РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

том 94 выпуск 1–12

2021

СОДЕРЖАНИЕ

5

13

21

26

34

42

47

55

Неорганический синтез и технология неорганических производств
Карасева Е. В., Шеина Л. В., Колосницын В. С. Синтез сульфида лития карботермическим восстановлением сульфата лития нефтяным коксом
Композиционные материалы
Горшков В. А., Милосердов П. А., Хоменко Н. Ю., Сачкова Н. В., Милосердова О. М. Высокотемпературный синтез композиционных материалов на основе MAX-фаз в системе Cr–Mn–Al–C
<i>Курбанова Н. И., Гулиева Т. М., Ищенко Н. Я.</i> Получение и исследование свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука
<i>Роенков Н. Д., Александров С. Е.</i> Генератор смеси H ₂ Se–H ₂ на основе орошаемой селеном насадки. Часть 1. Разработка конструкции и экспериментальное исследование генератора
Першина С. В., Антонов Б. Д., Фарленков А. С. Оптимизация технологии получения анодного материала Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ для литий-ионных аккумуляторов
Меджидзаде В. А., Джавадова С. П., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б. Влияние основных факторов на состав тонких пленок Bi ₂ Se ₃
Физико-химические исследования систем и процессов
Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С. Кинетика образования гидратов пропана при плавлении льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта
Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе
Гюльмалиев А. М., Зекель Л. А., Дандаев А. У., Батов А. Е., Кадиева М. Х., Магомадов Э. Э., Кадиев Х. М. Простой способ оценки параметра растворимости малых молекул и полимерных материалов
<i>Смирнова Н. Н.</i> Влияние природы компонентов на устойчивость их иммобилизации на поверхности пористых мембран

Смирнова Н. Н. Влияние природы компонентов на устойчивость их иммобилизации на поверхности пористых мембран		
на основе сульфонатсодержащего сополиамида	64	
<i>Махиянов Н.</i> Структурный состав бутадиен-стирольных сополимеров по данным спектроскопии ЯМР: резонанс на ядрах ¹ Н и ¹³ С	72	
Мифтахов Э. Н., Насыров И. Ш., Мустафина С. А., Захаров В. П. Исследование кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, модифицированных в турбулентных потоках	81	
Федосеев М. С., Антипин В. Е., Ситников П. А. Расчетно-экспериментальный метод оценки реакционной способности замещенных толуилендиаминов и азосоединений в реакциях аминного и ангидридного отверждения эпоксидных смол	88	
<i>Трушляков В. И., Жариков К. И., Лемперт Д. Б., Яновский Л. С.</i> Исследование полимерных материалов для сжигания сбрасываемых частей летательных аппаратов	98	
Холхоев Б. Ч., Бардакова К. Н., Коркунова О. С., Минаев Н. В., Тимашев П. С., Бурдуковский В. Ф. Аллил-функционализированный полибензимидазол для лазерной стереолитографии	103	

Катализ

<i>Куликова М. В., Чудакова М. В., Куликов А. Б., Крылова А. Ю.</i> Синтез Фишера–Тропша в присутствии катализаторов на основе немодифицированных железных руд	109
Небыков Д. Н., Попов Ю. В., Мохов В. М., Щербакова К. В., Зотов Ю. Л. Исследование процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в трехфазной системе в присутствии наночастиц никеля, нанесенных на цеолит NaX	115
Сорбционные и ионообменные процессы	
Блохин А. А., Мурашкин Ю. В., Михайленко М. А.	
Ионообменная очистка растворов ацетата кобальта от примеси железа(III)	121
Органический синтез и технология органических производств	
Шолохова А. Ю., Шашков М. В., Патрушев Ю. В., Матюшин Д. Д., Жданов А. А., Долгушев П. А., Буряк А. К. Комплексное хроматомасс-спектрометрическое исследование жидкой фракции продуктов пиролиза	
автомобильных шин	128

—— НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ —

УДК 546.05, 54.057, 546.221.1, 546.34

СИНТЕЗ СУЛЬФИДА ЛИТИЯ КАРБОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ СУЛЬФАТА ЛИТИЯ НЕФТЯНЫМ КОКСОМ

© Е. В. Карасева, Л. В. Шеина, В. С. Колосницын

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

> Поступила в Редакцию 4 ноября 2019 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 20 августа 2020 г.

Изучено влияние условий карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом на состав образующихся продуктов и степень конверсии сульфата лития. Установлено, что оптимальными условиями карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом являются температура 750°C и время 1–2 ч. Степень конверсии сульфата лития определяется способом приготовления реакционной смеси и составляет 80–90 мол%.

Ключевые слова: сульфид лития; нефтяной кокс; карботермическое восстановление; катодные материалы; сульфидно-литиевые аккумуляторы DOI: 10.31857/S0044461821010011

Сульфид лития является перспективным электродным материалом для энергоемких электрохимических накопителей энергии — сульфидно-литиевых аккумуляторов [1, 2]. Преимуществом сульфидно-литиевых аккумуляторов является высокая удельная энергия (теоретическая удельная энергия системы углерод– сульфид лития 1400 Вт ч кг⁻¹), высокая безопасность из-за отсутствия металлического литиевого электрода и низкая стоимость вследствие использования дешевых электродных материалов. Источником ионов лития является сульфид лития.

Наиболее простым и дешевым методом получения Li₂S является карботермическое восстановление недорогого сульфата лития [3, 4]:

$$Li_2SO_4 + 4C \longrightarrow Li_2S + 4CO.$$

Преимуществом этого метода является легкость масштабируемости и возможность *in situ* получать активный материал положительного электрода суль-

фидно-литиевого аккумулятора — композит сульфид лития–углерод [5–11]. Применение этого метода позволяет исключить при изготовлении электродов технологические операции, связанные с использованием гигроскопичного и легко окисляющегося индивидуального Li₂S.

В качестве восстановителей предложено использование самых разнообразных углеродных материалов — графитов, углеродных саж, углеродных нановолокон и нанотрубок, графенов [5–8, 12, 13] и некоторых полимеров [11, 14]. Однако для снижения стоимости катодных материалов на основе Li₂S в качестве восстановителя целесообразно использовать дешевые углеродные материалы, например такие, как нефтяной кокс.

Цель работы — изучение влияния условий (температуры и времени) карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом на состав образующихся продуктов — композитов Li₂S-углерод.

Экспериментальная часть

В работе использовали сульфат лития моногидрат Li₂SO₄·H₂O (TV 6-09-5299–86) и нефтяной кокс электродный (TV 38.1011320–90).

Для карботермического восстановления сульфата лития мольное соотношение Li_2SO_4 :углерод должно быть не менее 1:4. С учетом того что нефтяной кокс содержит летучие органические вещества и после полного восстановления сульфата лития полученный композит должен содержать углерод для обеспечения его электропроводности, мы использовали мольное соотношение Li_2SO_4 :С = 1:6.4.

Реакционную смесь Li₂SO₄·H₂O и углерода готовили измельчением исходных компонентов в планетарной мельнице. После измельчения реакционную смесь подвергали термообработке в закрытых керамических тиглях в муфельной печи в атмосфере воздуха. Нагрев муфельной печи проводили со скоростью 10 град·мин⁻¹. По истечении заданного времени синтеза тигель с полученным продуктом извлекали из горячей муфельной печи и переносили в перчаточный бокс, заполненный сухим воздухом. Полученные продукты гомогенизировали растиранием в агатовой ступке и хранили в стеклянных герметичных сосудах.

Время термолиза реакционной смеси отсчитывали от времени достижения заданной температуры и до извлечения смеси из муфельной печи. Для установления оптимальных условий синтеза Li₂S (температуры и времени) карботермическое восстановление Li₂SO₄ проводили при температурах 650, 750 и 850°С в течение 1–10 ч.

Термогравиметрические исследования (ТГА) выполняли с использованием стандартных методик [15] на модернизированном дериватографе фирмы МОМ (Венгрия). Термограммы снимали в воздушной атмосфере в закрытых корундовых тиглях, нагревая образцы до 1000°С со скоростью 5 град мин⁻¹.

Содержание Li_2S в продуктах синтеза устанавливали методом прямого кислотно-основного титрования с помощью автоматического титратора Titroline[®] 5000 (Sl Analytics) и универсального электрода марки HANNA HI 1333 В, аналогично [16]. В качестве титранта использовали фиксанальные растворы HNO₃ (х.ч., ГОСТ 4461–77 «Азотная кислота»).

Кривая кислотно-основного титрования сульфида лития имеет две ступени (рис. 1, a), соответствующие нейтрализации LiOH и LiHS, образующихся в результате гидролиза Li₂S. Содержание Li₂S рассчитывали по уравнению (1).

При титровании синтезированных продуктов карботермического восстановления сульфата лития было обнаружено, что объем титранта, расходуемый на первой ступени титрования, больше, чем объем титранта, расходуемый на второй ступени (рис. 1, δ). Этот факт свидетельствует о том, что в продуктах синтеза помимо Li₂S присутствует литийсодержащая примесь, растворимая в воде, например Li₂O, LiOH или Li₂CO₃. Поскольку диапазон значений pH площадок на кривых титрования определяется кислотно-ос-



Рис. 1. Типичные кривые прямого кислотно-основного титрирования индивидуального Li₂S (*a*) и композита Li₂S-нефтяной кокс (850°C, 6 ч) (б).

новными свойствами титруемых соединений, дополнительно в аналогичных условиях было проведено титрование Li₂CO₃ (ТУ 95.1951-89) и установлено, что значения рН площадок на кривых титрования лежат в диапазоне 11-7, что ниже по сравнению со значениями pH площадок на кривых титрования Li₂O и Li₂S (12.5-7.5). Полученные результаты позволили нам предположить, что литийсодержащей примесью в продуктах синтеза, вероятнее всего, является Li₂O. Поэтому в случае различия объема титранта, затрачиваемого на первой и второй ступенях на кривых

титрования, расчет содержания Li₂S в продуктах синтеза осуществляли по уравнению (2), а содержание Li₂O — по уравнению (3).

На основании результатов кислотно-основного титрования рассчитывали состав продуктов синтеза. Массовое содержание Li₂S, Li₂O и непрореагировавшего Li_2SO_4 рассчитывали по уравнениям (4)–(6), а массу углерода в продуктах синтеза — по разнице общей массы продуктов синтеза и суммы масс Li₂S, Li₂O и Li₂SO₄. Степень конверсии сульфата лития (мол%) рассчитывали по уравнению (7):

$$\omega_{\text{Li}_{2}\text{S}} = \frac{\frac{V_{\text{титранта}}C_{\text{титранта}}}{2 \cdot 1000} M_{\text{Li}_{2}\text{S}} \cdot 100}{m_{\text{пробы}}},$$
(1)

$$\omega_{\text{Li}_2\text{S}} = \frac{\frac{2V_{\text{титранта на второй ступени} C_{\text{титранта}}}{2 \cdot 1000} M_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot 100}{m_{\text{пробы}}}, \qquad (2)$$

$$\omega_{\text{Li}_{2}\text{O}} = \frac{\frac{V_{\text{титранта}} - 2V_{\text{титранта на второй ступени} C_{\text{титранта}}}{2 \cdot 1000} M_{\text{Li}_{2}\text{O}} \cdot 100}{\text{m}}, \qquad (3)$$

 $m_{\rm пробы}$

$$m_{\rm Li_2O} = \frac{\omega_{\rm Li_2O} m_{\rm продукта \ синтеза}}{100},\tag{4}$$

$$m_{\rm Li_2S} = \frac{\omega_{\rm Li_2S} m_{\rm продукта \ синтеза}}{100},\tag{5}$$

$$m_{\rm Li_2SO_4} = M_{\rm Li_2SO_4} (n_{\rm Li_2SO_4} - n_{\rm Li_2S} - n_{\rm Li_2O}), \tag{6}$$

$$K_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = \frac{n_{\text{Li}_2\text{S}}}{n_{\text{Li}_2\text{SO}_4}} \cdot 100,$$
(7)

где ω_{Li_2S} и ω_{Li_2O} — содержание Li₂S и Li₂O в продуктах синтеза (мас%); $M_{\text{Li}_2\text{S}}$, $M_{\text{Li}_2\text{O}}$ и $M_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$ молярные массы Li₂S, Li₂O и Li₂SO₄ (Γ ·моль⁻¹); *т*_{пробы} — масса пробы образца, взятого для титрования (г); $c_{\text{титранта}}$ — концентрация титранта (г-экв·л⁻¹); V_{титранта} — объем титранта, пошедший на титрование пробы (мл); V_{титранта на второй ступени} — объем титранта на второй ступени кривой титрования (мл); $n_{\rm Li2S}$, $n_{\rm Li2O}$ и $n_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$ — количество молей Li₂S, Li₂O и Li₂SO₄ (моль); *m*_{Li2}S, *m*_{Li2}O и *m*_{Li2}SO₄ — масса Li₂S, Li₂O и Li₂SO₄ в продуктах синтеза (г); *m*_{продукта синтеза} масса продукта синтеза (г); К_{Li2SO4} — степень конверсии сульфата лития (мол%).

Обсуждение результатов

Термогравиметрические исследования показали, что термодеструкция нефтяного кокса начинается при 440°С, потеря массы при нагреве до 1000°С составила 80 мас% (рис. 2, а). На кривой потери массы сульфата лития моногидрата наблюдается одна ступень при 132°С, соответствующая удалению одной молекулы воды (14 мас%) (рис. 2, б). При температуре выше 300°С на кривой ТГ сульфида лития наблюдается увеличение массы образца до 160 мас% (рис. 2, в), что свидетельствует о частичном окислении Li2S до Li₂SO₄ [3].

Первая ступень потери массы реакционной смеси (рис. 2, г) при 130°С соответствует удалению кристаллогидратной воды из сульфата лития. Вторая ступень потери массы начинается при температуре 440°С, что соответствует температуре начала термодеструкции углерода. Изменение массы реакционной смеси прекращается при 700°С. Потеря массы реакционной смеси в интервале 440-700°С сопровождается двумя экзотермическими эффектами, интенсивность ко-



Рис. 2. Кривые потери массы и тепловых эффектов нефтяного кокса (*a*), сульфата лития моногидрата (*б*), сульфида лития (*в*) и реакционной смеси Li₂SO₄·H₂O:нефтяной кокс (62.5:37.5 мас%) (*г*). Условия анализа: тигель закрытый корундовый, скорость нагрева 5 град мин⁻¹.

торых выше, чем при термодеструкции нефтяного кокса. Общая потеря массы реакционной смеси при нагревании до 1000°С составила 46.8 мас%.

Если в условиях ТГА реакция восстановления сульфата лития углеродом не протекает, то потеря массы реакционной смеси должна составить 39.4 мас%. Реальная потеря массы реакционной смеси на 7.4 мас% больше, что может свидетельствовать о частичном протекании реакции карботермического восстановления Li₂SO₄ в условиях ТГА. Подтверждением протекания реакции карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом является и присутствие интенсивных экзотермических эффектов на кривой ДТА. Из кривых потери массы реакционных смесей в процессе термолиза при различных температурах (рис. 3) следует, что увеличение температуры термолиза приводит к более быстрому уменьшению массы реакционной смеси. При температуре 650°С скорость и глубина термолиза реакционной смеси существенно ниже, чем при температурах 750 и 850°С.

При температурах 750 и 850°С интенсивное уменьшение массы реакционной смеси происходит в первые 1–2 ч. Затем уменьшение массы реакционной смеси стабилизируется и практически прекращается. Из анализа состава твердых продуктов синтеза (см. таблицу) следует, что при 650°С реакция карботермического восстановления Li₂SO₄ не протекает.



Рис. 3. Влияние температуры и времени термолиза на изменение массы реакционной смеси.

Состав реакционной смеси (мас%): Li₂SO₄·H₂O — 62.5, нефтяной кокс — 37.5.

Содержание сульфида лития в продуктах синтеза не превышает 0.05 мас%. При 750°С в течение первых 2 ч термолиза конверсия сульфата лития составила в среднем 80 мол%. Увеличение времени термолиза не приводит к существенному повышению степени конверсии сульфата лития, но увеличивает его содержание в продуктах синтеза. Увеличение содержания Li₂S в продуктах синтеза объясняется не повышением конверсии сульфата лития, а снижением содержания углерода. Повышение температуры синтеза от 750 до 850°C приводит к небольшому, на 2–3 мол%, повышению степени конверсии.

Результаты проведенного исследования показали, что карботермическое восстановление сульфата лития начинается при температурах выше 650°С. При 750 и 850°С степень конверсии сульфата лития при восстановлении нефтяным коксом составляет 80 ± 2 мол%.

Исходя из уравнения карботермического восстановления сульфата лития и мольного соотношения исходных реагентов, состав продуктов синтеза при условии 100%-ной конверсии сульфата лития должен быть 61.3 мас% Li₂S и 38.7 мас% углерода. Однако содержание Li₂S и углерода в продуктах синтеза ниже теоретического значения. Это свидетельствует о том, что в условиях синтеза углерод расходуется не только в реакции восстановления сульфата лития, но и в реакциях его термодеструкции и окисления кислородом воздуха.

Следует отметить, что в продуктах синтеза, полученных при 750 и 850°С, всегда присутствует Li_2O , содержание которого составляет от 2 до 3.5 мас% и не зависит от длительности и температуры термолиза. Присутствие Li_2O в продуктах синтеза предположительно обусловлено разложением карбоната лития, образовавшегося при повышенной температуре в

Условия синтеза			V			
<i>T</i> , °C	время, ч	Li ₂ S	Li ₂ SO ₄	Li ₂ O	С	$\Lambda_{\text{Li}_2\text{SO}_4}$, MOJI70
650	2	0.05	62.5	0	37.5	0.2
	6	0.05	69.1	0	30.9	0.2
	10	0.05	77.1	0	22.9	0.2
750	1	39.0	14.4	2.3	44.3	80.3
	2	41.1	16.6	2.5	39.9	79.3
	4	46.3	12.8	3.4	28.4	81.4
	6	50.8	18.1	2.6	17.6	81.4
850	1	42.3	14.9	1.8	41.1	82.5
	2	47.6	12.0	2.3	38.2	84.8
	4	53.7	19.4	2.4	24.5	82.1
	4	54.8	6.7	0.8	37.7	93.2*
	6	59.6	24.9	3.5	12.2	79.1
	8	66.3	21.7	2.6	9.4	83.5
	10	55.9	32.5	1.7	9.9	77.6

Состав продуктов синтеза Li₂S карботермическим восстановлением Li₂SO₄ нефтяным коксом

* Синтез из реакционной смеси, полученной «растворным методом».



Рис. 4. Схема карботермического восстановления сульфата лития.

присутствии CO₂ [17, 18]. Это предположение согласуется с выводами других авторов, которые методом рентгеноструктурного анализа качественно обнаруживали примеси Li₂O и Li₂CO₃ в продуктах карботермического восстановления сульфата лития [7, 8] и в композитах Li₂S–углерод, полученных методом плазменного спекания [17, 18].

Присутствие примесей сульфата лития в составе продуктов синтеза (см. таблицу) может быть объяснено двумя причинами — неполным восстановлением Li₂SO₄ вследствие блокировки частицами Li₂S, образовавшимися в процессе синтеза, и окислением поверхностного слоя Li₂S кислородом воздуха. Факторами, определяющими степень конверсии сульфата лития, вероятно, являются размер частиц исходных сульфата лития и углерода и их реакционная доступность. Эффективным методом уменьшения размера реагирующих частиц и увеличения площади контакта является смешивание исходных реагентов так называемым «растворным способом» [8, 19].

С целью проверки данной гипотезы мы провели синтез композита Li₂S-углерод термолизом смеси сульфата лития с нефтяным коксом, полученной «растворным» методом. В водный раствор Li₂SO₄·H₂O $(c_{\text{Li}_2\text{SO}_4} = 24\%)$ порционно вводили пасту углерода с этанолом (этанол применяли для улучшения смачиваемости нефтяного кокса водным раствором сульфата лития), перемешивая суспензию на магнитной мешалке в течение 5-6 ч. Затем растворитель удаляли испарением при 80–100°С и образовавшуюся твердую фазу подвергали термолизу при 850°С в течение 4 ч. Было установлено, что конверсия сульфата лития при использовании реакционной смеси, полученной «растворным» методом, увеличилась с 82 до 93 мол%, а содержание углерода в составе продуктов синтеза было близко к теоретическому значению (см. таблицу).

Процесс карботермического восстановления сульфата лития в воздушной атмосфере состоит из

нескольких одновременно протекающих реакций и может быть представлен схемой (рис. 4).

Первоначально в результате прямого взаимодействия между твердыми частицами сульфата лития и углерода образуются сульфид лития и монооксид углерода:

$$Li_2SO_4 + 4C \longrightarrow Li_2S + 4CO.$$

Затем роль восстанавливающего агента выполняет монооксид углерода. Это согласуется с выводами Kohl с соавт. [6], термодинамические расчеты которых показали, что карботермическое восстановление Li₂SO₄ при температуре выше 725°C, наиболее вероятно, протекает с образованием Li₂S и CO:

$$\frac{1}{2}Li_2SO_4 + 2CO \longrightarrow \frac{1}{2}Li_2S + 2CO_2$$

Образующийся диоксид углерода в свою очередь реагирует с твердым углеродом с генерацией СО, который возвращается в реакцию восстановления сульфата лития, замыкая восстановительный цикл:

$$C + CO_2 \longrightarrow 2CO_2$$

В условиях проведения синтеза (выше 300°С) возможно частичное окисление сульфида лития кислородом воздуха:

$$Li_2S + 2O_2 \longrightarrow Li_2SO_4.$$

Таким образом, карботермическое восстановление сульфата лития осуществляется как углеродом, входящим в состав исходных реакционных смесей, так и монооксидом углерода, образующимся при взаимодействии сульфата лития и углерода, что согласуется с предположениями других авторов [7, 8]. Аналогичные реакции протекают при карботермическом восстановлении оксидов других металлов, например железа, марганца, титана и ванадия [20–23].

Выводы

Карботермическое восстановление сульфата лития нефтяным коксом является эффективным способом получения композитов сульфид лития—углерод. Оптимальными условиями карботермического восстановления сульфата лития нефтяным коксом являются: температура 750°С и продолжительность процесса 1–2 ч, конверсия сульфата лития в данных условиях составляет 80 ± 2 мол%. Повышение температуры синтеза выше 750°С и длительности синтеза более 3–4 ч не увеличивает степень конверсии сульфата лития, но приводит к существенному снижению содержания углерода в продуктах синтеза за счет его термодеструкции.

Изменением условий смешивания исходных реагентов удается повысить конверсию сульфата лития с 80 ± 2 до 93 ± 2 мол%.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме № АААА-А17-117011910031-7 (АААА-А20-120012090022-1) государственного задания.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Карасева Елена Владимировна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8447-7230

Шеина Людмила Владимировна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9156-0139

Колосницын Владимир Сергеевич, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1318-6943

Список литературы

 Su D., Zhou D., Wang C., Wang G. Lithium-sulfur batteries: Toward high performance lithium-sulfur batteries based on Li₂S cathodes and beyond: Status, challenges, and perspectives // Adv. Funct. Mater. 2018. V. 28. N 38. ID 1800154.
 https://doi.org/10.1002/adfm.201870272

https://doi.org/10.1002/adfm.201870273

- [2] Pat. US 8,361,652 B2 (publ. 2013). Lithium sulphide battery and method of producing the same.
- [3] Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. С. 16.

- [4] Pat. US 2011/0200882 Al (publ. 2011). Lithium containing transition metal sulfide compounds.
- [5] Yang Z., Guo J., Das S. K., Yu Y., Zhou Z., Abruna H. D., Archer L. A. In situ synthesis of lithium sulfide–carbon composites as cathode materials for rechargeable lithium batteries // J. Mater. Chem. A. 2013. V. 1. N 4. P. 1433–1440. https://doi.org/10.1039/C2TA00779G
- [6] Kohl M., Brückner J., Bauer I., Althues H., Kaskel S. Synthesis of highly electrochemically active Li₂S nanoparticles for lithium-sulfur batteries // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 16307–16312. https://doi.org/10.1039/C5TA04504E
- [7] Liu J., Nara H., Yokoshima T., Momma T., Osaka T. Micro-scale Li₂S-C composite preparation from Li₂SO₄ for cathode of lithium ion battery // Electrochim. Acta. 2015. V. 183. P. 70–77. http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.116
- [8] Li Z., Zhang S., Zhang C., Ueno K., Yasuda T., Tatara R., Dokko K., Watanabe M. One-pot pyrolysis of lithium sulfate and graphene nanoplatelet aggregates: In situ formed Li₂S/graphene composite for lithium-sulfur batteries // Nanoscale. 2015. V. 7. P. 14385–14392. https://doi.org/10.1039/C5NR03201F
- [9] Wang D. H., Xie D., Yang T., Zhong Y., Wang X. L., Xia X. H., Gu C. D., Tu J. P. Conversion from Li₂SO₄ to Li₂S@C on carbon paper matrix: A novel integrated cathode for lithium-sulfur batteries // J. Power Sources. 2016. V. 331. P. 475–480. http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.033
- [10] Wang D. H., Xia X. H., Xie D., Niu X. Q., Ge X., Gu C. D., Wang X. L., Tu J. P. Rational in-situ construction of three-dimensional reduced graphene oxide supported Li₂S/C composite as enhanced cathode for rechargeable lithium-sulfur batteries // J. Power Sources. 2015. V. 299. P. 293–300. http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.002
- [11] Ye F., Noh H., Lee J., Lee H., Kim H.-T. Li₂S/carbon nanocomposite strips from a low-temperature conversion of Li₂SO₄ as high-performance lithiumsulfur cathodes // J. Mater. Chem. A. 2018. V. 6. N 15. P. 6617–6624. https://doi.org/10.1039/C8TA00515J
- [12] Peng Y., Zhang Y., Wen Z., Wang Y., Chen Z., Hwang B.-J., Zhao J. Constructing fast electron and ion conductive framework for Li₂S as advanced lithium sulfur battery // Chem. Eng. J. 2018. V. 346. P. 57–64. https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.04.049
- [13] Chen Y., Lu S., Zhou J., Qin W., Wu X. Synergistically assembled Li₂S/FWNTs@reduced graphene oxide nanobundle forest for free-standing high-performance Li₂S cathodes // Adv. Funct. Mater. 2017. V. 27. ID 1700987. https://doi.org/10.1002/adfm.201700987
- [14] Zhang J., Shi Y., Ding Y., Peng L., Zhang W., Yu G. A Conductive molecular framework derived Li₂S/N, P codoped carbon cathode for advanced lithium–sulfur batteries // Adv. Energy Mater. 2017. V. 7. ID 1602876.

https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/ aenm.201602876

- [15] Альмяшев В. И., Гусаров В. В. Термические методы анализа. СПб: СПбГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. С. 17–22.
- [16] Колосницын В. С., Кузьмина Е. В., Шеина Л. В., Карасева Е. В., Яковлева А. А. Определение содержания сульфидной серы в растворах полисульфидов лития в апротонных растворителях методом кислотно-основного титрования // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. № 3. С. 22–26.
- [17] Takeuchi T., Kageyama H., Nakanishi K., Tabuchi M., Sakaebe H., Ohta T., Senoh H., Sakai T., Tatsumi K. All-solid-state lithium secondary battery with Li₂S–C composite positive electrode prepared by sparkplasma-sintering process // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. N 11. P. A1196–A1201. https://doi.org/10.1149/1.3486083
- [18] Takeuchi T., Sakaebe H., Kageyama H., Senoh H., Sakai T., Tatsumi K. Preparation of electrochemically active lithium sulfide–carbon composites using sparkplasma-sintering process // J. Power Sources. 2010. V. 195. N 9. P. 2928–2934.

https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.011

[19] Shunxin J., Xiuping C., Fan P., Zhao Z., Chen F., Zhong M. A simple solution-based method to prepare honeycomb-like Li₂S/graphene composite for lithiumsulfur batteries // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. V. 13. N 4. P. 3407–3419.

https://doi.org/10.20964/2018.04.44

[20] Kato Y. Hydrogen utilization for carbon recycling iron making system // ISIJ Int. 2012. V. 52. N 8. P. 1433–1438.

http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.52.1433

- [21] Turkuova K., Slizovskiy D., Tangstad M. CO reactivity and porosity of manganese materials // ISIJ Int. 2014.
 V. 54. N 6. P. 1204–1208. http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.54.1204
- [22] Блохина И. А., Иванов В. В., Кирик С. Д., Николаева Н. С. Карботермический синтез микронных порошков TiB₂ // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 601–608. https://doi.org/10.7868/S0002337X16060014
 [Blokhina I. A., Ivanov V. V., Kirik S. D., Nikolaeva N. S. Carbothermal synthesis of TiB₂ powders of micron size // Inorg. Mater. 2016. V. 52. N 6. P. 550–557. https://doi.org/10.1134/S0020168516060017].
- [23] Крутский Ю. Л., Максимовский Е. А., Крутская Т. М., Попов М. В., Нецкина О. В., Никулина А. А., Черкасова Н. Ю., Квашина Т. С. Синтез высокодисперсного диборида ванадия с использованием нановолокнистого углерода // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1121–1127 [Krutskii Yu. L., Maksimovskii E. A., Krutskaya T. M., Popov M. V., Netskina O. V., Nikulina A. A., Cherkasova N. Yu., Kvashina T. S. Synthesis of highly dispersed vanadium diboride with the use of nanofibrous carbon // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1379–1385. https://doi.org/10.1134/S1070427217090014].

= КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ =

УДК 546.05:54.05

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ В СИСТЕМЕ Cr–Mn–Al–C

© В. А. Горшков, П. А. Милосердов, Н. Ю. Хоменко, Н. В. Сачкова, О. М. Милосердова

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, д. 8 E-mail: gorsh@ism.ac.ru

> Поступила в Редакцию 24 июня 2020 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 25 августа 2020 г.

Представлены экспериментальные результаты высокотемпературного синтеза литых композиционных материалов в системе Cr-Mn-Al-C с различным соотношением между MAX-фазой Cr₂AlC, карбидами и алюминидами хрома и марганиа. Эксперименты проводили в универсальном реакторе объемом 3 л под давлением аргона P = 5 МПа. В качестве шихт использовали смеси порошков оксидов хрома(III), марганца(II, IV) и кальция(IV) с алюминием (АСД-I) и углеродом. Показано, что, варьируя содержание исходных реагентов в шихте, можно существенным образом влиять на закономерности синтеза, фазовый состав и микроструктуру иелевых продуктов. При стехиометрическом содержании компонентов в исходной смеси, рассчитанном на фазу Cr₂AlC, в эксперименте синтезируется литой композиционный материал, состоящий из MAX-фазы Cr_2AlC , карбидов хрома Cr_7C_3 , Cr_3C_2 и алюминида хрома Cr₅Al₈. При горении шихты с содержанием компонентов, рассчитанным на фазу Mn₂AlC, в эксперименте синтезируется литой композиционный материал, состоящий из карбидов (Mn₃AlC, Mn_{0.545}Al_{0.42}C_{0.035}) и алюминидов (MnAl) марганца. При сочетании этих составов в соотношении 0.75:0.25 конечный продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из твердого раствора на основе MAX-фазы Cr2AlC, карбидов марганца (Mn3AlC) и алюминидов хрома (Cr₂Al). При сочетании этих составов в соотношении 0.5:0.5 конечный продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из МАХ-фазы Cr₂AlC, допированной марганцем, алюминидов марганца (Mn₁₄Al₈₆, Mn_{22,5}Al_{77,5}) и хрома (Cr₅Al₈). Полученные конечные продукты охарактеризованы методами рентгенографического и локального микроструктурного анализа.

Ключевые слова: высокотемпературный синтез; СВС-реактор; композиционные материалы; МАХ-фазы; карбиды и алюминиды хрома и марганца; твердые растворы DOI: 10.31857/S0044461821010023

В системе Cr–Mn–Al–C существует большое количество карбидных и интерметаллидных двойных и тройных соединений. Все они относятся к тугоплавким материалам, которые обладают полезными практическими свойствами. Сплавы с высоким содержанием Mn и Al имеют высокую удельную прочность и могут быть использованы в литейном производстве как жаропрочные и износостойкие, а также в различных отраслях промышленности в силу достаточно высоких значений коэрцитивной силы и максимальной магнитной энергии. Бинарные соединения хрома, марганца и их сплавы давно известны и хорошо изу-

чены [1-3]. В последнее время большой интерес возник к МАХ-фазам карбидных тройных соединений, имеющих формулу M_{n+1}AX_n, где М — переходный *d*-металл, А — элемент групп IIIA-VIA (Al, Si, Ge и др.), X — углерод или азот (n = 1-5). МАХ-фазы характеризуются гексагональной плотной упаковкой Р6/ттс и имеют слоистую кристаллическую структуру, в которой карбидные или нитридные блоки $[M_{n+1}X_n]$ разделены монослоями атомов элементов ША-VIА групп. Они привлекают значительное внимание из-за необычной комбинации свойств. делающих их перспективными для работы в экстремальных условиях, и обладают большим потенциалом для использования в аэрокосмической, автомобильной и индустриальной сферах, поскольку имеют уникальное сочетание особенностей как металлов, так и керамики с отличными механическими, химическими, тепловыми и электрическими свойствами [4, 5].

В настоящее время MAX-фаза Cr₂AlC является третьим, наиболее широко изученным соединением после Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ среди семейства МАХ-фаз. Кристаллическая структура Cr₂AlC состоит из шести плотно упакованных слоев, четыре из которых состоят из атомов Cr и два — из атомов Al. Имеется предположение, что при комнатной температуре Cr₂AlC может вести себя как парамагнетик [6–8]. Из способов получения MAX-фаз Cr₂AlC в литературе наиболее часто представлены методы горячего прессования и плазменно-искрового спекания [9, 10], двустадийного спекания, включающего: реакцию жидкого алюминия с карбидами хрома и образования Cr-Al интерметаллидов и карбида Al₄C₃, которые далее реагировали с формированием Cr₂AlC [11]. Порошок Cr₂AlC также был успешно синтезирован из смеси гидрата сульфата алюминия [Al₂(SO₄)₃·18H₂O], аморфного диоксида кремния (SiO₂) в расплавленной солевой среде сульфата натрия (Na₂SO₄) [12]. Синтез высокочистой металлокерамики Cr₂AlC, включающий спекание элементарных порошков с последующим плазменно-искровым спеканием измельченного реакционного продукта, описан в работе [13]. Синтез тройного соединения Cr₂AlC из порошковой смеси Cr, Al₄C₃ и графита в соотношении Cr:Al:C = 2:1.1:1методом спекания импульсным разрядом в вакууме в интервале температур 850-1350°С был исследован в работе [14]. Обнаружено, что количество фазы Cr₂AlC значительно увеличилось при проведении синтеза в температурном интервале 950-1150°С в расчете на избыток Cr и Al₄C₃. Преимущественно однофазный Cr₂AlC с небольшим количеством Cr₇C₃ образуется при температуре спекания выше 1250°С. В литературе часто рассматривается MAX-фаза Cr₂AlC как в чистом виде, так и допированная марганцем по формуле $(Cr_{1-x}Mn_x)_2AlC$, являющаяся потенциальным кандидатом на обнаружение значимых величин различных эффектов (например, магнитосопротивления) в магнитном поле. Для усиления магнитных свойств данной МАХ-фазы в работах [15, 16] предлагается допирование ее марганцем для создания соединения с формулой (Cr_{1-r}Mn_r)₂AlC, ввиду того что атомы Mn несут дополнительный магнитный момент на своих *d*-электронах. Для этого смеси необходимых элементов в стехиометрических отношениях масс сплавляли методом дуговой плавки в атмосфере Ar с температурой дуги более 1000°С. В работе [17] керамический материал на основе MAX-фазы Cr₂AlC и его аналоги, легированные Mn и Fe, были получены с использованием нетрадиционных твердотельных методов с помощью микроволнового нагрева и спекания в искровой плазме.

Большинство из вышеперечисленных процессов проводят при повышенных температурах, высоких давлениях с использованием сложного оборудования. Они малопроизводительны и энергозатратны. Перспективным способом получения таких материалов является одностадийный метод — самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Он практически не требует затрат электроэнергии, обладает высокой производительностью и экологической чистотой [18, 19]. Одним из технологических направлений этого метода является СВС-металлургия, позволяющая получать литые материалы за счет полного плавления компонентов в волне горения. Ее особенность состоит в использовании смесей, состоящих из оксидов металлов, металла-восстановителя (Al или Mg) и углерода, а также высокоэнергетических добавок, например CaO₂ + Al. Процесс основан на прохождении экзотермических реакций

$$Me^{1}O_{x} + Me^{2} = Me^{1} + Me^{2}O_{x},$$
$$Me^{1} + Al = Me^{1}Al,$$
$$Me^{1} + C = Me^{1}C,$$
$$Me^{1}Al + Me^{1}C = Me_{2}^{1}AlC,$$

где Me¹ — ранний переходный металл, Me² — Al или Mg.

При определенном соотношении реагентов температура горения превышает температуру плавления исходных реагентов и конечных продуктов. В результате продукт в волне горения формируется в жидком состоянии. Из-за различного удельного веса под действием гравитации происходит сепарация тяжелой металлоподобной и легкой оксидной фаз образовавшихся продуктов [20, 21].

Цель работы — исследование закономерностей высокотемпературного синтеза литых композиционных материалов на основе MAX-фазы Cr₂AlC в системе Cr–Mn–Al–C с использованием шихт, состоящих из смесей оксидов хрома(III), марганца(II, IV) и кальция(IV) с алюминием и углеродом.

Экспериментальная часть

Компоненты термитных составов выбирали из условий их термической стабильности и возможности реализовать высокую температуру горения (синтеза). В экспериментах использовали порошки оксидов хрома(III) марки ч., марганца(II, IV) марки ч. и кальция(IV) марки ч. с алюминием (АСД-I) и углеродом (графит марки ПГ). Составы исходных смесей рассчитывали из следующих реакций:

$$6MnO + 7Al + 3C = 3Mn_2AlC + 2Al_2O_3$$
, (I)

$$Cr_2O_3 + 3Al + C = Cr_2AlC + Al_2O_3, \qquad (II)$$

$$6MnO_2 + 11Al + 3C = 3Mn_2AlC + 4Al_2O_3$$
, (III)

$$3CaO_2 + 2Al = 3CaO + Al_2O_3, \qquad (IV)$$

а также их комбинаций в различных соотношениях. Синтезы проводили в CBC-реакторе объемом 3 л при начальном избыточном давлении аргона 5 МПа. Смеси инициировали спиралью из молибденовой проволоки диаметром 0.5 мм. Для наблюдения за процессом горения использовали видеокамеру (рис. 1).

Исходные смеси готовили вручную в фарфоровой ступке. Готовые шихты помещали в прозрачные кварцевые стаканчики диаметром 20–23 мм, высотой 50–55 мм. Масса смеси во всех экспериментах составляла 20 г (рис. 2, a).

Эксперименты на стехиометрических смесях, составы которых рассчитывали из реакций (I) и (II), показали, что эти реакции являются слабоэкзотермическими. После поджига образцов с помощью инициирующей спирали и поджигающей смеси, состав которой рассчитан по реакции (IV), фронт горения распространяется на 5–15 мм, после чего происходит его остановка. Поэтому в дальнейших экспериментах опыты проводили на смесях, составы которых рассчитывали из реакции (III), и сочетаниях (II)/(IV) с (III), которые способны гореть в широких интервалах соотношений реагентов.

Температуры горения (синтеза) таких составов превышают температуры плавления исходных реагентов и конечных продуктов, получаемых в волне



Рис. 1. Лабораторный СВС-реактор.
 I — корпус реактора, 2 — подставка для тигля,
 3 — смотровые окна для наблюдений, 4 — кварцевый тигель с шихтой, 5 — инициирующая спираль,
 6 — видеокамера.

горения в жидкофазном (литом) состоянии. Конечные продукты состоят из двух фаз: целевой «металлоподобной» (Cr–Mn–Al–C) и оксидной (Al₂O₃–CaO). Из-за различных удельных весов происходит их сепарация — более тяжелая фаза оседает вниз и формирует нижний слиток, а более легкая формируется сверху (рис 2, δ).

В экспериментах определяли скорость горения u_{Γ} по формуле $u_{\Gamma} = h/\tau$, где h — высота порошковой засыпки, τ — время сгорания образца, которое



Рис. 2. Кварцевый тигель с шихтой (*a*), внешний вид конечных продуктов (*б*): верхний слиток (*1*) — оксидный Al₂O₃/CaO, нижний слиток (*2*) — целевой продукт: Cr–Mn–Al–C.

№ состава	Доля смесей согласно уравнениям (I)–(IV)	Расчетный состав слитка	Скорость горения $u_{\rm r}, {\rm см} \cdot {\rm c}^{-1}$	Выход продукта η ¹ , %	Потеря массы η ² , %				
1	0.7(II) + 0.3(IV)	Cr ₂ AlC	0.60	34	7.7				
2 0.75[0.7(II) + 0.3(IV)] + 0.25(III)		(Cr _{0.75} Mn _{0.25}) ₂ AlC	0.65	36	7.6				
3	0.5[0.7(II) + 0.3(IV)] + 0.5(III)	$(Cr_{0.5}Mn_{0.5})_2AlC$	0.76	38	8.0				
4	(III)	Mn ₂ AlC	0.83	44	8.3				

Таблица 1 Состав исходных смесей и параметры синтеза

определяли с помощью секундомера и видеокамеры по среднему значению из трех экспериментов. Для оценки параметров синтеза использовали следующие величины: $\eta^1 = M_{cn}/M_{cm} \cdot 100\%$ — выход продукта в слиток, $\eta^2 = (M_{cm} - M_{K})/M_{cm} \cdot 100\%$ — потеря массы за счет разлета компонентов при горении, где M_{cn} масса слитка, M_{cm} — масса исходной смеси, M_{K} общая масса продукта после горения.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке, излучение $Cu_{K_{\alpha}}$. Регистрация дифрактограмм велась в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 12^{\circ}-100^{\circ}$ с шагом 0.02° и экспозицией 4 с. Исследование микроструктуры и элементного анализа образцов проводили на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 (Zeiss Ultra plus Field Emission Scanning Electron Microscope). Металлографические исследования проводили на металлографическом микроскопе AXIOVERT 200MAT (Carl Zeiss). Микротвердость определяли на микротвердомере ПМТЗ (ЛОМО) при нагрузке 100 г.

Обсуждение результатов

Для синтеза композиционных материалов в системе Cr–Al–C использовали смесь, состав которой рассчитывали на основе реакций (II) и (IV) в соотношении 0.7:0.3. Эта шихта горит в нестационарном режиме с ровным фронтом и небольшим дымовыделением. Средняя линейная скорость горения (u_{Γ}) равна 0.6 см·с⁻¹, выход целевого продукта в слиток $\eta^1 = 34\%$, разброс (диспергирование) массы $\eta^2 = 7.7\%$. Конечный целевой продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из МАХ-фазы Cr₂AlC, карбидов (Cr₃C₂, Cr₇C₃) и алюминидов (Cr₅Al₈) хрома. Дифракционные линии MAX-фазы Cr₂AlC узкие, что свидетельствует о высокой степени совершенства ее кристаллической структуры (рис. 3).

Параметры элементарной ячейки экспериментально полученной МАХ-фазы Cr₂AlC (a = 0.286, c = 1.283) практически совпадают с теоретическими данными (a = 0.286, c = 1.282) параметров ячейки соответствующей фазы кристаллографической базы данных PDF2. Локальный микроструктурный анализ показал, что материал имеет слоистую наноламинантную структуру, характерную для MAX-фаз с толщиной слоев несколько нанометров (от 3 до 20 нм) (рис. 4).

Материал состоит в основном из фазы Cr_2AlC (рис. 5, пробы № 1 и 2), по границам зерен которого находится алюминид хрома Cr_5Al_8 (пробы № 3 и 4). Зерна карбидов хрома Cr_7C_3 и Cr_3C_2 имеют неправильную округлую форму (рис. 5, пробы № 5 и 6). По данным металлографического анализа, микротвердость карбидных зерен составляет 1413–1948 кг·мм⁻².



Рис. 3. Дифрактограмма материала, полученного при горении состава № 1 0.7(Cr₂O₃ + 3Al + C)/0.3(CaO₂ + Al).



Рис. 4. Строение и микроструктура поверхности излома «металлоподобного» образца, полученного из стехиометрической смеси № 1 0.7(Cr₂O₃ + 3Al + C)/0.3(CaO₂ + Al).

AND A REAL AND					
A A A A A A A A A A A A A A A A A A A	No month	С	Al	Cr	Фара
A THE AND	ле прооы		мас%		Фаза
a B	1	8.6	18.7	72.7	Cr ₂ AlC
Line - 572	2	8.4	18.4	73.2	Cr ₂ AlC
5	3	0.3	44.2	55.5	Cr ₅ Al ₈
5 4	4	0.1	44.5	55.4	Cr ₅ Al ₈
ALC: SEE AL	5	8.6	0.4	91.0	Cr ₇ C ₃
A state and the state	6	14.9	0.3	84.8	Cr ₃ C ₂

100 мкм

Рис. 5. Микроструктура, элементный и фазовый состав «металлического» слитка, полученного из стехиометрической смеси № 1 0.7(Cr₂O₃ + 3Al + C)/0.3(CaO₂ + Al).

Расчет фаз проводили по данным рентгенофазового и локального микроструктурного анализов.

Микротвердость Cr₅Al₈ и Cr₂AlC находится в интервале значений 412–613 кг·мм⁻². Фазовый состав структурных составляющих идентифицировали на основе данных рентгенофазового, локального микроструктурного и металлографического анализов.

Для синтеза композиционных материалов в системе Mn–Cr–Al–C использовали смеси, которые рассчитывали на основе сочетания составов № 1 и 4 в соотношениях 0.75:0.25 {0.75[0.7(Cr₂O₃ + Al + + C) + 0.3(CaO₂ + Al)] + 0.25(MnO₂ + Al + C), состав № 2, табл. 1} и 0.5:0.5 {0.5[0.7(Cr₂O₃ + Al + C) + 0.3(CaO₂ + Al)] + 0.5(MnO₂ + Al + C), состав № 3, табл. 1}. Смеси горят в нестационарном режиме с неровным фронтом и небольшим дымовыделением. Средняя линейная скорость горения смеси № 2 равна $u_{\rm T} = 0.65$ см·с⁻¹, выход целевого продукта в слиток $\eta^1 = 36\%$, разброс (диспергирование) массы $\eta^2 = 7.6\%$. Конечный продукт представляет собой композиционный материал, состоящий из твердых растворов на основе MAX-фазы Cr₂AlC, допиро-



Рис. 6. Дифрактограмма материала, полученного при горении состава № 2 0.75[0.7(Cr₂O₃ + Al + C) + + 0.3(CaO₂ + Al)] + 0.25(MnO₂ + Al + C).

	1 1	1	1	
Ф 222		Параметры ячейки	I	Comp
Фаза	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³	Состав
Cr ₂ AlC	2.8606(8)	12.8314(9)	90.9(4)	№ 1 0.7($Cr_2O_3 + 3Al + C$)/0.3($CaO_2 + Al$)
$(Cr_xMn_{1-x})_2AlC$	2.855(1)	12.83(2)	90.6(1)	$\mathbb{N}_{2} = 2.0.75[0.7(Cr_{2}O_{3} + Al + C) + 0.3(CaO_{2} + Al)] +$
				$+0.25(MnO_2 + A1 + C)$

Таблица 2 Параметры элементарной ячейки MAX-фаз в системе Cr₂AlC–Mn₂AlC

ванной Mn, а также карбидов (Mn₃AlC) марганца и алюминидов хрома (Cr₂Al) (рис. 6).

В конечном продукте доминирующим соединением является фаза Cr₂AlC. Параметры ее элементарной ячейки отличаются от параметров MAX-фазы Cr₂AlC (табл. 2). Можно предположить, что эта фаза является твердым раствором (Cr_xMn_{1-x})₂AlC. Оценить точное содержание Mn в структуре MAX-фазы не представляется возможным, так как авторам не известна зависимость параметров ячейки твердого раствора от содержания Mn.

При горении состава № 3 средняя линейная скорость горения (u_r) равна 0.76 см·с⁻¹, выход целевого продукта в слиток $\eta^1 = 38\%$, разброс (диспергирование) массы $\eta^2 = 8.0\%$. В конечном продукте содержание фазы твердого раствора (Cr_xMn_{1-x})₂AlC существенно меньше, а доминирующими фазами является карбид (Mn_3AlC) и алюминид (AlCr₂) хрома (рис. 7).

При горении состава № 4 $MnO_2 + Al + C$ (табл. 1), состав которого рассчитан на основе реакции (III), средняя линейная скорость горения (u_{Γ}) равна 0.83 см·с⁻¹, выход целевого продукта в слиток

составляет $\eta^1 = 44\%$, разброс (диспергирование) массы $\eta^2 = 8.3\%$. Конечный целевой продукт представляет собой композиционный материал, основными фазами которого являются карбид (Mn₃AlC) и алюминид (AlMn) марганца (рис. 8). Суммарное содержание карбидной фазы Mn_{0.545}Al_{0.42}C_{0.035} и свободного углерода незначительное и не превышает 10%.

Результаты проведенных исследований показали, что горение составов смесей № 1–4 (табл. 1) происходит в нестационарном режиме с неровным фронтом и полной сепарацией целевой (металлоподобной) фазы от оксидной. Разброс (диспергирование) массы из тигля при этом незначителен. Отмечено, что увеличение в шихте содержания смеси MnO₂/Al/C приводит к росту скорости горения и выхода целевого продукта в слиток. Это связано, по-видимому, с более высокой температурой горения состава № 4 по сравнению с составом № 1. Рентгенофазовый и локальный микроструктурный анализы синтезированных материалов показали, что их фазовый состав существенно отличается от расчетного. Из предыдущих работ [20, 21] следует, что основным параметром, влияющим на



Рис. 7. Дифрактограмма материала, полученного при горении состава № 3 0.5[0.7(Cr₂O₃ + Al + C) + + 0.3(CaO₂ + Al)] + 0.5(MnO₂ + Al + C).



Рис. 8. Дифрактограмма образца, полученного при горении состава № 4 MnO₂ +Al + C.

формирование МАХ-фаз в СВС-металлургии, является время «жизни» расплава, которое зависит от тепловыделения термитной реакции и параметров синтеза — массы смеси, теплоотвода и т. д. В настоящей работе авторы использовали в экспериментах сравнительно небольшие (20 г) массы смесей. Вследствие сильного теплоотвода происходит быстрое охлаждение и кристаллизация конечного продукта. В результате формируются композиционные материалы, состоящие из МАХ-фаз, твердых растворов, карбидов и алюминидов хрома и марганца.

Выводы

Проведенные исследования показали возможность получения высокотемпературным синтезом литых композиционных материалов, состоящих из МАХ-фазы Cr₂AlC, а также карбидов и алюминидов хрома и марганца. Отличие состава конечных продуктов синтеза от расчетного связано, по-видимому, с неравновесностью процесса из-за сильного теплоотвода и малого времени «жизни» расплава. В дальнейших исследованиях для увеличения полноты реагирования компонентов предполагается повысить температуру горения (синтеза) смесей и уменьшить теплоотвод в окружающую среду. Данных эффектов можно достичь путем введения в шихту высокоэнергетических добавок и уменьшения теплоотвода при увеличении массы шихты.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-08-00053.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. А. Горшков и П. А. Милосердов придумали и разработали эксперимент, провели анализ литературы, синтезировали образцы; Н. Ю. Хоменко проводила рентгенофазовый анализ; Н. В. Сачкова проводила микроструктурный анализ; В. А. Горшков, П. А. Милосердов и О. М. Милосердова участвовали в обработке данных, написании текста стати. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Владимир Алексеевич Горшков, д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8845-4717 Павел Александрович Милосердов, к.т.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2587-0067 Наталья Юрьевна Хоменко,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9388-7365 Нина Викторовна Сачкова,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7199-6832 Ольга Михайловна Милосердова,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9311-6170

Список литературы

- [1] Киффер Р., Бенезовский Ф. Твердые сплавы. М.: Металлургия, 1971. С. 62-70.
- [2] Guilemagy J. M., Espallargas N., Suegama P. H., Benedetti A. V. Comparative study of Cr₃C₂-NiCr coating // Corr. Sci. 2006. V. 48. N 10. P. 2998-3013. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.10.016
- [3] Бурханов Г. С., Миляев И. М., Юсупов В. С. Современное состояние и тенденции развития магнитотвердых материалов // Перспектив. материалы. 2011. № 11. C. 208–215.
- [4] Barsoum M. W. The MAX phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates // Prog. Solid State Chem. 2000. V. 28. P. 201-281. https://doi. org/10.1016/S0079-6786(00)00006-6
- [5] Hettinger J. D., Lofland S. E., Finkel P., Meehan T., Palma J., Harrell K., Gupta S., Ganguly A., El-Raghy T., Barsoum M. W. Electrical transport, thermal transport, and elastic properties of M₂AlC (M = Ti, Cr, Nb, and V) // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. ID 115120.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.115120

- [6] Tian W. B., Wang P. L., Zhang G., Kan Y., Li Y., Yan D. Synthesis and thermal and electrical properties of bulk Cr₂AlC // Scripta Mater. 2006. V. 54. P. 841-846. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.11.009
- [7] Lin Z., Zhou Y., Li M. Synthesis, microstructure, and property of Cr₂AlC // J. Mater. Sci. Technol. 2007. V. 23. N 6. P. 721–746.
- [8] Schneider J. M., Sun Z., Mertens R., Uestel F., Ahuja R. Ab-initio calculations and experimental determination of the structure of Cr₂AlC // Solid State Commun. 2004. V. 130. N 7. P. 445-449. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.02.047
- [9] Tian W., Vanmeensel K., Wang P., Zhang G., Li Y., Vleugels J., Van der Biest O. Synthesis and characterization of Cr₂AlC ceramics prepared by spark plasma sintering // Mater. Lett. 2007. V. 61. N 22. P. 4442-4445.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.02.023

- [10] Xiao Li. O., Li S. B., Song G., Sloof W. G. Synthesis and thermal stability of Cr₂AlC // J. Eur. Ceram. Soc. 2011.V. 31. N 8. P. 1497–1502. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.009
- [11] Panigrahi B. B., Chu M. C., Kim Y. I., Cho S. J., Gracio J. J. Reaction synthesis and pressureless sintering of Cr₂AlC powder // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. N 6. P. 1530–1533. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03560.x
- [12] Xiao D., Zhu J., Wang F., Tang Y. Synthesis of nano sized Cr₂AlC powders by molten salt method // J. Nanosci. Nanotech. 2015. V. 15. P. 7341–7345. https://doi.org/10.1166/jnn.2015.10590
- [13] Duan X., Shen L., Jia D., Zhou Y., Zwaag S., Sloof W. G. Synthesis of high-purity, isotropic or textured Cr₂AlC bulk ceramicsby spark plasma sintering of pressure-less sintered powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. N 5. P. 1393–1400. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.008
- [14] *Tian W. B., Sun Z. M., Du Y., Hashimoot H.* Synthesis reactions of Cr₂AlC from Cr–Al₄C₃–C by pulse discharge sintering // Mater. Lett. 2008. V. 62. N 23. P. 3852–3855.
- https://doi.org/10.1016/j.matlet.2008.05.001 [15] Jaouen M., Bugnet M., Jaouen N., Ohresser P.,
- *Mauchamp V., Cabioc'h T., Rogalev A.* Experimental evidence of Cr magnetic moments at low temperature in $Cr_2A(A = AI, Ge)C // J.$ Phys.: Condens. Matter. 2014. V. 26. 176002.
 - https://doi.org/10.1088/0953-8984/26/17/176002
- [16] Lin S., Huang Y., Zu L., Kan X., Lin J., Song W., Tong P., Zhu X., Sun Y. Alloying effects on structural, magnetic and electric/thermal transport properties in MAX phase Cr_{2-x}M_xGeC (M = Ti, V, Mn, Fe and Mo) // J. Alloys Compd. 2016. V. 680. P. 452–461. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.197

- [17] Hamm C. M., Bocarsly J. D., Seward G., Kramm U. I., Birke C. S. Non-conventional synthesis and magnetic properties of MAX phases (Cr/Mn)₂AlC and (Cr/Fe)₂AlC // J. Mater. Chem. C. 2017 V. 5. N 23. P. 5700–5708.
 - https://doi.org/10.1039/C7TC00112F
- [18] Merzhanov A. G. The chemistry of self-propagating high-temperature synthesis // J. Mater. Chem. 2004.
 V. 14. N 12 P. 1779–1786. https://doi.org/10.1039/B401358C
- [19] Levashov E. A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Shtansky D. V. Self-propagating high-temperature synthesis of advanced materials and coatings // Int. Mater. Rev. 2016. V. 62. N 4. P. 203–239. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1243291
- [20] Горшков В. А., Милосердов П. А., Лугинина М. А., Сачкова Н. В., Беликова А. Ф. Высокотемпературный синтез литого материала с максимальным содержанием МАХ-фазы Cr₂AlC // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 3. С. 260–266 [Gorshkov V. A., Miloserdov P. A., Luginina M. A., Sachkova N. V., Belikova A. F. High-temperature synthesis of a cast material with a maximum content of the MAX phase Cr₂AlC // Inorg. Mater. 2017. V. 53. N 3. P. 271–277.

https://doi.org/10.1134/S0020168517030062].

[21] Горшков В. А., Милосердов П. А., Сачкова Н. В., Лугинина М. А., Юхвид В. И. СВС-металлургия литых материалов на основе МАХ-фазы Cr₂AlC
// Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 2. С. 47–54 [Gorshkov V. A., Miloserdov P. A., Sachkova N. V., Luginina M. A., Yukhvid V. I. SHS metallurgy of Cr₂AlC MAX phasebased cast materials // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2018. V. 59. N 5. P. 570–575. https://doi.org/0.3103/S106782121805005X]. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА И БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

© Н. И. Курбанова, Т. М. Гулиева, Н. Я. Ищенко

Институт полимерных материалов НАН Азербайджана, Az5004, г. Сумгайыт, ул. С. Вургуна, д. 124 E-mail: ipoma@science.az; kurbanova.nushaba@mail.ru

> Поступила в Редакцию 14 октября 2019 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 20 августа 2020 г.

Исследовано влияние добавок нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления, полученные механохимическим методом, на особенности структуры и свойств металлсодержащих нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа. Выявлено улучшение прочностных, деформационнхых и реологических показателей, а также термоокислительной стабильности полученных нанокомпозитов, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с малеиновыми группами малеинизированного полиэтилена высокого давления. Показано, что нанокомпозиты на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука могут перерабатываться как методом прессования, таак и методами литья под давлением и экструзией, что расширяет сферы их применения.

Ключевые слова: изотактический паолипропилен; бутадиен-нитрильный каучук; металлсодержащие нанокомпозиты; наночастицы оксида меди; термические свойства; рентгенфазовый и дифференциально-термический анализы

DOI: 10.31857/S0044461821010035

Создание термопластичных эластомеров — приоритетное направление работ в области полимерного материаловедения [1, 2]. Наиболее перспективным направлением получения новых типов термопластичных эластомеров является смешение эластомеров с пластиками с одновременной вулканизацией эластомера, что приводит к высокой степени дисперсности эластомерной фазы в материалах. Термопластичные эластомеры, получаемые таким методом, называются термопластичными вулканизатами. Отличительной особенностью термопластичных вулканизатов как в процессе переработки, так и в условиях эксплуатации является сочетание свойств вулканизованных каучуков и термопластов.

Главными факторами, способствующими росту потребления термоэластопластов и готовых изделий

из них, являются безотходное, экологически чистое производство; возможность многократной переработки без ухудшения свойств; сравнительно низкая стоимость готовых изделий; при производстве изделий из динамических термоэластопластов — исключение длительной и энергоемкой стадии вулканизации; высокая термо- и маслостойкость по сравнению с традиционными марками синтетических каучуков [3, 4].

Большое число исследований по получению термопластичных эластомеров проведено с применением в качестве термопласта полипропилена, а в качестве эластомеров — синтетического этилен-пропиленового, бутадиен-нитрильного каучуков и других с использованием в качестве наполнителей наноглины или компатибилизаторов для улучшения совме-

УДК 541.64:678.7

стимости, физико-механических и технологических свойств композиций [5–7].

Использование наночастиц различной химической природы в качестве наполнителей полимерных материалов — один из способов модифицирования последних, поскольку поверхность наноразмерной частицы характеризуется высокой поверхностной энергией и соответственно адсорбционной активностью, вследствие чего композиционные материалы, содержащие наночастицы, обладают высокой адгезионной прочностью полимерной матрицы с наночастицами [8].

Использование наночастиц металлов переменной валентности (медь, кобальт, никель и др.) в полимерах позволяет создавать металлополимерные композиционные материалы, обладающие специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение и др. [9, 10].

Цель работы — получение смесевых термопластичных эластомеров на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука с добавкой нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксида меди, исследование их физико-механических, реологических и термических свойств методами рентгенофазового, дифференциально-термического анализа.

Экспериментальная часть

В работе использованы: изотактический полипропилен «Каплен» марки 01 030 с молекулярной массой ~ $(2-3)\cdot10^5$, индексом полидисперсности 4.5, пределом текучести расплава 2.3–3.6 г/10 мин (ООО «НПП «Нефтехимия»), бутадиен-нитрильный сополимер марки NB 192 HF, содержащий 27% акрилонитрила, d = 0.98 г·см⁻³ (BSL Olefinverbund GmbH Shckopau). В качестве нанонаполнителя использовали наночастицы Cu₂O, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэтилена высокого давления «ОЛЕНТЕН®» (ООО «Компания «СБ-Полимер»), полученные механохимическим методом в расплаве полимера. Содержание наночастиц 5 мас%, размер 26 ± 1.0 нм, степень кристалличности 35–45% [11]. Соотношение компонентов композиции (мас%): полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/ нанонаполнитель = 50/50/(0.3; 0.5; 1.0).

Полимерные нанокомпозиты получены путем смешения полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком и медьсодержащим нанонаполнителем на лабораторных вальцах при температуре 160–165°С в течение 15 мин. Для проведения механических испытаний полученные смеси прессовали в виде пластин толщиной 1 мм при 190°С и давлении 10 МПа.

Физико-механические показатели полученных композиций: предел прочности при разрыве и относительное удлинение — определяли на приборе РМИ-250.

Показатель предела текучести расплава определен на приборе «Измеритель индекса текучести расплава» (ООО «МТ-Эталон») при температуре, равной 230°С, груз 5.0 кг.

Рентгенофазовый анализ полученных композиций проведен на приборе D2 Phaser (Bruker).

Термостабильность исследуемых образцов термоэластопластов изучали на дериватографе марки Q-1500D (MOM) в атмосфере воздуха в динамическом режиме при нагреве образца 5 град мин⁻¹ от 20 до 500°С, навеска 100 мг, чувствительность каналов измерений ДТА — 250 мВ, ТГ — 100, ДТГ — 1 мкВ.

Обсуждение результатов

Введение в состав композиции 0.3–0.5 мас% нанонаполнителя способствует увеличению показателя прочности от 5.04 до 6.15 МПа. Увеличение концентрации нанонаполнителя более 0.5 мас% ведет

Состав композиции: полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/нанонаполнитель, мас%	Предел прочности при разрыве, МПа	Относительное удлинение, %	Теплостойкость по Вика, °С	Предел текучести распла, г/10 мин
50/50/0	5.04	16	87	0.089
50/50/0.3	5.55	20	110	0.114
50/50/0.5	6.15	24	115	0.123
50/50/1.0	5.51	21	105	0.169

Таблица 1 Физико-механические и реологические показатели композиционных материалов

к снижению прочности композита (5.51 МПа), что, вероятно, обусловлено агрегацией наночастиц, приводящей к формированию микродефектов в объеме полимерной матрицы. Введение в состав композиции 0.3–0.5 мас% нанонаполнителя повышает величину деформации при разрыве композита в 1.25–1.5 раза, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом, связанным с наличием медьсодержащих наночастиц в матрице малеинизированного полиэтилена высокого давления, содержащего малеиновые группы, взаимное влияние которых способствует росту как величины деформации, так и показателя предела прочности при разрыве (табл. 1).

Введение в состав композиции 0.5 мас% нанонаполнителя повышает теплостойкость по Вика от 87 до 115°С. Дальнейшее увеличение количества нанонаполнителя ведет к снижению показателя теплостойкости, что обусловлено, вероятно, микродефектностью полученного композита. В то же время увеличение содержания нанонаполнителя (0.5–1.0 мас%) способствует увеличению показателя текучести расплава от 0.089 до 0.123 (0.5 мас%) и 0.169 (1.0 мас%) г/10 мин, что свидетельствует об улучшении текучести композиции и возможности переработки ее как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией, так как смесевые термоэластопласты производятся по технологии экструзионного смешения каучука с термопластом [4].

На дифрактограмме исходной композиции (см. рисунок, a) показаны рефлексы, соответствующие полипропилену, для аморфного бутадиен-нитрильного каучука наблюдалось гало изображение. На дифрактограмме композиции с нанонаполнителем (см. рисунок, δ) наблюдаются рефлексы, характерные для



Дифрактограммы композиций полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук (*a*), полипропилен/бутадиен-нитрильный каучук/наночастицы оксида меди (*б*).

термические своиства исследуемых образцов термоэластопластов								
Состав композиции полипропилен/буталиен-нитрильный	Тпл	T_5	T_{10}	T ₂₀	T ₅₀	τ1/2. МИН	<i>Е</i> ₂, кДж∙моль ⁻¹	
каучук/нанонаполнитель, мас%			°C			1/27	as (1	
50/50/0	150	210	225	250	300	62.8	124.48	
50/50/0.3	160	240	280	310	370	66.5	165.39	
50/50/0.5	160	250	290	320	375	72.9	176.49	
50/50/1.0	160	235	270	300	360	65.4	163.51	

Таблица 2 Термические свойства исследуемых образцов термоэластопластов

медьсодержащих наночастиц, что соответствует по картотеке ASTM ряду d_{hkl} оксида меди(I) — Cu₂O.*

Термостойкость исследуемых образцов смесевых термоэластопластов оценивали по энергии активации термоокислительной деструкции (E_a), рассчитанной методом двойного логарифмирования по термогравиметрической кривой по методике,** а также по температурам 5 (T_5), 10 (T_{10}), 20 (T_{20}), 50%-ного (T_{50}) распада исследуемых образцов и по времени их полураспада — $\tau_{1/2}$.

Введение нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, в состав смесевых термоэластопластов способствует значительному повышению температуры распада образцов (°C): T_5 на 30–40, T_{10} на 55–65, T_{20} на 60–70, T_{50} на 70–75; время полураспада $\tau_{1/2}$ увеличивается от 62.8 до 72.9 мин, а энергия активации термоокислительной деструкции (E_a) полученных нанокомпозитов повышается на 52 кДж·моль⁻¹, в то время как $T_{пл}$ увеличивается на 10°С.

 $T_{\rm пл}$ изотактического полипропилена равна 160– 170°С.** Введение в состав композиции бутадиеннитрильного каучука, имеющего аморфную структуру, приводит к снижению $T_{\rm пл}$ полученной смеси до 150°С. Введение в состав композиции медьсодержащего нанонаполнителя способствует увеличению $T_{\rm пл}$ нанокомпозита до 160°С (табл. 2).

Таким образом, дериватографические исследования показали, что введение нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, в состав смесевых термоэластопластов способствует улучшению термических и теплофизических свойств полученных нанокомпозитов.

Экспериментальные данные по механическим, прочностным, релаксационным и другим свойствам

смесей полимер-полимер, полимер-наполнитель находят объяснение в рамках представлений о наличии межфазного слоя [12]. На свойства полимерных композитов заметно влияет надмолекулярная структура полимера (размер сферолитов, степень кристалличности, наличие С=О-групп и разных разветвлений и т. п.) и межфазное взаимодействие на границе раздела [13]. Используемые в работе металлсодержащие наночастицы, располагаясь в межфазном слое структурных элементов полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и малеинизированного полиэтилена высокого давления, формируют в расплаве композиции гетерогенные центры зародышеобразования, которые в процессе ступенчатого охлаждения нанокомпозита способствуют созданию дополнительных центров кристаллизации, приводящих в целом к улучшению процесса кристаллизации и формированию относительно мелкосферолитной структуры.

Проведенные исследования показали, что 0.3– 0.5 мас%) нанонаполнителя, вводимые в полимер, очевидно, играют роль структурообразователей — искусственных зародышей кристаллизации, что способствует возникновению в полимере мелкосферолитной структуры, характеризующейся улучшенными физико-механическими, реологическими, термическими и теплофизическими свойствами полученного нанокомпозита.***

Выводы

Улучшены прочностные, деформационные и реологические показатели, а также термоокислительная стабильность нанокомпозитов на основе изотактического полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука с добавкой нанонаполнителей, содержащих наночастицы оксидов меди, стабилизированные полимерной матрицей малеинизированного полиэти-

^{*} d-Spacings (20) — 01-071-3645 (Fixed Slit Intensity) — $Cu_{K_{\alpha 1}}$ 1.54056 A. Entry Date: 11/19/2008 Last Modification Date: 01.19.2011.

^{**} Практикум по химии и физике полимеров / Под ред. В. Ф. Куренкова. М.: Химия, 1990. С. 253–256.

^{***} Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 80, 328.

лена высокого давления, что, по-видимому, связано с синергическим эффектом взаимодействия медьсодержащих наночастиц с малеиновыми группами малеинизированного полиэтилена высокого давления.

Нанокомпозиты на основе изотактического полипропилена, бутадиен-нитрильного каучука и наночастиц оксидов меди могут перерабатываться как методом прессования, так и методами литья под давлением и экструзией.

Перспективно использование в качестве добавки к композиции изотактического полипропилена с бутадиен-нитрильным каучуком нанонаполнителя, содержащего наночастицы оксида меди, стабилизированные матрицей малеинизированного полиэтилена, полученные механохимическим способом. Это способствует созданию мелкокристаллической структуры композиции, в связи с чем улучшаются ее свойства и тем самым расширяются области применения полученного нанокомпозита: в автомобильной, машиностроительной, электротехнической, медицинской, нефтехимической промышленности, а также в строительстве.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Курбанова Нушаба Исмаил кызы, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9519-0091 Гулиева Туркан Мушвиг кызы, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9296-301X Ищенко Нелли Яковлевна, к.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6724-8030

Список литературы

- Полимерные смеси / Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 312–338.
- [2] Holden G. Elastomers, thermoplastic. Encyclopedia of polymer science and technology / Ed. by H. F. Mark. John Wiley & Sons, 2004. V. 6. P. 63–88.
- [3] *Ашпина О.* ТЭПовые тенденции // Chem. J. 2011. N 1. P. 58-61.
- [4] Karger-Kocsis J. Thermoplastic rubbers via dynamic vulcanization // Polymer blends and alloys / Eds G. O. Shonaike, G. P. Simon. Marcel Dekker, New York, 1999. P. 125–140.

[5] Мединцева Т. И., Ерина Н. А., Прут Э. В. Особенности структуры и механических свойств смесей изотактического полипропилена и этиленпропилендиенового эластомера // Высокомолекуляр. соединения. А. 2008. Т. 50. № 6. С. 998–1008 [Medintseva T. I., Erina N. A., Prut E. V. Specifics of the structure and mechanical properties of blends of isotactic polypropylene with ethylene-propylenediene elastomer // Polym. Sci. Ser. A. 2008. V. 50. N 6. P. 647–655.

https://doi.org/10.1134/S0965545X08060084].

- [6] Вольфсон С. И., Охотина Н. А., Нигматуллина А. И., Сабиров Р. К., Кузнецова О. А., Ахмерова Л. З. Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пласт. массы. 2012. № 4. С. 42–45 [Wolfson S. I., Okhotina N. A., Nigmatullina A. I., Sabirov R. K., Kuznetsova O. A., Akhmerova L. Z. Elastic-hysteretic properties of dynamic thermoplastic elastomers modified by nanofiller. // Int. Polym. Sci. Technol. 2013. V. 40. N 8. P. 57–60. https://doi.org/10.1177/0307174X1304000811].
- [7] Карпов А. Г., Заикин А. Е., Бикмуллин Р. С. Получение сополимера на основе функционализированных полипропилена и нитрильного каучука в процессе их смешения // Вестн. Каз. технол. ун-та. 2008. № 5. С. 124–129.
- [8] *Михайлин Ю. А.* Полимерные нанокомпозиционные материалы // Полимер. материалы. 2009. № 7. С. 10–13.
- [9] Metal-Polymer Nanocomposites / Eds L. Nicolais and G. Carotenuto. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005. P. 75–122.
- [10] Gubin S. P., Yurkov G. Yu., Kosobudsky I. D. Nanomaterials based on metal-containing nanoparticles in polyethylene and other carbon-chain polimers // Int. J. Mater. Prod. Techn. 2005. V. 23. N 1–2. P. 2–25.
- [11] Kurbanova N. I., Aliyev A. T., Guliyeva T. M., Ragimova C. K., Axmadbekova C. F., Ishenko N. Y., Nurullayeva D. R. Metal-containing nanoparticles in maleinized polyethylene matrix // PolyChar 26 World Forum on Advanced Materials. Georgiya, Tbilisi, 2018. P. 59.
- [12] Помогайло А. Д. Молекулярные полимер-полимерные композиции. Синтетические аспекты // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 1. С. 5–38. https://doi.org/10.1070/RC2002v071n01ABEH000681 [*Pomogailo A. D.* Molecular polymer–polymer compositions. Synthetic aspects // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 71. N 1. P. 1–32]. https://doi.org/10.1070/ RC2002v071n01ABEH000681
- [13] Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
 С. 125–176.

УДК 546.112.23.05

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

ГЕНЕРАТОР СМЕСИ H₂Se-H₂ НА ОСНОВЕ ОРОШАЕМОЙ СЕЛЕНОМ НАСАДКИ. ЧАСТЬ 1. РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕНЕРАТОРА

© Н. Д. Роенков, С. Е. Александров

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

> Поступила в Редакцию 4 сентября 2019 г. После доработки 28 февраля 2020 г. Принята к публикации 19 октября 2020 г.

Рассмотрены генераторы смеси H₂Se-H₂ на основе орошаемой жидким селеном насадки с добавлением селена из внешнего источника. Генераторы такого типа могут использоваться в разных процессах, в том числе требующих длительного непрерывного генерирования смеси с высокостабильными характеристиками, что генераторы других типов обеспечить не могут. Найдены наиболее целесообразные способы добавления селена и орошения насадки, состоящие в управляемой подаче исходного селена из внешнего источника по трубке ввода H₂ непосредственно в куб реактора, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны синтеза и конденсации и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава. Разработаны способы непрерывного определения уровня расплава селена в кубе с помощью комбинированной термопары с несколькими спаями в зоне возможного положения уровня и характеристик генерируемой смеси с помощью ротаметров на входе и выходе генератора. Показаны возможность и целесообразность изготовления реакторов генераторов из кварцевого стекла и найдены наиболее удачные конструкции генераторов. Рассмотрены проблемы, возникшие при разработке и практическом использовании генераторов этого типа, и пути их решения.

Ключевые слова: генератор H₂Se; смесь H₂Se-H₂; орошаемая селеном насадка; добавление селена в реактор DOI: 10.31857/S0044461821010047

Селеноводород (H₂Se) используется для получения селенидов и селеноорганических соединений, для создания тонкопленочных солнечных элементов и для других целей [1–4]. Важное свойство H₂Se метастабильность, термодинамическая неравновесность в условиях процессов, где он используется в качестве реагента. Применяя подобные реагенты, можно достичь значительно бо́льших движущих сил процесса (например, пересыщений при осаждении селенидов), чем дают обычные стабильные реагенты при тех же концентрациях. В то же время он обладает чрезвычайно высокой токсичностью, опасность которой усугубляется высокой летучестью H₂Se (при комнатной температуре давление в баллоне со сжиженным селеноводородом около 1 МПа и с ростом температуры экспоненциально увеличивается) [1]. Это очень сильно усложняет и удорожает получение, транспортировку, хранение и использование селеноводорода. Эту проблему можно существенно смягчить или полностью снять, объединив процесс получения H_2 Se с его использованием в едином процессе и на одной установке. Однако для некоторых процессов, в которых H_2 Se используется в качестве реагента, вводимого в зону основной реакции непрерывно и стабильно в течение длительного времени, осуществление такого подхода оказывается весьма затруднительным из-за непригодности известных генераторов H_2 Se для работы в таком режиме. К подобным процессам относится, например, получение ZnSe химическим газофазным осаждением на основе взаимодействия H₂Se с паром цинка [2].

Цель исследования — разработка генераторов, пригодных для длительного непрерывного генерирования смеси H₂Se-H₂ с высокостабильными характеристиками.

Экспериментальная часть

Использовали электропечи с прозрачными продольными окнами, дающими возможность визуально наблюдать за распределением в реакторе генератора жидкого и газообразного селена. Пар селена визуально обнаруживали по характерной для него желтой окраске, интенсивность которой достигала максимума в насыщенном паре.

В опытах использовали селен марки ос.ч. (ОАО «Реактив»), баллонные аргон газообразный высокой чистоты и водород газообразный марки ч. (ООО «Технические газы»), дополнительно очищенные от пыли, кислорода и влаги (до «точки росы» 200 К).

Реакторы генераторов делали из прозрачного кварцевого стекла, а ненагреваемые части аппаратов — из нержавеющей стали, алюминиевых сплавов и фторопласта. Элементами насадки обычно служили кольца Рашига диаметром 5 мм. В генераторах со стеклоуглеродной насадкой использовался стеклоуглерод марки СУ-2000.

Температуру определяли с помощью хромельалюмелевых термопар. Для измерения и фиксации температур в разных точках генератора и для определения положения уровня расплава в кубе использовали шестиканальный измерительный прибор автоматического уравновешивания КСП4 с встроенным позиционным регулятором.

Давление в газовых линиях измеряли деформационными мано-вакуумметрами с чувствительными элементами из латуни или нержавеющей стали (TMB-510 и TMB-321, ГОСТ 2405–88). Для определения расхода газов использовали ротаметры типа РМ-ГС.

Состав смеси H₂Se–H₂ определяли волюметрическим методом — по времени заполнения известного объема смесью до и после удаления из нее H₂Se (поглощением щелочью). Наиболее точное определение состава (необходимое, например, для построения рабочих графиков для непрерывного контроля характеристик генерируемой смеси) осуществляли с использованием разработанного нами аппарата с увеличенным по сравнению с промышленным газоанализатором ВТИ-2 измерительным объемом. Направляемые на выброс газовые смеси, содержащие H_2Se , пропускались через барботер с раствором КОН для поглощения H_2Se и далее через стеклянный барботер с раствором CuSO₄, служащий для визуального контроля отсутствия H_2Se в выбрасываемых газах.

Обсуждение результатов

Был выбран прямой синтез H_2Se , при котором используются только селен и водород, в то время как в косвенных методах получения H_2Se применяются и другие вещества (селениды металлов, вода, кислоты, парафин и др.), которые могут попадать в синтезируемый продукт и, следовательно, загрязнять его. Отметим, что прямой синтез H_2Se всегда дает его смесь с H_2 , поэтому генератор на его основе является генератором смеси H_2Se-H_2 , а не генератором H_2Se .

Генераторы прямого синтеза H₂Se на основе пропускания H₂ над лодочкой с селеном или с барботированием H₂ через расплав селена [5] оказываются непригодными для названных выше процессов, прежде всего из-за очень малой продолжительности непрерывной работы и нестабильности состава генерируемой смеси. В генераторах разработанного нами типа непрерывное, хорошо контролируемое образование смеси с высокостабильными характеристиками в течение длительного времени обеспечивается, во-первых, синтезом H₂Se путем пропускания Н₂ через орошаемую жидким селеном насадку [6], во-вторых, добавлением по мере необходимости селена из внешнего источника в реактор синтеза H₂Se. Добавление селена из внешнего источника помогает радикально решить проблему увеличения продолжительности непрерывной работы генератора (максимальная продолжительность определяется емкостью внешнего источника селена), а также способствует эффективному использованию преимуществ синтеза в орошаемой насадке перед другими вариантами.

Что касается генераторов барботажного типа, то следует отметить, что в области небольших значений высоты столба селенового расплава в барботере наблюдается очень сильная зависимость состава образующейся смеси H_2Se-H_2 от высоты столба. Это приводит к значительной нестабильности состава смеси даже при относительно небольшом непостоянстве уровня расплава. Устранить или ослабить эту зависимость можно, увеличив высоту столба расплава в барботере, но это вызывает нежелательное во многих случаях возрастание падения давления на генераторе и увеличение количества селена в барботере. При большом количестве селена изменение его объема при плавлении/затвердевании (на начальной и завершающей стадиях и в аварийных режимах) довольно велико, и стенки барботажного реактора испытывают значительные механические воздействия. Это вынуждает изготовлять реактор из прочной нержавеющей стали и делает невозможным использование для этого кварцевого стекла. Из-за химического взаимодействия стали с селеном возникает опасность загрязнения синтезируемой смеси и ослабления стенок реактора, что при большой длительности процесса может стать серьезной угрозой безопасности. Кроме того, контроль за процессом в стальном реакторе очень затруднен (в частности, затруднено определение количества селена в барботере). Таким образом, увеличение высоты столба расплава в барботере с целью улучшения характеристик барботажного генератора приводит к появлению ряда проблем.

При синтезе H₂Se в орошаемой селеном насадке состав генерируемой смеси определяется условиями в насадке и не зависит от количества селена в других областях реактора, в том числе в испарительном кубе, содержащем наибольший компактный объем селена и потому наиболее важном в плане воздействия селена на стенки реактора. Благодаря этому необходимое для нормальной работы генератора количество селена в кубе может быть очень небольшим и потому безопасным в плане появления недопустимых механических напряжений в стенках реактора при плавлении/затвердевании селена. Дополнительной, легко реализуемой благодаря малому количеству селена в кубе превентивной мерой безопасности может быть и полное освобождение куба от конденсированного селена перед охлаждением (и последующим нагреванием в следующем опыте) реактора путем связывания селена в H₂Se или перевода в пар и конденсации в большом объеме более холодной насадки. Это позволяет изготовлять реактор из кварцевого стекла, которое в отличие от нержавеющей стали не взаимодействует с селеном и селеноводородом, что очень важно прежде всего в плане повышения чистоты синтезируемой смеси. Кроме того, благодаря прозрачности стекла облегчается визуальный контроль за процессами внутри реактора. Поддерживать нужное количество селена в кубе можно с помощью управляемого добавления селена из внешнего источника. Поскольку состав генерируемой смеси не зависит от количества селена в кубе, требования к точности его поддержания и равномерности добавления селена могут быть весьма мягкими.

Орошение насадки и добавление селена извне могут осуществляться по-разному, но наиболее целесообразен вариант с подачей селена из внешнего источника по трубке ввода H₂ непосредственно в куб, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава, напоминающей циркуляцию в ректификационной колонне.

Генераторы на основе пропускания H₂ над лодочкой с селеном для упомянутых выше важных случаев оказываются совершенно непригодными не только из-за очень малой продолжительности непрерывной работы и нестабильности состава генерируемой смеси, но и из-за неприемлемо низкой производительности. Производительность генераторов с использованием синтеза H₂Se в орошаемой насадке значительно ее превышает (более чем на порядок [6]) и приближается к производительности барботажных генераторов.

При исследовании процесса генерирования H₂Se нами применялись различные, подчас весьма сложные в изготовлении и использовании реакторы. Для разрабатываемого типа генераторов были найдены довольно простые схемы генератора и его основной части — реактора (рис. 1).

В реакторе подобной конструкции можно выделить четыре следующие друг за другом функциональные зоны: 1) зона кипения селена (куб 10); 2) зона синтеза H₂Se (заполнена насадкой 9, длина зоны больше диаметра в 5–10 раз); 3) зона основной конденсации селена (с конденсатором 7 в виде перевернутого вверх дном стакана, длина стакана в несколько раз больше диаметра); 4) зона окончательной конденсации и улавливания селена (фильтр-конденсатор, заполнена насадкой 6, длина зоны в 8–12 раз больше диаметра; большая длина зоны вызвана необходимостью охлаждения газового потока до комнатной температуры в конце зоны, ее можно укоротить, используя искусственное охлаждение, например обдув холодным воздухом).

Рабочие температуры: в зоне куба до 800°С (снаружи реактора), в зоне синтеза 560–650°С, в зоне основной конденсации снижаются к концу зоны до примерно 250°С и далее в четвертой зоне уменьшаются до комнатных значений в верхней части реактора. Нужные температурные условия создают с помощью системы печей и экранов. Желательно, чтобы была предусмотрена возможность независимого смещения печей разных зон вдоль реактора, что облегчает создание в реакторе нужных распределений температуры.

Работа генератора происходит следующим образом. Исходный гранулированный селен из бункера *I* с помощью дозатора *2* подают по вводной



Рис. 1. Схема генератора (печи, экраны и термопары не показаны).

1 — бункер с гранулированным селеном, 2 — дозатор с электроприводом, 3 — штуцер ввода водорода,
 4 — трубка подачи селена и водорода в куб, 5 — штуцер вывода генерируемой смеси H₂Se–H₂, 6 — насадка фильтра-конденсатора, 7 — основной конденсатор селена, 8 — кольцевой канал для вывода парогазовой смеси из зоны синтеза, 9 — насадка зоны синтеза, 10 — куб, 11 — карман для термопар.

трубке 4 в куб 10 вместе с водородом. Испаряясь в кубе в режиме кипения, селен проходит через насадку зоны синтеза 9, конденсируясь частью в ней, а частью в вышележащих зонах, откуда образовавшийся жидкий селен стекает в зону синтеза, поддерживая нужное орошение ее насадки. Пар селена, проникающий внутрь конденсатора в основном за счет тепловой конвекции и диффузии, конденсируется на его поверхности и на вводной трубке, охлаждаемой текущим по ней водородом. Температура в конденсаторе должна превышать температуру плавления селена настолько, чтобы конденсирующийся селен мог стекать в зону синтеза. Поток парогазовой смеси, образовавшейся в зоне синтеза, проходит снаружи конденсатора по кольцевому каналу 8, где происходит охлаждение смеси, выделение из нее селена и стекание его в зону синтеза. В канале 8 происходит также необходимая для исключения распада H₂Se его «закалка» за счет быстрого охлаждения при движении парогазовой смеси по узкому зазору. Синтезированная смесь H₂Se-H₂ окончательно освобождается от селена в фильтре-конденсаторе. Сконденсировавшийся в начальной его части жидкий селен стекает в канал 8, остальной селен остается в фильтре. Насадка фильтра значительно облегчает конденсацию селена, обеспечивая ей возможность протекания с высокой скоростью по наиболее выгодному поверхностному механизму. Кроме того, она способствует задерживанию взвеси частиц селена, появляющихся в результате гомогенной конденсации. Регенерация фильтра-конденсатора (очистка от селена) возможна без вскрытия реактора путем удаления селена из фильтра-конденсатора за счет плавления и стекания селена в зону синтеза или его отгонки обратным потоком газа (Ar или H₂) при соответствующем распределении температуры в реакторе.

Интенсивность орошения насадки определяется интенсивностью кипения селена в кубе, и ею можно управлять, изменяя напряжение на электронагревателе куба.

Трубка 4 должна обеспечивать свободное прохождение гранул в куб и надежное предупреждение потоком водорода (или аргона на начальной и завершающей стадиях) нежелательного проникновения в трубку пара селена из куба и его конденсации в более холодных частях генератора. Конденсация селена на стенках трубки нежелательна прежде всего потому, что может мешать свободному движению гранул изза уменьшения прохода и увеличения шероховатости стенок. Для предупреждения недопустимого проникновения пара в трубку желательно уменьшать ее диаметр, что способствует снижению потока пара и увеличивает противодействие ему встречного движения газа. Уменьшение диаметра трубки ограничено требованием движения гранул без образования заторов и пробок, снизить риск появления которых можно, уменьшая количество гранул, одновременно вводимых в трубку. При подаче селена по одной грануле возможность образования заторов в трубке с внутренним диаметром, превышающим максимальный размер наиболее крупных гранул, казалось бы, вообще исключается. Однако в нагретых частях такой трубки возможно скопление гранул и образование пробок из-за размягчения и прилипания к кварцу стеклообразных гранул при температурах ниже температуры плавления кристаллического селена. Избежать этого можно, увеличив диаметр трубки в области температур размягчения гранул и тем самым исключив возможность касания гранулами стенок. В наших дозаторах дозировочная лунка вмещала 3-6 гранул. Благодаря растянутой во времени выгрузке их из лунки они поступали в трубку не все одновременно, но опасность попадания в трубку сразу нескольких гранул все же не исключалась. Это вынуждало использовать трубки довольно большого внутреннего диаметра (около 12 мм), который в местах расширения был еще на 3-6 мм больше, и приводило к тому, что диаметр реактора оптимального вида (рис. 1) не мог быть меньше 40 мм из-за невозможности нужным образом разместить в нем насадку. Из-за этого в реакторах меньшего диаметра трубку подачи селена и водорода приходилось смещать от центра к стенке или даже выносить наружу реактора, а ее диаметр уменьшать и использовать поштучную подачу гранул. В этих случаях пробки иногда все же образовывались. Мы устраняли их нагревом с помощью накладной печи или газовой горелки.

Очень высокая вязкость расплава селена, быстро увеличивающаяся с понижением температуры, затрудняет стекание расплава в области невысоких температур. В узком кольцевом канале вывода полученной парогазовой смеси из зоны синтеза в условиях мешающего встречного тока смеси это может приводить к полному перекрыванию канала. Во избежание этого в низкотемпературных частях канал целесообразно максимально расширять, оставляя его узким только в высокотемпературных частях, где текучесть расплава достаточно высока, но может происходить нежелательное термическое разложение селеноводорода. Для ослабления разложения время пребывания смеси в области опасных температур (>400°С) желательно делать как можно меньше, что достигается уменьшением ширины и длины канала. В рассматриваемом реакторе (рис. 1) эти требования обеспечиваются тем, что узкий кольцевой канал 8 (шириной 1-2 мм) между стенками конденсатора и реактора выше конденсатора делают сильно расширяющимся, переходящим в значительно более широкое кольцевое пространство в зоне фильтра-конденсатора. Предполагаемая желательная температура в месте расширения канала — ориентировочно 250°С. Однако необходимо иметь в виду, что фактические температуры в реакторе в значительной мере определяются внутренними процессами (в частности, конденсацией селена, сопровождающейся выделением большого количества тепла) и очень сильно отличаются от измеряемых снаружи реактора. Поэтому при оптимизации условий в месте расширения канала нужно использовать и корректировку опытным путем. Следует стремиться создать такие условия, при которых сконденсировавшийся в расширенной части канала расплав мог стекать в узкую часть 8 (и далее в зону синтеза) по возможности

полнее, но без перекрывания канала недопустимым образом. Управлять условиями в области расширения канала можно путем изменения положения печи относительно реактора, при необходимости можно использовать также локальные цилиндрические экраны.

Уровень жидкого селена в кубе удобно определять с помощью комбинированной термопары (или нескольких отдельных термопар) с двумя-четырьмя рабочими спаями, расположенными в кубе на разной высоте в области возможного положения уровня. Так как температура внутри кипящего расплава равна температуре кипения селена при рабочем давлении, а над расплавом (и под ним) она заметно выше, то по сигналам термопары легко устанавливают фактическое положение уровня расплава. Комбинированную термопару лучше размещать в специальном кармане внутри куба, но можно, как показал опыт, располагать и снаружи, прижав ее спаи к стенке куба. Для измерения температуры и определения положения уровня расплава мы использовали шестиканальный прибор автоматического уравновешивания КСП4 с встроенным регулятором. По сигналам комбинированной термопары регулятор выдает команды на реле, управляющие включением/выключением сигнальных светодиодов на пульте оператора и (в автоматическом режиме) электропривода дозатора. На переходных этапах (включение, выведение на рабочий режим и выключение генератора) оператор сам управляет дозатором, включая и выключая его двигатель тумблером на пульте. На основном этапе поддержание требуемого уровня селена в кубе можно осуществлять в автоматическом режиме.

Благодаря прозрачности стенок куба возможно определение уровня расплава и оптическим методом. В этом случае используют достаточную для прохождения светового луча прозрачность пара селена и полную непрозрачность объема его расплава.

Для непрерывного определения расхода и состава генерируемой смеси удобным оказался метод, основанный на зависимости показаний ротаметров от состава газа. Ротаметр на входе генератора позволяет найти общий расход смеси, равный расходу вводимого в генератор водорода, а ротаметр на выходе ее состав (по заранее построенным графикам). Мы использовали ротаметры типа РМ-ГС, в которых пластмассовые поплавки заменяли специально изготовленными алюминиевыми поплавками гантелевидной формы, что позволяло повысить точность и надежность измерений за счет исключения залипания поплавков из-за электризации и разложения H₂Se. Конечно, для этих целей могут использоваться и специальные электронные измерители расхода и состава смеси H₂Se–H₂.

Для управляемой подачи гранулированного селена из бункера в реактор был разработан герметичный дозатор (рис. 2). Дозатор верхней тонкостенной конической частью приваривают к бункеру, а через расположенный снизу штуцер *16* соединяют с реактором с помощью короткого толстостенного вакуумного шланга. Вал *3* дозатора связан с выходным валом электропривода через простую поводковую муфту, защищающую дозатор от нежелательных продольных, поперечных и угловых воздействий привода. В качестве привода мы использовали электродвигатель с встроенным редуктором типа РД-09 с частотой вращения вала 8 об мин⁻¹.

При вращении ротора гранулы селена из бункера переносятся в дозировочных лунках ротора к выходу дозатора, откуда через штуцер 16 попадают в реактор. Скорость поступления селена в реактор определяется количеством лунок в роторе, их вместимостью и частотой вращения ротора. В наших дозаторах ротор



Рис. 2. Схема дозатора.

1 — корпус дозатора, 2 — ротор, 3 — вал, 4 — дозировочная лунка, 5 — антифрикционная фторопластовая манжета, 6 — обжимающая резиновая прокладка,
7 — нажимной латунный вкладыш, 8 — корпус резинофторопластового уплотнения, 9 — кольцо, 10 — гайка сжатия уплотняющей прокладки, 11 — шпилька М6,
12 — гайка сжатия обжимающей прокладки, 13 — диск,
14 — уплотняющая резиновая прокладка, 15 — шайба, 16 — выходной штуцер, 17 — штифт, 18 — шайба.

имел три лунки вместимостью 3–6 гранул каждая. Учитывая опасность образования пробок в трубке подачи гранул, такие характеристики нельзя признать оптимальными. Целесообразнее было бы делать емкость лунки меньше (вплоть до одной гранулы), а количество лунок в роторе больше.

Ротор изготовлен из алюминиевого сплава, отличающегося превосходной инертностью по отношению к селену, и жестко связан с помощью штифта 17 со стальным полированным валом 3. В наших дозаторах ротор имел диаметр 20 мм, вал — 6 мм. Ротор размещается внутри корпуса *l* с минимальным зазором, исключающим их взаимное трение. Необходимая для этого радиальная центровка вала обеспечивается двумя цилиндрическими опорами скольжения, образованными отверстием в дне корпуса уплотнения 8 и гнездом в стенке корпуса дозатора 1. Нужное продольное положение ротора поддерживается с помощью фторопластовых шайб 15 и 18 у его торцов. Корпуса 1 и 8 и бункер сделаны из нержавеющей стали одной марки. На условия работы привода и бункера очень сильно и нежелательным образом влияют, повышая их температуру, конвективные потоки воздуха, создаваемые печами генератора. В силу особенностей стеклообразного состояния гранулы селена в бункере начинают быстро слипаться даже при совсем небольшом нагреве, что совершенно недопустимо, так как может привести к остановке процесса. Для предупреждения нагрева обязательно нужна защита бункера от создаваемых печами потоков, для чего мы использовали систему плоских и конических экранов. В необходимых случаях дополнительно обдували бункер холодным воздухом с помощью вентилятора.

Генератор, предназначенный для простых непродолжительных опытов, может быть сделан в существенно более простом и дешевом варианте, в котором вместо самых сложных и дорогих частей (бункер, дозатор с электроприводом и блок автоматики) используется стеклянная ампула, герметично соединенная с помощью отрезка эластичного шланга с трубкой ввода Н₂, и самые простые измерительные приборы для определения температуры. Гранулы селена, заранее загруженные в ампулу, по мере необходимости осторожно подают поштучно или очень небольшими порциями в реактор, должным образом наклоняя ампулу. Генератор в таком варианте может быть изготовлен в любой лаборатории, имеющей кварцедувную мастерскую. Подобный способ добавления селена извне мы использовали в генераторах с диаметром реактора меньше 40 мм.

Были изготовлены и изучены в разных режимах работы генераторы рассматриваемого типа с реакторами



Рис. 3. Содержание H₂Se в генерируемой смеси (*a*) и производительность по селеноводороду (б) в зависимости от расхода вводимого в генератор водорода для разных материалов насадки и ее температур.

I — стеклоуглерод, 650°С; *2* — кварц, 650°С; *3* — стеклоуглерод, 600°С; *4* — кварц, 600°С; *5* — стеклоуглерод, 560°С; *6* — кварц, 560°С.

диаметром от 20 до 70 мм. Они позволяли генерировать смесь с 50%-ным содержанием H_2Se (при 650°С в зоне синтеза), обеспечивая производительность по селеноводороду от 0.03 (самые малые генераторы) до 6 моль H_2Se в час (генератор с реактором диаметром 70 мм). В случае допустимости снижения содержания H_2Se в смеси производительность по H_2Se может быть значительно увеличена за счет повышения расхода вводимого в генератор водорода.

Характеристики генерируемой смеси и производительность по селеноводороду определяются расходом водорода на входе в генератор, размерами (объемом) зоны синтеза, температурой в ней, видом насадки и интенсивностью ее орошения. В качестве иллюстрации этих зависимостей на рис. 3 приведены экспериментальные результаты, полученные на генераторе с реактором диаметром 20 мм при интенсивности орошения, обеспечивающей присутствие во всей зоне синтеза жидкого селена и его насыщенного пара.

Выводы

Генераторы смеси H_2Se-H_2 на основе орошаемой жидким селеном насадки, снабженные системой управляемой подачи в реактор селена из источника вне реактора, пригодны для использования в разных процессах, в том числе в процессах, требующих длительного непрерывного генерирования смеси с высокостабильными характеристиками.

Благодаря очень малому компактному объему селена в реакторе, необходимому для работы генератора разработанного типа, исключаются механические воздействия на стенки реактора, связанные с плавлением/затвердеванием селена. Это позволяет изготовлять реактор из кварцевого стекла, что важно в плане повышения чистоты процесса и облегчения его визуального контроля.

Исходный селен из внешнего источника целесообразнее всего подавать по трубке ввода H₂ непосредственно в куб, откуда он, испарившись в режиме кипения, поднимается в вышележащие зоны синтеза и конденсации и участвует в циркуляции селена в виде встречных потоков пара и орошающего насадку расплава. Интенсивность орошения насадки определяется интенсивностью кипения селена в кубе.

Для обеспечения свободного прохождения гранул по трубке ввода H₂ и предупреждения проникновения пара селена из куба и его конденсации в более холодных частях генератора диаметр трубки необходимо оптимизировать с учетом количества одновременно вводимых в трубку гранул и их размеров и делать разным в разных температурных областях — в области возможного размягчения и прилипания гранул к кварцу его следует увеличить для исключения касания гранулами стенок. Количество одновременно вводимых в трубку гранул желательно уменьшать, стремясь к поштучной подаче.

Уровень жидкого селена в кубе удобно определять с помощью комбинированной термопары с несколькими спаями, расположенными в кубе на разной высоте в области возможного положения уровня. Так как температура внутри кипящего расплава равна температуре кипения селена при рабочем давлении, а над расплавом она заметно выше, то по сигналам термопары легко устанавливается фактическое положение уровня расплава.

Характеристики генерируемой смеси и производительность по селеноводороду определяются расходом водорода на входе в генератор, размерами (объемом) зоны синтеза, температурой в ней, видом насадки и интенсивностью ее орошения.

Благодарности

Авторы выражают искреннюю и глубокую благодарность инженеру С. О. Борисову и студентам В. Н. Волову, А. П. Гаврилину, С. А. Кабановой и А. В. Прокофьеву, принявшим активное участие в работах по созданию и изучению генератора.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

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

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

Список литературы

- Yaws C. L. Matheson Gas Data Book. 7th Ed. New York: McGraw-Hill, 2001. P. 470–475.
- [2] Кульчицкий Н. А., Наумов А. В., Семенов В. С. Современные оптоэлектронные приборы на основе селенида цинка // Фотоника. 2015. № 6. С. 90–99.
- [3] Schulte J., Harbauer K., Ellmer K. Toward efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cells prepared by reactive magnetron co-sputtering from metallic targets in an Ar:H₂Se atmosphere // Progress in Photovoltaics. 2015. V. 23. N 12. P. 1793–1805. https://doi.org/10.1002/pip.2622
- [4] Vent-Schmidt T., Andrews L., Thanthiriwatte K. S., Dixon D. A., Riedel S. Reaction of laser-ablated uranium and thorium atoms with H₂Se: A rare example of selenium multiple bonding // Inorg. Chem. 2015. V. 54. N 20. P. 9761–9769.

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01383

- [5] Pat. G.B. 1508749 (publ. 1978). Improvements in or relating to processes for producing hydrides.
- [6] Пат. РФ 1502457 А1 (опубл. 1989). Способ получения селенидов металлов.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА Li₄Ti₅O₁₂ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. С. Фарленков

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20 E-mail: svpershina 86@mail.ru; pershina@ihte.uran.ru

> Поступила в Редакцию 16 апреля 2020 г. После доработки 28 августа 2020 г. Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Разработана методика синтеза однофазного титаната лития состава Li₄Ti₅O₁₂ с использованием тетраэтоксититана в качестве прекурсора и лимонной кислоты в качестве комплексообразователя. Методами рентгенофазового анализа, дифференциально-сканирующей калориметрии и растровой электронной микроскопии исследованы процессы, происходящие при растворном и твердофазном синтезе Li₄Ti₅O₁₂. В зависимости от способа синтеза определен фазовби состав продуктов, образующихся при разных температурах. Установлено, что фазообразование титаната лития сопровождается образованием промежуточной фазы Li₂TiO₃, обогащенной литием.

Ключевые слова: литий-ионный аккумулятор; анодные материалы; пентатитанат лития Li₄Ti₅O₁₂, шпинель; тетраэтоксиэтан

DOI: 10.31857/S0044461821010059

Пентатитанат лития Li₄Ti₅O₁₂ является перспективным анодным материалом для литий-ионных аккумуляторов, поскольку обладает высокой теоретической емкостью — 175 мА·ч·г⁻¹ [1], безопасностью и при интеркаляции/деинтеркаляции лития не претерпевает значительных объемных изменений [2]. Можно утверждать, что Li₄Ti₅O₁₂ не деградирует в процессе работы аккумулятора в отличие от других анодных материалов (аморфного кремния, углерод/графита, металлического лития и его сплавов). Как полагают исследователи [3, 4], использование шпинели в качестве анода является самой рациональной концепцией для создания литий-ионных батарей высокой мощности.

Шпинель Li₄Ti₅O₁₂ относится к твердым растворам Li_{3+x}Ti_{6-x}O₁₂ ($0 \le x \le 1$) и семейству Li_{1+x}Ti_{2-x}O₄ при $0 \le x \le 1/3$. Во всем мире ведутся активные исследования по оптимизации условий синтеза шпинели для получения продукта с заданными характеристиками (размер и форма частиц) и высокой фазовой чистотой, а также удешевлению технологии синтеза. Перечисленные параметры, во многом зависящие от способа синтеза, существенным образом оказывают влияние на электрохимические свойства Li₄Ti₅O₁₂ и соответственно работу самого аккумулятора.

Для достижения высокой удельной емкости, высокой скорости интеркаляции/деинтеркаляции лития и повышенной стабильности аккумулятора было предложено несколько подходов к синтезу анода на основе $Li_4Ti_5O_{12}$, в том числе наноструктурирование, оптимизация морфологии частиц, создание поверхностного покрытия, допирование и формирование композитов [5]. В литературе описано несколько способов синтеза Li₄Ti₅O₁₂: твердофазный и растворный, в числе которых золь-гель, глицин-нитратный и гидротермальный. Каждый из данных способов синтеза имеет свои преимущества и недостатки. Наиболее распространенный твердофазный синтез подразумевает сравнительно высокие температуры спекания прекурсоров (800-1000°С) при продолжительной выдержке (12-24 ч) [6-10]. Также при твердофазном синтезе конечный продукт образован более крупными частицами (более 1 мкм), чем при получении растворными методами, поэтому последний способ предпочтителен. Так, в работе [2] по глицин-нитратному методу был получен сильно агломерированный образован агрегатами размером до 50 мкм, состоящими из частиц 200–600 нм, но содержал примесную фазу рутила TiO_2 [2]. Стоит отметить, что зачастую в конечном продукте присутствует примесная фаза рутила [5, 9], что связано с малой реакционной способностью оксида титана.

Цель исследования — оптимизация условий синтеза однофазного Li₄Ti₅O₁₂ как твердофазным методом, так и по золь-гель технологии.

Экспериментальная часть

Синтез Li₄Ti₅O₁₂ осуществляли по двум методам: твердофазному и золь-гель. В качестве исходных компонентов использовали Li₂CO₃ (ч.д.а.), рутил TiO₂ (ос.ч.) либо тетраэтоксититан (C_2H_5O)₄Ti (ч.) в зависимости от способа синтеза.

По твердофазному методу Li₂CO₃ и TiO₂ были смешаны в количестве, вычисленном согласно реакции

$$2\text{Li}_2\text{CO}_3 + 5\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12} + 2\text{CO}_2\uparrow.$$
 (1)

Шихту гомогенизировали в агатовой ступке или механоактивировали в шаровой мельнице мокрого помола (FRITSCH) с агатовыми шарами диаметром 10 мм при массовом соотношении шары:шихта = 3:1 со скоростью 750 об мин⁻¹ в течение 30 мин с добавлением этилового спирта. После высушивания при 200°С смесь прессовали в таблетки при 160 МПа. Полученный порошок или таблетки спекали при различных температурах (700, 750, 800, 850 и 900°С) в течение 2–5 ч на воздухе.

Синтез по золь-гель технологии проводили с лимонной кислотой C₆H₈O₇ (х.ч.) в качестве комплексообразователя следующим образом. Сначала осуществляли гидролиз заданного количества тетраэтоксититана при соотношении Li:Ti = 4:5 на магнитной мешалке с подогревом в течение 3 ч в стеклоуглеродной чашке и последующим растворением белого осадка метатитановой кислоты при добавлении разбавленной HNO₃ (1:1), ос.ч. В результате образовывался прозрачный раствор титанила, к которому добавляли раствор Li2CO3 с лимонной кислотой (оптимальное отношение *R* лимонной кислоты к общему количеству ионов металла составляло 1/2, определенное ранее в работе [1]). В результате был получен прозрачный раствор, который упаривали до образования геля при 80°С в течение 12 ч. Затем гель нагревали на воздухе до температуры ~200°С и выдерживали в течение 5 ч. При последующем нагреве до 500°С и выдержке 1 ч все органические соединения полностью разложились и улетучились. Далее полученную шихту отжигали в алундовом тигле при 750°С — 1 ч, 800°С — 5 ч на воздухе. После окончания каждого режима смесь перетирали в агатовой ступке в течение 0.5 ч. Полноту прохождения синтеза контролировали с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC, Cu_{Ka}-излучение в интервале углов рассеяния 2 θ = 10°–85° с шагом 0.02° при комнатной температуре. Идентификация соединений осуществлена при помощи базы данных PDF-2.

Термическое поведение исходной смеси исследовали методом синхронного термического анализа, который объединяет методы термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Регистрацию сигнала ДСК проводили на термоанализаторе STA 449 F1 Jupiter® (Netzsch) с чувствительностью весов 0.1 мкг. Измерения были выполнены в платиновых тиглях с крышками на воздухе со скоростью нагрева 10 град мин⁻¹ при скорости продувки ячейки 20 мл мин⁻¹. Изучение процессов, происходящих при нагревании порошков, было выполнено с учетом базовых линий (кривых коррекции), для чего предварительно проведены измерения пустых платиновых тиглей при аналогичных условиях. Полученные данные были обработаны с помощью сертифицированного программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Морфологический анализ полученных порошкообразных материалов проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с помощью электронного микроскопа Mira 3 LMU (Tescan), оснащенного детекторами вторичных и обратнорассеянных электронов. Локальный фазовый анализ выполняли с использованием системы INCA Synergy Premium Nordlys II F+ (Oxford Instruments) методом дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD — Electron Backscatter Diffraction). Анализ картин Кикучи проводили с помощью программного обеспечения Aztec 3.1 (Oxford Instruments).

Обсуждение результатов

На рентгенограмме порошка, отожженного при 700°С, присутствуют рефлексы от Li_2CO_3 , TiO_2 и Li_2TiO_3 , доля последнего возрастает с ростом температуры отжига до 750°С (рис. 1). При дальнейшем повышении температуры спекания интенсивность пиков, относящихся к фазам Li_2TiO_3 и TiO_2 , снижается, а интенсивность пиков Li₄Ti₅O₁₂ возрастает. Таким образом, синтез Li₄Ti₅O₁₂ проходит через образование промежуточного продукта реакции Li₂TiO₃, который при дальнейшем взаимодействии с TiO2 повышает выход пентатитаната лития (рис. 1). Однако синтез порошка при температурах ниже 900°С в течение 4 ч не привел к образованию однофазного Li₄Ti₅O₁₂ (рис. 1). Была предложена технология получения Li₄Ti₅O₁₂, включающая первоначальное спекание механоактивированной в шаровой мельнице смеси при 750°С в течение 4 ч, таблетирование порошков с последующим отжигом при 850°С в течение 4 ч. В результате получен однофазный титанат лития со структурой шпинели (кубическая решетка, пространственная группа Fd-3m) (рис. 2, в). Вероятно, снижение температуры фазообразования Li₄Ti₅O₁₂ связано с уменьшением размера частиц и увеличением площади контакта взаимодействующих частиц благодаря спеканию порошка в виде запрессованных таблеток. В твердофазной реакции продукт сначала образуется на границе раздела реагентов, что создает диффузионный слой фазы Li₂TiO₃, обогащенной литием. Для дальнейших реакций ионам Li+ необходимо преодолеть диффузионный слой, поэтому необходим отжиг при высоких температурах в течение длительного периода времени.

Для оценки влияния продолжительности спекания на фазовую чистоту смесь прекурсоров отжигали при 850°С в течение 4, 5 и 8 ч. Установлено, что продолжительность изотермической выдержки оказывает меньшее влияние на конечный выход Li₄Ti₅O₁₂, чем температура отжига исходной смеси.

Обнаружено, что при нагревании порошка до 750°С по золь-гель методу наряду с основной фазой присутствует примесь TiO₂, а при 800°C все брэгговские пики на рентгенограмме относятся к пентатитанату лития со структурой шпинели (рис. 3). Температура синтеза однофазного Li₄Ti₅O₁₂ из (C₂H₅O)₄Ti на 50°C меньше, чем температура его получения даже по модифицированному нами твердофазному синтезу (рис. 3), что связано с взаимодействием компонентов на молекулярном уровне и меньшей толщиной диффузионного слоя. В работе [1] монофазный Li₄Ti₅O₁₂ был получен по золь-гель методу из тетрабутилата титана (C₄H₉O)₄Ti при 850°C в течение 24 ч. Таким образом, предложенный способ синтеза пентатитаната лития из более дешевого тетраэтоксититана позволил также снизить температуру и время отжига.

Методом ДСК установлено, что взаимодействие pearentroв Li₂CO₃ с рутилом TiO₂ начинается при 500°С и заканчивается до 850°С, при этом наблюдается убыль массы на 15.5% (рис. 4). На кривой ДСК появляются три эндотермических пика — 724, 842 и 958°С. Сопоставляя полученные данные по РФА и ТГ-ДСК, можно утверждать, что самый интенсивный пик при 724.1°С связан с взаимодействием исходных компонентов по реакции

$$\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{TiO}_3 + \text{CO}_2\uparrow.$$
 (2)



Рис. 1. Порошковые рентгенограммы взаимодействия Li₂CO₃ и рутила TiO₂ при различной температуре спекания, регистрируемые при комнатной температуре.


Рис. 2. Порошковые рентгенограммы Li₄Ti₅O₁₂, отожженного при 850°С в течение 4 ч, при разных условиях синтеза.

а — порошок, смешанный в ступке; *б* — порошок, измельченный в мельнице; *в* — таблетированный образец.

Убыль массы (15.5%) близка к расчетному значению (15.9%), что подтверждает данную реакцию.

Пик при 842°С, не сопровождающийся убылью массы образца, связан с протеканием реакции

$$2\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}.$$
 (3)

Пик при 958.1°С, вероятно, обусловлен разложением Li₄Ti₅O₁₂ и сопровождается убылью массы на 0.28%, поэтому температура спекания образцов должна быть не выше установленной. В работе [9] показано, что взаимодействие Li₂CO₃ с низкотемпературной модификацией TiO₂ (анатаз) начинается при более низких температурах ~400°С и заканчивается до 650°С с образованием Li₂TiO₃, после чего анатаз переходит в рутил, хотя однофазный Li₄Ti₅O₁₂ формируется при ~1000°С. Результаты [11] также подтверждают гипотезу о многостадийной реакции образования шпинели.

При синтезе пентатитаната лития растворным методом взаимодействие исходных веществ начинается при более низких температурах (рис. 3). Обнаружено, что фазовая чистота продукта зависит от количества введенного Li_2CO_3 . Так, образец состава $Li_4Ti_5O_{12}$ без избытка лития является однофазным, однако введение 5% избытка Li_2CO_3 приводит к появлению следовых количеств Li_2TiO_3 .

Образец порошкообразного Li₄Ti₅O₁₂ состоит из двух фракций, которые отчетливо наблюдаются на изображениях, полученных в режиме вторичных



Рис. 3. Рентгенограммы Li₄Ti₅O₁₂, полученного золь-гель методом при 750 (1) и 800°С (2).

электронов (рис. 5, *a*) разного химического состава, о чем свидетельствует слабовыраженный контраст на изображениях в режиме обратнорассеянных электронов (рис. 5, δ). Можно предположить, что более крупные частицы — Li₂TiO₃ (рис. 5, *a*), а мелкие размером ~1 мкм сферической формы — Li₄Ti₅O₁₂ (рис. 5, δ). Для проверки этого предположения были проведены исследования локального фазового состава данного материала методом EBSD (рис. 6).

Результат обработки картины дифракции (рис. 6, *a*), полученной с крупной частицы, показал, что кристаллическая структура исследуемой частицы соответствует Li₂TiO₃ с моноклинной кристаллической решеткой [12]. Для более мелкой частицы, отличающейся от крупной по морфологии и контрасту, проведенный анализ картины Кикучи (рис. 6, δ) свидетельствует о принадлежности кристаллической структуры данной частицы к кубической решетке Li₄Ti₅O₁₂ [13]. Однозначность соответствия той или иной кристаллической структуре подтверждается более низким значением величины среднего углового отклонения, показывающей отклонение между экспериментально обнаруженным и теоретическим положением линий Кикучи.

С ростом температуры отжига частицы Li₄Ti₅O₁₂ укрупняются и содержание промежуточной фазы Li₂TiO₃ снижается (рис. 5, *в*, *г*), что коррелирует с результатами РФА (рис. 1). Также на стадии отжига при 800–900°С происходит спекание порошка с образованием более крупных агломератов. Схематически процесс синтеза Li₄Ti₅O₁₂ изображен на рис. 7.

Поскольку исходный порошок рутила имеет разный гранулометрический состав, на более мелких



Рис. 4. Сигнал дифференциально-сканирующей калориметрии и убыль массы прекурсоров Li₂CO₃ и рутила TiO₂, измеренные при скорости нагрева 10 град мин⁻¹.



Рис. 5. Микрофотографии порошка Li₄Ti₅O₁₂, полученного твердофазным методом при 800 (*a*, *б*) и 900°С (*в*, *г*) в течение 4 ч.

Изображение: а, в — в режиме вторичных электронов; б, г — в режиме обратнорассеянных электронов.



Рис. 6. Изображения в режиме обратнорассеянных электронов (слева) порошка Li₄Ti₅O₁₂, синтезированного твердофазным методом при 800°С в течение 4 ч (*a*), и картины Кикучи (справа), полученные с частиц различной морфологии (*б*).

частицах реакция фазообразования $Li_4Ti_5O_{12}$ проходит при более низких температурах. Ионы Li^+ преодолевают диффузионный слой из литий-обогащенной фазы Li_2TiO_3 на поверхности TiO_2 для дальнейшего взаимодействия с образованием $Li_4Ti_5O_{12}$. Чем меньше частицы TiO_2 , тем реакции (2) и (3) протекают быстрее и при более низких температурах. На более крупных частицах толщина диффузионного слоя больше, и для полного прохождения данной реакции необходим высокотемпературный продолжительный отжиг, что в итоге приводит к существенному росту керамического зерна.

По данным электронной микроскопии, порошок $Li_4Ti_5O_{12}$, синтезированный по золь-гель технологии, сложен агломератами до 60 мкм, состоящими из частиц размером 300–650 нм (рис. 8). К преимуществам полученного порошка относится однофазность, достаточно узкий диапазон размеров частиц и рыхлая



Рис. 7. Схематическое изображение образования Li₄Ti₅O₁₂.



Рис. 8. Микрофотографии порошка $Li_4Ti_5O_{12}$, полученного по золь-гель методу при 800°С в течение 5 ч.

текстура агломератов, которая формируется при выгорании углеродсодержащих компонентов. Из-за смешивания компонентов на молекулярном уровне по золь-гель синтезу размер зерен существенно меньше и энергия, необходимая для фазообразования, меньше по сравнению с твердофазным методом. Также тепло, выделяемое в процессе сгорания геля, завершает процесс нуклеации на ранней стадии золь-гель синтеза, что приводит к узкому распределению частиц по размерам. Полученные результаты также подтверждают предложенную гипотезу образования Li₄Ti₅O₁₂ (рис. 7).

Выводы

В ходе работы установлено, что образование Li₄Ti₅O₁₂ является двустадийным процессом. Взаимодействие исходных реагентов Li₂CO₃ и рутила TiO₂ начинается выше 500°С и заканчивается до 850°С, при этом промежуточная стадия включает образование продукта Li₂TiO₃. Обнаружено, что оптимальными условиями для получения однофазного Li₄Ti₅O₁₂ с кубической решеткой и пространственной группой Fd-3m по твердофазному методу синтеза является отжиг при 850°С в течение 4 ч, при этом порошок образован агломератами, состоящими из частиц >1 мкм. Предложенная методика синтеза однофазного титаната лития состава Li₄Ti₅O₁₂ по золь-гель технологии позволила снизить температуру отжига порошка по сравнению с твердофазным методом синтеза с 850 до 800°С, при этом достигнув узкого диапазона размера частиц. Также преимуществом разработанной методики синтеза путем гидролиза тетраэтоксититана (C_2H_5O)₄Ti является снижение стоимости готовой продукции, поскольку используемый реактив в 10 раз дешевле по сравнению с тетрабутилатом титана (C_4H_9O)₄Ti, в основном применяемым в качестве прекурсора при получении Li₄Ti₅O₁₂.

Благодарности

Аттестация материалов проведена с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках бюджетного плана Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по теме AAAA-A19-119020190042-7.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Першина Светлана Викторовна, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-0345-4978 Антонов Борис Дмитриевич, к.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0001-6793-1561 Фарленков Андрей Сергеевич, ORCID: http://orcid.org/0000-0001-5507-7783

Список литературы

- HaoY., Lai Q., Liu D., Xu Z., Ji X. Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ anode material for lithium-ion battery // Mater. Chem. Phys. 2005. V. 94. P. 382–387. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.05.019
- [2] Бабенко А. С., Корнев П. В., Жуков А. В., Чижевская С. В. Синтез Li₄Ti₅O₁₂ // Успехи в химии и хим. технологии. 2015. Т. XXIX. № 6. С. 88–89.
- Jansen A. N., Kahaian A. J., Kepler K. D., Nelson P. A., Amine K., Dees D. W., Vissers D. R., Thackeray M. M. Development of a high-power lithium-ion battery // J. Power Sourc. 1999. V. 81–82. P. 902–905. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00268-2
- [4] Masatoshi M., Satoshi U., Eriko Y., Keiji K., Shinji I. Development of long life lithium ion battery for power storage // J. Power Sourc. 2001. V. 101. P. 53–59. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00554-7

- [5] Zhao B., Ran R., Liu M., Shao Z. A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithiumion batteries: The latest advancements and future perspectives // Mater. Sci. Eng. R. 2015. V. 98. P. 1–71. https://doi.org/10.1016/j.mser.2015.10.001
- [6] Gu Y.-J., Guo Z., Liu H.-Q. Structure and electrochemical properties of Li₄Ti₅O₁₂ with Li excess as an anode electrode material for Li-ion batteries // Electrochim. Acta. 2014. V. 123. P. 576–581. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.12.159
- [7] Peramunage D., Abraham K. M. Preparation of micron-sized Li₄Ti₅O₁₂ and its electrochemistry in polyacrylonitrile electrolyte-based lithium cells // J. Electrochem. Soc. 1998. V. 145. P. 2609–2615. https://doi.org/10.1149/1.1838689
- [8] Hsiao K. C., Liao S. C., Chen J. M. Microstructure effect on the electrochemical property of Li₄Ti₅O₁₂ as an anode material for lithium-ion batteries // Electrochim. Acta. 2008. V. 53. P. 7242–7247. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.002
- [9] Shen Y., Søndergaard M., Christensen M., Birgisson S., Iversen B. B. Solid state formation mechanism of

 $Li_4Ti_5O_{12}$ from an Anatase TiO₂ Source // Chem. Mater. 2014. V. 26. P. 3679–3686. https://doi.org/10.1021/cm500934z

- [10] Shu J., Shui M., Xu D., Gao S., Yi T., Wang D., Li X., Ren Y. Design and comparison of ex situ and in situ devices for Raman characterization of lithium titanate anode material // Ionics. 2011. V. 17. P. 503–509. https://doi.org/10.1007/s11581-011-0544-4
- [11] Shin J.-W., Hong C.-H., Yoon D.-H. Effects of TiO₂ starting materials on the solid-state formation of Li₄Ti₅O₁₂ // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1894– 1900.

https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2012.05165.x

 [12] Dorrian J. F., Newnham R. E. Refinement of the structure of Li₂TiO₃ // Mater. Res. Bull. 1969. V. 4. P. 179–183.

https://doi.org/10.1016/0025-5408(69)90054-3

[13] *Deschanvers A., Raveau B., Sekkal Z.* Mise en evidence et etude cristallographique d'une nouvelle solution solide de type spinelle $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{O4} \ 0 \le x \le 0.333 \text{ //}$ Mater. Res. Bull. 1971. V. 6. P. 699–704.

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

ВЛИЯНИЕ ОСНОВНЫХ ФАКТОРОВ НА СОСТАВ ТОНКИХ ПЛЕНОК Bi₂Se₃

© В. А. Меджидзаде, С. П. Джавадова, А. Ш. Алиев, Д. Б. Тагиев

Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Азербайджан, АZ 1143, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113 E-mail: vuska 80@mail.ru

> Поступила в Редакцию 3 июня 2020 г. После доработки 28 августа 2020 г. Принята к публикации 8 сентября 2020 г.

Изучено влияние количественного состава электролита и гальваностатического режима электролиза на состав тонких полупроводниковых пленок Bi₂Se₃, электроосажденных в гальваностатическом режиме из электролита, состоящего из Bi(NO₃)₃·5H₂O и H₂SeO₃, растворенных в этиленгликоле. Результаты показывают, что при увеличении плотности тока и концентрации H₂SeO₃ содержание висмута в полученных пленках уменьшается. Повышение температуры электролита, увеличение концентрации Bi(NO₃)₃·5H₂O и продление времени электролиза положительно действуют на увеличение содержания висмута в тонких пленках. Установлены оптимальный состав электролита и режим электрохимического осаждения для получения тонких пленок химического соединения Bi₂Se₃ с составом, близким к стехиометрическому.

Ключевые слова: электроосаждение; термоэлектрические свойства; тонкие пленки Bi₂Se₃; плотность тока; полупроводники

DOI: 10.31857/S0044461821010060

Для эффективного преобразования тепловой энергии в электрическую необходимы материалы с высокими термоэлектрическими свойствами. Важнейшими свойствами термоэлектрических устройств являются их энергетическая эффективность и чувствительность.

Селенид висмута (Bi₂Se₃) представляет собой узкозонный полупроводник группы А2^VВ3^{VI} с высокими термоэлектрическими свойствами, проявляющимися уже при температурах, близких к комнатной. Он относится к классу материалов, известных как топологические изоляторы [1, 2]. Ві₂Se₃ и твердые растворы на его основе широко используются в термоэлектрических и оптоэлектронных устройствах, таких как твердотельные охладители, тепловые насосы, сверхминиатюрные электронные устройства, инфракрасные датчики и пр. [3-6]. Ві₂Se₃ имеет две отдельные кристаллические фазы: ромбоэдрическую (*R*3*m*) [7] и метастабильную структуру — с ромбической фазой (Рпта). Первая фаза характеризуется узкой запрещенной зоной около 0.35 эВ и низким удельным электрическим сопротивлением, вторая —

большей шириной запрещенной зоны 1.25 эВ [8] и более высоким удельным сопротивлением.

Тонкие пленки Bi₂Se₃ получают разными способами: термическим испарением, химическим осаждением, сольватермическим синтезом, сонохимическим синтезом, физическим осаждением из паровой фазы, осаждением металлорганических соединений из паровой фазы, электроосаждением, молекулярно-лучевой эпитаксией, магнетронным распылением [9–11]. Среди этих методов электроосаждение является самым простым, относительно дешевым и позволяющим легко контролировать скорость роста и состав пленок [12].

Цель работы — изучение влияния различных факторов на состав и качество тонких полупроводниковых пленок Bi₂Se₃, полученных электрохимическим методом из растворов этиленгликоля.

Экспериментальная часть

Для приготовления электролитов исходные вещества Bi(NO₃)₃·5H₂O (х.ч., AO «Вектон») и H₂SeO₃ (ч.д.а., ООО «Реахим») в отдельности растворяли в 100 мл этиленгликоля (ч.д.а., ПАО «Сибур-Нефтехим») при температуре 313–323 К.

Для установки режима потенцио- или гальваностатирования служил потенциостат марки IVIUMSTAT Electrochemical Interface. При проведении экспериментов по электрохимическому осаждению для получения тонких пленок Ві2Se3 использовали стеклянную трехэлектродную электрохимическую ячейку. В качестве рабочего электрода использовали Pt-электрод площадью 3×10^{-3} дм² и Ni-электрод площадью 2×10^{-2} дм². Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод, вспомогательным электродом платиновая пластинка площадью 4 × 10⁻² дм². Для регулирования температуры в ячейке использовали универсальный ультратермостат UTU-4. Для получения образцов Ni электроды сначала электрохимически полировали в концентрированной азотной кислоте HNO₃, а затем восстанавливали в растворе, состоящем из 55 мл H₂SO₄, 55 мл H₃PO₄, 50 мл H₂O $(T = 293 - 303 \text{ K}, i = 50 \text{ А} \cdot \text{дм}^{-2}, \tau = 180 \text{ c}), и промывали$ дистиллированной водой. Процессы электрохимического осаждения осуществляли в гальваностатическом режиме.

Изучение морфологии, рельефа и определение элементного состава (энергодисперсионная спектроскопия, ЭДС) электроосажденных образцов Bi₂Se₃ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа марки Carel Zeiss Siqma (СЭМ), а также фотометрическим методом [13]. Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных тонких слоев проводили с помощью рентгенофазового анализатора D2 Phazer (Bruker) (фильтр Cu_{Ka}, Ni).

Обсуждение результатов

Потенциодинамическим методом поляризации определена область потенциалов, при которых осаждаются висмут с селеном. Осаждение проводилось в области потенциалов $-1.5 \div 1.5$ В на Рt- и Ni-электродах. Процесс совместного осаждения висмута с селеном на обоих электродах происходит одностадийно (рис. 1). На Рt-электроде осаждение начинается при потенциале -0.4 В (рис. 1, *a*), а на Ni-электроде — при -0.7 В (рис. 1, *б*).

Гальваностатическим методом изучено влияние различных факторов (концентрации исходных компонентов, температуры, плотности тока и времени электролиза) на состав осажденных пленок Bi₂Se₃ для определения оптимального количественного состава электролита и режима электролиза при установленном потенциале осаждения. Эксперименты проводили на Ni-электроде.

Влияние плотности тока на содержание висмута в полученных пленках изучено в интервале 1.5-3.5 А·дм⁻². Эксперименты проводили при разных концентрациях исходных компонентов (рис. 2). Результаты показывают, что тонкие пленки с составом, близким к стехиометрическому, образуются из электролита состава 0.07 М Bi(NO₃)₃·5H₂O + 0.03 М $H_2SeO_3 + C_6H_8O_7$ при плотности тока 2.5 А·дм⁻². При этом содержание висмута и селена в осадках составляет 62.79 и 37.21% соответственно (стехиометрический состав 63.81% Ві и 36.18% Se). С повышением плотности тока до 3.5 А·дм⁻² содержание висмута в осадках уменьшается до 53.4%. Это связано с тем, что повышение плотности тока препятствует равномерному осаждению пленок на поверхности электрода, и поэтому они осаждаются также и на дно ячейки.

Влияние концентрации Bi(NO₃)₃·5H₂O изучено в интервале 0.05–0.11 моль·л⁻¹ (рис. 3). Повышение концентрации в электролите положительно влияет на состав и качество полученных осадков. Для по-



Рис. 1. Циклические поляризационные кривые электроосаждения тонких пленок Bi₂Se₃ на Pt- (*a*) и Ni-электродах (*б*).

Электролит (моль·л⁻¹): $0.07Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.03H_2SeO_3 + C_6H_8O_7$; T = 298 K, $E_V = 0.02 \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$.



Рис. 2. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от плотности тока. T = 298 К, растворитель C₆H₈O₇. Электролит (моль·л⁻¹): $I = 0.05Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O +$ + 0.018H₂SeO₃, $2 = 0.07Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.03H_2SeO_3$, $3 = 0.09Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.042H_2SeO_3$, $4 = 0.11Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + 0.054H_2SeO_3$.

лучения пленок стехиометрического состава оптимальная концентрация $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ в электролите составляет 0.07 моль·л⁻¹. На состав электроосажденных тонких пленок заметное влияние оказывает также изменение концентрации H_2SeO_3 в электролите (рис. 3, δ). С повышением концентрации H_2SeO_3 в электролите содержание висмута в полученных осадках уменьшается, и состав, близкий к стехиометрическому, наблюдается при концентрации 0.03 моль·л⁻¹ H_2SeO_3 и плотности тока 2.5 А·дм⁻².

Влияние температуры на процесс осаждения изучено в интервале 298–338 К. С повышением температуры электролита до 328 К массовая доля висмута в составе катодных пленок увеличивается (рис. 4, a). Выше этой температуры наблюдается незначительное уменьшение массовой доли висмута в составе катодных пленок, и качество электроосажденных пленок тоже изменяется. Черные, однородные, равномерные, кристаллические, блестящие пленки Bi₂Se₃ образуются в интервале температура (до 338 К) на катоде получаются черные, неравномерные, рыхлые пленки Bi₂Se₃, имеющие плохое сцепление с поверхностью электрода. Также происходит отклонение от стехио-



Рис. 3. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от концентрации Bi(NO₃)₃·5H₂O (*a*) и H₂SeO₃ (*б*) в электролите (моль·л⁻¹): Bi(NO₃)₃·5H₂O + H₂SeO₃ + C₆H₈O₇. Плотность тока (A·дм⁻²): *1* — 1.5, *2* — 2.5, *3* — 3.5; T = 298 K.



Рис. 4. Зависимость содержания висмута в электроосажденных тонких пленках от температуры (*a*) и времени электролиза (*б*).

а) Электролит (моль л⁻¹): 0.07 Bi(NO₃)₃·5H₂O +
+ 0.03H₂SeO₃ + C₆H₈O₇; плотность тока (А·дм⁻²): *l* — 1.5, 2 — 2.5, 3 — 3.5.
б) Температура (К): *l* — 298, 2 — 318, 3 — 338; плотность тока 2.5 А·дм⁻².



Рис. 5. Рентгенограмма (*a*), морфология (б) и энергодисперсионный спектр (элементный состав) (*в*) тонких пленок Bi₂Se₃, осажденных из электролита (моль π^{-1}): 0.07 Bi(NO₃)₃·5H₂O + 0.03H₂SeO₃ + C₆H₈O₇; *T* = 298 K. Плотность тока 2.5 А·дм⁻², время электролиза 10 мин.

метрического состава осажденных пленок. Поэтому, все дальнейшие эксперименты по получению тонких пленок соединения Bi₂Se₃ проводились при температуре 298 K.

С повышением температуры и времени электролиза от 5 до 15 мин содержание висмута в осадках увеличивается (рис. 4, δ). Несмотря на это, сцепление пленок с поверхностью электрода и качество их ухудшаются. Поэтому для получения равномерных, кристаллических, блестящих, черных покрытий химического соединения Bi₂Se₃ электролиз проводили в течение 10 мин. При указанном режиме толщина пленок составляет 2–4 мкм.

Полученные результаты подтверждены данными РФА и СЭМ. Дифракционные пики (006), (015), (012), (018), наблюдаемые на рентгенограмме (рис. 5, *a*) при углах 20, близких к ~18°, ~29°, ~38° и 58° соответственно, характерны для ромбоэдической структуры Bi_2Se_3 . Наличие интенсивного пика (015) свидетельствует о росте пленок преимущественно в направлении (015). Пиков других элементов не зарегистриро-

вано, что свидетельствует о чистоте образцов. Четкие пики, наблюдаемые при 20 ~45° и 52°, относятся к Ni-подложке. По результатам СЭМ (рис. 5, б), пленка состоит из большого числа цветкообразных зерен с заметной пористостью, проявляющейся на изображении в виде темных точек. Размеры зерен изменяются в интервале от долей микрометра до 5 мкм. Каждое из этих зерен («цветков») состоит из нескольких тонких листов, переплетенных между собой [14]. Механизм формирования такой морфологии может быть связан со свойствами подложки, а также с особенностями анизотропной структуры решетки полупроводникового соединения группы A₂^VB₃^{VI}, к которому относится Bi₂Se₃. Это приводит к анизотропному росту пленок во время электрохимического синтеза. Неоднородность размеров разных зерен обусловлена их высокой пористостью, которая позволяет им свободно расти во время осаждения.

По результатам ЭДС-анализа (рис. 5, *в*), пленки в основном состоят только из Ві и Se. Наличие атомов никеля в спектре обусловлено Ni-электродом.

Выводы

На основе полученных результатов выбран оптимальный режим электрохимического осаждения и состав электролита для получения тонких пленок Bi₂Se₃ с составом, близким к стехиометрическому. Состав электролита (моль·л⁻¹): 0.07 Bi(NO₃)₃·5H₂O + + 0.03H₂SeO₃ + C₆H₈O₇; T = 298 K; плотность тока 2.5 A·дм⁻²; время электролиза 10 мин.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Национальной академии наук Азербайджана в рамках научно-исследовательских программ по приоритетным направлениям в 2019–2020 гг.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Меджидзаде Вюсала Асим кызы, к.х.н., доцент ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5639-3104

Джавадова Севиндж Пири кызы, ORCID: https:// sandbox.orcid.org/0000-0001-7974-6072

Алиев Акиф Шихан оглы, д.х.н., доцент,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0560-5263

Тагиев Дильгам Бабир оглы, академик НАН Азербайджана,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8312-2980

Список литературы

- [1] Kong P. P., Zhang J. L., Zhang S. J., Zhu J., Liu Q. Q., Yu R. C., Fang Z., Jin C. Q., Yang W. G., Yu X. H., Zhu J. L., Zhao Y. S. Superconductivity of the topological insulator Bi₂Se₃ at high pressure // J. Phys.: Condens. Matter. 2013. V. 25. ID 362204. https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/36/362204
- [2] Li L.-L., Xu W. Thermoelectric transport by surface states in Bi₂Se₃-based topological insulator thin films // Chin. Phys. Lett. 2015. V. 32. N 4. ID 047304. https://doi.org/10.1088/0256-307X/32/4/047304
- [3] Andzane J., Buks K., Strakova M. N., Zubkins M., Bechelany M., Marnauza M., Baitimirova M., Erts D. Structure and doping determined thermoelectric

properties of Bi_2Se_3 thin films deposited by vapour-solid technique // IEEE Trans. Nanotechnol. 2019. V. 18. P. 948–954.

https://doi.org/10.1109/tnano.2019.2939862

- [4] Kannan A. G., Manjulavall T. E. Structural, optical and electrical properties of Bi₂Se₃ thin films prepared by spray pyrolysis technique // Int. J. ChemTech Res. 2015. V. 8. N 11. P. 599–606.
- [5] Tse G., Yu D. The first principle study: Electronic and optical properties in Bi₂Se₃ // Comput. Condens. Matter. 2015. N 4. P. 59–63. https://doi.org/10.1016/j.cocom.2015.09.001
- [6] Souza P. B., Tumelero M. A., Zangari G., Pasa A. A. Tuning electrodeposition conditions towards the formation of smooth Bi₂Se₃ thin films // J. Electrochem. Soc. 2017. V. 164. N 7. P. D401–D405. https://doi.org/10.1149/2.0531707jes
- [7] Cava R. J., Ji H., Fuccillo M. K., Gibson Q. D., Hor Y.S. Crystal structure and chemistry of topological insulators // J. Mater. Chem. C. 2013. N 1. P. 3176– 3189.

https://doi.org/10.1039/C3TC30186A

[8] Filip M. R., Patrick C. E., Giustino F. GW quasiparticle band structures of stibnite, antimonselite, bismuthinite, and guanajuatite // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. ID 205125.

https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.205125

- [9] Pejova B., Grozdanov I. Chemical deposition and characterization of glassy bismuth (III) selenide thin films // Thin Solid Films. 2002. V. 408. P. 6–10. https://doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00085-8
- [10] Liu Y, Cao L, Zhong J., Yu J., He J., Liu Z. Synthesis of bismuth selenide nanoplates by solvothermal methods and its stacking optical properties // J. Appl. Phys. 2019. V. 125. ID 035302. https://doi.org/10.1063/1.5063609
- [11] Cui H. M., Liu H., Wang J. Y., Li X., Han F., Boughton R. I. Sonochemical synthesis of bismuth selenide nanobelts at room temperature // J. Cryst. Growth. 2004. V. 271. P. 456–461. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.08.015
- [12] Xiaolong L., Zhen X. The effect of electrochemical conditions on morphology and properties of Bi₂Se₃ thick films by electrodeposition // Mater. Lett. 2014. V. 129. P. 1–4.

https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.05.009

- [13] Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М.: Наука, 1971. С. 82.
- [14] Li X., Cai K., Li H., Wang L., Zhou C. Electrodeposition and characterization of thermoelectric Bi₂Se₃ thin films // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2010. N 1. P. 104– 107. https://doi.org / 10.1007/s12613-010-0118-x

= ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМ И ПРОЦЕССОВ =

УДК 622.691.4.052:548.562

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ ПРОПАНА ПРИ ПЛАВЛЕНИИ ЛЬДА В ЗАМОРОЖЕННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

© Л. С. Поденко¹, А. О. Драчук^{1,2}, Н. С. Молокитина¹

 ¹ Институт криосферы Земли Тюменского научного центра СО РАН, 625026, г. Тюмень, ул. Малыгина, д. 86
 ² Тюменский государственный университет, 625003, г. Тюмень, ул. Володарского, д. 6 E-mail: lpodenko@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 25 октября 2019 г. После доработки 2 августа 2020 г. Принята к публикации 24 августа 2020 г.

Изучена кинетика образования гидратов пропана, имеющих кристаллическую структуру КС-II, характерную для природных газов, в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Обнаружено многократное превышение скорости перехода воды в гидрат пропана в замороженных водных растворах поливинилового спирта по сравнению с обычным льдом. Методом ядерного магнитного резонанса исследован переход воды в жидкое состояние при гидратообразовании в процессе плавления льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Установлено, что в замороженных водных растворах поливинилового спирта при плавлении льда формируются микрокристаллы гидратов пропана меньшего размера по сравнению с гидратами пропана, образованными в замороженной воде при одинаковых условиях гидратообразования.

Ключевые слова: кинетика гидратообразования; морфология газового гидрата; плавление льда; поливиниловый спирт; замороженные растворы DOI: 10.31857/S0044461821010072

Газовые гидраты способны при сравнительно небольших давлениях концентрировать большие объемы газа [1]. Так, при образовании одного объема гидратов природного газа поглощается свыше 170 объемов газа. Это обстоятельство инициировало разработку технологий транспортирования, хранения и утилизации природных и техногенных газов в форме газовых гидратов [2]. Однако развитие газогидратных технологий сдерживается отсутствием способов получения природных газовых гидратов с высокой скоростью и степенью гидратообразования. При температурах выше температуры плавления льда начало образования газовых гидратов часто происходит с большой (порядка нескольких часов) задержкой, известной как индукционный период гидратообразования [1]. При образовании гидратов в дисперсном льду при его плавлении [3, 4] этот период существенно меньше. Однако в этом случае гидраты растут значительно медленнее, чем, например, в водных растворах поверхностно-активных веществ [5] или «сухой воде» [6]. Причиной низкой массовой скорости гидратообразования является формирование на поверхности непрореагировавшей воды корки, состоящей из гидрата, слабопроницаемой для гидратообразующего газа [4]. Ранее нами показано, что введение в состав замороженной воды поливинилового спирта (ПВС) может многократно увеличить скорость и степень ее перехода в гидрат метана при плавлении льда [7]. Однако механизм влияния поливинилового спирта на кинетику образования газовых гидратов при плавлении замороженных водных растворов (3BP) поливинилового спирта остается неизученным. Во многом это обусловлено тем, что не изучено влияние поливинилового спирта на морфологию газовых гидратов, образующихся при плавлении льда в замороженных водных растворах поливинилового спирта. Практически отсутствуют данные о динамике перехода воды в жидкое состояние при гидратообразовании в процессе плавления льда. Также остается неизученным образование гидратов структуры КС-ІІ в замороженных водных растворах поливинилового спирта, которая характерна для гидратов природных газов.

Цель работы — установление характера влияния поливинилового спирта на морфологию газовых гидратов, образующихся при плавлении льда в его замороженных водных растворах; на кинетику образования гидратов структуры КС-II; на кинетику перехода воды в жидкое состояние при одновременном протекании процессов гидратообразования и плавления льда.

Экспериментальная часть

Для приготовления водных растворов поливинилового спирта использовали поливиниловый спирт средняя молекулярная масса которого составляла 86 000 г.моль⁻¹.

Дисперсии замороженных водных растворов поливинилового спирта и льда получали механическим измельчением предварительно замороженных при температуре 253 К водных растворов поливинилового спирта и дистиллированной воды. Содержание поливинилового спирта в растворе составляло 1.0 и 3.0 мас%. Для приготовления молотого льда и дисперсий замороженного водного раствора поливинилового спирта дистиллированную воду и растворы поливинилового спирта замораживали при температуре 253 К, а затем при этой же температуре измельчали в бытовом блендере VX2050 со скоростью 18 700 об мин⁻¹ в течение 30 с. Для получения гидратов и изучения кинетики их роста использовалась фракция с размером частиц замороженных водных растворов поливинилового спирта или льда 80-140 мкм, выделенная при просеивании молотых образцов через набор сит при температуре окружающей среды 253 К.

Ядерно-магнитные релаксационные измерения выполнены на импульсном ЯМР-релаксометре Bruker Minispec mq с резонансной частотой 20 МГц. В эксперименте реализована импульсная последовательность Карра–Парселла–Мейбум–Гилла (СРМG) для определения времени спин-спиновой релаксации *T*₂ с интервалом между импульсами 3.5 мс. Обработку кривых спада ядерной намагниченности проводили с помощью полиэкспоненциальной аппроксимации:

$$A = \sum_{1}^{n} A_i \exp[-t/(T_2)_i],$$

где A_i — максимальная амплитуда *i*-той компоненты ядерной намагниченности.

Полученные значения A_i и $(T_2)_i$ использовали для расчета средневзвешенного времени релаксации $(T_2)_{av}$:

$$(T_2)_{\rm av} = \sum_{1}^{n} A_i(T_2)_i / A_0,$$

где $A_0 = \sum_{i=1}^{n} A_i$.

Определение содержания жидкой воды в образцах, содержащих гидраты пропана и (или) льда, выполняли сравнением максимальной амплитуды сигнала ядерного магнитного резонанса эталонного образца с амплитудой сигнала ядерного магнитного резонанса измеряемого образца A_0 . В качестве эталонного образца применяли водный раствор сульфата меди. Концентрация раствора подбиралась таким образом, чтобы время релаксации T_2 раствора было близким ко времени (T_2)_{ау} измеряемого образца.

В качестве газа-гидратообразователя использовался технический пропан (мол%: C₂H₆ — 1.2, C₃H₈ — 95, С₄H₁₀ — 3.8). Схема экспериментальной установки для получения гидратов и изучения кинетики их роста методом *P*–*V*–*T* приведена в работе [8]. Гидраты получали в стеклянном реакторе объемом около 10.5 см³. Габариты реактора позволяли помещать его в ячейку ЯМР-релаксометра, в которой поддерживалась заданная температура (с точностью $\pm 0.2^{\circ}$), и проводить ядерно-магнитные измерения. При проведении ядерно-магнитных измерений из реактора предварительно извлекали термопару. Прозрачный реактор позволял дополнительно визуально контролировать состояние образцов при получении гидратов. При проведении традиционных измерений давления, объема, температуры реактор помещали в криостат, заполненный водным раствором диэтиленгликоля. Для получения гидратов в реактор загружали примерно 150 мг замороженного водного раствора поливинилового спирта либо молотый лед. Загрузку проводили в термостатируемой камере Teledor при температуре 265.2 К. Далее реактор вакуумировали и заправляли газом до заданного давления. После заправки реактора газом (время заправки не превышало 2 мин) реактор с образцами помещали в термостат с температурой 273.2 либо 274.2 К. Образование гидратов происходило в изохорных условиях. Получение гидратов продолжали в течение 300 мин. Каждый эксперимент повторяли со свежеприготовленными образцами не менее 3 раз.

Количество пропана, поглощенного при образовании гидратов к моменту времени *t* после заправки реактора газом, рассчитывали по уравнению

$$\Delta n = \frac{V}{R} \left[\left(\frac{P}{zT} \right)_0 - \left(\frac{P}{zT} \right)_t \right], \text{ моль,}$$
(1)

где *V*, *P* и *T* — объем газа, давление и температура в реакторе соответственно; *R* — универсальная газовая постоянная; *z* — сжимаемость газа, для вычисления которой использовалось уравнение состояния Пенга–Робинсона.

Полагая, что состав образующихся гидратов пропана определяется стехиометрическим соотношением $C_3H_8 \cdot 17H_2O$, рассчитывали степень перехода воды в гидрат α (масса воды в гидрате/начальная масса воды в образце):

$$\alpha = \frac{17\mu\Delta n}{m},\tag{2}$$

где µ — молярная масса воды, *m* — начальная масса воды в образце, загруженном в реактор.

При проведении ядерно-магнитных измерений исходные образцы готовили так же, как при прове-

дении традиционных измерений давления, объема, температуры. Единственное отличие заключалось в том, что реактор помещали не в криостат, а в ячейку ЯМР-релаксометра.

Изображения образцов замороженных водных растворов поливинилового спирта и воды, выдержанных в условиях образования гидратов пропана, получены с помощью оптического микроскопа Motic DM 111 Digital Microscopy. Образцы готовили следующим образом. Воду либо растворы поливинилового спирта наносили на предметные стекла при комнатной температуре. Затем предметные стекла с нанесенной на них жидкостью охлаждали до температуры 265.2 К. После этого предметные стекла с замороженной жидкостью загружали в металлический реактор объемом 60 см³. Загрузку проводили при температуре 265.2 К. Далее реактор вакуумировали, заправляли газом до давления около 300 кПа, нагревали в термостате до 274.2 К и выдерживали в течение 1 сут в изохорных условиях (на протяжении этого времени сохранялись условия гидратообразования). Затем реактор охлаждали до 265.2 К и после этого снижали давление газа до атмосферного (при этом Р-Т параметры находились в области стабильного состояния гидрата). Для получения снимков предметные стекла с образцами извлекали из реактора в холодильной камере. Снимки сделаны при температуре 265.2 К. Прикосновение тонким нагретым металлическим щупом к различным участкам поверхности образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта либо замороженной воды, извлеченных из реактора, приводило к активному выделению газа, что свидетельствовало о значительном содержании в них гидратов пропана.



Рис. 1. Изображения характерных фрагментов образцов замороженной воды (*a*) и водного раствора поливинилового спирта (1 мас%) (*б*), выдержанных в атмосфере пропана (давление 300 кПа) при температуре 274.2 К в течение 1 сут.

Обсуждение результатов

На изображениях гидратов, полученных с использованием поливинилового спирта, видны вытянутые, хаотично расположенные кристаллы с поперечным размером около 10 мкм (рис. 1). Микрокристаллы образцов гидрата, полученных в замороженной воде, в массе менее вытянуты и имеют значительно большие размеры, достигающие 40 мкм. Следует отметить, что замораживание водных растворов поливинилового спирта при умеренно низкой температуре (ниже температуры плавления льда не более чем на несколько десятков градусов) приводит к формированию гетерогенной системы, включающей кристаллы льда микрометровых размеров, разделенных незамерзшей жидкой микрофазой, содержащей высококонцентрированный поливиниловый спирт [8, 9]. По-видимому, наличие жидкой микрофазы с высококонцентрированным спиртом, окружающей микрокристаллы льда, препятствовало агрегации микрокристаллов гидрата в процессе гидратообразования, что способствовало формированию в замороженном водном растворе поливинилового спирта микрокристаллов гидрата меньшего размера по сравнению с замороженной водой.

Нами проведены эксперименты, направленные на установление температуры плавления льда в замороженном водном растворе поливинилового спирта в условиях гидратообразования. С этой целью в реактор загружали образцы замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) при температуре 265.2 К, откачивали воздух и заправляли пропаном (начальное давление 300 кПа). Затем реактор с образцом медленно нагревали в термостате со скоростью 2 град·ч⁻¹ в изохорных условиях и фиксиро-



Рис. 2. Изменение давления пропана (1) и разности температур [ΔT — между температурой замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) и температурой в термостате] (2) в зависимости от температуры термостата при нагреве реактора в изохорных условиях.

вали зависимость разности температур $\Delta T = T_{ob} - T_T$ (где T_{ob} , T_T — температура образца и температура в термостате соответственно) от температуры термостата. Температура образцов оставалась близкой к температуре термостата при нагреве образцов приблизительно до температуры плавления обычного льда (273.2 K) (рис. 2). Дальнейший нагрев реактора приводил к появлению эндотермического пика плавления льда вблизи температуры 273.2 К. Это свидетельствовало о том, что температура плавления льда замороженного водного раствора поливинилового спирта в условиях гидратообразования была близка к температуре плавления обычного льда при атмосферном давлении.

Нагрев образцов выше 273.2 К приводил к появлению экзотермического пика образования гидратов. При температуре выше температуры плавления льда давление в реакторе резко снижалось в результате значительного увеличения скорости гидратообразования. Подобное поведение гидратов отмечалось ранее для обычного льда [3, 4].

Средневзвешенное время спин-спиновой релаксации и амплитуда сигнала ядерного магнитного резонанса для образцов, содержащих воду в твердом состоянии [в виде гидрата и (или) льда], были на порядок меньше, чем для образцов с водой в жидком состоянии (табл. 1). Следовательно, при сопоставимом содержании воды в жидкой и твердой фазах основной вклад в регистрируемый сигнал ядерного магнитного резонанса вносила жидкая вода. На основании полученных значений амплитуды сигнала ядерного магнитного резонанса была рассчитана доля жидкой воды (по отношению к суммарному ее содержанию) (D_w) для образцов молотого льда и замороженных водных растворов поливинилового спирта С (3 мас%), выдержанных в атмосфере пропана (начальное давление 300 кПа) при температуре 274.2 К в течение 1 ч и 14 ч соответственно. При этом считали, что вкладом в регистрируемый сигнал ядерного магнитного резонанса от воды в твердой фазе можно пренебречь. Полученные таким образом значения доли жидкой воды в исследованных образцах — 0.54 и 0.15 соответственно были близки к значениям доли жидкой воды, рассчитанным для этих образцов на основании данных о степени перехода воды в гидрат (1 – α) — 0.56 и 0.17 соответственно (табл. 1). Это свидетельствует о том, что основной вклад в сигнал ядерного магнитного резонанса изученных образцов вносит жидкая вода, образованная при плавлении льда. В дальнейшем метод ядерного магнитного резонанса был использован для определения содержания жидкой воды в исследованных образцах.

Таблица 1

Значения ядерно-магнитных релаксационных параметров для образцов с одинаковым содержанием воды (125 мг) Начальное давление пропана 420 кПа

Образец	Температура в ячейке ЯМР-релаксометра, К	Средневзвешенное время спин-спиновой релаксации, мс	Амплитуда сигнала ядерного магнитного резонанса, отн. ед.	Конечная степень перехода воды в гидрат пропана, отн. ед.
Жидкая вода	274.2	1120	1.00	
Молотый лед	272.2	29	0.04	
Гидрат пропана/жидкая вода *	274.2	101	0.54	0.44
Гидрат пропана/лед	272.2	21	0.04	0.68
Жидкий раствор полививинилового спирта (3 мас%)	274.2	740	0.98	
Замороженный водный раствор поли- винилового спирта (3 мас%)	272.2	19	0.03	
Гидрат пропана/жидкий раствор поли- винилового спирта (3%)*	274.2	41	0.15	0.83
Гидрат пропана/замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)**	272.2	20	0.03	0.83

* Образец молотого льда либо замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) соответственно предварительно выдерживали в атмосфере пропана 1 ч (в случае молотого льда) и 14 ч [в случае замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%)] при температуре 274.2 К.

** Образец молотого льда либо замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) соответственно выдерживали в атмосфере пропана 14 ч при температуре 274.2 К, затем охлаждали до 243.2 К (для замораживания непрореагировавшей воды) и нагревали до 272.2 К.

Эксперименты по изучению динамики изменения количества жидкой воды в процессе гидратообразования при плавлении льда проводили следующим образом. Реактор с образцами, загруженными при 265.2 К, помещали в термостат с температурой 265.2 К, где их выдерживали в течение 0.5 ч. После этого реактор быстро (примерно за 10 с) извлекали из термостата и помещали в ячейку ЯМР-релаксометра, где поддерживалась температура 273.2 либо 274.2 К. В случае проведения экспериментов в атмосфере пропана предварительно из реактора с образцами откачивали воздух и напускали пропан (начальное давление задавали равным примерно 420 либо 320 кПа). Гидратообразование протекало в изохорных условиях.

Спустя ~60 с после того как реактор с образцами был помещен в ячейку релаксометра, наблюдали появление сигнала ядерного магнитного резонанса жидкой воды, образованной в результате плавления льда. Температура образцов к этому моменту достигала температуры плавления льда. Также сразу после напуска газа наблюдали снижение давления в реакторе в результате гидратообразования. Плавление льда при температуре 273.2 К, по-видимому, происходило в результате выделения тепла фазового перехода при



Рис. 3. Изменение содержания жидкой воды *D*_w для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (*1*) и молотого льда (*2*, *3*) в реакторе с пропаном (*1*, *2*) и воздухом (*3*), помещенных в ячейку ЯМР-релаксометра с температурой 274.2 К.

Начальная температура образцов 265.2 К, начальное давление пропана 420 кПа.

4, 5 — изменение давления пропана в реакторе для молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта соответственно. гидратообразовании, как это наблюдалось в случае образования гидратов метана в замороженном водном растворе поливинилового спирта [7].

Молотый лед в атмосфере воздуха полностью расплавился в течение примерно 30 мин (рис. 3). В случае ЗВР ПВС содержание жидкой воды возрастало в течение примерно 35 мин (рис. 3, кривая 1). Это свидетельствует о том, что скорость плавления льда превышала скорость перехода в гидрат жидкой воды, образованной в результате плавления льда. Мы оценили долю воды, перешедшей в гидрат в течение первых 35 мин гидратообразования. Оценка основана на данных изменения давления в реакторе и предположении о том, что температура газа в реакторе в процессе гидратообразования была близка к температуре плавления льда 273.2 К. Согласно проведенной оценке, доля воды, перешедшей в гидрат в течение 35 мин после начала гидратообразования, составляла примерно 0.34 и 0.12 для молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта соответственно. При этом согласно данным, полученным с помощью ядерно-магнитных измерений, на этот момент доля воды в жидком состоянии составляла 0.59 и 0.84 соответственно. Следовательно, лед в образцах замороженного водного раствора поливинилового спирта, находящихся в атмосфере пропана, в основном растаял в течение примерно 35 мин. Далее наблюдали уменьшение содержания жидкой воды в образцах в результате ее перехода в гидрат (рис. 3). Основное время гидратообразования для образцов, содержащих поливиниловый спирт, составляло около 50 мин.

Замена молотого льда на дисперсию замороженного водного раствора поливинилового спирта по-



Рис. 4. Изменение степени перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (2, 4) и молотого льда (1, 3), предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных при температуре 274.2 К (начальное давление пропана 420 кПа) (1, 2) и при температуре 273.2 К (начальное давление пропана 320 кПа) (3, 4) в изохорных условиях.

зволяет существенно увеличить степень перехода воды в гидрат (табл. 2). Так, в случае молотого льда степень перехода воды воды на момент времени гидратообразования 50 мин составляла лишь 0.4 (при температуре в термостате 274.2 К и начальном давлении пропана 420 кПа), а для замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) — на 50% больше. Уменьшение концентрации поливинилового спирта от 3 до 1 мас% не привело к существенному изменению степени перехода воды в гидрат (табл. 2).

На основании полученных данных для степени перехода воды в гидрат была рассчитана скорость

Таблица 2

Степень перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта и молотого льда, предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных в атмосфере пропана при заданной температуре

Исходный образец	Температура в термостате, К	Начальное давление пропана, кПа	Степень перехода воды в гидрат на момент времени гидратообразования 50 мин, отн. ед.
Молотый лед	273.2	320	0.25
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (1%)	273.2	320	0.49
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)	273.2	320	0.50
Молотый лед	274.2	420	0.42
Замороженный водный раствор поливинилового спирта (3%)	274.2	420	0.60



Рис. 5. Изменение скорости перехода воды в гидрат пропана для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта (3 мас%) (1, 3) и молотого льда (2, 4), предварительно охлажденных до 265.2 К и затем выдержанных при температуре 274.2 К (начальное давление пропана 420 кПа) (1, 2) и при температуре 273.2 К (начальное давление пропана 320 кПа) (3, 4) в изохорных условиях.

перехода воды в гидрат dα/dt для исследованных образцов. Для образцов замороженного водного раствора поливинилового спирта скорость перехода воды в гидрат была в несколько раз больше, чем для молотого льда, в течение почти всего основного времени гидратообразования (рис. 5). По-видимому, наличие в воде, образованной при плавлении льда, поливинилового спирта препятствовало агрегированию поликристаллов гидрата и формированию непроницаемой для газа гидратной корки. Это могло способствовать росту скорости образования гидратов в замороженных водных растворах поливинилового спирта.

Обращает на себя внимание качественное различие кинетических кривых гидратообразования для исходных образцов молотого льда и замороженного водного раствора поливинилового спирта (рис. 4, 5). В случае молотого льда скорость гидратообразования достигала максимального значения сразу после напуска пропана и затем монотонно снижалась. В случае замороженного водного раствора поливинилового спирта максимум скорости гидратообразования наблюдали спустя примерно 30 мин после напуска пропана.

Появление зародыша гидрата в воде, не содержащей примесей, приводит к быстрому росту гидрата на поверхности раздела газ-жидкость вплоть до момента образования сплошной гидратной корки, препятствующей поступлению гидратообразующего газа к непрореагировавшей воде [1]. По-видимому, в случае воды, содержащей поливиниловый спирт, увеличение при гидратообразовании концентрации полимера на фронте кристаллизации гидрата ограничивало скорость роста отдельных зародышей гидратов. Вследствие этого массовая скорость гидратообразования увеличивалась лишь спустя некоторое время, необходимое для формирования значительного числа зародышей (стадия зародышеобразования).

Гидраты в водных растворах поверхностно-активных веществ, спиртов и некоторых водорастворимых полимеров могут расти с высокой скоростью на стенках реактора выше межфазной границы раствор-газ в статических условиях (без перемешивания) по так называемому capillary-driven hydrate formation mechanism [10]. Можно предположить, что высокая скорость гидратообразования при плавлении замороженного водного раствора поливинилового спирта обусловлена ростом гидрата на стенках реактора. Однако визуальное наблюдение за гидратообразованием пропана показало, что выше уровня засыпки замороженного водного раствора поливинилового спирта образование гидрата на стенках реактора не происходило. После окончания гидратообразования и полного оттаивания льда образец занимал практически тот же объем, что и исходная засыпка замороженного водного раствора поливинилового спирта. Это свидетельствует о том, что образованный в замороженном водном растворе гидрат имел пористое строение.

Выводы

Замена молотого льда на дисперсию замороженного водного раствора поливинилового спирта позволяет в разы увеличивать скорость и степень перехода воды в гидрат структуры КС-II (гидрат пропана) при гидратообразовании в условиях плавления льда. Наличие поливинилового спирта (1 мас%) в замороженной воде может способствовать формированию в ней микрокристаллов газовых гидратов меньшего размера по сравнению с обычной замороженной водой. Полученные результаты свидетельствуют о возможности и перспективности использования дисперсий замороженных водных растворов поливинилового спирта для повышения эффективности технологий хранения и транспортирования природных углеводородных газов в форме газовых гидратов.

Финансирование работы

Работа выполнена по госзаданию, согласно Плану НИР ТюмНЦ СО РАН на 2018-2020 годы, протокол № 2 от 8.12.2017 (Приоритетное направление IX.135. Программа IX.135.2. Проект IX.135.2.3. Механизмы и кинетика гидратообразования газов в объемных фазах и пористых средах).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Поденко Лев Степанович, к.ф.-м..н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9911-9532

Драчук Андрей Олегович, к.ф.-м..н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7385-9727

Молокитина Надежда Сергеевна, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4606-2544?lang=en

Список литературы

- [1] *Sloan E. D., Koh C. A.* Clathrate Hydrates of *Natural* Gases. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. P. 113–149.
- [2] Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S., Yoshimitsu A., Taoda A. Completion of natural gas hydrate (NGH) overland transportation demonstration project // Proceedings of the 7th Int. Conf. on Gas Hydrates. Edinburgh, Scotland, UK (July 2011). Paper N P5.053.
- [3] Hwang M. J., Wright D. A., Kapur A., Holder G. D. An experimental-study of crystallization and crystalgrowth of methane hydrates from melting // J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem. 1990. V. 8. P. 103–116. https://doi.org/10.1007/BF01131291
- [4] Stern L. A., Kirby S. H., Durham W. B. Peculiarities of methane clathrate hydrate formation and solid-state deformation, including possible superheating of water ice // Science. 1996. V. 273. N 5283. P. 1843–1848. https://doi.org/10.1126/science.273.5283.1843
- [5] Манаков А. Ю., Пеньков Н. В., Родионова Т. В., Нестеров А. Н., Фесенко Е. Е. Кинетика процессов образования и диссоциации газовых гидратов// Успехи химии. 2017. Т. 86. № 9. С. 845–869. [Manakov A. Yu., Penkov N. V., Rodionova T. V.,

Nesterov A. N., Fesenko E. E. Kinetics of formation and dissociation of gas hydrates // Russ. Chem. Rev. 2017. V. 86. N 9. P. 845–869.

https://doi.org/10.1070/RCR4720].

- [6] Wang W., Bray C. L., Adams D. J., Cooper A. I. Methane storage in dry water gas hydrates // J. Am. Chem. Soc. 2008. V. 130. P. 11608–11609. https://doi.org/10.1021/ja8048173
- [7] Мельников В. П., Поденко Л. С., Драчук А. О., Молокитина Н. С. Получение гидратов метана в дисперсных замороженных водных растворах поливинилового спирта // ДАН. 2019. Т. 487. № 2. С. 164–168.

https://doi.org/10.31857/S0869-56524872164-168 [*Mel'nikov V. P., Podenko L. S., Drachuk A. O., Molokitina N. S.* Production of methane hydrates in dispersed frozen aqueous solutions of polyvinyl alcohol // Doklady Chem. 2019. V. 487. Part 1. P. 198– 202. https://doi.org/10.1134/S0012500819070073].

- [8] Поденко Л. С., Нестеров А. Н., Драчук А. О., Молокитина Н. С., Решетников А. М. Образование гидратов пропана в замороженной сухой воде // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 10. С. 1552–1558 [Podenko L. S., Nesterov A. N., Drachuk A. O., Molokitina N. S., Reshetnikov A. M. Formation of propane hydrates in Frozed dry water // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 10. P. 1509–1514. https://doi.org/10.1134/S1070427213100078].
- [9] Лозинский В. И. Криотронное 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. Р. 641–655. http:// dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n07ABEH000399].
- [10] Okutani K., Kuwabara Y., Mori Y. H. Surfactant effects on hydrate formation in an unstirred gas/liquid system: An experimental study using methane and sodium alkyl sulfates // Chem. Eng. Sci. 2008. V. 63. N 1. P. 183–194. http://doi.org/10.1016/j.ces.2007.09.012

= ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ =

УДК 662.74:552

ПРОСТОЙ СПОСОБ ОЦЕНКИ ПАРАМЕТРА РАСТВОРИМОСТИ МАЛЫХ МОЛЕКУЛ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© А. М. Гюльмалиев, Л. А. Зекель, А. У. Дандаев, А. Е. Батов, М. Х. Кадиева, Э. Э. Магомадов, Х. М. Кадиев

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

> Поступила в Редакцию 15 апреля 2020 г. После доработки 30 сентября 2020 г. Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Исследование относится к проблеме подбора растворителя для органических полимеров при их химической переработке. На основе метода расчета параметра растворимости малых молекул и полимерных материалов А. А. Аскадского с использованием структурных элементов молекул предложены простые расчетные схемы. На примере малых молекул и полимеров показано, что построенные методы по точности не уступают методам Аскадского, Смолла и Ван Кревелена. Предложеные схемы позволяют вычислить параметр растворимости и найти приемлемые растворители полимерного материала с известным значением параметра растворимости. Схемы апробированы на конкретных примерах и показана возможность их применения для подбора растворителя.

Ключевые слова: *параметр растворимости; полимеры; растворитель; матрица структурных единиц* DOI: 10.31857/S0044461821010084

Разработка эффективных методов утилизации полимерных отходов, количество которых с каждым годом все больше растет [1], необходима для решения двух важных задач одновременно — получения сырья для повторного органического синтеза и улучшения экологической обстановки. Одним из перспективных методов вторичной переработки синтетических органических и биополимерных материалов является процесс их гидрокаталитической переработки. На первом этапе процесса проводится подготовка сырья к гидрогенизации путем перевода полимерных материалов в жидкое состояние термообработкой в среде органических растворителей. В качестве растворителей можно использовать как отдельные индивидуальные соединения, так и их смеси. Еще в 1951 г., исследуя физическую природу растворимости полимеров в различных растворителях, Дж. Гильдебранд установил, что растворение одного вещества в ряде растворителей связано с их «внутренним давлением» [2]. Он назвал величину энергии испарения 1 см³ вещества $\left(\frac{\Delta E_0}{V}\right)$ «плотностью энергии когезии» и ввел в рассмотрение параметр δ , характеризующий растворимость данного вещества:

$$\delta^2 = \frac{\Delta E_0}{V},\tag{1}$$

где $\Delta E_0 = \Delta H_0 - RT$, ΔH_0 — скрытая теплота испарения жидкости, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, V — мольный объем.

Согласно определению Гильдебранда два вещества будут растворяться друг в друге, если параметры растворимости их близки. При поиске лучших органических растворителей полимера часто оказывается достаточным совпадение параметров растворимости Гильдебранда δ самого полимера и жидкости с точностью до ±1.5 (кал·см⁻³)^{0.5} [2, 3]. Для полимеров регулярного строения параметр δ вычисляется для элементарного фрагмента.

Для малых молекул параметр растворимости δ определяется по экспериментальным данным, тогда как теплоту испарения ΔH_0 для макромолекул экспериментально определить невозможно из-за того, что при температуре кипения они разлагаются. В литературе к настоящему времени предложены различные варианты расчетной схемы параметра δ .* Все они базируются на методе Гильдебранда с различными подходами к расчету параметра ΔH_0 . В связи с этим интересно отметить метод Смолла и Ван Кревелена,** в котором авторы ввели в рассмотрение структурные инкременты органических соединений и в предположении, что их константы притяжения F_i и объемы V_i являются аддитивными величинами, для расчета параметра растворимости δ предложили формулу

$$\delta = \frac{\Sigma_i F_i}{\Sigma_i V_i}.$$

Следует отметить, что теоретическая оценка величины ΔH_0 , характеризирующей энергию межмолекулярных взаимодействий, не простая задача. Поэтому разными авторами для расчета ΔH_0 применяются различные приближения. В настоящее время широко применяется метод расчета Хансена, согласно которому энергию межмолекулярных взаимодействий разделяют на составляющие компоненты (дисперсионные, полярные и водородные связи), что является сложной задачей [4, 5]. Авторами [6] на основе фундаментальных представлений о строении вещества выведен алгоритм расчета параметра растворимости б как для малых органических молекул-растворителей, так и различных классов полимерных молекул. Для вычисления мольных объемов по аддитивной схеме $V = \sum \Delta V_i$, где ΔV_i — инкремент объема *i*-того атома, вычисляется как объем сферы этого атома минус объемы шаровых сегментов, отсекаемых на этой сфере соседними валентно-связанными атомами:

$$\Delta V_i = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i), \qquad (2)$$

где *h_i* — высота сегмента,

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i},\tag{3}$$

d_i — длина связи между двумя атомами, *R_i* — вандер-ваальсовы радиусы соседних валентно-связанных атомов.***

Для оценки относительной доли занятого объема в общем объеме вещества используется коэффициент молекулярной упаковки *k* [4]:

$$k_{i} = \frac{V_{\text{собственный}}}{V_{\text{общий}}} = \frac{N_{\text{A}}\sum_{i}\Delta V_{i}}{V_{\text{общий}}},$$
(4)

где N_A — число Авогадро, V_{общий} — мольный объем молекулы, V_{собственный} — собственный объем 1 моль молекулы.

В итоге расчет параметра растворимости б сводится к формуле [6]

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum_{i} \Delta E_{i}^{*}}{N_{A} \sum_{i} \Delta V_{i}}}.$$
(5)

Уравнение (4) примечательно тем, что оно применимо в равной степени как к малым молекулам, так и полимерам. Величины $\Delta E_i^* = kE$ — энергия когезии жидкости и ΔV для различных типов структурных элементов органических молекул табулированы.

При практическом применении формулы (5) возникают следующие затруднения: расчетная схема параметра растворимости δ для конкретных случаев достаточно трудоемкая, применение метода к смеси растворителей требует дополнительных исследований.

Цель работы — упростить расчетную схему по формуле (5), сделав ее более простой для поиска эффективных растворителей полимерных материалов, сохранив при этом точность вычисления параметра растворимости δ.

Методы исследования

Суть нашего подхода заключается в следующем: введение в рассмотрение набор структурных элементов — базисных функций для расчета величин $\sum_{i} \Delta E_{i}^{*}$, $N_{A} \sum_{i} \Delta V_{i}$ и получение линейных корреляционных уравнений по данным тестовых молекул. Для иллюстрации расчетного метода перечень некоторых структурных элементов и их обозначения приведены в табл. 1.

Выбор базиса, состоящего из таких структурных элементов, хорош тем, что в нем учитываются все атомы, входящие в молекулу, гибридные состояния sp^2 и sp^3 базисных углеродных атомов, их окруже-

^{*} *Нестеров А. Е.* Свойства растворов и смесей полимеров. Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев: Наук. думка, 1984. С. 19–24.

^{**} Там же.

^{***} Там же.

Структурный элемент	Код	Структурный элемент	Код
H H—C— H	C33	H_C=	C21
H H—C—	C32		C20
H_C_	C31	—OH	ОН
	C30	—СООН	СООН
H_C=	C22		COC
11			

Таблица 1 Перечень некоторых структурных элементов для расчета параметра растворимости

ние водородными атомами. Отметим, что поскольку величины энергия и объем являются аддитивными, расчет их линейной функции в базисе структурных элементов из табл. 1 оправдан.

Эффективность такого базиса для расчета термодинамических функций, которые также являются аддитивными, показана в работах [7–9]. Принятые структурные элементы (табл. 1) близки к структурным элементам в методе Смолла и Ван Кревелена [6], однако предлагаемая расчетная схема параметра растворимости на их основе отличается.

Обсуждение результатов

Любое аддитивное свойство вещества Ψ может быть представлено в виде линейной функции свойств ее составляющих ξ_i :

$$\Psi_j = \sum_{i}^n x_i \xi_i; \ j = 1, 2, ..., m,$$
(6)

где n — количество структурных единиц; x_i — количество i-той структурной единицы (дескриптора) в тестовой молекуле j и ξ_i — ее вклад в свойство Ψ ; m — число тестовых молекул, подобранных для нахождения значения i-того структурного элемента, $m \ge n$.

Величины ξ_{*i*} определяются из матричного уравнения методом наименьших квадратов:

$$\|\xi\| = \|x^T x\|^{-1} \|x^T \Psi\|, \tag{7}$$

$$\|\Psi\| = \begin{vmatrix} \Psi_1 \\ \Psi_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \Psi_m \end{vmatrix}; \quad \|x_{mn}\| = \begin{vmatrix} x_{11} & x_{12} & \vdots & \vdots & x_{1n} \\ x_{21} & x_{22} & \vdots & \vdots & x_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_{m1} & x_{m2} & \vdots & \vdots & x_{mn} \end{vmatrix}; \quad \|\xi\| = \begin{vmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \xi_n \end{vmatrix},$$

где $\|\xi\|$ — вектор структурных единиц n, $\|x\|$ — прямоугольная матрица размерностью $(m \cdot n)$, $\|\Psi\|$ — вектор тестовых молекул размерностью m, $\|x^T\|$ — транспонированная к $\|x\|$ матрица.

Матрица $\|x\|$ приведена в табл. 2. Мы рассмотрели два варианта определения δ по тестовым соединениям.

Вариант I. По формуле (5) для $\Delta E = \sum_{i} \Delta E_{i}^{*}$ и $\Delta V = N_{A} \sum_{i} \Delta V_{i}$ использовали данные из [4, 6]. Результаты расчета ΔE , ΔV и расчетного значения параметра растворимости δ_{I} , а также для сопоставления их экспериментальные значения δ_{3} [6] приведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, согласие расчетных (δ_I) и экспериментальных (δ_3) данных хорошее. Решением матричного уравнения (7) получены следующие корреляционные уравнения:

 для расчета энергии взаимодействия по структурным элементам

$$\Delta E = \sum_{i} \Delta E_{i}^{*} = 453.16128C33 + 726.115C32 + + 725.8986C31 + 17.499414C22 + + 721.42582C21 + 855.25794C20 + + 4057.4583OH + 1377.3061COC + + 5052.8387COOH,$$
(8)

 для расчета молекулярного объема по структурным элементам

$$\Delta V = N_{A} \sum_{i} \Delta V_{i} = 14.4304C33 + + 10.1957C32 + 6.1709C31 + + 13.1753C22 + 8.6829C21 + + 4.5999C20 + 8.2510OH + 5.8365COC + + 18.9696COOH.$$
(9)

Моногрино												
Тиолекула	C33	C32	C31	C22	C21	C20	OH	COC	СООН			
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0			
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0			
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0			
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0			
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0			
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0			
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0			
Нафтал	0	0	0	0	8	2	0	0	0			
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0			
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0			
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0			
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0			
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1			
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0			
Изопен	3	1	1	0	0	0	0	0	0			
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0			
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0			
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0			
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0			
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0			
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0			

Таблица 2 Матрица структурных единиц тестовых молекул

Уравнения (8) и (9) удобны тем, что для любого органического соединения, содержащего такие структурные элементы, можно с хорошей точностью вычислить $\delta_p = \sqrt{\Delta E/\Delta V}$. Кроме того, по коэффициентам при структурных элементах можно целенаправленно подобрать растворитель с заданным значением параметра δ .

Вариант II. Для получения корреляционных уравнений используются экспериментальные значения параметра растворимости δ_3 (кал·см⁻³)^{0.5} и мольные объемы V (см³·моль⁻¹) тестовых молекул [6]. Энергия межмолекулярного взаимодействия определяется по формуле

$$\Delta E_i = \Delta V_i \delta_i^2. \tag{10}$$

Аналогично первому варианту решением матричного уравнения (7) получены следующие корреляционные уравнения:

 для расчета энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E = 1440.9501C33 + 1074.2385C32 +$ + 78.072296C31 + 714.43777C22 ++ 1217.1359C21 + 981.93910C20 ++ 5995.9107OH + 1865.1030COC ++ 7608.3699COOH, (11)

для расчета молекулярного объема

$$\Delta V = 31.295590C33 + 16.790905C32 + 6.5089851C31 + 26.054514C22 + + 14.978392C21 + .76970526C20 + + 10.907515OH + 9.2999546COC + + 25.704410COOH.$$
(12)

По формулам (10)–(12) вычисляются значения δ_{II} , ΔE и ΔV (табл. 4). Как видно из данных табл. 4, согласие вычисленных значений δ_{II} с экспериментальными данными удовлетворительное.

На рисунке сопоставлены результаты расчетов δ тестовых молекул по трем вариантам $\delta_I,\,\delta_{II},\,\delta_A$ с

59

Таблица 3

Результаты расчетов по структурным элементам x_i энергии взаимодействия $\Delta E = \sum \Delta E_i^*$, молекулярного объ	Бема
$\Delta V = N_A \sum \Delta V_i$, параметра растворимости δ_I ^{<i>i</i>}	

					ı						A IZ	δι	δ. [6]
Молекула					x_i					ΔE , кал	∆ <i>V</i> , см ³ ·моль ⁻¹	(кал·с	03 [0] M ^{−3}) ^{0.5}
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0	3084.7	59.448	7.20	7.02
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0	3810.8	69.644	7.40	7.3
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0	4536.9	79.839	7.54	7.45
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0	5263.0	90.035	7.65	7.55
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0	5989.1	100.23	7.73	7.65
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0	6715.2	110.43	7.80	7.75
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0	4328.6	52.097	9.12	9.15
Нафталин	0	0	0	0	8	2	0	0	0	7481.9	78.663	9.75	9.9
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0	4915.5	62.445	8.87	8.9
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0	6089.5	83.140	8.56	8.8
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0	5201.3	69.872	8.63	8.66
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0	5236.7	32.886	12.62	12.7
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1	5506.0	33.400	12.84	12.6
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0	3735.9	55.089	8.23	7.4
Изопентан	3	1	1	0	0	0	0	0	0	2811.5	59.658	6.86	7.05
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0	2064.8	54.064	6.18	7.25
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0	9567.1	36.911	16.10	15.7
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0	8519.8	56.274	12.30	12.1
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0	14351.0	51.342	16.72	16.5
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0	4510.6	22.690	14.10	14.5
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0	5659.1	52.456	10.39	10.0

экспериментальными данными. Результаты сравнения показывают, что все три способа практически приводят к одинаковым результатам.

В качестве примера в рамках предложенной методики расчета рассмотрим параметр растворимости целлюлозы. Элементарный фрагмент целлюлозы,

Структурная единица	C33	C32	C31	C22	C21	C20	ОН	COC	СООН	Σ
Число структурных единиц	0	2	10	0	0	0	6	4	0	
ΔE	453.2	726.1	725.9	17.5	721.4	855.3	4057.5	1377.3	5052.8	38568.4
ΔV	14.43	10.20	6.17	13.17	8.68	4.60	8.26	5.84	18.97	145.02

(2)-(5)[4].

Далее по формуле (5) вычисляется б:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{\Delta V}} = \sqrt{\frac{\sum_{i} \Delta E_{i}^{*}}{N_{A}\sum_{i} \Delta V_{i}}} = \sqrt{\frac{38568.4}{145.02}} = 16.3.$$

В табл. 5 также приведены результаты расчета параметра б «простых» молекул глицерина и мета-

В практическом применении расчетная схема параметра растворимости δ в базисе структурных единиц проще, чем в атомном базисе по формулам

согласно [10], состоит из двух звеньев, который представлен в табл. 5. Там же приведены структурные единицы, входящие в состав элементарного фрагмента, и их количества. Ниже в качестве примера приведена расчетная схема параметра δ для целлюлозы по варианту I:

						-		-		-	-		
Модоляла										AE wor	ΔV ,	δ_{II}	δ _э
молекула					Xi					ΔE , Kall	см ³ ·моль-1	(кал · с	$M^{-3})^{0.5}$
Пентан	2	3	0	0	0	0	0	0	0	6105	113.0	7.351	7.02
Гексан	2	4	0	0	0	0	0	0	0	7179	129.8	7.438	7.3
Гептан	2	5	0	0	0	0	0	0	0	8253	146.5	7.505	7.45
Октан	2	6	0	0	0	0	0	0	0	9327	163.3	7.557	7.55
Нонан	2	7	0	0	0	0	0	0	0	10400	180.1	7.599	7.65
Декан	2	8	0	0	0	0	0	0	0	11480	196.9	7.634	7.75
Бензол	0	0	0	0	6	0	0	0	0	7303	89.87	9.014	9.15
Нафталин	0	0	0	0	8	2	0	0	0	11700	121.4	9.819	9.9
Толуол	1	0	0	0	5	1	0	0	0	8509	107.0	8.919	8.9
Мезитлен	3	0	0	0	3	3	0	0	0	10920	141.1	8.796	8.8
Стирол	0	0	0	1	6	1	0	0	0	8999	116.7	8.782	8.66
Этанол	1	1	0	0	0	0	1	0	0	8511	58.99	12.01	12.7
Уксусная кислота	1	0	0	0	0	0	0	0	1	9049	57.00	12.60	12.6
Диэтиловый эфир	2	2	0	0	0	0	0	1	0	6895	105.5	8.086	7.4
Изопентан	3	1	1	0	0	0	0	0	0	5475	117.2	6.835	7.05
Изопрен	1	0	0	2	1	1	0	0	0	5069	99.15	7.150	7.25
Этиленгликоль	0	2	0	0	0	0	2	0	0	14140	55.40	15.98	15.7
Фенол	0	0	0	0	5	1	1	0	0	13060	86.57	12.28	12.1
Глицерин	0	2	1	0	0	0	3	0	0	20210	72.81	16.66	16.5
Метанол	1	0	0	0	0	0	1	0	0	7437	42.20	13.27	14.5
Диоксан	0	4	0	0	0	0	0	2	0	8027	85.76	9.675	10.0

Таблица 4 Результаты расчетов по структурным элементам x_i энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE , мольного объема ΔV , параметра растворимости δ_{II} по варианту II.

нола. Из-за близости их с параметром растворимости целлюлозы можно предположить, что они должны быть ее растворителями. Однако на практике может оказаться, что это не так. Дело в том, что в полярных веществах существуют различные типы по природе межмолекулярных взаимодействий: дисперсионные, полярные и водородные. Их суммарная энергия характеризуется термодинамической функцией — свободной энергией Гиббса $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$. Составляющие слагаемые энтальпия $\Delta H(T)$ и энтропия $\Delta S(T)$ определяют характер растворения полимера в растворителе. Если обозначить энергию Гиббса полимера — ΔG_{Π} , растворителя — $\Delta G_{\rm P}$ и смеси — $\Delta G_{\Pi-{\rm P}}$ то можно записать

$$\Delta G_{\text{P},\text{P}} = \Delta G_{\Pi-\text{P}} - (\Delta G_{\Pi} + \Delta G_{\text{P}}).$$

Процесс растворения самопроизвольный и достигает равновесия при минимуме $\Delta G_{\rm P,P}$ и максимуме энтропии $\Delta S_{\rm P,P}$. Отсюда вытекают следующие выводы.



Сопоставление результатов расчетов параметра растворимости б тремя способами с экспериментальными данными.

I — по варианту I, II — по варианту II, А — методом Аскадского [4].

Целлюлоза	Структурная единица	Код	Количество							
[OH]	OH	ОН	6							
HO HO	_0_	COC	4							
	CH ₂	C32	2							
HO OH OH	СН	C31	10							
	$\delta_{\rm I} = 15$.72, $\delta_{\rm II} = 15.18$								
Простые молекулы										
Этиленгликоль	ОН	ОН	2							
НООН	CH ₂	C32	2							
	$\delta_{I} = 16.10, \delta_{II} = 15.82$									
Глицерин	ОН	OH	3							
HOCH ₂ —CHOH—CH ₂ OH	CH ₂	C32	2							
	СН	C31	1							
	$\delta_{\rm I} = 16$.72, $\delta_{\rm II} = 16.54$								
Метанол	ОН	OH	1							
CH ₃ OH	CH ₃	C33	1							
	$\delta_{\rm I} = 14$	$1.1, \delta_{\rm II} = 13.83$								

Таблица 5 Результаты расчета параметра растворимости б целлюлозы и простых молекул

Таблица 6

Сопоставление результатов расчета параметра растворимости б по вариантам I и II с литературными данными для некоторых простых соединений и неполярных полимеров*

Соединение	По методу Аскадского [4]	По варианту І	По варианту II	По эксперименту** [4]
н-Тетрадекан	7.8	7.97	7.72	7.95
Этилбензол	7.7	8.8	8.8	8.8
Изопропилбензол	8.4	8.6	8.3	8.86
Циклогексанол	10.95	11.3	10.6	11.4
н-Пропанол	11.9	12.3	11.5	11.9
Изопропиловый спирт	10.9	11.5	10.6	10.7
н-Валериановая кислота	10.1	9.96	10.69	10.8; 10.69
Полиэтилен	7.9	8.44	8.0	
Полистирол	9.1	9.6	9.1	8.6–9.1
Полиизобутилен	7.9	7.2	6.9	7.8-8.05
Полифенилен	9.8	10.2	10.6	
Изопреновый каучук	—	8.53	8.59	8.25
Бутадиеновый каучук		8.76	8.51	8.1
Полипропилен	10.7	7.9	6.9	8.2

* Соединения, которые не вошли в перечень тестовых при построении методов.

** Кондратов А. П., Журавлева Г. Н. Физика и химия материалов и технологических процессов. М.: МГУП имени Ивана Федорова, 2016. С. 11–13.

— Так как при разрушении кристаллической структуры энтропия возрастает, то для одного и того же полимера в его аморфном состоянии величина $\Delta G_{P,P}$ будет меньше, чем в кристаллическом. Поскольку энтропия является мерой беспорядка, при растворении энтропия системы полимер—растворитель $\Delta S_{P,P}$ возрастает, следовательно, растворитель аморфной структуры может и не являться растворителем кристаллической структуры. По-видимому, этим обусловлена нерастворимость целлюлозы при близких значениях параметра растворимости.

— Вклад различных типов взаимодействий в энтальпию системы разный, поэтому превалирование одних типов взаимодействий может существенно влиять на энтальпию системы и изменить тепловой эффект процесса растворения, а также температурную область растворения, которая в методе Гильдебранда учитывается неявно.

В методе Гильдебранда параметр δ характеризует суммарное взаимодействие, поэтому из равенства параметров растворимости полимера и растворителя нельзя сделать прогноз о растворимости полимера. Отметим, что в методе Аскадского энергии этих типов взаимодействий в расчетную схему вводятся с помощью различных инкрементов [4].

Проведем оценку возможности переноса полученных значений коэффициентов на произвольные соединения. В табл. 6 приведены расчетные значения параметра δ для некоторых простых молекул и неполярных полимеров, которые не вошли в перечень тестовых соединений при построении расчетных методов. Сопоставление этих результатов с данными метода Аскадского и эксперимента показывает их удовлетворительное согласие.

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что предложенные методы для расчета параметра растворимости простым способом по точности не уступают относительно строгому методу Аскадского и могут быть успешно применены к системам неполярный полимер–неполярный растворитель со значениями $\delta_{\text{ратворитель}} \cong \delta_{\text{полимер}}$. Использование структурных единиц удобно тем, что по величине их вклада в ΔE и ΔV можно предварительно прогнозировать молекулярную структуру растворителя. Кроме того, базис из структурных единиц более удобен для дальнейших исследований с включением в расчетную схему различных физико-химических показателей соединений с целью повышения точности определения параметра δ . Методы также можно применять для расчета

параметра растворимости смеси растворителей, что будет предметом следующего сообщения.

Финансирование работы

Исследование выполнено на базе Института нефтехимического синтеза РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. М. Гюльмалиев разработал методы I и II, алгоритмы расчета параметра растворимости; Л. А. Зекель собрал исходные данные для тестовых молекул и полимерных материалов; А. У. Дандаев выполнял практические расчеты методом II; А. Е. Батов провел сравнительный анализ результатов расчета по рассмотренным методам; М. Х. Кадиева выполнила практические расчеты методом I; Э. Э. Магомадов разработал компьютерную программу для расчета на алгоритмическом языке Basic; Х. М. Кадиев руководил постановкой задачи, выбором объекта исследования и обсуждения результатов исследования.

Информация об авторах

Агаджан Мирза-оглы Гюльмалиев, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2458-6686 Зекель Леонид Абрамович, к.т.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3336-5367 Дандаев Асхаб Умалтович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6644-9287 Батов Александр Евгеньевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0802-4077 Кадиева Малкан Хусаиновна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9964-4516 Магомадов Эльдар Элиевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3020-2618 Кадиев Хусаин Магамедович, д.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8705-114X

Список литературы

- [1] *Ла Мантиа* Ф. Вторичная переработка полимеров. СПб: Профессия, 2006. С. 87–91.
- [2] *Hildebrand J. H., Prausnitz J. M., Scott R. L.* Regular and Related Solutions. New York: Van Nostrand, 1970. P. 70–76.

- [3] Van Krevelen D. W. Properties of polymers. Their correlation with chemical structure. Their numerical estimation and prediction from additive group contributions. Amsterdam: Elsevier, 1997. P. 189–227.
- [4] Аскадский А. А., Кондращенко В. И. Компьютерное материаловедение полимеров. В 3 т. Т. 1. Атомномолекулярный уровень. М.: Науч. мир, 1999. С. 350– 390.
- [5] Hansen C. M. The universality of the solubility parameter // Ind. Eng. Chem. Product Res. Develop. 1969. N 8 (1). P. 2–11. https://doi.org/10.1021/i360029a002
- [6] Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 190-210.
- [7] Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. М.: Изд-во МГГУ, 2003. С. 321–325.

- [8] Gyulmaliev A. M., Popova V. P., Romantsova I. I., Krichko A. A. Calculation of thermodynamic function of coal liquids // Fuel. 1992. V. 71. N 11. P. 1329– 1333. https://doi.org/10.1016/0016-2361(92)90062-S
- [9] Кадиев Х. М., Гюльмалиев А. М., Кубрин Н. А. Аддитивный метод расчета термодинамических функций тяжелого сырья // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 6. С. 584–589. https://doi.org/10.7868/S0028242116060071 [Kadiev Kh. M., Gyul'maliev A. M., Kubrin N. A. An additive method for calculating the thermodynamic functions of heavy feedstock // Petrol. Chem. 2016. V. 56. N 9. P. 807–813.
 - https://doi.org/10.1134/S0965544116090073].
- [10] Алешина А., Глазкова С. В., Луговская Л. А., Подойникова М. В., Фофанов А. Д., Силина Е. В., Современные представления о строении целлюлозы (обзор) // Химия раст. сырья. 2001. № 1. С. 5–36.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КОМПОНЕНТОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ ИХ ИММОБИЛИЗАЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩЕГО СОПОЛИАМИДА

© Н. Н. Смирнова

Владимирский государственный университет им. Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, 600000, г. Владимир, ул. Горького, д. 87 E-mail: smirnovann@list.ru

> Поступила в Редакцию 28 января 2020 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 14 августа 2020 г.

Изучен адсорбционный способ иммобилизации компонентов различной природы на поверхности ультрафильтрационных мембран на основе ароматического сополиамида, включающего 5 и 10 мол% звеньев с сульфонатными группами [ПА-5(–) и ПА-10(–)]. Компонентами иммобилизации являлись ионы меди(II), гистидин, лизин и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорид. Показано, что иммобилизация в основном происходит за счет электростатического взаимодействия соответствующих функциональных групп компонента и сополиамида. Максимальная экспериментальная адсорбционная емкость образиов ПА-5(-) и ПА-10(-) по катионам меди(II), гистидину, лизину и 3,6-диамино-10-метилакридин хлориду составила 0.42 и 0.87, 1.12 и 1.79, 0.74 и 1.30, 0.63 и 1.07 мкмоль см⁻² соответственно. Устойчивость иммобилизации компонентов исследовали в статическом и динамическом режимах. Установлено, что устойчивость фиксации активного компонента на поверхности носителя в значительной степени определяется природой лиганда. Показано, что для рассматриваемых систем и выбранного типа иммобилизации компонентов ее устойчивость также зависит от pH, ионной силы и полярности среды. В нейтральной среде с концентрацией соли, не превышающей 10-3 моль дм⁻³, все изученные системы иммобилизованный компонент/мембрана демонстрируют хорошую устойчивость. В максимально неблагоприятных условиях (в исследованных диапазонах изменения параметров фильтрационной среды) остаточная адсорбционная емкость мембраны ПА-10(-) по ионам меди(ІІ), гистидину, лизину и 3,6-диамино-10-метилакридин хлориду равна 0.86, 1.25, 0.70 и 1.04 мкмоль см⁻².

Ключевые слова: сульфонатсодержащий ароматический сополиамид; пористые мембраны; нековалентная иммобилизация; устойчивость модификации DOI: 10.31857/S0044461821010096

Синтетические полимерные мембраны составляют основу современного рынка мембран [1, 2]. К преимущественно используемым в производстве мембран полимерам относятся: целлюлоза и ее производные, полисульфон и полиэфирсульфоны, полиэтилентерефталат, полиакрилонитрил, ароматические и алифатические полиамиды, полиимиды, поликарбонаты, полиэтилен и полипропилен, поливинилиденфторид, полисилоксаны [3]. По мнению ряда авторов, традиционные методы синтеза полимеров во многом исчерпали свои возможности, и вероятность появления продуктов с характеристиками, обеспечивающими существенное улучшение свойств материалов на их основе (в том числе мембранных), значительно уменьшилась [4, 5]. В связи с этим модификацию полимерных материалов можно рассматривать как наиболее эффективный способ выхода из создавшейся ситуации [6, 7].

В случае мембран максимальную результативность при минимизации воздействия на структуру обеспечивает модификация поверхности. Ее целью может являться улучшение массообменных характеристик за счет изменения гидрофильности или электроповерхностных свойств, повышение биосовместимости, минимизация загрязнения, обеспечение биохимических или химических функциональных возможностей и, наконец, просто улучшение эстетики внешнего вида мембраны [8–12].

Методы модификации поверхности мембран можно разделить на две большие группы: физические и химические [13, 14]. В первую группу входят термическая, ионно-лучевая, ионно-плазменная и радиационная обработка материалов, основу второй составляют окислительные реакции, прививочная полимеризация в формах grafting—to или grafting—from и иммобилизация активных компонентов. Последний метод является весьма привлекательным благодаря сочетанию универсальности, высокой специфичности и экономической целесообразности в силу относительной технологической простоты.

Иммобилизация компонентов может быть ковалентной или нековалентной. К основным способам осуществления нековалентной иммобилизации относят неспецифическую адсорбцию, ионное и афинное взаимодействие компонент/мембрана, хелатирование или связывание металлов. Выбор способа иммобилизации определяется как природой мембраны и компонента, так и характером решаемых с помощью создаваемой системы компонент/мембрана задач. Необходимо учитывать, что содержащая ионные группы мембрана способна выполнять роль «активной» матрицы, так как регулирование количества ионных групп на поверхности представляется эффективным инструментом направленного контроля концентрации иммобилизованного компонента. Основной проблемой, возникающей при нековалентной иммобилизации компонента, является устойчивость модификации поверхности мембраны.

Цель работы — оценка влияния различных факторов на устойчивость иммобилизации на поверхности ультрафильтрационной мембраны на основе сульфонатсодержащего ароматического сополиамида различающихся по своей природе компонентов. Компоненты для иммобилизации были выбраны из трех групп известных в аффинной хроматографии лигандов: катионы металлов, аминокислоты, красители.

Экспериментальная часть

Статистический сополимер на основе дихлорангидрида изофталевой кислоты и замещенных и незамещенных диаминов: натриевой соли 4,4'-диаминодифиниламин-2-сульфокислоты и 1,4-фенилендиамина — синтезирован в ОАО «Полимерсинтез» [15]:



где *m* = 10, *n* = 90 мол% [ПА-10(-)]; *m* = 5, *n* = 95 мол% [ПА-5(-)].

Для получения мембран использовали сополимер со среднечисленной молекулярной массой ~4.0·10⁴.

Мембраны изготавливали фазоинверсионным методом мокрого формования. Для проведения исследований были получены образцы на подложке из нетканого полиэфирного материала с номинально отсекаемой молекулярной массой ~30 кДа. Компонентами иммобилизации являлись ионы меди(II), гистидин (His), лизин (Lys) и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорид (Acr). Обработку мембран водными растворами сульфата меди(II) (CuSO₄·5H₂O, ГОСТ 4165–78), гистидина (Sigma-Aldrich), лизина (Sigma-Aldrich) и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида (Sigma-Aldrich) проводили в статическом режиме. Были получены изотермы адсорбции компонентов при температуре, равной 25°С. Исследования проводили на образцах площадью 2 см². Объем используемого для адсорбционного эксперимента раствора сульфата меди(II), гистидина, лизина и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида соответствующей концентрации составлял 5 см³. Адсорбционные свойства мембран оценивали по изменению содержания компонентов в растворах после выдерживания в них образцов до установления равновесия. Адсорбционную емкость *Q* рассчитывали как отношение массы адсорбированного вещества к площади образца. Количество параллельных опытов составляло не меньше пяти. Результаты, описывающие экспериментальные данные, обрабатывали по теории ошибок. Доверительный интервал определяли для уровня значимости 0.05.

Для математической обработки экспериментальных данных применяли двухпараметрические модели адсорбции Ленгмюра (1) и Фрейндлиха (2) [16–18]:

$$Q = \frac{Q_{\rm m}bc}{1+bc},\tag{1}$$

$$Q = K_{\rm F} c^{1/n} \tag{2}$$

где Q — адсорбционная емкость мембраны (мг·см⁻²); c — равновесная концентрация компонента в растворе (мг·дм⁻³); $Q_{\rm m}$ — расчетное значение максимальной адсорбции (мг·см⁻²); *b* — константа, характеризующая сродство в системе адсорбат/адсорбент (дм³·мг⁻¹); $K_{\rm F}$ — константа [(дм³)^{1/n}·мг^(1-1/n)·см⁻²]; *n* — безразмерный параметр, характеризующий интенсивность процесса адсорбции.

Для оценки степени соответствия экспериментальных данных выбранным математическим моделям использовали значения *R*² [17].

Содержание натрия в материалах определяли после сжигания навески массой 0.5–1.0 г в муфельной печи при температуре 800°С. Образовавшийся сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде.

Концентрацию ионов натрия и меди в растворе определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) (спектрометр КВАНТ-Z.ЭТА). Для определения концентрации аминокислот и красителя использовали спектрофотометр СФ-2000. Оптическую плотность растворов фиксировали при длине волны λ, равной 210 и 469 нм соответственно.

Устойчивость иммобилизации компонентов исследовали в статическом и динамическом режимах. Для динамических исследований использовали тупиковую разделительную ячейку. Через мембрану при комнатной температуре под давлением 0.1 МПа фильтровали раствор с концентрацией хлорида калия 0.001–0.1 моль·дм⁻³ и определенным рН. Для изменения рН в исследуемом диапазоне использовали растворы HCl и NaOH концентрацией 0.1 моль·дм⁻³. Контроль рН осуществляли с помощью рН-метра (ЭКСПЕРТ-001).

Объем фильтруемого раствора составлял 50 см³. Степень десорбции иммобилизованного компонента рассчитывали по формуле

$$W = \frac{Q_0 - Q_{\text{oct}}}{Q_0} \cdot 100\%,$$
 (3)

где Q_0 и $Q_{\text{ост}}$ — начальная и остаточная адсорбционная емкость мембраны по компоненту соответственно (мг·см⁻²).

Перед проведением ультрафильтрационных десорбционных экспериментов образцы модифицированных мембран выдерживали в дистиллированной воде в течение 24 ч.

Обсуждение результатов

Полученные данные позволили оценить адсорбционную способность мембран по исследуемым компонентам (рис. 1). Математическая обработка результатов продемонстрировала предпочтительность применения для описания адсорбции в изученных системах модели Ленгмюра (табл. 1). Хорошее соответствие экспериментальных изотерм адсорбции модели Фрейндлиха наблюдается при невысоких концентрациях компонентов в растворе. Максимальная экспериментальная адсорбционная емкость образцов ПА-5(–) и ПА-10(–) по катионам меди(II), гистидину, лизину и 3,6-диамино-10-метилакридин хлориду равна 0.42 и 0.87, 1.12 и 1.79, 0.74 и 1.30, 0.63 и 1.07 мкмоль см⁻² соответственно. Проведенные ранее исследования показали, что при наличии на поверхности мембраны сульфонатных групп и использовании в качестве компонентов иммобилизации ионов металлов и органических веществ с выраженными основными свойствами доминирующим механизмом иммобилизации является ионное связывание компонент/носитель [19].

По данным элементного анализа концентрация сульфонатных групп в полученных материалах составляет ~0.51 [ПА-5(–)] и ~0.94 мкмоль см⁻² [ПА-10(–)]. Это с учетом стерической доступности ионных групп в мембранах свидетельствует о том, что иммобилизация органических компонентов на поверхности исследованных образцов происходит как за счет электростатических взаимодействий компонент/матрица, так и за счет сил неэлектростатической природы. В последнем случае речь идет прежде всего о гидрофобных взаимодействиях и водородных связях.

С учетом вышеизложенного и основываясь на результатах подробных исследований реакций с участием полимерных электролитов, в которых ионная сила, pH и полярность среды рассматриваются как основные факторы регулирования степени превращения [20–22], можно полагать, что именно эти факторы будут оказывать доминирующее влияние на устойчивость иммобилизации компонентов в рассматриваемых системах.

Результаты, полученные в ходе статических десорбционных исследований (табл. 2), позволяют выявить несколько закономерностей. Во-первых, в нейтральной среде с концентрацией хлорида калия, не превышающей 10-3 моль дм-3, все рассматриваемые системы иммобилизованный компонент/мембрана демонстрируют хорошую устойчивость [степень десорбции не превышает 1%, за исключением ПА-10(Lys)]. Во-вторых, в случае использования в качестве компонента иммобилизации аминокислот, степень протонирования аминогрупп которых зависит от рН среды, именно этот фактор является основным, определяющим прочность их фиксации на подложке. Для ПА-10(His) при рН 9, т. е. выше изоэлектрической точки аминокислоты (pI_{His} 7.7), степень десорбции компонента увеличивается до 14-17%.



Рис. 1. Изотермы адсорбции меди(II) (1), гистидина (2), лизина (3), 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида (4) мембранами ПА-5(-) (*a*) и ПА-10(-) (*б*).

Важным является длина углеводородного радикала аминокислоты и его строение, в частности, наличие кольчатой структуры у His приводит к возрастанию устойчивости системы ПА-10(His) по сравнению с ПА-10(Lys) при рН ниже pI соответствующей аминокислоты (pI_{Lys} 9.8). Ионная сила раствора — второй (после рН) по значимости фактор, величину которого необходимо контролировать при использовании аминокислот в качестве компонентов нековалентной иммобилизации на поверхности матриц: при значении ионной силы 10^{-1} моль·дм⁻³ степень десорбции возрастает до 20–35%, а при увеличении концентрации соли до 1 моль·дм⁻³ — превышает 50%.

При иммобилизации 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида наибольшая десорбция наблюдается в растворе с достаточно высокой ионной силой и в водно-органической среде. Совместное действие этих факторов приводит к возрастанию степени десорбции до 25–30%.

В случае ПА-10(Cu) в кислой среде конкуренция ионов водорода способствует увеличению десорбции иммобилизованного компонента до 1–1.5%.

Результаты динамических исследований (рис. 2) не противоречат данным, полученным в ходе статических экспериментов. При фильтрации раствора с нейтральным значением рН и не превышающей 10^{-3} моль·дм⁻³ ионной силой степень десорбции иммобилизованных компонентов составляет для ПА-10(Cu) ~0.1%, для ПА-10(Lys) — ~9%, для ПА-10(His) — ~2%, для ПА-10(Acr) — ~0.2%.

Тя	б	ти	п	я	1
1 4	UJ	1 1 1	щ	a	

Параметры изотерм адсорбции ионов меди(II), гистидина, лизина и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида мембранами ПА-5(-) и ПА-10(-)

	Алсорбируемый	Изс	терма Ленгми	ора	Изот	Изотерма Фрейндлиха			
Мембрана	компонент	Qm	b	R ²	K _{LF}	1/n	<i>R</i> ²		
ПА-5(-)	Медь(II)	0.0281	0.0391	0.999	0.0041	0.3504	0.884		
	Гистидин	0.2462	0.0089	0.940	0.0048	0.6704	0.895		
	Лизин	0.1728	0.0088	0.941	0.0076	0.4894	0.994		
3,6-Диамино-10-метилакридин хлорид	0.1688	0.0555	0.995	0.0304	0.3005	0.992			
ПА-10(-)	Медь(II)	0.0494	0.1375	0.998	0.0239	0.1321	0.925		
Гі	Гистидин	0.3448	0.0052	0.992	0.0041	0.7620	0.984		
	Лизин	0.3221	0.0034	0.829	0.0028	0.7937	0.986		
	3,6-Диамино-10-метилакридин хлорид	0.2710	0.2637	0.998	0.1441	0.1257	0.903		

Таблица 2

Десорбция иммобилизованных на поверхност	ги мембраны ПА-1((-) ионов	меди(II), лизина,	гистидина
и 3,6-диамино-10-метилакт	ридин хлорида в ст	атическом	режиме	

	Десорбционная среда					
Мембрана	pH	концентрация КСІ, моль-дм ⁻³	этанол:вода = 60:40, об%	Степень десороции иммооилизованного компонента, %		
ПА-10(Си)	3.5	_	_	1.26 ± 0.14		
	7.0	_	_	0.01 ± 0.005		
	9.0	_	_	0.03 ± 0.01		
	7.0	10-3	_	0.01 ± 0.003		
	7.0	10-2	_	0.05 ± 0.01		
	7.0	10-1	-	0.10 ± 0.02		
ПА-10(Lys)	3.5	_	_	2.42 ± 0.07		
	7.0	_	_	4.42 ± 0.26		
	9.0	_	_	10.12 ± 1.21		
	7.0	10-3	_	5.36 ± 0.41		
	7.0	10-2	_	8.74 ± 1.14		
	7.0	10-1	—	35.12 ± 1.17		
ПА-10(His)	3.5	_	_	0.48 ± 0.12		
	7.0	_	_	0.89 ± 0.09		
	9.0	-	_	15.6 ± 1.47		
	7.0	10-3	_	0.51 ± 0.07		
	7.0	10-2	_	2.8 ± 0.54		
	7.0	10-1	-	19.36 ± 0.40		
ПА-10(Acr)	3.5	_	_	2.51 ± 0.42		
~ /	7.0	-	_	0.37 ± 0.10		
	9.0	_	_	0.42 ± 0.13		
	7.0	10-3	_	0.44 ± 0.11		
	7.0	10-2	_	0.68 ± 0.14		
	7.0	10-1	_	2.71 ± 0.15		
	_	-	+	7.82 ± 0.25		



Рис. 2. Влияние pH (*a*, *e*, *d*, *ж*) и ионной силы раствора (*б*, *c*, *e*, *s*) на десорбцию в режиме ультрафильтрации ионов меди(II) [мембрана ПА-10(Cu)] (*a*, *б*), лизина [мембрана ПА-10(Lys)] (*b*, *c*), гистидина [мембрана ПА-10(His)] (*d*, *e*), 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида [мембрана ПА-10(Acr)] (*ж*, *s*).

а, в, д, ж — pH: 3.5 (1), 7.0 (2), 9.0 (3); б, г, е, з — c_{KCl} (моль-дм⁻³): 10⁻³ (1), 10⁻² (2), 10⁻¹ (3).





Изменение pH (снижение до 3.5 или рост до 9.0) и повышение ионной силы раствора (до 10^{-1} моль дм⁻³) приводит к возрастанию степени десорбции W им-мобилизованных компонентов. Однако рост значений W в существенной степени зависит от их природы. Для ПА-10(Cu) наблюдается увеличение этого показателя до ~1%, для ПА-10(Lys) — до ~45%, для ПА-10(His) — до ~30%, для ПА-10(Acr) — до ~2.5%.

Таким образом, при наиболее неблагоприятных условиях проведения ультрафильтрационного эксперимента остаточное количество меди(II), лизина, гистидина и 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида на поверхности мембраны ПА-10(–) составляет 0.86, 0.70, 1.25 и 1.04 мкмоль см⁻². Можно полагать, что различие полученных значений обусловлено вкладом в иммобилизацию неэлектростатических взаимодействий компонент/мембрана.

Выводы

Создание эффективной афинной фильтрационной системы предполагает решение двух основных задач: получение матрицы с регулируемыми фильтрационными свойствами и варьируемым количеством функциональных, используемых для иммобилизации компонентов групп и выбор способов иммобилизации и условий, обеспечивающих устойчивость систем иммобилизованный компонент/мембрана. Использованный в настоящей работе сополиамид с варьируемой концентрацией сульфонатных групп представляется перспективной основой для формирования матрицы. При этом применение сополимера обеспечивает равномерное распределение заряженных групп по разделительной поверхности мембран. Устойчивость фиксации активного компонента на поверхности носителя для выбранного способа иммобилизации определяется природой лиганда и свойствами десорбционной среды (рН, ионной силой, полярностью). В случае применения в качестве компонента иммобилизации аминокислот при pH выше их pI, когда поверхность мембраны и молекулы аминокислот заряжены одноименно, а также при увеличении концентрации соли в растворе до 10-1 моль-дм-3 степень десорбции достигает 35%. При иммобилизации 3,6-диамино-10-метилакридин хлорида наибольшая десорбция наблюдается в растворе с достаточно высокой ионной силой и в водно-органической среде. Совместное действие этих факторов приводит к возрастанию степени десорбции до 20-30%. В случае ПА-10(Си) основным фактором нестабильности системы является pH среды. Однако даже в кислой среде степень десорбции иммобилизованного компонента составляет 1-1.5%. В нейтральной среде с концентрацией соли, не превышающей 10-3 моль-дм-3, все изученные системы иммобилизованный компонент/мембрана демонстрируют хорошую устойчивость.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Смирнова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, директор Института биологии и экологии Владимирского государственного университета, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7588-3555

Список литературы

- [1] Membrane fabrication / Eds N. Hilal, A. Ismail, C. Wright. New York: CRC Press, 2015. P. 1–42. https://doi.org/10.1201/b18149
- [2] Comprehensive membrane science and engineering / Eds E. Drioli, L. Giorno. Amsterdam: Elsevier, 2010.
 V. 2. P. 65–84. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-093250-7.00037-2
- [3] Ulbricht M. Advanced functional polymer membranes // Polymer. 2006. V. 47. P. 2217–2262. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.01.084
- [4] Van Krevelen D., Nijenhuis K. Properties of polymers. Elsevier Sci., 2009. P. 189–227. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-054819-7.00007-8
- [5] Moad G., Solomon D. The chemistry of radical polymerization. Elsevier Sci., 2005. P. 333–412. https://doi.org/10.1007/978-0-080-91370-4
- [6] Назаров В. Г. Поверхностная модификация полимеров. М.: Москов. гос. ун-т печати, 2008. С. 248–443.
- [7] Тимакова К. А., Тарасов А. В., Федотов Ю. А., Лепешин С. А., Панов Ю. Т. Исследование бактерицидных свойств модифицированных полиамидных мембран // Мембраны и мембран. технологии. 2012. Т. 2. № 2. С. 74–84.
- [8] Emin C., Kurnia E., Katalia I., Ulbricht M. Polyarylsulfonebased blend ultrafiltration membrane with combined size and charge selectivity for protein separation // Separ. Purif. Technol. 2018. V. 198. P. 127–138. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.008
- [9] Wang J., Wu G., Shi W., Liu X., Ruan Ch., Xue M., Ge D. Affinity electromembrane with covalently coupled heparin for thrombin adsorption // J. Membr. Sci. 2013. V. 428. P. 70–77. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2012.11.015
- [10] Bai L., Liang H., Crittenden J., Qu F., Ding A., Ma J., Du X., Guo Sh., Li G. Surface modification of UF membranes with functionalized MWCNTs to control membrane fouling by NOM fractions // J. Membr. Sci. 2015. V. 492. P. 400–411. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.006
- [11] Lin Zh., Hu Ch., Wu X., Zhong W., Chen M., Zhang Q., Zhu A., Liu Q. Towards improved antifouling ability and separation performance of polyethersulfone ultrafiltration membranes through poly(ethylenimine) grafting // J. Membr. Sci. 2018. V. 554. P. 125–133. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.02.065
- [12] Fan J., Luo J., Song W., Wan Y. One-step purification of α₁-antitrypsin by regulating polyelectrolyte ligands on mussel-inspired membrane adsorber // J. Membr. Sci. 2017. V. 528. P. 155–162. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.01.037
- [13] Zhao Ch., Xue J., Ran F., Sun Sh. Modification of polyethersulfone membranes — A review of methods // Progr. Mater. Sci. 2013. V. 58. P. 76–150. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.07.002

- [14] Фатиянц Е. Х., Березкин В. В., Каграманов Г. Г. [19] См
- Методы модификации трековых мембран для разделения биологических объектов // Мембраны и мембран. технологии. 2013. Т. 3. № 1. С. 38–49.
- [15] Федотов Ю. А., Смирнова Н. Н., Емелин Е. А., Гитис С. С., Зотова Н. И., Субботин В. А., Гитис Л. С., Грудцын Ю. Д. Свойства ароматических сульфонатсодержащих сополиамидов // Высокомолекуляр. соединения. 1997. Т. 39А. № 7. С. 1206–1211 [Fedotov Yu. A., Smirnova N. N., Emelin E. A., Gitis S. S., Zotova N. I., Subbotin V. A., Gitis L. S., Grudtsyn Yu. D. Properties of sulfonatecontaining aromatic copolyamides // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. N 7. P. 814–819].
- [16] Dabrowski A. Adsorption from theory to practice // Adv. Colloid Interface Sci. 2001. V. 93. P. 135–224. https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8
- [17] Foo K. Y., Hameed B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems // Chem. Eng. J. 2010. V. 156. P. 2–10. https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013
- [18] Quiroga E., Ramirez-Pastor A. J. Statistical thermodynamics of molecules with multiple adsorption states: Application to protein adsorption // Chem. Phys. Lett. 2013. V. 556. P. 330–335. https://doi.org/10.1016/j.cplett.2012.11.019

[19] Смирнова Н. Н., Красильников И. В. Влияние природы иммобилизованных компонентов на адсорбционные и массообменные свойства ультрафильтрационных мембран на основе сульфонатсодержащего сополиамида // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 11. С. 1476–1487. https://doi.org/10.1134/S0044461819110148

[*Smirnova N. N., Krasil'nikov I. V.* An effect of the nature of immobilized components on the adsorption and mass transfer properties of ultrafiltration membranes based on sulfonate-containing copolyamide // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 11. P. 1570–1580. https://doi.org/10.1134/S1070427219110144].

- [20] Polyelectrolytes with Defined Molecular Architecture II / Ed. by M. Schmidt. Berlin, Heidelberg: Springer, 2004. P. 115–133. https://doi.org/10.1007/b10951
- [21] Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–24 [Kabanov V. A. Polyelectrolyte complexes in solution and in bulk // Russ. Chem. Rev. 2005. V. 74. N 1. P. 3–20. https:// doi.org/10.1070/RC2005v074n01ABEH001165].
- [22] Polyelectrolyte complexes in the dispersed and solid state. I. Principles and theory / Ed. by M. Müller. Berlin, Heidelberg: Springer, 2014. P. 181–226. https://doi.org/10.1007/978-3-642-40734-5

СТРУКТУРНЫЙ СОСТАВ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР: РЕЗОНАНС НА ЯДРАХ ¹Н И ¹³С

© Н. Махиянов

ПАО «Нижнекамскнефтехим», 423574, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, ул. Соболековская, д. 23 E-mail: nail-nk@rambler.ru

> Поступила в Редакцию 27 февраля 2020 г. После доработки 2 августа 2020 г. Принята к публикации 7 августа 2020 г.

Методом спектроскопии ЯМР в магнитном поле 16.4 Тл (частота Лармора при резонансе на протонах — 700 МГц) изучены промышленные образцы бутадиен-стирольных сополимеров. Представлена методика количественного определения структурного состава методом ЯМР¹H с расчетом вклада остаточных протонов дейтерированного растворителя по ¹³С-сателлитам. Обсуждается точность измерений при использовании спектроскопии ЯМР на ядрах ¹H и ¹³С.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный сополимер; спектроскопия ядерного магнитного резонанса; ¹³С-сателлиты; правильность и прецизионность количественных измерений DOI: 10.31857/S0044461821010102

Ввиду сочетания эластичности, прочности, термической устойчивости и легкости переработки бутадиен-стирольные сополимеры — востребованный продукт полимерной промышленности. Бутадиенстирольный каучук — один из первых полимерных объектов, исследованных методом спектроскопии ЯМР [1]. Бутадиен-стирольные сополимеры изучались с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах как ¹Н [1-14], так и ¹³С [11-13, 15-18], однако такие исследования актуальны до сих пор. Повышение рабочей частоты, улучшение разрешающей способности, отношения сигнал/шум и стабильности условий резонанса расширяют возможности ЯМР в определении структуры полимеров. В то же время современные химия и технология полимеров позволяют получать блочные и статистические бутадиен-стирольные сополимеры с высоким содержанием как стирольных, так и 1,2-бутадиеновых звеньев. Но разнообразие молекулярной архитектуры отражается в спектрах усложнением последних. Этим, очевидно, можно объяснить тот факт, что в исследованиях бутадиен-стирольных сополимеров [1-18], а также в международной методике ISO-21561 «Styrene-butadiene rubber (SBR) — Determination of the microstructure of solution-polymerized SBR» рассматриваются образцы с низким содержанием стирола и 1,2-звеньев.

Цель работы — решение методических и метрологических проблем при анализе бутадиен-стирольных сополимеров с высоким содержанием стирола и 1,2-бутадиена с помощью спектроскопии ЯМР.

Экспериментальная часть

Изучены промышленные марки каучуков ДССК-621, ДССК-628 (бутадиен-стирольные сополимеры со статистическим распределением мономерных звеньев различной конфигурации, которые произведены в ПАО «Нижнекамскнефтехим» по «растворной» технологии [19]) и зарубежные аналоги этих каучуков SLR-4602 Trinsco и HPR-850 JSR. В качестве образцов сравнения исследовали «эмульсионный» каучук СКС-30-АРКПН (ОАО «Синтезкаучук», Стерлитамак) и блок-сополимер Tufprene-A (Asahi Kasei).

Спектры получали на приборах Bruker-Avance-700-III-HD и Bruker-AM-360. Пробы — растворы исследуемых полимеров в дейтерированных растворителях: CDCl₃ и C₆D₆. Концентрация растворов составляла для исследований методом ЯМР ¹H ~2–3 мас%, для ЯМР ¹³С — ~20 мас%. Мощность возбуждающего импульса соответствовала значениям угла «опрокидывания» вектора ядерной намагни-
ченности ~30°-40°. Промежуток между импульсами составлял 20 с при регистрации спектров ЯМР ¹³С, а при резонансе на протонах — 8 с. Спектры ЯМР 13С записывали с подавлением спин-спинового взаимодействия ядер ¹³С с протонами в режиме inversegated decoupling. Химические сдвиги измеряли относительно сигналов остаточных протонов CDCl₃ $(\delta = 7.27), C_6 D_6 (\delta = 7.16)$ и ядер ¹³C ($\delta = 77.0$) CDCl₃. Число накоплений при резонансе на протонах составляло не менее 200, на ядрах ¹³С — не менее 3000. Измерения для каждой пробы повторяли трижды. Фурье-преобразование спада свободной индукции проводили в следующих вариантах: без какой-либо предварительной математической обработки, с экспоненциальным умножением и с преобразованием формы линии от лоренцевой к гауссовой. В двух последних случаях параметр уширения линии варьировали по 3-4 раза: при экспоненциальном умножении

в пределах 0.2–1 Гц, а при преобразовании формы линии от лоренцевой к гауссовой — в пределах, исключающих «провалы» сигналов ниже базовой линии. Таким образом, исходный массив для расчета погрешности каждого результата составлял не менее двадцати числовых значений.

На рисунках структурные элементы, содержащие резонирующие ядра, указаны заглавными буквами. Стирольное, бутадиеновые звенья в 1,4- и 1,2-конфигурациях обозначены как St, L и V соответственно (см. схему). Обозначения для стирольного звена: St₁ — метиленовая и St₂ — метиновая группы, St₃ четвертичный атом углерода, St₄ и St₈ — *орто-*, St₅ и St₇ — *мета-* и St₆ — *пара-*положения в ароматическом кольце. Метиленовые группы в 1,4-звене обозначены как L₁ и L₄, олефиновые — как L₂ и L₃. Обозначения для 1,2-звена: V₁ — метиленовая, V₂ — метиновая, V₃ — олефиновая и V₄ — виниленовая группы.

Схема триадного участка макромолекулы бутадиен-стирольного сополимера Слева направо: стирольное звено, бутадиеновые 1,4- и 1,2-звенья



Обсуждение результатов

Ограниченную информативность ЯМР ¹Н при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров иллюстрирует рис. 1: даже при частоте резонанса 700 МГц сигналы выглядят как перекрытые друг с другом группы уширенных линий. Обычно линии спектра ЯМР сужают повышением температуры и (или) разбавлением раствора. Первый из этих приемов неэффективен из-за низкой температуры кипения растворителей. В случае же разбавленных растворов возрастает систематическая погрешность, обусловленная вкладом остаточных протонов дейтерированного растворителя (область химических сдвигов 7.7-6.2 м. д. на рис. 1). Решить эту проблему можно различными способами, но каждый из них по-своему непрактичен. Так, методика «подавления сигнала растворителя» усложняет эксперимент, а в случае ЯМР ¹Н интегральные интенсивности близко расположенных в спектре линий могут исказиться. Другой

способ — подбор растворителя, сигналы остаточных протонов которого не перекрываются с сигналами изучаемого образца. Например, в работе [11] использовали дейтерированные хлористый метилен CD₂Cl₂ и тетрахлорэтилен $C_2D_2Cl_4$. Но CD_2Cl_2 — легколетуч, а C₂D₂Cl₄ — труднодоступен для низкобюджетных лабораторий; также в обоих случаях сигналы остаточных протонов накладываются на линии олефиновых протонов 1,2-звеньев. В ряде работ [1-6, 20] применяли апротонные растворители CCl₄ или CS₂, но при этом требуется высокая стабилизация резонансных условий. Также можно добавлять в используемый растворитель известное количество «внутреннего количественного стандарта». Однако при этом неизбежны погрешности из-за ошибок при взвешивании и различия скоростей улетучивания добавки и самого растворителя.

Но можно определить вклад остаточных протонов и при обычных условиях регистрации спектров. Речь идет об использовании сигнала, обусловлен-



Рис. 1. Спектр ЯМР ¹Н каучука ДССК (раствор в CDCl₃, частота Лармора — 700 МГц).

ного спин-спиновым взаимодействием через одну связь остаточных протонов с ядрами изотопа ¹³С. Это пара линий (¹³С-сателлит), отстоящих по обе стороны от сигнала протонов, ближайший «сосед» каждого из которых — ядро изотопа не ¹³С, но ¹²С (рис. 2). На рис. 2, 3 хорошо заметны преимущества CDCl₃ перед с C₆D₆. Во-первых, это бо́льшая на 50 Гц величина константы спин-спинового взаимодействия. Во-вторых, линии хлороформа уже, что улучшает отношение сигнал/шум. Сигнал бензола уширен спин-спиновым взаимодействием с ядрами дейтерия, при этом каждая линия в сигнале также уширена из-за большей по сравнению с хлороформом вязкости бензола. Вариация рабочей частоты (рис. 3) выявляет еще одно преимущество использования ¹³С-сателлитов. С понижением частоты Лармора разброс резонансов в частотном измерении сужается, в то время как положение ¹³С-сателлитов относительно сигнала основного изотопомера ¹²СН остается прежним. Поэтому при низком магнитном поле (рис. 3, δ , c) точность определения интегральной интенсивности ¹³С-сателлита будет выше. Такое преимущество нужно использовать при анализе бутадиен-стирольных сополимеров на спектрометрах ЯМР с низким, уровня 1 Тл, магнитным полем [12–14].

С учетом величин интегральных интенсивностей, указанных в табл. 1, молекулярной массы стирольного и бутадиенового звеньев, изотопного соотношения ¹³С/¹²С для расчета величины массового содержания стирольных звеньев составляем формулу

$$St = 100\% (S_2 - 182S_1) / (S_2 - 7S_1 + 1.2S_3 + 0.6S_4).$$
(1)



Рис. 2. Сигналы остаточных протонов CDCl₃ (*a*) и C₆D₆ (δ) в спектре ЯМР ¹H (700 МГц).

Формула расчета мольного содержания 1,2-звеньев в бутадиеновой части бутадиен-стирольных сополимеров, согласно отнесениям в табл. 1 и на рис. 1, выглядит следующим образом:

$$V = 100\% \cdot S_4 / (S_3 + 0.5S_4).$$
(2)

Содержание 1,4-звеньев вычисляется по условию нормировки V + L = 100%. Для соотношения $^{13}C/^{12}C$ использовали значение 1.1/98.9. Но в литературе для этой величины приводятся возможные значения в пределах 1.16/98.84-0.96/99.04 [21]. В нашем случае измеряемое в течение нескольких лет по спектру ЯМР ¹Н (рис. 2, a) содержание изотопа ¹³С для молекул с остаточными протонами в CDCl3 составляло значение ~1.08%, что несколько ниже по сравнению с 1.1%. Это можно объяснить влиянием примесей, дающих сигналы в области химических сдвигов ароматических протонов, и высокой динамикой изотопа ¹²С по сравнению с изотопом ¹³С при синтезе CDCl₃. Нетрудно убедиться, что вклад при расчете величины St по формуле (1), обусловленный изменением содержания изотопа ¹³С на несколько сотых долей процента, пренебрежимо мал.

Возможен и другой алгоритм расчета величин St и V — по сигналам алифатических протонов (рис. 1). Но в этой области спектра на участке 1.5-1.6 м. д. резонируют, в дополнение к другим примесям в дейтерированном растворителе [22], протоны воды, содержащейся в полимере и CDCl₃. К тому же хорошо известно [23, 24], что при хранении содержание воды и других примесей в дейтерированных растворителях заметно растет. Поэтому при расчете с использованием сигналов алифатических протонов возможна большая погрешность определения St и V.

Рассмотрим аспект правильности измерений. Степень близости к истинному значению ранее [2, 14] пытались определять с помощью эталонов, представляющих собой смеси полистирола, 1,2- и 1,4-полибутадиенов с известным содержанием каждой компоненты. Но такие смеси нельзя признать количественными эталонами даже для блок-сополимеров. Например, влияние терминальных, стыковых и разветвленных структур минимально при достаточно высокой молекулярной массе полимеров в смеси, но в этом случае трудно получить гомогенную смесь. Что касается статистического сополимера, то различия в спектрах с блок-сополимером настолько существенны, что смесь полимеров apriori нельзя признать количественным эталоном. Таким образом, очевидна невозможность применения количественных эталонов для проверки правильности измерений. Поэтому



Рис. 3. Участки спектров ЯМР ¹Н растворов каучука ДССК в С₆D₆ (*a*, *б*) и CDCl₃ (*b*, *c*).

в качестве «опорных» значений используем данные ЯМР ¹³С. Как и в случае полибутадиенов [25], можно показать, что при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров спектроскопия на ядрах ¹³С эффективнее протонного резонанса. Так, спектр ЯМР ¹³С зани-

Таблица 1

Границы интегральных интенсивностей участков спектров ЯМР (магнитное поле 16.4 Тл, растворитель — CDCl₃) бутадиен-стирольных сополимеров

Интегральная интенсивность	Химический сдвиг, м.д.	Резонирующее ядро
S_1	7.40–7.43	Протон изотопомера ¹³ CHCl ₃ (слабопольный ¹³ С-сателлит сигнала остаточных протонов CDCl ₃)
<i>S</i> ₂	6.20-7.70	Ароматические протоны стирольного звена, протоны изотопомеров ¹² CHCl ₃ и ¹³ CHCl ₃
S_3	5.05-6.20	Олефиновый протон 1,2-звена и протоны при двойной связи 1,4-звена
S_4	4.00-5.05	Виниленовые протоны 1,2-звена
S_5	144.7–149.0	Ядро четвертичного ¹³ С стирольного звена
S_6	138.0–144.7	Ядро олефинового ¹³ С в 1,2-звене
S_7	126.5–136.0	Ядра ¹³ С стирольного звена в <i>мета-</i> и <i>орто-</i> положениях и ядра ¹³ С при двой- ной связи 1,4-звена
S_8	123.0-126.5	Ядро ¹³ С стирольного звена в <i>пара</i> -положении
S_9	110.0–118.0	Ядро виниленового ¹³ С в 1,2-звене



Рис. 4. Участки спектра ЯМР ¹³С (частота Лармора — 176 МГц) каучука ДССК.

Образец	MR	P ¹ H	ЯМР ¹³ С				
	St	V	St	V			
ДССК-621	22.6 ± 0.2	61.4 ± 0.2	22.1 ± 0.3	60.3 ± 0.3			
SLR-4602	21.8 ± 0.2	62.1 ± 0.2	21.2 ± 0.3	61.8 ± 0.3			
ДССК-628	29.9 ± 0.3	60.0 ± 0.3	29.3 ± 0.3	59.8 ± 0.4			
HPR-850	28.6 ± 0.3	57.8 ± 0.3	27.7 ± 0.4	57.4 ± 0.4			
СКС-30-АРКПН	24.1 ± 0.2	16.2 ± 0.3	24.2 ± 0.3	16.4 ± 0.3			
Tufprene-A	42.1 ± 0.5	11.8 ± 0.3	41.8 ± 0.3	11.6 ± 0.3			

Таблица 2 Содержание стирольных (мас%) и 1,2-бутадиеновых (мол%) мономерных звеньев в бутадиен-стирольных сополимерах по данным спектроскопии ЯМР

мает почти 80 м. д. (рис. 4), а ЯМР ¹Н — всего 8 м. д. (рис. 1). Частота Лармора для ядер ¹³С в 4 раза ниже по сравнению с протонами, а ширина линий в обоих случаях практически одинакова. Следовательно, специфичность ЯМР ¹³С при исследовании бутадиен-стирольных сополимеров не менее чем в 2–3 раза выше по сравнению с ЯМР ¹Н.

Из-за высокой чувствительности магнитного экранирования ядер ¹³С к локальной структуре макромолекулы область спектра с резонансами алифатических углеродов выглядит как плотный набор линий (рис. 4, δ). Но в ненасыщенных фрагментах влияние магнитной анизотропии двойной связи и ароматического кольца превалирует над вкладом конформационных эффектов в магнитное экранирование. В итоге сигналы ядер ¹³С при двойных связях представлены отдельно расположенными группами линий (рис. 4, *a*), причем в более широкой области резонансов (~38 м. д.) по сравнению с алифатическими углеродами (~24 м. д.). Поэтому для анализа бутадиен-стирольных сополимеров выбрана слабопольная часть спектра ЯМР ¹³С (рис. 4, *a*). Используя значения молекулярных масс стирольных и бутадиеновых звеньев, стехиометрические соотношения для вкладов молекулярных групп в интегральные интенсивности сигналов (табл. 1), получаем формулы расчета величин St и V по данным спектров ЯМР ¹³С:

$$St = 100\% \cdot 52(S_5 + S_8)/[27(S_6 + S_7 + S_9) - 2(S_5 + S_8)],$$
(3)

$$V = 100\% (S_6 + S_9) / (S_6 + S_7 + S_9 - 2S_5 - 2S_8).$$
(4)

Анализ полученных результатов (табл. 2) выявил следующие закономерности. Во-первых, в большинстве случаев ЯМР ¹Н завышает значения и St, и V по сравнению с ЯМР ¹³С. Во-вторых, прецизионность ЯМР ¹³С оказалась не лучше, а в ряде случаев даже хуже ЯМР ¹Н. В-третьих, содержание стирольных звеньев не влияет на точность измерений, в то время как при высоких значениях V систематическое расхождение между данными ЯМР на ядрах ¹Н и ¹³С усиливается. И наконец, вопреки факту большей сложности спектров статистических сополимеров, прецизионность ЯМР ¹Н выглядит хуже в случае блок-сополимера.

Расхождение результатов ЯМР на ядрах ¹Н и ¹³С обусловлено, по-видимому, разницей в специфичности этих методов в отношении структур, отличных от звеньев макромолекулы. Прежде всего это терминальные и циклические участки, узлы разветвлений и сшивок. Также в продукте полимеризации присутствуют остатки мономеров и олигомеров, влаги, растворителя. И следует учитывать, что исследуемая в ЯМР высокого разрешения проба — это раствор изучаемого вещества в дейтерированном растворителе, который и сам тоже содержит многочисленные примеси [22–24]. Очевидно, все это вносит в случае ЯМР ¹³С меньший по сравнению с ЯМР ¹Н вклад в интегральные интенсивности, используемые в формулах расчета St и V. Худшую прецизионность ЯМР 13С можно объяснить следующими причинами. Вопервых, большая ширина спектра усиливает вклад погрешностей, обусловленных искажениями фазы и (или) базовой линии. Во-вторых, отношение сигнал/ шум в ЯМР ¹³С ниже, чем в ЯМР ¹Н, что увеличивает случайную погрешность определения интегральной интенсивности [26]. Усиление расхождений для ЯМР на ядрах ¹Н и ¹³С при высоких значениях V объяснимо с учетом резкого изменения локальной структуры цепи (что сказывается на магнитном экранировании)

при «замене» в сегменте Куна 1,4-звена на 1,2-звено [27]. С ростом V приумножаются варианты структурных сочетаний, что отражается в спектрах расширением областей химических сдвигов и перекрыванием сигналов. По-видимому, это проявляется сильнее в ЯМР ¹Н. Аналогичный эффект ожидаем и для стирольных звеньев. Но для изученных бутадиен-стирольных сополимеров вариация величины St не столь велика по сравнению с V, поэтому можно предположить пренебрежимо малое влияние первой из этих величин на фоне влияния второй. Прецизионность определения St для блок-сополимера при использовании ЯМР ¹Н могла понизиться из-за чувствительности химического сдвига ароматических протонов к строению блоков стирольных звеньев [1, 3-8]. Распределение блоков по протяженности и варианты сочетаний асимметричных стирольных звеньев обусловливают расширение области химических сдвигов в сильное магнитное поле. В результате сигналы ароматических и олефиновых (1,2-звеньев) протонов (рис. 1) сближаются, что повышает погрешность определения значений интегральной интенсивности.

Эти факты свидетельствуют в пользу ЯМР ¹³С как метода определения «опорных» значений. Уровень точности измерений в данном случае подтверждают следующие обстоятельства. Для недопущения явления «насыщения» спиновой системы были оценены значения времени спин-решеточной релаксации T₁, измеренные селективно для ядер в различных структурах при температуре, концентрации раствора и частоте Лармора, близких к условиям съемки наших спектров. Согласно литературным данным [28–36], максимальные значения T₁ соответствуют 3.6 с для ¹³С и 1.2 с для протонов. Но эти результаты были получены при относительно низких магнитных полях. Однако молекулярная подвижность в изучаемых пробах достаточно высока, что, согласно [37], позволяет избежать заметного роста Т1 при повышении магнитного поля. Указанные максимальные значения Т₁ относятся к полибутадиенам с низким содержанием 1,2-звеньев. В изученных нами бутадиен-стирольных сополимерах содержание и стирольных, и 1,2-звеньев высокое (табл. 2). И в данном случае, согласно литературным данным [28-36], следует ожидать еще меньших значений Т₁. Далее учтем, что, как указано в Экспериментальной части, мощность возбуждающих импульсов намного ниже максимальной (30°-40° против 90°). Поэтому установленный промежуток между импульсами в 20 с для ядер ¹³С и 8 с для протонов вполне достаточен для того, чтобы избежать «насыщения» спиновой системы.

Еще один фактор, подтверждающий уровень точности при съемке спектров ЯМР ¹³С, — нейтрализация ядерного эффекта Оверхаузера. Некоторые исследователи [30] игнорируют это явление, полагая разброс коэффициентов эффекта Оверхаузера пренебрежимо малым. В нашем случае анализ литературных данных показывает, что это не так. Коэффициенты эффекта Оверхаузера в различных молекулярных группах полибутадиена разбросаны в диапазоне 2.3–3.3 [28], для бутадиен-стирольных сополимеров — в диапазоне 2.3-2.7, а для четвертичного углерода стирольного звена приводится значение 1.3 [38]. Поэтому необходима нейтрализация влияния эффекта Оверхаузера. Для этого подавление спин-спинового взаимодействия в гетероядерном (¹³C–¹H) режиме осуществляли только во время регистрации отклика спиновой системы (режим inverse gated decoupling, см. Экспериментальную часть). И наконец, соблюдение условий, необходимых при количественных измерениях, можно контролировать по очевидным кратным соотношениям для интегральных интенсивностей сигналов в спектре ЯМР ¹³С (табл. 1): $S_5 = S_8$ и $S_6 = S_9$. Для использованных в настоящей работе спектров эти соотношения выполнялись с точностью на уровне 1-2 отн%.

При анализе бутадиен-стирольных сополимеров приходится в дополнение к спектру ЯМР ¹Н регистрировать также и спектр ЯМР ¹³С для определения содержания *цис-* и *транс-*изомеров 1,4-бутадиеновых звеньев [19]. Также следует учитывать перспективы использования спектрометров, оснащенных постоянными магнитами [12–14]. Обладая современным методическим арсеналом ЯМР, эти приборы сравнимы по стоимости с инфракрасными спектрометрами. Очевидно, дальнейший прогресс техники ЯМР позволит сблизить количественный анализ на ядрах ¹Н и ¹³С по критерию цена/точность.

Выводы

При определении структурного состава бутадиен-стирольных сополимеров методом ЯМР ¹Н вклад сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя можно рассчитывать по ¹³С-сателлитам. При этом дополнительных и (или) усложняющих эксперимент усилий не требуется. Предложенный методический прием можно применять также и для других сополимеров стирола, например, с изопреном или акрилонитрилом.

Между результатами ЯМР ¹³С и ЯМР ¹Н при анализе структурного состава бутадиен-стирольных сополимеров наблюдается систематическое расхождение. Ввиду невозможности использования количественных эталонов данные ЯМР ¹³С как метода с большей спектральной специфичностью следует воспринимать как опорные значения. Поэтому для высокоточных измерений, например при анализе стандартных образцов бутадиен-стирольных сополимеров для последующей калибровки инфракрасных спектрометров, рекомендуется использовать количественную спектроскопию ЯМР ¹³С.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Махиянов Наиль, к.ф.-м.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-2520-2499

Список литературы

- Bovey F. A., Tiers G. V. D., Filipovich G. Polymer NSR spectroscopy. I. The motion and configuration of polymer chains in solution // J. Polym. Sci. 1959. V. 38. N 133. P. 73–90. https://doi.org/10.1002/pol.1959.1203813308
- [2] Senn W. L. Analysis of styrene-butadiene copolymers by NMR spectroscopy // Anal. Chem. Acta. 1963. V. 29.

N 6. P. 505–509. https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)88657-2

 $M_{\rm e} = 1.4 \text{ M}$ NMP second site and size of second

- [3] Mochel V.D. NMR composition analysis of copolymers // Rubb. Chem. Technol. 1967. V. 40. N 4. P. 1200– 1211. https://doi.org/10.5254/1.3539131
- [4] Mochel V. D. Nuclear magnetic resonance-analog computer method for «block styrene» // Macromolecules. 1969. V. 2. N 5. P. 537–540. https://doi.org/10.1021/ma60011a017
- [5] Mochel V. D., Johnson B. L. Monomer sequence distribution in butadiene styrene copolymers // Rubb. Chem. Technol. 1970. V. 43. N 5. P. 1138–1153. https://doi.org/10.5254/1.3547315
- [6] Mochel V. D., Claxton W. E. Reduction of composite NMR spectra by using an analog computer // J. Polym. Sci. Part A-1. 1971. V. 9. N 2. P. 345–362. https://doi.org/10.1002/pol.1971.150090210
- [7] Sardelis K., Michels H. J., Allen G. Graded block and randomized copolymers of butadiene-styrene // Polymer. 1984. V. 25. N 7. P. 1011–1019. https://doi.org/10.1016/0032-3861(84)90089-2
- [8] Kato N., Harada M., Miyagi A. Styrene sequence distribution of styrene-butadiene copolymers // Analyt. Sci. 1991. V. 7. Suppl. P. 1605–1608. https://doi.org/10.2116/analsci.7.Supple 1605
- [9] Sardashti M., Gislason J. J., Lai X., Stewart C. A., O'Donnel D. J. Determination of total styrene in styrene/butadiene block copolymers by process NMR and chemometrics modeling // Appl. Spectrosc. 2001. V. 55. N 4. P. 467–471.

https://doi.org/10.1366/0003702011951984

- [10] Khoee S., Sorkhii M. Microstructure analysis of brominated styrene–butadiene rubber // Polym. Eng. Sci. 2007. V. 47. N 2. P. 87–94. https://doi.org/10.1002/pen.20672
- [11] Ventura A., Chenal T., Bria M., Bonnet F., Zinck P., Ngono-Ravache Y., Balanzat E., Visseaux M. Transstereospecific polymerization of butadiene and random copolymerization with styrene using borohydrido neodymium/magnesium dialkyl catalysts // Eur. Polym. J. 2013. V. 49. N 12. P. 4130–4140. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.09.019
- Singh K., Blumich B. Desktop NMR spectroscopy for quality control of raw rubber // Macromol. Symp. 2016. V. 365. N 1. P. 191–193. https://doi.org/10.1002/masy.201650001
- [13] Singh K., Blumich B. Compact low-field NMR spectroscopy and chemometrics: A tool box for quality control of raw rubber // Polymer. 2018. V. 141. P. 154– 165. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.02.057
- [14] Chakrapani S. B., Minkler M. J., Beckingham B.S. Low-field ¹H-NMR spectroscopy for compositional analysis of multicomponent polymer systems // Analyst. 2019. V. 144. N 5. P. 1679–1686. https://doi.org/10.1039/C8AN01810C
- [15] Katritzky A. R., Weiss D. E. Carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of polymers. Part IV. Peak assignment for styrene–butadiene copolymers // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1975. N 1. P. 21–26. https://doi.org/10.1039/P29750000021
- [16] Segre A. L., Delfini M., Conti F., Boicelli A. N.m.r. studies of butadiene — styrene copolymers // Polymer. 1975. V. 16. N 5. P. 338–344. https://doi.org/10.1016/0032-3861(75)90028-2
- [17] Jiao S. K., Chen X. N., Hu L. P., Yan B. Z. Study on the sequence structure of SBR by ¹³C–NMR method. I. Assignment for unsaturated carbons spectra // Chin. J. Polym. Sci. 1990. V. 8. N 1. P.17–24.
- [18] Walsh N. G., Hardy J. K., Rinaldi P. L. Use of ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy and principal component analysis for automated analysis of styrene/ butadiene copolymers // Appl. Spectrosc. 1997. V. 51. N 6. P. 889–897.

https://doi.org/10.1366/0003702971941205

[19] Вагизов А. М., Хусаинова Г. Р., Ахметов И. Г., Сахабутдинов А. Г. Сополимеризация бутадиена-1,3 и стирола под действием н.-бутиллития в присутствии аминосодержащего модификатора в гексане // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 1. С. 95–102 [Vagizov A. M., Khusainova G. R., Ahmetov I. G., Sakhabutdinov A. G. Copolymerization of 1,3-butadiene and styrene under the action of n-butyllithium in the presence of an amine-containing modifier in hexane // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 1. P. 125–131.

https://doi.org/10.1134/S1070427216010201].

[20] Орлов А. С., Киселев С. А., Киселева Е. А., Будеева А. В., Машуков В. И. Определение состава бутадиен-стирольных каучуков методом ИК спектроскопии НПВО // Журн. прикл. спектр. 2013. Т. 80. № 1. С. 51–57 [*Orlov A. S., Kiselev S. A., Kiseleva E. A., Budeeva A. V., Mashukov V. I.* Determination of styrene-butadiene rubber composition by attenuated total internal reflection infrared spectroscopy // J. Appl. Spectrosc. 2013. V. 80. N 1. P. 47–53.

https://doi.org/10.1007/s10812-013-9719-2].

- [21] Meija J., Coplen T. B., Berglund M., Brand W. A., De Biuvre P., Gruning M., Holden N. E., Irrgeher J., Loss R. D., Walczyk Th., Prohaska Th. Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem. 2016. V. 88. N 3. P. 293– 306. https://doi.org/10.1515/pac-2015-0503
- [22] Fulmer G. R., Miller A. J. M., Sherden N. H., Gottlieb H. E., Nudelman A., Stoltz B.M., Bercaw J. E., Goldberg K. I. NMR chemical shifts of trace impurities: Common laboratory solvents, organics, and gases in deuterated solvents relevant to the organometallic chemist // Organometallics. 2010. V. 29. N 9. P. 2176–2179.

https://doi.org/10.1021/om100106e

- [23] Hatada K., Kitayama T., Ute K. Application of highresolution NMR spectroscopy to polymer chemistry // Ann. Rep. NMR Spectrosc. 1993. V. 26. P. 99–210. https://doi.org/10.1016/S0066-4103(08)60059-9
- [24] Kupka T. Complete basis set B3LYP NMR calculations of CDCl₃ solvent's water fine spectral details // Magn. Reson. Chem. 2008. V. 46. N 9. P. 851–858. https://doi.org/10.1002/mrc.2270
- [25] Махиянов Н. Определение конфигурационно-изомерного состава полибутадиенов с помощью спектроскопии ЯМР на ядрах ¹Н и ¹³С // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54А. № 2. С. 195–207 [Makhiyanov N. Determination of configurational isomers in polybutadienes by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 2. P. 69–80.

https://doi.org/10.1134/S0965545X12020071].

- [26] Giraudeau P. Challenges and perspectives in quantitative NMR // Magn. Reson. Chem. 2017. V. 55. N 1. P. 61–69. https://doi.org/10.1002/mrc.4475
- [27] Махиянов Н., Миннигалиев М. М., Аминова Р. М. Химические сдвиги ЯМР ¹³С и локальная структура цис-1,4-полибутадиена: расчет и эксперимент // Высокомолекуляр. соединения. 2016. Т. 58А. № 2. С. 111–120. https://doi.org/10.7868/S2308112016020140

[*Makhiyanov N., Minnegaliev M. M., Aminova R. M.* ¹³C NMR chemical shifts and local structure of cis-1,4-polybutadiene: Calculation and experiment // Polym. Sci. Ser. A. 2016. V. 58. N 2. P. 121–129. https://doi.org/10.1134/S0965545X1602014029].

[28] *Ni Sh., Shen L., Yu F., Qian B.* Carbon-13 NMR study on molecular motion of 1,2-polybutadiene in solution.

1. Structure dependence of molecular motion // Chin. J. Polym. Sci. 1986. V. 4. N 1. P. 8–16.

- [29] Van der Velden G., Didden C., Veermans T., Beulen J. A new method for the microstructure determination of polybutadiene with *cis*-1,4, *trans*-1,4, and vinyl-1,2 units by carbon-13 NMR // Macromolecules. 1987. V. 20. N 6. P. 1252–1256. https://doi.org/10.1021/ma00172a016
- [30] Sato H., Takebayashi K., Tanaka Y. Analysis of carbon-13 NMR of polybutadiene by means of low molecular weight model compounds // Macromolecules. 1987. V. 20. N 10. P. 2418–2423. https://doi.org/10.1021/ma00176a016
- [31] Mao Sh., Ni Sh., Du Y., Shen L. Entangled network formation in concentrated solutions of 1,2-polybutadiene by ¹³C n.m.r. relaxation study // Polymer. 1995. V. 36. N 17. P. 3409–3411. https://doi.org/10.1016/0032-3861(95)99444-Y
- [32] Krajewski-Bertrand M. A., Laupretre F. ¹³C NMR investigation of the size of the moving units in polybutadienes of various microstructures // Macromolecules. 1996. V. 29. N 23. P. 7616–7618. https://doi.org/10.1021/ma951824h
- [33] Lauprětre F., Monnerie L., Vogl O. ¹³C NMR spectroscopy of head-to-head polystyrene: Molecular motion in solution // Eur. Polym. J. 1978. V. 14. N 12. P. 981–984.

https://doi.org/10.1016/0014-3057(78)90154-4

[34] Gronski W., Murayama N., Mannewitz Cl., Cantow H.-J. Beziehungen zwischen molekularbewegung und kettenstruktur in styrol/butadiencopolymeren durch messungen der ¹³C-spin-gitterrelaxation // Makromol. Chem. 1975. N S19751. P. 485–490.

https://doi.org/10.1002/macp.1975.020011975133

[35] *Махиянов Н., Садыков Р. Х.* Спектры ПМР и внутреннее вращение в цис-1.4-полибутадиене // ЖСХ. 1991. Т. 32. № 6. С. 57–60 [*Makhiyanov N., Sadykov R. Kh.* PMR spectra and internal rotation in cis-1,4-polybutadiene // J. Struct. Chem. 1992. V. 32. N 6. P. 820–823.

https://doi.org/10.1007/BF00747447].

- [36] Heatley F., Wood B. Proton relaxation in polystyrene in dilute solution. Application of the selective inversion technique // Polymer. 1979. V. 20. N 12. P. 1512–1514. https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90017-X
- [37] Bovey F. A., Jelinski L. W. The observation of chain motion in macromolecules by carbon-13 and deuterium nuclear magnetic resonance spectroscopy // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. N 4. P. 571–583. https://doi.org/10.1021/j100250a006
- [38] Visintainer J. Determination of the microstructure of acrylonitrile-butadiene and styrene-butadiene copolymers using carbon-13 NMR // Polym. Bull. 1984. V. 11. N 1. P. 63–67. https://doi.org/10.1007/BF00401716

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ИЗОПРЕНА В ПРИСУТСТВИИ НЕОДИМСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

© Э. Н. Мифтахов¹, И. Ш. Насыров², С. А. Мустафина¹, В. П. Захаров¹

 ¹ Башкирский государственный университет, 450076, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди, д. 32
 ² ОАО «Синтез каучук», 453110, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Техническая, д. 14 E-mail: promif@mail.ru

> Поступила в Редакцию 20 февраля 2020 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 12 августа 2020 г.

Представлены результаты исследования кинетики процесса получения полиизопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем в условиях предварительного гидродинамического воздействия на стадии приготовления каталитического комплекса. Математические методы исследования позволили расширить результаты лабораторных исследований до масштаба непрерывного промышленного производства и оценить влияние дозировок триизобутилалюминия и диизобутилалюминийгидрида на молекулярные характеристики получаемого продукта. Продемонстрирована существенная роль в механизме ограничения роста полимерных цепей триизобутилалюминия, присутствующего изначально в составе каталитического комплекса.

Ключевые слова: *полиизопрен; молекулярно-массовое распределение; неодимовый катализатор; СКИ-5* DOI: 10.31857/S0044461821010114

Результатом активных исследований в области лантаноидсодержащих каталитических систем [1, 2] стало внедрение данного типа катализатора в процесс производства синтетического изопренового каучука. Одной из ключевых особенностей лантаноидсодержащих каталитических систем является способность образовывать полимерные цепи главным образом с 1,4-присоединением звеньев [3, 4]. Лантаноидсодержащие катализаторы являются 1,4-иис-регулирующими [5], среди возможных вариантов присоединения мономера в полимерную цепь возможно небольшое содержание только 3,4-звеньев. Промышленно реализованным лантаноидсодержащим катализатором полимеризации изопрена является каталитическая система на основе хлорида неодима [6]. Эта система достаточна проста в приготовлении, имеет высокую полимеризационную активность, позволяет получать полимер с высокой стереои региоселективностью (содержание цис-1,4-звеньев

более 97%, присоединение 1,4-звеньев изопрена исключительно по типу голова–хвост) и с заданными молекулярными параметрами [7, 8]. В процессе синтеза полиизопрена олигомеры изопрена и гель-фракция не образуются. Эти особенности позволяют приблизить товарный каучук по своим потребительским свойствам к натуральному каучуку.

Полиизопрен, получаемый в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, в России известен под торговыми марками СКИ-5, активно применяющийся в шинной и резинотехнической промышленности, и СКИ-5ПМ, который применяется при изготовлении цветных резиновых изделий, обуви и изделий для пищевой промышленности и медицины.

Одной из особенностей молекулярно-массового распределения при синтезе полиизопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем является высокая полидисперсность. Это связано с

УДК 519.62, 678.7

наличием в системе кинетически неэквивалентных активных центров, способных производить макромолекулы определенной массы. В силу гетерогенной природы катализатора возникающая полицентровость вполне логично объясняется наличием дефектов кристаллической решетки, а также характерных для катализатора различных шероховатостей на его поверхности [9]. Достаточно распространенным способом модификации каталитической системы является введение добавок реагентов, которые способствуют диспергированию частиц катализатора и увеличивают его активность. Отдельно стоит выделить способ воздействия на поверхностную структуру катализатора путем изменения гидродинамического режима [10, 11]. Данный подход к улучшению молекулярных характеристик полимеров наиболее применим в условиях промышленного производства. В связи с этим интерес представляет исследование физико-химических закономерностей полимеризации изопрена в присутствии модифицированных под действием гидродинамического воздействия каталитических систем на стадии их приготовления с использованием средств математического моделирования [12].

Цель работы — физико-химические исследования кинетики процесса полимеризации изопрена в присутствии неодимсодержащих каталитических систем, а также оценка влияния различных дозировок диизобутилалюминийгидрида на молекулярные характеристики получаемого продукта с применением средств математического моделирования.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований использовали: хлорид неодима, NdCl₃ 0.8H₂O, получен осушкой товарного гексагидрата хлорида неодима с содержанием Nd₂O₃/TREO = 99.90 мас% (TREO — сумма оксидов редкоземельных элементов); изопентан (2-метилбутан), С5H12, по ТУ 38.103415-78 с изм. 1-55, массовая доля основного вещества не менее 96.5%; изопрен (2-метил-1,3-бутадиен), *i*-C₅H₈, по ТУ 38.103659–88, сорт высший, массовая доля основного вещества не менее 97.0%; пиперилен (1,3-пентадиен), C₅H₁₀, по ТУ 38.10330-83 с изм. 1-3, марки П-1, массовая доля основного вещества не менее 97% (техническая смесь цис- и транс-изомеров в соотношении 35:65); триизобутилалюминий технический по ТУ 38.103154-79 с изм. 1-8, сорт высший, Al(*i*-C₄H₉)₃, массовая доля основного вещества не менее 40%; изопропиловый спирт, ИПС (2-пропанол), *i*-C₃H₇OH, ГОСТ 9805-84, марка «абсолютированный», массовая доля основного вещества не менее 99.7%; парафин нефтяной жидкий фракции C_{14} - C_{17} , по ТУ 0255-023-05766480–2006, марка «А».

В лабораторных условиях с использованием неодимовой каталитической системы состава NdCl3·nИПС-ТИБА-Рір = 1/13/2.6 [ТИБА — Al(*i*-C₄H₉)₃, Pip пиперилен], приготовленных из суспензии NdCl₃·*n*ИПС в жидком парафине фракции C₁₄-C₁₇ двумя разными способами, проводили полимеризацию изопрена в растворе изопентана при следующих условиях: концентрация изопрена $c_{\rm M} = 1.5$ моль \cdot л⁻¹, катализатора $c_{\rm Nd} = 0.7$ ммоль·л⁻¹, температура 20°С, одинаковая конверсия. В первом способе приготовления катализатора использовали суспензию изопропанольного комплекса хлорида неодима, полученную путем перемешивания осушенного от кристаллогидратной воды хлорида неодима NdCl₃·0.8H₂O с расчетным количеством изопропилового спирта в жидком парафине, во втором способе суспензию NdCl3·nИПС подвергали гидродинамическому воздействию в трубчатом турбулентном аппарате диффузор-конфузорной конструкции. В опытах варьировали содержание изопропилового спирта, внедренного в комплекс хлорида неодима. Содержание NdCl₃ в суспензии составляло 9 мас% по неодиму.

Для проведения анализа кинетической неоднородности двух катализаторов проводилось решение обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения синтезированных полиизопренов [13, 14]. Целью ее решения является нахождение функции распределения активных центров $\varphi(\lambda)$ исходя из соотношения

$$q_{\mathfrak{KC\Pi}}(M) = \int_{0}^{\infty} \varphi(\lambda) K(\lambda, M) d\lambda, \qquad (1)$$

где $q_{3\kappa cn}(M)$ — экспериментальная кривая молекулярно-массового распределения; $K(\lambda, M)$ — функция, отражающая механизм полимеризации; λ — статистический параметр полимеризации Френкеля.

В постановке задача (1) представляет собой интегральное уравнение Фредгольма первого рода. В качестве ядра интегрального уравнения (1) можно использовать функцию распределения Флори $q_n(M) = \beta e^{-\beta M}$, имеющую наиболее общий характер по отношению к процессам ионно-координационной полимеризации диенов [13].

Поскольку малым возмущениям входного параметра $q_{3\kappa cn}(M)$ могут соответствовать большие отклонения решений $\varphi(\lambda)$, данная задача является некорректно поставленной, для численного решения которой применялся метод регуляризации Тихонова [15, 16].

В результате проведенного исследования [17] было обнаружено, что кинетическая неоднородность неодимового катализатора NdCl₃·nИПС-ТИБА-Рір определяется количеством входящего в состав каталитического комплекса изопропилового спирта. В случае, когда содержание изопропилового спирта на 1 моль NdCl₃ находится в интервале значений 0.75-1.71 моль, катализатор на основе неодима характеризуется наличием двух типов активных центров: типа A_{Nd} (с характерным для него значением молекулярной массы $\ln M = 12.8$) и типа B_{Nd} ($\ln M = 14.1$). В случае увеличения содержания изопропилового спирта в составе комплекса до значения 1.95-2.43 каталитическая система преобразуется в систему, содержащую один тип активного центра C_{Nd} (моноцентровая система). Характерная для данного типа активного центра молекулярная масса составляет $\ln M = 13.4$, а его реакционная способность занимает промежуточное положение между активными центрами типа A_{Nd} и B_{Nd}. Распределение активных центров при различном содержании изопропилового спирта показано на рис. 1.

Обсуждение результатов

Гидродинамическое воздействие на реакционную смесь синтеза NdCl₃·*n*ИПС приводит к увеличению содержания в составе комплекса изопропилового спирта и формированию моноцентрового катализатора, состоящего из активных центров типа C_{Nd} . Лигандное окружение (L) неодима с координационным числом 6 может включать *i*-Bu₃Al, *i*-Bu₂AlCl и μ (Cl—Nd—Cl). Будем считать также, что изопропиловый спирт полностью удаляется из исходного

1. Рост цепи



Рис. 1. Распределение активных центров неодимового катализатора NdCl₃ *п*ИПС–ТИБА–Рір (ТИБА — три-изобутилалюминий, Рір — пиперилен) по кинетиче-ской неоднородности.

ИПС/NdCl₃: 1 — 0.75–1.71, 2 — 1.95–2.43.

внешнесферного комплекса, а стадия инициирования является мгновенной для случая фор-полимеризации с пипериленом. Активный центр содержит как минимум одно звено Рір и существует в виде π_{anti} -комплекса. Рост цепи происходит по σ -связи Nd—C, которая возникает при $\pi_{anti} \rightarrow \sigma$ изомеризации активного центра. Регулирование вязкости получаемого 1,4-цис-полиизопрена проводится изменением подачи в раствор изопрена смеси диизобутилалюминийгидрида и триизобутилалюминия в пределах от 10 до 50 г.м-3 раствора изопрена по диизобутилалюминийгидриду и газообразного водорода в количестве 0.5-1.0 нм³ на 1 т изопрена [6]. На основании проведенных исследований кинетический механизм ведения полимеризации изопрена представим в виде следующих стадий:



2. Передача цепи на мономер



3. Передача цепи на триизобутилалюминий



4. Передача цепи на диизобутилалюминийгидрид



Поскольку каждая стадия полимеризации изопрена характеризуется соответствующей скоростью протекания, на основе приведенного механизма можно составить систему обыкновенных дифференциальных уравнений, представляющую собой кинетическую модель процесса [12]. Численное решение системы позволяет сделать прогноз основных молекулярных характеристик и скорости расхода реагентов в течение всего периода полимеризации. Ранее в работах [18, 19] было приведено полное описание математической модели процесса полимеризации изопрена на неодимсодержащей каталитической системе. На основе разработанной математической модели и с учетом преобразований [20], необходимых для описания процесса в каскаде реакторов, был разработан программный комплекс [21], позволяющий прогнозировать основные молекулярные характеристики продукта в непрерывном режиме ведения процесса.

С использованием программного комплекса и построенного кинетического механизма был проведен вычислительный эксперимент по определению основных молекулярных характеристик для непрерывного процесса полимеризации на каталитической системе NdCl₃-*n*ИПС–ТИБА–Рір. Условия эксперимента задавались близкими к условиям реального действующего производства:

— каталитическая система — NdCl₃·nИПС-ТИБА-Рір,

— соотношение NdCl₃/ТИБА/Pip = 1/12/2 моль,

- количество реакторов в каскаде 3,
- тип реактора реактор идеального смешения,
- рабочий объем реактора 16.6 м³,

— начальная температура раствора изопрена в изопентане — 0°С,

— массовый расход — 20 т·ч⁻¹,

— нагрузка на батарею по мономерам — 4.2 т·ч⁻¹,

 — концентрация изопрена в изопентане — 15 мас%,
 — расход неодимового катализатора — 1 моль NdCl₃/10 000 моль изопрена,

— дозировка регулятора молекулярной массы (диизобутилалюминийгидрид — АОС) — 0.04 кг на 1 т мономера.

Для проведения расчетов использовались следующие значения кинетических параметров [22]: $k_p = 48 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{a1} = 8.16 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_{a2} = 0.96 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, $k_m = 0.0048 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$, где k_p , k_{a1}, k_{a2}, k_m — константы, характеризующие скорость реакции роста цепи, передачи цепи на диизобутилалюминий и мономер соответственно.

Рассчитанные зависимости конверсии и усредненных молекулярных масс удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента (рис. 2).

Проведение вычислительных экспериментов с различными дозировками исходных реагентов позволяет оценить их влияние на молекулярную массу синтезируемого полимера. С целью оценки влияния диизобутилалюминийгидрида на молекулярные массы полиизопрена была проведена серия расчетов зависимостей усредненных молекулярных масс (см. таблицу, рис. 3).

Индукционный период (рис. 3) с последующим снижением молекулярных масс объясняется общим снижением концентрации мономера в смеси. В то же время повышение концентрации диизобутилалюминийгидрида в системе приводит к увеличению доли реакций передачи цепи в совокупности с другими реакциями и, как следствие, к ограничению длины полимерных цепей и снижению молекулярной массы.

Следует отметить, что изменение концентрации диизобутилалюминийгидрида от 100 до 10% приво-



Рис. 2. Зависимость конверсии (*a*), среднечисленной (б) и среднемассовой молекулярной массы полиизопрена
(*в*) от времени для каждого полимеризатора (*линия* — результаты вычислений, *точки* — эксперимент).
Полимеризаторы с I по III — реакторы каскада

для организации непрерывного производства.



Рис. 3. Зависимость среднечисленной (*a*) и среднемассовой молекулярной массы полиизопрена (б) от времени при различной дозировке диизобутилалюминийгидрида (25, 50 и 100% от исходной концентрации).

дит к увеличению усредненных молекулярных характеристик. Таким образом, дозируя диизобутилалюминийгидрид в некотором диапазоне исходной концентрации реагентов, можно регулировать значение молекулярной массы получаемого продукта. Однако умеренные изменения значений молекулярных масс свидетельствуют о том, что механизм обрыва цепи в результате взаимодействия с диизобутилалюминийгидридом не является единственным, большое влияние на обрыв цепей также оказывает взаимодействие с триизобутилалюминием, присут-

Расчетные значения усредненных молекулярных характеристик при различной концентрации диизобутилалюминийгидрида при конверсии 75%

Концентрация диизобутилалюминий- гидрида от исходной, %	Среднечисленная молекулярная масса <i>M</i> _n	Среднемассовая молекулярная масса $M_{\rm w}$	Концентрация диизобутилалюминий- гидрида от исходной, %	Среднечисленная молекулярная масса <i>M</i> _n	Среднемассовая молекулярная масса <i>M</i> _w
100	382241	770766	50	421702	847858
90	389531	785026	40	430593	865195
80	397104	799832	30	439867	883269
70	404978	815215	20	449550	902127
60	413171	831211	10	459668	921822

ствующим в системе изначально в составе каталитического комплекса, и взаимодействие растущей цепи с молекулами мономера.

Выводы

Путем решения обратной задачи формирования молекулярно-массового распределения обнаружено, что оказываемое гидродинамическое воздействие на стадии приготовления каталитического комплекса на основе хлорида неодима приводит к увеличению содержания внедренного в комплекс изопропилового спирта и, как следствие, создает условия для формирования моноцентрового катализатора. Использование средств математического моделирования для процесса полимеризации изопрена позволяет проводить исследование по изменению молекулярных характеристик получаемого продукта для периодического/непрерывного режима ведения процесса, в частности, определять влияние различных дозировок диизобутилалюминийгидрида на величину среднечисленной и среднемассовой молекулярных масс. Методами математического моделирования было обнаружено, что существенную роль в механизме ограничения роста полимерных цепей несет триизобутилалюминий, присутствующий изначально в составе каталитического комплекса.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZWU-2020-0027).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Мифтахов Эльдар Наилевич, к.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0471-5949

Насыров Ильдус Шайхитдинович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8273-3651

Мустафина Светлана Анатольевна, д.ф.-м.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6363-1665

Захаров Вадим Петрович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5997-1886

Список литературы

- [1] Ren C., Li G., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. Soluble neodymium chloride 2-ethylhexanol complex as a highly active catalyst for controlled isoprene polymerization // Polymer. 2007. V. 48. N 9. P. 2470– 2474. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.02.027
- [2] Марина Н. Г., Монаков Ю. Б., Сабиров З. М., Толстиков Г. А. Соединения лантаноидов — катализаторы стереоспецифической полимеризации диеновых мономеров (обзор) // Высокомолекуляр. соединения. 1991. Т. 33. № 3. С. 467–496 [Marina N., Monakov Y., Sabirov Z., Tolstikov G. Lanthanide compounds — catalysts of stereospecific polymerization of diene monomers // Review. Polym. Sci. USSR. 1991. V. 33. N 3. P. 387–417. https://doi.org/10.1016/0032-3950(91)90237-K].
- [3] Zhang Z., Cui D., Wang B., Liu B., Yang Y. Polymerization of 1,3-conjugated dienes with rareearth metal precursors // Molecular catalysis of rare-earth elements. Structure and bonding / Ed by P. Roesky. 2010. V. 137. P. 49–108. https://doi.org/10.1007/430 2010 16
- [4] Friebe L., Nuyken O., Obrecht W. Neodymium-based Ziegler/Natta catalysts and their application in diene polymerization // Adv. Polym. Sci. 2006. P. 1–154. https://doi.org/10.1007/12_094
- [5] Tanaka R., Yuuya K., Sato H., Eberhardt P., Nakayama Y., Shiono T. Synthesis of stereodiblock polyisoprene consisting of cis-1,4 and trans-1,4 sequences by using a neodymium catalyst: Change of the stereospecificity triggered by an aluminum compound // Polym. Chem. 2016. V. 7. N 6. P. 1239– 1243. https://doi.org/10.1039/C5PY01872B
- [6] Пат. РФ 2539655 (опубл. 2015). Способ получения цис-1,4-полиизопрена.
- [7] Li G., Ren C., Dong W., Jiang L., Zhang X., Wang F. A highly active neodymium chloride isopropanol complex/modified methylaluminoxane catalyst for preparing polyisoprene with high cis-1,4 stereospecificity and narrow molecular weight distribution // Chin. J. Polym. Sci. 2010. V. 28. N 2. P. 157–164.

https://doi.org/10.1007/s10118-010-8238-3

- [8] Fan C., Bai C., Cai H., Dai Q., Zhang X., Wang F. Preparation of high cis-1,4 polyisoprene with narrow molecular weight distribution via coordinative chain transfer polymerization // J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2010. V. 48. N 21. P. 4768–4774. https://doi.org/10.1002/pola.24268
- [9] Захаров В. П., Берлин А. А., Монаков Ю. Б., Дебердеев Р. Я. Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука, 2008. С. 197–235.
- [10] Захаров В. П., Мингалеев В. З., Захарова Е. М., Насыров И. Ш., Жаворонков Д. А. Совершенст-

вование стадии приготовления неодимового катализатора в производстве изопренового каучука // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 967-971 [Zakharov V. P., Mingaleev V. Z., Zakharova E. M., Nasyrov I. Sh., Zhavoronkov D. A. Improvement of the neodymium catalyst preparation step in isoprene rubber production // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 6. P. 909–913. https://doi.org/10.1134/S1070427213060219].

- [11] Deberdeev R., Berlin A., Dyakonov G., Zakharov V., Monakov Y. Fast chemical reaction in turbulent flows: Theory and practice. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire (Unnited Kingdom): Smithers Rapra, 2013. P. 3–101.
- [12] Дорохов И. Н., Дранишников Л. В., Кафаров В. В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы полимеризации. М.: Наука, 1991. С. 10–51.
- [13] Усманов Т. С., Спивак С. И., Усманов С. М. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия, 2004. С. 119–145.
- [14] Monakov Y., Sigaeva N., Urazbaev V. Active sites of polymerization. Multiplicity: Stereospecific and kinetic heterogeneity. Leiden: Brill Acad. Publ., 2005. P. 369–397.
- [15] Будтов В. П., Зотиков Э. Г., Пономарева Е. Л., Гандельсман М. И. Определение функции распределения по кинетической активности каталитической системы // Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27. № 5. С. 1094–1097.
- [16] Тихонов А. Н., Гончарский А. В., Степанов В. В., Ягола А. Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1990. С. 101–156.

- [17] 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
- [18] Miftakhov E., Mustafina S., Medvedeva O., Zhavoronkov D., Mustafina S. Building a model of the isoprene polymerization process in the presence of microheterogeneous neodimiumcatalytic systems // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2019. V. 282. N 1. P. 1–8.

https://doi.org/10.1088/1755-1315/282/1/012030

- [19] Жаворонков Д. А., Мифтахов Э. Н., Мустафина С. А., Насыров И. Ш., Захаров В. П. Моделирование и теоретические исследования процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных неодимовых каталитических систем // Вестн. Башкир. гос. ун-та. 2018. Т. 23. № 4. С. 1079–1083.
- [20] Подвальный С. Л. Моделирование промышленных процессов полимеризации. М.: Химия, 1979. С. 48–67.
- [21] Пат. РФ 2020610226 (опубл. 2020). Решение прямой задачи непрерывного процесса полимеризации изопрена в присутствии микрогетерогенных каталитических систем.
- [22] Бодрова В. С., Пискарева Е. П., Бубнова С. В., Кормер В. А. Реакции переноса в процессах полимеризации изопрена под влиянием каталитической системы на основе хлорида неодима // Высокомолекуляр. соединения. 1988. Т. 30А. № 11. С. 2031–2036.

УДК 678:686 + 547.781

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ЗАМЕЩЕННЫХ ТОЛУИЛЕНДИАМИНОВ И АЗОСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИЯХ АМИННОГО И АНГИДРИДНОГО ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ

© М. С. Федосеев¹, В. Е. Антипин¹, П. А. Ситников²

 ¹ Институт технической химии УрО РАН – филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН,
 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3
 ² Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН,
 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, д. 48 E-mail: msfedoseev@mail.ru

> Поступила в Редакцию 12 февраля 2020 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 31 августа 2020 г.

Проведена оптимизация молекулярной структуры замещенных 3,5-толуилендиаминов методом ab initio, что позволило на основании полученных данных о длине связей и валентных углах провести расчет объема валентных колебаний и стерического фактора этильного и метилтиольного заместителей. Установлена линейная зависимость суммарного стерического фактора заместителей в молекулах замещенных 3,5-толуилендиаминов от энергии активации реакции их полиприсоединения с новолачной эпоксидной смолой. Для 4-фенилазофенола, 4-метоксиазобензола, 4-фенилазо-N,N'-диметиланилина, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, фенилазо-4-нафтиламина, исследованных в качестве катализаторов реакции полиприсоединения изометилтетрагидрофталевого ангидрида к эпоксидной смоле, наблюдается зависимость энергии активации от величины электронной плотности на атоме азота азогруппы. Полученные линейные зависимости свидетельствуют об установленной латентности эпоксидных связующих, зависящей в основном от отвердителей и катализаторов. С использованием расчетно-экспериментального метода оценки реакционной способности отвердителей и катализаторов получены теплостойкие полимеры и композиты с хорошими физико-механическими и термомеханическими характеристиками, удовлетворяющие современным требованиям к изделиям, работающим в широком диапазоне температур.

Ключевые слова: эпоксидное связующее; катализатор отверждения; электронная структура; стерический фактор; полимерный композит

DOI: 10.31857/S0044461821010126

Полимерные материалы на основе эпоксидных связующих аминного и ангидридного отверждения находят широкое применение в строительной индустрии, машиностроении, авиационной, ракетно-космической, атомной промышленности, в энергетике [1].

В технологической практике изготовления крупногабаритных изделий из полимерных связующих целесообразно применение латентных связующих с повышенной жизнеспособностью при температурных режимах формования композита и быстро отверждающихся при повышенной температуре.

В качестве латентных отвердителей эпоксидных диановых смол типа ЭД-20 известны основания Шиффа, дициандиамид, комплексы фторида бора с аминами, комплексы кислот Льюиса с трис(галоген)-алкилфосфатами, азосоединения [2–6]. В качестве латентных катализаторов при ангидридном отверждении эпоксидных смол известны соли 1-бутил-3-метилимидазолия, четвертичные фосфониевые соли (н-бутилтрифенилфосфоний бромид) [7].

Следует полагать, что имеют место два основных механизма действия латентных отвердителей и катализаторов. Первый основан на разложении отвердителя или катализатора при повышенных температурах (160-220°С) на соединения, которые являются потенциальными отвердителями или катализаторами отверждения связующих. Второй механизм действия зависит от химического строения вещества, структура которого влияет на его реакционную способность при различных температурах. Если при низких температурах (20–100°С) заметной реакции отверждения в присутствии отвердителя или катализатора не происходит (вязкость не изменяется), а при повышенных (100-200°С) идет процесс отверждения связующего, то можно утверждать, что отвердитель или катализатор являются латентными. Это позволяет создавать композиции с неограниченным сроком хранения при низких температурах хранения. Полученные при латентном отверждении полимеры и композиционные материалы на основе эпоксидной смолы ЭД-20 обладают достаточно хорошими технологическими и механическими свойствами, но недостаточной теплостойкостью, что ограничивает их применение в технологии изготовления теплостойких композиционных полимерных материалов, предназначенных для эксплуатации в изделиях при высоких температурах.

Цель работы — выбор эффективных органических соединений в качестве отвердителей и катализаторов аминного и ангидридного отверждения эпоксидных связующих, предназначенных для получения теплостойких полимеров и композитов. Предполагается, что реакционная способность и латентность отвердителей и катализаторов зависит от их химической структуры.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись связующие на основе трехфункциональной новолачной эпоксидной смолы УП-643, аминных отвердителей 3,5-диэтил-2,4- и 2,6-толуилендиамина (Е-100), 3,5-диметилтио-2,4- и 2,6-толуилендиамина (Е-300) и *м*-фенилендиамина (м-ФДА), ангидридного отвердителя изометилтетрагидрофталевого ангидрида (ИМТГФА). В качестве катализаторов ангидридного отверждения изучены азосоединения различного строения, четвертичные аммониевые соли — тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ), тетрабутиламмоний бромид (ТБАБ), тетраэтиламмоний иодид (ТЭАИ). Компоненты связующего брали в стехиометрическом соотношении. Специальными опытами при изучении кинетики отверждения было определено оптимальное содержание катализаторов — 0.5 мас%. Характеристики объектов исследования представлены в табл. 1.

Кинетику отверждения связующих изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822e (Mettler Toledo) в динамическом режиме при скорости нагрева 5, 10 и 15 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–300°С. На термограммах фиксировалась температура начала процесса (T_{HAY}), температура максимума тепловыделения ($T_{\Pi И K}$), мощность тепловыделения от времени Q. Для вычисления энергии активации применяли метод кратных скоростей нагрева по Киссинджеру, позволяющий определять энергию активации реакции отверждения независимо от ее порядка. Разложение четвертичных аммониевых солей изучали методом синхронного термического анализа на приборе STA PT 1600.

Физико-механические характеристики отвержденных полимеров при растяжении — условную прочность σ (максимальное напряжение, отнесенное к площади начального сечения образца) и относительную критическую деформацию є — определяли на образцах в виде лопаток при заданной температуре и скорости растяжения образцов 100 мм·мин⁻¹ на разрывной машине Instron 3565 по ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение». Характеристики при сжатии определяли на образцах в виде цилиндров при заданной температуре на универсальной электромеханической машине FS100CT (Testometric Company LTD) с климатической камерой Т48150Е по ГОСТ 4651-82 «Пластмассы. Метод испытания на сжатие» при скорости испытаний 1 мм мин⁻¹.

Термомеханические свойства полимеров — динамический модуль упругости и тангенс угла механических потерь — определяли на установке Netzsch DMA 242C. Испытание проводили при частоте 0.5 Гц в интервале температур 100–250°C со скоростью нагрева 2 град·мин⁻¹. Образцы представляли собой балки размерами ~(40 × 6 × 4) мм. Размеры каждого образца определяли с точностью до 0.05 мм. Режим нагружения — трехточечный изгиб. Перемещение заданной величины прикладывали к среднему сечению балки. Амплитуда изгиба балки составляла 5060 мкм. Такой режим внешнего воздействия реализовывал в поверхностных слоях балки скорость деформации ~5·10⁻³ с.

Реологические свойства эпоксидных связующих и их жизнеспособность (индукционный эффект)

Реактив	Формула	Обозначение, производитель
Полиглицидиловый эфир ново- лачной эпоксидной смолы (со- держание эпоксидных групп 24.7%)	$\begin{array}{c} CH_2 - CH - CH_2 \\ O \\ $	УП-643, ХИМЕКС Лими- тед, г. Санкт-Петербург, Россия
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид (98.9%)	n = 0.7 CH_3 O CH_3 O	ИМТГФА, ООО «Стерли- тамакский нефтехимиче- ский завод», Россия
Метил-5-норборнен-2,3-дикар- боновый ангидрид (99.5%)	O H ₃ C O	Метилэндиковый ангид- рид МЭА, ХИМЕКС Лимитед, г. Санкт- Петербург, Россия
3,5-Диэтил-2,4- и 2,6-толуилен- диамин (98%)	$C_{2}H_{5}$	E-100, Sigma-Aldrich, США
3,5-Диметилтио-2,4- и 2,6-толуи- лендиамин (98%)	$H_{3}CS$ H_{2} $H_{3}CS$ H_{2} $H_{3}CS$ SCH_{3}	E-300, Sigma-Aldrich, США
4-Фенилазофенол (97%)		ФАФ, Acros Organics, США
4-Метоксиазобензол (99%)		MAE, Sigma-Aldrich, CIIIA
4-Фенилазо-N,N-диметиланилин (97%)		Диметиловый желтый ДМЖ, Acros Organics, США
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (98%)		ПАН-1, Acros Organics, США

Таблица 1 Объекты исследования

Реактив	Формула	Обозначение, производитель
Фенилазо-4-нафтиламин (98%)		Нафтиловый красный НК, Acros Organics, США
Тетрабутиламмоний хлорид (95%)	$\sim \sim $	ТБАХ, Alfa Aesar, Велико- британия
Тетрабутиламмоний бромид (98%)	$\overset{\oplus}{\longrightarrow}\overset{W}{\longrightarrow} Br^{\Theta}$	ТБАБ, Alfa Aesar, Велико- британия
Тетраэтиламмоний иодид (98.5%)	$\sim N \sim I^{\Theta}$	ТЭАИ, Alfa Aesar, Велико- британия

Таблица 1 (продолжение)

оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре Rheotest-2 с узлом конус–плита при постоянной скорости сдвига 180 с⁻¹ при температуре 25 ± 0.5 °C.

Обсуждение результатов

Как и следовало ожидать, реакционная способность аминных отвердителей Е-100 и Е-300 несколько различается и значительно выше активности ангидридных отвердителей изометилтетрагидрофталевого ангидрида и метилэндикового ангидрида (рис. 1, табл. 2). Энергия активации процесса отверждения



Рис. 1. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отверждения эпоксидной смолы УП-643 отвердителями Е-100 (1), Е-300 (2), изометилтетрагидрофталевым ангидридом с катализаторами фенилазо-4-нафтиламином (3), 4-фенилазо-N,N-диметиланилином (4), 4-метоксиазобензолом (5), 4-фенилазофенолом (6), 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (7). смолы отвердителями диаминами в зависимости от природы их заместителей колеблется от 64 до 115 кДж·моль⁻¹, а изометилтетрагидрофталевого ангидрида под действием азосоединений — в пределах 119–160 кДж·моль⁻¹. Различие в реакционной способности латентных отвердителей подтверждается результатами измерения вязкости связующего с этими отвердителями в процессе хранения при комнатной температуре (рис. 2). По достижении вязкости 100 Па·с (технологическая вязкость) отвердители и катализаторы в связующих располагаются в ряд (в порядке повышения реакционной активности) азосоединения, Е-300, четвертичные аммониевые соли, Е-100.



Рис. 2. Зависимость динамической вязкости эпоксидного связующего с отвердителями E100 (2), E-300 (3) и изометилтетрагидрофталевого ангидрида с катализаторами УП-606/2 (1), 4-фенилазофенолом (4) и 4-метоксиазобензолом (5) от времени при 25°С.

Таблица 2 Кинетические параметры отверждения смолы УП-643 аминными и ангидридными системами отверждения

Латентная система отверждения	Температура пиковая <i>Т</i> ПИК, °С	Тепловой эффект <i>Q</i> , Дж∙г ⁻¹	Энергия активации <i>E</i> _a , кДж∙моль ⁻¹
УП-643 + Е-300	207	200	115
УП-643 + Е-100	174	224	105
УП-643 + <i>м</i> -ФДА	120	221	64
УП-643 + ИМТГ Φ А + Φ А Φ	228	231	140
УП-643 + ИМТГ Φ А + МАБ	233	266	151
УП-643 + ИМТГФА + ДМЖ	220	242	127
УП-643 + ИМТГ Φ А + ПАН-1	219	224	160
УП-643 + ИМТГ Φ А + НК	221	217	119
УП-643 + MЭA + ТБАХ	166	209	74

Отвердители E-100 и E-300 представляют собой замещенные ароматические амины, в которых аминогруппа является стерически «закрытой» объемными заместителями: этильной в молекуле E-100 и метилтиольной в молекуле E-300.

Проведена оценка влияния стерического фактора заместителей в молекулах Е-100 и Е-300 на химическую активность отвердителей в реакции с эпоксидной смолой в соответствии с методом, описанным в литературе [8]. Для этого выполнялась оптимизация молекулярной структуры методом *ab initio* в базисе 6-311G 2p 2df в ПО Gamess [9, 10] и на основании полученных длин связей и валентных углов проводился расчет объема валентных колебаний и стерического фактора (табл. 3).

В соответствии с уравнением Тафта (1) для случая стерического контроля реакции отверждения можно переписать уравнение в виде (2). Изменение энергии Гельмгольца по аналогии с изменением энергии Гиббса можно записать через константу равновесия. Принимая постоянство константы скорости обратной реакции для реакции отверждения, получаем (3). Используя (4), получаем (5), т. е. для случая стерического контроля реакции отверждения должна наблюдаться прямая зависимость между изменением стерического фактора и изменением энергии активации.

$$\Delta\Delta F = -2.3RT(\sigma^*\rho + E_S\delta + \Delta nh + \psi), \qquad (1)$$

$$\Delta \Delta F \approx -2.3 RT(E_{\rm S}\delta),\tag{2}$$

$$\Delta \Delta F = \Delta(-RT \ln K_{\rm P}) \approx \Delta(-RT \ln k_{\rm Прямой}), \qquad (3)$$

$$k_{\text{прямой}} = A e^{E_{a}/RT},$$
 (4)

$$\Delta E_{\rm S} \sim \Delta E_{\rm a},\tag{5}$$

где $\Delta\Delta F$ — разность $\Delta F_i - \Delta F_0$ — изменение свободной энергии Гельмгольца в реакционной серии с участием соединения с изменяющимся *i*-заместителем и при стандартном заместителе (CH₃); σ^* — константа Тафта; ρ — константа, характеризующая реакционную серию; E_S — константа Тафта, характеризующая пространственные затруднения; δ — константа, характеризующая влияние пространственного фактора на реакционный центр в данной реакционной серии; Δnh — поправка на влияние числа атомов водорода, влияющих на делокализацию π -электронов; ψ — поправка, учитывающая сопряжение заместителя с реакционным центром; K_P — константа равновесия реакции; $k_{прямой}$ — константа скорости реакции

Объем колебаний и стерический фактор заместителей в отвердителях Е-100 и Е-300						
Заместитель (отвердитель)	Объем колебаний, А ³	Стерический фактор заместителя <i>E</i> _S	Суммарный стерический фактор заместителей в молекуле отвердителя			
	55.3	-0.47	-0.94			
—SCH ₃ (E-300)	61.8	-0.65	-1.34			
—Н (м-фенилендиамин)	_	0.25	0.75			

Таблина 3

отверждения; *R* — универсальная газовая постоянная; *T* — температура.

Экспериментально полученная зависимость суммарного стерического фактора заместителей (E_S) в молекулах аминных отвердителей E-100, E-300 и *м*-фенилендиамина от энергии активации в реакции отверждения с эпоксидной смолой приведена на рис. 3. Полученные результаты хорошо описываются линейной зависимостью, что подтверждает преимущественное влияние стерических факторов на активность реакции отверждения эпоксидных смол 3,5-замещенными 2,4-толуилендиаминами.

Для эпоксиангидридных связующих в литературе не описан общепринятый механизм отверждения. Непосредственно эпоксидная группа реагирует с ангидридом с малой скоростью, что не позволяет получить полимеры даже с плохими свойствами. Для обеспечения оптимальных условий процесса отверждения — температуры и времени — используются различные катализаторы, как правило третичные амины.

Четвертичные аммониевые соли тетрабутиламмоний хлорид, тетрабутиламмоний бромид, тетраэтиламмоний иодид и азосоединения 4-фенилазофенол, 4-метоксиазобензол, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и другие могут выступать латентными катализаторами ангидридного отверждения эпоксидных связующих [6].

Известно, что четвертичные аммониевые соли при нагревании разлагаются с образованием третичных аминов [11]. Третичные амины — активные катализаторы реакции отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот.

Термостойкость аммониевых солей соответствует описанному в литературе порядку [11] и растет в ряду



Рис. 3. Зависимость расчетной величины суммарного стерического фактора для заместителей в молекуле отвердителей Е-100 (2), Е-300 (3) и *м*-фенилендиамина (1) от энергии активации отверждения эпоксидной смолы.

ТБАХ < ТБАБ < ТЭАИ (рис. 4). Следует отметить, что аналогично росту термостойкости катализатора растет и $T_{\Pi U K}$ реакции отверждения с соответствующим катализатором — от 162 до 176°С (рис. 5).

На основании выявленной зависимости можно утверждать, что механизм каталитического действия четвертичных аммониевых солей включает стадию разложения с образованием третичного амина с последующим каталитическим действием последнего.

Предполагается, что каталитическая активность азосоединений в реакции отверждения эпоксиангидридных связующих должна быть связана с электронной структурой азогруппы в молекуле катализатора. Методом *ab initio* в базисе 6-311++G 2p 2df в ПО Gamess [9, 10] проведен расчет электронной структуры молекул азосоединений, обеспечивающих каталитический эффект в реакции отверждения. Полученные



Рис. 4. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии разложения солей тетрабутиламмоний хлорида (1), тетрабутиламмоний бромида (2), тетраэтиламмоний иодида (3).



Рис. 5. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии отверждения связующего УП-643 + + изометилтетрагидрофталевый ангидрид с катализаторами тетрабутиламмоний хлоридом (1), тетрабутиламмоний бромидом (2), тетраэтиламмоний иодидом (3) (0.5 мас%).

величины электронной плотности, электростатического потенциала и зарядов по Левдину и Малликену на атомах азота азогруппы приведены в табл. 4.

Экспериментально определенные по кривым ДСК методом Киссинджера энергии активации и *Т*_{ПИК} реакции отверждения эпоксиангидридного связующего с азосоединениями приведены в табл. 2.

Для исследованных азосоединений наблюдается зависимость энергии активации реакции отверждения от величины электронной плотности на атоме азота азогруппы (рис. 6). Низкий коэффициент корреляции можно объяснить снижением величины энергии активации для связующего с катализатором 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом, обусловленным наличием



Рис. 6. Зависимость энергии активации реакции отверждения связующего УП-643 + изометилтетрагидрофталевый ангидрид от электронной плотности на атоме азота азогруппы в исследованных катализаторах.

в положении 2 гидроксильной группы, близкой к активному центру катализа — азогруппе.

Полученные результаты изучения кинетики отверждения эпоксидных связующих диаминами 3,5-диэтил- и 3,5-диметилтиотолуилендиаминами и ангидридами в присутствии латентных катализаторов четвертичных аммониевых соединений и азосоединений легли в основу получения полимеров и композитов на их основе.

Таким образом, полимеры, полученные отверждением трехфункциональной эпоксидной новолачной смолы УП-643 как 3,5-толуилендиаминами, так и метилэндиковым ангидридом в присутствии катализаторов имеют близкие значения разрывной прочности в интервале температур 25–150°C 30–45 МПа и при сжатии 130–152 МПа (табл. 5). Существенного изменения физико-механических характеристик при

Г	a	бл	И	П	a	4	
		0.01					

Энергия активации реакции отверждения эпоксиангидридного связующего УП-643 + изометилтетрагидрофталевый ангидрид под действием азосоединений и расчетные значения характеристик молекул катализаторов

	Энергия	Электронная плотность на	Электростатический	Заряд на атоме N азогруппы		
Катализатор	активации <i>E</i> _a , кДж∙моль ⁻¹	атоме N азогруппы, а. е.	потенциал на атоме N азогруппы, а. е.	по Левдину	по Малликену	
4-Фенилазофенол	140	194.4180	-18.31095	0.0144585	-0.091373	
4-Метоксиазобен-	151	194.4190	-18.31305	0.015377	-0.0962095	
ЗОЛ						
4-Фенилазо-N,N-	127	194.4105	-18.32070	0.008696	-0.0936425	
диметиланилин						
Фенилазо-4-наф-	119	194.4025	-18.32495	0.016854	-0.071923	
тиламин						
1-(2-Пиридилазо)-	160	194.4415	-18.31080	0.030806	-0.0663895	
2-нафтол						

Отверлитель катализатор	Свойства при растяжении		Свойства при сжатии σ, МПа/ <i>E</i> , МПа/ε, %		Температура	Температура стеклования T_{g} , °С	
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	25°C 150°C		25°C 150°C		$T_{1000}, {}^{\circ}\mathrm{C}$	расчет	ОПЫТ
2,4-Диаминотолуилен	36/10	32/12	152/1840/28	146/1790/32			
3,5-Диэтил-2,4-толуилендиамин	45/14	42/15	145/1800/24	140/1770/27	178	215	200
3,5-Диметилтио-2,4-толуилен- диамин	42/9	35/12	150/1950/23	140/1890/26	190	264	205
Метилэндиковый ангидрид + + тетрабутиламмоний хлорид (0.5 мас%)	35/6	30/11	140/1720/33	130/1690/38	178	189	196
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + тетрабутиламмо- ний хлорид (0.5 мас%)	36/7	34/8	136/1750/30	127/1750/27	150	165	158
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + 4-фенилазо-N,N- диметиланилин	36/10	34/12	150/1720/24	145/1685/28	153	166	159
Изометилтетрагидрофталевый ангидрид + 1-(2-пиридилазо)- 2-нафтол	42/10	38/12	155/1790/22	152/1710/24	165	175	170

Таблица 5

Физико-механические свойства полимеров аминного и ангидридного отверждения эпоксидной смолы УП-643

150°С не происходит, что говорит о их достаточно высокой теплостойкости.

Для подтверждения этих выводов были определены методом динамического механического анализа термомеханические свойства — модуль упругости и тангенс угла механических потерь в более широком диапазоне температур (рис. 7).

Сравнительный анализ экспериментальных данных позволил выявить типы полимеров с высокими значениями модуля упругости и температуры стеклования, которую оценивали по перегибу на кривой зависимости тангенса угла механических потерь от температуры (рис. 7, табл. 5). Расчетные значения температуры стеклования получены в соответствии с [12]. Определена температура T_{1000} — температура, при которой материал сохраняет значение модуля упругости 1000 МПа. Такое значение было выбрано из соображения, что при этой величине полимер может быть использован в качестве конструкционного материала (табл. 5).

Температура стеклования (T_g), характеризующая теплостойкость полимеров, полученных отверждением эпоксидной смолы УП-643 изометилтетрагидрофталевым ангидридом под действием катализаторов УП-606/2, тетрабутиламмоний хлорида, 4-фенилазо-N,N-диметиланилина составляет 157–158°С. В присутствии катализатора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола температура стеклования полимера повышается до 170°С, что связано, по всей вероятности, с тем, что указанное азосоединение не только проявляет каталитические свойства в реакции отверждения эпоксидной смолы, но и выступает как структурный модификатор, т. е. встраивается в молекулярную сетчатую структуру полимера.

Полимеры, полученные отверждением эпоксидной смолы УП-643 метилэндиковым ангидридом и 3,5-диэтил- и 3,5-диметилтиотолуилендиаминами имеют более высокие значения T_{1000} и температуры стеклования 196, 200 и 205°С соответственно. С близкими значениями модуля упругости и температуры стеклования были получены полимеры на основе дициклопентадиенэпоксидной новолачной смолы Tactis 556, отвержденной 4,4'-диаминодифенилсульфоном [13]. Указанные полимеры авторы отнесли к теплостойким конструкционным полимерам.

Таким образом, эпоксидные полимеры и композиты, полученные с применением латентных катализаторов и отвердителей, выбранных с учетом расчетно-экспериментального способа оценки их реакционной способности, обладают достаточно высокой теплостойкостью, хорошими физико-механическими и термомеханическими характеристиками



Рис. 7. Тангенс угла механических потерь и модуль упругости при частоте 0.5 Гц для полимеров на основе смолы УП-643 и отвердителей изометилтетрагидрофталевый ангидрид + тетрабутиламмоний бромид (1), 3,5-диэтил-2,4-толуилендиамин (2), 3,5-диметилтио-2,4-толуилендиамин (3), метилэндиковый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (4), изометилтетрагидрофталевый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (5), изометилтетрагидрофталевый ангидрид + тетрабутиламмоний хлорид (5), изометилтетрагидрофталевый ангидрид + 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (7).

в широком диапазоне температур и могут быть использованы в технике.

Выводы

По результатам определения методом дифференциальной сканирующей калориметрии энергий активации и зависимости вязкости при хранении при комнатной температуре от времени установлена латентность связующих на основе эпоксидной смолы УП-643 с отвердителями 3,5-диэтил-, 3,5-диметилтио-2,4- и 2,6-толуилендиаминами и изометилтетрагидрофталевым ангидридом под действием различных катализаторов — азосоединений и четвертичных аммониевых солей. Установлено, что термостойкость солей растет в ряду ТБАХ < ТБАБ < ТЭАИ и аналогично росту термостойкости растет и максимальная температура реакции ангидридного отверждения смолы с соответствующим катализатором от 162 до 176°С. Полимеры, полученные отверждением эпоксидной смолы УП-643 латентными 3,5-диметилтио- и 3,5-диэтилтолуилендиаминами, ангидридами кислот под действием различных катализаторов — азосоединений и четвертичных аммониевых солей имеют высокую температуру стеклования 158–205°С в зависимости от природы отвердителя, характеризующую теплостойкость, и высокие физико-механические и термомеханические характеристики.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № АААА-А18-118022290056-8 и с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» ПФИЦ УрО РАН.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Федосеев Михаил Степанович, д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9775-5025 Антипин Вячеслав Евгеньевич, ORCID: https://

orcid.org/0000-0003-4337-1760

Ситников Петр Александрович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9937-9801

Список литературы

- [1] Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 г. // Авиац. материалы и технологии. 2012. № 8. С. 7–17.
- [2] Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания / Пер. с англ. под ред. Г. В. Комарова. СПб: Профессия, 2007. С. 249–283 [*Pocius A. V.* Adhesion and Adhesives Technology. Munich: Hanser Publishers, 2002].
- [3] Зиновьев Е. Г., Ефимов В. А., Кольцов Н. И. Комплексы кислот Льюиса с трис(галоген)алкилфосфатами — новые отвердители эпоксидных смол // Пласт. массы. 2008. № 2. С. 32–33.
- [4] Швед Е. Н., Синельникова М. А., Беспалько Ю. Н. Кинетические аспекты реакции гомополимеризации эпоксидной смолы ЭД-20 под действием комплексов аминов с трифторидом бора // Вопр. химии и хим. технологии. 2016. Т. 3. С. 36–39.
- [5] Федосеев М. С., Груздев М. С., Державинская Л. Ф. Синтез и свойства эпоксиангидридных полимеров, полученных под действием новых катализаторов солей 1-бутил-3-метилимидазолия // Перспектив. материалы. 2011. № 6. С. 83–90.
- [6] Федосеев М. С., Антипин В. Е., Державинская Л. Ф., Ощепкова Т. Е., Гусев В. Ю. Каталитическое отверждение эпоксиангидридных связующих под действием азосоединений // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 9. С. 1243–1251 [Fedoseev M. S., Antipin V. E., Derzhavinskaya L. F., Oshchepkova T. E., Gusev V. Y. Catalytic curing of epoxy-anhydride binders under the action of azo compaunds // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 9. P. 1532–1539.

https://doi.org/10.1134/S1070427217090245].

[7] Хамидуллин О. Л., Амирова Л. М. Оптимизация режимов отверждения эпоксиангидридного связующего с новым фосфониевым катализатором на основе кинетической модели реакции // Вестн. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 2. С. 59–62.

- [8] Кодолов В. И. Возможности эмпирического моделирования в физической органической химии. Влияние полярного и стерического факторов на реакционную способность органических соединений // Хим. физика и мезоскопия. 2017. Т. 19. № 1. С. 97–106.
- [9] Schmidt M. W., Baldridge K. K., Boatz J. A., Elbert S. T., Gordon M. S., Jensen J. H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K. A., Su S. J., Windus T. L., Dupuis M., Montgomery J. A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. 1993. V. 14. P. 1347–1363. https://doi.org/10.1002/jcc.540141112
- [10] Маслий А. Н., Кузнецов А. В. Расчеты методом функционала плотности статической электронной поляризуемости ферроцена: исследование зависимости от атомного базиса // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 4. С. 7–9.
- [11] Журавлев О. Е., Никольский В. М., Ворончихина Л. И. Термическая стабильность гексафторфосфатов и галогенидов четвертичного аммония // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 6. С. 881–887 [Zhuravlev O. E., Nikol'skii V. M., Voronchikhina L. I. Thermal stability of quaternary ammonium hexafluorophosphates and halides // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 6. P. 824–830.

https://doi.org/10.1134/S1070427213060062].

- [12] Аскадский А. А. Расчетные способы определения физических характеристик полимеров // Успехи химии. 1977. Т. 46. Вып. 6. С. 1122–1151.
- [13] Beanco I., Cicala G., Costa M. Development of an epoxy system characterized by low water absorption and high thermomechanical perfomances // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. P. 4880–4887. https://doi.org/10.1002/app.23276

УДК 629.7.036.22.001

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЖИГАНИЯ СБРАСЫВАЕМЫХ ЧАСТЕЙ ЛЕТАТЕЛЬНЫХ АППАРАТОВ

© В. И. Трушляков¹, К. И. Жариков^{1*}, Д. Б. Лемперт², Л. С. Яновский³

 ¹ Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, д. 11
 ² Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
 ³ Центральный институт авиационного моторостроения им. П. И. Баранова, 111116, г. Москва, ул. Авиамоторная, д. 2
 * E-mail: kozharikov@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 2 декабря 2019 г. После доработки 3 августа 2020 г. Принята к публикации 6 октября 2020 г.

Предложен способ повышения тактико-технических и экологических характеристик летательных аппаратов за счет сжигания отделяющихся от летательного аппарата элементов конструкций. Предложенный метод рассмотрен на примере сжигания створок головного обтекателя при их вхождении в плотные слои атмосферы. Для создания сжигаемых отделяющихся конструкций предложено использовать полимерный композиционный материал, например, полиэтилен или полистирол с самогорящим энергетическим компонентом, например, с октогеном. Термодинамический анализ адиабатического превращения пары октоген + полимерный композиционный материал показал, что в случае массового соотношения октоген:полимерный материал, равного 3:2, использование полиэтилена может обеспечить адиабатическую температуру выше 1000 К при движении объекта в безвоздушной среде, а использование полистирола — выше 1400 К. При вхождении отделяющегося элемента конструкции в плотные слои атмосферы уже прогретые продукты термопревращения среднего слоя створок головного обтекателя инициируют возгорание и дальнейшее сгорание в кислороде воздуха остальных (внешних и внутренних слоев) горючих конструкционных материалов.

Ключевые слова: полимерные материалы; горение; октоген; головной обтекатель; термодинамический анализ

DOI: 10.31857/S0044461821010138

Запуск летательных аппаратов воздушно-космического назначения, в частности, ракет-носителей и авиационных ракет связан с последующим отделением некоторых элементов конструкции и их падением на Землю. Для снижения рисков выделяют районы падения отделяющихся в полете элементов конструкции, после падения определяют их точное местонахождение и обеспечивают их вывоз с последующей утилизацией и т. д. [1]. Все это ведет к большим финансовым затратам.

Кардинальным решением этой проблемы могло бы стать сжигание падающих на Землю отделившихся конструкций в плотных слоях атмосферы, что обычно и происходит, когда отделившийся от летательного аппарата объект падает с большой высоты и в процессе падения сильно разогревается (до 1400–2100 К). Но объекты, отделяющиеся от летательного аппарата на небольших высотах, например, после отделения первой ступени в процессе падения на Землю разогреваются до меньших температур (400–600 К), что недостаточно для воспламенения в воздухе при прохождении плотных слоев атмосферы [2].

Для инициализации возгорания рассматривалась возможность использования термитных смесей (Fe₂O₃ + Mg и др.), теплота сгорания которых в среде, не содержащей кислорода, составляет 4–6 МДж·кг⁻¹ [2], в качестве химического инициатора для предварительного прогрева отделяемого головного обтекателя еще до вхождения в плотные слои атмосферы.

Проведенные теоретические и экспериментальные исследования [2, 3] по оценке возможности сжигания оболочки головного обтекателя ракеты, выполненного из современных полимерных композиционных материалов (угле-, боро-, органопластик) и сплавов (АМг6, Д16АТ и т. д.), не увенчались успехом по нескольким причинам: размещение на поверхности оболочки головного обтекателя значительного количества термитной смеси для прогрева всего обтекателя до температуры, когда его материал сможет загореться в кислороде воздуха; повышенное массовое содержание (до 90%) твердой фазы в продуктах сгорания термитной смеси (в случае термитной смеси Fe₂O₃ + Mg продуктами сгорания становятся Fe + MgO) [4]; прогрев оболочки головного обтекателя как минимум до температуры плавления алюминия (933 К), входящего в большой массовой доле в материал конструкции обтекателя.

Цель исследования — определить возможность создания отделяемых головных обтекателей, в материале конструкции которых присутствуют полимерные материалы и самогорящие (т. е. способные гореть без участия внешнего кислорода) энергетические компоненты.

Методическая часть

Используемые в настоящее время головные обтекатели ракет представляют собой трехслойную конструкцию из полимерных композиционных материалов в виде двухстворчатой оболочки различной кривизны. Внешний и внутренний слои оболочки изготовлены из термостойкого полимерного композиционного материала (к примеру, углепластик КМУ-4л), средний слой оболочки представляет собой сотовый заполнитель из алюминиевого сплава (например, АМг6 или Д16АТ). Как ранее было показано [3], сжигание и последующее разрушение элементов конструкции из данных материалов затруднительно. Для разработки сжигаемой отделяющейся конструкции головного обтекателя нами принята за основу трехслойная оболочка: для внешнего и внутреннего слоев рассматриваются прочные углеводородные полимерные материалы, а для среднего слоя — смесь энергетического компонента и полимерного материала (далее заряд-заполнитель).

Исследуемые материалы для создания сжигаемой отделяющейся конструкции головного обтекателя и, в частности, среднего слоя оболочки отличаются от традиционных тем, что алюминиевый сплав в сотовом заполнителе заменен на углеводородные полимерные материалы и дополнительно в заполнитель вводят самогорящий энергетический компонент, например октоген.

Основные требования, предъявляемые к разрабатываемому материалу заряда-заполнителя:

— обеспечение прочности, близкой к прочности традиционного материала (алюминиевый сплав) со-тового заполнителя головного обтекателя;

 возможность воспламенения заряда-заполнителя и его горения (без участия внешнего кислорода) с выделением необходимого количества теплоты для прогрева полимерного материала до 700 К.

Для определения количества заряда-заполнителя, необходимого для обеспечения высокой полноты сгорания отделяющейся конструкции головного обтекателя, были проведены термохимические расчеты процессов горения в указанном двустадийном процессе:

 на первой стадии горение заряда-заполнителя без воздуха;

 — на второй стадии горение уже разогретой оставшейся сжигаемой части конструкции (внешние и внутренние слои оболочки).

В качестве энергетического материала могут выступать самогорящие компоненты различных энергоемких композиций (взрывчатые композиции твердых ракетных топлив и пр.). В частности, в качестве одного из примеров таких энергоемких соединений можно рассматривать самогорящее взрывчатое вещество, массовое производство которого давно освоено, — октоген (циклотетраметилентетранитрамин C₄H₈N₈O₈) [5].

Для оценки термохимических параметров адиабатического термопревращения и последующего выбора полимерного материала заряда-заполнителя рассмотрены кристаллические полимеры с высокомолекулярной структурой, такие как полиэтилен, полистирол и полиметилметакрилат. Это доступные полимеры с высокой прочностью. В качестве компонентов заряда-заполнителя, находящегося между внешним и внутренним слоями оболочки, рассматривали полиэтилен и полистирол как материалы с более высокой теплотой сгорания, а как материал внешнего и внутреннего слоев оболочки — полиметилметакрилат.

Исследование энергетических свойств композиций проводили с помощью стандартной пользовательской программы расчета высокотемпературных равновесий ТЕРРА [6]. Расчет проводили при условии адиабатического процесса, давлении 0.1 МПа и при начальной температуре 293 К для двух типов заряда-заполнителя: октоген + полиэтилен и октоген + полистирол — при варьировании массового соотношения энергетический компонент:полимерный материал от 4:1 до 3:7. Величину температуры T_{ad} , до которой прогреется вся система при адиабатическом превращении, и массовую долю конденсированных продуктов термопревращения Z рассчитывали с помощью программы ТЕРРА.

Величины T_{ad} , вычисленные для систем энергетический компонент + полимерный материал, не содержащих внешний кислород, количественно характеризуют способность заряда-заполнителя служить инициатором воспламенения внешнего и внутреннего слоев оболочки, изготовленных из полиметилметакрилата, при движении в плотных слоях атмосферы.

На следующем этапе с помощью программы ТЕРРА рассчитывали термохимические параметры процесса горения продуктов термопревращения системы энергетический компонент + полимерный материал и полимерного материала внешнего и внутреннего слоев оболочки — полиметилметакрилата. Соотношение общей массы внешнего и внутреннего слоев оболочки и массы заряда-заполнителя (октоген + полистирол) установлено, как и в существующих конструкциях, 2:1. При расчетах на этом этапе учитывали и количество кислорода, необходимого для окисления всех компонентов до углекислого газа и воды. Это количество рассчитывается исходя из элементного состава и содержания всех исходных компонентов.

Обсуждение результатов

Исследованы бинарные системы полимерных материалов и энергетического компонента сжига-

емого заряда-заполнителя: полиэтилен + октоген и полистирол + октоген — при различных массовых соотношениях. По результатам термодинамического анализа (табл. 1) проведена оценка адиабатической температуры T_{ad} и массового содержания твердофазных продуктов Z адиабатического термопревращения композита в отсутствие кислорода.

Применение полистирола в качестве компонента заряда-заполнителя приводит к более высоким величинам T_{ad} , чем применение полиэтилена (табл. 1). Повышение T_{ad} должно облегчить воспламенение в кислороде воздуха материалов створок головного обтекателя. При равных содержаниях октогена смеси полиэтилен + октоген характеризуются величинами T_{ad} и Z ниже, чем смеси полистирол + октоген. Причиной снижения T_{ad} при замене полиэтилена на полистирол является более низкая энтальпия образования полиэтилена, причиной снижения Z — увеличение массовой доли водорода в составе полиэтилена по сравнению с полистиролм.

Рассмотрены величины разогрева материала конструкции головного обтекателя при адиабатическом превращении как в безвоздушном пространстве при движении в верхних слоях атмосферы, так и с участием атмосферного кислорода при движении в плотных слоях траектории спуска. В качестве заряда-заполнителя сжигаемой конструкции обтекателя рассматривалась смесь полистирола с октогеном в различных массовых соотношениях. Как было показано выше, в отсутствие кислорода при адиабатическом превраще-

Содержание, мас%		Адиабатическая температура продуктов термопревращения <i>T</i> _{ad} , К	Массовое содержание твердой фазы в продуктах термопревращения Z, мас%	
Полиэтилен	Октоген			
20	80	1500	4.11	
30	70	1192	14.44	
40	60	1045	25.8	
50	50	970	36.6	
60	40	906	45.2	
70	30	842	49.8	
Полистирол	Октоген			
20	80	1850	5.3	
30	70	1623	16.2	
40	60	1420	27	
50	50	1250	38	
60	40	1120	49	
70	30	1040	59.7	

Таблица 1

Адиабатическая температура и массовое содержание твердой фазы в продуктах термопревращения бинарных систем полиэтилен + октоген, полистирол + октоген без участия кислорода при различных массовых соотношениях компонентов

	5			1 1	
	Состав сжигаемо	ого обтекателя, %	Количество воздуха, требуемое для сжи-		
полистирол (в заряде- заполнителе)	октоген (в заряде- заполнителе)	полиметилметакрилат (во внешнем и внутреннем слоях оболочки)	гания 1 кг заряда-заполнителя, внешнего и внутреннего слоев оболочки до воды и CO ₂ , кг	Адиабатическая температура T _{ad} , К	
6.8	27.2	66	10.60	2126	
10.2	23.8	66	10.11	2130	
13.6	20.4	66	9.62	2135	
17	17	66	9.14	2140	
20.4	13.6	66	8.65	2144	
23.8	10.2	66	8.16	2150	

Таблица 2

Влияние отношения энергоемкого компонента к полистиролу в составе внутреннего заполнителя на адиабатическую температуру при горении материалов сжигаемого обтекателя в плотных слоях атмосферы

нии смеси полиэтилена с октогеном достигается температура ниже, чем при адиабатическом превращении смеси полистирола с октогеном. При расчете параметров процесса термопревращения заряда-заполнителя и полиметилметакрилата в плотных слоях атмосферы необходимое количество кислорода принимали, исходя из условия полного сгорания всех материалов.

В присутствии кислорода горение состава полистирол + октоген + полиметилметакрилат позволяет достичь величин адиабатической температуры 2000-2100 К. Следует отметить, что расчетные величины T_{ad} практически не изменяются при существенном изменении соотношения октоген:полистирол (табл. 2), поскольку при горении в кислороде воздуха всех конструкционных материалов обтекателя величина общего тепловыделения есть сумма парциальных теплот сгорания всех компонентов. Теплота сгорания октогена существенно ниже, чем теплота сгорания полистирола, поэтому по мере повышения соотношения октоген:полистирол T_{ad} понижается, но так как массовая доля смеси октоген + полистирол во всей массе заряда-заполнителя составляет лишь 34%, то и понижение T_{ad} в результате повышения соотношения октоген:полистирол от 10.2:23.8 до 27.2:6.8 невелико (24 К). Поэтому при выборе оптимального соотношения октоген:полистирол следует ориентироваться на такое соотношение (примерно 3:2), при котором бинарная композиция октоген + полистирол характеризуется величиной *T*_{ad} = 1400–1500 К (табл.1) при адиабатическом превращении в отсутствие кислорода.

Таким образом, роль высокоэнергетического компонента, который входит в рецептуру заряда-заполнителя, заключается в том, чтобы на участке траектории спуска в верхних разреженных слоях атмосферы обеспечить достижение величины адиабатической температуры до 1400–1500 К, тем самым способствуя возгоранию и сгоранию внешнего и внутреннего слоев при вхождении в плотные слои атмосферы.

Предложенный в настоящей работе принцип создания сжигаемых отделяющихся конструкций близок к принципу создания топлив для прямоточных воздушно-реактивных двигателей [7], где введение высокоэнтальпийных диспергаторов необходимо для повышения до определенной величины адиабатической температуры на первой стадии процесса термопревращения углеводородного топлива в отсутствие воздуха в газогенераторе, иначе не будет ни газификации топлива, ни его диспергирования в камеру дожигания, следовательно, горение не начнется.

Выводы

Полученные термохимические расчетные данные параметров процесса горения материала конструкции сжигаемого обтекателя летательного аппарата подтверждают возможность практической реализации повышения тактико-технических и экологических характеристик летательных аппаратов за счет введения в конструкцию обтекателя энергетических соединений, способных к экзотермическому превращению в безвоздушном пространстве.

Создание сжигаемой трехслойной конструкции предусматривает использование заряда-заполнителя, состоящего из высокоэнергетического компонента, например, октогена, способного к экзотермическому превращению в отсутствие кислорода воздуха, и кристаллического полимера с высокомолекулярной структурой, например, полистирола, находящегося между внешней и внутренней слоями обшивки.

В конструкциях обтекателей, изготовленных из таких материалов, после инициирования сначала протекает экзотермический процесс термического превращения смеси октогена с полистиролом, при этом происходит предварительный прогрев всего материала конструкции обтекателя. Затем при вхождении обтекателя в плотные слои атмосферы начинается намного более экзотермический процесс горения в кислороде воздуха всего головного обтекателя, что должно привести к его полному сгоранию.

При содержании октогена в количестве примерно 60% в составе заряда-заполнителя, состоящего из октогена и полистирола, адиабатическая температура продуктов термопревращения материалов заряда-заполнителя достигает 1400 К при движении в безвоздушном пространстве.

При вхождении сжигаемой конструкции в плотные слои атмосферы продукты термопревращения материала заряда-заполнителя, разогретые до 1400 К, продолжают окисление в кислороде воздуха, дополнительно инициируя возгорание полимерного материала внешней и внутренней слоев обшивки конструкции обтекателя. Температура горения всей системы может достигнуть 2100 К.

Использование полиэтилена как конструкционного материала в заряде-заполнителе вместо полистирола приводит к тому, что на стадии прохождения верхних слоев атмосферы достигаются существенно более низкие температуры (1000–1050 К), существенно снижающие способность внешнего и внутреннего слоев обшивок конструкции обтекателя к возгоранию в воздухе.

Финансирование работы

Исследования проводились при поддержке гранта Российского научного фонда на реализацию проекта «Разработка научно-технических основ сжигания отделяющихся элементов конструкций ракет космического назначения с целью снижения площадей районов их падения», Соглашение № 16-19-10091-П, а также при поддержке ресурсами Института проблем химической физики РАН (тема 0089-2019-005, № гос. регистрации АААА-А19-119101690058-9).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Трушляков Валерий Иванович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8444-6880 *Жариков Константин Игоревич*, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4966-1788 Лемперт Давид Борисович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0219-1571 Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2603-6795

Список литературы

- [1] Авдошкин В. В., Аверкиев Н. Ф., Ардашов А. А. Арсеньев В. Н., Богачёв С. А., Болдырев К. Б., Булекбаев Д. А., Грибакин В. А., Дмитриев О. Ю., Елисейкин С. А., Карчин А. Ю., Кубасов И. Ю., Кулешов Ю. В., Маков А. Б., Пирогов С. Ю., Подрезов В. А., Полуаршинов А. М., Салов В. В., Силантьев С. Б., Типаев В. В. Проблемные вопросы использования трасс запусков космических аппаратов и районов падения отделяющихся частей космического назначения. СПб: ВКА имени А. Ф. Можайского, 2016. С. 44–59.
- [2] Lempert D., Trushlyakov V., Zarko V. Estimating the mass of a pyrotechnic mixture for burning the launch vehicle nose fairing // Combust., Explos. Shock Waves. 2015. V. 51. P. 619–622.

https://doi.org/10.1134/S0010508215050147

[3] Monogarov K., Trushlyakov V., Zharikov K., Dron M., Iordan Yu., Davydovich D., Melnikov I., Pivkina A. Utilization of thermite energy for re-entry disruption of detachable rocket elements made of composite polymeric material // Acta Astronaut. 2018. V. 150. P. 49–55.

https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2017.11.028

- [4] Rogachev A. S., Mukasyan A. S. Combustion of heterogeneous nanostructural systems (Review) // Combust., Explos. Shock Waves. 2010. V. 46. N 3. P. 243–266. https://doi.org/10.1007/s10573-010-0036-2
- [5] Sinditskii V. On the combustion mechanism of HMX // Combust., Explos. Shock Waves. 2011. V. 47. N 5. P. 548–552.

https://doi.org/10.1134/S001050821105008X

- [6] Трусов Б. Г. Программная система TERRA для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // Горение и плазмохимия: Материалы III Междунар. симп. Алматы: Изд-во Казах. нац. ун-та, 2005. С. 52–57.
- [7] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С. Оценка эффективности твердых топлив на основе высокоэнтальпийных диспергаторов для ракетно-прямоточных двигателей // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 3. С. 71–91.

https://doi.org/10.1134/S0044461819030071

[*Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Aver'kov I. S.* Evaluation of effectiveness of solid fuels based on high enthalpy dispersants for rocket ramjet engines // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 3. P. 367–388. https://doi.org/10.1134/S1070427219030078].

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

АЛЛИЛ-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛ ДЛЯ ЛАЗЕРНОЙ СТЕРЕОЛИТОГРАФИИ

© Б. Ч. Холхоев¹, К. Н. Бардакова², О. С. Коркунова¹, Н. В. Минаев², П. С. Тимашев^{2,3,4}, В. Ф. Бурдуковский¹

 ¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6
 ² Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, 108840, г. Москва, Троицк, ул. Пионерская, д. 2
 ³ Первый Московский государственный медицинский университет им. И. М. Сеченова, 119991, г. Москва, ул. Трубецкая, д. 8-2
 ⁴ Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 E-mail: holh abat@mail.ru

> Поступила в Редакцию 8 апреля 2019 г. После доработки 28 октября 2020 г. Принята к публикации 19 ноября 2020 г.

Аллилированием поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида получены способные к фотоотверждению ненасыщенные полимеры со степенью функционализации, достигающей 95%. Показано, что аллил-функционализированные полибензимидазолы могут быть использованы для формирования термостойких механически прочных трехмерных структур методом лазерной стереолитографии.

Ключевые слова: полибензимидазолы; фотополимерная композиция; лазерная стереолитография; трехмерные структуры; термостойкость DOI: 10.31857/S004446182101014X

Ароматические полибензимидазолы — конструкционные полимеры, которые благодаря сочетанию хороших термических и физико-механических свойств перспективны для использования в авиационно-космической отрасли, машиностроении, ядерной энергетике, микроэлектронике и др. [1]. Однако большинство полибензимидазолов наряду с механической прочностью и термостойкостью характеризуются также высокими температурами плавления/размягчения (>350°C), что приводит к существенным энергозатратам при формировании изделий традиционными методами.

В последние годы для формирования трехмерных полимерных объектов все большее распространение получают методы 3D-принтинга, поскольку они позволяют существенно снижать технологические затраты и повышать скорость и точность воспроизведения компьютерных моделей объектов [2–4]. Наиболее распространенными методами 3D-печати с использованием полимеров являются моделирование методом наплавления и лазерная стереолитография [2-4]. Моделирование методом наплавления является дешевой и простой в реализации технологией 3D-печати. Однако данный метод характеризуется сравнительно низким разрешением печати, что ограничивает его применение для получения изделий сложной формы и (или) малого размера. Использование в этом методе в качестве рабочего материала полибензимидазолов достаточно затруднительно ввиду их высокой температуры плавления. В противоположность этому методу лазерная стереолитография отличается высочайшей точностью печати и невысокой температурой процесса [2]. Этот подход основан на инициируемой лазерным излучением трехмерной сшивке фотополимерной композиции, содержащей соединения с реакционноспособными ненасыщенными группами.

Ароматические полибензимидазолы не содержат таких групп, однако они могут быть привиты к полимерным цепям в результате реакции нуклеофильного замещения по NH-группам бензимидазольных циклов. На данный момент в литературе отсутствуют примеры направленной функционализации полибензимидазолов ненасыщенными группами. В связи с вышеизложенным актуальной представляется задача разработки подходов к направленной химической модификации полибензимидазолов с целью прививки реакционноспособных групп, благодаря которым под действием лазерного излучения возможно образование сшитых трехмерных структур.

Цель работы — изучение возможности использования предварительно полученного аллил-функционализированного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида для создания трехмерных структур методом лазерной стереолитографии.

Экспериментальная часть

 H_3PO_4 (85%, ч.д.а., АО ХимРеактивСнаб), P_2O_5 (ч., АО ХимРеактивСнаб), 25%-ный водный раствор NH₃ (х.ч., АО ХимРеактивСнаб), изофталевую кислоту (≥99%, Sigma-Aldrich), аллилбромид (97%, Sigma-Aldrich), NaH (60% в минеральном масле, Sigma-Aldrich), хлористый метилен (ч., АО ХимРеактивСнаб) использовали без дополнительной очистки. N,N-Диметилацетамид, N-метил-2пирролидон перегоняли над P_2O_5 в вакууме. Октан перегоняли над твердым КОН. 3,3',4,4'-Тетрааминодифенилоксид очищали перекристаллизацией из воды с активированным углем. Для получения полифосфорной кислоты смесь 50 г P_2O_5 и 25 мл H_3PO_4 перемешивали при 90–100°С до полной гомогенизации.

Для получения поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида использовалась методика, аналогичная известным [5, 6]. В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, вводом и выводом для аргона, загружали изофталевую кислоту (0.9 г), 3,3',4,4'-тетрааминодифенилоксид (1.25 г) и полифосфорную кислоту (25 г). Реакционный раствор нагревали в течение 1 ч в инертной атмосфере до 200-210°С ч и вели синтез при этой температуре 16 ч. Горячую реакционную массу выливали в воду. Осажденный полимер промывали водой до рН 7, выдерживали в 0.1 М водном растворе аммиака в течение 1 ч и вновь промывали водой. Полимер сушили в вакууме при 100°С до постоянной массы. Выход 97%. Приведенная вязкость составляла 1.7 дл г⁻¹ (N-метил-2-пирролидон, 20°С). ИК-спектр (КВг),

ν, см⁻¹: 3420 (N—H), 1632 (С=N), 1357 (С—N), 1215 (С—О—С). Спектр ЯМР ¹Н (ДМСО-d6), δ, м.д.: 13.1 (N—H).

С₂₀H₁₂N₄O. Вычислено(%): С 74.07, Н 3.70, N 17.28. Найдено (%): С 73.92, Н 3.89, N 17.12.

Аллил-функционализированные полимеры получали в две стадии. На первом этапе в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, вводом и выводом для аргона, растворяли при перемешивании поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид (0.324 г, 0.001 моль) в 20 мл N, N-диметилацетамида при температуре 60-70°С. В полученный гомогенный раствор добавляли 0.08 г 60% NaH (0.002 моль). Полученную суспензию перемешивали в постоянном токе аргона при 80°С в течение 4 ч. При этом происходило изменение цвета раствора с коричневого на красный. После этого в раствор добавляли 0.173 мл (0.002 моль) аллилбромида. Перемешивание продолжали при 80°С в течение 24 ч. Реакционную массу охлаждали до комнатной температуры и выливали в октан. Выпавший полимер фильтровали, растворяли в хлористом метилене и вновь выливали в октан. Осадок фильтровали и сушили в вакууме при 50°С до постоянной массы. Вычислено для 100%-ного аллил-модифицированного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида.

С₂₆H₂₀N₄O. Вычислено (%): С 77.23, Н 4.95, N 13.86. Найдено (%): С 75.42, Н 4.78, N, 15.18.

Полимерные пленочные материалы получали методом полива из раствора в N,N-диметилацетамиде.

Для приготовления фотополимерной композиции аллил-функционализированный поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид растворяли в N-метил-2-пирролидоне при 50°С при интенсивном перемешивании. Затем добавляли фотоинициатор Irgacure 819. Полученный раствор дополнительно перемешивали в течение 24 ч до полной гомогенизации. Полученная композиция содержала 15 мас% аллил-функционализированного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида и 4 мас% Irgacure 819.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Alpha (Bruker Optik GmbH) в диапазоне волновых чисел 4000–400 см⁻¹. Образцы для ИК-спектроскопии готовили в виде таблеток с КВг. Спектры ЯМР полимеров регистрировали на спектрометрах WP-200 SY, 200.13 МГц (Bruker) и VXR-500S, 500 МГц (Varian). В качестве растворителя использовался ДМСО-d6, внутренний стандарт — тетраметилсилан. Термогравиметрический анализ проводили на термоанализаторе STA 449 F3 (Netzsch) в атмосфере воздуха при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹. Исследование механических характеристик материалов проводилось с помощью испытательной машины Instron 4465 при температуре 20°С и влажности около 50% при скорости растяжения 2 мм·мин⁻¹, количество параллельных измерений — 5. Пленочные образцы получены облучением фотополимерной композиции лампой ДРТ-220 в течение 10 мин с последующей сушкой в вакууме при 25°С 48 ч, 60°С 24 ч, 100°С 24 ч и 200°С 4 ч.

Компьютерную модель шестерни получали с использованием коммерческого 3D-сканера VT Mini (ООО «Объемные технологии»). Формирование трехмерных структур осуществляли на коммерческом 3D-принтере Form 2 (Formlabs). После 3D-печати и удаления остаточного материала модель последовательно сушили в вакууме при 25°С 48 ч, 60°С 24 ч, 100°С 24 ч и 200°С 4 ч.

Обсуждение результатов

Целью первого этапа данной работы являлось получение ряда аллил-функционализированных поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксидов с различной степенью функционализации.

Прививку аллильных групп осуществляли в две стадии с использованием NaH в качестве основания и аллилбромида в качестве алкилирующего агента (см. схему) по аналогии с ранее описанными методиками [7, 8]. Степень модификации определяли методом ¹H ЯМР-спектроскопии по соотношению интегральных интенсивностей протонов групп —N—CH₂— и ароматических протонов. Степень функционализации зависит от концентраций основания и алкилирующего агента и составляет от 18 до 95% (табл. 1). В ¹H

ЯМР-спектрах аллил-функционализированных полимеров присутствуют сигналы при 4.9 (—N—CH₂—), 5.2, 5.4 и 6.1 м. д. (—CH=CH₂) и практически отсутствуют сигналы NH-групп поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида при 13.1 м. д., в то время как ароматические протоны резонируют при 7.2–8.3 м. д. В ИК-спектрах модифицированных полимеров присутствуют полосы поглощения при ~3080 и ~2910 см⁻¹, подтверждающие наличие групп —CH₂.

Аллил-функционализированные поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксиды со степенью модификации более 40% в отличие от исходного полимера растворимы в хлорированных углеводородах (CH₂Cl₂, CHCl₃). В результате прививки аллильных групп также существенно улучшается растворимость полимеров в амидных растворителях, что, вероятно, связано с ослаблением межмолекулярных водородных связей. Увеличение степени модификации способствует лучшей растворимости полимеров. В частности, полимер со степенью модификации 95% способен образовывать растворы в амидных растворителях с концентрацией до 20 мас%.

Целевая фотополимерная композиция представляла собой трехкомпонентную систему, состоящую из аллил-функционализированного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида со степенью модификации 95%, N-метил-2-пирролидона и фотоинициатора Irgacure 819. Для установления возможности фотоотверждения первоначально композиции различного состава облучали лампой ДРТ-220 в течение 10 мин. Было установлено, что в результате облучения ртутной лампой образуются гелеподобные материалы, состоящие из сшитого трехмерно-

Таблица 1	
Условия и степень модификации поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида аллилбром	мидом

по данным	¹ Н Я	МР-спе	ектроскопии
-----------	------------------	--------	-------------

Мольное отношение NaH/поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'- дибензимидазолоксид	Мольное отношение аллилбромид/поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'- дибензимидазолоксид	Продолжительность синтеза, ч	Степень модификации, %
2	2	24	95
2	2	10	41
1.5	2	24	72
1.5	1.5	24	72
1	1	24	46
1	1	10	21
0.5	0.5	24	18
0	2	24	0





Физико-механические и термические характеристики материалов					
Образец	Температура 10%-ной потери массы, °С	Прочность на разрыв, МПа	Удлинение при разрыве, %		
Поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид	491	99.2 ± 3.4	17.3 ± 2.2		
Аллил-функционализированный поли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'- дибензимидазолоксид	417	87.8 ± 2.5	18.7 ± 2.5		
Фотоотвержденный аллил-функционализированный по- ли(2,2'- <i>м</i> -фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид	468	142.3 ± 5.6	9.5 ± 1.2		

Таблица 2 Физико-механические и термические характеристики материалов

го полимера и молекул растворителя. Для удаления растворителя образец подвергали сушке в вакууме при постепенном повышении температуры от 25 до 200°С. Установлено, что при содержании полимера 15 мас% происходила наименьшая изотропная усадка материала (45%).

Пленка на основе исходного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида обладает типичными для данного класса полимеров термостойкостью $(491°С) и прочностью на разрыв (99.2 <math>\pm$ 3.4 МПа). Прививка аллильных групп к макромолекулам поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида приводит к снижению температуры 10%-ной потери массы до 417°С (табл. 2), а также к ухудшению прочностных характеристик пленок, что обусловлено более низкой стойкостью аллильных групп к термическому воздействию и ослаблением межмолекулярных взаимодействий. После высушивания органогеля, полученного облучением фотополимерной композиции, образуется материал с термической стабильностью 468°С. Кроме того, в результате образования



Оригинальная модель шестерни (слева) и структура, сформированная методом лазерной стереолитографии (справа).

трехмерных сшитых структур происходит увеличение прочности пленочного материала на разрыв практически на 50% по сравнению с исходным полимером. Таким образом, продемонстрирована возможность получения трехмерных сшитых структур на основе поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида, отличающихся хорошими термическими и физико-механическими характеристиками.

В ходе 3D-печати с использованием разработанной фотополимерной композиции происходит образование органогеля, высушивание которого в ранее описанных условиях приводит к удалению растворителя и равномерной усадке структуры на 45%. Поскольку усадка изотропна и практически не зависит от архитектуры создаваемого объекта, это позволяет достаточно точно прогнозировать размеры конечной структуры. Полученная модель имеет аналогичную тестовым образцам термостойкость. Разработанные подходы позволяют с высокой точностью воспроизводить оригинальный трехмерный объект (см. рисунок), что в сочетании с отличными термическими и физико-механическими свойствами полимерного материала позволяет рассчитывать на дальнейшее использование полученной фотополимерной композиции для создания деталей и узлов конструкционного назначения методом лазерной стереолитографии.

Выводы

Показано, что с использованием NaH в качестве основания и аллилбромида как алкилирующего агента могут быть получены поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксиды, содержащие реакционноспособные аллильные группы. Установлено, что наибольшая степень модификации достигается при осуществлении синтеза при 80°C в течение 24 ч. Благодаря наличию ненасыщенных аллильных групп модифицированные полибензимидазолы способны образовывать сшитые трехмерные структуры под действием УФ-излучения. Фотоотвержденный аллил-функционализированный поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид обладает более низкой термостойкостью по сравнению с исходным полимером, однако существенно превосходит его по механическим характеристикам пленочных материалов. Фотополимерная композиция на основе аллил-функционализированного поли(2,2'-м-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида может использоваться для формирования трехмерных объектов заданной архитектоники методом лазерной стереолитографии с использованием коммерческого 3D-принтера.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-10051) в части получения фотополимерной композиции, а также в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН в части синтеза аллилированного поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксида.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Б. Ч. Холхоев, О. С. Коркунова, В. Ф. Бурдуковский разработали концепцию работы и спланировали эксперимент; Б. Ч. Холхоев, О. С. Коркунова синтезировали аллилированный поли(2,2'-*м*-фенилен)-5,5'-дибензимидазолоксид, провели его характеризацию и получили фотополимерную композицию; К. Н. Бардакова, Н. В. Минаев и П. С. Тимашев провели характеризацию фотополимерной композиции и исследовали закономерности 3D-печати; О. С. Коркунова исследовала эксплуатационные характеристики полимерных материалов; Б. Ч. Холхоев и В. Ф. Бурдуковский участвовали в написании текста статьи. Все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Холхоев Бато Чингисович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5963-1099 Бардакова Ксения Николаевна,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3942-5706 Коркунова Ольга Сергеевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7728-4388 Минаев Никита Владимирович, к.ф.-м.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6998-6344 *Тимашев Петр Сергеевич*, д.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7773-2435 Бурдуковский Виталий Федорович, д.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3104-3591

Список литературы

- Aili D., Yang J., Jankova K., Henkensmeier D., Li Q. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides // J. Mater. Chem. A. 2020. V. 8. P. 12854–12886. https://doi.org/10.1039/d0ta01788d
- [2] Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing // Chem. Rev. 2017. V. 117. N 15. P. 10212–10290.

https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074

- [3] Stansburya J. W., Idacavage M. J. 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities // Dent. Mater. 2016. V. 32. N 1. P. 54–64. https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018
- [4] Farahani R. D., Dube M., Therriault D. Threedimensional printing of multifunctional nanocomposites: Manufacturing techniques and applications // Adv. Mater. 2016. V. 28. N 28. P. 5794–5821. https:// doi.org/10.1002/adma.201506215
- [5] Leykin A. Yu., Fomenkov A. I., Galpern E. G., Stankevich I. V., Rusanov A. L. Some aspects of polybenzimidazoles' synthesis in P₂O₅ containing condensation media // Polymer. 2010. V. 51. N 18. P. 4053–4057.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.06.053

- [6] Iwakura Y., Uno K., Imai Y. Polyphenylenebenzimidazoles // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N 6. P. 2605–2615.
- https://doi.org/10.1002/pol.1964.100020611
 [7] *Maity S., Sannigrahi A., Ghosh S., Jana T.* N-alkyl polybenzimidazole: Effect of alkyl chain length // Eur. Pol. J. 2013. V. 49. N 8. P. 2280–2292.

https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.05.011

[8] Gieselman M. B., Reynolds J. R. Aramid and imidazole based polyelectrolytes: Physical properties and ternary phase behavior with poly(benzobisthiazole) in methanesulfonic acid // Macromolecules. 1993. V. 26. N 21. P. 5633–5642. https://doi.org/10.1021/mc00072c016

https://doi.org/10.1021/ma00073a016
= КАТАЛИЗ =

УДК 66.095.92

СИНТЕЗ ФИШЕРА–ТРОПША В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НЕМОДИФИЦИРОВАННЫХ ЖЕЛЕЗНЫХ РУД

© М. В. Куликова, М. В. Чудакова, А. Б. Куликов, А. Ю. Крылова

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

> Поступила в Редакцию 23 мая 2020 г. После доработки 28 августа 2020 г. Принята к публикации 4 сентября 2020 г.

Описано использование товарной железной руды магнетитового типа и руды типа железистых кварцитов в качестве катализаторов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша. По результатам химического анализа руды содержали в основном магнетит железа, углерод, а также бадделеит ($ZrO_2 + HfO_2$) и гатчеттолит ($Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + U_3O_8$). Установлено, что образцы руд, содержащие наибольшее количество железа (48–59%) и наименьшее количество серы (0.1% и менее), проявили активность в синтезе Фишера–Тропша без дополнительного модифицирования, в товарном виде. Выход жидких продуктов составлял более 100 г· m^{-3} при конверсии СО около 60% при проведении синтеза на самых активных образцах рудных катализаторов. Активность руд в синтезе Фишера–Тропша может быть связана с наличием в данных природных минеральных образованиях оксидов, которые оказывают промотирующий эффект при использовании руд в качестве катализаторов.

Ключевые слова: синтез Фишера–Тропша; гетерогенный катализ; синтетические жидкие углеводороды; железосодержащие руды; магнетит DOI: 10.31857/S0044461821010151

Традиционно синтетические углеводороды получают из таких сырьевых источников, как природный газ, уголь, горючие сланцы, торф и т. д., но из-за мировой экономической и экологической ситуации весьма актуальным становится разработка эффективного процесса переработки биомассы, в том числе различных биологических отходов,* с получением компонентов экологически чистых моторных топлив [1, 2]. Процесс переработки биомассы осуществляют в две стадии, первая из которых — газификация твердого сырья с получением синтез-газа (смеси оксида углерода и водорода), вторая — конверсия синтез-газа в жидкие углеводороды, так называемую синтетическую нефть. Такая нефть выгодно отличается от природного аналога постоянством состава и отсутствием серо- и азотсодержащих соединений.

Основным методом получения углеводородов из синтез-газа является синтез Фишера–Тропша (CO + $H_2 = [CH_2] + H_2O$) [3, 4]. Реакция протекает в присутствии железных или кобальтовых катализаторов. В присутствии железных катализаторов образуются углеводородные смеси, обогащенные олефинами, кобальтовые катализаторы способствуют селективному образованию парафинов [5]. Следует

^{*} Seifkar N., Lu Xiaoming, Malina R., Barrett S., Herzog H. Biomass to Liquid Fuels Pathways: Techno-Economic Environmental Evaluation. An MIT Energy Initiative Report. March 2015 MIT Energy Initiative, 77 Massachusetts Ave., Cambridge, MA 02139, USA. https://sequestration.mit.edu/ bibliography/BTL%20final%20compiled.pdf

отметить также экономическую эффективность использования железных катализаторов, чья себестоимость заметно ниже цены кобальтовых контактов.

Железные катализаторы применяются в промышленности для реализации двух вариантов синтеза Фишера–Тропша (низко- и высокотемпературного). Высокотемпературный синтез проводят при ~300°С в псевдоожиженном слое железного катализатора, который представляет собой промотированный оксид железа. Основные продукты синтеза — олефины бензиновой и дизельной фракций, которые используют как сырье для получения поверхностно-активных веществ, наполнителей и т. д.

Низкотемпературный синтез представляет собой первую стадию синтеза средних дистиллятов из синтез-газа. Его осуществляют при 200–250°С в стационарном слое осажденных катализаторов, содержащих в качестве промоторов оксиды K, Al, Si и др. [6]. Метод приготовления катализаторов этого типа довольно сложный и затратный. Основными продуктами являются длинноцепочечные парафины (синтетические воски), которые подвергают гидроизомеризации с целью получения средних дистиллятов (дизельного топлива и реактивного керосина).

В низкотемпературном синтезе Фишера–Тропша железорудные катализаторы в промышленной практике не используются. Без специального промотирования на железных катализаторах высокотемпературного синтеза Фишера–Тропша не образуются такие продукты, как твердые парафины (воски). Введение в руду традиционных оксидных промоторов железных

4

катализаторов (оксидов кремния, алюминия, магния и др.), позволяющих увеличить длину цепи образующихся углеводородов, технически затруднено и экономически не оправдано.

На территории Российской Федерации находятся крупные месторождения природных минеральных образований — руд, в составе некоторых из них содержатся соединения, которые являются промоторами для железных катализаторов синтеза Фишера–Тропша (оксиды магния, алюминия, калия и др.), поэтому катализаторы на основе природных минеральных образований могут быть перспективными для использования в процессе получения углеводородов из синтез-газа.

Цель работы — изучение влияния состава катализаторов — немодифицированных товарных железных руд месторождений России — на протекание низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша.

Экспериментальная часть

В качестве катализаторов синтеза Фишера–Тропша использованы железные руды, химический и минеральный состав которых приведен в табл. 1 и 2. Элементный состав основных компонентов руд был определен методом атомной эмиссионной спектрометрии с возбуждением спектров в индуктивно связанной плазме (ICP-AES) с использованием атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Optima-4300DV (Perkin Elmer). Содержание оксида кремния определяли фотометрическим методом.

370

160

2900

элементный состав основных компонентов железных руд (жас-то)												
№ образца	Fe	Mn	Si	Al	Mg	Ca	K	Na	Ti	V	Р	S
1	45.4		13.40	3.15	2.10	4.99		_		0.10	0.13	3.70
2	19.2	0.21	12.90	5.74	2.02	4.94	0.29	1.40	5.20	0.13	0.78	0.29
3	48.2	0.33	6.95	1.56	10.5	0.38			0.10		0.01	0.12
4	58.8	0.47	0.81	1.60	3.14	3.22	0.2	0.12	0.64	0.10	0.10	0.02

Таблица 1 Элементный состав основных компонентов железных руд (мас%)

 Элементный состав примесных компонентов железных руд (мас%; г·т ⁻¹)										
№ образца	Ni	Cu	Zn	Sr	Ba	As	Zr	Nb	Co	С
1	60	400	700			40			50	
2	230	100	800	240	230					
3			1000			120				

700

500

Таблина 2

Nº oбразца	руд	ные	неру	Модуль	
oopuodu	главные	второстепенные	главные	второстепенные	0011021100111
1	Магнетит, пирит, пирротин, мартит	Гематит, марказит, мушкетовит	Пироксен, гранат, актинолит, скапо- лит, эпидот	Кальцит, хлорит, апатит, цеолит	0.34 (кислая)
2	Магнетит	Гематит, мартит, пи- рит	Диопсит, гранат, хлорит, кальцит, галит	Серпентин, эпидот, кварц, датолит	0.28 (кислая)
3	Мартит, железная слюдка, гидроге- матит, гетит	Гематит, магнетит, сидерит, оксоги- дроксиды железа	Кварц, хлорит, каль- цит	Доломит, бемит, гиббсит, пирит	0.96 (самофлюсую- щаяся)
4	Магнетит		Апатит, форстерит, кальцит, флогопит	Доломит, диопсид, клиногумит, сер- пентинит, хлорит	2.0 (основная)

Таблица 3 Минеральный состав руды

* Модуль (коэффициент) основности представляет собой массовое отношение суммы оксидов щелочных земель (кальция, магния) к сумме оксидов кислых компонентов (кремния, алюминия), т. е. основность — это способность вещества реагировать с кислотами.

Элементный состав примесей (содержание 10⁻⁵–10⁻⁶% и менее) был определен методом массспектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS) с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100 (Perkin Elmer). Содержание углерода определяли по выделению CO₂, детектируемому хроматографически. Основным компонентом примеси в составе руд являлся цинк. Были идентифицированы другие компоненты, элементный состав и содержание которых в исследуемых образцах варьировались (табл. 2).

Железо в исследуемых рудах представлено в основном магнетитом (Fe₃O₄) и гематитом (Fe₂O₃) и их разновидностями (табл. 3).

Исходные руды предварительно восстанавливали водородом (1000 ч⁻¹) в течение 24 ч при 450°С и 30 атм.

Синтез Фишера–Тропша проводили в проточной каталитической установке с фиксированным слоем катализатора в условиях непрерывной работы. Условия синтеза: давление 30 атм, температура 240–300°С, синтез-газ CO:H₂ = 1:1 (мол.), объемная скорость подачи синтез-газа 1000 ч⁻¹. Подъем температуры осуществляли ступенчато (на 20°С каждые 12 ч). После каждой стадии изотермического режима при подъеме температуры осуществляли отбор проб газообразных и жидких продуктов на анализ.

Исходный синтез-газ и газообразные продукты синтеза анализировали методом газоадсорбционной хроматографии на хроматографе Кристаллюкс-4000. Детектор — катарометр, газ-носитель — гелий. При этом использовали две хроматографические колонки. Для разделения СО и N₂ применяли колонку, заполненную молекулярными ситами CaA (3 м × 3 мм). Температурный режим — изотермический, 80°С. Для разделения СО₂ и углеводородов C₁–C₄ применяли колонку, заполненную Hayer Sep R (3 м × 3 мм). Температурный режим — программированный, 80– 200°С, 8 град·мин⁻¹.

Для оценки активности катализатора использовали следующие показатели: конверсия СО (процентное отношение массы прореагировавшего оксида углерода к массе СО, вошедшего в реакционную зону), выход (количество граммов продукта, полученного при пропускании через катализатор 1 нм³ синтез-газа).

Обсуждение результатов

Образцы руд № 1 и 2 не проявили заметной активности в синтезе Фишера–Тропша: конверсия СО не превышала 20% в интервале температур 240–300°С. Образцы № 1 и 2 содержали в своем составе никель и медь, т. е. металлы, способные осуществлять превращение синтез-газа: никель является катализатором



Рис. 1. Влияние температуры синтеза Фишера-Тропша на основные показатели синтеза в присутствии образцов № 3 и 4.

а — конверсия СО, б — выход жидких продуктов, *в* — выход газообразных продуктов.

метанирования CO [7, 8], а медь катализирует превращение синтез-газа в метанол.* Значительная часть каталитически активных металлов в катализаторах \mathbb{N} 1 и 2 находится в виде трудновосстанавливаемых силикатов и алюминатов (таких как гранат, пероксен, актинолит, серпентин и др.), которые, по-видимому, не подвергаются восстановлению при температуре 450°С. Сера и фосфор, которые в значительном количестве содержатся в образцах \mathbb{N} 1 и 2, дезактивируют катализаторы синтеза Фишера–Тропша. Наличие фосфора и серы в исследуемых железорудных контактах, безусловно, могло повлиять на снижение их активности.

В присутствии образцов № 3 и 4 при повышении температуры с 240 до 300°С наблюдали практически линейное увеличение конверсии СО (рис. 1, *a*). Образец № 4 был заметно активнее образца № 3,

конверсия СО на нем была выше на 10-15% во всем изученном интервале температур и при 300°С достигала почти 90%. Высокая активность образца № 4, по-видимому, объясняется большей концентрацией железа и меньшим количеством его трудновосстанавливаемых форм. Следует отметить, что образец № 4 представлял собой товарную руду (железный концентрат после обогащения), которая содержала в основном магнетит железа. Образец также содержал значительное количество магния — структурного промотора железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша. В незначительном количестве (<1%) присутствовали промотирующие оксиды бадделеит $(ZrO_2 + HfO_2)$, гатчеттолит $(Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + U_3O_8)$. Поскольку оксидные компоненты являются промоторами синтеза Фишера-Тропша, обнаружено их положительное влияние на активность катализаторов. Углерод, содержащийся в значительном количестве в образце № 4, может участвовать в формировании карбидов — активной фазы железных катализаторов синтеза Фишера-Тропша.

^{*} Methanol in ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. P. 6. https://doi.org/10.1002/14356007. a16_465.pub3



Рис. 2. Содержание жидких углеводородов (*3a* и *4a*) и алифатических спиртов (*3б* и *4б*) в жидких продуктах в процессе синтеза Фишера–Тропша на образцах № 3 и 4 соответственно.

Превращение синтез-газа на образцах № 3 и 4 приводило к образованию жидких (углеводородов C_{5+} и одноатомных алифатических спиртов C_1-C_4) и газообразных (углеводородов C_1-C_4 и CO_2) углеродсодержащих продуктов. Для обоих катализаторов общий выход жидких продуктов (углеводородов и спиртов) при повышении температуры достигал максимума при температуре 260°С (рис. 1, δ). Во всем интервале температур более активный образец № 4 позволял получать заметно больше жидких продуктов (102 г·м⁻³), чем менее активный катализатор № 3 (64 г·м⁻³).

При температурах выше 260°С наблюдали заметное снижение выхода целевых продуктов синтеза на обоих катализаторах № 3 и 4 вследствие резкого усиления газообразования (рис. 1, в) в основном за счет образования диоксида углерода. Селективность в отношении метана при этом не превышала 6-7%. Увеличение выхода СО2 явилось, по-видимому, следствием интенсификации реакции водяного газа, протекающей на оксиде железа [9]. Очевидно, что часть карбидного железа — истинного катализатора синтеза Фишера-Тропша — окисляется водой, образующейся при протекании этой реакции особенно эффективно при 260°С (температуре, оптимальной для синтеза жидких углеводородов). Вследствие изменения состава катализатора наблюдалось изменение его селективности.

Основными жидкими продуктами конверсии синтез-газа на обоих железорудных катализаторах являлись углеводороды, доля которых составляет 80-92%(рис. 2). Состав углеводородов незначительно зависит от температуры синтеза. В смеси углеводородов преобладает фракция C₅–C₁₀ (49–64%), содержание олефинов достигает 40%.

Железные катализаторы проявляют активность в синтезе одноатомных алифатических спиртов [10].

В синтезе Фишера–Тропша, катализаторами которого выступали образцы руд № 3 и 4, доля оксигенатов (спирты С₁–С₅) не превышает 20% и снижается почти вдвое при повышении температуры с 240 до 300°С. Основным компонентом спиртовой фазы во всем интервале температур синтеза является этанол.

Выводы

Показана принципиальная возможность использования товарных немодифицированных руд в качестве активных катализаторов низкотемпературного синтеза Фишера–Тропша. Руды должны быть подобраны таким образом, чтобы они содержали помимо железа элементы, которые в традиционных железных катализаторах выполняют роль промоторов (оксиды кремния, алюминия, магния и др.). Железный концентрат после обогащения — товарная руда, содержащая в своем составе в основном магнетит, катализирует образование жидких синтетических углеводородов с выходом более 100 г ⋅ м⁻³ при конверсии СО около 60%.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза РАН.

Конфликт интересов

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

Иноформация о вкладе авторов

М. В. Куликова — анализ продуктов реакции, сведение материальных балансов опытов, объяснение полученных научных закономерностей; М. В. Чудакова — проведение экспериментальных работ по синтезу Фишера–Тропша; А. Б. Куликов — проведение химического и элементного анализа руд; А. Ю. Крылова — анализ источников литературы, постановка задачи исследований.

Информация об авторах

Куликова Майя Валерьевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2235-8989 *Чудакова Мария Владимировна*, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9211-9970

Куликов Альберт Борисович, к.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1756-282X Крылова Алла Юрьевна, д.х.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8729-419X

Список литературы

- Chae H.-J., Jeong K.-E., Kim C.-U., Jeong S.-Y. Development status of BTL (biomass to liquid) technology // J. Energy Eng. 2007. V. 16. N 2. P. 83–92. https://doi.org/10.1039/C1EE02238E
- [2] Dahmen N., Dinjus E., Dhenrich E. Renewable energy: Sustainable concepts for the energy change. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2013. P. 61–65.
- [3] Mahmoudi H., Mahmoudi M., Doustdar O., Jahangiri H., Tsolakis A., Gu S., Wyszynsk M. L. A review of Fischer-Tropsch synthesis process, mechanism, surface chemistry and catalyst formulation // Biofuels Eng. 2017. V. 2. P. 11-31. https://doi.org/10.1515/bfuel-2017-0002
- [4] J. van de Loosdrecht, Botes F. G., Ferreira A., Gibson P., Moodley D. J., Saib A. M., Visagie J. L., Weststrate C. J., Niemantsverdriet (Hans) J. W. Fischer–Tropsch synthesis: Catalysts and chemistry // Comprehensive Inorganic Chemistry II. From Elements to Applications. Reference Work. Elsevier Ltd, 2013. V. 7. P. 525–557. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-097774-4.00729-4
- [5] Крылова А. Ю. Катализаторы синтеза Фишера– Тропша — ядро стратегии получения синтетических жидких топлив // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53.

 $\mathbb{N}_{\mathbb{P}}$ 6. C. 790–795 [*Krylova A. Yu.* Fischer–Tropsch synthesis catalysts as the core of the strategy for obtaining synthetic liquid fuels // Kinet. Catal. 2012. V. 53. N 6. P. 742–746.

https://doi.org/10.1134/S0023158412060067].

- [6] Dry M. E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // Catal. Today. 2002. V. 71. P. 227–241. http://dx.doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9
- [7] Minyukova T. P., Itenberg I. SH., Demeshkina M. P., Shterzer N. E., Yurieva T. M. Selective methanation of carbon monoxid to purify hydrogen for fuel elements // J. Environ Dev. 2005. P. 789–72. https://doi.org/10.1134/S0023158410060170
- [8] Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostup-Nielson J. R. Methanation of CO over nickel: Mechanism and kinetics at high H₂/CO ratios // J. Phys. Chem. 2005. V. 109. P. 2432-2438. https://doi.org/10.1007/s11705-010-0528-3
- [9] Крылова А. Ю., Лядов А. С., Куликова М. В.,
- Xadжues C. H. Образование диоксида углерода в синтезе Фишера–Тропша на наноразмерных частицах железного катализатора // Нефтехимия. 2012. Т. 52. № 2. С. 92–96 [Krylova A. Yu., Lyadov A. S., Kulikova M. V., Khadzhiev S. N. Formation of carbon dioxide in the Fischer–Tropsch synthesis on nanosized iron catalyst particles // Petrol. Chem. 2012. V. 52. N 2. P. 74–78.

https://doi.org/10.1134/S0965544112010045].

[10] Gerber M. A., White J. F., Stevens D. J. Mixed alcohol synthesis catalyst screening / pacific northwest national laboratory Richland. WA: Pacific Northwest National Laboratory, USA, 2007. P. 1.3. https://www. pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/ PNNL-16763.pdf Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 1

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГИДРИРОВАНИЯ 1,5,9-ЦИКЛОДОДЕКАТРИЕНА В ТРЕХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ В ПРИСУТСТВИИ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, НАНЕСЕННЫХ НА ЦЕОЛИТ NaX

© Д. Н. Небыков, Ю. В. Попов, В. М. Мохов, К. В. Щербакова, Ю. Л. Зотов

Волгоградский государственный технический университет, 400131, г. Волгоград, пр. Ленина, д. 28 E-mail: nervwho@gmail.com

> Поступила в Редакцию 14 марта 2020 г. После доработки 20 мая 2020 г. Принята к публикации 7 октября 2020 г.

Изучен процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в присутствии наноструктурированных никелевых катализаторов в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода. В качестве носителя использован цеолит NaX. Наночастицы никеля на поверхности носителя получали методом химического восстановления предшественника (NiCl₂) NaBH₄ и NH₂NH₂. Рассмотрено влияние на выход продуктов гидрирования условного времени пребывания газовой фазы в реакционной зоне, температуры процесса, проанализирован срок службы катализаторов. Катализаторы показали высокую активность и позволяют получать циклододекан с выходом ~100% при температуре процесса до 160°С.

Ключевые слова: *катализ; наночастицы; никель; цеолит; гидрирование; циклододекатриен* DOI: 10.31857/S0044461821010163

Циклододекан является одним из важных продуктов органического синтеза, который получают гидрированием 1,5,9-циклододекатриена — продукта циклотримеризации бутадиена. Он применяется для производства 1,10-додекандикарбоновой кислоты и додекалактама, которые используются для производства нейлона, также применяется как антиоксидант и консервант в археологии [1, 2]. Циклододекан получают каталитическим гидрированием циклододекатриена в три стадии — 1,5,9-циклододекатриен последовательно гидрируется до циклододекадиена, циклододецена и циклододекана. В ходе этого процесса возможно селективное получение одного из продуктов гидрирования или их смеси в различных соотношениях:



Для селективного получения циклододекана в промышленности процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена обычно проводится в периодическом реакторе в присутствии никеля Ренея при температуре 200°С и давлении 10–15 атм.* Периодический процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена описан в присутствии катализатора 15Ni/Al-MCM-41 при температуре 50–80°С и давлении водорода 10 атм, однако данный катализатор при достаточно высокой конверсии исходного соединения (94%) обладает низкой селективностью по циклододецену и циклододекану (40 и 27% соответственно) [3]. В присутствии палладия, нанесенного на активированный уголь, процесс проводят в периодиче-

УДК 661.715.4/.7

^{*} *Weissermel K., Arpe H.-J.* Industrial Organic Chemistry. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft GmbH; New York: VCH Publisher, Inc., 2008. P. 243.

ском реакторе при давлении 10 атм и постепенном повышении температуры с 70 до 220° С [4] с выходом циклододекана до 99.9%. На Pd/Al₂O₃ процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена может идти селективно с образованием циклододецена до 55% при температуре до 140°С и давлении до 12 атм [5, 6], а в случае использования в качестве субстрата смеси циклододекатриена и циклододекадиена селективность по циклододецену достигает 93% при температуре 120°С и атмосферном давлении [7].

Использование металлического родия и рутения, нанесенных на диоксид кремния, при температуре 100°С и давлении 30 атм позволяет получить продукт исчерпывающего гидрирования с селективностью до 95% и конверсией 1,5,9-циклододекатриена 80 и 60% соответственно [8]. Биметаллический палладий-рутениевый катализатор позволяет повысить конверсию исходного соединения до 100% с сохранением высокой селективности относительно продукта исчерпывающего гидрирования [9].

Ранее нами был описан процесс газофазного гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в реакторе проточного типа при атмосферном давлении водорода при катализе наночастицами никеля, стабилизированными на поверхности различных носителей: Цеокара-2, активированного угля БАУ-А, оксида алюминия и цеолита NaX [10]. Никелевые наночастицы проявили высокую активность в процессе исчерпывающего гидрирования 1,5,9-циклододекатриена при температуре 240°С, в частности, был достигнут выход циклододекана ~99%. Однако проведение процесса при температурах >200°С может сопровождаться протеканием трансаннулярной дегидроциклизации,* приводящей к образованию соединений ароматического характера и снижающей выход циклододекана.

Цель исследования — изучение процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в трехфазной системе при 80–160°С в присутствии нанесенных наноструктурированных никелевых катализаторов при атмосферном давлении в реакторе проточного типа.

Экспериментальная часть

В качестве носителя был использован цеолит синтетический гранулированный NaX (ТУ 2163-003-21742510–2004, ООО «Спектр-хим»). Катализатор получали методом однократной пропитки носителя фракции 1–1.5 мм (2 г) водным раствором NiCl₂·6H₂O (Alfa Aesar, 98%, CAS 7791-20-0) (2 г в 5 мл воды) в течение 24 ч. После пропитки, фильтрования и промывки дистиллированной водой адсорбированный хлорид никеля восстанавливали двумя способами:

1) NaBH₄ (Panreac, 96+%, CAS 16940-66-2) (0.1 г) в воде (10 мл) при 20–25°С в течение 20–30 мин — таким образом получали катализатор Ni⁰/NaX(NaBH₄);

2) NH₂NH₂·H₂O (Alfa Aesar, 98+%, CAS 7803-57-8) (10 мл) в воде (10 мл) с добавлением NaOH (ч.д.а., ГОСТ 4328–77) (1 г) при температуре 80–100°С в течение 50–60 мин — таким образом получали катализатор Ni⁰/NaX(NH₂NH₂).

Полученные катализаторы анализировали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе FEI Versa 3D DualBeam. Качественный анализ наночастиц никеля проводили посредством микрорентгеноспектрального анализа (EDS) в точке. Удельную площадь поверхности катализатора определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера на анализаторе QuadraSorb; массовую долю никеля в катализаторе — на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Agilent 7500.

Для проведения процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена использовали лабораторную установку Parr 5400 Tubular Reactor System: реактор стальная трубка (внутренний диаметр — 7 мм, объем — 20 см³, длина — 0.5 м), помещенная в электрическую печь (высотой зоны нагрева 300 мм) (рис. 1). Источником водорода являлся генератор водорода ГВ-7 с регулируемой подачей газа.

Катализатор помещали в реактор во влажном виде между слоями инертного носителя (кварцевая насадка той же фракции), после чего осушали от воды в токе водорода при 130°С непосредственно перед проведением процесса в течение 1–1.5 ч. После сушки катализатора в реактор при заданной температуре (в интервале 80–160°С) непрерывно подавали жидкий 1,5,9-циклододекатриен и водород с заданной скоростью одновременно прямотоком сверху вниз. Выбор нижнего предела температурного интервала обусловлен температурой плавления циклододекана (61°С**).

Качественный анализ катализата осуществляли хроматомасс-спектрометрическим методом на приборе Saturn 2100 T/GC3900 (электронная ионизация, 70 эВ). Спектры ЯМР ¹Н записывали на приборе Varian Mercury-300 (300 МГц). Циклододекан, спектр ЯМР ¹Н, δ , м. д.: 1.278 с (24H, 12CH₂). Циклододецен, масс-спектр, *m/e* ($I_{\text{отн}}$, %): 166.8 (1.4) [M + 1]⁺, 165.8 (10.6) [M]⁺, 108.9 (16.8), 95.0 (36.3), 81.0 (81.8), 67.1 (99.9), 41.0 (32.1). Циклододекадиен, масс-спектр,

^{*} Справочник нефтехимика / Под ред. С. К. Огородникова. Т. 2. Л.: Химия, 1978. С. 20.

^{**} Справочник нефтехимика. В 2 т. / Под ред. С. К. Огородникова. Т. 1. Л.: Химия, 1978. С. 484.



Рис. 1. Схема проточной каталитической установки фирмы Parr.

1 — реактор, *2* — электрическая печь, *3* — дозатор жидких реагентов, *4* — генератор водорода, *5* — дозатор газообразного реагента, *6* — сборник катализата.

m/e (I_{OTH} , %): 164.9 (1.9) [M + 1]⁺, 163.8 (8.7) [M]⁺, 121.0 (99.9), 95.1 (42.1), 81.1 (92.1), 67.1 (74.4), 41.0 (12.4).

Количественный анализ реакционной массы проводили методом газожидкостной хроматографии на приборе Кристаллюкс-4000М, температура колонки $T_{\text{кол}} = 100\text{-}210^{\circ}\text{C}$, температура испарителя $T_{\text{исп}} = 250^{\circ}\text{C}$, полярная колонка HP-5, длина колонки $l_{\text{кол}} = 50$ м, диаметр колонки $d_{\text{кол}} = 0.52$ мкм, газ-носитель — азот, детектор – пламенно-ионизационный, температура пламенно-ионизационного детектора $T_{\Pi U\Pi} = 250^{\circ}\text{C}$, растворитель — н-гексан.

Обсуждение результатов

Морфология поверхности полученных катализаторов имеет определенные различия: форма, размер частиц и их агломератов. При восстановлении предшественника NaBH₄ образуются наночастицы никеля размером от 40 нм (рис. 2, *a*), рассредоточенные по поверхности носителя, при этом на поверхности имеется небольшое количество агломератов размером до 150 нм. При использовании в качестве восстановителя NH₂NH₂·H₂O (рис. 2, *б*) поверхность покрыта агломератами (~200–250 нм), состоящими из мелких частиц шарообразной и игольчатой формы размером ~50 нм, что позволяет получить более развитую удельную поверхность катализатора.

Катализатор Ni⁰/NaX(NaBH₄) имеет удельную площадь поверхности 384.617 м²·г⁻¹ при массовой доле никеля 3.2%, катализатор Ni⁰/NaX(NH₂NH₂) имеет удельную площадь поверхности 541.7 м₂·г⁻¹ при массовой доле никеля 4.5%.

Процесс гидрирования 1,5,9-циклододекатриена молекулярным водородом в изучаемых условиях трехфазной системы газ (молекулярный водород)–жидкость (1,5,9-циклододекатриен и продукты его гидрирования)–твердый катализатор [Ni⁰/ NaX(NaBH₄) или Ni⁰/NaX(NH₂NH₂)] по сравнению с газофазным осложняется наличием стадий абсорбции газообразного водорода жидкой реакционной массой



Рис. 2. Изображения поверхности исследуемых катализаторов, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

 $a - Ni^0/NaX(NaBH_4), \delta - Ni^0/NaX(NH_2NH_2).$

и последующей диффузии растворенного водорода через ламинарную пленку жидкости к внешней поверхности катализатора, где и протекает химическая реакция.

О влиянии абсорбции водорода жидкой реакционной массой на скорость протекания процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена в присутствии катализаторов Ni⁰/NaX(NaBH₄) и Ni⁰/NaX(NH₂NH₂) судили по влиянию условного времени пребывания газовой фазы в реакторе (в интервале 0.003-0.033 ч·кг_{кат}·моль-1) на изменение мольной доли 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования при постоянных значениях температуры (80, 100 и 120°С) и удельного расхода 1,5,9-циклододекатриена (10 моль·ч⁻¹·к $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$). Было найдено, что в данных условиях в катализате содержание 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования остается постоянным. Это, по-видимому, обусловлено тем, что при непрерывной подаче водорода в реактор с различным его расходом для каждого значения температуры (80, 100 и 120°С) достигается постоянное значение концентрации растворенного в жидкой пленке водорода. Таким образом, наблюдаемая скорость процесса определяется только количеством 1,5,9-циклододекатриена и продуктов его гидрирования, адсорбированных на поверхности катализатора. В дальнейших исследованиях все процессы проводились при скорости подачи водорода 60 моль ч-1 кг_{кат} (при условном времени пребывания газовой фазы 0.017 ч·кг_{кат}·моль⁻¹), так как при более низких значениях скорости подачи водорода снижается эффективность теплосъема и наблюдается перегрев в реакционной зоне ввиду экзотермичности реакции.

При изменении удельного расхода 1,5,9-циклододекатриена от 5 до 15 моль $\cdot u^{-1} \cdot \kappa r_{\kappa a \tau}^{-1}$ при постоянном условном времени пребывания жидкой и газовой фаз в реакторе (0.1 и 0.017 $\cdot v \cdot \kappa r_{\kappa a \tau} \cdot Monb^{-1}$ соответственно) степень превращения 1,5,9-циклододекатриена и выходы продуктов его гидрирования при 80, 100 и 120°С имеют постоянные для каждой из температур значения. На основании этого можно сделать предположение об отсутствии влияния внешней диффузии на наблюдаемую скорость протекания процесса.

Дальнейшие исследования процесса гидрирования 1,5,9-циклододекатриена проводили в присутствии катализаторов Ni⁰/NaX(NaBH₄) и Ni⁰/NaX(NH₂NH₂) в интервале температур 80–160°С при соотношении H₂:субстрат = 6:1 и условном времени пребывания 1,5,9-циклододекатриена в реакционной зоне 0.1 ч·кг_{кат}·моль⁻¹. Катализатор Ni⁰/NaX(NaBH₄) более активен в изучаемых условиях, так как максимальный выход циклододекана ~100% достигается при 130°С, в то время как при использовании катализатора Ni⁰/NaX(NH₂NH₂·H₂O) аналогичный результат наблюдается при 150°С (рис. 3).

Стабильность работы полученных катализаторов изучали при температуре 150° С, условном времени пребывания 0.1 и 0.017 ч·кг_{кат}·моль⁻¹ для жидкой и газовой фаз соответственно. После 260 мин непрерывной работы катализатора изменяется селективность по продуктам (рис. 4, *a*).

Катализатор, полученный с использованием гидразина, показывает высокую стабильность и селективность относительно циклододекана. Столь значительное различие во времени работы полученных нанесенных катализаторов можно объяснить различной морфологией поверхности полученных



Рис. 3. Состав катализата в зависимости температуры процесса. $a - Ni^0/NaX(NaBH_4), \delta - Ni^0/NaX(NH_2NH_2).$

1 — циклододекан, 2 — циклододецен, 3 — 1,5-циклододекадиен.



Рис. 4. Состав катализата в зависимости от времени работы катализатора. *a* — Ni⁰/NaX(NaBH₄), *б* — Ni⁰/NaX(NH₂NH₂). *I* — циклододекан, *2* — циклододецен, *3* — 1,5-циклододекадиен.

катализаторов (рис. 2). Наночастицы никеля, полученные восстановлением гидразином, более крупного размера с более развитой поверхностью, в то время как при восстановлении боргидридом натрия мелкие частицы никеля расположены более изолированно, что оказывает значительное влияние на стабильность работы катализатора в изучаемых условиях.

Выводы

Проведенные исследования показали, что нанесенные на цеолит NaX наночастицы никеля, полученные восстановлением NH₂NH₂, проявляют высокую каталитическую активность и стабильность в процессе гидрирования 1,5,9-циклододекатриена. Данный катализатор в определенной степени превосходит имеющиеся аналоги по ряду критериев: более мягкие условия процесса (в первую очередь проведение процесса при атмосферном давлении), непрерывная организация процесса, в ряде случаев более высокая удельная производительность катализатора (даже при сравнении с катализаторами на основе благородных металлов). Активность и стабильность катализатора зависят от способа его получения, который оказывает влияние на морфологию частиц никеля, в частности, на их размер, взаимное расположение и форму.

Финансирование работы

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-33-00183.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ю. В. Попов занимался постановкой задач исследования и проводил обзор литературы; Д. Н. Небыков и В. М. Мохов разрабатывали план эксперимента и монтировали экспериментальную установку; Д. Н. Небыков и Ю. Л. Зотов синтезировали и анализировали исследуемые катализаторы; К. В. Щербакова осуществляла экспериментальную работу по проведению процессов гидрирования; В. М. Мохов проводил хроматографический анализ катализата; Д. Н. Небыков и К. В. Щербакова обрабатывали экспериментальные данные. Все авторы участвовали в обсуждении результатов. Подготовка рукописи статьи — Д. Н. Небыков, В. М. Мохов и К. В. Щербакова; редактирование — Д. Н. Небыков.

Информация об авторах

Небыков Денис Николаевич, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5338-8569 Попов Юрий Васильевич, д.х.н., проф.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5659-028X Мохов Владимир Михайлович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2984-1877 Щербакова Ксения Валерьевна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8096-8841 Зотов Юрий Львович, д.х.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6301-0570

Список литературы

 Thrun F., Hickmann V., Stock C., Schäfer A., Maier W., Breugst M., Schlörer N. E., Berkessel A., Teles J. H. Technical synthesis of 1,5,9-cyclododecatriene revisited: Surprising byproducts from a venerable industrial process // J. Org. Chem. 2019. V. 84. N 21. P. 13211–13220.

https://doi.org/10.1021/acs.joc.9b01633

- [2] Abbasian F., Lockington R., Mallavarapu M., Naidu R. A comprehensive review of aliphatic hydrocarbon biodegradation by bacteria // Appl. Biochem. Biotechnol. 2015. V. 176. P. 670–699. https://doi.org/10.1007/s12010-015-1603-5
- [3] Hsu C.-H., Wang Y.-L., Ko A.-N. Liquid phase hydrogenation of t,t,c-1,5,9-cyclododecatriene over Ni/MCM-41 and Ni/SiO₂ catalysts // J. Chin. Chem. Soc. 2009. V. 56. P. 908–915. https://doi.org/10.1002/jccs.200900134
- [4] Pat. US 3513208 A (publ. 1970). Process for producing high purity cyclododecane.
- [5] Julcour C., Jaganathan R., Chaudhari R. V., Wilhelm A. M., Delmas H. Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene in up- and down-flow fixed-bed reactors: Experimental observations and modeling // Chem. Eng. Sci. 2001. V. 56. N 2. P. 557–564. https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00260-8
- [6] Chaudhari R. V., Jaganathan R., Mathew S. P., Julcour C., Delmas H. Hydrogenation of 1,5,9-cyclo-

dodecatriene in fixed-bed reactors: Down- vs. upflow modes // AIChE J. 2002. V. 48. N 1. P. 110–125. https://doi.org/10.1002/aic.690480112

- [7] Gaube J., David W., Sanchayan R., Roy S., Müller-Plathe F. Selective hydrogenation of 1,5,9-cyclododecatriene towards cyclo-dodecene // Appl. Catal. A: General. 2008. V. 343. N 1–2. P. 87–94. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.03.025
- [8] Raja R., Thomas J. M. Bimetallic and trimetallic nanocluster catalysts for single-step, solvent-free hydrogenations // Model Systems in Catalysis. 2010. P. 468–469.

https://doi.org/10.1007/978-0-387-98049-2

- [9] Johnson B. Nanoparticles in catalysis // Top. Catal. 2003. V. 24. N 1–4. P. 147–159. https://doi. org/10.1023/B:TOCA.0000003086.83434.b6
- [10] Попов Ю. В., Мохов В. М., Небыков Д. Н., Щербакова К. В., Донцова А. А. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе. XIX. Исследование влияния природы подложки на катализ процессов гидрирования циклоолефинов наночастицами никеля // ЖОХ. 2018. Т. 88. № 1. С. 23–27 [*Ророv Yu. V., Mokhov V. M., Nebykov D. N., Shcherbakova K. V., Dontsova A. A.* Colloid and nanosized catalysts in organic synthesis: XIX. Influence of the support nature on hydrogenation catalysis of cyclic olefins by nickel nanoparticles // Russ. J. Gen. Chem. 2018. V. 88. N 1. P. 20–24. https://doi.org/10.1134/S1070363218010048].

= СОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 546.73: 544.726

ИОНООБМЕННАЯ ОЧИСТКА РАСТВОРОВ АЦЕТАТА КОБАЛЬТА ОТ ПРИМЕСИ ЖЕЛЕЗА(III)

© 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 декабря 2019 г. После доработки 28 октября 2020 г. Принята к публикации 6 ноября 2020 г.

Исследована возможность сорбционной очистки растворов ацетата кобальта от примеси железа(III). Установлено, что из ряда опробованных ионитов с различными функциональными группами (сульфокатионит Purolite C150, сильноосновный анионит Purolite A500, комплексообразующие иониты Purolite S930 с иминодиацетатными, Purolite S950 с аминофосфоновокислыми группами, катионит Purolite S957, содержащий одновременно фосфоновокислые и сульфогруппы) способность к сорбции железа(III) проявляют только иониты, содержащие фосфоновокислые группы: амфолит Purolite S950 и катионит Purolite S957 при существенном преимуществе второго. Максимальных значений коэффициенты распределения железа(III) при сорбции на этих ионитах достигают при pH 3.8–5.1. Установлено, что при пропускании растворов ацетата кобальта с концентрацией по кобальту 40.6 и 57.2 г·л⁻¹ и железу 21 и 24 мг·л⁻¹ через колонку с катионитом Purolite S957 достигается глубокое удаление примеси железа до его остаточной концентрации не более 1.0–1.5 мг·л⁻¹. Сорбированное железо(III) практически полностью элюируется из катионита 9 колоночными объемами 1.5 М раствора серной кислоты, содержащего 10 г·л⁻¹ аскорбиновой кислоты, после предварительной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты.

Ключевые слова: ацетат кобальта; железо(III); ионный обмен; сорбция; десорбция; иониты DOI: 10.31857/S0044461821010175

Ацетат кобальта Co(CH₃COO)₂·4H₂O находит применение в производстве лаков и красок, пигментов, стекла, керамики, синтетического волокна, катализаторов оксосинтеза.* Получают ацетат кобальта обычно путем растворения карбоната кобальта(II) в уксусной кислоте с последующей кристаллизацией образовавшейся соли.** В ходе кристаллизации ацетата кобальта происходит его очистка от содержащейся в исходном сырье примеси железа, которое концентрируется в маточных растворах. Концентрация железа в этих растворах может достигать 30–40 мг·л⁻¹, что при концентрации в них

^{*} https://www.chemicalbook.com/ChemicalProduct-Property_EN_cb2468327.htm)

^{**} Карякин Ю. В, Ангелов И. И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974. С. 213–214.

макрокомпонента — кобальта 40–60 г·л⁻¹ составляет 0.2–0.25 мас% по отношению к кобальту. При возврате маточных растворов на операцию кристаллизации происходит накопление примеси железа, что не позволяет получать ацетат кобальта требуемого качества.

Удаление железа из растворов ацетата кобальта представляет собой сложную и до сих пор не решенную задачу. Обусловлено это тем, что в ацетатных растворах железо(II) и железо(III) образуют прочные комплексы с ацетат-ионом,* причем с учетом значительно более высокой устойчивости ацетатных комплексов железа(III) по сравнению с комплексами железа(II) в растворах ацетатов железо должно присутствовать в основном в степени окисления 3+. По этой причине традиционный метод очистки растворов солей кобальта от железа путем осаждения последнего в виде гидроксида железа(III) [1] или метод, заключающийся в экстракция железа(III) карбоновыми кислотами [2, 3], в данном случае оказываются неприменимыми: железо, находящееся в форме прочных ацетатных комплексов, удерживается в водной фазе. Проблему удаления примеси железа(III) из растворов ацетата кобальта можно решить с использованием метода ионообменной сорбции, для чего необходимо подобрать комплексообразующий ионообменник, имеющий функциональные группы, способные связывать железо(III) в комплексы, существенно более прочные, чем его комплексы с ацетат-ионом, и который одновременно имел бы сравнительно низкое сродство к макрокомпоненту кобальту(II). При контакте с таким ионообменником ацетатные комплексы железа(III), в виде которых он находится в растворах, будут разрушаться, и железо(III) перейдет в фазу ионита, образуя комплексы с функциональными группами последнего.

Цель работы — выявление ионита, проявляющего максимальную селективность к железу(III) при сорбции из растворов ацетата кобальта, определение оптимальных значений pH растворов, отработка способа десорбции железа(III) из ионита и оценка результатов, достигаемых при сорбционной очистке реальных производственных маточных растворов ацетата кобальта от примеси железа(III) в динамических условиях.

Экспериментальная часть

Во всех экспериментах по изучению сорбции железа использовали реальные маточные растворы, отобранные при осуществлении операции отделения кристаллов ацетата кобальта от маточного раствора в ходе получения ацетата кобальта в условиях действующего производства. Кроме того, при проведении отдельных экспериментов и при аналитическом сопровождении работы использовали концентрированные растворы уксусной кислоты х.ч., хлороводородной кислоты ос.ч., азотной кислоты ос.ч., аммиака ос.ч., аскорбиновую кислоту ч.д.а., гидроксид натрия ч.д.а., хлорид аммония х.ч., сульфосалициловую кислоту ч. (ООО «Компонент-Реактив»), нитрат железа(III) ч. (ООО «Уральский завод химических реактивов»), нитрат лантана ч. (ООО «ЦТ Лантан»), нитрозо-R-соль ч.д.а., мурексид ч.д.а. (НПО «Реагент»), сульфат гидразина и сульфат гидроксиламина чистотой не менее 99% каждый (Ningbo Verylion Arts & Crafts Co., Ltd), а также стандарт-титры (фиксаналы) раствора Трилона Б (Комплексона III) (АО «Реактив»).

На основании данных о способности железа(III) к комплексообразованию с различными лигандами и из собственного опыта авторов, для оценки возможности сорбционного удаления примеси железа из растворов ацетата кобальта были выбраны комплексообразующие иониты Purolite S930 с иминодиацетатными [—N(CH₂COOH)₂], Purolite S950 с аминофосфоновокислыми (-NHCH2PO3H2) функциональными группами и катионит Purolite S957, содержащий одновременно фосфоновокислые (—PO₃H₂) и сульфогруппы (—SO₃H), а поскольку железо(III) в растворах ацетата кобальта(II) может присутствовать в форме нейтральных, положительно и отрицательно заряженных ацетатных комплексов, также сильнокислотный катионит Purolite C150 и сильноосновный анионит Purolite A500. Далее иониты обозначены как \$930, \$950, \$957, С150 и А500 соответственно. Все иониты макропористые и синтезированы на стирол-дивинилбензольной матрице. Все иониты, за исключением анионита А500, который находился в хлоридной форме, во избежание заметного изменения рН растворов ацетата кобальта при контакте с ними были предварительно переведены в Na⁺- (катионит C150) или Na⁺/H⁺-форму (иониты S930, S950 и \$957).

В экспериментах, проводимых в статических условиях, навески ионитов с известной влажностью помещали в стеклянные колбы и заливали раствором с известной концентрацией кобальта и железа(III).

^{*} *Martell A. E., Smith R. M.* Critical stability constants. V. 3. Other Organic Ligands. New York: Springer Science + + Business Media, 1977. P. 5.

Соотношение объема раствора (мл) и навески ионита (г в пересчете на сухую массу) колебалось от 200:1 до 100:1. рН растворов регулировали путем добавления концентрированного раствора уксусной кислоты или 6 М раствора гидроксида натрия. Иониты в контакте с раствором выдерживали при периодическом перемешивании встряхиванием в течение 6-7 сут. Предварительные опыты показали, что этого времени контакта было достаточно для установления равновесия. Затем в растворах, находившихся в контакте с ионитами, определяли концентрацию железа(III) и из разности значений исходной и равновесной концентраций рассчитывали значения массовой емкости ионита по железу(III) (мг·г⁻¹ сухого ионита), которые с учетом удельного объема ионитов пересчитывали на значения объемной емкости (мг·мл⁻¹ набухшего ионита). Коэффициенты распределения железа(III) рассчитывали по уравнению

$$D = E_V / c_{\text{равн}}$$

где D — коэффициент распределения железа(III) между ионитом и раствором, E_V — объемная емкость ионита по железу(III) (мг·мл⁻¹ набухшего ионита), $c_{\text{равн}}$ — концентрация железа(III) в равновесном растворе после контакта с ионитом (мг·мл⁻¹).

При изучении возможности осуществления десорбции железа из наиболее избирательного по отношению к нему ионита (S957) навески ионита, насыщенного железом(III) до емкости 7.5–12 мг·мл⁻¹, отделяли от раствора, из которого проводилась сорбция, промывали водой и приводили в контакт с десорбирующим раствором того или иного состава. По истечении 5–6 сут — времени, достаточного для достижения максимальной полноты десорбции, в растворе определяли содержание железа и оценивали полноту его десорбции.

В опытах по очистке в динамических условиях использовалась колонка с загрузкой ионита 17 мл при соотношении высоты слоя сорбента и внутреннего диаметра колонки, равном 10:1. Скорость пропускания раствора через колонку при сорбции колебалась от 1.0 до 1.3 уд. об./ч (уд. об. — удельный объем раствора, т. е. объем раствора, отнесенный к объему сорбента, находящемуся в колонке), при десорбции поддерживали равной 0.75 уд. об./ч. Как при сорбции, так и при десорбции растворы подавали в колонку по направлению снизу вверх круглосуточно. В растворах на выходе из колонки определяли концентрацию железа. При осуществлении десорбции железа в динамических условиях в пробах растворов на выходе из колонки также определяли концентрацию кобальта.

Концентрацию железа в растворах ацетата кобальта определяли в соответствие с ГОСТ 5861-79 «Реактивы. Кобальт(II) уксуснокислый 4-водный. Технические условия» с небольшими усовершенствованиями. Отличие использованной методики от описанной в ГОСТ 5861-79 заключалось в том. что для повышения полноты осаждения гидроксида железа(III) в раствор, получаемый после обработки сухого остатка азотной кислотой, вводился раствор нитрата лантана. Выпадающий при добавлении раствора аммиака в смеси с хлоридом аммония гидроксид лантана играл роль коллектора железа(III), что предотвращало возможные потери части железа(III) в виде коллоидных частиц гидроксида железа(III) и способствовало его количественному осаждению [4]. Для определения концентрации железа в десорбатах была разработана оригинальная методика, особенностью которой является предварительное разложение содержащейся в них аскорбиновой кислоты путем упаривания аликвоты раствора с концентрированной серной кислотой до сухого состояния. Затем сухой остаток кипятили с азотной кислотой и разбавляли водой. Дальнейший ход анализа совпадает с описанным в ГОСТ 5861-79. Погрешность определения концентрации железа не превышала 3%. Концентрацию кобальта в десорбатах определяли прямым фотоколориметрическим методом по интенсивности окраски его комплекса с нитрозо-R-солью [4].

Измерения оптической плотности растворов проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Концентрация железа и кобальта в головных растворах, используемых при построении калибровок, уточнялась путем комплексонометрического титрования [5].

При очистке раствора ацетата кобальта в динамических условиях концентрацию железа в растворе на выходе из колонки параллельно определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Shimadzu AA-6200. Значения pH растворов определяли при помощи универсального электрода на иономере pH-410.

Обсуждение результатов

На начальном этапе работы было изучено влияние pH раствора ацетата кобальта с постоянной концентрацией по кобальту(II) 40 г·л⁻¹ и железу(III) 30 мг·л⁻¹ на сорбцию железа(III) выбранными ионитами.

Оказалось, что не только сульфокатионит C150 и сильноосновный анионит A500, но и комплексообразующий ионит с иминодиацетатными группами S930 во всем изученном интервале pH раствора



Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения железа(III) при сорбции на катионите S957 (1), комплексообразующих ионитах S950 (2) и S930 (3), катионите C150 (4) и анионите A500 (5) от pH раствора Co(CH₃COO)₂ с исходными концентрациями кобальта(II) 40 г·л⁻¹ и железа(III) 30 мг·л⁻¹.

ацетата кобальта железо(III) практически не сорбируют (рис. 1). Способность к сорбции железа(III) проявляют иониты, содержащие в составе своих функциональных групп фосфоновокислые группы: амфолит S950 и катионит S957, причем катионит S957 в этом отношении существенно превосходит амфолит S950. Коэффициенты распределения желе-



Рис. 2. Изотерма сорбции железа(III) на катионите 8957 из раствора Со(CH₃COO)₂ с концентрацией по кобальту(II) 40 г·л^{−1} с рН 4.3.

за(III) при сорбции на катионите S957 не менее чем в 5 раз выше, чем при сорбции на ионите S950. Это дает полное основание остановить выбор на катионите S957 как на наиболее эффективном сорбенте для удаления железа(III) из раствора ацетата кобальта. Причиной более высокой избирательности к железу(III) катионита \$957 по сравнению с амфолитом S950, по-видимому, является присутствие в составе функциональных групп последнего электронодонорных аминогрупп, которые склонны к связыванию ионов макрокомпонента — кобальта(II) вследствие образования амминокомплексов. Наиболее эффективная сорбция железа(III) протекает в интервале рН 3.8-5.1. При рН выше 5.1 емкость катионита S957 по железу(III) резко уменьшается, что, по-видимому, связано с образованием при подщелачивании раствора более прочных и к тому же кинетически инертных полиядерных гидроксоацетатных комплексов типа [Fe₃(CH₃COO)₆(OH)₂]⁺. Вообще, реальные маточные растворы, образующиеся в ходе кристаллизации ацетата кобальта, имеют рН в пределах 4.2-4.4, т. е. оптимальные значения для сорбции железа(III). Какойлибо корректировки рН растворов не требуется.

Для оценки емкости катионита S957 по железу(III), достигаемой при той или иной концентрации последнего, была получена изотерма сорбции железа(III) на этом катионите из раствора ацетата кобальта с концентрацией по кобальту(II) 40 г·л⁻¹ при pH 4.3 (рис. 2).

В области низких равновесных концентраций железа(III) изотерма его сорбции на катионите S957 имеет выпуклую форму (рис. 2), что позволяет рассчитывать на достаточно полное удаление железа(III) при пропускании раствора через колонку с этим катионитом в динамических условиях. Емкость катионита по железу при равновесной концентрации последнего 30 мг·л⁻¹ составляет 13.5 мг·мл⁻¹ набухшего ионита.

Железо(III) настолько прочно связывается с фосфоновокислыми группами, что десорбция его из таких ионитов вызывает существенные затруднения [6]. Проведенные эксперименты показали, что, во-первых, обработка насыщенного железом(III) катионита S957 даже 5 М раствором серной кислоты не приводит к заметной десорбции железа(III) и, во-вторых, если железо в растворах находится в степени окисления 2+, оно практически не сорбируется на фосфоновокислых ионитах из растворов с умеренной концентрацией минеральных кислот (серной или азотной). Из этого можно сделать вывод, что если сорбированное на фосфоновокислых катионитах железо(III) восстановить до железа(II), то при обработке катионита раствором минеральной кислоты сорбированное железо будет переходить в фазу раствора. Авторами [6, 7] было предложено проводить десорбцию железа(III) смесью серной и сернистой кислот при добавлении соединений Cu(I) как катализатора (переносчика электронов) реакции восстановления железа(III) сернистой кислотой при повышенной температуре (85°С). Реализация этого способа сопровождается выделением в атмосферу газообразного диоксида серы SO₂ и загрязнением перерабатываемых растворов соединениями меди. К тому же, по данным авторов [7], и в столь жестких условиях десорбция железа проходит не более чем на 65-70%. Компания Fenix предложила и внедрила метод восстановления сорбированного железа(III) медью(I), получаемой путем взаимодействия раствора сульфата меди с измельченной медной проволокой in situ [8]. Альтернативным восстановительному методу десорбции железа(III) из катионитов с фосфоновокислыми функциональными группами является способ, основанный на переводе железа(III) в отрицательно заряженный хлоридный комплекс, который заключается в обработке катионита 4-10 М раствором хлороводородной кислоты [6, 8]. Однако из-за высокой коррозионной активности кислых хлоридных растворов хлороводородная кислота не везде является приемлемым реагентом. В связи с этим было решено опробовать восстановительный вариант десорбции железа(III), но при использовании более мягких восстановителей, которые бы не вносили дополнительных загрязнений в перерабатываемые растворы: сульфата гидразина, сульфата гидроксиламина и аскорбиновой кислоты. Оказалось, что при обработке катионита S957, насыщенного железом до емкости 7.5–7.8 г·л⁻¹ набухшего ионита, 1 М раствором серной кислоты, в который была введена аскорбиновая кислота в количестве 8 г·л⁻¹, из катионита десорбируется 90–97% железа. Применение сульфатов гидразина и гидроксиламина привело к существенно худшему эффекту, поскольку эти реагенты в отличие от аскорбиновой кислоты проявляют выраженную восстановительную способность только в щелочных или по крайней мере в нейтральных средах. В связи с этим в качестве восстановителя железа(III) при его десорбции было решено использовать аскорбиновую кислоту.

При оценке результатов, достигаемых при очистке маточного раствора ацетата кобальта от примеси железа, в разное время было отобрано две партии производственного раствора. Первая партия раствора, по данным атомно-абсорбционного анализа, имела состав: 40.6 г \cdot л⁻¹ по кобальту(II) и 21 мг \cdot л⁻¹ по примеси железа, pH 4.4; вторая — соответственно 57.2 г·л⁻¹ и 24 мг·л⁻¹, pH 4.2. После достижения концентрации железа в растворе на выходе из колонки 22 мг·л⁻¹ подача раствора была отключена и колонка с сорбентом (катионитом \$957) поставлена на отмывку водой от исходного раствора ацетата кобальта и затем на восстановительную десорбцию железа. При отработке способа восстановительной десорбции железа исходили из того, что восстановительная способность аскорбиновой кислоты зависит от кислотности среды и увеличивается при снижении кислотности



Рис. 3. Выходные кривые сорбции примеси железа на катионите S957 (*a*) и десорбции железа (*l*б) и кобальта(II) (*2*б) 1.5 М (94.5 г·л⁻¹) раствором серной кислоты, содержащим 10 г·л⁻¹ аскорбиновой кислоты.

Концентраци Fe в растворе до его	Сорбировано, мг·м (по данн	ил ⁻¹ набухшего ионита ым сорбции)	Десорбировано, мг•м ионита (по данным	% десорбции Fe	
проскока, мг•л ⁻¹	Fe	Co(II)	Fe	Co(II)	
≤1.0* (1.0–1.5)**	12.4	Не определяли	12.2	18.0	98.4

Сводные параметры сорбции и десорбции примеси железа

* По данным фотоколориметрического анализа.

** По данным атомно-абсорбционного анализа.

растворов, хотя и не столь резко, как это имеет место при использовании гидразина или гидроксиламина. Поэтому для гарантированного восстановления железа(III) катионит вначале обрабатывался 2 уд. об. раствора аскорбиновой кислоты концентрацией 40 г·л⁻¹, и уже после этого была проведена собственно десорбция 1.5 М (147 г·л⁻¹) раствором серной кислоты, в который была введена аскорбиновая кислота в количестве 10 г·л⁻¹.

В процессе пропускания раствора ацетата кобальта через катионит S957 происходило глубокое удаление примеси железа (см. таблицу, рис. 3). Ее остаточное содержание в пропущенном до проскока растворе снижается более чем на порядок по сравнению с раствором до очистки. Предложенный вариант десорбции обеспечивает практически полное элюирование примеси железа при его весьма высокой степени концентрирования: концентрация железа в объединенном десорбате (~1.2 г·л⁻¹) превышает его концентрацию в исходном растворе, подаваемом на сорбцию, не менее чем в 40 раз, а в наиболее богатой фракции десорбата (3.5 г·л⁻¹) — более чем в 100 раз. Около половины сорбированного вместе с примесью железа макрокомпонента десорбируется уже в ходе пропускания через ионит раствора аскорбиновой кислоты, другая половина десорбируется вместе с железом раствором серной кислоты. Количество кобальта(II), перешедшего в железосодержащий десорбат, не превышает тысячных долей процента от его количества, содержащегося в растворе, пропущенном через колонку с катионитом.

Таким образом, предлагаемый процесс очистки маточных растворов ацетата кобальта от примеси железа сводится к пропусканию растворов без предварительной корректировки значений их рН через колонну, заполненную катионитом S957, содержащим в качестве функциональных фосфоновокислые и сульфогруппы. Катионит после насыщения железом(III) регенерируют путем десорбции железа в ходе последовательной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты и раствором серной кислоты с добавкой аскорбиновой кислоты.

Выводы

Выявлена способность ионитов (амфолита \$950 и катионита \$957), содержащих в составе своих функциональных групп фосфоновокислые группы, к избирательной сорбции примеси железа(III) из растворов ацетата кобальта в интервале рН 3.8-5.1 при существенном преимуществе катионита S957. Предложен метод десорбции железа(III) из фосфорсодержащих ионитов, основанный на восстановлении сорбированного железа(III) до железа(II) раствором, содержащим аскорбиновую кислоту. Показано, что в результате пропускания раствора ацетата кобальта, содержащего примесь железа в количестве 22–24 мг·л⁻¹, через колонку с катионитом Purolite S957, содержащим в качестве функциональных групп фосфоновокислые и сульфогруппы, концентрация железа снижается до уровня не более 1.0–1.5 мг л−1. Сорбированное железо(III) практически полностью элюируется из катионита 1.5 М раствором серной кислоты, содержащим 10 г.л-1 аскорбиновой кислоты, после предварительной обработки катионита раствором аскорбиновой кислоты.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «Сплав» за предоставление материалов, необходимых для выполнения настоящей работы, и за ее аналитическое сопровождение.

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

- Цапах С. Л., Мальц И. Э., Четверкин А. Ю., Смирнов П. В. Железоочистка высокохлоридных никелевых растворов // Цв. металлы. 2019. № 11. С. 61–67.
- [2] Пашков Г. Л., Флейтлих И. Ю., Холькин А. И., Лубошникова К. С., Сергеев В. В., Копанев А. М., Григорьева Н. А., Никифорова Л. К. Разработка и освоение экстракционных процессов на Норильском горно-металлургическом комбинате // Химия в интересах устойчив. развития. 2010. Т. 18. С. 355– 364.
- [3] Sole K. C. The evolution of cobalt-nickel separation and purification technologies: Fifty years of solvent extraction and ion exchange // Extraction 2018: Proceedings of the First Global Conference on Extractive Metallurgy. Publisher: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, 2018. P. 1167– 1191.

- [4] Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с пол. под ред. Ю. А. Золотова. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. С. 178–191 [Marczenko Z., Balcerzak M. Spektrofotometryczne metody w analizie nieorganicznej. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN SA, 1998].
- [5] Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование / Пер. с нем. Ю. И. Ванштейна. М.: Химия, 1970. С. 239, 243 [Schwarzenbach G., Flaschka H. Die komplexometrische Titration. Stuttgard: Ferdinand Enke Verlag, 1965].
- [6] Xue S. S., Gula M. J., Harvey J. T., Horvits E. Ph. Control of iron in copper electrolyte streams with a new monophosphonic sulphonic acid resin // Miner. Metal. Proc. 2001. V. 18. N 3. P. 133–137. https://doi.org/10.1007/BF03402885.
- [7] Pat. US 6488859 (publ. 2002). Bifunctional phenyl monophosphonic/sulfonic acid ion exchange resin and process for using the same.
- [8] Shaw D. R., Dreisinger D. B., Lancaster T., Richmond G. D., Tomlinson M. The commercialization of the FENIX iron control system for purifying copper electrowinning electrolytes // J. Miner. Met. Mater. Soc. (JOM). 2004. V. 56. P. 38–41. https://doi.org/10.1007/s11837-004-0090-x

= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 543.544.3; 543.51

КОМПЛЕКСНОЕ ХРОМАТОМАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЖИДКОЙ ФРАКЦИИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН

© А. Ю. Шолохова¹, М. В. Шашков^{2,3}, Ю. В. Патрушев^{2,3}, Д. Д. Матюшин¹, А. А. Жданов², П. А. Долгушев², А. К. Буряк¹

 ¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, 119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31, корп. 4
² Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5
³ Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1 E-mail: shonastya@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 12 января 2020 г. После доработки 28 февраля 2020 г. Принята к публикации 19 октября 2020 г.

Выполнен комплексный анализ жидкой фракции продуктов пиролиза шин с помощью газовой хроматомасс-спектрометрии и двумерной газовой хроматографии. Использованы прямая (неполярная–полярная) и обратная (полярная–неполярная) комбинации колонок. Обратная комбинация использована для анализа такой смеси, показано, что этот способ позволяет эффективно разделить алканы и алкены. Не более 25% массы жидкой фракции приходится на алифатические углеводороды, остальное составляют ароматические соединения, преимущественно моноароматические углеводороды. Сера составляет около 0.7% массы фракции, преимущественно в виде производных тиофена.

Ключевые слова: продукты пиролиза; автомобильные шины; двумерная газовая хроматография; хроматомасс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044461821010187

Автомобильные шины имеют достаточно короткий срок службы, что приводит к накоплению не менее миллиарда использованных шин в год [1]. В связи с этим важной проблемой является повторное использование материала отработанных шин или их переработка. Возможными способами использования автомобильных шин без полного разрушения их полимерной структуры являются повторное их использование после восстановления протектора и измельчение для применения вулканизированной резины, из которой состоят шины, например, в составе полимерных смесей [1]. Эти способы наиболее предпочтительны с точки зрения рационального использования вторичного сырья. Однако переработка всего объема использованных шин таким образом на данный момент не представляется возможной.

Другими широко распространенными способами утилизации автомобильных шин являются их сжигание и пиролиз. Экологически чистой технологией является пиролиз, который предполагает разложение в отсутствие кислорода при увеличении температуры [2–4]. Ситуация с изношенными автомобильными шинами в России является достаточно сложной, и 77% шин никак не утилизируются [5]. Помимо того что использованные шины занимают огромные площади земель для складирования, при хранении они также оказывают негативное воздействие на окружающую среду — происходит загрязнение воздуха, сточных вод и почв вредными продуктами их распада [5]. Неконтролируемое сжигание автомобильных шин также ведет к загрязнению атмосферы, что создает серьезную экологическую проблему.

В результате пиролиза шин образуются газ, жидкость (так называемое «пиролизное масло») и твердый остаток [3, 6]. Каждая из этих фракций имеет широкий спектр применения. Низкомолекулярные углеводороды могут быть использованы в качестве топлива, могут служить источником непредельных соединений С₃-С₄ в качестве сырья для органического синтеза [7, 8]. Пиролизное масло ценно тем, что содержит химические вещества, пригодные для дальнейшего использования в органическом синтезе, в частности, фракцию ароматических соединений. Кроме того, пиролизное масло может быть использовано в качестве автомобильного топлива после очистки от загрязняющих веществ и тяжелых соединений [9, 10]. Твердый углеродсодержащий остаток служит для получения активированного угля [11, 12]. Состав продуктов пиролиза зависит от применяемой технологии и условий процесса, таких как температура, скорость нагрева, давление и время проведения.

Определение состава такой сложной смеси, как пиролизное масло, проводится методом газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) [4, 13, 14]. Наиболее часто для анализа пиролизного масла методом ГХ-МС используются капиллярные колонки с неполярными жидкими неподвижными фазами, однако при этом наблюдается неполное разделение компонентов смеси. Для улучшения разделения необходимы как высокоэффективные колонки, так и оптимизация хроматографических условий.

Для анализа таких сложных образцов более подходящей является двумерная газовая хроматография (ГХ × ГХ), которая позволяет достичь значительно более эффективного разделения по сравнению с обычной одномерной газовой хроматографией [15, 16]. Анализ пиролизного масла методом ГХ × ГХ обычно проводится с использованием комбинации колонок, где в качестве первой установлена неполярная колонка, а второй — полярная (неполярная × полярная, прямой порядок колонок). В работе [17] использовали комбинацию колонок: неполярная колонка SLB-5ms (5% дифенила–95% диметилполисилоксана) и среднеполярная Rxi-17SilMS (50% дифенила–50% диметилполисилоксана). Ортогональность такой системы невысока. Это приводит к тому, что данная система неудовлетворительно разделяет такие группы соединений, как алканы, алкены и циклоалканы.

В работе [18] было показано, что набор колонок, обратный тому, который был представлен в работе [17] (полярная × неполярная), по сравнению с прямым оказывается более эффективным для разделения алифатических соединений. Тем не менее комбинация неполярной (SLB-5ms) и среднеполярной (Rxi-17SilMS) колонок с точки зрения ортогональности не является оптимальной системой для комплексного исследования пиролизного масла. В литературе отсутствуют примеры разделения пиролизного масла на системе колонок с большей ортогональностью, что позволило бы достигнуть удовлетворительного разделения как с прямым, так и с обратным порядком соединения колонок. Сравнение эффективности метода ГХ × ГХ по сравнению с одномерной ГХ для разделения и анализа пиролизного масла не представлено в литературе.

Анализ состава наиболее легкой фракции продуктов пиролиза также выполняется с помощью методов ГХ и ГХ \times ГХ. Наиболее распространенным способом разделения сложных смесей легких углеводородов является газовая хроматография с использованием капиллярных колонок с пористым слоем сорбента на внутренней поверхности (PLOT). Разделение легкой фракции углеводородов, отобранных из газовой фазы над продуктами пиролиза шин, проводили при использовании пары PLOT колонок с пористым слоем сорбентов PTMSP/GasPro [19]. Данная пара колонок выбрана на основе результатов, полученных ранее, и позволяет достичь наилучшего разделения смеси легких углеводородов [20]. Основными продуктами пиролиза, находящимися в газовой фазе, являются непредельные соединения С3-С8, наибольшую долю составляют углеводороды С7.

Цель работы — определение группового состава жидких продуктов пиролиза, определение доли ароматических и алифатических соединений, предельных и непредельных, и выбор оптимального способа такого анализа. Данная информация о составе пиролизного масла важна для его дальнейшего использования в качестве топлива или сырья для органического синтеза.

Экспериментальная часть

Использованные шины были предоставлены ООО «ЭкоПромСервис». Перед измельчением из шин был убран металлический корд, однако в них оставались элементы текстиля. Измельченный материал загружали в установку для проведения пиролиза (Модуль Фортан, ООО «ЭкоПромСервис»). Пиролиз проводили при температуре 350-450°С. Образовавшийся газ, проходя через охлаждаемый водой холодильник, конденсируется в пиролизную жидкость и поступает в накопительную емкость. Газообразные продукты пиролиза после полного отделения жидкой фракции используются в качестве топлива для поддержания дальнейшей работы установки. Процесс длится до полного окончания выделения пиролизного газа (от 5 до 12 ч). Подробное описание процесса пиролиза приведено в [19].

Для проведения хроматомасс-спектрометрического изучения жидкой фракции использовали квадрупольный газовый хроматомасс-спектрометр Agilent 7000В, работающий в режиме электронной ионизации с энергией ионизирующих электронов 70 эВ. Температура источника ионов составляла 250°С. Скорость сканирования квадрупольного масс-анализатора устанавливали 9000 Да·с-1 (0.05 с на спектр, частота сканирования 20 Гц) в диапазоне масс 40-500 а. е. м. Разделение проводили с использованием кварцевой капиллярной колонки HP-5ms (неполярная, полисилоксан-силарилен) длиной 30 м. внутренним диаметром 0.25 мм и толщиной пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (Agilent) в режиме программирования температуры от 80 до 300°С, скорость увеличения температуры 10 град мин⁻¹. Для ввода пробы использовали испаритель с делителем потока и соотношением поток/сброс 1/50. Температура испарителя во всех случаях составляла 300°С. Идентификация проводилась путем поиска в библиотеке NIST 17 с использованием программного обеспечения AMDIS и NIST MS Search, использован потоковый модулятор Agilent. Для сбора данных использовалось программное обеспечение ChemStation (Agilent), для обработки хроматографических данных и визуализации двумерных хроматограмм — программа GC Image (Zoex).

Использовали два варианта ГХ × ГХ: прямой порядок соединения колонок (первая неполярная, вторая полярная) и обратный порядок (первая полярная, вторая неполярная). В качестве неполярной колонки использовали колонки DB-5ms (Agilent), в качестве полярной колонки — ZB-WAX (Phenomenex). Длина первой колонки составляла 25 м, длина второй — 5 м. Внутренний диаметр всех колонок составлял 0.25 мм, толщина неподвижной фазы всех колонок 0.25 мкм.

Разделение проводили в режиме программирования температуры от 70°С, которую выдерживали в течение 0.5 мин, затем температуру повышали до 260°С со скоростью 8 град·мин⁻¹. Поток газа-носителя через первую колонку (гелий) — 0.5 мл·мин⁻¹, поток через вторую колонку (водород) — 32 мл·мин⁻¹.

Серу определяли в пиролизном масле методом рентгеновской флуоресценции с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра ARL Perform'X (Thermo Scientific). Для этого 10 мл пробы помещали в кювету для анализа жидких и порошкообразных образцов, после чего проводили анализ в атмосфере гелия. Для возбуждения флуоресцентного излучения использовалась рентгеновская трубка с анодом из Rh. Относительное содержа-



Рис. 1. Хроматограмма продуктов, содержащихся в жидкой фракции продуктов пиролиза шин, зарегистрированная по полному ионному току.

ние элементов оценивалось с помощью программы UniQuant.

Обсуждение результатов

Основным по объему продуктом пиролиза является жидкая фракция — пиролизная жидкость. Идентификация компонентов такой смеси была проведена методом ГХ-МС. Пики на полученной хроматограмме с небольшими значениями времени удерживания соответствуют углеводородам С₄, с большими — углеводородам С₁₈ (рис. 1). Идентификация не проводилась в двух случаях: перекрывания пиков или противоречия между результатами поиска экспериментальных масс-спектров по базе данных и газохроматографическими характеристиками компонентов. Площадь пиков веществ, для которых не была выполнена идентификация, составляла около 20% от полной площади пиков на масс-хроматограмме, зарегистрированной по полному ионному току.

Площади пиков идентифицированных компонентов, относящихся к одному и тому же классу химических соединений, были просуммированы. Содержание каждого из этих классов в анализируемой смеси вычислялось как отношение суммы площадей пиков веществ, принадлежащих к одному из классов химических соединений, к общей площади пиков на хроматограмме (табл. 1). Эти данные носят полуколичественный характер ввиду того, что отклик (отношение площади пика к массе вещества) существенно различается для разных соединений. Содержание компонентов анализируемой смеси вычислялось как отношение суммы площадей пиков, для которых надежно установлена принадлежность к тому или иному классу, к общей площади пиков на хроматограмме (по полному ионному току).

Таблица 1
Оценка относительного содержания компонентов в
пиролизном масле, полученная путем
масс-спектрометрической идентификации

Группа	Относительное содержание, %
Алканы	0.6
Алкены	7.5
Моноароматические соединения	50.3
Диароматические соединения	19.1
Триароматические соединения	2.1
Тетраароматические соединения	0.3
Сераорганические соединения	0.3
Идентифицированы недостоверно	19.9

Результаты масс-спектральной идентификации были подтверждены сопоставлением экспериментальных индексов Ковача с библиотечными (табл. 2). В качестве библиотечного значения было принято среднее всех значений, приведенных в базе данных, для данного типа неподвижной фазы. Для расчета экспериментальных значений в идентичных условиях регистрировалась хроматограмма смеси, содержащей н-алканы.

Как показано в работе [21], отношение откликов для разных соединений различается до 10 раз, т. е. при равной массе вещества в пробе площадь пиков может различаться в 10 раз. При этом отклик является наибольшим для алкилбензолов, в то время как для алканов и алкенов он значительно ниже. Так, например, значение отклика для этилбензола превосходит значение для октана в 3.06 раза [21]. Это приводит к завышению концентрации ароматических соедине-

	0/	Индекс Ковача			
Соединение	Относительное содержание, %	экспериментальный	библиотечный		
Толуол	7.6	765	764		
пара-Ксилол	7.1	852	867		
мета-Этилметилбензол	4.9	945	956		
орто-Ксилол	4.2	876	886		
мета-Ксилол	3.3	855	867		
2-Метилнафталин	3.1	1298	1294		

Таблица 2 Результаты масс-спектрометрической идентификации компонентов пиролизного масла (соединения, площадь пика которых превышает 3.0%)



Рис. 2. Разделение компонентов жидкой фазы продуктов пиролиза шин методом ГХ × ГХ. Колонка: *a* — DB-5ms/ZB-WAX, *б* — WAX/DB-5ms. *I* — алканы, *2* — алкены, *3* — ароматические соединения, *4* — диароматические соединения, *5* — триароматические соединения, *5* — неидентифицированные компоненты.

ний, полученной методом ГХ-МС, по сравнению с соединениями других классов.

Серосодержащие соединения представлены в основном производными тиофена, такими как 3,4-диметилтиофен, бензотиофен. Концентрация каждого из серосодержащих соединений невелика, и многие пики, которые им соответствуют, полностью перекрываются с другими. Это затрудняет их точную идентификацию.

В работе проведен анализ пиролизного масла методом $\Gamma X \times \Gamma X$ с использованием в первом измерении неполярной колонки и полярной во втором — прямая схема (рис. 2, *a*). Разделение происходит в первой колонке по увеличению температуры кипения элюента, что связано с преобладанием дисперсионных и π - π -взаимодействий между неподвижной фазой и элюируемым веществом, в то время как во второй

колонке основными типами взаимодействий являются диполь-дипольные и водородная связь [22]. Предварительно с помощью стандартов была проведена идентификация областей двумерной хроматограммы на плоскости, относящихся к различным классам соединений. В каждой из областей хроматограммы произведен расчет объемов пиков (табл. 3).

С использованием в первом измерении неполярной колонки и полярной во втором четко можно определить области расположения ди- и полиароматических углеводородов, но не удается разделить алифатические соединения по классам. Поэтому в работе был проведен анализ пиролизного масла методом ГХ × ГХ с использованием обратной схемы, т. е. в первом измерении была использована полярная колонка и неполярная во втором (рис. 2, δ). В этом случае удается разделить группы алканов и алкенов,

	Относительное	Относительное содержание, %			
i pyinia	DB-5ms/ZB-WAX	ZB-WAX/DB-5ms			
Алканы	23.1	6.4			
Алкены	23.1	9.9			
Ароматические соединения	53.9	52.7			
Диароматические соединения	17.5	25.2			
Триароматические соединения	3.0	5.6			
Тетраароматические соединения	1.1	5.6			
Неидентифицированные компоненты	1.4	0.2			

Таблица 3

Относительное содержание различных классов химических соединений в продуктах пиролиза шин, полученное методом ГХ×ГХ с разной комбинацией колонок

что позволяет детализировать состав алифатических углеводородов (табл. 3).

Суммарное содержание алифатических соединений, определенное при обратной схеме расположения колонок, ниже (16.3%), чем при прямой схеме (23.1%). Вместе с тем такая схема позволяет удовлетворительно разделять алифатические углеводороды и нафтены, которые элюируются в одной и той же области.

Результаты группового анализа с помощью методов ГХ-МС и ГХ × ГХ с различной конфигурацией колонок (полярная/неполярная и наоборот) существенно различаются. Основной причиной является то, что отклик различается для разных классов соединений и разных методов. В случае масс-детектора отклик для алканов и алкенов существенно меньше, чем для ароматических соединений [21]. При одинаковой массе и одинаковом количестве атомов углерода в молекуле отклик ароматического соединения может превосходить отклик алифатического в 2-3 раза. В то же время отклик слабо зависит от числа атомов углерода в молекуле. При использовании пламенно-ионизационного детектора (ПИД) в случае ГХ × ГХ ситуация иная. Отклик существенно зависит от числа атомов углерода: он выше для более крупных молекул, но для ароматических соединений несколько ниже, чем для алифатических [23]. Это приводит к тому, что при использовании в качестве детектора масс-спектрометра переоценено количество ароматических соединений по сравнению с их количеством, определенным с помощью пламенно-ионизационного детектора.

Существуют и другие причины, которые могут приводить к разным результатам группового анализа с использованием разных детекторов. Методом ГХ-МС не всегда удается разделить минорные пики,

кроме того, многие вещества на масс-хроматограмме идентифицировать не удалось. Минорные компоненты не идентифицируются ввиду сложности выделения целевых и фоновых сигналов масс-спектра, а неразделенные не идентифицируются из-за наложения масс-сигналов. Это является причиной заниженной концентрации ароматических углеводородов, определенной методом ГХ-МС, так как именно для ароматических соединений мы видим наибольшее количество минорных компонентов и большое число изомеров, которые даже в случае ГХ × ГХ плохо разделены. Если ГХ-МС позволяет надежно проводить идентификацию разделенных компонентов, то $\Gamma X \times \Gamma X$ дает более достоверную информацию по групповому составу смеси [24]. В случае применения прямой схемы соединения колонок методом ГХ × ГХ не удается разделить алифатические соединения, а также недостаточно полно отделены моноароматические соединения от алифатических. В случае обратной схемы хорошо разделены алифатические соединения, при этом недостаточно полно разделяются ди-, три- и тетраароматические соединения. Все это приводит к тому, что данные по суммарному содержанию классов веществ различаются, так как ввиду недостаточного разделения каких-либо веществ часть неразделенных компонентов будет случайным образом отнесена к другому классу. Таким образом, для анализа сложных смесей необходимо использовать комплекс методов, сочетающий ГХ-МС и ГХ × ГХ с разной последовательностью соединения колонок, чтобы получить более детальную и полную информацию о составе сложных смесей.

Методом рентгеновской флуоресценции было найдено, что содержание серы в пиролизной жидкости составляет 0.69 мас%. Эта величина соответствует содержанию серы, которое обычно можно обнаружить в жидких пиролитических продуктах шин, полученных в аналогичных исследованиях [13]. Однако данное количество превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) серы в топливе, поэтому необходимы дополнительные действия для снижения количества серы до уровня ПДК в случае использования в качестве топлива.

Методом ГХ-МС показано, что сера в пиролизной жидкости находится в значительной степени в виде производных тиофена. Однако определение серосодержащих соединений на основе суммирования всех серосодержащих соединений, идентифицированных методом ГХ-МС, дает в несколько раз меньший результат, чем полученный методом рентгеновской флуоресценции. Это связано с тем, что отклик для таких соединений при масс-спектрометрическом детектировании значительно меньше, чем для алкилбензолов. Кроме того, минорные пики, не до конца разделившиеся с намного большими пиками, не были идентифицированы. Если серосодержащих соединений достаточно много, но концентрация каждого из них мала, то общая оценка содержания серы таким способом будет сильно занижена. Аналогичные различия между результатами ГХ-МС и элементного анализа наблюдалась и в других работах [4].

Выводы

В работе выполнен групповой анализ жидкого продукта, полученного в процессе пиролиза шин. Использование метода ГХ-МС приводит к заниженной концентрации ароматических углеводородов в анализируемой смеси, ГХ × ГХ дает более достоверную информацию по групповому составу смеси. Показано, что при групповом анализе пиролизной жидкости методом двумерной хроматографии необходимо использовать как прямую, так и обратную схему сочетания колонок. Поскольку в пиролизном масле отсутствуют высококипящие компоненты, можно проводить разделение при умеренно высоких температурах (до 260°С). Проведенные исследования показывают, что пиролизная жидкость представляет собой ценное сырье для химической промышленности.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. К. Буряк выдвинул основные идеи, разработал концепцию статьи; А. Ю. Шолохова, Д. Д. Матюшин — обработка данных, написание статьи; М. В. Шашков — исследования методом газовой хроматомасс-спектрометрии; П. А. Долгушев, Ю. В. Патрушев — исследования методом двумерной газовой хроматомасс-спектрометрии; А. А. Жданов — исследования методом рентгеновской флуоресценции. Все авторы участвовали в анализе, обсуждении и систематизации данных, использованных в статье.

Информация об авторах

Шолохова Анастасия Юрьевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4192-1677

- Шашков Михаил Вадимович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9022-1525 Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2078-5488 Матюшин Дмитрий Дмитриевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0978-7666 Жданов Артем Александрович,
- ORCID: https://orcid.org/ 0000-0003-2525-7665 Долгушев Павел Алексеевич,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7129-6254

Буряк Алексей Константинович, чл.-корр. РАН, д.х.н.,

ORCID: https://orcid.org/ 0000-0002-2458-5993

Список литературы

- [1] Ramarad S., Khalid M., Ratnam C. T., Chuah A. L., Rashmi W. Waste tire rubber in polymer blends: A review on the evolution, properties and future // Prog. Mater. Sci. 2015. V. 72. P. 100–140. https://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.02.004
- [2] Lombardi L., Carnevale E., Corti A. A review of technologies and performances of thermal treatment systems for energy recovery from waste // Waste Manag. 2015. V. 37. P. 26–44.

https://dx.doi.org/10.1016/J.WASMAN.2014.11.010

[3] Aylón E., Fernández-Colino A., Murillo R., Navarro M. V., García T., Mastral A. M. Valorisation of waste tyre by pyrolysis in a moving bed reactor // Waste Manag. 2010. V. 30. P. 1220–1224. https://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.001

- [4] Chouaya S., Abbassi M. A., Younes R. B., Zoulalian A. Scrap tires pyrolysis: Product yields, properties and chemical compositions of pyrolytic oil // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. P. 1603–1611. https://dx.doi.org/10.1134/s1070427218100063
- [5] Чернышев Л. А., Старцева Т. А., Михайденко Д. А. Экологическая проблема отработанных моторных масел // Эко-потенциал. 2019. Т. 25. № 1. С. 122–127.
- [6] Папин А. В., Игнатова А. Ю., Макаревич Е. А., Нуведров А. В. Получение композиционного топлива на основе технического углерода пиролиза автошин // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. 2015. Т. 109. №. 3. С. 107–111.
- [7] Williams P. T., Brindle A. J. Aromatic chemicals from the catalytic pyrolysis of scrap tyres // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. V. 67. P. 143–164. https://dx.doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00059-1
- [8] Danon B., Van Der Gryp P., Schwarz C. E., Görgens J. F. A review of dipentene (dl-limonene) production from waste tire pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 112. P. 1–13. https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.025
- [9] Martinez J., Ramos Á., Armas O., Murillo R., Garcia T. Potential for using a tire pyrolysis liquid-diesel fuel blend in a light duty engine under transient operation // Appl. Energy. 2014. V. 130. P. 437–446. https://dx.doi.org//10.1016/j.apenergy.2014.05.056
- [10] Jantaraksa N., Prasassarakich P., Reubroycharoen P., Hinchiranan N. Cleaner alternative liquid fuels derived from the hydrodesulfurization of waste tire pyrolysis oil // Energy Convers. Manag. 2015. V. 95. P. 424–434.

https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2015.02.003

[11] Antoniou N., Stavropoulos G., Zabaniotou A. Activation of end of life tyres pyrolytic char for enhancing viability of pyrolysis — Critical review, analysis and recommendations for a hybrid dual system // Renew. Sustain. Energy Rev. 2014. V. 39. P. 1053–1073.

https://dx.doi.org/10.1016/J.RSER.2014.07.143.

- [12] Choi G. G., Jung S. H., Oh S. J., Kim J. S. Total utilization of waste tire rubber through pyrolysis to obtain oils and CO₂ activation of pyrolysis char // Fuel Process. Technol. 2014. V. 123. P. 57–64. https://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.02.007
- [13] Banar M., Akyildiz V., Özkan A., Çokaygil Z., Onay Ö. Characterization of pyrolytic oil obtained from pyrolysis of TDF (Tire Derived Fuel) // Energy Convers. Manag. 2012. V. 62. P. 22–30.

https://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2012.03.019

[14] Laresgoiti M. F., Caballero B. M., De Marco I., Torres A., Cabrero M. A., Chomón M. J. Characterization of the liquid products obtained in tyre pyrolysis // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2004. V. 71. P. 917–934. https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2003.12.003

- [15] Seeley J. V., Seeley S. K. Multidimensional gas chromatography: Fundamental advances and new applications // Anal. Chem. 2013. V. 85. P. 557–578. https://dx.doi.org/10.1021/ac303195u
- [16] Ong R. C. Y., Marriott P. J. A review of basic concepts in comprehensive two-dimensional gas chromatography // J. Chromatogr. Sci. 2002. V. 40. P. 276–291.

https://dx.doi.org/10.1093/chromsci/40.5.276

- [17] Rathsack P., Rieger A., Haseneder R., Gerlach D., Repke J. U., Otto M. Analysis of pyrolysis liquids from scrap tires using comprehensive gas chromatographymass spectrometry and unsupervised learning // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2014. V. 109. P. 234–243. https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2014.06.007
- [18] Rathsack P., Riedewald F., Sousa-Gallagher M. Analysis of pyrolysis liquid obtained from whole tyre pyrolysis with molten zinc as the heat transfer media using comprehensive gas chromatography mass spectrometry // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 116. P. 49–57.

https://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2015.10.007

[19] Sholokhova A. Y., Patrushev Y. V., Sidelnikov V. N., Buryak A. K. Analysis of light components in pyrolysis products by comprehensive two-dimensional gas chromatography with PLOT columns // Talanta. 2019. V. 209. P. 120448.

https://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120448

[20] Patrushev Y. V., Sidelnikov V. N. Selection of the porous layer open tubular columns for separation of light components in comprehensive two-dimensional gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2018. V. 1579. P. 83–88.

https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2018.10.015

[21] Demeestere K., Dewulf J., De Roo K., De Wispelaere P., Van Langenhove H. Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption-gas chromatographymass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2008. V. 1186. P. 348–357.

https://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2007.11.036

[22] Шашков М. В., Сидельников В. Н., Заикин П. А. Селективность неподвижных фаз на основе пиридиниевых ионных жидкостей для капиллярной газовой хроматографии // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 5. С. 714–719.

https://dx.doi.org/10.7868/s0044453714040293 [*Shashkov M. V., Sidelnikov V. N., Zaikin P. A.* Selectivity of stationary phases based on pyridinium ionic liquids for capillary gas chromatography // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 55. N 5. P. 980–985. https://doi.org/10.1134/S0036024414040268].

- [23] Kállai M., Veres Z., Balla J. Response of flame ionization detectors to different homologous series // Chromatographia. 2001. V. 54. P. 511–517. https://dx.doi.org/10.1007/BF02491209
- [24] *Phillips J. B., Beens J.* Comprehensive twodimensional gas chromatography: A hyphenated

method with strong coupling between the two dimensions // J. Chromatogr. A. 1999. V. 856. P. 331–347.

https://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(99)00815-8