих методом Фоукса. Морфологию поверхности фторполимерных пленок исследовали с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 Pro (ООО «НТ-МДТ»). Измерения проводили методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. Сканирование поверхности образцов проводили в двух режимах — измерения топографии и фазового контраста.

Стабильность электретных характеристик исходных и модифицированных фторполимерных пленок оценивали методом термостимулированной релаксации поверхностного потенциала, подробно описанным в [5]. Исходные и модифицированные образцы политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом подвергали электретированию в положительном коронном разряде в течение 30 с до начального поверхностного потенциала $V_0 = +215$ В (ПТФЭ) и $V_0 = +1800$ В [П(ТФЭ-ГФП)]. Предварительно неметаллизированные образцы П(ТФЭ-ГФП) были закреплены на алюминиевой подложке. Электретирование проводили на трехэлектродной установке, состоящей из анода, катода и управляющего сетчатого электрода между ними, который позволял контролировать значение потенциала заряжаемой поверхности. После электретирования пленки помещали на металлический предметный столик, где происходил их нагрев с постоянной скоростью 8.15 град·мин⁻¹. Над образцами располагался экранированный вращающимся диском с отверстиями электрод, с помощью которого регистрировали изменение поверхностного потенциала образцов в зависимости от температуры.

На основании экспериментальных зависимостей поверхностного потенциала пленок от температуры были получены энергетические спектры центров захвата заряда. Расчеты проводили с помощью программы «Виртуальный эксперимент 2.5»,* в основе которой лежит модель релаксации поверхностного заряда в электретах, разработанная в соответствии с теорией Симмонса [5]. При построении энергетических спектров ловушек использовали значения частотных факторов, найденные ранее авторами данной статьи: для исходных образцов ПТФЭ частотный фактор равен $7 \cdot 10^{13}$ Гц, для модифицированных — $5 \cdot 10^{12}$ Гц; частотные факторы исходных и модифицированных

образцов П(ТФЭ-ГФП) равны $1 \cdot 10^{13}$ и $7.3 \cdot 10^{12}$ Гц соответственно.

Обсуждение результатов

Модифицирование поверхности пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом Р- и V-содержащими структурами приводит к повышению гидрофильности поверхности полимеров по сравнению с немодифицированными пленками (табл. 1). Следует отметить, что выдержка во влажной среде практически не оказывает влияния на смачиваемость поверхности образцов политетрафторэтилена с монокомпонентными фосфор- и ванадийсодержащими системами, однако для пленок с двухкомпонентными Р-V и V-P-системами на поверхности наблюдается существенное повышение гидрофильности. Образец ПТФЭ-V-P после выдержки при относительной влажности 75% является наиболее гидрофильным.

Немодифицированные образцы сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом характеризуются более гидрофобными свойствами и низким значением поверхностной энергии (рис. 1) по сравнению с политетрафторэтиленом. В значительной мере это связано с тем, что поверхность пленки ПТФЭ марки Ф4-ЭА подвергалась обработке в тлеющем разряде для повышения адгезии к металлам. Кроме того, несмачиваемость пленки сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и относительно низкая свободная энергия поверхности обусловлены наличием групп вида —CF₃ [6], отличающим П(ТФЭ-ГФП) от ПТФЭ. Модифицирование сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ванадий- и фосфорсодержащими структурами приводит к более интенсивной гидрофилизации поверхности сополимера, чем у политетрафторэтилена. У всех модифицированных образцов П(ТФЭ-ГФП) наблюдается уменьшение краевого угла смачивания, наиболее гидрофильным является образец П(ТФЭ-ГФП)-V-P — краевой угол смачивания данной системы водой уменьшается на 13.4° и 12.8° у образцов, выдержанных в средах с относительной влажностью <5 и 75% соответственно.

Влажность среды, в которой выдерживались образцы фторполимерных пленок, оказывает значительное влияние на их поверхностную энергию.

Образцы пленок политетрафторэтилена, выдержанные в среде с относительной влажностью <5%, можно сгруппировать в следующий ряд по мере уменьшения полярной составляющей свободной энергии поверхности (рис. 2, а): ПТФЭ-V-P > ПТФЭ-R-V > ПТФЭ-R > ПТФЭ-V > ПТФЭ.

* Программа для численного моделирования релаксации заряда электризованных диэлектриков («Виртуальный эксперимент 2.5»).

Таблица 1

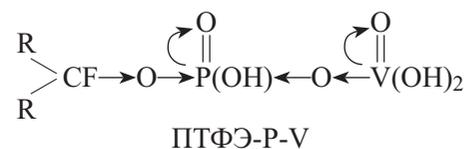
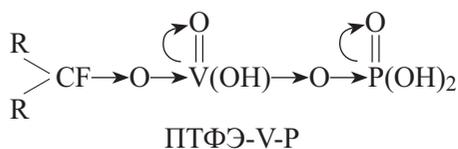
Краевые углы смачивания водой и глицерином поверхности исходных и модифицированных пленок политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

Образец	Краевой угол смачивания θ , град, при относительной влажности, %			
	<5		75	
	вода	глицерин	вода	глицерин
ПТФЭ _{исх}	97.7 ± 1.8	82.8 ± 1.4	91.3 ± 2.0	81.1 ± 0.8
ПТФЭ-Р	87.3 ± 2.0	78.8 ± 1.2	87.5 ± 1.1	80.1 ± 0.4
ПТФЭ-V	90.7 ± 1.9	84.1 ± 0.3	91.1 ± 1.3	86.6 ± 1.0
ПТФЭ-V-Р	86.4 ± 2.1	89.2 ± 0.5	82.6 ± 1.6	90.4 ± 1.1
ПТФЭ-Р-V	92.0 ± 1.6	91.6 ± 1.0	85.2 ± 2.0	89.1 ± 0.4
П(ТФЭ-ГФП) _{исх}	112.2 ± 1.7	101.0 ± 0.4	109.3 ± 1.2	100.9 ± 0.1
П(ТФЭ-ГФП)-Р	102.0 ± 1.9	95.9 ± 0.1	100.3 ± 2.1	96.1 ± 0.8
П(ТФЭ-ГФП)-V	103.5 ± 2.0	99.2 ± 1.3	101.9 ± 0.9	97.0 ± 0.2
П(ТФЭ-ГФП)-V-Р	98.8 ± 1.4	96.3 ± 0.2	96.5 ± 1.7	95.0 ± 1.0
П(ТФЭ-ГФП)-Р-V	99.8 ± 2.0	96.7 ± 0.7	99.3 ± 1.8	97.4 ± 1.4

Примечание. Обозначение образцов: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированные одиночными фосфороксидными (-Р) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-Р-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-Р) системами.

Полярная составляющая поверхностной энергии осушенных ПТФЭ-Р и ПТФЭ-V возрастает по сравнению с аналогичной величиной у немодифицированной полимерной пленки, а образцы с двухкомпонентными системами показывают еще большее возрастание полярной компоненты поверхностной энергии. Среди двухкомпонентных фосфор- и ванадийсодержащих систем полярная составляющая выше у ПТФЭ-V-Р, чем у ПТФЭ-Р-V. Это объясняется тем, что в обеих двухкомпонентных системах мак-

симальный отрицательный заряд сконцентрирован на атомах фосфора. Однако в ПТФЭ-V-Р происходит смещение электронной плотности от С к V, а затем к поверхностным атомам Р, а в ПТФЭ-Р-V электронная плотность смещается от атомов V, расположенных на поверхности, и от атома С из полимерной цепи к атому Р, занимающему промежуточное положение между полимерной пленкой и поверхностными ванадийоксидными структурами.



После выдержки композиций в среде с относительной влажностью 75% (рис. 1, б) наблюдается возрастание полярной составляющей поверхностной энергии образцов политетрафторэтилена с ванадий- и фосфороксидными системами по сравнению с образцами, выдержанными в среде с относительной влажностью <5%. Полярная составляющая свободной энергии поверхности образцов политетрафторэтилена после выдержки в атмосфере с относительной влажностью 75% представлена от наибольшего к наименьшему значению в ряду ПТФЭ-V-Р > ПТФЭ-Р-V > ПТФЭ-V > ПТФЭ-Р > ПТФЭ.

Наиболее значительные изменения наблюдаются для двухкомпонентной композиции ПТФЭ-V-Р — после выдержки в среде с относительной влажностью 75% атомы фосфора на поверхности такой системы образуют координационную связь с молекулами воды, что приводит к смещению электронной плотности от атома кислорода молекулы H₂O к атому фосфора. В этом же направлении происходит передача электронов с менее электроотрицательного ванадийсодержащего центра. Таким образом, на атоме фосфора после выдержки пленки ПТФЭ-V-Р во влажной среде формируется большой избыточ-

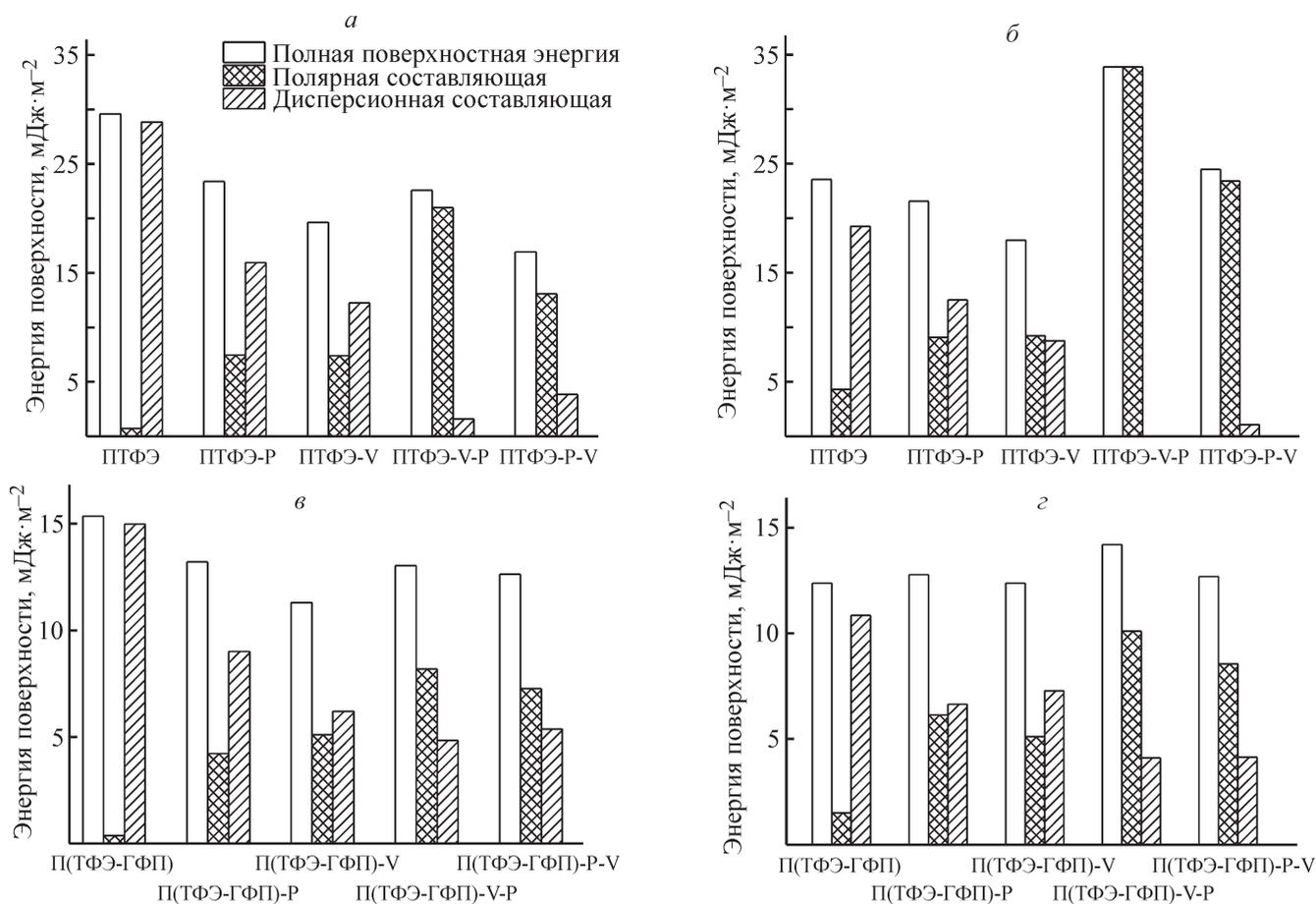


Рис. 1. Поверхностная энергия исходных, фосфор- и ванадийсодержащих образцов политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, выдержанных в средах с различной влажностью.

Относительная влажность (%): а, в — <5; б, з — 75.

Обозначение образцов: политетрафторэтилен (ПТФЭ) и сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированные одиночными фосфороксидными (-Р) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-Р-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-Р) системами.

ный отрицательный заряд, чем в осушенном образце. Молекулы воды, координационно связанные с фосфорсодержащими группами, являются центрами образования водородных связей с физически сорбированной водой [7], что способствует интенсивному росту полярной составляющей поверхностной энергии ПТФЭ-V-Р.

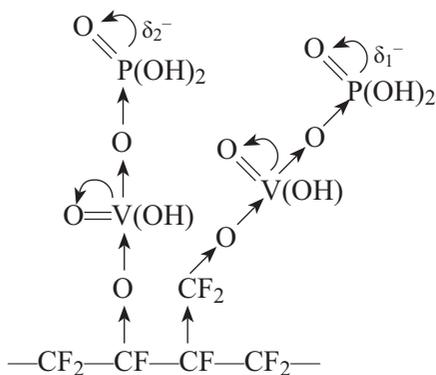
Выдержка во влажной среде П(ТФЭ-ГФП) оказывает меньшее влияние на поверхностную энергию двухкомпонентных модифицированных пленок, чем в случае ПТФЭ, что обусловлено наличием боковых перфторметильных групп в цепи сополимера. Расчет свободной энергии поверхности, а также ее полярной и дисперсионной составляющих показывает закономерный рост полярной составляющей поверхностной энергии осушенных модифицированных образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

(рис. 1, в): П(ТФЭ-ГФП)-V-Р > П(ТФЭ-ГФП)-Р-V > П(ТФЭ-ГФП)-V > П(ТФЭ-ГФП)-Р > П(ТФЭ-ГФП).

Возрастание полярной составляющей поверхностной энергии пленок П(ТФЭ-ГФП), выдержанных в среде с относительной влажностью 75% (рис. 1, з): П(ТФЭ-ГФП)-V-Р > П(ТФЭ-ГФП)-Р-V > П(ТФЭ-ГФП)-Р > П(ТФЭ-ГФП)-V > П(ТФЭ-ГФП).

После выдержки в среде с относительной влажностью 75% у образца П(ТФЭ-ГФП) с ванадий-фосфорсодержащей системой наблюдается рост полярной составляющей по сравнению с П(ТФЭ-ГФП)-Р, П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-Р-V, что в целом соответствует модели перераспределения электронной плотности, описанной для ПТФЭ. Однако полярная составляющая поверхностной энергии данного образца возрастает меньше, чем у образца ПТФЭ с такой же ванадий-фосфороксидной системой. В соответ-

ствии со строением полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП) необходимо учитывать наличие дефектов структуры, а следовательно, и возможных центров хемосорбции для PCl_3 и VOCl_3 также и на первичных атомах углерода, представленных в составе групп — CF_3 . Атомы фосфора и ванадия в составе моно- и двухкомпонентных систем, связанных с первичными атомами углерода, которые в свою очередь связаны с двумя атомами фтора с более высокой электроотрицательностью, будут в меньшей степени влиять на смещение электронов с углерода перфторметильной группы, чем с вторичных атомов углерода основной полимерной цепи, и соответственно будут иметь меньший избыточный отрицательный заряд. В случае П(ТФЭ-ГФП)-V-P, по всей видимости, гидратированные V-P-центры, связанные с перфторметильной группой, находясь на поверхности, затрудняют доступ воды к V-P-структурам, присоединенным к основной полимерной цепи, что препятствует образованию координационных и водородных связей воды с фосфором, имеющим большой отрицательный заряд δ_2^- в составе V-P-структур, связанных с вторичным атомом углерода. Поскольку атом фосфора в V-P-группах, связанных с перфторметильной группой, концентрирует на себе меньший отрицательный заряд δ_1^- , интенсивность его взаимодействия с молекулами воды во влажной воздушной среде ниже, что и определяет более интенсивный рост полярной составляющей свободной энергии поверхности у ПТФЭ-V-P по сравнению с образцом П(ТФЭ-ГФП)-V-P, распределение электронной плотности в котором может быть представлено следующим образом:



Таким образом, энергетические свойства поверхности фторполимеров, модифицированных моно- и двухкомпонентными элементоксидными системами, определяются составом реакционноспособных центров полимерной матрицы и привитых наноструктур, а также в значительной степени зависят от взаимного расположения фосфора и ванадия в поверхност-

ных наноструктурах, которое определяется последовательностью обработки полимера парами PCl_3 и VOCl_3 .

Полученные данные атомно-силовой микроскопии свидетельствуют о том, что химическое модифицирование поверхности политетрафторэтилена по большей части не влияет на его морфологию, что может быть связано с малым количеством привитых функциональных групп на поверхности вследствие высокой химической стойкости полимера и соответственно малой концентрацией дефектов структуры, являющихся центрами хемосорбции. Однако для двухкомпонентных систем P-V и V-P на политетрафторэтилене характерно образование областей с латеральными размерами соответственно ~ 200 и ~ 150 нм, отличающихся по адгезионным свойствам от поверхности исходной подложки (рис. 2). Это свидетельствует о том, что эти области имеют химический состав, отличный от состава полимера. Исходя из особенностей энергетических характеристик поверхностей данных образцов, можно предположить, что данные структуры являются P-V- и V-P-содержащими центрами, вокруг которых формируется гидратная оболочка ввиду высокой гидролитической активности фосфора. Полученные данные АСМ-реконструкции поверхности политетрафторэтилена согласуются с ранее представленной моделью распределения электронной плотности между атомами привитых ванадий-фосфорсодержащих групп.

На поверхности модифицированных образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом в отличие от исходного политетрафторэтилена как в моно-, так и в двухкомпонентных системах появления областей с иными адгезионными характеристиками не наблюдается. Это связано с тем, что из-за особенностей строения полимерной цепи П(ТФЭ-ГФП) ванадий-фосфорсодержащие структуры, связанные с перфторметильной группой, в которых фосфор имеет меньший отрицательный заряд, затрудняют доступ воды к таким же структурам на основной полимерной цепи, имеющим в составе фосфор с большим отрицательным зарядом и способным активно сорбировать воду.

Как показали дальнейшие исследования, энергетические свойства и морфология поверхности модифицированных фторполимерных материалов влияют и на устойчивость их электретных характеристик. Модифицирование ПТФЭ ванадий- и фосфорсодержащими структурами приводит к увеличению стабильности электретного заряда полимера (рис. 3, а), которую можно оценить по температурам начала уменьшения величины заряда и снижения до уровня

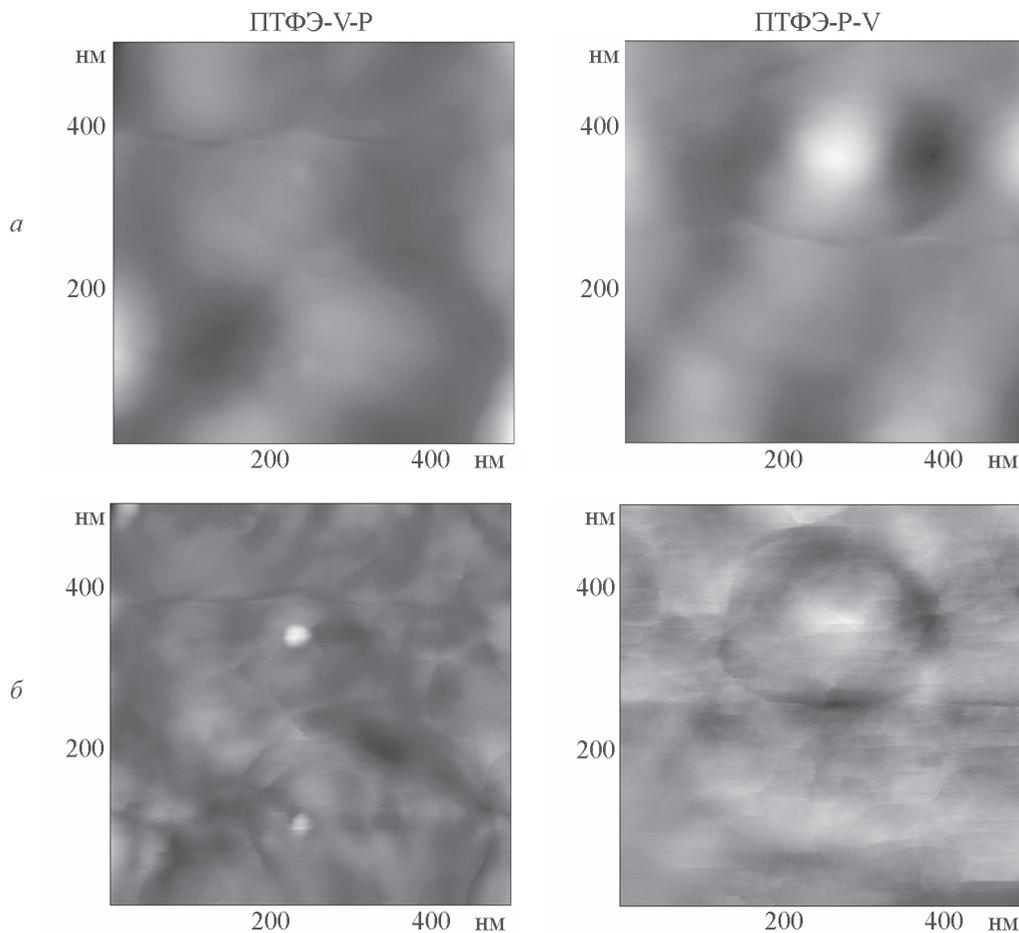


Рис. 2. Реконструкция поверхности модифицированного политетрафторэтилена с применением атомно-силовой микроскопии: *а* — топография, *б* — фазовый контраст.

Обозначение образцов — политетрафторэтилен (ПТФЭ), модифицированный двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

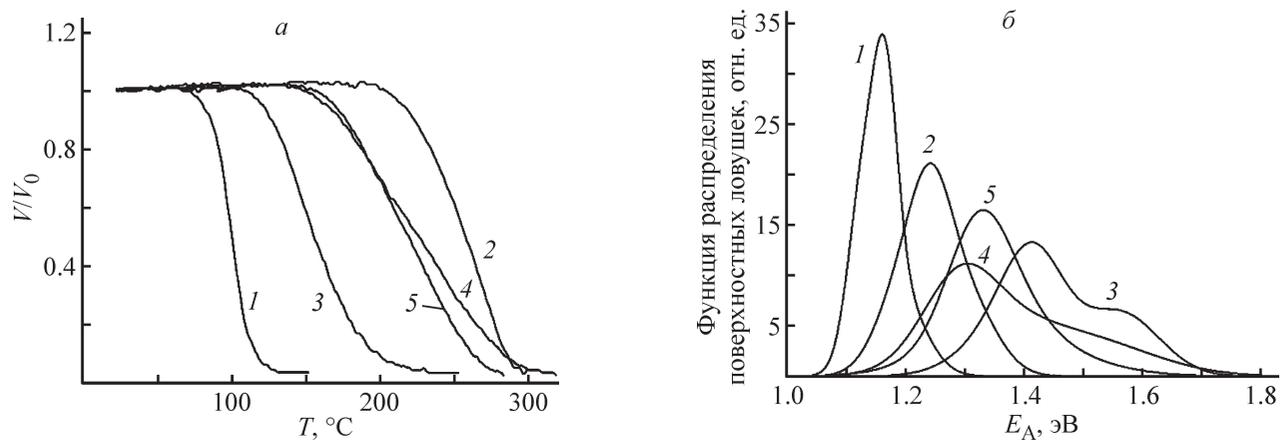


Рис. 3. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала (*а*) и энергетические спектры центров захвата заряда (*б*) в исходном и модифицированных образцах политетрафторэтилена.

1 — ПТФЭ, 2 — ПТФЭ-Р, 3 — ПТФЭ-В, 4 — ПТФЭ-V-P, 5 — ПТФЭ-P-V.

Обозначение образцов: политетрафторэтилен (ПТФЭ), модифицированный одиночными фосфороксидными (-Р) и ванадийоксидными (-В) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-P-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-P) системами.

50% от исходного значения ($V/V_0 \approx 0.5$) (температура полуспада заряда T^{**}). По значению T^{**} электреты на основе политетрафторэтилена можно расположить в следующий ряд по мере уменьшения их стабильности: ПТФЭ-V ($T^{**} = 225^\circ\text{C}$) > ПТФЭ-V-P ($T^{**} = 190^\circ\text{C}$) > ПТФЭ-P-V ($T^{**} = 185^\circ\text{C}$) > ПТФЭ-P ($T^{**} = 160^\circ\text{C}$) > ПТФЭ ($T^{**} = 99^\circ\text{C}$).

Из данных термостимулированной релаксации поверхностного потенциала следует, что наиболее стабильными электретными характеристиками обладают образцы политетрафторэтилена с ванадийсодержащими структурами. Это справедливо как для монокомпонентных, так и для двухкомпонентных систем. Так, самым стабильным электретом является ПТФЭ-V, в то время как образцы ПТФЭ с двухкомпонентными системами хотя и превосходят фосфорсодержащий образец по стабильности электретного заряда, но уступают монокомпонентной ванадийоксидной системе на ПТФЭ. Причина сравнительно низкой стабильности электретного заряда двухкомпонентных систем заключается в особенностях их энергетических характеристик. В нормальных условиях при контакте с влажной средой происходит присоединение молекул воды к атомам фосфора в составе двухкомпонентных систем за счет образования координационных связей и, как следствие, образование водородных связей координационно связанной воды с физически сорбированной водой по механизму, описанному ранее. Наличие сорбированной воды на поверхности полимерной пленки приводит к снижению электронной плотности, передаваемой фосфору в двухкомпонентных системах координационно связанными

молекулами H_2O , что в свою очередь уменьшает его избыточный отрицательный заряд, поэтому такой атом фосфора становится менее энергетически глубокой ловушкой электретного положительного заряда [8]. Релаксация электретного гомозаряда связана с удельной поверхностной проводимостью полимерной пленки, возрастающей с увеличением относительной влажности среды, в которой выдерживается электретный материал [9]. Избыточный отрицательный заряд на атомах фосфора в двухкомпонентных системах, потенциально позволяющий образовывать энергетически глубокие центры захвата электретного заряда, нивелируется физически сорбированной водой, из-за которой происходит формирование проводящих каналов в объеме фторполимерной пленки и, как следствие, увеличение удельной поверхностной проводимости. Наличие физически сорбированной воды на поверхности пленок ПТФЭ с двухкомпонентными системами и является причиной сравнительно низкой стабильности их электретного заряда.

Как следует из зависимостей поверхностного потенциала полимеров от температуры, наблюдается повышение стабильности электретного заряда образцов сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (рис. 4, а), модифицированных моно- и двухкомпонентными Р- и V-оксидными системами, в целом аналогичное модифицированным образцам политетрафторэтилена. Оценивая стабильность полимерных материалов по температуре полуспада электретного заряда, можно расположить образцы П(ТФЭ-ГФП) следующим образом, от более к менее стабильному: П(ТФЭ-ГФП)-V

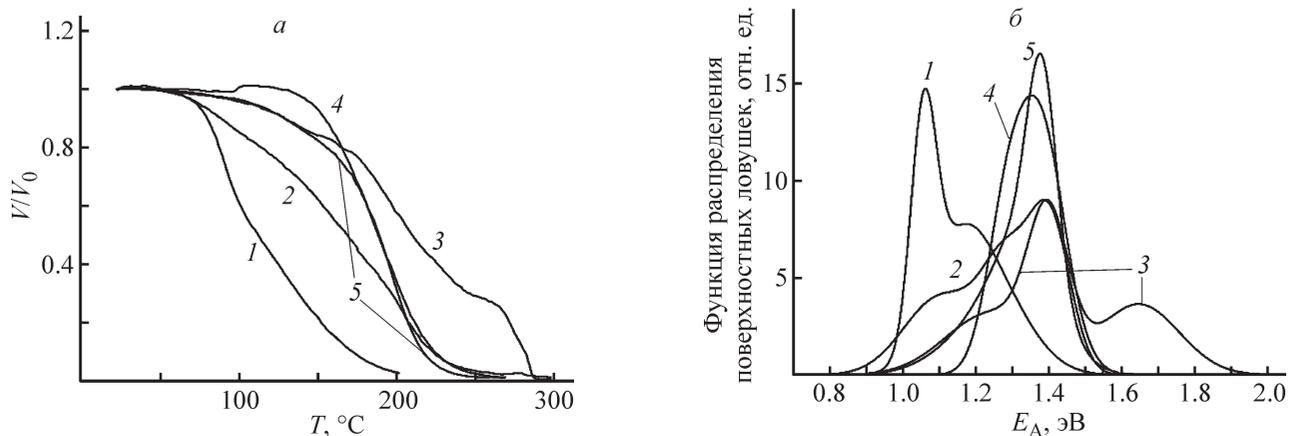


Рис. 4. Термостимулированная релаксация поверхностного потенциала (а) и энергетические спектры центров захвата заряда (б) в исходном и модифицированных образцах сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.

1 — П(ТФЭ-ГФП), 2 — П(ТФЭ-ГФП)-Р, 3 — П(ТФЭ-ГФП)-V, 4 — П(ТФЭ-ГФП)-V-Р, 5 — П(ТФЭ-ГФП)-Р-V.

Обозначение образцов: сополимер тетрафторэтилена с гексафторпропиленом [П(ТФЭ-ГФП)], модифицированный одиночными фосфороксидными (-Р) и ванадийоксидными (-V) структурами, а также двухкомпонентными фосфор-ванадийсодержащими (-Р-V) и ванадий-фосфорсодержащими (-V-Р) системами.

$(T^{**} = 210^{\circ}\text{C}) \gg \text{П(ТФЭ-ГФП)-V-P} (T^{**} = 189^{\circ}\text{C}) > \text{П(ТФЭ-ГФП)-P-V} (T^{**} = 188^{\circ}\text{C}) > \text{П(ТФЭ-ГФП)-P} (T^{**} = 168^{\circ}\text{C}) > \text{П(ТФЭ-ГФП)} (T^{**} = 111^{\circ}\text{C})$.

Наилучшими электретными характеристиками обладают образцы П(ТФЭ-ГФП)-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-P (рис. 4, а, кривые 3 и 4). Поверхностный потенциал немодифицированного П(ТФЭ-ГФП) и образца с Р-оксидной системой (рис. 4, а, кривые 1 и 2) на поверхности начинает уменьшаться уже при $\sim 50^{\circ}\text{C}$. Ванадийсодержащий образец отличается наибольшей стабильностью электретного заряда. Из зависимости потенциала поверхности от температуры для П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 4, а, кривая 3) следует, что характер релаксации его поверхностного потенциала изменяется с увеличением температуры, что, по-видимому, свидетельствует об участии в релаксационных процессах разных групп ловушек заряда. Исходя из модели перераспределения электронной плотности и особенностей структуры полимера, можно предположить, что сначала электретный заряд релаксирует из центров захвата с наименьшей энергией активации, которые являются дефектами структуры полимерной цепи. Затем заряд релаксирует из ванадийоксидных ловушек, связанных с первичными атомами углерода перфторметильных групп, и только потом — из ванадийоксидных ловушек, связанных со вторичными атомами углерода основной цепи.

Образцы с двойными системами P-V и V-P обладают практически одинаковой стабильностью электретного заряда, однако механизм релаксации поверхностного потенциала П(ТФЭ-ГФП)-V-P отличается от релаксации П(ТФЭ-ГФП)-P-V в интервале температур $\sim 50\text{--}175^{\circ}\text{C}$. В этом интервале, по-видимому, происходит разрыв водородных связей фосфора в составе V-P-системы с физически сорбированной водой вследствие нагрева полимерной пленки, что позволяет фосфору в процессе нагревания увеличивать отрицательный заряд и более эффективно удерживать положительный электретный заряд на поверхности П(ТФЭ-ГФП)-V-P. На релаксацию заряда в образце П(ТФЭ-ГФП)-P-V сорбция и соответственно разрыв связей с водой оказывает значительно меньшее влияние из-за менее электроотрицательного ванадия на поверхности. Это также свидетельствует о влиянии последовательности введения фосфор- и ванадийсодержащих добавок и взаимного расположения элементоксидных структур в составе двухкомпонентных систем на электретные свойства полимерного материала. В аналогичном образце ПТФЭ-V-P характер релаксации представляется иным. В указанном интервале температур релаксация поверхностного потенциала происходит так же, как и в образце ПТФЭ-P-V,

что объясняется бóльшим отрицательным зарядом на атоме фосфора в ПТФЭ-V-P, водородные связи которого с водой разорвать труднее, чем в образце П(ТФЭ-ГФП)-V-P, по причине разных значений избыточного отрицательного заряда на атоме фосфора (рис. 3, 4), поэтому физически сорбированная вода в данном случае играет решающую роль в процессе релаксации электретного заряда.

Электретный материал на основе немодифицированной пленки ПТФЭ характеризуется наличием центров захвата заряда с E_A , равной 1.16 эВ, и небольшим количеством ловушек с $E_A = 1.26$ эВ, связанным с дефектами структуры полимерной пленки. Энергетический спектр фосфорсодержащего образца ПТФЭ характеризуется пиком в области $E_A = 1.24$ эВ, соответствующим образованию фосфорсодержащих центров захвата заряда с высокой концентрацией, и небольшим количеством ловушек заряда с $E_A = 1.32$ эВ, характеризующим группировку P=O. Образец ПТФЭ-V содержит ловушки с $E_A = 1.41$ эВ и $E_A = 1.56$ эВ, по всей видимости связанные непосредственно с атомом ванадия, а также с атомом кислорода, связанным с V двойной связью. Кроме того, присутствует небольшое количество ловушек с $E_A = 1.3$ эВ, характерных и для двойных систем P-V и V-P на ПТФЭ. Наиболее высокими значениями энергии активации обладают ловушки в образцах с ванадийсодержащими функциональными группами, в том числе в сочетании с фосфороксидными центрами (рис. 3, б, кривые 3–5). Образцами, обладающими наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда, являются ПТФЭ-V и ПТФЭ-V-P.

Исходный образец П(ТФЭ-ГФП) обладает двумя группами ловушек заряда на поверхности (рис. 4, б, кривая 1) с энергией активации 1.15 и 1.25 эВ. По-видимому, это обусловлено различной природой звеньев цепи сополимера, а также дефектами поверхности матрицы. Образцы П(ТФЭ-ГФП)-P и П(ТФЭ-ГФП)-V (рис. 4, б, кривые 2, 3) характеризуются наличием трех различных групп ловушек заряда — 1.10, 1.29, 1.41 эВ и 1.24, 1.40, 1.65 эВ соответственно. Здесь можно отметить появление фосфор- и ванадийсодержащих центров захвата заряда, связанных с первичными и вторичными атомами углерода. Наиболее высокоэнергетическими центрами захвата заряда, как видно из восстановленных спектров, обладает ванадийсодержащий образец, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

Спектры П(ТФЭ-ГФП)-P-V и П(ТФЭ-ГФП)-V-P практически идентичны, однако для образца с системой P-V наблюдается более высокая концентра-

ция ловушек с энергией активации 1.40–1.41 эВ, характерных и для ванадийсодержащего, и для фосфорсодержащего образца, а также незначительное повышение концентрации центров захвата заряда с энергией активации 1.24 эВ. Можно предположить, что происходит увеличение концентрации ванадийсодержащих ловушек образца П(ТФЭ-ГФП)-Р-V, связанных с фосфором и имеющих идентичную энергию активации, как и в монокомпонентной ванадийсодержащей системе на П(ТФЭ-ГФП), однако стабильность электретных характеристик такой системы уступает системе П(ТФЭ-ГФП)-V ввиду наличия фосфороксидных группировок в составе двухкомпонентной системы, связанных с молекулами воды и являющихся низкоэнергетическими центрами захвата заряда.

Выводы

Модифицирование политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ванадий- и фосфорсодержащими наноструктурами приводит к гидрофилизации их поверхности — после выдержки в среде с относительной влажностью <5% для модифицированных образцов политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом уменьшение θ составляет 5.7–11.3 и 8.7–13.4° соответственно. После выдержки во влажной среде θ уменьшается на 0.2–8.7° для модифицированных образцов политетрафторэтилена и на 7.4–12.8° для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом с элементсодержащими структурами на поверхности.

При модифицировании фторполимерных пленок ванадий- и фосфорсодержащими структурами происходит перераспределение составляющих свободной энергии их поверхности — полярная составляющая для модифицированных образцов фторполимеров возрастает, причем наибольший ее рост наблюдается для ПТФЭ-V-P и П(ТФЭ-ГФП)-V-P после выдержки во влажной среде. Это может быть связано с сорбцией воды из-за высокой гидролитической активности атома фосфора, расположенного на поверхности двухкомпонентной структуры.

Морфология поверхности образцов ПТФЭ-Р-V и ПТФЭ-V-P характеризуется наличием гидратированных областей вокруг двухкомпонентных систем, при этом у аналогичных образцов П(ТФЭ-ГФП) гидратированные области отсутствуют, что подтверждается данными по энергетическим характеристикам поверхности рассмотренных фторполимерных пленок.

Стабильность электретов на основе фторполимеров, модифицированных ванадий- и фосфорсодержащими группировками, возрастает по сравнению с электретами на основе немодифицированных полимерных пленок ввиду образования энергетически глубоких центров захвата заряда, связанных с элементсодержащими функциональными группами на поверхности фторполимеров. Наибольшей стабильностью электретного заряда и наиболее энергетически глубокими ловушками характеризуются ванадийсодержащие образцы политетрафторэтилена и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом ввиду особенностей перераспределения электронной плотности между атомами элементсодержащих группировок.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-33-90074.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье. Соавтор А. А. Малыгин заявляет, что он является заместителем главного редактора Журнала прикладной химии.

Информация об авторах

Новожилова Елена Анатольевна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9084-7683>
Малыгин Анатолий Алексеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1818-7761>
Рычков Андрей Александрович, д.ф.-м.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0627-8594>
Кузнецов Алексей Евгеньевич, к.ф.-м.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7435-2207>

Список литературы

- [1] Новиков Г. К., Федчишин В. В., Ещенко Д. А., Кушителъ Л. Е. Влияние плотности и концентрации центров захвата на подвижность носителей заряда в полимерных диэлектриках // Электротехника: Сетевой электрон. науч. журн. 2016. № 2. С. 61–65.
- [2] Лучников А. П. Электретные пленки в приборах микросистемной электроники // Микросистемная техника. 2002. № 12. С. 12–17.
- [3] Радюк Е. А., Соснов Е. А., Малыгин А. А., Рычков А. А., Кузнецов А. Е. Свойства пленок политетрафторэтилена, модифицированных титан- и фос-

- фороксидными структурами // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 8. С. 1036–1042.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819080115>
[Radyuk E. A., Sosnov E. A., Malygin A. A., Rychkov A. A., Kuznetsov A. E. Properties of polytetrafluoroethylene films modified with titanium and phosphorus oxide structures // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 8. P. 1128–1134.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219080111>].
- [4] Алесковский В. Б. О химии и технологии твердых веществ // ЖПХ. 1974. Т. 47. № 10. С. 2145–2157.
- [5] Рычков А. А., Бойцов В. Г. Электретный эффект в структурах полимер-металл. СПб: РГПУ, 2000. С. 50–75.
- [6] Барабанов В. П., Осипов О. П., Санников С. Г., Торсуев Д. М. Исследование смачиваемости фторполимеров // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщ. 2002. № 6. С. 47–50.
- [7] Волкова А. В., Ермакова Л. Э., Антропова Т. В., Сидорова М. П. Адсорбция потенциалопределяющих ионов на пористых стеклах различного состава // Коллоид. журн. 2010. Т. 72. № 1. С. 8–16
[Volkova A. V., Ermakova L. E., Sidorova M. P., Antropova T. V. Adsorption of potential-determining ions on porous glasses of different compositions // Colloid J. 2010. V. 72. N 1. P. 6–13.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X10010023>].
- [8] Новиков Г. К., Федчишин В. В. Электрически активные центры захвата носителей заряда в неполярных и полярных полимерных диэлектриках // Электричество. 2016. № 11. С. 51–54.
- [9] Электрические свойства полимеров / Под ред. Б. И. Сажина. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1977. С. 31–32.
-

ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ КРЕКИНГ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

© А. В. Озерский^{1,2}, Я. С. Зимин^{1,2,*}, К. А. Тимофеев², А. В. Никитин^{1,2},
И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,

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

² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

* E-mail: iaroslav.zimin@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 апреля 2021 г.

После доработки 15 апреля 2021 г.

Принята к публикации 23 апреля 2021 г.

Экспериментально исследовано влияние добавок водорода к исходной смеси на показатели окислительного крекинга пропана при атмосферном давлении, температурах 500–750°C, времени реакции 2 с и начальном отношении $C_3H_8/O_2 \sim 2$. Показано, что небольшие добавки водорода промотируют процесс за счет образования дополнительных активных радикалов OH^\bullet и H^\bullet . Проведение окислительного крекинга пропана в большом избытке водорода приводит к увеличению выхода метана и этана, при этом выход этилена — целевого продукта процесса снижается.

Ключевые слова: окислительный крекинг; этан; пропан; водород; нефтезаводские газы

DOI: 10.31857/S0044461821060128

В качестве побочных продуктов процессов нефтепереработки образуются нефтезаводские газы, из которых лишь частично извлекаются некоторые фракции C_{3+} , а оставшийся газ, состоящий преимущественно из пропана, этана, этилена, метана, а также водорода и монооксида углерода, сжигается (примерно 6.5 млн т в год) [1].

Перспективным способом переработки компонентов нефтезаводских газов может стать технология, представляющая собой селективный окислительный крекинг с дальнейшим гидроформилированием и (или) карбонилированием смеси CO, C_2H_4 и H_2 . Основным достоинством предложенного способа является низкая чувствительность процесса к составу нефтезаводских газов, поскольку первой стадией является некаталитический газофазный окислительный крекинг, который позволяет все углеводороды C_{2+} с

высокой скоростью и селективностью превратить в этилен, CO и водород, соотношение которых можно оптимизировать для их дальнейших каталитических превращений [2]. Окислительный крекинг углеводородов C_{2+} протекает при температурах 500–750°C, исходных соотношениях углеводород/окислитель выше верхнего предела воспламенения [3].

Ранее в работе [4] было показано, что при окислительном крекинге этан-водородных смесей добавление водорода в состав исходной газовой смеси промотирует окисление этана в области низких температур. При этом часть кислорода расходуется на окисление водорода, поэтому для достижения высокой конверсии этана необходимо увеличивать начальное содержание кислорода в исходной смеси.

Одним из основных углеводородных компонентов нефтезаводских газов является пропан [5].

Механизмы окислительного крекинга пропана и этана существенно различаются [6], поэтому изучение закономерностей окислительного крекинга пропана является самостоятельной задачей. В работах [7–11] описаны процессы горения и самовоспламенения смесей пропана и водорода, исследована возможность повышения эффективности сжигания пропана в энергетических установках за счет введения добавок водорода в топливную смесь. Показано, что увеличение исходного содержания водорода в пропан-водородной смеси позволяет снизить выход сажи при их некаталитическом парциальном окислении в синтез-газ и ацетилен. В работах [8, 9] исследована детонационная устойчивость смесей пропана и водорода. По данным работ [7, 10, 11] можно сделать вывод о влиянии введенного в исходную смесь водорода на механизм окисления пропана. В [7] показано, что при низких температурах небольшие добавки водорода к пропану ингибируют его самовоспламенение, а при высоких температурах, напротив, промотируют. В работах [10, 11] показан ингибирующий эффект добавок пропана на процесс горения водород-воздушной смеси и отсутствие промотирования добавками водорода процесса окисления пропана.

Цель работы — экспериментальное исследование влияния добавок водорода на показатели окислительного крекинга пропана.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа с кварцевым реактором [4] в изотермическом режиме при атмосферном давлении и времени реакции 2 с. При расчете времени пребывания газовой смеси в изотермической зоне реактора учитывали расход газа и температуру процесса. Температуру экспериментов варьировали в интервале 500–750°C.

В работе использовали следующие баллонные газы: азот особой чистоты (99.99%), кислород повышенной чистоты (99.7%), пропан чистый (99.99%) (все произведены АО «Линде Газ Рус»). Водород (99.995%) подавали из генератора водорода марки 10.600 (ЗАО СКБ «Хроматэк»). Расход газов задавали регуляторами расхода серии EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech), имеющими заводскую калибровку на регулируемый газ. Реактор нагревали тремя независимыми электронагревателями, мощность которых регулировалась с помощью ПИД-регулятора Термодат-13К5 (ООО научно-производственное предприятие «Системы контроля»). Сигнал на ПИД-регулятор поступал с термопар, расположенных в

каждой зоне реактора. Использование отдельного нагрева позволило получить равномерный профиль температуры внутри реактора. Эксперименты проводили с использованием разбавленных азотом смесей, начальная концентрация пропана составляла 5.0 мол%, концентрация кислорода — 2.5 мол%, из-за низкого теплового эффекта процесса условия в реакторе можно было считать близкими к изотермическим. Перед каждым экспериментом оставшиеся продукты конверсии в реакторе удаляли в токе азота.

В установленном режиме при постоянном расходе газа и температуре в реакторе проводили хроматографический анализ газа на входе и выходе из реактора газовым хроматографом марки Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с тремя параллельными аналитическими каналами, позволяющими одновременно анализировать все компоненты газа: углеводороды C₁–C₅ регистрировались пламенно-ионизационным детектором; CO₂, O₂, N₂, CO и H₂ — детекторами по теплопроводности. Содержание водорода определяли в отдельном канале с аргоном в качестве газа-носителя. На других каналах в качестве газа-носителя использовался гелий. В условиях экспериментов по окислительному крекингу небаланс по углероду составлял примерно ±3%. Концентрацию паров воды рассчитывали на основе баланса по кислороду. Небаланс по водороду с учетом рассчитанной концентрации паров воды не превышал ±5%.

Обсуждение результатов

Окислительный крекинг пропана в указанных условиях без водорода начинается при температуре выше 600°C (рис. 1, а). При добавлении в исходную смесь водорода температура начала процесса снижается (рис. 1, б). Так, при добавке 2.5 мол% водорода конверсия пропана при температуре 600°C составляет ~30%. Добавка 50 мол% водорода приводит к еще большему увеличению конверсии реагентов.

С повышением концентрации H₂ в исходной смеси до ~10 мол% конверсия пропана резко увеличивается, а затем продолжает плавно расти, достигая 85–87% (рис. 2). Небольшие добавки водорода резко увеличивают конверсию кислорода, но затем по мере увеличения концентрации водорода кривая зависимости конверсии кислорода практически выходит на плато. Следует отметить, что содержание водорода в системе значительно выше необходимого для реализации полного превращения кислорода в воду, но, несмотря на это, при всех заданных параметрах процесса (температура и соотношение реагентов) в продуктивном газе фиксировалось присутствие кислорода.

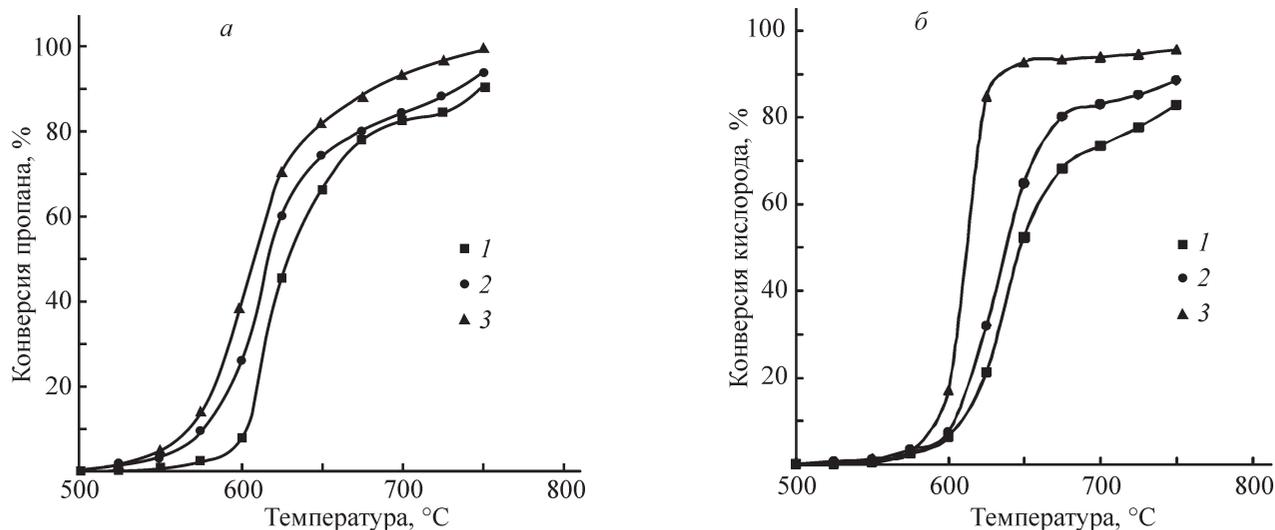
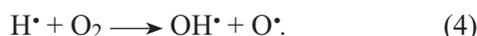


Рис. 1. Зависимость конверсии пропана (а) и кислорода (б) от температуры при окислительном крекинге при содержании водорода в исходной смеси (мол%): 1 — 0, 2 — 2.5, 3 — 50.

Резкое изменение конверсии кислорода даже при малых добавках водорода объясняется увеличением количества кислорода, реагирующего с введенным в исходную смесь водородом. В отсутствие добавок водорода кислород в основном расходуется при взаимодействии с пропаном с образованием пропильных радикалов:



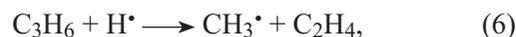
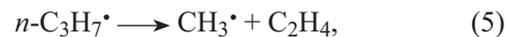
При увеличении концентрации водорода в исходной смеси скорость процессов с его участием резко увеличивается. Водород реагирует с кислородом, образуя дополнительное количество активных радикалов:



Водород также может взаимодействовать с радикалом $\text{HO}_2\cdot$ с образованием пероксида водорода, распад которого на активные радикалы $\text{OH}\cdot$ является основным маршрутом разветвления цепи в данной температурной области [6]. Увеличение скорости взаимодействия кислорода с водородом с образованием дополнительных активных радикалов приводит к увеличению конверсии исходных компонентов.

При окислительном крекинге пропана основными продуктами реакции являются метан, этан, этилен, пропилен, оксиды углерода и вода. Суммарная концентрация углеводородных продуктов значительно превышает концентрацию оксидов углерода.

Основным маршрутом образования метана и этилена в исследуемых условиях является распад *n*-пропильного радикала и пропилена (рис. 3):



Температурная зависимость выхода этилена и метана имеет характерную для разветвленных процессов S-образную форму (рис. 3, а). Быстрый рост выхода этилена и метана при температурах 600–650°C обусловлен взаимодействием активных $\text{OH}\cdot$ и пропана с образованием пропильных радикалов. При температурах выше 700°C выход этилена и метана растет за счет термических превращений.

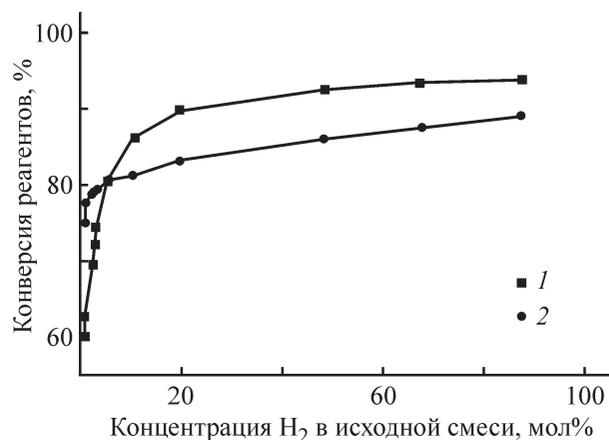


Рис. 2. Зависимость конверсии кислорода (1) и пропана (2) от концентрации водорода в исходной смеси при окислительном крекинге пропана, $T = 650^\circ\text{C}$.

щественному выходу метана и этана. Получаемый при окислительном крекинге компонентов нефтезаводских газов продуктовый газ предлагается без выделения отдельных компонентов использовать в качестве исходного сырья для каталитических процессов карбонилирования и (или) гидроформилирования. Не прореагировавшие в каталитических процессах компоненты могут использоваться как топливный газ [12]. Увеличение содержания метана и этана в продуктах окислительного крекинга приведет к снижению удельной производительности стадии карбонилирования и увеличению объема получаемого топливного газа.

Выводы

Присутствие водорода в смеси изменяет механизм окислительного крекинга пропана, что приводит к промотированию процесса при низких температурах и существенному изменению скоростей образования этилена, этана и метана. Температура начала разветвленного цепного процесса снижается на $\sim 25^\circ\text{C}$ за счет образования дополнительных активных радикалов при взаимодействии водорода с кислородом. За счет увеличения скорости взаимодействия водорода с метильным и этильным радикалами увеличивается выход метана и этана при одновременном снижении концентрации этилена в продуктивном газе. На термические процессы окислительного крекинга, которые протекают при температурах выше $\sim 700^\circ\text{C}$, присутствие водорода в исходной смеси не оказывает существенного влияния.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00291).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Озерский, К. А. Тимофеев, Я. С. Зимин — проведение экспериментов по окислительному крекингу пропана, хроматографический анализ реагентов и продуктов, анализ и обобщение результатов экспериментов; А. В. Никитин, В. С. Арутюнов — постановка задач исследования, обсуждение полученных результатов экспериментального исследования

окислительного крекинга пропана в присутствии водорода; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования.

Информация об авторах

Озерский Алексей Валериевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6765-1401>
Зимин Ярослав Сергеевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3645-9361>
Тимофеев Кирилл Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1914-7358>
Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8236-3854>
Арутюнов Владимир Сергеевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0339-0297>
Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9648-4895>

Список литературы

- [1] Чурилин А. С., Зеленцова Н. И. Методы очистки и выделения этилена из сухих газов каталитического крекинга // Экспозиция НЕФТЬ ГАЗ. 2013. № 1. С. 49–53.
- [2] Озерский А. В., Зимин Я. С., Комаров И. К., Никитин А. В., Седов И. В., Фокин И. Г., Савченко В. И., Арутюнов В. С. Окислительный крекинг нефтезаводских газов // ЖПХ. 2019. Т. 92. № S13. С. 1688–1694. <https://doi.org/10.1134/S0044461819130073> [Ozerskii A. V., Zimin Y. S., Komarov I. K., Nikitin A. V., Sedov I. V., Fokin I. G., Savchenko V. I., Arutyunov V. S. Oxidative cracking of oil refinery gases // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 12. P. 1745–1750. <https://doi.org/10.1134/S1070427219120162>].
- [3] Lange J.-P., Schoonebeek R. J., Mercera P. D. L., van Breukelen F. M. Oxycracking of hydrocarbons: Chemistry, technology and economic potential // Appl. Catal. A: General. 2005. V. 283. N 1–2. P. 243–253. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.011>
- [4] Никитин А. В., Озерский А. В., Афаунов А. А., Седов И. В., Савченко В. И., Арутюнов В. С. Влияние добавок водорода на окислительный крекинг этана // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1559–1565. <https://doi.org/10.1134/S0044461818110051> [Nikitin A. V., Ozerskii A. V., Afaunov A. A., Sedov I. V., Savchenko V. I., Arutyunov V. S. Effect of hydrogen addition on oxidative cracking of ethane // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1767–1772. <https://doi.org/10.1134/S1070427218110058>].
- [5] Wang D., Feng X. Simulation and multi-objective optimization of an integrated process for hydrogen production from refinery off-gas // Int. J. Hydrogen Energy. 2013. V. 38. P. 12968–12976. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.077>

- [6] Арутюнов В. С., Стрекова Л. Н. Кинетические особенности и технологические перспективы парциального окисления легких алканов // Хим. физика. 2012. Т. 31. № 8. С. 18–29 [Arutyunov V. S., Strekova L. N. Kinetic features and technological perspectives of the partial oxidation of light alkanes // Russ. J. Phys. Chem. B. 2012. V. 6. N 4. P. 486–497. <https://doi.org/10.1134/S1990793112080027>].
- [7] Борисов А. А., Трошин К. Я., Скачков Г. И., Колбановский Ю. А., Билера И. В. Влияние добавок водорода на самовоспламенение богатых кислородных метанпропановых смесей // Хим. физика. 2014. Т. 33. № 12. С. 45–48. <https://doi.org/10.7868/S0207401X1412005X> [Borisov A. A., Troshin K. Ya., Skachkov G. I., Kolbanovskii Yu. A., Bilera I. V. Effect of hydrogen additives on the self-ignition of rich oxygen methane-propane mixtures // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 8. N 6. P. 866–869. <https://doi.org/10.1134/S1990793114110153>].
- [8] Liu Y., Zhang Y., Zhao D., Yin J., Liu L., Shu C. Experimental study on explosion characteristics of hydrogen–propane mixtures // Int. J. Hydrogen Energy. 2019. V. 44. N 40. P. 22712–22718. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.064>
- [9] Li Y., Bi M., Gao W., Zhou Y., Huang L. Interaction of flame instabilities and pressure behavior of hydrogen-propane explosion // J. Loss. Prev. Process Ind. 2020. V. 64. ID 104078. <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2020.104078>
- [10] Бунев В. А., Намятов И. Г., Бабкин В. С. О механизме ингибирования пропаном пламени водорода // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 9. С. 39–45.
- [11] Замашников В. В., Намятов И. Г., Бунев И. Г. Особенности механизма распространения пламени в богатых смесях водород — пропан — воздух // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40. № 5. С. 30–41.
- [12] Савченко В. И., Арутюнов В. С., Фокин И. Г., Никитин А. В., Седов И. В. Регулирование топливных характеристик жирных и попутных нефтяных газов парциальным окислением углеводородов C₂₊ // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 2. С. 177–185 [Savchenko V. I., Arutyunov V. S., Fokin I. G., Nikitin A. V., Sedov I. V. Adjustment of the fuel characteristics of wet and associated petroleum gases by partial oxidation of C₂₊ hydrocarbons // Petrol. Chem. 2017. V. 57. N 3. P. 236–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544117020232>].
-

**ОЦЕНКА ЖИЗНЕННОГО ЦИКЛА СИЛОВЫХ УСТАНОВОК
НА АККУМУЛЯТОРНОЙ БАТАРЕЕ, ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ,
ДВИГАТЕЛЕ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ ДЛЯ ГОРОДСКИХ АВТОБУСОВ
В УСЛОВИЯХ МОСКОВСКОГО РЕГИОНА**

© А. В. Козлов¹, А. В. Порсин¹, Ю. А. Добровольский², А. М. Кашин³,
А. С. Теренченко¹, М. А. Горин⁴, А. Н. Тихонов⁵, К. В. Милов¹

¹ ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ», 125438, г. Москва, Автомоторная ул., д. 2

² Институт проблем химической физики РАН,
142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1

³ АО «Группа компаний ИнЭнерджи»,
115201, г. Москва, 2-й Котляковский пер., д. 18

⁴ Департамент транспорта и развития дорожно-транспортной инфраструктуры г. Москвы,
125993, г. Москва, 1-й Красногвардейский пр., д. 21, стр. 1

⁵ ООО «УК «РОСНАНО»,
114292, г. Москва, пр. 60-летия Октября, д. 10А
E-mail: a.kozlov@nami.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2021 г.

После доработки 29 апреля 2021 г.

Принята к публикации 25 мая 2021 г.

Проведен сравнительный анализ в жизненном цикле силовых установок на двигателях внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе и природном газе, аккумуляторных батареях и водородных топливных элементах. Собрана инвентаризационная информация для силовых установок по стадиям жизненного цикла: производство конструкционных материалов и сбор компонентов силовых установок, получение топлива и энергии, эксплуатация и утилизация по окончании срока службы. Представлены результаты комплексной оценки затрат энергии и выбросов CO₂ в жизненном цикле. Для комплексной оценки показателей использована структура производства электрической энергии, сложившаяся в Московском регионе. Проведена оценка стоимости водорода, при которой силовые установки на топливных элементах становятся экономически конкурентоспособными.

Ключевые слова: автобусы; силовые установки; топливные элементы; водород; двигатель внутреннего сгорания; аккумуляторная батарея; жизненный цикл

DOI: 10.31857/S004446182106013X

Урбанизация приводит к значительному концен-
трированию населения в городах. В 1950 г. 30% насе-

ления в мире проживало в городах, в 2018 г. — 55%.
Согласно прогнозам, к 2050 г. уже 68% населения

будет проживать в городах.* Аналогичная тенденция отмечается и в Российской Федерации — в городских агломерациях проживает более половины населения [1], причем постоянно происходит миграция населения из малых городов в города с более высокой численностью населения.

Одновременно с урбанизацией происходит устойчивый рост автомобилизации. В Российской Федерации количество легковых автомобилей на 1000 человек с 2000 по 2019 г. выросло в 2.5 раза. Автомобильный транспорт в городах — основной источник выбросов вредных веществ в атмосферу. Доля выбросов вредных веществ от автомобильного транспорта в городах с населением более 1 млн чел. составляет 36–94%, в городах курортного значения — 69–98%.**

К вредным веществам, приводящим главным образом к парниковому эффекту, относятся монооксид углерода, оксиды азота N_xO_y , углеводороды, а также дизельная и бензиновая сажи, выбрасываемые в атмосферу в виде твердых частиц с большим количеством адсорбированных на них углеводородов [2]. Несмотря на широкое применение каталитических систем очистки отработавших газов и повышение эффективности систем очистки, полностью снизить эмиссию вредных веществ не удастся.

Обеспокоенность изменением климата планеты из-за роста выбросов парниковых газов антропогенного происхождения привлекла внимание в первую очередь к выбросам CO_2 . В мировой экономике на долю энергетики, транспорта и промышленности приходится выбросов CO_2 соответственно 41.7, 24.6, 18.4%.*** В Российской Федерации доли выбросов CO_2 от этих же секторов экономики соответственно составляют 57.8, 18.7 и 18.1%.****

Общепризнано, что при обеспечении пассажирских потоков общественный транспорт предпочти-

телен в сравнении с легковыми автомобилями, поскольку в этом случае количество выбросов вредных веществ и CO_2 в пересчете на одного пассажира значительно меньше [3–5]. Также важно, чтобы в общей структуре общественного транспорта увеличивалась доля транспорта с «нулевым» выбросом, к которому можно отнести электрический транспорт (в данном контексте под «нулевым» выбросом подразумевается отсутствие выбросов вредных веществ и CO_2 только в процессе эксплуатации транспорта).

В сегменте общественного транспорта основные источники выбросов вредных веществ — дизельные автобусы. Планы об отказе использования дизельных автобусов с последующей их заменой на автобусы с «нулевым» выбросом объявлены муниципалитетами многих столиц Европы и мира, включая Москву. К автобусам с «нулевым» выбросом относятся автобусы с электрической силовой установкой на основе перезаряжаемых энергоаккумулирующих систем, аккумуляторных батарей или суперконденсаторов, а также с водородными топливными элементами (ТЭ) (автобусы на ТЭ) [3, 6, 7]. В силовых установках для применения на транспортных средствах распространение получили низкотемпературные топливные элементы на базе протонообменных мембран, перспективы применения которых представлены в обзоре [8].

Существует мнение, что в случае перехода к автомобильному транспорту с электрической силовой установкой в целом выбросы вредных веществ не сокращаются, а возможно, и возрастают. При зарядке аккумуляторной батареи и получении водорода, используемого в топливных элементах в качестве топлива, потребляются сырьевые ресурсы и энергия, в результате чего выбросы вредных веществ просто «переносятся» от автомобиля и локализуются в местах получения энергии и водорода, переработки сырьевых ресурсов. Для некоторых случаев это действительно справедливо. Однако такое мнение, если оно не подтверждается комплексным исследованием и расчетами, является упрощенным и может приводить к неверным выводам. На протяжении последних 40 лет в мире активно развивались научные методы для комплексной оценки на основе анализа жизненного цикла транспортного средства, который включает в себя добычу сырья для производства транспортного средства и его частей, использование транспортного средства, переработку и утилизацию транспортного средства по окончании срока службы [9–17]. Оценка жизненного цикла (ОЖЦ) продукции используется для определения ее воздействия на окружающую среду, потребления энергии, стоимости продукции. Методология ОЖЦ унифицирована

* United Nations. Department of economic and social affairs. World Urbanization Prospects 2018. Highlights. <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-Highlights.pdf>

** ФГБУ «Главная геофизическая обсерватория им. А. И. Воейкова», Росгидромет. Ежегодник. Состояние загрязнения атмосферы в городах на территории России за 2018 г. С. 84–164. http://voeikovmgo.ru/download/publikacii/2019/ejegodnik_zagr_atm_2018.pdf

*** Международное энергетическое агентство (International Energy Agency). Data and statistics. <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=WORLD&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector>

**** Международное энергетическое агентство (International Energy Agency). Data and statistics. <https://www.iea.org/data-and-statistics?country=RUSSIA&fuel=CO2%20emissions&indicator=CO2BySector>

в виде международных стандартов и идентичных стандартов Российской Федерации.*

В свою очередь технологические процессы, применяемые на стадиях от добычи сырья до утилизации транспортного средства, являются основными составляющими жизненного цикла продукции. ОЖЦ применяется в отдельности по отношению к каждому из технологических процессов и открывает возможности их оптимизации. На стадии использования транспортного средства при ОЖЦ особое место занимают химические процессы получения углеводородных топлив и водорода. Одним из основных способов получения водорода является паровая конверсия природного газа [18]. Для хранения и транспортировки полученного водорода привлекательными являются технологии с использованием носителей водорода, основанных на жидких органических соединениях [19]. В частности, ОЖЦ химических процессов, относящихся к теме нашей работы, используется для нефтепереработки [20], производства водорода паровой конверсии природного газа газификацией угля, с использованием термохимических циклов, с улавливанием CO_2 [21, 22], газификацией биомассы [23], переработки отработавших аккумуляторных батарей [24].

Пожалуй, наибольшее влияние на выбросы парниковых газов в жизненном цикле транспортного средства оказывает вид используемого топлива, а также количество и вид потребленной первичной энергии при производстве электрической энергии и водорода.

Выбросы парниковых газов на 1 кВт·ч произведенной энергии могут различаться в 100 раз в зависимости от вида первичной энергии. Например, для ветровой генерации на 1 кВт·ч произведенной энергии выбросы парниковых газов составляют 9 г CO_2e , для солнечной энергетики — 32 г CO_2e , для геотермальной — 38 г CO_2e , для атомной энергетики — 66 г CO_2e , при сжигании угля — 1050 г CO_2e [25] (CO_2e — обозначение эквивалента диоксида углерода конкретного количества парникового газа, вычисляемого как масса данного парникового газа, умноженная на его потенциал глобального потепления**).

* ISO 14040:2006. Environmental Management — Life cycle assessment — Principles and framework (ГОСТ Р ИСО 14040–2010. Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Принципы и структура). ISO 14044:2006 Environmental management — Life cycle assessment — Requirements and guidelines (ГОСТ Р ИСО 14044–2019. Экологический менеджмент. Оценка жизненного цикла. Требования и рекомендации).

** ГОСТ Р 56276–2014 /ISO/TS 14067:2013. Газы парниковые. Углеродный след продукции.

Структуры генерирующих мощностей различных государств, а также различных регионов в пределах одного государства значительно отличаются друг от друга и зависят от климатических и географических условий, доступности углеводородного топлива, природных ресурсов, уровня технологического развития и др. Поэтому не существует единой модели, приемлемой для всех случаев (стран, регионов), для обеспечения снижения выбросов парниковых газов, необходимость которого декларируется в Парижском Соглашении.

К настоящему времени опубликовано большое число исследований, посвященных автобусам, с географической привязкой к тому или иному региону, например для Испании (Мадрид) [26], Швеции (Стокгольм) [4], Польши, Чешской Республики [27], Канады (четыре провинции) [28], Китая [29], США [30], Аргентины, Бразилии и Чили [31].

Так, в исследовании [4], посвященном использованию электрических автобусов в Стокгольме, показано, что переход на электрические автобусы необязательно приводит к снижению эмиссии парниковых газов в жизненном цикле. Эмиссия парниковых газов автобусами с аккумуляторными батареями ниже, чем эмиссия дизельных автобусов, работающих на биотопливе первого поколения. В то же время применение биотоплива второго поколения, полученного, например, с помощью гидрообработки растительных масел, может дать дизельным автобусам конкурентное преимущество перед автобусами на аккумуляторных батареях.

В настоящее время в Китае, где угольная генерация в общей генерации энергии составляет почти 68%, автобусы на аккумуляторах и топливных элементах уступают дизельным автобусам в жизненном цикле по потреблению энергии и по выбросам парниковых газов [29]. Моделирование изменения структуры электрогенерирующих мощностей, при котором увеличивается доля возобновляемых источников энергии (солнечной энергии, энергии ветра, геотермальной энергии) и доля угольной генерации снижается до 7%, показывает, что выбросы парниковых газов могут быть снижены более чем в 5 раз. В Канаде в провинциях Квебек и Британская Колумбия преобладает гидроэнергетика; в Онтарио примерно одинаковые доли занимают тепловая энергетика, атомная энергетика и гидроэнергетика; в Альберте преобладает тепловая энергетика.

Для получения водорода в исследовании [28] было рассмотрено три способа: электролиз воды, термохимическое разложение воды в медно-хлорном термохимическом цикле и паровая конверсия метана. Выбор термохимического цикла основан на развитии

данной технологии в Канаде в комбинации с использованием энергии от ядерного реактора [32]. ОЖЦ автомобиля показывает, что только в одном способе переход от двигателей внутреннего сгорания (ДВС) к автомобилям на топливных элементах приводит к увеличению оксидов серы (SO_x), оксидов азота (NO_x) и твердых частиц. Это случай получения водорода электролизом в провинции Альберт, где в структуре генерирующих мощностей преобладает тепловая энергетика, в которой используется главным образом уголь (55%) и природный газ (40%). При этом выбросы CO и летучих органических веществ (ЛОВ) снижаются в 10 раз и более. Получение же водорода разложением воды в термохимическом цикле обеспечивает наименьшее количество выбросов всех вредных веществ (SO_x , NO_x , ЛОВ, CO, твердые частицы) для всех провинций независимо от структуры генерирующих мощностей этих провинций.

Другой пример того, как структура генерирующих мощностей влияет на удельные выбросы парниковых газов, представлен в работе [33]. Удельные выбросы парниковых газов на 1 МДж произведенной энергии составляют: в США — 0.214 г CO_{2e} , в Италии — 0.178 г CO_{2e} , во Франции — 0.026 г CO_{2e} . Представленный ряд коррелирует с уменьшением доли ископаемого топлива, используемого в общем производстве электроэнергии в стране: чем меньше доля, тем меньше удельные выбросы.

Комплексное исследование воздействия на окружающую среду при использовании автобусов на топливных элементах на территории США было проведено в исследовании [30]. Результаты показали, что воздействие зависит от способа производства водорода и структуры региональных электрогенерирующих мощностей, температуры окружающего воздуха, режимов эксплуатации автобусов и даже индивидуальной манеры вождения водителя. Переход от дизельных автобусов к автобусам на топливных элементах приводит к существенному снижению выбросов парниковых газов, включая ЛОВ, CO, NO_x , твердые частицы. Суммарное снижение выбросов парниковых газов составляет от 22 до 80%, если водород централизованно производится из природного газа методом паровой конверсии, и от 54 до 97%, если водород производится электролизом. Исключение составляют оксиды серы SO_x , выбросы которых возрастают при получении водорода паровой конверсией природного газа. При эксплуатации автобуса минимальный расход водорода наблюдается в температурном диапазоне окружающей среды $20 \pm 5^\circ C$, когда потребление энергии на вентиляцию, отопление и кондиционирование кабины и салона автобуса ми-

нимально. На отопление энергии расходуется больше, чем на кондиционирование, когда температура окружающей среды отклоняется от $20^\circ C$ на одинаковое количество градусов в меньшую и большую сторону, и включается отопление или кондиционирование. При температуре $0^\circ C$ на отопление и на вентиляцию расходуется 9 кВт мощности, при $-25^\circ C$ — примерно 23 кВт. Увеличение потребления энергии на вентиляцию, отопление и кондиционирование приводит к увеличению потребления водорода и, как следствие, к увеличению выбросов парниковых газов в жизненном цикле.

Наименьшее воздействие на окружающую среду можно получить, если в структуре генерирующих мощностей преобладает возобновляемая энергетика, гидроэнергетика, ядерная энергетика. Если преобладающей является угольная энергетика, то очевидно, что замена дизельных автомобилей на автомобили с электрической силовой установкой приведет к увеличению выбросов парниковых газов.

Единая энергетическая система России состоит из семи Объединенных энергетических систем (ОЭС).^{*} Структура производства электрической энергии всей Единой энергетической системы РФ следующая (прогноз на 2022 г.): 20.9% — атомные электростанции, 17.4% — гидроэлектростанции, 61.4% — тепловые электростанции, возобновляемые источники энергии — 0.3%.^{**} ОЭС отличаются друг от друга по структуре производства электрической энергии, иногда очень значительно. Например, доля гидроэнергетики в ОЭС Сибири за счет полноводных сибирских рек составляет 51.2%, тогда как в ОЭС Урала — 1.9%. Структура производства электрической энергии ОЭС Центра, в которую входит 19 субъектов Российской Федерации, в том числе Москва и Московская область: 43.5% — атомные электростанции, 2.0% — гидроэлектростанции, 54.5% — тепловые электростанции (из них газовые — 48.3%, угольные — 2.6%, другие — 3.6%), возобновляемые источники энергии — 0%. Доля угольной генерации электрической энергии незначительна: примерно столько же, сколько и у ГЭС. Таким образом, структура производства электрической энергии ОЭС Центра вполне перспективна с той точки зрения, что переход к автомобильному транспорту с электрической силовой установкой

^{*} Единый системный оператор единой энергетической системы. Единая энергетическая система России. <https://so-ups.ru/functioning/ees/ees-2020/>

^{**} Министерство энергетики Российской Федерации. Об утверждении схемы и программы развития единой энергетической системы России на 2016-2022 гг. <https://minenergo.gov.ru/node/5021>

не должен приводить к увеличению выбросов парниковых газов (вредных веществ).

Благодаря прогрессу, достигнутому за последние 30 лет, в настоящее время наибольшее распространение в качестве перезаряжаемой энергоаккумулирующей системы в электромобилях получили литий-ионные аккумуляторы. В состав электрической силовой установки электромобиля на ТЭ также входит литий-ионная аккумуляторная батарея, емкость которой обычно в несколько раз ниже, чем на электромобиле, поскольку аккумуляторная батарея (АКБ) периодически подзаряжается во время движения электромобиля от батареи топливных элементов. В силу того что стоимость, масса и энергетические затраты на производство АКБ составляют значительную долю от величин соответствующих характеристик всего электромобиля, аккумуляторная батарея является неотъемлемой частью при оценке жизненного цикла как электрических автобусов, так и автобусов на ТЭ.

Итоги развития литий-ионных аккумуляторов представлены в ряде обзоров [34–37]. Известно, что характеристики литий-ионных аккумуляторов — емкость и напряжение единичного элемента, количество циклов заряда–разряда, удельная энергоемкость, диапазон рабочих температур и др. — определяются химическим составом катода и анода. В настоящее время в автомобилях используются аккумуляторы в основном с углеродным анодом и с катодами следующих составов: LiFePO_4 (LFP), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) [38]. Основные недостатки литий-ионных аккумуляторов — снижение емкости в процессе заряда–разряда; длительный процесс заряда аккумуляторов; саморазряда при хранении при пониженных температурах; склонность к саморазогреву в результате нарушения температурного режима (так называемый тепловой разгон). Начавшийся тепловой разгон практически невозможно остановить, в итоге он приводит к возгоранию и даже взрыву АКБ.

В качестве альтернативы углеродному аноду на рынке доступен пока только литий-титанатный анод $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO). Достоинства аккумуляторов с литий-титанатным анодом (LTO-аккумуляторов): широкий рабочий температурный диапазон $-30\div+60^\circ\text{C}$ (даже при -30°C может быть доступно 80% его полной емкости [38]); способность выдерживать более 20 000 циклов заряда–разряда; возможность заряда батареи большими токами — ультрабыстрый заряд в течение 15–20 мин [39]; высокая термическая стабильность [40]; устойчивость к тепловому разгону [41]. Главное препятствие для широкого применения LTO-аккумуляторов — их высокая цена. На рынке

LTO-аккумуляторы занимают около 2%.* Кроме того, их низкая удельная энергоемкость ограничивает запас хода автобусов. В то же время безопасность, высокий ресурс и способность работать в широком температурном диапазоне делают LTO-аккумуляторы привлекательными для использования на автомобилях, в том числе на автобусах. Способность LTO-аккумуляторов работать при отрицательных температурах повышает надежность обеспечения пассажирских перевозок в холодных зимних условиях. В свою очередь быстрый заряд позволяет использовать стратегию заряда аккумуляторов непосредственно на маршруте, например на конечных остановках. Автобусы на LTO-аккумуляторах в комбинации с инфраструктурой для быстрого заряда эксплуатируются в Японии, Малайзии, Европе,** Объединенных Арабских Эмиратах (в Абу Даби),*** США (в Помоне).****

Надежность пассажирских перевозок — одно из главных условий жизнедеятельности любого мегаполиса. Москва является крупнейшим городом на Европейском континенте, в котором температура ниже -20°C не редкость. В московских электрических автобусах (электробусах) используются электрические силовые установки на основе литий-титанатной аккумуляторной батареи. В настоящее время более 40 маршрутов Москвы обслуживают около 500 автобусов с электрической силовой установкой.***** Все маршруты обеспечены необходимой инфраструктурой для быстрого заряда аккумуляторных батарей.

Очевидно, что небольшой запас хода московских электрических автобусов (50–60 км) ограничивает их использование территорией, где имеются зарядные станции. Автобусы на водородных топливных элементах имеют запас хода 300–450 км и могут быть использованы не столько как альтернатива электрическим автобусам на аккумуляторных батареях, а скорее как еще один вариант при обеспечении пассажирских перевозок.

* The rechargeable battery market and main trends 2016–2025. P. 43. http://www.watersmark.com/wp-content/uploads/2017/09/Pilot_Christophe2016-2025.pdf

** Toshiba. Electric bus. <https://www.global.toshiba/ww/products-solutions/battery/scib/application/ev-bus.html>

*** Gulf Business. Abu Dhabi unveils fleet of electric buses. <https://gulfbusiness.com/abu-dhabi-unveils-fleet-of-electric-buses/>

**** Foothill Transit Agency Battery Electric Bus Progress Report Data Period Focus. 2020. NREL/PR-5400-76259. <https://www.nrel.gov/docs/fy21osti/76259.pdf>

***** Green car congress. Moscow launches its 500th electric bus; largest electric bus fleet in Europe. <https://www.greencarcongress.com/2020/11/20201114-moscow.html>

Цель работы — проведение сравнительного анализа в жизненном цикле показателей силовых установок на водородных топливных элементах, на литий-титанатной аккумуляторной батарее, а также на двигателях внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе и природном газе. Силовые установки предназначены для городского автобуса большого класса в Московском регионе. Сравнимые показатели силовых установок: затраты энергии, выброс CO_2 , экономические затраты.

Методическая часть

В качестве критериев оценки выбраны три показателя оценки жизненного цикла (ОЖЦ):

- расход энергии — характеризует суммарные затраты энергии в жизненном цикле;
- выброс CO_2 — характеризует суммарный выброс CO_2 в жизненном цикле;
- экономические затраты — характеризуют общие расходы на приобретение и эксплуатацию автобуса.

При проведении оценки жизненного цикла учитывались следующие стадии:

- стадия производства, которая включает процессы получения конструкционных материалов, их обработки, сборки компонентов и транспортного средства; производства эксплуатационных материалов и запасных частей;
- стадия производства топлив, электрической энергии;
- стадия эксплуатации, которая включает процессы эксплуатации автобуса, когда он совершает транспортную работу; процессы технического обслуживания и ремонта, в том числе замены компонентов, вышедших из строя;
- стадия утилизации, включающая процессы декомпозиции транспортного средства, переработку (рециклирование) материалов и захоронение отходов по окончании срока службы автобуса.

При проведении оценки жизненного цикла использована методика оценки показателей автомобилей и их силовых установок, разработанная во

ФГУП «НАМИ» на основе международных стандартов по оценке экологической безопасности продукции в жизненном цикле, методики оценки показателей силовых установок и топлив в жизненном цикле [16, 17]. Математическая модель, используемая в методике, описывает материальные и энергетические потоки, а также экономические затраты в жизненном цикле.

Любой единичный процесс, стадию жизненного цикла или производственную систему в целом можно схематически представить в виде «черного ящика» (рис. 1).

Процесс имеет «Вход», т. е. входные потоки веществ и энергии, и «Выход», т. е. выходные потоки веществ и энергии. При моделировании любого процесса должны соблюдаться законы сохранения массы и энергии:

$$M_{\text{proc}}^{\text{in}} = M_{\text{out}}^{\text{proc}}, \quad (1)$$

$$E_{\text{proc}}^{\text{in}} = E_{\text{out}}^{\text{proc}}, \quad (2)$$

где M — поток массы; E — поток энергии (включая энергию, вносимую или выносимую с топливом или сырьем для его получения, а также затраты энергии на процесс и потери энергии в окружающую среду); индексы: in — входной поток, out — выходной поток, proc — идентификатор процесса. Эти законы должны соблюдаться на любом уровне иерархии процессов — от единичных, до жизненного цикла в целом.

Для каждого единичного процесса, стадии и жизненного цикла в целом рассчитываются показатели по следующей схеме:

- рассчитывается входной поток материалов,
- определяется входной поток энергии,
- рассчитывается выходной поток материалов,
- определяется выходной поток энергии,
- рассчитываются экономические затраты.

Объекты исследования

Расчеты проведены для пяти вариантов автобусов большого класса, различающихся силовыми установками. Учитывая тот факт, что кузов и шасси автобуса, элементы салона и многие другие компоненты во всех сравниваемых вариантах практически идентичны либо имеют очень близкие параметры, оценку проводили, принимая во внимание только силовые установки и отличительные компоненты, используемые в комплексе с соответствующими силовыми установками. Ниже представлены варианты силовых установок с компонентами:

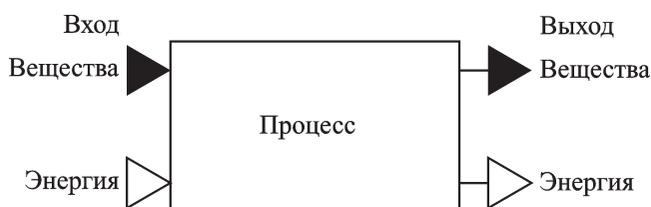


Рис. 1. Схема единичного процесса.

— силовая установка на основе дизельного ДВС с системами охлаждения, питания, включая бак для топлива, системы впуска воздуха и выпуска с нейтрализатором отработавших газов, коробку перемены передач;

— силовая установка на основе газового ДВС, работающего на природном газе, с системами охлаждения, питания, включая баллоны для хранения компримированного газа на борту и газовую арматуру, системы впуска воздуха и выпуска с нейтрализатором отработавших газов, коробку перемены передач;

— силовая электрическая установка на основе ЛТО-аккумулятора емкостью 77 кВт·ч, включающая инвертор, электродвигатель с редуктором, систему термостатирования аккумуляторной батареи, систему охлаждения электродвигателя и электронных компонентов; используемый ЛТО-аккумулятор обеспечивает запас хода 50–60 км; данный вариант обладает характеристиками, близкими к характеристикам автобуса, используемого в Москве;

— электрическая силовая установка на основе ЛТО-аккумулятора емкостью 460 кВт·ч, включающая инвертор, электродвигатель с редуктором, систему термостатирования аккумуляторной батареи, систему охлаждения электродвигателя и электронных компонентов. Используемый ЛТО-аккумулятор обеспечивает запас хода автобуса около 250 км. Данный вариант рассмотрен для сравнения с силовыми установками на основе двигателей внутреннего сгорания, обеспечивающих соизмеримый запас хода автобуса;

— электрическая силовая установка на основе водородных топливных элементов, включающая систему топливных элементов, ЛТО-аккумулятор, инвертор, электродвигатель с редуктором, системы термостатирования аккумуляторной батареи и охлаждения топливного элемента, двигателя и электронных компонентов, системы подачи воздуха и водорода, включая баллоны для хранения водорода на борту.

Силовая установка на основе дизельного ДВС используется в качестве базового варианта для сравнения. Для корректного сравнения всех вариантов автобусов в жизненном цикле принят одинаковый период эксплуатации для всех автобусов, равный 12 годам, с пробегом около 800 тыс. км. Схема жизненного цикла автобусов с потоками веществ и энергии представлена на рис. 2.

Инвентаризационный анализ

Сбор инвентаризационных данных проведен из опубликованных источников [42–47] и баз данных инвентаризации жизненного цикла Ecoinvent [48],

базы данных оценки жизненного цикла топлив и транспортных средств GREET*,**,*** [49], европейской справочной базы данных жизненного цикла (EPLCA)****, а также других опубликованных источников по получению топлив*****,***** [50–52], топливным элементам [53, 54], возобновляемой энергетике [55, 56]. Были получены данные по затратам энергии и удельным выбросам CO₂ в процессах:

- получения электроэнергии,
- производства топлив,
- получения конструкционных материалов,
- обработки материалов и сборки узлов в том числе аккумуляторных батарей,
- производства эксплуатационных материалов,
- утилизации отходов по окончании срока службы.

В рамках данной работы принято то, что электрическую энергию получают из Объединенной энергетической системы Центра со структурой производства энергии: на атомных электростанциях — 43.5%; на гидроэлектростанциях — 2.0%; на тепловых электростанциях — 54.5%, в том числе на газовых ТЭС — 48.3%; на угольных ТЭС — 2.6%; на других — 3.6%. Удельные затраты энергии при получении электроэнергии составляют 6.87 МДж·кВт⁻¹·ч⁻¹, а удельные выбросы CO₂ — 356 г·кВт⁻¹·ч⁻¹. При оценке жизненного цикла электрическая энергия расходуется главным образом на заряд аккумуляторных батарей и на получение водорода методом электролиза.

Рассмотрены три варианта получения водорода на крупнотоннажном производстве с последующей

* Argonne National Laboratory. GREET Model: The Greenhouse Gases, Regulated Emissions, and Energy Use in Transportation Model. 2019. <https://greet.es.anl.gov/>

** Dai Q., Dunn J., Kelly J. C., Elgowainy A. Update of Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries in the GREET Model. 2017. https://greet.es.anl.gov/publication-Li_battery_update_2017

*** Kelly J., Dai Q., Elgowainy A. Vehicle Materials: Fuel Cell Vehicle Material Composition Update. 2016 // Argonne National Laboratory. <https://greet.es.anl.gov/files/fcv-composition-2016>

**** European Platform on Life Cycle Assessment. <https://eplca.jrc.ec.europa.eu/LCDN/datasetList.xhtml>

***** Canete V. I., Thunman H., Hanarp P., Magnusson I. Synthesizing LCA reports on fuels for heavy duty trucks // F3 report. 2018. V. 12. https://f3centre.se/app/uploads/f3-21-17_Magnusson-et-al_final_180829.pdf

***** Range sourced from JEC «Well-to-Tank Appendix 4 — Version 4a: Description, results and input data per pathway» from «Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context». 2014. <http://iet.jrc.ec.europa.eu/about-jec/downloads>

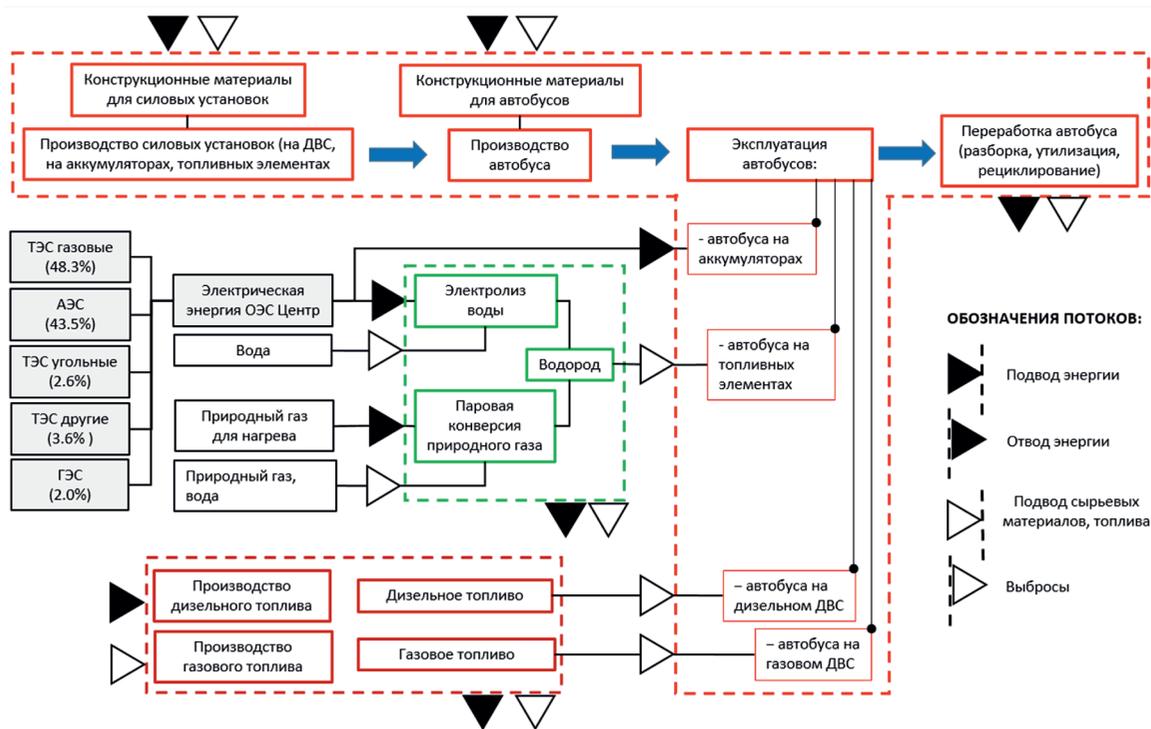


Рис. 2. Схема жизненного цикла автобусов с потоками веществ и энергии.

ТЭС — тепловая электростанция, АЭС — атомная электростанция, ГЭС — гидроэлектростанция.

доставкой водорода автомобильным транспортом в емкостях в сжатом состоянии:

- паровая конверсия природного газа без улавливания CO_2 (H_2 из ПГ),
- паровая конверсия природного газа с улавливанием CO_2 (H_2 из ПГ/CCUS*),
- электролиз воды с использованием электрической энергии от ОЭС Центра (H_2 -электролиз).

Удельные затраты энергии на получение 1 кг водорода из природного газа в 12 раз выше, а при получении методом электролиза в 46 раз выше, чем при производстве 1 кг дизельного топлива (рис. 3). Удельные выбросы CO_2 при производстве водорода из природного газа без улавливания CO_2 примерно в 30 раз выше, а методом электролиза в 46 раз выше, чем при производстве дизельного топлива (рис. 4). Производство водорода из природного газа с улавливанием CO_2 позволяет снизить удельные выбросы CO_2 примерно в 10 раз по сравнению с производством водорода из природного газа без улавливания CO_2 (рис. 4), при этом удельные затраты энергии возрастают в 1.7 раза (рис. 3).

* CCUS — Общепринятая международная аббревиатура для процесса улавливания, использования и хранения диоксида углерода (Carbon capture, use, and storage).

Аналогичным образом были подготовлены исходные данные по массе материалов, входящих в состав рассматриваемых вариантов силовых установок. На рис. 5 представлена структура по составу конструкционных материалов для традиционной дизельной силовой установки, для электрической установки на основе аккумуляторных батарей и для водородной установки на базе топливных элементов (с учетом перечня компонентов, приведенного выше).

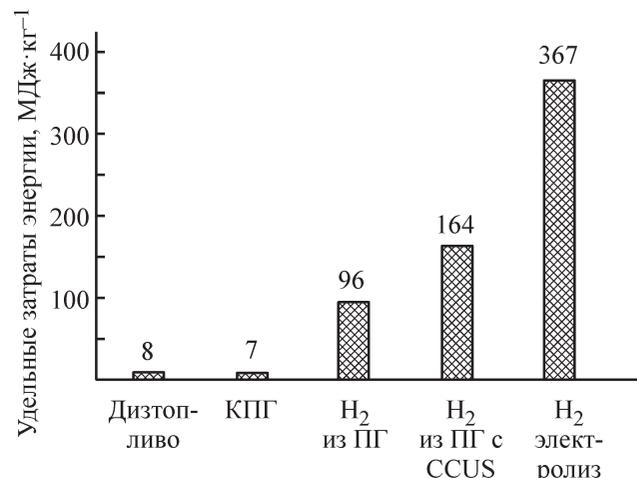


Рис. 3. Удельные затраты энергии при производстве 1 кг топлива.

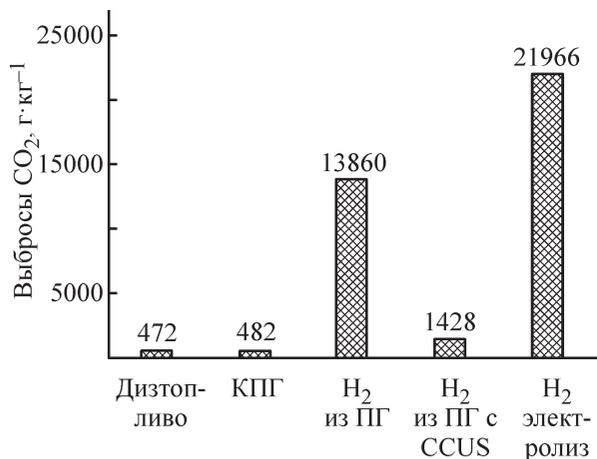


Рис. 4. Удельные выбросы CO₂ при производстве 1 кг топлива.

Традиционные силовые установки на основе ДВС состоят главным образом из стали (около 50%), чугуна — 20% и алюминия — 16%. Применение компримированного природного газа увеличивает долю алюминия до 25% вследствие его использования в системах хранения газового топлива. Переход на силовые установки на АКБ изменяет распределение по материалам: 19–24% массы всех материалов, используемых в компонентах электрической силовой установки, приходится на пентатитанат лития (Li₄Ti₅O₁₂), обозначенный на диаграмме как LTO, который является материалом анода тяговой аккумуляторной батареи, 24–30% — на алюминий, около 13% — на

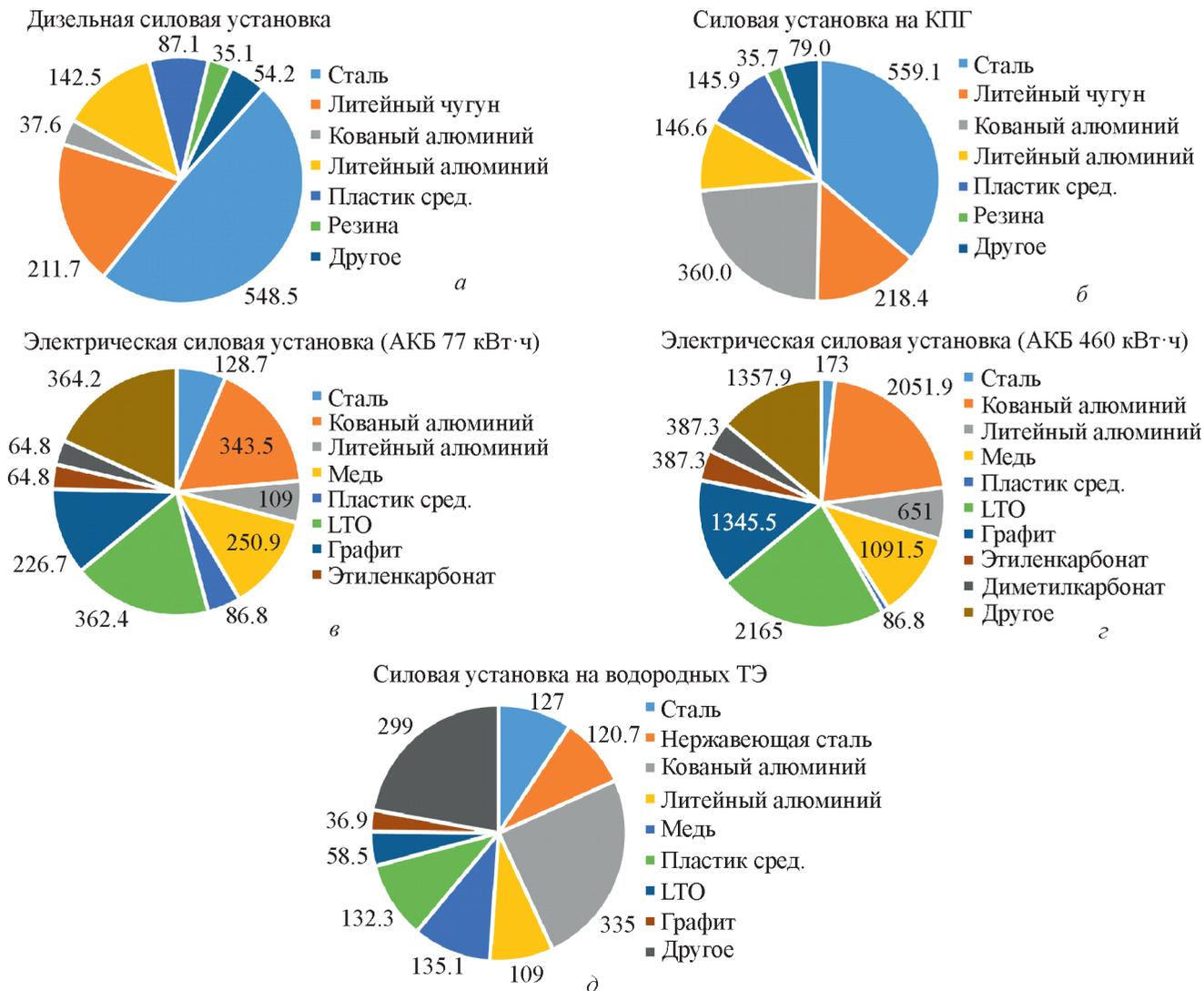


Рис. 5. Состав различных вариантов силовых установок (кг).

а — на дизельном ДВС, *б* — на газовом ДВС (на компримированном природном газе — КПП), *в* — на АКБ емкостью 77 кВт·ч, *г* — на АКБ емкостью 460 кВт·ч, *д* — на водородных топливных элементах.

Таблица 1

Принятые для расчета расходы топлив, электроэнергии и выбросы CO₂ при эксплуатации городских автобусов с различными вариантами силовых установок

Вариант силовой установки	Расход топлива (электроэнергии) на 100 км	Выброс CO ₂ , г·км ⁻¹
На дизельном двигателе	36.2 л	975
На газовом двигателе	48 м ³	938
Электрическая на АКБ	180 кВт·ч	—
На водородных ТЭ	9.0 кг	—

медь.* Использование водородных топливных элементов также изменяет распределение материалов: 35% массы всех материалов приходится на алюминий, 10% — на сталь и 9% — на пластики.

Эксплуатационный период для всех автобусов, сравниваемых в настоящей работе, одинаков и составляет 12 лет.

Оценка затрат энергии и выбросов на стадии эксплуатации производилась по данным о среднеэксплуатационном расходе топлива и потреблении электроэнергии городскими автобусами. Исходные данные по дизельным и газовым автобусам были получены на основании эксплуатации автобусов в Москве. При движении электрического автобуса, согласно исследованию [57], потребление электроэнергии составляет от 0.76 до 2.79 кВт·ч·км⁻¹. В настоящей работе для ОЖЦ использован расход электрической энергии 1.8 кВт·ч·км⁻¹. Согласно опубликованному в 2020 г. отчету об испытаниях автобусов на топливных элементах в рамках европейских проектов, средний расход водорода составляет 9 кг на 100 км.** Это значение принято в настоящей работе для ОЖЦ.

Данные по расходам топлив и электроэнергии и выбросам CO₂ представлены в табл. 1.

На электрических автобусах в Москве для отопления салона в зимнее время используются обогреватели, работающие на дизельном топливе, мощностью 35 кВт. Использование подобного обогревателя в настоящее время является нормальной мировой практикой для регионов с холодным климатом. Такая мощность соответствует по величине данным, опубликованным в исследованиях [58, 59]. Потребление электрической энергии вспомогательными системами при температуре –20°C составляет

около 1.5 кВт·ч·км⁻¹ [58]. Потребление электрической энергии на отопление и вентиляцию составляет 25 кВт при –10°C [59], что в пересчете для средней скорости автобуса 20 км·ч⁻¹ составляет примерно 1.3 кВт·ч·км⁻¹. В настоящей работе принята модель работы дизельного обогревателя салона, в которой в среднем обогреватель работает на мощности 6.8 кВт в течение семи холодных месяцев. В этом случае средний выброс CO_{2e} в течение жизненного цикла составляет 84 г·км⁻¹.

Для расчета экономических затрат использовали цену дизельного ДВС, равную 933 800 руб., цену газового ДВС, равную 1 251 200 руб.

Цены на системы хранения топлив составили: для дизельного топлива — 8 380 руб., для КПГ — 530 тыс. руб., для водорода — 1020 тыс. руб.

Стоимость LTO-аккумуляторной батареи, согласно данным Международного энергетического агентства, колеблется от 473 до 1260 \$/кВт·ч.*** В другом источнике стоимость LTO-аккумуляторной батареи составляет 563 \$/кВт·ч [60]. С учетом прогнозируемого снижения стоимости LTO-аккумуляторов в расчетах принята стоимость 540 \$/кВт·ч. В середине 12-летней эксплуатационной стадии в электрическом автобусе и в автобусе на топливных элементах осуществляется замена аккумуляторной батареи на новую с идентичными техническими характеристиками. При этом возможное снижение стоимости аккумуляторной батареи не учитывается.

Прогноз стоимости систем топливных элементов затруднителен из-за отсутствия массового производства и недостатка информации. Согласно данным Министерства энергетики США, опубликованным в 2021 г., приведенная себестоимость систем ТЭ при

* Update of Life Cycle Analysis of Lithium-Ion Batteries in the GREET Model. https://greet.es.anl.gov/publication-Li_battery_update_2017

** JIVE D3.24/JIVE 2 D3.7 Best Practice Report. https://www.fuelcellbuses.eu/sites/default/files/documents/Best_Practice_Report_January_2020__JIVE_D3.24_JIVE_2_D3.7.pdf

*** Международное агентство по возобновляемым источникам энергии (Internal Renewable Agency). IRENA. 2017. Electricity storage and renewables: costs and markets to 2030. https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2017/Oct/IRENA_Electricity_Storage_Costs_2017.pdf

их массовом производстве составляет 76 \$/кВт.* Приведенная себестоимость в данном случае означает, что она пересчитывается к ресурсу системы ТЭ, равному 8000 ч, с учетом того что придется изменять систему ТЭ и отдельные ее компоненты, если реальный ресурс системы ТЭ будет меньше этой величины. Пробег автобуса 800 тыс. км при 12-летней эксплуатации примерно эквивалентен 30 тыс. ч. Приведенная себестоимость к ресурсу 30 000 ч, полученная умножением 76 \$/кВт на коэффициент 3.75 ($3.75 = 30000:8000$), составляет 285 \$/кВт. В исследовании [61] себестоимость системы ТЭ автомобиля MiGai оценивается в диапазоне 220–245 \$/кВт. На основе данных другого источника, в котором произведен детальный анализ стоимости систем ТЭ и ее компонентов, себестоимость блока топливных элементов (без учета вспомогательного оборудования) составляет примерно 330 \$/кВт.** С учетом того что себестоимость вспомогательного оборудования будет стоить примерно столько же, себестоимость всей системы ТЭ можно оценить на уровне 660 \$/кВт. Поскольку к себестоимости необходимо добавить прибыль, а также затраты, связанные с продажей, стоимость системы ТЭ будет выше. Согласно отчету консалтинговой компании Deloitte, через 5 лет ожидается снижение стоимости систем ТЭ для автобусов, учитывающее необходимую замену компонентов системы ТЭ, примерно до 700–800 \$/кВт.*** В настоящей работе расчеты выполнены для стоимости системы ТЭ в диапазоне 300–800 \$/кВт.

Данные о стоимости водорода, полученные из разных источников, имеют большой разброс и могут отличаться друг от друга в несколько раз. Стоимость водорода зависит от способа получения водорода, от стоимости используемой первичной энергии и используемого сырья. Согласно данным Международного энергетического агентства, диапа-

зон стоимости водорода составляет****: 0.9–3.2 \$/кг при получении водорода паровой конверсией природного газа без улавливания CO_2 ; 1.5–2.9 \$/кг при получении водорода паровой конверсией природного газа с улавливанием CO_2 . В настоящей работе принята стоимость водорода: 2.0 \$/кг для паровой конверсии природного газа без улавливания CO_2 ; 3.0 \$/кг для паровой конверсии природного газа с улавливанием CO_2 . Стоимость электрической энергии, используемой для получения водорода электролизом воды и заряда аккумуляторов, принята на основании текущей цены электрической энергии для предприятий в Московском регионе. Цены на используемые топлива и электроэнергию представлены в табл. 2.

Обсуждение результатов

Наименьшие затраты энергии на стадии производства силовых установок — у силовых установок на дизельном ДВС, на газовом ДВС и на водородных ТЭ (рис. 6). Основной вклад в затраты энергии у силовых установок на ДВС вносит собственно двигатель внутреннего сгорания с его системами — около 40%. У электрических силовых установок на АКБ основная доля затрат энергии приходится на производство аккумуляторной батареи — 40–48%. У силовой установки на ТЭ около 28% расхода энергии приходится на производство системы топливных элементов и 16% на аккумуляторную батарею.

В отношении выброса CO_2 на стадии производства водородных силовых установок наблюдается похожее распределение между типами силовых установок (рис. 7). По сравнению с силовыми установками на ДВС для водородных силовых установок выбросы CO_2 выше на 7%, для силовых установок на АКБ емкостью 77 кВт·ч — на 35%, для силовых установок на АКБ емкостью 460 кВт·ч — в 7 раз.

В стадию производства силовых установок также включены компоненты и материалы, которые используются для проведения технического обслуживания, ремонта и замены вышедших из строя узлов в течение всего срока службы. В стадию производства электрических и водородных силовых установок включены аккумуляторные батареи, которые устанавливаются на автобусы при их первоначальной сборке, и аккумуляторные батареи, устанавливаемые при замене примерно в середине стадии эксплуатации.

* DOE Hydrogen and fuel cells program. Record #21001. 2021. Durability-Adjusted Fuel Cell System Cost. <https://www.hydrogen.energy.gov/pdfs/21001-durability-adjusted-fcs-cost.pdf>

** U.S. Department of Energy. Manufacturing cost analysis of 100 and 250 kW fuel cell systems for primary power and combined heat and power applications. 2017. P. 40–41. https://www.energy.gov/sites/prod/files/2018/02/f49/fcto_battelle_mfg_cost_analysis_100_250kw_pp_chp_fc_systems_jan2017.pdf

*** Deloitte China. Fueling the Future of Mobility Hydrogen and fuel cell solutions for transportation. <https://www2.deloitte.com/content/dam/Deloitte/cn/Documents/finance/deloitte-cn-fueling-the-future-of-mobility-en-200101.pdf>

**** Международное энергетическое агентство (International Energy Agency). The future of hydrogen. Seizing today's opportunities. <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>

Таблица 2

Цены на топлива и электрическую энергию (на март 2021 г.), использованные в расчетах жизненного цикла

Вид топлива/электроэнергия	Цена
Дизельное топливо, руб./л	47.09
Компримированный природный газ, руб./м ³	19.5
Электроэнергия, руб./кВт·ч	5.54
Водород (паровая конверсия природного газа без улавливания CO ₂), руб./кг	150.0*
Водород (паровая конверсия природного газа с улавливанием CO ₂), руб./кг	225.0*

* Пересчет стоимости водорода, принятой в расчетах в американских долларах, в стоимость, выраженную в рублях, сделан по курсу 75 руб./\$.

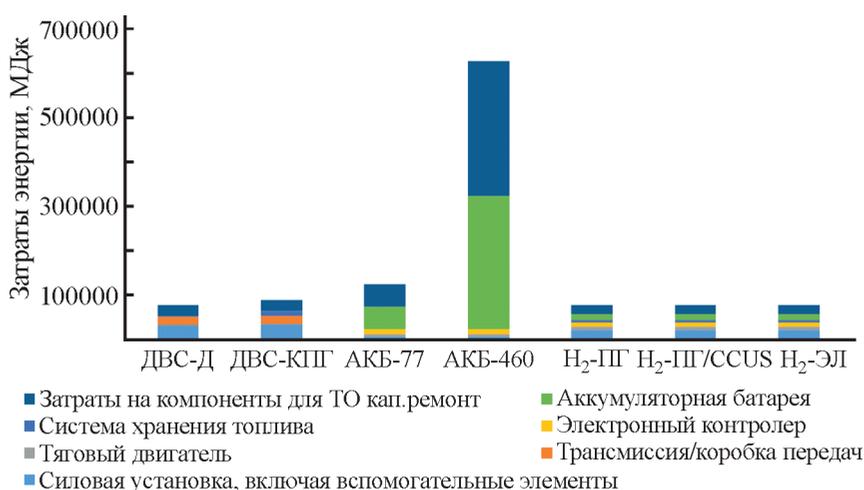
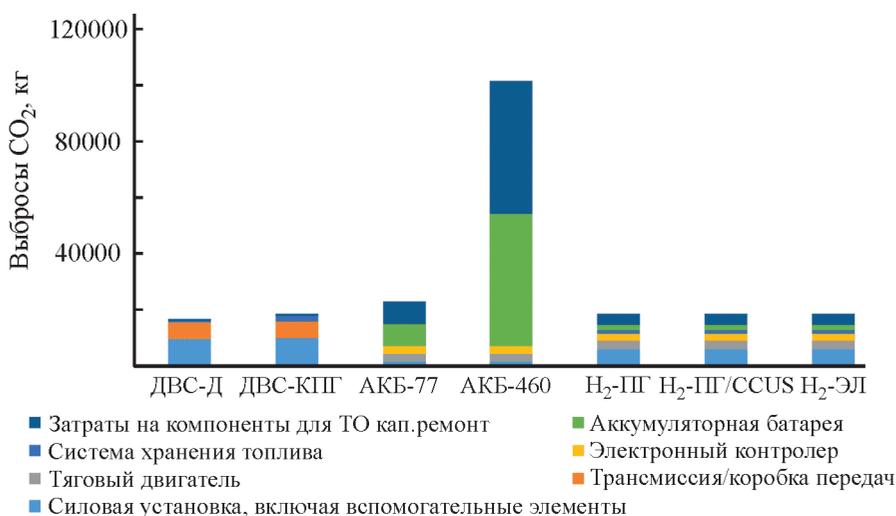


Рис. 6. Затраты энергии на стадии производства силовых установок.

ДВС-Д — силовая установка на базе дизельного ДВС; ДВС-КПГ — силовая установка на базе ДВС, работающего на компримированном природном газе; АКБ-77 — силовая установка на базе аккумуляторной батареи емкостью 77 кВт·ч⁻¹; АКБ-460 — силовая установка на базе аккумуляторной батареи емкостью 460 кВт·ч⁻¹; H₂-ПГ — силовая установка на ТЭ, работающая на водороде, полученном из природного газа (без улавливания CO₂); H₂-ПГ/CCUS — силовая установка на ТЭ, работающая на водороде, полученном из природного газа с улавливанием CO₂; H₂-ЭЛ — силовая установка на ТЭ, работающая на водороде, полученном электролизом воды.

Рис. 7. Выбросы CO₂ на стадии производства силовых установок.

Затраты энергии на стадии производства электроэнергии для электрических силовых установок на АКБ примерно в 4 раза выше, чем при производстве дизельного топлива (рис. 8). Затраты энергии на получение водорода паровой конверсией природного газа примерно в 3 раза больше, а при улавливании CO_2 — в 5.5 раза больше, чем на получение дизельного топлива. Наиболее высокие затраты энергии наблюдаются при получении водорода методом электролиза воды, которые почти в 12 раз выше, чем при получении традиционного дизельного топлива.

Выбросы CO_2 при производстве электроэнергии для электрических силовых установок на АКБ примерно в 3.6 раза выше, чем при производстве топлив для силовой установки на дизельном ДВС и на газовом ДВС (рис. 9).

В сравнении с производством дизельного топлива при производстве водорода из природного газа (без улавливания CO_2) CO_2 выделяется больше в 7.6 раза, при производстве водорода электролизом — в 12 раз. Как было показано выше, соответствующие относительные различия для удельных выбросов CO_2 при

производстве топлив составляют 30 и 46 (рис. 4). Значительное снижение относительных различий между выбросами CO_2 при переходе от удельных выбросов CO_2 к выбросам в стадии производства объясняется следующим. Благодаря более высокой удельной теплоте сгорания водорода по сравнению с удельной теплотой сгорания дизельного топлива и более высоким КПД силовой установки на ТЭ по сравнению с КПД силовой установки на ДВС для 12-летней эксплуатационной стадии автобуса необходима меньшая масса водорода, чем дизельного топлива. Тем не менее выбросы CO_2 на стадии производства водорода остаются значительно выше, чем на стадии производства дизельного и газового топлива.

Улавливание CO_2 при производстве водорода из природного газа обеспечивает самый низкий выброс CO_2 на стадии производства топлив и на 21% ниже, чем при производстве дизельного топлива.

В связи с тем что в ДВС преобразование энергии топлива в механическую работу производится с КПД 30–38%, самым низким по сравнению со всеми другими рассматриваемыми вариантами, затраты энер-

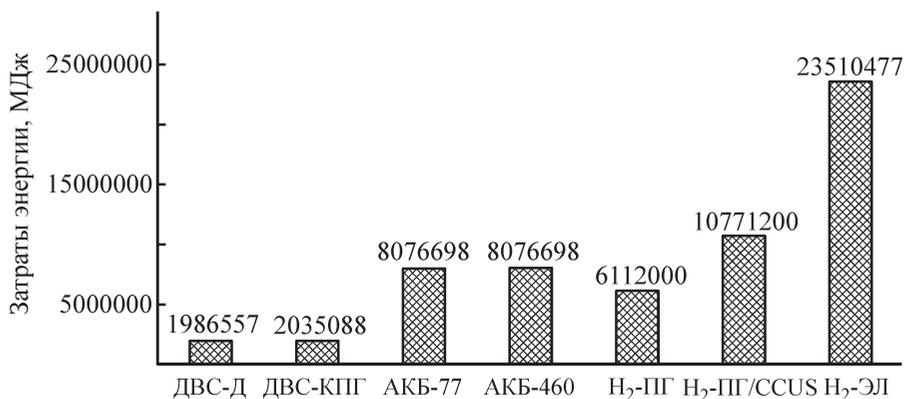


Рис. 8. Затраты энергии на стадии производства топлив и производства электроэнергии в количестве, необходимом для 12-летней эксплуатационной стадии.

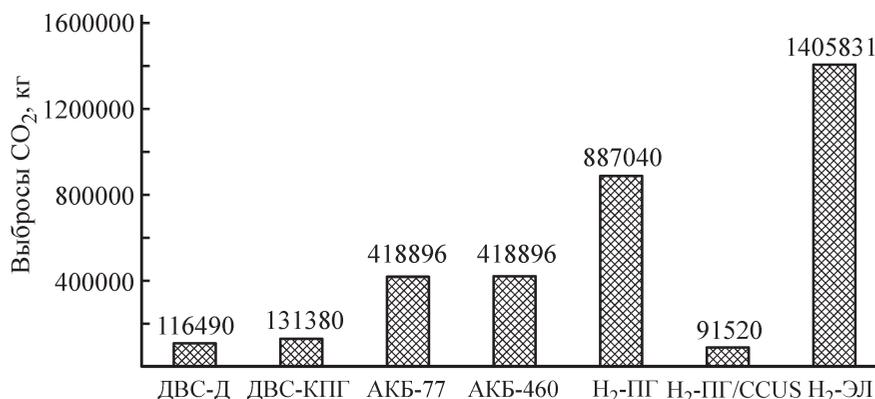


Рис. 9. Выбросы CO_2 на стадии производства топлив и производства электроэнергии в количестве, необходимом для 12-летней эксплуатационной стадии.

гии у данных вариантов наиболее высокие (рис. 10). Использование водородных топливных элементов позволяет снизить затраты энергии на стадии эксплуатации на 27% в сравнении с дизельной силовой установкой, что объясняется более высоким КПД топливного элемента (около 50–60%). В случае использования электрической силовой установки запасенная электрическая энергия преобразуется в механическую работу с наиболее высоким КПД (до 90%), что позволяет снизить затраты энергии более чем в 2.4 раза в сравнении с дизельной силовой установкой.

Выбросы CO_2 на стадии эксплуатации у силовых установок на базе ДВС примерно одинаковы, так как меньший удельный выброс CO_2 при сжигании метана компенсируется более низким КПД газовых двигателей (рис. 11). Выброс CO_2 в период эксплуатации у электрических автобусов связан с применением дизельного обогревателя салона, который в процессе работы сжигает дизельное топливо. Применение водородных топливных элементов позволяет полностью исключить выбросы вредных веществ и парниковых газов в процессе эксплуатации автобуса.

Стадия утилизации связана с переработкой конструкционных материалов, из которых была изготовлена силовая установка, а также с захоронением

отходов по окончании срока службы автобуса. В расчетах для стадии утилизации также учитывается утилизация компонентов, использованных для ремонта и технического обслуживания силовых установок на протяжении жизненного цикла. На рис. 12 и 13 представлены результаты оценки для этой стадии. Наибольшие затраты энергии связаны с утилизацией аккумуляторных батарей, которые выше, чем затраты энергии на утилизацию дизельной силовой установки, для АКБ емкостью $77 \text{ кВт}\cdot\text{ч}^{-1}$ в 34 раза, для АКБ емкостью $460 \text{ кВт}\cdot\text{ч}^{-1}$ — в 200 раз. Затраты энергии на утилизацию водородной силовой установки примерно в 9 раз выше, чем у дизельной, и также связаны с необходимостью утилизации АКБ.

Выбросы CO_2 , связанные с утилизацией силовых установок с АКБ, примерно в 4.6 и 27 раз выше для АКБ емкостью 77 и $460 \text{ кВт}\cdot\text{ч}^{-1}$ соответственно, чем при утилизации дизельной силовой установки. Относительно более высокие выбросы CO_2 при утилизации водородной силовой установки (на 25%) также связаны с утилизацией АКБ.

В жизненном цикле затраты энергии на электрические силовые установки на базе АКБ, а также на силовую установку на ТЭ, работающую на водороде из природного газа (без улавливания CO_2), сопоста-

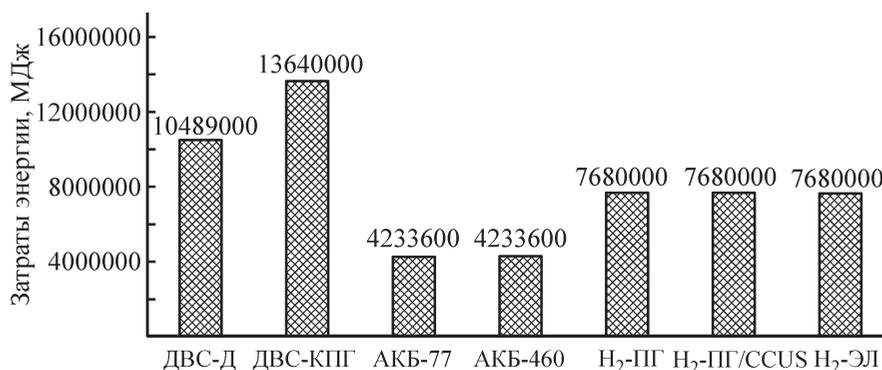


Рис. 10. Затраты энергии на 12-летней стадии эксплуатации автобусов.

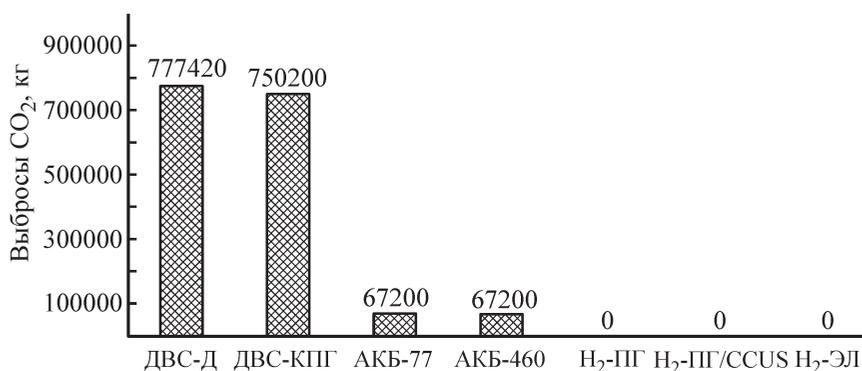


Рис. 11. Выбросы CO_2 на 12-летней стадии эксплуатации автобусов.

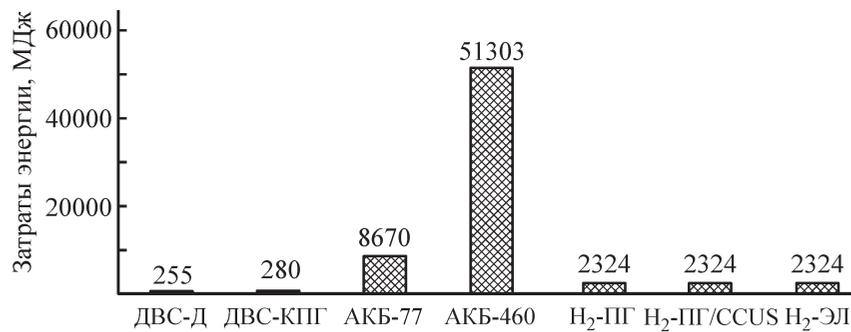
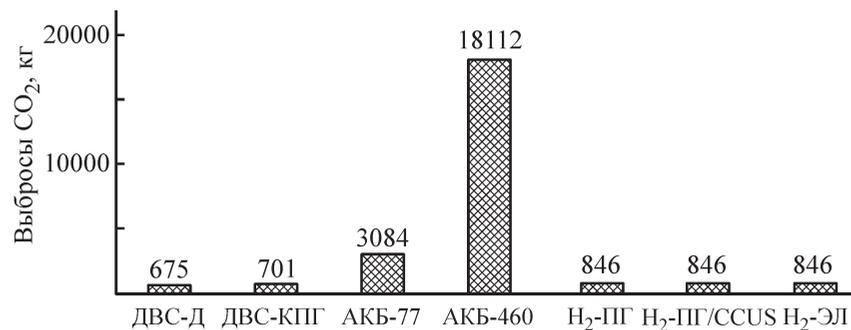


Рис. 12. Затраты энергии на стадии утилизации.

Рис. 13. Выбросы CO₂ на стадии утилизации.

вимы с затратами энергии на традиционной силовой установке на дизельном ДВС (рис. 14). Затраты энергии на силовую установку на ТЭ возрастают в зависимости от выбранной технологии получения водорода в ряду паровая конверсия природного газа без улавливания CO₂–паровая конверсия природного газа с улавливанием CO₂–электролиз воды. Затраты энергии на силовую установку на ТЭ при получении водорода методом электролиза в 2.5 раза выше, чем на дизельную силовую установку.

В жизненном цикле основной вклад в затраты энергии на силовые установки на базе ДВС вносят затраты энергии на стадии эксплуатации; для всех

остальных типов силовых установок — на стадии производства топлив и электрической энергии и на стадии эксплуатации.

В жизненном цикле достигается снижение выброса CO₂ в сравнении с дизельной силовой установкой: при применении электрической силовой установки на АКБ емкостью 77 и 460 кВт·ч⁻¹ на 44 и 34% соответственно; при применении силовой установки на ТЭ (вариант H₂-ПГ/CCUS) — в 8.6 раза (рис. 15). Если улавливание CO₂ при паровой конверсии природного газа не осуществляется (вариант H₂-ПГ), то его выброс в жизненном цикле силовой установки на ТЭ сопоставим с выбросом для дизельной силовой

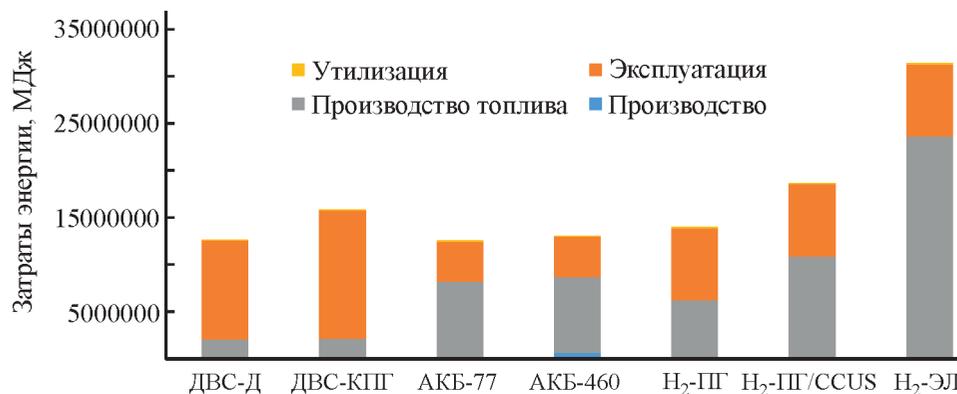


Рис. 14. Затраты энергии в жизненном цикле.

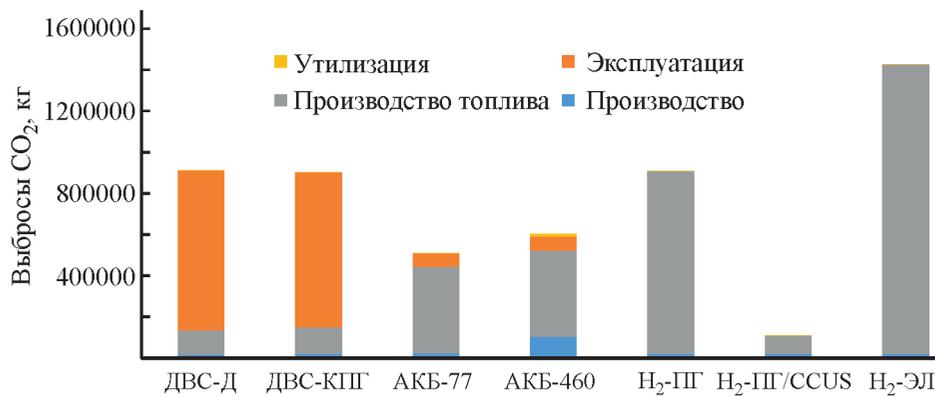


Рис. 15. Выбросы CO₂ в жизненном цикле.

установки. У силовых установок на ДВС выброс CO₂ преимущественно происходит на стадии эксплуатации, у силовых установок на АКБ и ТЭ — на стадии производства топлив и электрической энергии, что связано с большой долей производимой электроэнергии на газовых ТЭС в общей структуре производства электрической энергии ОЭС Центр.

Наибольшими экономическими затратами характеризуется силовая установка на АКБ емкостью 460 кВт·ч⁻¹ (рис. 16), так как АКБ имеет очень высокую стоимость и требует замены в процессе эксплуатации. Это приводит в итоге к увеличению экономических затрат в сравнении с дизельной силовой установкой в 2.9 раза. Наиболее экономически эффективны газовые автобусы, что связано с относительно низкой ценой природного газа (табл. 2), экономические затраты в их жизненном цикле примерно на 40%

ниже, чем у дизельных автобусов. Экономические затраты в жизненном цикле на силовую установку на АКБ емкостью 77 кВт·ч⁻¹ по величине находятся между экономическими затратами на дизельную силовую установку и газовую силовую установку.

Экономические затраты на силовую установку на ТЭ состоят из двух составляющих: стоимости силовой установки и затрат на стадии эксплуатации. Увеличение стоимости системы на топливных элементах в пересчете на 1 кВт мощности с 300 (рис. 16, вариант А) до 800 \$/кВт (вариант В) приводит к увеличению стоимости силовой установки на 3.7 млн руб. и соответствующему увеличению экономических затрат в жизненном цикле. Затраты на стадии эксплуатации включают затраты на топливо, эксплуатационные жидкости, запасные части для технического обслуживания и ремонта силовой

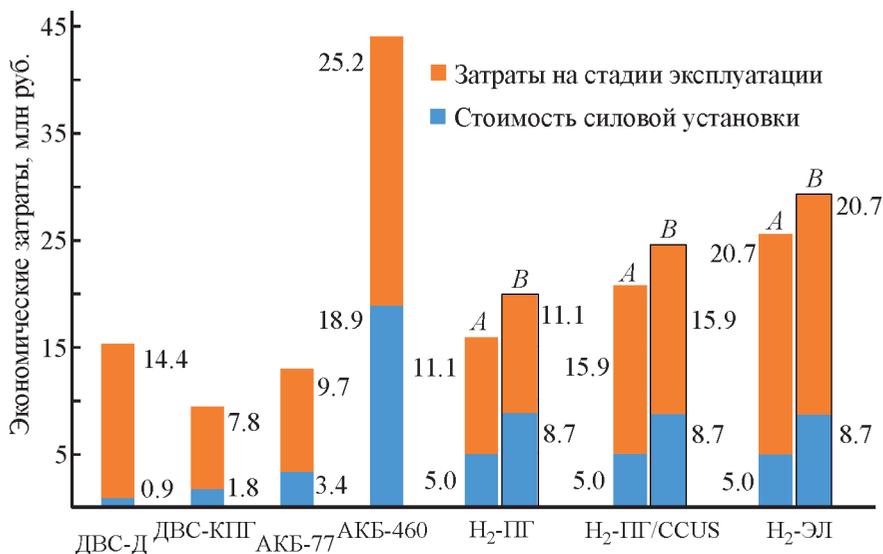


Рис. 16. Экономические затраты в жизненном цикле для различных типов силовых установок. Варианты для стоимости системы ТЭ в пересчете на 1 кВт мощности: А — 22 500 руб./кВт (300 \$/кВт), В — 60 000 руб./кВт (800 \$/кВт); пересчет стоимости рубль–доллар сделан по курсу 75 руб./\$.

установки. Наиболее экономически эффективно применение водорода, полученного методом паровой конверсии природного газа. В этом случае экономические затраты в жизненном цикле автобуса на ТЭ примерно на 5 (вариант А) и 29% (вариант В) выше, чем у дизельного автобуса. Увеличение затрат на стадии эксплуатации в ряду H_2 -ПГ \rightarrow H_2 ПГ/CCUS \rightarrow H_2 -ЭЛ связано с увеличением затрат на производство водорода. Использование технологий улавливания CO_2 повышает стоимость водорода и приводит к увеличению экономических затрат на силовую установку на ТЭ в жизненном цикле соответственно на 37 и 59%, а использование метода электролиза воды увеличивает экономические затраты на 68 и 92% в сравнении с силовой установкой на дизельном ДВС.

Затраты на стадии эксплуатации для всех вариантов силовых установок на ТЭ вносят наибольший вклад в экономические затраты в жизненном цикле. Для уменьшения экономических затрат на силовую установку на ТЭ в жизненном цикле необходимо в первую очередь снизить стоимость водорода. Экономические затраты в жизненном цикле также сильно зависят и от стоимости системы ТЭ. При масштабировании водородных технологий и крупнотоннажном производстве водорода прогнозируется снижение стоимости водородного топлива. При стоимости системы ТЭ 22 500 руб./кВт (300 \$/кВт) экономические затраты на ее применение сравниваются с затратами на дизельную силовую установку при стоимости водорода около 140 руб./кг (рис. 17), а при

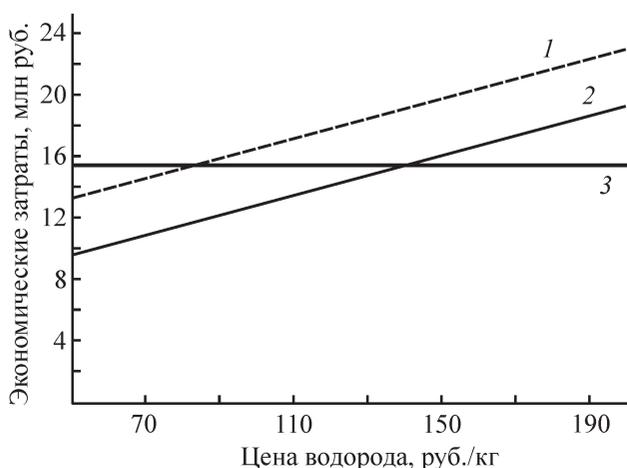


Рис. 17. Влияние стоимости водорода на экономические затраты в жизненном цикле для силовой установки на ТЭ, работающей на водороде, полученном паровой конверсией природного газа без улавливания CO_2 .

1 — стоимость системы ТЭ 60 000 руб./кВт (800 \$/кВт),
2 — стоимость системы ТЭ 22 500 руб./кВт (300 \$/кВт);
3 — силовая установка на дизельном ДВС (для сравнения).

стоимости системы ТЭ 60 000 руб./кВт (800 \$/кВт) — при 85 руб./кг.

Выводы

При переходе на городском автобусе большого класса от силовых установок на дизельном ДВС и газовом к силовым установкам на аккумуляторных батареях и топливных элементах происходит существенное перераспределение затрат энергии и выброса CO_2 между стадиями жизненного цикла. Значительная доля затрат энергии и выброса CO_2 смещается от стадии эксплуатации к стадии производства топлива и электроэнергии. При этом сложившаяся структура производства энергии Объединенной энергетической системы Центра, обеспечивающей электрической энергией Московский регион, позволяет снизить в жизненном цикле суммарный выброс CO_2 электрических автобусов с силовыми установками на аккумуляторных батареях. Затраты энергии для силовых установок на АКБ в жизненном цикле соизмеримы с затратами для силовых установок на ДВС.

Из-за того, что в автобусах с силовыми установками на АКБ для отопления салона используется обогреватель, работающий на дизельном топливе, на стадии эксплуатации имеются выбросы CO_2 , такие автобусы нельзя отнести к автобусам с «нулевым выбросом». Электрический автобус с аккумуляторной батареей емкостью 77 кВт имеет небольшой запас хода (50–60 км), что ограничивает выбор маршрутов для такого автобуса существующей зарядной инфраструктурой. Дополнительный расход электрической энергии от АКБ кратно снижает запас хода автобуса из-за резкого возрастания потребления электрической энергии на отопление пассажирского салона и кабины водителя, а также вспомогательными системами в зимних условиях, вследствие чего электрический вариант отопления неприемлем. Увеличение же емкости литий-титанатной аккумуляторной батареи до $460 \text{ кВт} \cdot \text{ч}^{-1}$ приводит к значительному увеличению стоимости силовой установки.

Количество выброса CO_2 в жизненном цикле силовых установок на ТЭ зависит от способа получения водорода. При получении водорода паровой конверсией природного газа без улавливания CO_2 затраты энергии, выброс CO_2 , а также экономические затраты в жизненном цикле отличаются незначительно от соответствующих параметров для дизельной силовой установки. Затраты энергии и экономические затраты возрастают в следующей последовательности: паровая конверсия природного газа без улавливания

CO₂–паровая конверсия природного газа с улавливанием CO₂–электролизом воды. Использование водорода, получаемого паровой конверсией природного газа с улавливанием CO₂, обеспечивает минимальный выброс CO₂ в жизненном цикле для всех рассмотренных вариантов силовых установок. Использование водорода, полученного электролизом воды, приводит также к значительному увеличению выбросов CO₂, что связано с относительно большой долей генерации электрической энергии на ТЭС в ОЭС Центр.

В целом экономические затраты в жизненном цикле на силовые установки, работающие на топливных элементах, определяются стоимостью водорода и стоимостью системы топливных элементов. Прогнозы стоимости водорода и стоимости системы топливных элементов характеризуются большим разбросом, что связано с различным технологическим уровнем, различной стоимостью и доступностью первичных источников энергии и сырьевых ресурсов в разных странах. Экономические затраты на силовые установки на ТЭ выше, чем экономические затраты на силовые установки на ДВС и аккумуляторных батареях.

Однако на выбор типа силовой установки влияют не только экономические затраты. Силовые установки на ТЭ имеют большой потенциал в части улучшения качества воздуха и снижения выброса CO₂. При использовании силовой установки на топливных элементах возможно полное исключение выброса CO₂ на стадии эксплуатации за счет отказа от дизельного обогревателя в сравнении с автобусом на дизельной силовой установке. Преимуществом автобуса на ТЭ перед автобусом на АКБ емкостью 77 кВт·ч⁻¹ является более высокий запас хода, который определяется количеством водорода, заправляемого в топливные емкости. Более высокий запас хода делает автобус на ТЭ более гибким с точки зрения определения маршрутов и позволяет расширить ареал использования автобусов с «нулевым» выбросом.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Разработка концепции исследования — А. С. Теренченко, Ю. А. Добровольский; разработка методической части расчетных исследований — А. В. Козлов, А. С. Теренченко; инвентаризационный анализ технических и экологических показателей силовых установок — М. А. Горин, А. С. Теренченко; ин-

вентаризационный анализ экономических показателей топлив и силовых установок — А. Н. Тихонов, А. В. Порсин, А. М. Кашин; проведение расчетных исследований — А. В. Козлов, А. М. Кашин, К. В. Милов; анализ и обсуждение результатов расчетных исследований — все авторы; написание текста статьи, подготовка иллюстрационного материала — А. В. Козлов, А. В. Порсин.

Информация об авторах

Горин Максим Андреевич,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7961-6577>
Добровольский Юрий Анатольевич, д.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2163-6863>
Кашин Алексей Михайлович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7940-0001>
Козлов Андрей Викторович, д.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9915-7379>
Милов Константин Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3668-8850>
Порсин Андрей Викторович, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/000-0002-6928-1950>
Теренченко Алексей Станиславович, к.т.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1371-3179>
Тихонов Алексей Никитович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6563-7078>

Список литературы

- [1] Устойчивое развитие городов. Коллективная монография / Под ред. К. В. Папенова, С. М. Никонорова, К. С. Ситкиной. М. : Экономический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, 2019. 288 с.
- [2] *Collura S., Chaoui N., Azambre B., Finqueneisel G., Heintz O., Krzton A., Koch A., Weber J. V.* Influence of the soluble organic fraction on the thermal behaviour, texture and surface chemistry of diesel exhaust soot // *Carbon*. 2005. V. 43. N 3. P. 605–613.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.10.026>
- [3] *Logan K. G., Nelson J. D., Hastings A.* Electric and hydrogen buses: Shifting from conventionally fueled cars in the UK // *Transportation Research. Part D*. 2020. V. 85. ID 102350.
<https://doi.org/10.1016/j.trd.2020.102350>
- [4] *Xylia M., Leduc S., Laurent A.-B., Patrizio P., Meer Y., Kraxner F., Silveira S.* Impact of bus electrification on carbon emissions: The case of Stockholm // *J. Cleaner Production*. 2019. V. 209. P. 74–87.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.10.085>
- [5] *Spreafico C., Russo D.* Exploiting the scientific literature for performing life cycle assessment about transportation // *Sustainability*. 2020. V. 12. ID 7548.
<https://doi.org/10.3390/su12187548>

- [6] *Thomas C. E.* Fuel cell and battery electric vehicles compared // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2009. V. 34. N 15. P. 6005–6020. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.06.003>
- [7] *Liu X., Reddi K., Elgowainy A., Lohse-Busch H., Wang M., Rustagi N.* Comparison of well-to-wheels energy use and emissions of a hydrogen fuel cell electric vehicle relative to a conventional gasoline-powered internal combustion engine vehicle // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2020. V. 45. P. 972–983. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.192>
- [8] *Стенина И. А., Сафронова Е. Ю., Левченко А. В., Добровольский Ю. А., Ярославцев А. Б.* Низкотемпературные топливные элементы: перспективы применения для систем аккумулирования энергии и материалы для их разработки (Обзор) // *Теплоэнергетика*. 2016. № 6. С. 4–18. <https://doi.org/10.1134/S0040363616060072>
- [9] *MacLean H. L., Lave L. B.* Evaluating automobile fuel/propulsion system technologies // *Progress Energy Combust. Sci.* 2003. V. 29. P. 1–69. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(02\)00032-1](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(02)00032-1)
- [10] *McKenzie E. C., Durango-Cohen P. L.* Environmental life-cycle assessment of transit buses with alternative fuel technology // *Transportation Research. Part D*. 2012. V. 17. P. 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.trd.2011.09.008>
- [11] *Мазурова О. В.* Оценка сравнительной эффективности использования автомобильных топлив и электроэнергии для автомобильного транспорта // *Экономика региона*. 2019. Т. 15. Вып. 2. С. 493–505. <https://doi.org/10.17059/2019-2-14>
- [12] *Sacchi R., Bauer C., Cox B. L.* Does Size Matter? The Influence of Size, Load Factor, Range Autonomy, and Application Type on the Life Cycle Assessment of Current and Future Medium- and Heavy-Duty Vehicles // *Environ. Sci. Technol.* 2021. V. 55. N 8. P. 5224–5235. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c07773>
- [13] *Hawkins T. R., Singh B., Majeau-Bettez G., Strømman A. H.* Comparative environmental life cycle assessment of conventional and electric vehicles // *J. Ind. Ecol.* 2013. V. 17. N 1. P. 53–64. <https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2012.00532.x>
- [14] *Li T., Liu Z. C., Zhang, H. C., Jiang Q. H.* Environmental emissions and energy consumptions assessment of a diesel engine from the life cycle perspective // *J. Clean. Prod.* 2013. V. 53. P. 7–12. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.04.034>
- [15] *Луканин В. Н., Трофименко Ю. В.* Экологические воздействия автомобильных двигателей на окружающую среду // *Итоги науки и техн. ВИНТИ. Сер. Автомобильный и городской транспорт*. 1993. Т. 17. С. 1–136.
- [16] *Корнилов Г. С.* Эколого-экономическая оценка автомобильных дизелей в полном жизненном цикле // *Автотракторное электрооборудование*. 2004. № 10. С. 27–32.
- [17] *Звонов В. А., Козлов А. В., Кутенев В. Ф.* Экологическая безопасность автомобиля в полном жизненном цикле. М.: НАМИ, 2001. 248 с.
- [18] *Потемкин Д. И., Усков С. И., Горлова А. М., Кириллов В. А., Шигаров А. Б., Брайко А. С., Рогожников В. Н., Снытников П. В., Печенкин А. А., Беляев В. Д., Пименов А. А., Собянин В. А.* Низкотемпературная паровая конверсия природного газа в метано-водородные смеси // *Катализ в пром-сти*. 2020. Т. 20. № 3. С. 184–189. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-3-184-189>
- [19] *Макарян И. А., Седов И. В., Максимов А. Л.* Хранение водорода с использованием жидких органических носителей (обзор) // *ЖПХ*. 2020. Т. 93. № 12. С. 1716–1733. <https://doi.org/10.31857/S0044461820120038> [*Makaryan I. A., Sedov I. V., Maksimov A. L.* Hydrogen storage using liquid organic carriers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. P. 1815–1830. <https://doi.org/10.1134/S1070427220120034>].
- [20] *Liu Y., Lu S., Yan X., Gao S., Cui X., Cui Z.* Life cycle assessment of petroleum refining process: A case study in China // *J. Clean. Prod.* 2020. V. 256. ID 120422. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120422>
- [21] *Cetinkaya E., Dincer I., Naterer G. F.* Life cycle assessment of various hydrogen production methods // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012. V. 37. P. 2071–2080. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.10.064>
- [22] *Salkuyeh Y. K., Saville B. A., MacLean H. L.* Techno-economic analysis and life cycle assessment of hydrogen production from natural gas using current and emerging technologies // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 18894–18909. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.219>
- [23] *Koroneos C., Dompros A., Roubas G.* Hydrogen production via biomass gasification — A life cycle assessment approach // *Chem. Eng. Processing: Process Intensification*. 2008. V. 47. N 8. P. 1261–1268. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.04.003>
- [24] *Mohr M., Peters J. F., Baumann M., Weil M.* Toward a cell-chemistry specific life cycle assessment of lithium-ion battery recycling processes // *J. Ind. Ecol.* 2020. V. 24. P. 1310–1322. <https://doi.org/10.1111/jiec.13021>
- [25] *Sovacool B. K.* Valuing the greenhouse gas emissions from nuclear power: A critical survey // *Energy Policy*. 2008. V. 36. P. 2950–2963. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2008.04.017>
- [26] *Sanchez J. A. G., Martinez J. M. L., Martin J. L., Holgado M. N. F., Morales H. A.* Impact of Spanish electricity mix, over the period 2008–2030, on the life cycle energy consumption and GHG emissions of electric, hybrid diesel-electric, fuel cell hybrid

- and diesel bus of the Madrid transportation system // *Energy Conversion and Management*. 2013. V. 74. P. 332–343.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2013.05.023>
- [27] *Burchart-Korol D., Jursova S., Folega P., Korol J., Pustejovska P., Blaut A.* Environmental life cycle assessment of electric vehicles in Poland and the Czech Republic // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 202. P. 476–487.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.145>
- [28] *Ahmadi P., Kjeang E.* Comparative life cycle assessment of hydrogen fuel cell passenger vehicles in different Canadian Provinces // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2015. V. 40. P. 12905–12917.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.07.147>
- [29] *Ren L., Zhou S., Ou X.* Life-cycle energy consumption and greenhouse-gas emissions of hydrogen supply chains for fuel-cell vehicles in China // *Energy*. 2020. V. 209. ID 118482.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118482>
- [30] *Lee D.-Y., Elgowainy A., Vijayagopal R.* Well-to-wheel environmental implications of fuel economy targets for hydrogen fuel cell electric buses in the United States // *Energy Policy*. 2019. V. 128. P. 565–583.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2019.01.021>
- [31] *Correa G., Munoz P. M., Rodriguez C. R.* A comparative energy and environmental analysis of a diesel, hybrid, hydrogen and electric urban bus // *Energy*. 2019. V. 187. ID 115906.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.115906>
- [32] *Rosen M. A.* Advances in hydrogen production by thermochemical water decomposition: A review // *Energy*. 2010. V. 35. N 2. P. 1068–1076.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.018>
- [33] *Lombardi L., Tribioli L., Cozzolino R., Bella G.* Comparative environmental assessment of conventional, electric, hybrid, and fuel cell powertrains based on LCA // *Int. J. Life Cycle Assess.* 2017. V. 22. P. 1989–2006.
<https://doi.org/10.1007/s11367-017-1294-y>
- [34] *Whittingham M. S.* Lithium batteries and cathode materials // *Chem. Rev.* 2004. V. 104. P. 4271–4301.
<https://doi.org/10.1021/cr020731c>
- [35] *Li M., Lu J., Chen Z., Amine K.* 30 Years of lithium-ion batteries // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. ID 1800561.
<https://doi.org/10.1002/adma.201800561>
- [36] *Kim T., Song W., Son D.-Y., Ono L. K., Qi Y.* Lithium-ion batteries: Outlook on present, future, and hybridized technologies // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 2942–2964.
<https://doi.org/10.1039/c8ta10513h>
- [37] *Ярославцев А. Б., Кулова Т. Л., Скундин А. М.* Электродные наноматериалы для литий-ионных аккумуляторов // *Успехи химии*. 2015. Т. 84. № 8. С. 826–852. <http://dx.doi.org/10.1070/RCR4497>
- [38] *Yaroslavtsev A. B., Kulova T. L., Skundin A. M.* Electrode nanomaterials for lithium-ion batteries // *Russ. Chem. Rev.* 2015. V. 84. N 8. P. 826–852.
<http://dx.doi.org/10.1070/RCR4497>
- [39] *Ding Y., Cano Z. P., Yu A., Lu J., Chen Z.* Automotive Li-Ion batteries: Current status and future perspectives // *Electrochem. Energy Rev.* 2019. V. 2. P. 1–28.
<https://doi.org/10.1007/s41918-018-0022-z>
- [40] *Zhang X., Peng H., Wang H., Ouyang M.* Hybrid lithium iron phosphate battery and lithium titanate battery systems for electric buses // *IEEE Transactions Vehicular Technol.* 2018. V. 67. N 2. P. 956–965.
<https://doi.org/10.1109/TVT.2017.2749882>
- [41] *Yi T.-F., Xie Y., Zhu Y.-R., Zhu R.-S., Shen H.* Structural and thermodynamic stability of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode material for lithium-ion battery // *J. Power Sources*. 2013. V. 222. P. 448–454.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.020>
- [42] *Belharouak I., Sun Y.-K., Lu W., Amine K.* On the safety of the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ lithium-ion battery system // *J. Electrochem. Soc.* 2007. V. 154. N 12. P. A1083–A1087.
- [43] *Wolff S., Seidenfus M., Gordon K., Alvarez S., Kalt S., Lienkamp M.* Scalable life-cycle inventory for heavy-duty vehicle production // *Sustainability*. 2020. V. 12 (13). ID 5396.
<https://doi.org/10.3390/su12135396>
- [44] *Zhou B., Wu Y., Zhou B., Wang R., Ke W., Zhang S., Hao J.* Real-world performance of battery electric buses and their life-cycle benefits with respect to energy consumption and carbon dioxide emissions // *Energy*. 2016. V. 96. P. 603–613.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.12.041>
- [45] *Faria R., Marques P., Moura P., Freire F., Delgado J., de Almeida A. T.* Impact of the electricity mix and use profile in the life-cycle assessment of electric vehicles // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2013. V. 24. P. 271–287. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.063>
- [46] *Dunn J. B., Gaines L., Kelly J. C., James C., Gallagher K. G.* The significance of Li-ion batteries in electric vehicle life-cycle energy and emissions and recycling's role in its reduction // *Energy Environ. Sci.* 2015. V. 8. P. 158–168.
<https://doi.org/10.1039/C4EE03029J>
- [47] *Zackrisson M., Avellan L., Orlenius J.* Life cycle assessment of lithium-ion batteries for plug-in hybrid electric vehicles — Critical issues // *J. Clean. Prod.* 2010. V. 18. N 15. P. 1517–1527.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.06.004>
- [48] *Golroudbary S., Calisaya-Azpilcueta D., Kraslawski A.* The life cycle of energy consumption and greenhouse gas emissions from critical minerals recycling: Case of lithium-ion batteries // *Procedia CIRP*. 2019. V. 80. P. 316–321.
<https://doi.org/10.1016/j.procir.2019.01.003>

- [48] Wernet G., Bauer C., Steubing B., Reinhard J., Moreno-Ruiz E., Weidema B. The ecoinvent database version 3 (part I): Overview and methodology // *Int. J. Life Cycle Assess.* 2016. V. 21. P. 1218–1230. <https://doi.org/10.1007/s11367-016-1087-8>
- [49] Ahmed S., Nelson P. A., Gallagher K. G., Susarla N., Dees D. W. Cost and energy demand of producing nickel manganese cobalt cathode material for lithium ion batteries // *J. Power Sources.* 2017. V. 342. P. 733–740. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.069>
- [50] Wolff S., Fries M., Lienkamp M. Technoecological analysis of energy carriers for long-haul transportation // *J. Ind. Ecol.* 2019. V. 24. N 1. P. 165–177. <https://doi.org/10.1111/jiec.12937>
- [51] Barbir F., Basile A., Veziroglu T. N. Compendium of Hydrogen Energy: Hydrogen Energy Conversion. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2015.
- [52] Landinger H. International Perspectives for Fuel Cells for Materials Handling Vehicles (MHVs) // *Proceedings of the 10th Int. Colloquium Fuels — Conventional and Future Energy for Automobiles.* Stuttgart, Germany, 22 January 2015.
- [53] Mori M., Jensterle M., Mrzljak T., Drobnic B. Life-cycle assessment of a hydrogen-based uninterruptible power supply system using renewable energy // *Int. J. Life Cycle Assess.* 2014. V. 19. P. 1810–1822. <https://doi.org/10.1007/s11367-014-0790-6>
- [54] Melideo D., Cebolla O. R., Ronnefeld W. E. Life cycle assessment of hydrogen and fuel cell technologies, EUR 29986 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2020, ISBN 978-92-76-13185-4 (online). JRC116599. <https://doi.org/10.2760/434747> (online)
- [55] Franzitta V., Curto D., Milone D., Trapanese M. Energy saving in public transport using renewable energy // *Sustainability.* 2017. V. 9. N 1. ID 106. <https://doi.org/10.3390/su9010106>
- [56] Usui T., Hondo H. Life cycle CO₂ emission analysis of hydrogen storage and battery for Wind power generation // *J. Jpn Inst. Energy.* 2010. V. 89. P. 551–561.
- [57] Deliali A., Chhan D., Oliver J., Sayess R., Pollitt K. J. G., Christofa E. Transitioning to zero-emission bus fleets: State of practice of implementations in the United States // *Transport Rev.* 2021. V. 41. N 2. P. 164–191. <https://doi.org/10.1080/01441647.2020.1800132>
- [58] Shtang A. A., Yaroslavtsev M. V., Dedov S. I., Xiaogang W. Comparison of energy consumption of different types of passenger public transport in Russian operational conditions. 20 Int. conf. of young specialists on micro/nanotechnologies and electron devices. EDM 2019. Altai Republic, Erlagol, 2019. P. 705–710. <https://doi.org/10.1109/EDM.2019.8823400>
- [59] Basma H., Mansour C., Haddad M., Nemer M., Stabat P. Comprehensive energy modeling methodology for battery electric Buses // *Energy.* 2020. V. 207. ID 118241. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.118241>
- [60] Martins J., Miles J. A techno-economic assessment of battery business models in the UK electricity market // *Energy Policy.* 2021. V. 148. ID 111938. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2020.111938>
- [61] Thompson S. T., James B. D., Huya-Kouadio J. M., Houchins C., DeSantis D. A., Ahluwalia R., Wilson A. R., Kleen G., Papageorgopoulos D. Direct hydrogen fuel cell electric vehicle cost analysis: System and highvolume manufacturing description, validation, and outlook // *J. Power Sources.* 2018. V. 399. P. 304–313. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.07.100>

СОРБЦИОННОЕ УДАЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА(III) ИЗ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА АЛЮМИНИЯ

© А. А. Блохин¹, Ю. В. Мурашкин¹, М. А. Михайленко²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

² Представительство компании Purolite Ltd в СНГ,
113096, г. Москва, Люсиновская ул., д. 36
E-mail: blokhin@list.ru

Поступила в Редакцию 24 апреля 2021 г.

После доработки 24 мая 2021 г.

Принята к публикации 10 июня 2021 г.

Исследована сорбция алюминия(III) и железа(III) из индивидуальных растворов и примесных количеств железа(III) из растворов $Al_2(SO_4)_3$ на макропористых фосфонокислотном катионите Purolite MTS9560 и иминодиацетатных ионитах Purolite MTS9300 и Purolite S991. Показано, что все три ионита имеют более высокое сродство к железу(III) относительно алюминия(III). Установлено, что наиболее высокую избирательность к железу(III) при сорбции из раствора сульфата алюминия катионит Purolite MTS9560 проявляет после введения в раствор серной кислоты до ее концентрации 2.2–2.5 моль·л⁻¹, а иминодиацетатные иониты — при сорбции из раствора с pH 2.2–2.6. Ионит Purolite MTS9300, синтезированный на стирольной матрице, по способности к сорбции железа(III) превосходит ионит Purolite S991, синтезированный на акрилатной матрице. Установлено, что при пропускании раствора с концентрацией $Al_2(SO_4)_3$ 184 и железа(III) 2.9 г·л⁻¹, pH 2.3, через колонку с ионитом Purolite MTS9300 происходит глубокое удаление примеси железа(III) до его остаточной концентрации не более 0.002 г·л⁻¹. Практически полная десорбция железа(III) из ионита достигается при пропускании через колонку 1 М раствора серной кислоты.

Ключевые слова: сульфат алюминия; алюминий(III); железо(III); ионный обмен; сорбция; десорбция; иониты

DOI: 10.31857/S0044461821060141

Сульфат алюминия широко применяется в процессе водоподготовки, в текстильном производстве, строительстве, пищевой промышленности, косметике и бытовой химии, а также как прекурсор при синтезе других востребованных соединений алюминия.*

* https://www.chemicalbook.com/ProductChemicalPropertiesCB8435192_EN.htm#Purpose%20and%20effect%20of%20aluminum%20sulfate

В зависимости от маркировки сульфата алюминия предъявляются определенные требования к его чистоте. К числу примесей, содержание которых в сульфате алюминия всегда регламентируется, относится примесь железа. Так, согласно ГОСТ 12966–85 «Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия», в техническом сульфате алюминия как первого, так и высшего сорта содержание примеси железа не должно превышать 0.02 мас%

в пересчете на оксид железа(III), или 0.007 мас% в пересчете на железо. Еще более жесткие требования к чистоте по примеси железа (0.001–0.002 мас%) предъявляются к алюмокалиевым и алюмоаммонийным квасцам, синтез которых основан на применении сульфата алюминия. Между тем содержание примеси железа в сульфате алюминия, получаемом в результате обработки серной кислотой природного и техногенного сырья, обычно существенно превышает приведенные выше значения [1].

Применение метода кристаллизации из растворов [1] и метода, основанного на избирательном осаждении гидроксида железа(III) [2], не обеспечивает глубокой очистки соединений алюминия от примеси железа. Применение методов жидкостной экстракции с использованием в качестве экстрагентов карбоновых кислот [1], алкилфосфорных кислот и алкилфосфоновых кислот, например, ди-2-этилгексилфосфорной кислоты (Д2ЭГФК) [1, 3] и моно-2-этилгексилэфира 2-этилгексилфосфоновой кислоты (P507) [4], а для очистки растворов $AlCl_3$ третичных аминов и бинарных экстрагентов — смесей Д2ЭГФК и четвертичных аммониевых оснований [5] хотя и позволяет осуществлять достаточно полную очистку растворов солей алюминия от железа(III), но сопряжено с загрязнением перерабатываемых и сбросных растворов зачастую токсичными органическими веществами — компонентами экстрагентов. В работе [1] рассмотрена возможность применения ионообменных сорбентов различной функциональности для удаления железа(III) из растворов $Al_2(SO_4)_3$. Предпочтение было отдано карбоксильному катиониту КБ-2х8, однако детальные исследования показали, что он может быть использован только для предварительной очистки растворов $Al_2(SO_4)_3$ от железа(III) до остаточного содержания последнего не менее $1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. В патентах [6, 7] приведено описание сорбционных способов удаления железа(III) из растворов $Al(NO_3)_3$, основанных на применении иминодиацетатного ионита [6] или фосфоновокислотного катионита, содержащего для улучшения кинетических характеристик наряду с фосфоновокислыми функциональными группами сульфогруппы [7]. Применение обоих способов обеспечивает достаточно глубокую очистку растворов $Al(NO_3)_3$ от железа(III). В то же время сведений о применении таких ионитов для удаления железа(III) из растворов $Al_2(SO_4)_3$ нами не было найдено. При рассмотрении возможности применения сорбционных способов для удаления железа(III) из растворов $Al_2(SO_4)_3$ следует принимать во внимание, что если с нитрат-ионом железо(III) анионных комплексов не образует, то в растворах с высокой концентрацией

сульфат-иона железо(III) присутствует в виде отрицательно заряженных сульфатных комплексов,* что может сказаться на результатах сорбции.

Цель работы — исследование сорбции железа(III) из растворов $Al_2(SO_4)_3$ на ионитах с фосфоновокислыми и иминодиацетатными функциональными группами, выбор ионита и оценка результатов, достигаемых при сорбционной очистке растворов $Al_2(SO_4)_3$ от примеси железа(III) на выбранном ионите.

Экспериментальная часть

При проведении экспериментов по сорбции и при аналитическом сопровождении работы использовались $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ и $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$ (оба — pure, PanReac AppliChem ITW Reagents), KCNS, $K_2S_2O_8$ и дитизон (все — for analysis, PanReac AppliChem ITW Reagents), гликокол (for analysis, Merck KGaA), раствор H_2SO_4 94.6%-ный (х.ч., ОХК «Щекиноазот»), стандарт-титры (фиксаналы) раствора Трилона Б (Комплексона III) (АО «Реактив»).

В работе были опробованы монофункциональный катионит с фосфоновокислыми группами Purolite MTS9560 и два иминодиацетатных ионита Purolite MTS9300 и Purolite S991 (Purolite Ltd), далее обозначенные как MTS9560, MTS9300 и S991. Все три ионита макропористые, иониты MTS9560 и MTS9300 синтезированы на стирольной, S991 — на акрилатной матрице.

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов по 0.2 г в пересчете на сухую массу помещали в колбы и приводили в контакт с 20 мл раствора, содержащего Fe(III) и (или) Al(III), содержимое колб перемешивали в шейкере Memmert ONE 14 в течение 48 ч. По истечении указанного времени растворы отделяли от ионитов, проводили их анализ на сорбируемые компоненты и измеряли значения pH. По изменению концентрации ионов металлов в растворе (с учетом навески ионита и объема раствора) рассчитывали значения массовой емкости анионитов (мг или ммоль иона металла/г сухого ионита), которые затем с учетом удельного объема ионитов пересчитывали на объемную емкость (мг или ммоль иона металла/мл набухшего ионита). Степень извлечения рассчитывали как долю поглощенного ионитами иона металла от его содержания в исходном растворе. Эксперимент в динамических условиях проводили в стеклянной колонке, заполненной

* Martell A. E., Smith R. M. Critical stability constants. V. 4. Inorganic Complexes. New York: Springer Science + Business Media, 1977. P. 50, 83.

20 мл ионита при соотношении высоты слоя анионита и внутреннего диаметра колонки 10:1. Скорость пропускания растворов при сорбции составила 1.5, при десорбции — 0.75 уд. об.·ч⁻¹ (уд. об. — удельный объем раствора, т. е. объем раствора, отнесенный к объему сорбента, находящемуся в колонке). Как при сорбции, так и при десорбции растворы подавали в колонку по направлению снизу вверх. В растворах на выходе из колонки определяли концентрацию железа(III).

Концентрацию алюминия и железа(III) в исходных растворах и индивидуальных растворах при проведении предварительных экспериментов определяли комплексонометрическим титрованием,* концентрацию железа(III) в растворах Al₂(SO₄)₃ — колориметрически роданидным методом.** Измерения проводили на фотоэлектрическом фотометре КФК-3 ЗОМЗ (АО «ЗОМЗ»). Значения pH растворов определяли при помощи универсального электрода ЭСК-106 (ООО «Измерительная техника») на иономере pH-410 (ООО «НПО Аквилон»).

Обсуждение результатов

На начальном этапе работы были проведены эксперименты по изучению сорбции алюминия(III) и железа(III) на отобранных ионитах из индивидуальных растворов, содержащих тот или иной компонент. Для получения сопоставимых данных эксперименты по сорбции проводили путем контакта различных ионитов с растворами с одинаковой концентрацией алюминия(III) или железа(III) по 0.025 ± 0.001 моль·л⁻¹, фоновым электролитом служил сульфат натрия, концентрация которого поддерживалась равной 0.5 моль·л⁻¹. Переменным параметром являлись значения pH растворов (рис. 1).

Емкость ионитов как по алюминию(III), так и железу(III) возрастает при повышении pH растворов, при этом все иониты в исследованном интервале pH растворов проявляют большее сродство к железу(III), чем к алюминию(III) (рис. 1), что находится в хо-

рошем соответствии с данными, относящимися к фосфоновокислотным катионитам, сведений об относительном сродстве иминодиацетатных ионитов к железу(III) и алюминию(III) в доступной литературе нами не было найдено.

Из опробованных ионитов наиболее высокая емкость по железу(III) катионита MTS9560, однако он же из всех ионитов в наибольшей степени сорбирует и алюминий(III). Судя по характеру полученных зависимостей, а именно исходя из того, что способность катионита MTS9560 к сорбции железа(III) при снижении pH растворов уменьшается менее резко, чем его способность к сорбции алюминия(III), можно предполагать, что он будет более эффективно сорбировать железо(III) из растворов сульфата алюминия после их подкисления. Наиболее высокие различия в способности к сорбции железа(III) и алюминия(III) проявляет иминодиацетатный ионит, синтезированный на стирольной основе, MTS9300. При сорбции из слабокислых растворов его емкость по железу(III) в интервале pH 1.5–2.4 достаточно велика, в то время как заметные количества алюминия он начинает сорбировать только при достижении pH не менее 2.0–2.5. Несколько ниже различия в сродстве железа(III) и алюминия(III) к иминодиацетатному иониту S991, синтезированному на акрилатной матрице.

Сорбция железа(III) на ионитах MTS9560, MTS9300 и S991 была исследована непосредственно из раствора Al₂(SO₄)₃ с концентрацией по Al₂(SO₄)₃ 146 г·л⁻¹ и железу(III) 1.3 г·л⁻¹. Исходя из результатов исследования сорбции железа(III) и алюминия(III) из их индивидуальных растворов, при поиске оптимальных условий сорбции железа(III) на катионите MTS9560 эксперименты проводили при подкислении раствора Al₂(SO₄)₃ различными количествами серной кислоты [при поддержании постоянной концентрации Al₂(SO₄)₃], на иминодиацетатных ионитах — в сравнительно узком интервале pH раствора (рис. 2, а, б).

Все три ионита проявляют способность к сорбции железа(III) из раствора с высокой концентрацией Al₂(SO₄)₃. Это позволяет сделать заключение, что при контакте с фосфоновокислыми и иминодиацетатными функциональными группами ионитов сульфатные комплексы, в виде которых железо(III) находится в растворах с высокой концентрацией сульфат-иона, разрушаются вследствие связывания железа(III) функциональными группами ионитов в комплексные соединения, существенно более устойчивые, чем его сульфатные комплексы. Полученные результаты подтвердили справедливость предположений, сделанных на основании результатов предварительных экспериментов. Действительно, полнота извлечения желе-

* Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование /Пер. с нем. Ю.И. Ванштейна. М.: Химия, 1970. С. 191–192, 239–240 [Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische Titration. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag, 1965].

** Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе /Пер. с пол. подред. Ю. А. Золотова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 178–180 [Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 1998].

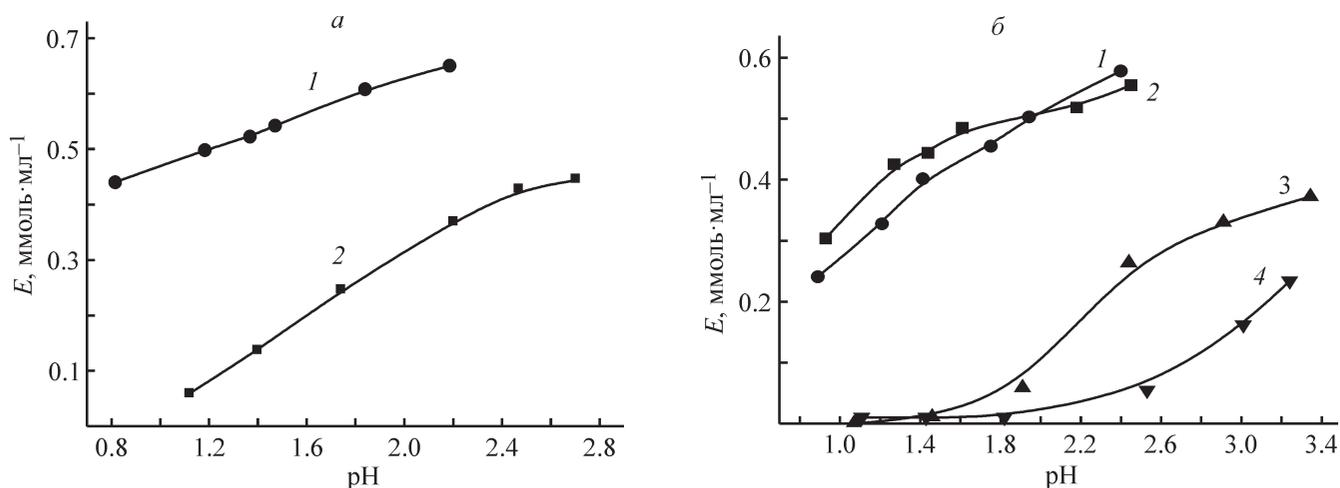


Рис. 1. Зависимость емкости катионита MTS9560 по железу(III) (1а) и алюминию(III) (2а) и ионитов S991 по железу(III) (1б) и алюминию(III) (3б) и MTS9300 по железу(III) (2б) и алюминию(III) (4б) от pH 0.5 М раствора Na_2SO_4 .

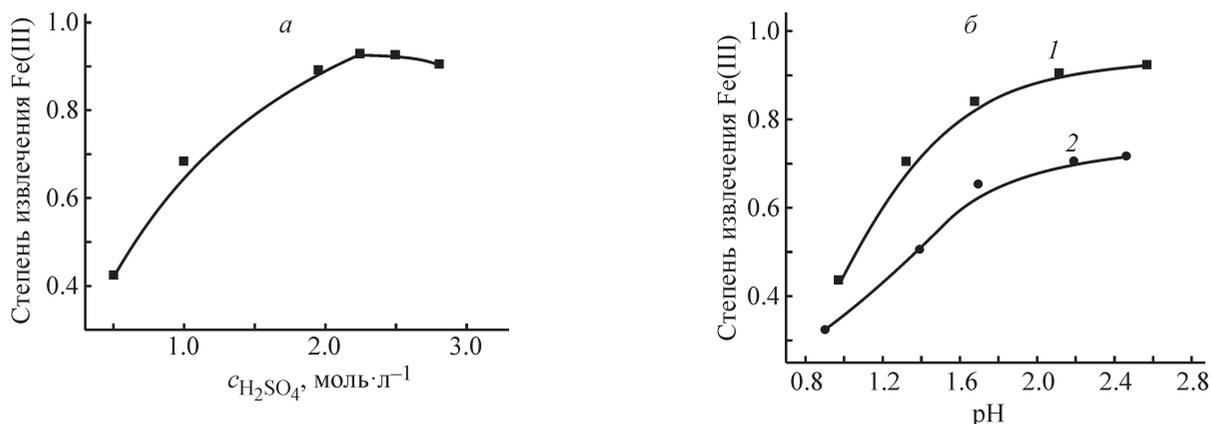


Рис. 2. Зависимость степени извлечения железа(III) на катионите MTS9560 от концентрации серной кислоты (а) и на ионитах MTS9300 (1б) и S991 (2б) от pH раствора с концентрацией по $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $146 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и исходной концентрацией железа(III) $1.3 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$.

за(III) на фосфоновокислотном катионите MTS9560 из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ заметно возрастает при повышении кислотности раствора и достигает максимальных значений при концентрации серной кислоты $2.2\text{--}2.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (рис. 2, а). Способность иминодиацетатного ионита MTS9300 к сорбции железа(III) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ монотонно увеличивается при повышении pH растворов и достигает максимальных значений при pH $2.2\text{--}2.6$, причем степень извлечения железа(III) на этом ионите при pH $2.2\text{--}2.6$ сравнима со степенью извлечения железа(III) на катионите MTS9560 при сорбции из растворов, подкисленных серной кислотой (рис. 2, б). Избирательность к железу(III) ионита S991 на фоне $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ заметно ниже.

Подкисление растворов — это дополнительная и нежелательная операция: для дальнейшего использования сульфата алюминия или непосредственно в

виде раствора, или в виде твердой соли необходимо после проведения очистки от железа(III) на фосфоновокислотном катионите нейтрализовать введенную в растворы серную кислоту, поскольку содержание серной кислоты в сульфате алюминия нормируется.* Кроме того, десорбция железа(III) из фосфоновокислотных катионитов вызывает определенные затруднения [8]. Значения pH растворов, оптимальные для выделения железа(III) на ионите MTS9300, соответствуют значениям pH растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, получаемых в результате переработки различных видов минерального сырья, в том числе отработанных катализаторов гидрообработки нефти. Таким образом, при использовании ионита MTS9300 для очистки

* ГОСТ 12966–85. Алюминия сульфат технический очищенный. Технические условия.

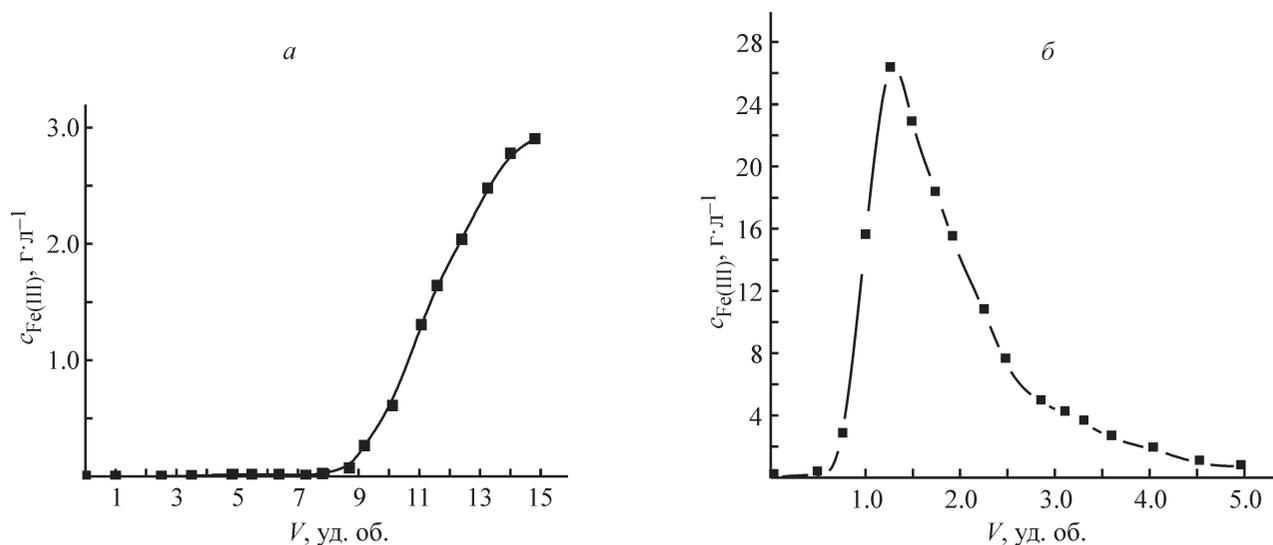


Рис. 3. Выходные кривые сорбции железа(III) на ионите MTS9300 из раствора с концентрацией $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $184 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ и железа(III) $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, pH 2.3 (а) и десорбции железа(III) 1 М раствором H_2SO_4 (б).

Сводные параметры сорбции и десорбции железа(III) на иминодиацетатном ионите MTS9300

Остаточная концентрация железа(III), $\text{г}\cdot\text{л}^{-1}$	Коэффициент очистки от железа(III)	Сорбировано железа(III), $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита		Десорбировано железа(III), $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита	Дисбаланс, $\text{мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ ионита
		динамическая обменная емкость до проскока	полная динамическая обменная емкость		
≤ 0.002	≥ 1450	24.6	33.0	34.2	1.2

растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ не требуется какой-либо корректировки кислотности этих растворов. Десорбция железа(III) из иминодиацетатных ионитов не должна вызывать затруднения. Исходя из этого иониту MTS9300 и было отдано предпочтение.

Для оценки результатов, которые могут быть достигнуты при удалении железа(III) из растворов $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ при использовании иминодиацетатного ионита MTS9300, были проведены эксперименты по сорбции–десорбции железа(III) в динамических условиях. Исходный раствор представлял собой модельный раствор сульфата алюминия с концентрацией $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $184 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, железа(III) $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$, что соответствует содержанию железа в $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ $1.58 \text{ мас}\%$, и pH 2.3. После насыщения железом(III) ионит был промыт 5 уд. об. дистиллированной воды для отмывки от исходного раствора. Десорбция железа проведена 1 М раствором H_2SO_4 ($\sim 100 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$).

В ходе пропускания раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ через ионит MTS9300 происходило глубокое удаление примеси железа(III) (см. таблицу, рис. 3). Обработка ионита 1 М раствором H_2SO_4 обеспечила практически полную десорбцию железа(III), что свидетельствует

о возможности многократного использования ионита в циклах сорбции–десорбции.

Поскольку в реальных растворах $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ часть примеси железа может присутствовать в степени окисления $2+$, перед проведением очистки следует предусмотреть операцию окисления железа(II) H_2O_2 или персульфатом аммония.

Выводы

Установлено, что для эффективной сорбции железа(III) из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ на фосфоновокислотном катионите необходимо предварительно подкислять раствор до достижения в нем концентрации серной кислоты $2.2\text{--}2.5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, в то время как иминодиацетатный ионит Purolite MTS9300 проявляет наиболее высокую избирательность к железу(III) при сорбции из раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ с pH $2.2\text{--}2.6$. Показано, что в результате пропускания раствора $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, содержащего $2.9 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ железа(III), через колонку с ионитом Purolite MTS9300 концентрация железа(III) в первых 9 уд. об. пропущенного раствора уменьшается не менее чем в 1450 раз. Сорбированное железо(III)

практически полностью элюируется из ионита 1 М раствором H_2SO_4 .

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30029).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Блохин Александр Андреевич, д.т.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4461-1087>

Мурашкин Юрий Васильевич, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8623-2483>

Михайленко Михаил Анатольевич, к.х.н., руководитель направления гидрометаллургии, представительство Purolite Ltd в СНГ,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8082-068X>

Список литературы

- [1] *Лайнер Ю. А.* Комплексная переработка алюминий-содержащего сырья кислотными способами. М.: Наука, 1982. С. 117–126.
- [2] Пат РФ 2480413 (опубл. 2013). Способ очистки от железа кислых растворов солей, содержащих нитрат алюминия.
- [3] *Hu G., Wu Y., Chen D., Wang Y., Qi T., Wan L.* Selective removal of iron(III) from highly salted chloride acidic solutions by solvent extraction using di(2-ethylhexyl) phosphate // *Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 3. P. 528–537. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-1955-4>
- [4] *Wang L., Wang Y., Cui L., Gao J., Guo Y., Cheng F.* A sustainable approach for advanced removal of iron from CFA sulfuric acid leach liquor by solvent extraction with P507 // *Sep. Purif. Technol.* 2020. V.251. ID 117371. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117371>
- [5] *Sun X., Sun Y., Yu J.* Removal of ferric ions from aluminum solutions by solvent extraction. Part I: Iron removal // *Sep. Purif. Technol.* 2016. V.159. P. 18–22. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.12.054>
- [6] Пат. РФ 2453368 (опубл. 2012). Способ сорбционно-го извлечения железа из растворов нитратных солей.
- [7] Пат. РФ 2489353 (опубл. 2013). Способ очистки солей алюминия от железа.
- [8] *Sole K. C., Mooiman M. B., Hardwick E.* Ion exchange in hydrometallurgical processing: An overview and selected applications // *Sep. Purif. Rev.* 2017. V. 47. N 2. P. 159–178. <https://doi.org/10.1080/15422119.2017.1354304>
-

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАЦИАНОФЕРАТА МАРГАНЦА КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© М. А. Каменский, Е. В. Шкреба, Е. Г. Толстопятова, В. В. Кондратьев*

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9

* E-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 октября 2020 г.

После доработки 20 мая 2021 г.

Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Гидротермальным методом синтезирован гексацианоферрат марганца и установлена его кубическая структура. Порошок гексацианоферрата марганца исследован в составе катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов с электропроводящей добавкой углеродной сажи и связующим полимером поливинилиденфторидом. Методом циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных кривых проведено исследование электрохимических свойств электродов на основе гексацианоферрата марганца в пропиленкарбонатном растворе перхлората натрия. Получены величины удельной емкости катодного материала и их зависимости от плотности тока. Изучена стабильность емкостных характеристик материала при длительном зарядно-разрядном циклировании.

Ключевые слова: гексацианоферрат марганца; натрий-ионные аккумуляторы; удельная емкость

DOI: 10.31857/S0044461821060153

Разработки новых материалов для эффективного накопления и хранения энергии относятся к числу приоритетных задач современной электрохимии. В настоящее время наиболее эффективными автономными источниками тока являются литий-ионные аккумуляторы, обладающие достаточно высокой плотностью энергии и мощностью, что нашло широкое применение для портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники и многих других приложений. С учетом ограниченности литиевых ресурсов и быстрого потребления природных запасов лития для производства литий-ионных аккумуляторов в последние годы уделяется большое внимание разработкам альтернативных материалов для других металл-ионных аккумуляторов (постлитий-ионных аккумуляторов) [1, 2].

Работа электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов, таких как натрий-, калий-, магний-интеркалируемые материалы, основана на аналогичном принципе обратимого внедрения ионов металлов в гостевые материалы. В частности, большое внимание уделяется разработкам натрий-ионных материалов, и среди них в качестве перспективной матрицы интеркалирования для создания катодов натрий-ионных аккумуляторов широко используют гексацианоферраты переходных металлов [3–8].

Семейство материалов на основе полядных гексацианоферратов переходных металлов может быть представлено общей формулой $K_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ (K — катион щелочного или щелочноземельного металла; M, M' — внешне- и внутрисферные ионы переходных металлов). Среди

последних систем наиболее известна и изучена Берлинская лазурь [гексацианоферрат(II) железа(III)] [3, 5–7, 9], в структуре молекулы которой ионы железа, координированные с углеродом или азотом цианидных групп (так называемые внутрисферные или внешнесферные ионы железа), могут быть заменены на ионы другого переходного металла.

Кристаллическая структура Берлинской лазури, как и многих других ее аналогов — полиядерных цианидов переходных металлов, представляет собой трехмерную полимерную сетку, содержащую чередующиеся ядра железа(II) и железа(III), локализованные в узлах гранцентрированной кубической кристаллической решетки и связанные мостиковыми CN-лигандами [3, 5]. Для этого класса соединений характерна сложная переменная стехиометрия, что обусловлено наличием вакансий мест $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ в кристаллической структуре, зависящих от условий синтеза.

Эти соединения имеют в своей кристаллической структуре широкие каналы, так что катионы натрия, калия и некоторые другие могут легко передвигаться внутри кристаллической структуры. Энергия взаимодействия катионов металлов, являющихся более слабыми кислотами по Льюису, с анионными фрагментами решетки уменьшается в ряду $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, так что ионы натрия более мобильны в структурах гексацианоферратов металлов, чем ионы лития [10].

Если оба иона переходного металла M и M' могут в рабочем диапазоне потенциалов подвергаться одноэлектронному редокс-переходу ($2+/3+$), в результате при варьировании x в составе $\text{K}_x\text{M}_y[\text{M}'(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от 0 до 2 может достигаться теоретическая емкость материала до $155 \text{ мА} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В частности, к таким соединениям относятся гексацианоферраты марганца, в которых оба из составляющих решетку ионов переходных металлов (марганца и железа) могут участвовать в одноэлектронных редокс-переходах. Многочисленные примеры различных гексацианоферратов металлов, исследованных в качестве материалов металл-ионных аккумуляторов, приводятся в обзорах [3–5]. Среди ранее изученных в качестве материалов катодов соединений доминирующее положение занимают материалы на основе собственно Берлинской лазури, а также гексацианоферраты меди, цинка, никеля и кобальта, в то время как исследованиям материалов на основе гексацианоферрата марганца уделялось заметно меньше внимания [4, 8].

Таким образом, актуальность проводимого исследования определяется необходимостью поиска новых способов синтеза наноструктурированных

материалов для натрий-ионных аккумуляторов и детальными исследованиями кинетики твердофазных процессов инъекции ионов в кристаллические структуры полученных соединений. Эти вопросы являются общими в химии твердотельных функциональных материалов и важными для понимания механизма электродных процессов для развития металл-ионных электрохимических систем для новых аккумуляторов.

Цель работы — синтез гексацианоферрата марганца с кубической структурой с последующим изучением его в составе электродного материала для натрий-ионных аккумуляторов, исследование связи между структурно-химическими характеристиками полученного соединения и его электрохимическими свойствами.

Экспериментальная часть

В работе использовались коммерчески доступные реагенты и материалы: перхлорат натрия ($\geq 98\%$, кат. номер 410241), $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\geq 98\%$, кат. номер 13425), безводный пропиленкарбонат (99.7%, кат. номер 310328), *N*-метилпирролидон (99%, кат. номер 443778) и натрий металлический (99.9%, кат. номер 483745) (Sigma-Aldrich), поливинилиденфторид ($\geq 99.5\%$, EQ-Lib-PVDF, MTI Corp.), углеродная сажа «Super P» (EQ-Lib-SuperP, MTI Corp.), MnSO_4 (х.ч.), цитрат натрия $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (х.ч.), NaCl (х.ч.) (ООО «НеваРеактив»). Растворы для синтеза гексацианоферрата марганца готовили с использованием деионизированной воды с сопротивлением не более 18 МОм, полученной на установке очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore).

Для синтеза гексацианоферрата марганца (далее — MnHCF) гидротермальным методом 6 ммоль MnSO_4 растворяли в 100 мл воды и добавляли по каплям к раствору 3 ммоль $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 12 ммоль цитрата натрия и 0.24 ммоль NaCl в 100 мл воды. Синтез шел около 3 ч при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой в атмосфере аргона при 85°C . После окончания добавления раствора полученную смесь перемешивали в тех же условиях еще 3 ч. Полученный белый осадок отделяли фильтрованием и сушили 12 ч в вакууме при 120°C для удаления кристаллизационной воды цеолитного типа.

Морфологию полученных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40VP (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгеновские исследования проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker), излучение рентгеновской трубки — $\text{Cu}_{K\alpha 1+2}$

(длины волн $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ — 1.54059 Å и $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ — 1.54443 Å) в диапазоне 2θ 10° – 70° . Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, ICDD, 2016).

Термографические исследования проводили с использованием прибора TG 209 F1 Libra (Netzsch) при скорости нагрева 2 град·мин⁻¹ в токе N_2 в диапазоне температур от комнатной до 350°C.

Электроды были изготовлены по стандартной технологии. Для приготовления активной массы смесь активного вещества, проводящей добавки (углеродной сажи) и связующего тщательно перетирала в агатовой ступке. В качестве связующего использовали поливинилиденфторид (PVDF), растворенный в N-метилпирролидоне. Массовое соотношение компонентов MnHCF:углеродная сажа:PVDF составляло 70:20:10 мас%. Приготовленную активную массу наносили аппликатором с фиксированным зазором на токопроводящую основу (Al-фольгу), проводили первоначальную сушку электродов в сушильном шкафу в вакууме при температуре 80°C (6 ч), затем прессование под механическим ролл-прессом и окончательную сушку в вакууме при 60°C перед помещением электродов в ячейку. Масса активного вещества на электродах составляла 3–5 мг·см⁻².

Электрохимические свойства электродов исследовали в герметичных трехэлектродных ячейках в электролите 1 М NaClO_4 в пропиленкарбонате с графитовым противэлектродом большой площади. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, соединенный с основным раствором соевым мостиком с ключом, заполненным раствором 1 М NaClO_4 в пропиленкарбонате. Значения потенциалов были пересчитаны и приведены относительно Na/Na^+ -электрода. Ячейки собирали и тестировали в заполненном аргоном сухом боксе (Unilab) при комнатной температуре.

Циклические вольтамперограммы были получены с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 30 (Eco-Chemie) в интервале потенциалов 2.7–3.9 В при скорости развертки 2 мВ·с⁻¹. Исследование методом гальваностатического заряда–разряда проводилось на автоматической гальваностатической рабочей станции (Neware) в интервале потенциалов 2.8–4.0 В. Токи разряда варьировались от 50 до 1050 мА·г⁻¹, что примерно соответствовало токам в единицах теоретической емкости от 0.5С до 9С. Полученные величины емкости (Q) нормировались на массу активного электродного материала (гексацианоферрата марганца).

Обсуждение результатов

Путем гидротермального синтеза был получен порошок гексацианоферрата марганца (MnHCF), состав которого, согласно [11], соответствует соединению $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

По данным рентгеновской дифракции (рис. 1), полученный порошок MnHCF обладает кубической структурой с пространственной группой $Fm\bar{3}m$. Наиболее интенсивные дифракционные пики при величинах 2θ , равных 16.86°, 23.93°, 34.04°, 38.24°, 42.01°, 44.52°, 48.94° и 52.07°, отнесены к кристаллическим плоскостям (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) и (620) кубической решетки, что согласуется с данными [12]. Заметного количества примесных фаз не детектируется.

Порошок MnHCF состоит из частиц правильной формы размером 150–300 нм, размер крупных частиц достигает 1000 нм (рис. 2).

Термографический анализ воздушно-сухого порошка синтезированного гексацианоферрата марганца показал (рис. 3), что с ростом температуры

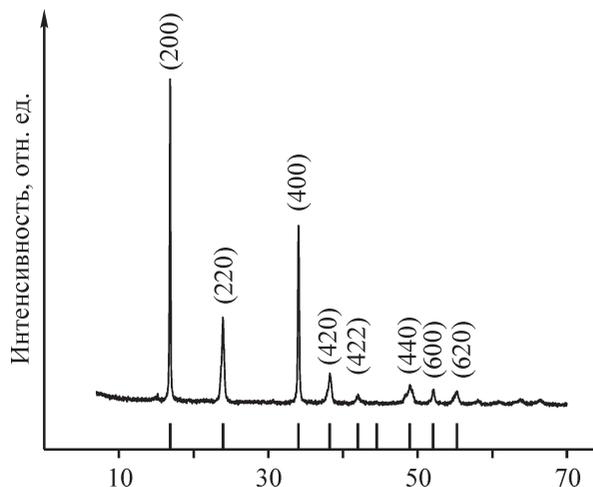


Рис. 1. Рентгенограмма порошка MnHCF.

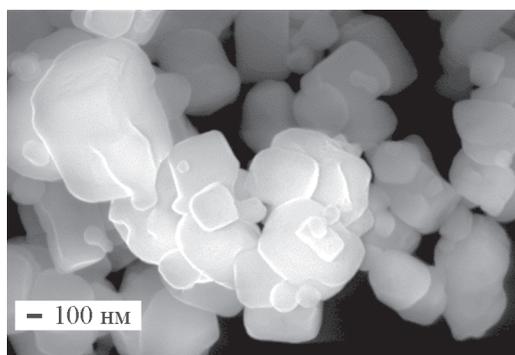


Рис. 2. Электронная микрофотография порошка кубического MnHCF.

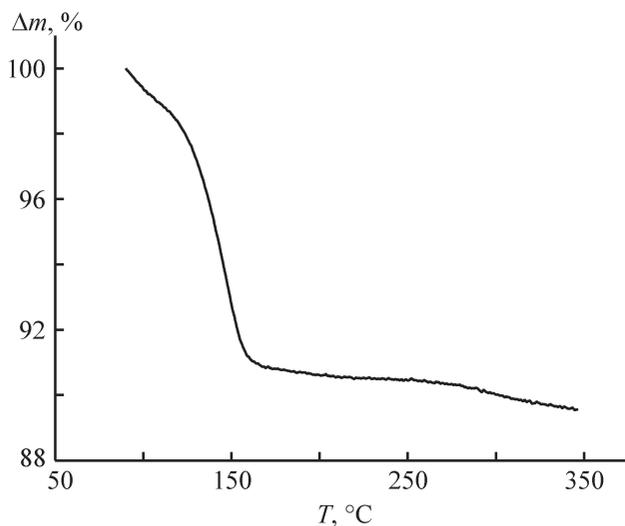


Рис. 3. Зависимость потери массы порошка MnHCF от температуры при скорости нагрева 2 град·мин⁻¹.

наблюдается падение массы в интервале температур 90–110°C, связанное с потерей кристаллизационной воды, а наибольшее падение массы наблюдается в области температур 110–160°C, связанное с потерей кристаллизационной воды цеолитного типа. В целом потеря массы составляет ~11.5%, что соответствует потере около двух молекул воды на одну молекулу вещества. Полученный результат согласуется с данными о потере воды из гексацианоферрата марганца, полученного близким способом синтеза [8].

На основе полученного порошка MnHCF готовили активную массу для получения намазных электродов. Для этого использовали традиционное связующее поливинилиденфторид, обеспечивающее хорошие механические свойства электрода MnHCF/PVDF.

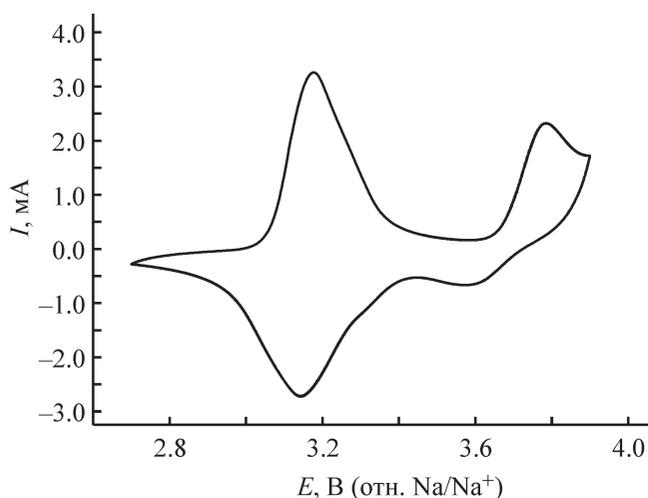


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электрода MnHCF/PVDF в 0.5 М NaClO₄ в пропиленкарбонате, $\nu = 2$ мВ·с⁻¹.

На циклических вольтамперограммах электродов MnHCF/PVDF (рис. 4) наблюдались две пары катодных и анодных пиков, которые относятся к последовательно протекающим процессам электрохимической интеркаляции натрия при перезарядке ионов марганца и железа в структуре гексацианоферрата марганца. Первая пара редокс-пиков при формальном потенциале около 3.15 В отнесена к изменению степени окисления внутрисферных ионов железа $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, а вторая пара пиков при более положительных потенциалах относится к изменению степени окисления ионов марганца $\text{Mn}^{3+/2+}$ [4, 8].

Первая пара редокс-пиков $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ при потенциалах около 3.15 В более четко выражена и достаточно симметрична, в то время как редокс-пики для перехода $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ менее выражены и наблюдается разность значений потенциалов катодного и анодного пиков около 200 мВ. Эти результаты свидетельствуют о более быстрой кинетике редокс-перехода $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, сопровождаемого процессом интеркаляции ионов натрия, чем для редокс-перехода $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$. Разная площадь под пиками токов для первого и второго редокс-переходов при выбранной скорости развертки потенциала свидетельствует о неполном использовании редокс-емкости в области перезарядки ионов марганца в структуре гексацианоферрата марганца, которое может быть обусловлено как медленной кинетикой редокс-процесса $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$, так и большим внутренним омическим сопротивлением электрода.

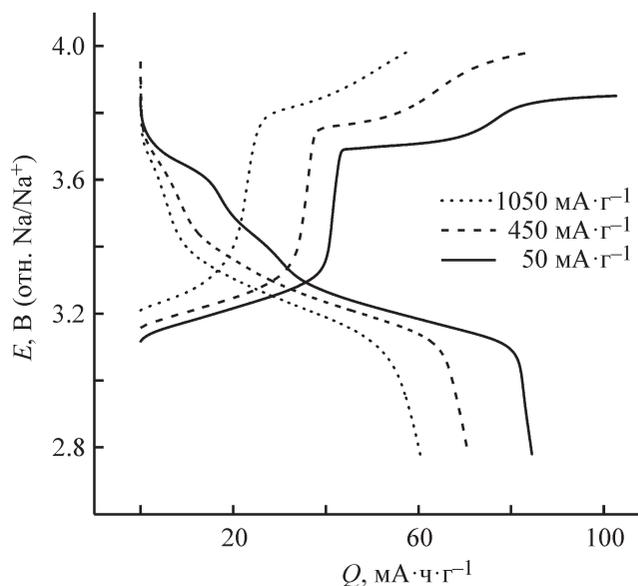


Рис. 5. Кривые гальваностатического заряда–разряда электродов MnHCF/PVDF в 0.5 М NaClO₄ в пропиленкарбонате, значения токов заряда–разряда указаны в легенде.

Исследование электродов MnHCF/PVDF методом гальваностатических зарядно-разрядных кривых проводили при различных токах заряда–разряда (рис. 5). На всех разрядных кривых при наиболее низких токах разряда присутствуют два плато: при потенциале около 3.65 В (отн. Na/Na⁺) и потенциале около 3.25 В (отн. Na/Na⁺). Это соответствует двустадийному процессу перезарядки ионов железа и марганца, сопровождающемуся интеркаляцией ионов натрия в структуру гексацианоферрата марганца.

При токе разряда 50 мА·г⁻¹ значение удельной емкости электрода MnHCF/PVDF в пересчете на активный материал составляет 85 мА·ч·г⁻¹, что меньше величин емкости, найденных для гексацианоферратов марганца с моноклинной структурой в близких по составу электродных материалах в работах [13, 14]. Это связано как с используемыми нами более высокими плотностями тока, так и с неполным протеканием электродного процесса в области второго редокс-перехода Mn³⁺/Mn²⁺ для исследуемой кубической структуры гексацианоферрата марганца.

С ростом токов заряда–разряда происходит сокращение участков плато потенциала, что говорит о сокращении величины удельной емкости электродного материала. Наблюдаемое уменьшение удельной емкости материала связано с кинетическими причинами, неполным зарядом и соответственно разрядом при повышенных плотностях тока. Основное сокращение емкости связано с редокс-процессом перезарядки ионов марганца, для которого наблюдается практически полное исчезновение плато разряда. Такой ход зависимостей связан с затрудненным восстановлением ионов Mn³⁺ при больших скоростях заряда–разряда вследствие проявления эффекта Яна–Теллера [15].

Емкость электрода при плотности тока 90 мА·г⁻¹ немного снижается в течение первых последовательных зарядно-разрядных циклов, а затем практически не изменяется с ростом числа циклов заряда–разряда (рис. 6). После 30 циклов заряда–разряда удельная емкость электродов снизилась с 80 до 75 мА·ч·г⁻¹,

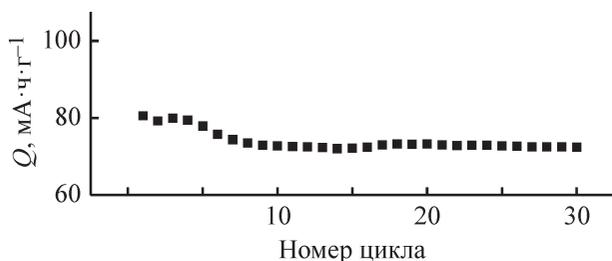


Рис. 6. Зависимость удельной емкости электрода MnHCF/PVDF от числа циклов заряда–разряда, $I = 90 \text{ мА} \cdot \text{г}^{-1}$.

что составляет около 6% от начальной емкости. Полученные результаты показали, что изученный состав электродного материала имеет достаточно высокую стабильность емкости при длительном зарядно-разрядном циклировании.

Выводы

Установлены условия гидротермального синтеза гексацианоферрата марганца состава $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с кубической структурой. Полученные величины удельной емкости материала и их высокая стабильность позволяют рассматривать электродный материал на основе гексацианоферрата марганца как перспективный для дальнейшей разработки и применения в составе натрий-ионных аккумуляторов.

Благодарности

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования РЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проведены с использованием оборудования РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Термографические исследования выполнены в РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 26455158).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Каменский Михаил Александрович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7542-0902>

Шкроба Екатерина Владимировна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1175-8007>

Толстомятова Елена Геннадьевна, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8098-776X>

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9640-3765>

Список литературы

- [1] *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // *Nature*. 2001. V. 414. P. 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [2] *Deng J., Luo W. B., Chou S. L., Liu H. K., Dou S. X.* Sodium-ion batteries: From academic research to practical commercialization // *Adv. Energy Mater.* 2018. V. 8. ID 1701428. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701428>
- [3] *Eftekhari A., Kim D.-W.* Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium // *J. Power Sources*. 2018. V. 395. P. 336–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.089>
- [4] *Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S.* Research development on sodium-ion batteries // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. P. 11636–11682. <https://doi.org/10.1021/cr500192f>
- [5] *Lu Y., Wang L., Cheng J., Goodenough J. B.* Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 6544–6546. <https://doi.org/10.1039/C2CC31777J>
- [6] *Fernández-Ropero A. J., Piernas-Muñoz M. J., Castillo-Martínez E., Rojo T., Casas-Cabanas M.* Electrochemical characterization of $\text{NaFe}_2(\text{CN})_6$ Prussian blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 210. P. 352–357. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.176>
- [7] *Chen J., Wei L., Mahmood A., Pei Z., Zhou Z., Chen X., Chen Y.* Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion // *Energy Storage Mater.* 2020. V. 25. P. 585–612. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.024>
- [8] *Song J., Wang L., Lu Y., Liu J., Guo B., Xiao P., Lee J. J., Yang X.-Q., Henkelman G., Goodenough J. B.* Removal of interstitial H_2O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 2658–2664. <https://doi.org/10.1021/ja512383b>
- [9] *Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г., Корольков А. П.* // *Химия ферроцианидов*. М.: Наука, 1971. С. 78–80.
- [10] *Bie X., Kubota K., Hosaka T., Chihara K., Komaba S.* A novel K-ion battery: Hexacyanoferrate(II)/graphite cell // *J. Mater. Chem. A*. 2017. V. 5. P. 4325–4330. <https://doi.org/10.1039/C7TA00220C>
- [11] *Shen Z., Guo S., Liu C., Sun Y., Chen Z., Tu J., Liu S., Cheng J., Xie J., Cao G., Zhao X.* Na-rich Prussian white cathodes for long-life sodium-ion batteries // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 16121–16129. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02758>
- [12] *Zhang X., He P., Zhang X., Li C., Liu H., Wang S., Dong F.* Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors // *Electrochim. Acta*. 2018. V. 276. P. 92–101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.129>
- [13] *Moritomo Y., Urase S., Shibata T.* Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 210. P. 963–969. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.205>
- [14] *Sottmann J., Bernal F. L. M., Yussenko K. V., Herrmann M., Emerich H., Wragg D. S., Margadonna S.* In operando synchrotron XRD/XAS investigation of sodium insertion into the Prussian blue analogue cathode material $\text{Na}_{1.32}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.83} \cdot z\text{H}_2\text{O}$ // *Electrochim. Acta*. 2016. V. 200. P. 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.131>
- [15] *Moritomo Y., Wakaume K., Takachi M., Zhu X. H., Kamioka H.* Li^+ intercalation of manganese hexacyanoferrate as investigated by in situ valence-differential absorption spectroscopy // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2013. V. 82. ID 094710. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.094710>