СОДЕРЖАНИЕ

Неорганический синтез и технология неорганических производств

818
824
829
835
849
857
867

Водородные технологии

Озерский А. В., Никитин А. В., Зимин Я. С., Савченко В. И., Седов И. В., Арутюнов В. С.	
Получение водорода из пропан-бутановой смеси в совмещенном процессе матричной и паровой конверсии	874

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

882
889
896
904

Катализ

Абасов С. И., Агаева С. Б., Тагиев Д. Б., Мамедова М. Т., Зарбалиев Р. Р., Искендерова А. А., Иманова А. А.,	
Исаева Е. С., Насирова Ф. М.	
Влияние газообразных алканов на превращение прямогонного бензина в присутствии композиционных катализаторов Co(Ni) (ZSM-5, MOR, Al ₂ O ₃)/SO ₄ ^{2–} /ZrO ₂	909
Греков Л. И.	
Дезактивация и активация металлокомплексных катализаторов в жидкофазном синтезе	
трис(гидроксиметил)фосфина	919
Органический синтез и технология органических производств	

Казаков А. И., Лемперт Д. Б., Набатова А. В., Ларикова Т. С., Молоканов А. А., Зюзин И. Н., Волкова Н. Н.,	
Кислов М. Б., Жолудев А. Ф., Яновский Л. С.	
Кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола	927

Сорбционные и ионообменные процессы

Садырбаева Т. Ж.	
Извлечение палладия(II) жидкими мембранами на основе хлоридов три-н-октиламмония	
и триалкилбензиламмония в условиях электродиализа	937
Деркачева О. Ю., Пономарев Д. А., Спицын А. А., Чу Конг Нгьи	
Изменение функционального состава поверхности древесного угля при активации водяным паром	947

= НЕОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ ——

УДК 678.028.6

ПОЛУЧЕНИЕ, ИССЛЕДОВАНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФТОРПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ

© В. Н. Корнопольцев, О. Ж. Аюрова, М. С. Дашицыренова, О. В. Ильина*, Д. М. Могнонов

Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, Республика Бурятия, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, д. 6 * E-mail: olil2@yandex.ru

> Поступила в Редакцию 5 апреля 2021 г. После доработки 20 мая 2021 г. Принята к публикации 11 июня 2021 г.

Разработана технология переработки отходов политетрафторэтилена с целью их повторного применения в производстве полимерных композитных материалов. Отходы политетрафторэтилена подвергали обработке механическим способом на спроектированной и изготовленной установке. Скоростной режим измельчителя и параметры циклона для отделения фракции менее 10 мкм установлены на основании уравнения Бернулли для открытых вентиляционных систем с использованием формулы Стокса. Рассмотрена возможность использования продуктов переработки отходов политетрафторэтилена для получения композитных материалов на основе полифторолефинов. Деформационно-прочностные показатели полученных полимерных композиций ($\sigma_p = 17.6-23.8 \text{ MII}a, \varepsilon_p = 400.0-415.3\%$) свидетельствуют о возможности частичной замены товарного политетрафторэтилена его отходами до 30 мас% в производстве объемных композитов независимо от размера частиц измельченных отходов. В комбинированном листовом металлофторопластовом материале применение отходов достигает 50-60 мас% от используемой массы полимера в составе композиции.

Ключевые слова: политетрафторэтилен; фторопласт; фторполимерные отходы; композиты; листовые металлофторопластовые материалы; трибоиспытания DOI: 10.31857/S004446182107001X

Ежегодно мировое производство и применение политетрафторэтилена в различных отраслях промышленности увеличивается на 5–7%, что обусловлено уникальностью его эксплуатационных показателей [1, 2]. При получении изделий путем механической обработки фторопластовых заготовок накапливается большое количество отходов (до 50%). Совершенствование процессов производства и использования фторполимеров, а также создание эффективных технологий рециклинга и возврата политетрафторэтилена в эксплуатацию на основе современных научных исследований имеет важное значение [3, 4]. Существующие методы и установки переработки отходов политетрафторэтилена малопроизводительны и требуют больших затрат на обслуживание. Из известных способов получения порошкообразного политетрафторэтилена различной степени дисперсности наибольшее распространение получили механические, основанные на измельчении крупных образцов полимера с помощью специальных мельниц или при соударении частиц в сверхзвуковых газовых потоках, а также термические, основанные на пиролизе полимера с последующей конденсацией его продуктов с получением ультрадисперсного материала [5, 6]. Ультрадисперсные порошки под торговым названием FORUM® нашли широкое применение в качестве добавок к моторным маслам. Однако при пиролизе политетрафторэтилена выход твердого ультрадисперсного порошка незначителен, а смесь образующихся летучих токсичных соединений требует дополнительных усилий для ее утилизации.

Цель исследования — разработка технологии получения порошков из отходов политетрафторэтилена механическим измельчением для последующего получения композитных материалов на их основе.

Экспериментальная часть

Измельченный порошок политетрафторэтилена получали истиранием фторопластовой заготовки на обдирочном корундовом круге при линейной скорости скольжения 27 м·с⁻¹. Фторопластовую заготовку формировали заполнением втулки стружкой и другими отходами политетрафторэтилена, устанавливали в подающий патрубок установки (рис. 1) торцом к обдирочному кругу с постоянным давлением 1 МПа. Втулку изготавливали из товарного порошка политетрафторэтилена с наружным и внутренним диаметром 50 × 40 мм, высотой 100 мм прямым прессованием при удельном давлении 40 МПа и последующим спеканием при 370°С со скоростью нагревания 100 град·ч⁻¹.

Полимерные композиции готовили смешением товарного порошка политетрафторэтилена (ГОСТ 10007–80, ООО ТД «Кирово-Чепецкая химическая компания») и порошка, полученного измельчением фторопластовой заготовки, на высокоскоростной лопастной мельнице при скорости 2800 об мин⁻¹. Содержание измельченного политетрафторэтилена в полимерной композиции составляло 5, 10, 15, 20, 25, 30 мас%. Содержание измельченного политетрафторэтилена в рабочем слое листового металлофторопластового материала — 10, 20, 30 и 40 мас%.

Микрофотографии порошка получали на микроскопе МИМ 1600Б с цифровой камерой-адаптером АМ 423U (ООО «Милаформ-Сервис»).

ИК-спектры образцов регистрировали в диапазоне 2000–400 см⁻¹ на ИК-спектрометре ALPHA (Bruker). Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Термографические измерения проводили на синхронном термическом анализаторе STA 449C (Netzsch) в воздушной атмосфере, скорость нагрева 5 град мин⁻¹. Механические свойства определяли на электромеханической машине 3367 (Instron).

Триботехнические испытания листового металлофторопластового материала проводили на машине трения СМТ-1 (ПО «Точприбор») при удельном давлении 2 МПа и скорости скольжения 3 м·с⁻¹, температуру определяли хромель-копелевой термопарой с обратной стороны вкладыша. Для испытаний использовали 4–5 образцов каждой композиции. Линейный износ определяли микрометром МТ 25 0.01 (ООО «Компания «РуСтан») как разницу толщины вкладыша после 30-минутной притирки образцов и после окончания непрерывной работы. Время непрерывной работы 5 ч.

Обсуждение результатов

При традиционном механическом способе переработки отходов политетрафторэтилена размеры частиц получаемого материала имеют большой разброс (5–100 мкм), так как регулирование размера частиц и отделение ультрадисперсного продукта затруднено [5]. Для утилизации отходов политетрафторэтилена была спроектирована и смонтирована установка для механического измельчения отходов истиранием и разделением порошка по фракциям. Скоростной режим и параметры циклона для отделения фракции менее 10 мкм были установлены на основании уравнения Бернулли для открытых вентиляционных систем с использованием формулы Стокса.

Установка для истирания отходов политетрафторэтилена (рис. 1) включает в себя точильный круг, размещенный на колесе вентилятора 1. Средняя линейная скорость трения составляет 27 м·с⁻¹. Отходы политетрафторэтилена в виде стружки, спрессованной во фторопластовом стакане, размещаются в двух параллельных патрубках 2, нагрузка на фторопластовый блок осуществляется пневматическим аппаратом регулируемым давлением. В циклоне 3 происходит отделение крупной фракции измельченного порошка и его сбор в бункере 4. В ловушке 5 с фильтром скапливается мелкодисперсная фракция порошка политетрафторэтилена.

Результаты проведенных экспериментов по измельчению и сепарации фторопластовых отходов показывают возможность отделения частиц размером до 15 мкм в количестве до 6–10 мас%, остальное скапливается в накопительном бункере циклона в виде хлопьев с размерами в поперечном срезе до 100 мкм с примесью неотделившихся частиц меньшего размера (рис. 2). Потребление электроэнергии на измельчение 1 кг отходов политетрафторэтилена составляет менее



Рис. 1. Схема установки для утилизации отходов политетрафторэтилена абразивным истиранием и сепарацией измельченного материала на различные фракции. *1* — измельчитель на базе вентилятора, *2* — патрубки для подачи отходов политетрафторэтилена, *3* — сепаратор на основе циклона, *4* — бункер для сбора высокодисперсной фракции, *5* — ловушка с фильтром для сбора мелкодисперсной фракции.

3 кВт, что позволяет считать способ одним из самых энергоэффективных по утилизации отходов политетрафторэтилена, особенно в сравнении с термическими методами переработки отходов полиолефинов.

В ИК-спектрах образцов регистрируются интенсивные полосы поглощения, относящиеся к валентным колебаниям групп CF₂ (1211 и 1254 см⁻¹). В области волн, характеризующихся волновыми числами ниже 650 см⁻¹, наблюдаются деформационные и внеплоскостные колебания групп CF₂: веерные колебания γ_{ω} (CF₂) проявляются при 639 см⁻¹ (рис. 3). Полоса поглощения при 1786 см⁻¹ в ИК-спектрах цепочечных молекул C_nF_{2n} соответствует колебаниям концевых групп –CF=CF₂-групп, характерных для низкомолекулярных фракций политетрафторэтилена. Полосы поглощения, наблюдаемые в области 800–700 см⁻¹, относятся к колебаниям молекулярных цепей в аморфной фазе [7].

В рентгенограммах образцов (рис. 4) присутствуют рефлексы, характерные для кристаллической фазы полимера в области 20 18° и 30.5°, гало для аморфной — в области 14–17° и 30–50°.

Температура начала потери массы товарного политетрафторэтилена составляет 527°С, измельченного политетрафторэтилена — 524°С, полученной полимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен — 529°С.

Пик фазового перехода при 325.5°C товарного политетрафторэтилена сместился на 329.2°C для измельченного политетрафторэтилена. Пик фазового перехода фторполимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен наблюдается при 331.5°C.

Таким образом, можно заключить, что товарный и измельченный политетрафторэтилен и полученные полимерные композиции на их основе имеют схожие структуру и показатели термических свойств.

Деформационно-прочностные свойства фторполимерных композиций для всего диапазона составов отличаются от деформационно-прочностных свойств товарного политетрафторэтилена (рис. 5). Так, при 5 мас%-ном наполнении для композиции





Рис. 2. Микрофотографии образцов измельченных отходов политетрафторэтилена. a - 10-15 мкм, $\delta - \sim 100$ мкм.



Рис. 3. ИК-спектры измельченного политетрафторэтилена (1), товарного политетрафторэтилена (2), композиций состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (3).

состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен прочность при разрыве (σ_p) составляет 23.8 МПа, относительное удлинение (ϵ_p) — 415.3%, эти значения находятся на уровне показателей образцов товарного политетрафторэтилена ($\sigma_p = 23.5$ МПа, $\epsilon_p = 418\%$).

При механическом измельчении фторопластовых отходов возможна механодеструкция полимера, сопровождающаяся незначительным снижением молекулярной массы и, как следствие, снижением деформационно-прочностных характеристик фторполимерных композиций.

Полученные результаты показали возможность использования измельченного политетрафторэтилена вплоть до 30 мас% наполнения независимо от размера частиц для создания композитных материалов с хорошими эксплуатационными свойствами (рис. 6).



Рис. 4. Рентгенограмма товарного политетрафторэтилена (*a*), измельченного политетрафторэтилена (*б*), полимерной композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (*в*).

Сравнительные испытания на износ композитных материалов, содержащих 15 мас% коксографитовой муки, также не выявили значительных различий между образцами при замене товарного политетрафторэтилена на его измельченные отходы до 30 мас%. На основании полученных данных были изготовлены листовые металлофторопластовые материалы на стальной подложке по кассетному способу [8] с большим содержанием измельченного политетрафторэтилена размером частиц до 100 мкм.

Существенных изменений триботехнических свойств листовых металлофторопластовых материалов не наблюдается при замене до 50 мас% порошка товарного политетрафторэтилена его измельченными отходами.

Одним из преимуществ кассетного метода получения листового металлофторопластового материала



Рис. 5. Кривые дифференциально-сканирующей калориметрии (*a*) и термогравиметрии (*б*). *I* — товарный политетрафторэтилен, *2* — измельченный политетрафторэтилен, *3* — полимерная композиция состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен (95/5).



Рис. 6. Деформационно-прочностные свойства полимерных композиций состава товарный политетрафторэтилен/ измельченный политетрафторэтилен.

а — прочность при разрыве, б относительное удлинение при разрыве.

		Продолжительность испытаний								
Состав композиции*	30 ו	ИИН	1	Ч	3	Ч	5 ч			
для заполнения пори- стого слоя листового металлофторопластово- го материала, мас%	темпе- ратура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффици- ент трения	темпе- ратура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффици- ент трения	темпе- ратура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффици- ент трения	темпе- ратура с обратной стороны вкладыша, °С	коэффици- ент трения		
$60 \text{ Pb} + 40 \Pi\text{T}\Phi \Im_{\text{tob}}$	180	0.15	170	0.13	170	0.12	167	0.12		
$\begin{array}{l} 60 \; Pb + 30 \; \Pi T \Phi \Im_{_{TOB}} + \\ + \; 10 \; \Pi T \Phi \Im_{_{H3M}} \end{array} \\$	180	0.15	170	0.13	170	0.12	170	0.12		
$\begin{array}{l} 60 \hspace{0.1cm} Pb + 20 \hspace{0.1cm} \Pi T \Phi \eth_{\scriptscriptstyle TOB} + \\ + \hspace{0.1cm} 20 \hspace{0.1cm} \Pi T \Phi \eth_{\scriptscriptstyle H3M} \end{array} \\ \end{array}$	180	0.15	170	0.13	170	0.12	170	0.12		
60 Pb + 10 ПТФЭ _{тов} + + 30 ПТФЭ _{ИЗМ}	180	0.16	173	0.14	188	0.15	190	0.15		
60 Pb + 40 ПТ $\Phi \Im_{_{\text{ИЗМ}}}$	180	0.16	193	0.15	200	0.16	200	0.16		

Результаты триботехнических испытаний листового металлофторопластового материала

* ПТФЭ_{тов} — товарный политетрафторэтилен, ПТФЭ_{изм} — измельченный политетрафторэтилен.

является спекание фторопластовой композиции под давлением, создаваемым предварительным сжатием кассетного пакета и расширением политетрафторэтилена при нагревании в относительно замкнутом объеме [9]. После разбора кассеты образцы имеют одинаковый внешний вид, фторопластовая композиция прочно соединяется с пористым бронзовым слоем, однако при большом количестве измельченного порошка (>50%) или полной замене товарного политетрафторэтилена на его измельченные отходы не происходит достаточного спекания полимерной матрицы. Это в свою очередь приводит к более интенсивному выносу частиц политетрафторэтилена из зоны трения и оголению бронзового каркаса без образования промежуточного слоя из продуктов трибодеструкции фторопластовой композиции [8, 9].

Износ рабочего слоя листового металлофторопластового материала, пористое пространство бронзового слоя которого заполнено композицией свинца и измельченных отходов политетрафторэтилена без товарного политетрафторэтилена, за 4.5 ч составлял более 30–35 мкм, тогда как для остальных материалов разница толщины до и после контрольных измерений была меньше погрешности используемого микрометра (см. таблицу).

Выводы

Методами структурных, микроскопических и термических исследований установлено, что отходы измельченного политетрафторэтилена и полученные полимерные композиции состава товарный политетрафторэтилен/измельченный политетрафторэтилен по строению схожи с промышленным политетрафторэтиленом и обладают соизмеримыми термическими свойствами. Полученные результаты деформационно-прочностных характеристик показали возможность использования измельченного политетрафторэтилена в диапазоне наполнения от 5 до 30 мас% для создания полимерных композиций с хорошими эксплуатационными свойствами ($\sigma_p = 17.6-23.8$ МПа; $\varepsilon_p = 400.0-415.3\%$). Получаемые истиранием порошки могут быть использованы для замены промышленного порошка в комбинированном листовом металлофторопластовом материале до 50–60 мас% от используемой массы политетрафторэтилена.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. Р. В. Курбатову (лаборатория оксидных систем БИП СО РАН) за проведение измерений методом рентгенофазового анализа. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП БИП СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Байкальского института природопользования СО РАН (проекты № 0273-2021-0007).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. Н. Корнопольцев — сбор данных литературы, разработка методики эксперимента, сборка и монтаж установки для утилизации отходов политетрафторэтилена, проведение исследований трибологических свойств; О. Ж. Аюрова — сбор данных литературы, написание текста статьи, исследования образцов методом ИК-спектроскопии; М. С. Дашицыренова исследование деформационно-прочностных свойств образцов; О. В. Ильина — исследование термических свойств образцов; Д. М. Могнонов — анализ и интерпретация результатов работы.

Информация об авторах

Корнопольцев Василий Николаевич, к.т.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0003-1970-2945 Аюрова Оксана Жимбеевна, к.т.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4772-9133 Дашицыренова Маргарита Сергеевна, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6926-3093 Ильина Ольга Васильевна, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4417-9829 Могнонов Дмитрий Маркович, д.х.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3562-6284

Список литературы

- [1] Горбацевич Г. Н. Материалы на основе модифицированного политетрафторэтилена // Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии: материалы междунар. науч.-техн. конф. Могилев: Бел.-Рос. ун-т, 2008. Ч. 2. С. 29–30.
- [2] Виллемсон А. Л. Современное состояние и перспективы мирового рынка фторполимеров // Междунар. новости мира пластмасс. 2008. № 11–12. С. 20–23.
- [3] Odochian L., Moldoveanu C., Maftei D. TG-FTIR study on thermal degradation mechanism of PTFE under nitrogen atmosphere and in air. Influence of the grain size // Thermochim. Acta. 2014. V. 598. P. 28–35. https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.10.023
- [4] Струк В. А. Оптимизационная технология функциональных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития: монография / В. И. Кравченко. Гродно: ГГАУ, 2008. С. 302–315.
- [5] Пат. 2100376 РФ (опубл. 1993). Способ получения тонкодисперсного ПТФЭ и содержащая его масляная композиция.
- [6] Бузник В. М., Цветников А. К. Ультрадисперсный политетрафторэтилен как основа для новых перспективных материалов // Вестн. ДВО РАН. 1993. № 3. С. 39–47.
- [7] Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Рос. хим. журн. 2008. Т. 52. № 3. С. 139–146.
- [8] Корнопольцев В. Н., Могнонов Д. М., Аюрова О. Ж., Дашицыренова М. С., Субанаков А. К. Исследование триботехнических свойств листовых металлофторопластовых материалов // Письма о материалах. 2018. Т. 8. № 3 (31). С. 235–239. https://doi.org/10.22226/2410-3535-2018-3-235-239
- [9] Пат. 1415572 РФ (опубл. 1993). Многослойный антифрикционный материал.

МАЛОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КСЕРОГЕЛЕЙ ТіО₂

© А.Б.Шишмаков, Ю.В. Микушина*

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, д. 22/20 * E-mail: Mikushina@ios.uran.ru

> Поступила в Редакцию 16 марта 2020 г. После доработки 20 мая 2021 г. Принята к публикации 22 мая 2021 г.

Разработана малостадийная методика синтеза серебросодержащих ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$ [0.2– 3.2 мас% Ag(0)], включающая растворение $AgNO_3$ в тетрабутоксититане, гидролиз раствора в парах уксусная кислота-вода, сушку и прокаливание ксерогеля при 600–800°С. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии установлено, что основное количество частиц металлического серебра (75–90%) в прокаленном при 800°С материале имеет размер 25–45 нм. С ростом концентрации $AgNO_3$ на стадии растворения увеличивается доля частиц (в виде сростков кристаллов) диаметром 95–115 нм, TiO₂ присутствует в фазе рутила. При температуре прокаливания 600°С доминирующей фазой TiO₂ (72%) является анатаз, размер частиц серебра в данном случае составляет 5–10 нм.

Ключевые слова: ксерогель; прокаливание; диоксид титана; серебро DOI: 10.31857/S0044461821070021

Допированный наночастицами серебра TiO₂ используется как катализатор (фотокатализатор) в технологиях деградации органических и неорганических загрязнителей сточных вод [1] и воздуха [2]. К числу наиболее распространенных способов получения Ag(0)/TiO₂ относятся золь-гель методы. Процесс осуществляется в несколько стадий. Серебро, как правило, вводится в TiO₂ либо путем пропитки предварительно синтезированного TiO₂ солью металла [3-5], либо путем добавления соли серебра [или золя Ag(0)] непосредственно к золю-предшественнику ксерогеля TiO₂ [5–7]. Восстановление ионов серебра осуществляют химическими восстанавливающими агентами [1, 8–10], термическим разложением соли [7, 11] или в ходе фотокаталитического восстановления (TiO₂ одновременно играет роль фотосенсибилизатора и субстрата) [3, 4, 9]. Далее серебросодержащий материал подвергают сушке и при необходимости прокаливанию. Разработка технологий получения допированного $Ag(0)/TiO_2$ с исключением или совмещением отдельных стадий синтеза позволит снизить себестоимость продукта и удешевить процессы очистки сточных вод и промышленных выбросов. В работе [12] авторы, синтезируя ксерогель Pd(0)/TiO₂-SiO₂, проводили гидролиз смеси тетрабутоксититана

и тетраэтоксисилана, предварительно растворив в ней соль палладия. Гидролиз осуществляли в отсутствие органических растворителей и перемешивания, в парах CH₃COOH + H₂O. Таким образом, стадию формирования оксидной матрицы удалось совместить со стадией введения прекурсора катализатора Pd(0). Переход палладия из ионного состояния в нульвалентное происходил при прокаливании материала (850°C) без использования дополнительных восстанавливающих агентов.

В настоящей работе авторы предприняли попытку применить методику [12] к синтезу серебросодержащего пористого TiO₂. Цель работы — получение ксерогеля Ag(0)/TiO₂ в ходе трехстадийного процесса (гидролиз смеси тетрабутоксититан + AgNO₃ в атмосфере паров CH₃COOH + H₂O, сушка, прокалка) и исследование материала физико-химическими методами.

Экспериментальная часть

Гидролиз тетрабутоксититана осуществляли в эксикаторе объемом 3000 см³ при температуре 20°С. Уксуснокислую среду в эксикаторе обеспечивали 10 мл 50%-ного водного раствора уксусной кислоты (х.ч., АО «Химреактивснаб»). Для синтеза образцов Ag(0)/TiO₂ (№ 1–4) навеску AgNO₃ (х.ч., АО «Химреактивснаб») — 0.003, 0.01, 0.03 и 0.06 г соответственно растворяли в 5 мл тетрабутоксититана (99%, Alfa Aesar).

Раствор AgNO₃ в тетрабутоксититане наливали в чашки Петри слоем в 2 мм и помещали в эксикатор. Образцы выдерживали в эксикаторе 1 сут, сушили на воздухе 1 сут и в сушильном шкафу 3 сут при 90°С. Образцы загружали в кварцевый реактор, нагревали (скорость нагрева 10 град мин⁻¹) до 400 [образец № 3 (400)], 600 [образец № 3 (600)], 800°С [образцы № 1 (800)–4 (800)] и прокаливали в токе воздуха (скорость подачи 0.075 м³·ч⁻¹) в течение 1 ч при заданной температуре. Содержание металлического серебра в образцах № 1 (800)–4 (800) и 3 (600) составило 0.17 (0.002), 0.51 (0.006), 1.61 (0.019), 3.22 (0.038) и 1.61 мас% (0.019 г) соответственно.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили методом порошковой дифрактометрии на дифрактометре Rigaku D-MAX-2200V с вертикальным гониометром в интервале $2\theta = 10-75^\circ$, скорость сканирования 1 град·мин⁻¹. Использовали Си_{*K*а}-излучение (40 кВ, 30 мА, $\lambda = 1.54184$ Å). Для автоматической идентификации рентгеновских пиков использовали базу рентгенографических порошковых стандартов PDF-2. Оценка среднего размера частиц серебра в ксерогелях № 1 (800)–4 (800) была проведена по уравнению Дебая–Шеррера.

Электронные фотографии ксерогелей были получены на электронном микроскопе Jeol JSM-5900LV. Содержание Ag(0) в полученных образцах контролировали методом электронно-зондового микроанализа. Расчет размеров частиц серебра проводили с использованием программного обеспечения микроскопа.

Изучение распада H₂O₂ (х.ч., AO «Химмедсервис») в присутствии ксерогелей осуществляли в термостатируемом реакторе, снабженном обратным холодильником, при перемешивании реакционной смеси пропусканием тока воздуха (скорость подачи 6.2 л·ч⁻¹), при 50°С с точностью термостатирования ±0.2°. Образцы ксерогелей предварительно измельчали до частиц фракции <0.1 мм. Реакцию проводили 60 мин при начальной концентрации H₂O₂ 0.33 моль·л⁻¹ и навеске образца 0.1 г.

Обсуждение результатов

Гидролиз в атмосфере CH₃COOH + H₂O приводит к образованию стекловидных пористых масс TiO₂ ($S_{yg} \sim 14 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) [13]. Пористая структура матрицы должна способствовать более надежному закрепле-

нию в ней ионов металла. В качестве предшественника металла авторы остановили свой выбор на AgNO₃, так как он доступен, растворим в тетрабутоксититане и разлагается при нагревании до металлического серебра (полное разложение — 440°C). Относительно невысокая температура разложения соли делает возможным варьировать в носителе соотношение фаз TiO₂ (анатаз/рутил). В результате гидролиза тетрабутоксититана и последующей поликонденсации образовавшихся частиц золя формируется ксерогель TiO₂ по уравнению

$$(C_{4}H_{9}O)_{4}Ti + 4H_{2}O \xrightarrow{CH_{2}COOH} [Ti(OH)_{4}] + 4C_{4}H_{9}OH$$
$$\downarrow -2H_{2}O$$
$$TiO_{2}$$

Материал после извлечения из эксикатора — прозрачные бесцветные пленки, быстро покрывающиеся трещинами на воздухе. После сушки при 90°С внешний вид пленок не изменился. Отсутствие окраски пленок свидетельствует о том, что серебро в материале присутствует в виде соли AgNO₃, а не в форме Ag₂O. Очевидно, в процессе формирования ксерогеля соль оказывается заключенной в поры материала. При прокаливании пленок происходит восстановление серебра по уравнению

$$2\text{AgNO}_3 \xrightarrow{>300^{\circ}\text{C}} 2\text{Ag} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2.$$

Пленки Ag(0)/TiO₂ № 1 (800)–4 (800) и № 3 (600) при этом теряют прозрачность и приобретают серебристую окраску. Цвет образца Ag(0)/TiO₂ № 3 (400) становится черным. Это свидетельствует о том, что при 400°С не происходит полного выгорания карбонизированного в порах материала бутанола [13]. Во всех ксерогелях, прокаленных при 800°С [образцы № 1 (800)–4 (800)], присутствуют только два компонента — рутил и металлическое серебро (рис. 1). Интенсивность пика серебра на дифрактограммах ксерогелей растет с увеличением содержания AgNO₃ в исходной смеси.

На дифрактограммах образцов, прокаленных в температурном интервале 400–600°С, присутствуют рефлексы только анатаза [образец № 3 (400)], анатаза и рутила [образец № 3 (600)]. Доля анатаза в образце № 3 (600), определенная по соотношению интегральных интенсивностей рефлексов анатаза (101) и рутила (110), составила 72%. Таким образом, при температурах прокаливания 400, 600 и 800°С содержание кристаллической фазы анатаза в TiO₂ составляет 100, 72 и 0% соответственно. Кинетика



Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы образцов ксерогелей Ag(0)/TiO₂ разного состава, прокаленных при разной температуре.

Образец: 1 — № 3 (400) — содержание Ад(0)	1.59	мас%,
<i>T</i> = 400°С; <i>2</i> — № 3 (600) — содержание Аg(0)	1.61	мас%,
<i>T</i> = 600°С; <i>3</i> — № 1 (800) — содержание Аg(0)	0.17	мас%,
<i>T</i> = 800°С; 4 — № 2 (800) — содержание Аg(0)	0.51	мас%,
<i>T</i> = 800°С; 5 — № 3 (800) — содержание Аg(0)	1.61	мас%,
<i>T</i> = 800°С; <i>6</i> — № 4 (800) — содержание Аg(0)	3.22	мас%,
$T = 800^{\circ} C.$		

перехода анатаз-рутил при высокотемпературной обработке ксерогеля № 3 сходна с таковой для порошка TiO₂, синтезированного в спиртово-водном растворе по «классической» золь-гель технологии [14]. Можно сделать заключение, что в условиях эксперимента не происходит стабилизации фазы анатаза. На фоне интенсивных пиков анатаза [образцы № 3 (400) и 3 (600)] пик Ag(0) не идентифицируется. Следует отметить, что в образцах № 3 (600) и № 1 (800)–4 (800) зафиксировать присутствие неразложившегося AgNO₃ [пики в области 30–35° (20)] и Ag₂O [основной по интенсивности пик ~32.9° (20)] даже в следовых количествах не удается. Средний размер частиц Ag(0) в ксерогелях № 1 (800)–4 (800) составил 28, 28.6, 39 и 39.5 нм соответственно.

В образце № 3 (600) (рис. 2, фотография *I*) сферические частицы серебра располагаются между кристаллитами TiO₂ (доминирует анатаз). Размеры кристаллитов TiO₂ и частиц серебра составляют 5–10 нм.



0.5 мкм





2 мкм

2 мкм



2 мкм

Рис. 2. Микрофотографии образцов ксерогелей Ag(0)/ TiO₂ разного состава, прокаленных при разной температуре.

Образец: <i>1</i> — № 3 (600) — содержание Ag(0)	1.61	мас%,
T = 600°C; 2 — № 1 (800) — содержание Ag(0)	0.17	мас%,
$T = 800^{\circ}\text{C}; 3 \longrightarrow 2 (800) \longrightarrow \text{содержание Ag}(0)$	0.51	мас%,
T = 800°C; 4 — № 3 (800) — содержание Ag(0)	1.61	мас%,
$T = 800^{\circ}\text{C}; 5 \longrightarrow 4 (800) \longrightarrow \text{содержание Ag}(0)$	3.22	мас%,
$T = 800^{\circ}$ C.		

Повышение температуры прокаливания до 800°С [образцы № 1 (800)–4 (800)] приводит к полному переходу анатаза в рутил. Размеры кристаллитов рутила составляют в поперечном сечении несколько сотен нанометров (рис. 2, фотографии 2–5). Частицы Аg(0) сохраняют форму, близкую к сферической. Они локализуются на поверхности кристаллитов рутила и в



Рис. 3. Распределение по размерам частиц Ag(0) в прокаленных при одной температуре образцах ксерогелей Ag(0)/TiO₂ разного состава.

Образец: I - № 1 (800) — содержание Ag(0) 0.17 мас%, T = 800°C; 2 - № 2 (800) — содержание Ag(0) 0.51 мас%, T = 800°C; 3 - № 3 (800) — содержание Ag(0) 1.61 мас%, T = 800°C; 4 - № 4 (800) — содержание Ag(0) 3.22 мас%, T = 800°C.



Рис. 4. Зависимость конверсии пероксида водорода от содержания Ag(0) в образцах ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$ разного состава, прокаленных при разной температуре. Образец: *I* — № 3 (600) — содержание Ag(0) 1.61 мас%, *T* = 600°C; *2* — № 1 (800) — содержание Ag(0) 0.17 мас%, *T* = 800°C; *3* — № 2 (800) — содержание Ag(0) 0.51 мас%, *T* = 800°C; *4* — № 3 (800) — содержание Ag(0) 1.61 мас%, *T* = 800°C; 5 — № 4 (800) — содержание Ag(0) 3.22 мас%, *T* = 800°C.

порах между ними. Частицы серебра, размер которых ≥ 95 нм, представлены сростками кристаллов.

Во всех образцах № 1 (800)–4 (800) основную фракцию составляют частицы серебра с размерами 25–45 нм (рис. 3). В ряду № 1 (800)–4 (800) количественное содержание данной фракции уменьшается: 90% [№ 1 (800) и 2 (800)], 85% [№ 3 (800)] и 75% [№ 4 (800)]. В образцах № 1 (800) и 2 (800) не наблюдается присутствие частиц металла ≥95 нм. Таким образом, с ростом концентрации нитрата серебра в тетрабутоксититане происходит увеличение доли частиц Аg(0) крупной фракции продукта синтеза.

Кроме того, ксерогели № 3 (600) и 1 (800)–4 (800) были протестированы в модельной реакции распада H_2O_2 (рис. 4). Конверсия H_2O_2 на № 3 (600) в 2 раза превосходит таковую для образца № 3 (800). Анализ зависимости конверсии H_2O_2 от содержания Ag(0) в № 1 (800)–4 (800) показывает, что активность серебра в образцах № 1 (800), 2 (800) близка, так же как она близка и в образцах № 3 (800), 4 (800). Образцы № 1 (800), 2 (800) обладают большей каталитической активностью относительно образцов № 3 (800), 4 (800). Полученные в эксперименте результаты хорошо согласуются с данными, представленными на рис. 3.

Выводы

Разработана малостадийная методика синтеза ксерогелей $Ag(0)/TiO_2$, позволяющая получать при температуре прокаливания 800° С ксерогель TiO_2 в виде фазы рутила с содержанием Ag(0) 0.2-3.2 мас%. Основная фракция частиц серебра (75–90%) имеет размер 25–45 нм. В том случае, когда предполагается использовать $Ag(0)/TiO_2$ в процессах, для которых предпочтительным является присутствие фазы анатаза, температура прокаливания материала должна составлять 600° С.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Конкурсной программы Уральского отделения Российской академии наук (проект № АААА-А19-119011790132-7).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Шишмаков Андрей Борисович, к.т.н., н.с. ИОС УрО РАН,

ORCID: http://orcid.org/0000-0001-5880-2370 Микушина Юлия Владимировна, м.н.с. ИОС УрО РАН, ORCID: http://orcid.org/0000-0002-0873-7483

Список литературы

- [1] Kotlhao K., Mtunzi F. M., Pakade V., Ejidike I. P., Klink M. J. Synthesis, characterization and evaluation of Ag-TiO₂ nanocomposites for photo-catalytic degradation of selected chlorophenols // J. Nanomater. Bios. 2018. V. 13. N 3. P. 835–846.
- Bowering N., Croston D., Harrison P. G., Walker G. S. Silver modified Degussa P25 for the photocatalytic removal of nitric oxide // Int. J. Photoenergy. 2007. P. 1–8. https://doi.org/10.1155/2007/90752
- [3] Pipelzadeh E., Derakhshan M. Valizadeh, Babaluo A. A., Haghighi M., Tavakoli A. Formic acid decomposition using synthesized Ag/TiO₂ nanocomposite in ethanolwater media under illumination of near UV light // Int. J. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 7. N 2. P. 78–86.
- [4] Степанов А. Ю., Сотникова Л. В., Владимиров А. А., Ханефт А. В., Просвиркина Е. В., Титов Ф. В., Дягилев Д. В. Формирование и исследование оптических свойств тонких пленок TiO₂-Ag и TiO₂-AgI // Ползуновский вестн. 2014. № 3. С. 53–57.
- [5] Albert E., Albouy P. A., Ayral A., Basa P., Csík G., Nagy N., Roualdès S., Rouessac V., Sáfrán G., Suhajda Á., Zolnai Z., Hórvölgyi Z. Antibacterial properties of Ag-TiO₂ composite sol-gel coatings // RSC Advances. 2015. V. 5. N 73. P. 59070–59081. https://doi.org/10.1039/C5RA05990A
- [6] Лунин Л. С., Лунина М. Л., Кравцов А. А., Сысоев И. А., Блинов А. В. Синтез и исследование свойств тонких пленок TiO₂, легированных наночастицами серебра, для просветляющих покрытий и прозрачных контактов фотопреобразователей // ФТП. 2016. Т. 50. № 9. С. 1253–1257 [Lunin L. S., Lunina M. L., Kravtsov A. A., Sysoev I. A., Blinov A. V. Synthesis and study of thin TiO₂ films doped with silver nanoparticles for the antireflection coatings and transparent contacts of photovoltaic converters // Semiconductors. 2016. V. 50. N 9. P. 1231–1235.

https://doi.org/10.1134/S1063782616090141].

 [7] Evcin A., Arlı E., Baz Z., Esen R., Sever E. G. Characterization of Ag-TiO₂ powders prepared by solgel process // Acta Physica Polonica A. 2017. V. 132. N 3. P. 608–611.

https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.608

- [8] Mangalaraj D., Devi D. N. TiO₂ (metal/metal oxide) core shell nanoparticles for biological applications // Recent Trends in Materials Science and Applications / Ed. J. Ebenezar, Cham: Springer Int. Publ., 2017. P. 9.
- [9] Kozlov D. A., Lebedev V. A., Polyakov A. Yu., Khazova K. M., Garshev A. V. The microstructure effect on the Au/TiO₂ and Ag/TiO₂ nanocomposites photocatalytic activity // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. N 2. P. 266–278. https://doi.org/10.17586/2220-8054-2018-9-2-266-278
- [10] Avciata O., Benli Y., Gorduk S., Koyun O. Ag doped TiO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method and coating of the nanoparticles on the ceramic pellets for photocatalytic study: Surface properties and photoactivity // J. Eng. Technol. Appl. Sci. 2016. V. 1. N 1. P. 34–50. https://doi.org/10.30931/jetas.281381
- [11] Padmanaban A., Dhanasekaran T., Praveen Kumar S., Gnanamoorthy G., Munusamy S., Stephen A., Narayanan V. Visible light photocatalytic property of Ag/TiO₂ composite // Mech. Mater. Sci. Eng. J. 2017. V. 9. N 1. P. 80–86.

https://doi.org/10.2412/mmse.97.67.748 [12] Шишмаков А. Б., Микушина Ю. В., Корякова О. В.,

 [12] Шишинков Л. Б., Шикушини Ю. Б., Корякова С. Б., Петров Л. А. Синтез наночастиц Pd(0) в ксерогеле TiO₂–SiO₂ // ЖНХ. 2019. Т. 64. № 7. С. 707– 713. https://doi.org/10.1134/S0044457X19070158
 [Shishmakov A. B. Mikushina Yu. V., Koryakova O. V., Petrov L. A. Synthesis of Pd(0) nanoparticles in TiO₂– SiO₂ xerogel // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. N 7. C. 864–869.

https://doi.org/10.1134/S0036023619070155].

[13] Шишмаков А. Б., Микушина Ю. В., Петров Л. А. Синтез ксерогелей ТіО₂ и ТіО₂-SiO₂ гидролизом тетрабутоксититана и тетраэтоксисилана в уксуснокислой атмосфере // Изв. АН. Сер. хим. 2018. Т. 67. № 8. С. 1530–1533 [Shishmakov A. B., Mikushina Y. V., Petrov L. A. Synthesis of xerogels TiO₂ and TiO₂-SiO₂ by hydrolysis of tetrabutoxytitanium and tetraethoxysilane in acetic acid atmosphere // Russ. Chem. Bull. 2018. V. 67. N 8. C. 1530–1533.

https://doi.org/10.1007/s11172-018-2251-z].

[14] Ивичева С. Н., Каргин Ю. Ф., Куцев С. В., Шворнева Л. И., Юрков Г. Ю. Влияние анионов, стабилизирующих золи, при синтезе порошков высокодисперсного диоксида титана и 3D-нанокомпозитов на основе SiO₂-TiO₂ // ФТТ. 2013. Т. 55. № 5. С. 1027– 1034 [Ivicheva S. N., Kargin Y. F., Kutsev S. V., Shvorneva L. I., Yurkov G. Y. Influence of anions stabilizing the sols in synthesis of powders of highly dispersed titanium dioxide and three-dimensional nanocomposites based on SiO₂-TiO₂ // Sov. Phys. Sol. State. 2013. V. 55. N 5. P. 1111–1119. https://doi. org/10.1134/S1063783413050132]. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ «СУХОЙ» НЕЙТРАЛИЗАЦИИ В СИСТЕМЕ Na₂CO₃-H₂O-H_xAn

© А. И. Сумич¹, Л. С. Ещенко²

 ¹ Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, 220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9/1
 ² Белорусский государственный технологический университет, 220006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13а E-mail: detergent@tut.by

> Поступила в Редакцию 31 декабря 2020 г. После доработки 21 июня 2021 г. Принята к публикации 21 июня 2021 г.

Установлено, что при «сухой» нейтрализации одно- (уксусной) и многоосновных (ортофосфорной, лимонной, серной) кислот (H_xAn) в системе $Na_2CO_3-H_2O-H_xAn$ при молярном отношении $Na_2CO_3/H_xAn = 1.5-10.5$ на поверхности раздела фаз происходит кристаллизация сесквикарбоната натрия (Na_2CO_3 ·NaHCO_3·2H_2O) в результате разложения Na_2CO_3 , растворения в поверхностном жидкостном слое образующегося CO_2 и его взаимодействия с CO_3^{2-} анионами с образованием эквимолярного количества HCO_3^- -анионов. Образующиеся в ходе процесса гидратированные соли кислот (фосфаты, ацетаты, цитраты и сульфаты натрия) играют роль связующих при агрегации частиц в гранулы размером 0.106–1.00 мм.

Ключевые слова: *сухая нейтрализация; моющие средства; сесквикарбонат натрия; агломерация* DOI: 10.31857/S0044461821070033

Порошкообразные синтетические моющие средства представляют собой многокомпонентные смеси, основную долю в которых (до 90 мас%) составляют соли неорганических и органических кислот (солевые композиции) [1]. Сесквикарбонат натрия Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O является гипоаллергенным и неслеживающимся соединением [2, 3], вследствие чего находит все большее применение в составах солевых композиций. Моющие средства на основе данной соли обычно получают простым механическим смешением сесквикарбоната натрия с другими компонентами [4]. В патенте [5] показано, что Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O в составе солевых композиций может образоваться при интенсивном перемешивании порошкообразной смеси солей натрия, содержащей Na₂CO₃, с раствором лимонной кислоты. Как отмечают авторы, реакционная смесь по мере добавления раствора кислоты вначале увлажняется, а спустя несколько минут перемешивания переходит в сухое рассыпчатое состояние. Такой способ получения порошкообразных солевых композиций,

при котором реакционная смесь по мере напыления на щелочные твердые реагенты растворов кислот остается сыпучей, называют «сухой» нейтрализацией [6].

Исследования фазообразования при получении солевых композиций «сухой» нейтрализацией немногочисленны, хотя они имеют научную и практическую значимость. Нами было установлено [7, 8], что содержание сесквикарбоната натрия в солевых композициях определяется такими факторами, как содержание воды в реакционной смеси, природа кислоты [уксусная, лимонная, ортофосфорная, серная кислоты (H_xAn)], молярное соотношение Na_2CO_3/H_xAn . Показано [8], что образование и формирование структуры Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O может происходить как путем кристаллизации сесквикарбоната натрия в поверхностном жидкостном слое на поверхности частиц Na₂CO₃, так и посредством перестройки первичной кристаллической решетки Na₂CO₃ в результате замещения Na⁺, компланарно расположенных с анионами CO₃²⁻, ионами H⁺.

Цель работы — исследование фазообразования в системе Na₂CO₃–H₂O–H_xAn при «сухой» нейтрализации одно- и многоосновных кислот.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реагентов использовали: Na₂CO₃ (АО «ЛенРеактив», х.ч.), H₃PO₄ (ТОО «Казфосфат», пищевая), лимонную, уксусную и H₂SO₄ (все — АО «ЛенРеактив», х.ч.) кислоты.

Для исследования процессов, протекающих в системе Na₂CO₃–H_xAn–H₂O, в реакционный сосуд I (рис. 1) загружали Na₂CO₃ (размер частиц — менее 0.1 мм). С помощью распыляющего устройства подавали раствор кислоты в количестве, соответствующем молярному отношению Na₂CO₃/H_xAn 4.0–10.5 (для трехосновных кислот), 2.5–6.7 (для двухосновных кислот) и 1.5–2.0 (для одноосновных кислот), и реакционную смесь интенсивно перемешивали с одинаковой скоростью во всех экспериментах.

Расход кислоты составлял 2.5–10.5 мл·мин⁻¹. В реакционном сосуде фиксировали температуру, объем выделяющегося CO₂ определяли по объему вытесненного насыщенного раствора NaCl из бюретки 2.

Долю CO₂ в газовой фазе рассчитывали по формуле

$$\upsilon = \frac{V_{\rm CO_2}^{\rm np}}{V_{\rm CO_2}^{\rm reop}} \cdot 100\%,\tag{1}$$

где $V_{\rm CO_2}^{\rm np}$ — объем выделившегося в ходе «сухой» нейтрализации CO₂, приведенный к нормальным условиям (мл); $V_{\rm CO_2}^{\rm reop}$ — теоретически рассчитанный объем CO₂, приведенный к нормальным условиям, при условии полного разложения карбоната натрия в соответствии с уравнением процесса

$$xNa_2CO_3 + 2H_xAn \rightarrow 2Na_xAn + xH_2O + xCO_2$$
, (2)

где x = 1, 2, 3.

Обсуждение результатов

На кривой изменения температуры I (рис. 2) можно выделить три участка, характеризующие стадии процесса «сухой» нейтрализации, протекающие при различной скорости. Первый участок (40–50 с после начала эксперимента) отличается резким скачком как температуры реакционной смеси с 20 до 45°C (в пересчете на 1 моль Na₂CO₃), так и объема выделившегося CO₂. В последующие 6–7 мин (второй участок) отмечается постепенное снижение температуры до 35–36°C, после чего в течение 10–15 мин (третий



Рис. 1. Установка для «сухой» нейтрализации Na₂CO₃ растворами кислот и определения объема CO₂.

I — реакционный сосуд, 2 — бюретка для измерения объема CO₂.

участок) температура и объем выделившегося CO₂ остаются практически неизменными.

Резкий подъем температуры на первом этапе обусловлен протеканием экзотермического процесса гидратации карбоната натрия (3), а интенсивное выделение CO_2 в газовую фазу происходит в результате протекания реакции разложения карбоната натрия (2):

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow Na_2CO_3 \cdot H_2O + 1429.73.$$
 (3)

Процессы (2) и (3) протекают на поверхности частиц Na₂CO₃ в жидкостной пленке, образующейся на границе раздела фаз (рис. 3).

Содержание ионов Na⁺ и CO₃^{2–} в поверхностном жидкостном слое зависит от температуры, влияющей на растворимость Na₂CO₃, и концентрации H_xAn. Выделяющийся газообразный CO₂ растворяется в жидкостном поверхностном слое и при этом взаимодействует с CO₃^{2–}-анионами:

$$CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HCO_3^{-}.$$
 (4)

Это подтверждается экспериментальными данными (рис. 2), согласно которым объем CO₂ в газовой фазе не превышает 40–45% от расчетного. Следовательно, около 55–60% образовавшегося CO₂ взаимодействует с CO₃^{2–}-анионами. В работах [9, 10] при исследовании «сухой» нейтрализации алкилбен-



Рис. 2. Зависимость температуры в реакционной зоне (1) и доли CO₂ в газовой фазе (2) от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе Na₂CO₃-H₂O-H₃PO₄.

золсульфоновой кислоты карбонатом натрия также отмечено наличие в жидкостной пленке растворенного CO₂ и его частичное выделение в газовую фазу. Образование HCO₃⁻⁻ионов по схеме (4) и достижение в жидкостном слое эквимолярного соотношения HCO₃^{-/}CO₃²⁻ приводит к формированию смешанной соли угольной кислоты. Аналогичные процессы, в частности взаимодействие CO₂ с CO₃²⁻ в жидкостной пленке и формирование сесквикарбоната натрия, протекают и при «сухой» нейтрализации всех исследуемых кислот H_xAn — лимонной, серной и уксусной.

Насыщение и пересыщение жидкостного слоя на поверхности частиц карбоната натрия солями угольной и других кислот приводит к их кристаллизации. Наименьшей растворимостью при температурах синтеза обладает NaHCO₃ (см. таблицу), который может кристаллизоваться в первую очередь. Кристаллизация Na₃PO₄·12H₂O и Na₂CO₃·NaHCO₃·2H₂O ввиду близкой растворимости в интервале температур 40–50°С происходит скорее всего одновременно. В результате

образования данных фаз поверхность первичных частиц карбоната натрия покрывается слоем кристаллов вышеуказанных солей, и скорость дальнейшего взаимодействия H_xAn с Na₂CO₃ определяется диффузией H⁺ к поверхности непрореагировавшего Na₂CO₃, которая и лимитирует процесс «сухой» нейтрализации.

Площадь поверхности твердой фазы Na₂CO₃, на которой образуется поверхностный жидкостный слой и протекают реакции, зависит от соотношения Na₂CO₃/H_xAn и определяется расходом кислоты. Так, с увеличением расхода раствора H₃PO₄ от 2.5 до 7.5 мл·мин⁻¹ продолжительность разогрева реакционной массы до 45°C уменьшается с 6 до 2 мин (рис. 4).

Данная зависимость связана с увеличением зоны реакции на поверхности карбоната натрия и, следовательно, скорости взаимодействия реагентов, достижения насыщения и пересыщения в системе Na₂CO₃–H₂O–H_xAn и кристаллизации вследствие этого солей натрия. При снижении температуры толщи-



Рис. 3. Схема процесса «сухой» нейтрализации в системе Na₂CO₃-H₂O-H_xAn.





Рис. 4. Зависимость температуры реакционной массы от продолжительности «сухой» нейтрализации в системе Na₂CO₃-H₂O-H₃PO₄.

Расход (мл·мин⁻¹): *1* — 2.5, *2* — 7.5.

	2H3O2Na*	твердая фаза	$\begin{array}{c} C_2H_3O_2Na\times\\ \times 3H_2O\end{array}$		C ₂ H ₃ O ₂ Na×	02110	$\begin{array}{c} C_2H_3O_2Na\times\\ \times 3H_2O\end{array}$		$\begin{array}{c} C_2H_3O_2Na\times\\ \times 3H_2O\end{array}$		$C_2H_3O_2Na$		C ₂ H ₃ O ₂ Na		$C_2H_3O_2Na$		$C_2H_3O_2Na$		C ₂ H ₃ O ₂ Na
	S.	значе- ние	46.5		54.5		65.5		83		139.5		146.0		153.0		161.0		170.0
	(C ₆ H ₅ O ₇)***	твердая фаза	$\begin{array}{l} Na_3(C_6H_5O_7)\times\\ \times 5.5H_2O\end{array}$						$\begin{array}{l} Na_3(C_6H_5O_7)\times\\ \times 2H_2O\end{array}$										
	Na ₃	значе- ние	33.8	35.0	36.4	38.1	39.9	41.8	41.4	41.9	42.5	43.2	43.9						
-	$^{1}_{2}SO_{4}^{*}$	твердая фаза	$\begin{array}{c} Na_2SO_4\times\\ \times 10H_2O\end{array}$				Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		Na ₂ SO ₄		Na_2SO_4
	Na	значе- ние	19.2	27.9	40.8		48.4		46.6		45.3		44.1		43.3		42.7		42.3
юримость, г/100 г H ₂ O	$Na_2HPO_4^*$	твердая фаза	α —Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O		β —Na ₂ HPO ₄ × \sim 1202.00	β—Na ₂ HPO ₄ ·12H ₂ O + Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ ·7H ₂ O		Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O		Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O		Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O		Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O		Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O + + Na ₂ HPO ₄	Na ₂ HPO ₄
Pactb		значе- ние	7.66	12.14	24.2	42.9	55.1		80.2		82.9		87.0		92.4		100.5	105.8	104.1
	13PO4*	твердая фаза	$\begin{array}{c} Na_3PO_4\times\\ \times 12H_2O\end{array}$				$\begin{array}{c} Na_3PO_4\times \\ \times 12H_2O \end{array}$		$\begin{array}{c} Na_3PO_4\times\\ \times 12H_2O\end{array}$		$Na_3PO_4 \times \times 8H_2O$				$Na_3PO_4 \times \times 6H_2O$				$\mathrm{Na_3PO_4} \times$
	Na	значе- ние	12.1	14.0	16.3		20.2		29.4		54.3				68.0				94.6
		Na ₃ H(CO ₃) ₂ **	18.3		21.15		23.95		26.78		22.89		24.56		26.36		27.87		29.37
-		NaHCO ₃ *	9.59	10.38	11.1		12.7				16.4				20.2				24.3
	¹² CO3*	твердая фаза	$Na_2CO_3\times\\\times 10H_2O$				Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		Na ₂ CO ₃ × ×H ₂ O		$Na_2CO_3 \times$
	Ž	значе- ние	21.8	29.4	39.7		48.8		47.3		46.4		45.6		45.1		44.9		44.7
	Temnepa-	Typa, ^v C	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	06	95	100

Растворимость карбонатсодержащих соединений и натриевых солей H_xAn в зависимости от температуры

* Справочник химика. В 6 т. / Под ред. Б. П. Никольского. 2-е изд. Л.: Химия, 1965. Т. З. С. 211–216.
** Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем. В 4 т. / Под ред. А. Д. Пельша. Л.: ГХИ, 1961. Т. З. С. 1491.
*** Apelblat A. Citric acid. New York: Springer Int. Publ., 2014. P. 273.



Рис. 5. Схема образования агломерата при «сухой» нейтрализации в системе Na₂CO₃-H₂O-H_xAn.

на слоя кристаллизующихся солей увеличивается в результате уменьшения их растворимости (см. таблицу). Вода, поступившая с раствором H_xAn, расходуется на образование кристаллогидратов солей угольной и других кислот, в результате чего продукты синтеза переходят в сыпучее порошкообразное состояние.

Экспериментально показано [8], что наряду с физико-химическими процессами при «сухой» нейтрализации происходит и агломерация частиц благодаря образованию связующего — производных протонсодержащих реагентов. По мере нейтрализации H_xAn и насыщения жидкостного слоя соответствующими солями вязкость и количество связующего увеличиваются, что в свою очередь приводит к росту деформируемости твердых частиц и степени насыщения порошкообразной реакционной массы связующим. В результате продолжительность образования гранул сокращается, а в системе формируются гранулы в соответствии со схемой, приведенной на рис. 5, преимущественно размером 0.106-1.0 мм, зависящим от природы связующего, каковым является образующаяся натриевая соль кислоты.

Как ранее было отмечено [8], при использовании лимонной кислоты количество цитрата натрия (связующего) образуется сравнительно больше, чем при использовании ортофосфорной, уксусной и серной кислот. Следовательно, степень насыщения порошкообразной массы связующим и доля крупной фракции, размером более 1.0 мм, выше. При связывании свободной воды в кристаллизационную происходит цементация образующихся солевых мостиков и упрочнение связей между частицами, что обусловливает стабилизацию структуры гранул.

Выводы

При «сухой» нейтрализации одно- (уксусной) и многоосновных (ортофосфорной, лимонной, серной) кислот (H_xAn) в системе Na_2CO_3 – H_2O – H_xAn при избытке Na_2CO_3 происходит образование смешанной соли угольной кислоты Na_2CO_3 · $NaHCO_3$ · $2H_2O$ за счет взаимодействия образующегося CO_2 с CO_3^{2-} анионами в жидкостном слое на поверхности раздела фаз, а также солей кислот H_x An (фосфатов, цитратов, ацетатов, сульфатов натрия). Смесь данных солей представляет собой сыпучий порошкообразный продукт, в котором преобладают гранулы размером 0.106–1.0 мм. Размер гранул и распределение их по размерам зависят от типа образующейся соли кислот, которая является связующим при агломерации частиц в гранулы.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Сумич Андрей Иванович, к.т.н., в.н.с. лаборатории минеральных удобрений ИОНХ НАН Беларуси, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2807-850X

Ещенко Людмила Семеновна, д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии УО БГТУ, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7356-3942.

Список литературы

- [1] Pat. US 20160083677 (publ. 2016). Structured detergent particles and granular detergent compositions containing the same.
- [2] Pat. CN 103690461 (publ. 2014). Skin-protecting shower gel.
- [3] Pat. KR 20130012740 (publ. 2013). Skin pack composition with function of generating microbubble and manufacturing method of the same.
- [4] Pat. PL 2002077141 (publ. 2002). Phosphatefree powder detergent composition and method for production.
- [5] Pat. WO 2014003845 (publ. 2014). Low density builder and detergent particles via high shear agglomeration.
- [6] Pat. MY 152191 (publ. 2014). Production of anionic surfactant granules by in situ neutralization.

- [7] Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование условий образования сесквикарбоната натрия в системе H₃PO₄-Na₂CO₃-H₂O // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 5. C. 689-694 [Sumich A. I., Yeshchanka L. S. Study of formation conditions of sodium sesquicarbonate in H₃PO₄-Na₂CO₃-H₂O system // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 733-737. https://doi.org/10.1134/S1070427215050031].
- [8] Сумич А. И., Ещенко Л. С. Исследование состава и свойств продуктов, образующихся при взаимодействии Na₂CO₃ с протонсодержащими реагентами // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 12. С. 1676–1680 [Sumich A. I., Yeshchanka L. S. Study of the composition and properties of products formed in interaction of Na₂CO₃

with proton-containing reagents // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 12. P. 1923–1927. https://doi.org/10.1134/10704272150120038].

- [9] Shöngut M., Grof Zd., Štěpánek Fr. Kinetics of dry neutralization of dodecyl-benzenesulfonic acid with respect to detergent granulation // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. N 20. P. 1156–11584. https://doi.org/10.1021/ie201047r
- [10] Shöngut M., Smrčka D., Štěpánek Fr. Experimental and theoretical investigation of the reactive granulation of sodium carbonate with dodecyl-benzenesulfonic acid // Chem. Eng. Sci. 2013. V. 86. P. 2–8. https://doi.org/10.1016/j.ces.2012.01.003

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

АТОМНО-СЛОЕВОЕ ОСАЖДЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТИТАН-ВАНАДИЕВЫХ ОКСИДНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК

© А. И. Абдулагатов, А. М. Максумова, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, И. М. Абдулагатов*

Дагестанский государственный университет, 367000, г. Махачкала, ул. Гаджиева, д. 43-а * E-mail: ilmutdina@gmail.com

Поступила в Редакцию 13 июля 2020 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 18 июня 2021 г.

Титан-ванадиевые оксидные $(Ti_xV_yO_z)$ нанопленки осаждали методом атомно-слоевого осаждения с использованием TiCl₄, VOCl₃ и воды. Исследование процесса роста пленок осуществляли in situ методом кварцевого пьезоэлектрического микровзвешивания. Показано, что при температуре осаждения 115°C наблюдалась линейность роста пленок с увеличением количества циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций прекурсоров. В работе получены два типа пленок $Ti_{0.9}V_{0.1}O_3$ и $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$, плотность которых составляла 3.5 и 3.3 г·см⁻³ соответственно. Содержание примесей Cl в полученных пленках составило менее 0.2 am%, шероховатость покрытий ~4.0 Å, значения ширины запрещенной зоны $Ti_{0.9}V_{0.1}O_3$ и $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3 - 3.05$ и 2.85 эВ соответственно. Все полученные пленки имели аморфную структуру. Путем термической обработки пленки $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ на воздухе были получены гетероструктурные покрытия $TiO_2-V_2O_5$. При 450°C образовались наноструктуры анатазного TiO_2 и нанонитей монокристаллического V_2O_5 . Увеличение температуры отжига до 500°C привело к удлинению нанонитей V_2O_5 до десятков микрометров и их отделению от подложки, а при температуре отжига 550°C поверхность подложки была равномерно покрыта наночастицами. Полученные в данной работе пленки могут найти применение при создании катализаторов и накопителей энергии.

Ключевые слова: атомно-слоевое осаждение; легирование TiO_2 ; гетероструктуры $TiO_2-V_2O_5$, моно-кристаллы V_2O_5 , нанопленки

DOI: 10.31857/S0044461821070045

Метод атомно-слоевого осаждения был разработан в 60-е годы прошлого столетия под руководством члена-корреспондента АН СССР В. Б. Алесковского и получил название «метод молекулярного наслаивания» [1].

В настоящее время с помощью атомно-слоевого осаждения осуществлено получение большого количества различных видов функциональных тонких пленок [2]. Например, покрытия на основе диоксида титана широко используются при решении проблем загрязнения окружающей среды, хранения/преобразования энергии, при изготовлении сенсоров и т. д. [2–4]. Как фотокатализатор TiO₂ характеризуется значительной шириной запрещенной зоны, равной 3.0–3.4 эВ, что ограничивает его область активации ультрафиолетовой областью, которая составляет лишь небольшую часть (~3%) солнечного спектра [5]. Поэтому разработка активных в видимой области света материалов на основе диоксида титана является важной задачей фотокатализа полупроводников [6, 7].

Легирование TiO₂ часто используют при получении материалов, характеризующихся дополнительным поглощением в видимом диапазоне спектра [8]. Ранее было успешно продемонстрировано осаждение пленок TiO₂, легированных азотом [9–11], ниобием [12], серой [13], цинком [14], фтором [15], танталом [16] и т. д. Легирование TiO₂ ванадием позволяет сузить ширину запрещенной зоны, что делает такую композицию более эффективным фотокатализатором в видимой области света [17, 18]. Оксидные титан-ванадиевые системы широко известны в гетерогенном катализе как эффективные катализаторы селективного окисления углеводородов [19]. Кроме катализа перспективным направлением применения $Ti_x V_y O_z$ пленок также являются литий-ионные батареи, где данный материал может использоваться в качестве анода [20]. Кроме легированных материалов немаловажное технологическое значение имеют гетероструктурные материалы $TiO_2-V_2O_5$. Так, синтез полупроводниковых композитов, содержащих многокомпонентные или многофазные гетеропереходы, является эффективной стратегией разработки высокоактивных фотокаталитических систем [21].

В отличие от часто используемых для атомно-слоевого осаждения пленок TiO2 и V2O5 органометаллических прекурсоров титана и ванадия их галогениды имеют достаточное давление паров при комнатной температуре, термически стабильны и могут быть легко синтезированы. Например, в предыдущих работах синтез элементоксидных структур титана и ванадия проводили в установках проточного типа при 200°С и атмосферном давлении на дисперсных материалах с помощью попеременного напуска TiCl₄, VOCl₃ [22, 23] или их одновременным напуском в комбинации с H₂O [24]. С учетом отмеченного представляется актуальным использование указанных соединений при создании подобных покрытий при пониженном давлении и изучение их вторичных превращений.

Цель работы — получение и исследование титан-ванадиевых оксидных пленок, а также наноструктурированных композитных TiO₂–V₂O₅ покрытий, образующихся после проведения их термической обработки.

Экспериментальная часть

Осаждение титан-ванадиевых оксидных пленок проводили на оборудовании компании ООО «АСО НаноТех». Установка состояла из вакуумной камеры с горячими стенками, через которую пропускали поток инертного газа. В качестве газа-носителя использовали азот (ос.ч., ООО «Гермес-газ», 99.999%). Давление N₂ в реакторе поддерживалось ~1.0 Торр. TiCl₄ и VOCl₃ перед экспериментом загружали в контейнеры для дозирования в атмосфере инертного газа. Чистота TiCl₄ (Sigma-Aldrich, кат. номер 208566) и VOCl₃ (Sigma-Aldrich, кат. номер 200891) составляла ≥99.0 и 99.0% соответственно. Воду использовали хроматографического класса чистоты (Fisher Chemical, кат. номер W5-1). Осаждение покрытий проводили при различных температурах — 90, 115, 135, 200°C.

Изучение и оптимизацию процесса осаждения проводили в режиме реального времени с использованием in situ кварцевых пьезоэлектрических микровесов (КПМ), описание которых приведено в работе [25]. Разрешение по массе составляет ~0.3 нг см-2. Погрешности микровесов для каждой из точек в кривых насыщения прекурсоров рассчитывали по стандартным отклонениям 10–15 измерений. Для ex situ анализа полученных пленок в качестве подложек использовали полированные с одной стороны кремниевые пластины Si <100> (SVM, Inc.) размером 1.5×1.5 см со слоем естественного оксида кремния толщиной ~20 Å. Предварительно подложки очищали ацетоном (Sigma-Aldrich, >99.5%, кат. номер 179124), изопропанолом (Sigma-Aldrich, >99.7%, кат. номер W292907), деионизированной водой (Sigma-Aldrich, кат. номер 6442-85) и высушивали в потоке N₂. Перед началом осаждения подложки выдерживали в реакционной камере в течение ~30 мин для дегазации и стабилизации температуры.

Спектроскопический эллипсометр, модель М-2000 (J. A. Woollam) использовали для определения оптических свойств полученных тонких пленок в диапазоне длин волн 240–800 нм. Для моделирования оптических свойств использовали программное обеспечение Complete Ease (J. A. Woollam).

Данные рентгеновской рефлектометрии и дифракции (РР и РД) получены с помощью дифрактометра Bede D1 (Bede Scientific), снабженного медным анодом с длиной волны рентгеновского излучения $\lambda = 1.54$ Å. Ток нити накала составлял 40 мА при напряжении 40 кВ. С применением метода рентгеновской рефлектометрии и дифракции была получена информация о толщине, плотности, поверхностной среднеквадратичной шероховатости и кристаллической структуре пленок.

Данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) получены на Physical Electronics (РНІ Model 5600) с монохроматическим $Al_{K_{\alpha}}$ рентгеновским источником (1486.6 эВ), энергией прохода 187.0 эВ и размером шага 0.8 эВ. С помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии определяли атомарный состав полученных пленок. Распыление высокоэнергетическими ионами Ar⁺ не проводили из-за возможного повреждения и модификации состава пленок.

Отжиг пленок на воздухе проводили при заданной температуре в течение 2 ч. Оптимизацию продолжительности отжига в данной работе не проводили. Точность поддержания температуры составляла ± 0.1 °C в печи. Одни и те же образцы не подвергали отжигу дважды. Растровый электронный микроскоп (РЭМ) марки JEOL JSM-7401F с ускоряющим напряжением 3.0–5.0 кВ и током пучка 1–10 А использовали для получения изображения высокого разрешения поверхности полученных пленок до и после термической обработки.

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) высокого разрешения (марка прибора JEOL ARM-200F) в сочетании с выбранной областью дифракции электронов использовалась для определения кристаллической структуры синтезированных наноматериалов. Напряжение смещения при регистрации спектров в режиме светлого поля составляло 200 кВ.

Спектры комбинационного рассеяния были получены с использованием микрорамановского спектрометра (Horiba Jobin Yvon) с рабочей длиной волны 532 нм и размером пятна пробы ~1.7 мм. Мощность лазера — 50 мВт.

Время напуска и продувки прекурсоров во время одного цикла атомно-слоевого осаждения TiO₂ или

V₂O₅ обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4$, где t_1 — время напуска VOCl₃ или TiCl₄; t_2 , t_4 — время продувки; t_3 — время напуска H₂O. Один суперцикл атомно-слоевого осаждения Ti_xV_yO_z обозначали как $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8$, где t_1 — время напуска TiCl₄; t_2 , t_4 , t_6 , t_8 — время продувки; t_3 , t_7 — время напуска H₂O; t_5 — время напуска VOCl₃. Содержание ванадия в Ti_xV_yO_z пленках регулировали количеством $t_5/t_6/t_7/t_8$ субциклов в суперцикле. Парциальные давления VOCl₃, TiCl₄ и H₂O при времени напуска 3 с составляли 17, 15 и ~79 мТорр соответственно. Все термохимические расчеты проводили с использованием программы HSC Chemistry (Version 10.0).

Обсуждение результатов

Процесс атомно-слоевого осаждения V₂O₅, состоящий из повторяющихся поверхностных реакций между VOCl₃ и H₂O, можно представить следующим образом:

Реакция А](—OH)_x* + VOCl₃(
$$\Gamma$$
) \rightarrow](—O)_x—VO(Cl)_{3-x}* + xHCl(Γ), (1)
Реакция Б](—O)_x—VO(Cl)_{3-x}* + H₂O(Γ) \rightarrow](—O)₂—VO(OH)_x* + (3-x)HCl(Γ),

где] — поверхность; * — поверхностные реакционные группы; *х* — доля лигандов, оставшихся после дозирования прекурсоров; HCl — газообразный продукт реакций.

Согласно данной схеме осаждения, после напуска VOCl₃ на поверхности образуется монослой ванадийоксохлоридных групп, а напуск паров H₂O приводит к замещению ионов хлора (Cl⁻) на гидроксильные группы (OH)⁻, которые в дальнейшем могут вступать в реакцию с новыми реагентами.

При установившемся режиме формирования пленки (после нуклеации) были получены данные по изменению прироста массы при реализации семи циклов атомно-слоевого осаждения (рис. 1, *a*). Образованные после напуска VOCl₃ поверхностные комплексы неустойчивы, что приводит к потере массы на стадии продувки. При напуске H₂O масса оставалась практически неизменной, несмотря на ожидаемое снижение за счет замещения Cl⁻ на (OH)⁻ в соответствии с механизмом роста. Общий прирост массы после одного цикла составил ~2.5 нг·см⁻². Схожий прирост массы наблюдали при температуре осаждения 90 и 135°C, а при 200°C это значение было незначительно выше и составляло ~3.5 нг·см⁻² за цикл.

С целью получения данных по изменению общего прироста массы за один цикл атомно-слоевого осаждения V₂O₅ в процессе нуклеации на пленке TiO_2 (рис. 1, δ) кристалл микровесов предварительно покрывали оксидом титана методом атомно-слоевого осаждения при той же температуре. Прирост массы после первого цикла VOCl3 и H2O составил ~25.0 нг см-2. В течение последующих 10 циклов значение прироста массы снизилось до ~5.0 нг·см⁻², а в течение последующих 40 циклов стабилизировалось на уровне ~2.5 нг см⁻² за цикл. На начальной стадии нуклеации поверхностные группы — ОН и сорбированная вода на TiO2 способствуют эффективной реакции VOCl₃, формируя изолированные монооксидные (VO₄) структуры и (или) поливанадатные слои с мостиковыми связями V—O—V [19, 26]. Механизм реакции VOCl₃ с гидроксилированной поверхностью был детально исследован в ряде работ [27, 28]. Общий прирост массы за 15 циклов составил 153.6 нг·см⁻², что близко к значению 150.4 нг·см⁻² для одного монослоя кристаллического V2O5, полученному из расчета 4.98 молекулы на 1 нм² [19]. После формирования одного монослоя прирост массы от цикла к циклу был незначителен. Сформированные таким образом ванадийоксидные слои не имеют достаточного количества поверхностных реакционных групп, необходимых для роста пленки [29]. В то же время данные по нуклеации V2O5 на TiO2 свидетельствуют о том, что присутствие титаноксидных слоев в про-



Рис. 1. Изменение прироста массы в процессе попеременного напуска VOCl₃ и H₂O (*a*), зависимость прироста массы, приходящегося на один цикл атомно-слоевого осаждения, от количества циклов в процессе осаждения на аморфном TiO₂ (*б*).

Осаждение проводили при 115°С с параметрами напуска и продувки за цикл 3/25/3/25.

цессе формирования $Ti_x V_y O_z$ позволяет обеспечить восстановление групп — ОН для осаждения сплава с приемлемой скоростью.

Осаждение пленок TiO_2 проводили путем попеременной обработки поверхности парами $TiCl_4$ и H_2O . Процесс осаждения титаноксидной пленки можно представить в виде следующих двух полуреакций:

Реакция А
$$](-OH)_x^* + TiCl_4(\Gamma) \rightarrow](-O)_x - Ti(Cl)_{4-x}^* + xHCl(\Gamma),$$
 (3)
Реакция Б $](-O)_x - Ti(Cl)_{4-x}^* + H_2O(\Gamma) \rightarrow](-O)_x - Ti(OH)_{4-x}^* + (4-x)HCl(\Gamma).$ (4)

Рост пленки проходит за счет повторяющихся процессов формирования монослоя титаноксохлоридных групп с последующим замещением поверхностных ионов хлора на гидроксильные группы. Термохимические расчеты газофазной реакции $TiCl_4(r) + 2H_2O(r) \longrightarrow TiO_2 + 4HCl(r)$ позволили получить значение $\Delta G(115^{\circ}C) = -22.15$ ккал·моль⁻¹.

При напуске TiCl₄ прирост массы составил 38.0 нг·см⁻², на стадии продувки наблюдали небольшое снижение массы. Напуск H₂O привел к резкому снижению массы на 18.8 нг·см⁻², результирующий прирост массы за цикл составил 19.2 нг·см⁻² (рис. 2).

Отношение общего прироста массы за один цикл к приросту массы после напуска TiCl₄ составляет $R_{\text{TiO}_2} = 19.2/38 = 0.505$. Из уравнения $R_{\text{TiO}_2} = M(\text{TiO}_2)/[M(\text{TiCl}_4) - xM(\text{HCl})]$ можно рассчитать долю лигандов, оставшихся после дозирования прекурсоров (x), где M — молярная масса. Полученное значение x, равное 0.8, соответствует взаимодействию TiCl₄ примерно с одной гидроксильной группой, т. е. на поверхности преимущественно образуется (O—TiCl₃)



Рис. 2. Прирост массы, наблюдаемый для трех циклов атомно-слоевого осаждения в процессе роста пленки TiO₂.

Осаждение проводили при 115°С с параметрами напуска и продувки за цикл 5/25/1/25.



Рис. 3. Последовательность подачи реагентов в процессе осаждения Ti_xV_vO_z.

группа. Аналогичный результат при схожих температурных режимах был ранее получен в работах [30, 31].

Путем попеременной в заданной последовательности обработки подложки парами TiCl₄, H₂O, VOCl₃ синтезированы пленки $Ti_x V_y O_z$ (рис. 3).

Полученные два типа пленок обозначили как 1Ti1VO и 1Ti8VO, где коэффициенты соответствуют количеству субциклов TiCl₄/H₂O и VOCl₃/H₂O в суперцикле. Осаждения пленки 1Ti1VO при 115°C проводили восьмиступенчатым суперциклом, состоящим из напуска TiCl₄, H₂O, VOCl₃, H₂O и продувок между ними инертным газом с контролем изменения массы с помощью кварцевых весов (рис. 4). При этом использовали временные параметры суперцикла осаждения $Ti_xV_{1-x}O_y$: $t_1/t_2/t_3/t_4/t_5/t_6/t_7/t_8 - 3/30/4/30/3/30/4/30$.

Прирост массы после TiCl4/H2O субцикла составил 18.6 нг см⁻², что чуть ниже прироста массы, наблюдаемого в процессе атомно-слоевого осаждения TiO₂ (19.2 нг \cdot см⁻², рис. 2). Значение R_{TiO_2} для сплава составило 0.54, что немного выше значения, наблюдаемого в процессе осаждения TiO₂ (~0.51). Из этого можно предположить, что механизм поверхностной реакции TiCl₄ и H₂O в случае атомно-слоевого осаждения TiO₂ и сплава 1Ti1VO примерно одинаковый. Прироста массы при напуске VOCl3 составил 36.8 нг · см-2, а потеря массы после напуска H₂O — 16.4 нг см⁻². Прирост массы для субцикла VOCl₃/H₂O составил 20.4 нг см⁻², что на 5.0 нг см⁻² ниже первого значения, полученного на пленке TiO₂ (рис. 1, б). Снижение прироста массы за цикл может быть обусловлено снижением количества реакционных поверхностных групп и (или) сниженной реакционной способностью этих групп [32]. Используя $R_{V_2O_5} = M(VO_{1.5})/[M(VOCl_3) - xM(HCl)]$ рассчитали долю ионов хлора, связанных с ванадием в поверхностных группах, оставшихся после напуска VOCl_3, которая составила 3. Таким образом, одним из вероятных механизмов реакции является формирование поверхностных донорно-акцепторных комплексов (-O)_xTi - :O=VCl_3 после напуска VOCl_3 и потеря трех -Cl лигандов при напуске H_2O с образованием полимерных цепей оксида ванадия.



Рис. 4. Прирост массы в процессе осаждения титан-ванадиевой оксидной пленки (1Ti1VO) в зависимости от времени.

Для определения самонасыщаемости поверхностных реакций TiCl₄, VOCl₃ и H₂O исследовали зависимость прироста массы за суперцикл от продолжительности напуска реагентов (рис. 5). Результаты для галогенидов были получены при временном параметре одного суперцикла x/30/3/30/x/30/3/30, где x — варьируемое время напуска TiCl₄ и VOCl₃ и 3 с — фиксированное время напуска H₂O. Время напуска TiCl₄ и VOCl₃ варьировали одновременно. Прирост массы за цикл достигал насыщения при времени напуска галогенидов в течение 1.5 с. Результаты по самонасыщаемости поверхностной реакции Н₂О получены при фиксированной продолжительности напуска реагентов титана и ванадия в течение 3 с. Зависимость, иллюстрирующая изменение массы образца до состояния насыщения при взаимодействии с парами H₂O, имеет более плавный характер. Предположительно, это связано с задержкой воды в реакторе и необходимостью более длительной продувки после напуска воды. Из вышеизложенного следует, что поверхностные реакции VOCl₃, TiCl₄ и H₂O при температуре 115°C могут характеризоваться как самоограничивающиеся.

Для увеличения относительного содержания ванадия в осаждаемой пленке процесс также проводили с применением одного субцикла TiCl₄/H₂O и восьми субциклов VOCl₃/H₂O в суперцикле. Данные пленки осаждали с временными параметрами напуска и продувки 3/30/4/30/[(3/30/4/30) × 8] при 115°C (рис. 6). Полученные пленки обозначали как 1Ti8VO.



Прирост массы после субцикла TiCl₄/H₂O составил 2.0 нг·см⁻², а после восьми VOCl₃/H₂O субциклов — 86.6 нг·см⁻². Отношение прироста массы после напуска TiCl₄ к общему приросту массы за субцикл ($R_{\text{TiO}2}$) составило 8.35, что значительно выше значения, наблюдаемого в процессе роста TiO₂. Увеличение $R_{\text{TiO}2}$ происходит за счет значительного снижения прироста массы после напуска TiCl₄ (~16.7 нг·см⁻²) при синтезе композиции по сравнению с атомно-слоевым осаждением TiO₂ (38.0 нг·см⁻²). Общий прирост массы за один суперцикл составил 88.6 нг·см⁻², с каждым последующим VOCl₃/H₂O субциклом прирост массы постепенно снижался.

Зависимость изменения прироста массы в процессе атомно-слоевого осаждения от времени (количества циклов) имеет линейный характер и высокую воспроизводимость (рис. 7). Угол наклона линии роста 1Ti1VO выше, чем для 1Ti8VO соответственно, скорость роста пленки в первом случае выше.

Методом рентгеновской рефлектометрии получены значения плотности, среднеквадратичной шероховатости и постоянной роста пленок. Покрытия для анализа осаждали при 115°С с продолжительностью напуска VOCl₃ и TiCl₄ — 3 с, H₂O — 4 с, при этом время продувки было 30 с. Постоянная роста 1Ti1VO пленок на естественном оксиде кремния составила 1.1 Å/суперцикл. Аналогичная величина в процессе атомно-слоевого осаждения TiO₂ при 115°С составляла 0.54 Å/цикл. Постоянная роста 1Ti8VO пленки при 115°С составляла 2.7 Å/суперцикл. Величины



Рис. 6. Изменение массы для одного суперцикла в процессе осаждения титан-ванадиевой оксидной пленки (1Ti8VO) с восемью субциклами VOCl₄/H₂O.





Рис. 7. Прирост массы в зависимости от времени в процессе осаждения титан-ванадиевых оксидных пленок при 115°С.

постоянных роста при синтезе 1Ti1VO и 1Ti8VO, полученные из спектроскопической эллипсометрии, были незначительно ниже и составили 1.05 и 2.6 Å/суперцикл соответственно. Плотность пленок 1Ті1VO составляла 3.5 г·см⁻³, 1Ті8VO — 3.3 г·см⁻³. Для сравнения — плотность аморфной TiO₂ пленки, полученной при той же температуре, была равна 3.70 г ⋅ см-3. Снижение плотности с увеличением количества VOCl₃/H₂O субциклов в сплаве можно объяснить увеличением атомной концентрации ванадия. Плотность кристаллического V₂O₅ составляет 3.35 г·см⁻³. Значение плотности пленки ТіО₂, полученное в данной работе, совпадает с литературными данными для пленок TiO₂, полученных атомно-слоевым осаждением [33]. Значения постоянной роста (Å/суперцикл), рассчитанные из отношения данных прироста массы микровесов за суперцикл (нг·см⁻²) к данным по плотности (г · см-3), хорошо согласуются с измеренными значениями постоянной роста с помощью эллипсометра.

Методом рентгеновской рефлектометрии определили шероховатость полученных пленок. Так, 1Ti1VO пленка толщиной 140.6 Å, полученная осаждением при 115°C, имела шероховатость 3.86 Å, а пленка вида 1Ti8VO, толщиной 356.7 Å, характеризовалась шероховатостью 4.22 Å. Шероховатость пленки TiO₂ толщиной 120.51 Å, синтезированной при той же температуре, была 5.08 Å. Близкие значения данных по шероховатости, как правило, наблюдаются для аморфных пленок. Дифракционный анализ показал, что все полученные при 115°C титан-ванадиевые и диоксидтитановые пленки аморфные, что согласуется с литературными данными по получению пленок TiO₂ методом атомно-слоевого осаждения [33, 34].

Пленки Ті_гV_vO₇ для элементного анализа осаждали при 115°С с продолжительностью напуска VOCl₃ и TiCl₄ — 3 с, H₂O — 4 с и продувки — 30 с. Обзорный рентгенофотоэлектронный спектр 1Ti1VO пленки показал следующий результат: О (49.01 ат%), С (33.33 aт%), V (1.77 aт%), Ті (15.89 aт%); для 1Ti8VO — O (50.21 at%), C (32.18 at%), V (7.66 at%), Ті (9.95 ат%). Рентгенофотоэлектронные спектры были получены без травления ионами Ar⁺. В обоих случаях содержание титана превышало содержание ванадия. Увеличение количества субциклов VOCl₃/ H₂O с одного в случае 1Ti1VO до восьми в случае 1Ti8VO привело к увеличению концентрации ванадия в 4 с лишним раза. Несмотря на относительно низкую температуру осаждения, содержание в пленках примеси Cl было ниже предела чувствительности рентгенофотоэлектронного спектрометра (~0.2 ат%). Пленка TiO₂, полученная при той же температуре, содержала 1.55 ат% хлора. Такое же содержание примеси Cl в пленках TiO₂, синтезированных при близких температурных условиях, наблюдали и в других работах [35].

При осаждении 1Ti8VO пленок прирост массы после восьми субциклов VOCl₃/H₂O составлял 86.6 нг см⁻², что значительно превышало значение прироста массы после одного субцикла TiCl₄/H₂O $(2.0 \text{ нг} \cdot \text{см}^{-2})$ (рис. 6). Несмотря на это, содержание Ті в пленках выше содержания V. Отклонение от правила смесей ранее наблюдали и в других работах по атомно-слоевому осаждению оксидных сплавов [32]. Отсюда вытекает, что реальный механизм роста пленок сплава отличается от схемы, представленной на рис. 3. Ранее указывалось, что поверхностные ванадийоксидные группы могут вступать в реакции замещения с парами TiCl₄ [28]. В нашем случае это может происходить во время напуска TiCl4, следующего после субцикла VOCl₃/H₂O. Возможность замещения косвенно подтверждается и термохимическими расчетами для реакции $V_2O_5 + 1.5 TiCl_4(\Gamma) \rightarrow 2VOCl_3(\Gamma) +$ $+ 1.5 \text{TiO}_2$, где $\Delta G(115^{\circ}\text{C}) = -36.4$ ккал·моль⁻¹. Данная реакция термодинамически выгоднее, чем реакция TiCl₄ и H₂O, где $\Delta G(115^{\circ}C) = -22.15$ ккал·моль⁻¹. Стандартная энтальпия образования анатазного TiO₂ (-938.72 кДж·моль-1) почти в 2 раза ниже значения для V₂O₅ (-431.79 кДж·моль⁻¹). Удаление ванадийоксидных групп также возможно в результате взаимодействия с реадсорбированными парами HCl [36]. Термохимические расчеты применительно к реакции $V_2O_5 + 6HCl(\Gamma) \rightarrow 2VOCl_3(\Gamma) + 3H_2O(\Gamma)$ дают значение $\Delta G(115^{\circ}C) = -3.13$ ккал·моль⁻¹. Указанные реак-

С применением спектроскопического эллипсометра исследованы оптические свойства пленок 1Ti1VO (Ti_{0.9}V_{0.1}O₃), 1Ti8VO (Ti_{0.5}V_{0.5}O₃) и TiO₂ толщиной 140.6, 356.9 и 120.5 Å (рис. 8). Все пленки осаждали при 115°С. Показатели преломления пленок TiO₂, Ті_{0.9}V_{0.1}O₃ и Ті_{0.5}V_{0.5}O₃ при 589 нм составили 2.44, 2.40 и 2.38 соответственно, при этом надо учитывать, что показатель преломления может зависеть от толщины пленки [37, 38]. Значения показателя преломления, полученные в данной работе для TiO₂, совпадают с литературными данными [33]. Величина показателя преломления сплавов ниже значения для ТіО2. Более того, с увеличением концентрации ванадия в пленке ее показатель преломления снижается, что обусловлено, по-видимому, меньшим показателем преломления аморфного V₂O₅, равным 1.83 [39, 40].

Величины ширины запрещенной зоны для TiO₂, Ti_{0.9}V_{0.1}O₃ и Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ составили 3.3, 3.05 и 2.85 эВ соответственно. Значение ширины запрещенной зоны, полученное для TiO₂, близко к литературным данным [35]. Для сплавов величина ширины запрещенной зоны смещена в сторону значений для V₂O₅, которые в свою очередь могут изменяться в пределах 2.15–2.5 эВ в зависимости от метода осаждения [39]. Соответственно ожидается повышение спектральной чувствительности полученных пленок в видимой части света по сравнению с TiO₂.

Полученные в данной работе титан-ванадиевые пленки подвергались термической обработке при 350, 450, 500 и 550°С в течение 2 ч на воздухе. До

термической обработки все пленки имели сплошную гладкую поверхность с низкой шероховатостью, которая не превышала 5 Å.

На снимках поверхности пленки Ti0.5V0.5O3 толщиной 356.9 Å после отжига при 350°С, полученных на растровом электронном микроскопе, фиксировалось увеличение шероховатости пленки без значительных изменений топографии. На поверхности образца пленки Ті0.5V0.5O3 после отжига при 450°С можно заметить выросты в виде нанонитей и гребней (рис. 9, а). Длина нанонитей изменялась от 100 до 300 нм. Средняя длина гребней составляла около 1 мкм. Схожий эффект структурирования ранее наблюдали при синтезе оксидных волокон электроспиннингом золь-гель смеси алкоксидов титана и ванадия при 475°С на воздухе. При этом было показано образование композитных волокон, состоящих из рутильной фазы TiO₂ и монокристаллов орторомбического V₂O₅ [41]. Присутствие двух фаз согласуется с данными фазовой диаграммы системы TiO₂-V₂O₅. При нагреве до 450°С данные оксиды не образуют комплексных оксидов или твердых растворов [42]. Отжиг пленки с низким содержанием ванадия (Ti_{0.9}V_{0.1}O₃) при 450°С не привел к каким-либо заметным изменениям на поверхности. Данное поведение, возможно, связано с низким содержанием ванадия, а также относительно малой толщиной отжигаемой пленки (140.62 Å). Можно также отметить зернистую структуру подложки с размером частиц, варьирующимся в пределах 10-80 нм (рис. 9, а). Эти наночастицы могут иметь структуру типа ядро-оболочка, где ядром является диоксид титана, а оболочкой — оксид ва-



Рис. 8. Зависимость показателя преломления от длины волны (*a*) и мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости от энергии фотона (б).



Рис. 9. Поверхность кремниевой подложки с пленкой Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ после отжига на воздухе в течение 2 ч при различном увеличении.

надия. Данные структуры могут формироваться благодаря разнице значений свободной энергии V₂O₅ и TiO₂, которые составляют ~8.5·10⁻⁶ Дж·см⁻² и (28– 38)·10⁻⁶ Дж·см⁻² соответственно [43]. Формирование наноструктур ядро–оболочка можно охарактеризовать как смачивание одного твердого тела другим, вызванное силами поверхностного натяжения [44, 45]. В зависимости от концентрации ванадия его распространение будет происходить до завершения формирования термодинамически стабильного покрытия V₂O₅ на TiO₂ [19]. Высокая мобильность ванадия при нагреве коррелирует с относительно низкой температурой плавления V₂O₅ ~690°C и соответственно низкой температурой Таммана (209°C) [46].

Результаты электронно-микроскопических исследований нанонити, полученной отжигом пленки Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ при 450°C, свидетельствуют о ее монокристаллической природе (рис. 10). Электронная дифракционная картина нанонити представляет собой систему выровненных точечных рефлексов, характерных для монокристаллических структур. Параметры решетки нанонити имеют значения 0.58 и 0.4 нм, что согласуется с межплоскостным расстоянием <200> и <101> орторомбического α -V₂O₅ (JCPDS карты N 89-0612). Это свидетельствует о том, что кристаллы V₂O₅ растут вдоль плоскости <001>.

После термообработки образца пленки $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ при 500°С (рис. 11, *a*) на поверхности были зафиксированы нанопроволоки, сепарированные от подложки. Длина некоторых нанонитей достигала ~50 мкм, размер и число гранул на подложке заметно снизились. Возможно, наблюдаемая при 450°С зернистая топография поверхности (рис. 9, δ) есть результат неполного фазового разделения TiO₂ и V₂O₅. После отжига при 550°С (рис. 11, δ) на поверхности отсутствуют нанопроволоки, и подложка равномерно покрыта наночастицами, характеризующимися средним размером 100 нм. Данные наночастицы, возможно, имеют структуру ядро-оболочка. В ранее опубликованных работах отмечали переход монокристаллических нанонитей V_2O_5 на стеклянной подложке в кристаллическую пленку V_2O_5 в интервале температур 525–550°C [47, 48]. В то же время известно, что монокристаллические нанонити V_2O_5 , полученные отжигом из нанопорошка оксида ванадия, термически стабильны до 630°C [27]. Это свидетельствует о влиянии материала подложки как на формирование нанонитей, так и на их стабильность при высоких температурах. В связи с этим возможно,



Рис. 10. Изображение поверхности нити, полученное на просвечивающем электронном микроскопе, и электронная дифракционная картина (вставка) нити после отжига пленки Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ при 450°C в течение 2 ч на воздухе.



Рис. 11. Изображение поверхности кремниевой подложки с пленкой Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ после отжига на воздухе в течение 2 ч при различных температурах.

что разложение нанонитей связано с эффектом минимизации поверхностного натяжения. В нашем случае на поверхности кремниевой подложки имеется слой оксида (SiO_x), который характеризуется значением свободной энергии ~60·10⁻⁶ Дж·см⁻² [43].

Спектры комбинационного рассеяния образцов $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ после термообработки при 450, 500 и 550°С (рис. 12) показали присутствие кристаллических фаз анатазного TiO_2 [49] и орторомбического монокристаллического V_2O_5 [50]. Присутствие

монокристаллов V_2O_5 согласуется с результатами исследований, проведенных с использованием просвечивающего электронного микроскопа. Близкое расположения пиков, отнесенных к анатазной модификации TiO₂ и V₂O₅, затрудняет анализ полученных данных. Самые интенсивные пики V₂O₅ наблюдали при 450°C. Отжиг при 550°C привел к снижению интенсивности пиков V₂O₅, что согласуется с наблюдаемым разрушением нанонитей и образованием наночастиц (рис. 11, δ). В отличие от предыдущих



Рис. 12. Рамановские спектры пленок $Ti_{0.5}V_{0.5}O_3$ после отжига при 450, 500 и 550°С в течение 2 ч на воздухе в сравнении со спектром подложки Si <100> без покрытия.

работ по синтезу золь-гель методом $TiO_2-V_2O_5$ композитных нитей [41], пиков, ассоциированных с рутильной фазой TiO_2 , при значениях волновых чисел 235, 612, 445 и 836 см⁻¹ [51] обнаружено не было. Спектр пленки после отжига при 350°C был идентичен спектру кремниевой подложки.

Ранее было показано, что монокристаллические нити V₂O₅ можно получить спонтанной самоорганизацией аморфных пленок оксида ванадия на стеклянной подложке отжигом на воздухе при 500°С [47, 48] или отжигом порошков V₂O₅ при 600-630°С [27]. В этих случаях структурные изменения связаны со снижением свободной энергии поверхности [27, 48]. Наблюдаемый рост монокристаллов V2O5 при более низкой температуре 450°С, возможно, стимулирован темплетным эффектом сегрегированного анатазного TiO2. Этому может способствовать близость параметров решетки поверхностных плоскостей <001> и <010> анатазного ТіО2 с плоскостью <010> кристаллического V₂O₅ [52, 53]. Возможный рост кристаллического V2O5 на анатазном TiO2 через топотактический переходный слой оксида ванадия ранее отмечался в литературе [52].

Полученные отжигом при 450°С композитные пленки, можно полагать, будут характеризоваться улучшенными фотокаталитическими свойствами за счет переходного слоя в гетероструктуре между анатазным TiO_2 и монокристаллическим V_2O_5 [54]. Ранее отмечалось, что синтез полупроводниковых композитов, содержащих многокомпонентные или многофазные гетеропереходы, является эффективной стратегией разработки высокоактивных фотокаталитических систем [21, 55].

Выводы

Атомно-слоевое осаждение титан-ванадиевых оксидных пленок Ti_{0.9}V_{0.1}O₃ и Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ продемонстрировано с использованием галогенидов TiCl₄, VOCl₃ и H₂O. In situ мониторинг процесса осаждения при 115°С позволил установить линейность роста тройного сплава с количеством циклов и самоограничиваемость поверхностных реакций. Мониторинг изменения массы также показал, что при 115°С рост пленки V₂O₅ в процессе атомно-слоевого осаждения ограничивается одним монослоем. Анализ результатов рентгенофотоэлектронной спектроскопии и данных по изменению массы образцов свидетельствует о том, что процесс осаждения протекает с частичным травлением ванадия. Несмотря на относительно низкую температуру осаждения, содержание примесей атомов хлора в пленках было ниже чувствительности метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (~0.2 ат%). Полученные пленки имели суженную ширину запрещенной зоны по сравнению со значениями для TiO₂. Термическая обработка на воздухе пленок Ti_{0.5}V_{0.5}O₃ привела к формированию на поверхности наноструктур, которые невозможно получить с помощью атомно-слоевого осаждения напрямую. После отжига на воздухе при 450°С на поверхности образовались гетероструктуры, состоящие из анатазного TiO₂ и выростов монокристаллических нитей V₂O₅. Образование монокристаллов связывали с высокой мобильностью ионов ванадия, а также темплатным эффектом кристаллических зерен TiO₂. При 500°С на поверхности образовались нанопроволоки V2O5 длиной до десятков микрометров, сепарированные от подложки. При увеличении температуры отжига до 550°С поверхность была покрыта только наночастицами. Полученные при 450 и 550°С наночастицы, возможно, представляют собой структуры ядро-оболочка, где гранула TiO₂ — ядро, пленка V₂O₅ — оболочка. Данная структура может формироваться за счет разницы поверхностного натяжения оксидов.

Финансирование работы

Работа И. М. Абдулагатова и Д. К. Палчаева выполнена при финансовой поддержке государственного задания FZNZ-2020-0002.

Работа А. М. Максумовой выполнена при финансовой поддержке Программы «УМНИК» Фонда содействия инновациям (Договор 15221ГУ/2020).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. И. Абдулагатов провел весовые измерения, атомно-слоевое осаждение пленок и их отжиг, а также анализ экспериментальных данных и написал текст статьи; А. М. Максумова проанализировала изменение массы образцов в процессе атомно-слоевого осаждения и провела расчеты, необходимые для определения механизма поверхностных химических реакций в процессе осаждения TiO_2 и $Ti_xV_yO_z$ пленок; Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов принимали участие в рентгеноструктурном анализе полученных покрытий; И. М. Абдулагатов принял участие в обсуждении полученных экспериментальных результатов, проанализировал оптические характеристики полученных новых материалов.

Информация об авторах

Абдулагатов Азиз Ильмутдинович, проф., д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8026-6612

- Максумова Абай Маликовна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4384-1884 Палчаев Даир Каирович, проф., д.ф.-м.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3364-5927

- *Рабаданов Муртазали Хулатаевич*, проф., д.ф-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1857-7652
- Абдулагатов Ильмутдин Магомедович, проф., д.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6299-5280

Список литературы

- [1] Алесковский В. Б. Стехиометрия и синтез твердых соединений. Л.: Наука, 1976. С. 98–112.
- [2] George S. M. Atomic layer deposition: An overview // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 1. P. 111–131. https://doi.org/10.1021/cr900056b
- [3] Noman M. T., Ashraf M. A., Ali A. Synthesis and applications of nano-TiO₂: A review // Environ. Sci. Pollut. Re. 2019. V. 26. N 4. P. 3262–3291. https://doi.org/10.1007/s11356-018-3884-z
- [4] Lebedev M. S., Khmel S. Ya., Lyulyukin M. N., Petukhova D. E., Barsukov A. V. Low-temperature fabrication of SiO_x-TiO₂ core-shell nanowires for photocatalytic application // Vacuum. 2019. V. 165. P. 51–57. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2019.03.059
- [5] Ren W. J., Ai Zh., Jia F., Zhang L., Fan X., Zou Zh. Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO₂ // Appl. Catal. 2007. V. 69. N 3–4. P. 138–144. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.06.015
- [6] Fujishima A., Zhang X. T. Titanium dioxide photocatalysis: Present situation and future approaches // C. R. Chimie. 2006. V. 9. N 5–6. P. 750–760. https:// doi.org/10.1016/j.crci.2005.02.055
- [7] Etacheri V., Valentin C. D., Schneider J., Bahnemann D., Pillai S. C. Visible-light activation of TiO₂ photocatalysts: Advances in theory and experiments // J. Photochem. Photobiol., C. 2015. V. 25. P. 1–29. http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2015.08.003
- [8] Daghrir R., Drogui P., Robert D. Modified TiO₂ for environmental photocatalytic applications: A review // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. N 10. P. 3581–3599. https://doi.org/10.1021/ie303468t
- [9] Tian L., Soum-Glaude A., Volpi F., Salvo L., Berthom G. Coindeau S., Mantoux A., Boichot el R., Lay S., Briz V., Blanquetet E. Undoped TiO₂ and nitrogen-doped TiO₂ thin films deposited by atomic layer deposition on planar and architectured surfaces for photovoltaic applications

// J. Vac. Sci. Technol. A. 2015. V. 33. N 1. P. 01A141-1-01A141-8. https://doi.org/10.1116/1.4904025

- [10] Lee A., Libera J. A., Waldman R. Z., Ahmed A., Avila J. R., Elam J. W., Darling S. B. Conformal Nitrogen-doped TiO₂ photocatalytic coatings for sunlight-activated membranes // Adv. Sustainable Syst. 2017. V. 1. N 1–2. ID 1600041. https://doi.org/10.1002/adsu.201600041
- [11] Pore V., Heikkilä M., Ritala M., Leskelä M., Areva S. Atomic layer deposition of TiO_{2-x}N_x thin films for photocatalytic applications // J. Photochem. Photobiol., A. 2006. V. 177. N 1. P. 68–75. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.05.013
- [12] Niemela J. P., Yamauchi H., Karppinen M. Conducting Nb-doped TiO₂ thin films fabricated with an atomic layer deposition technique // Thin Solid Films. 2014. V. 551. P. 19–22. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2013.11.043
- [13] Pore V., Ritala M., Leskelä M., Areva S., Järnc M., Järnström J. H₂S modified atomic layer deposition process for photocatalytic TiO₂ thin films // J. Mater. Chem. 2007. V. 17. N 14. P. 1361–1371. https://doi.org/10.1039/B617307A
- [14] Su C. Y., Wang L. Ch., Liu W. S., Wang Ch. Ch., Pernget T. P. Photocatalysis and hydrogen evolution of Al- and Zn-doped TiO₂ nanotubes fabricated by atomic layer deposition // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10. N 39. P. 33287–33295. https://doi.org/10.1021/acsami.8b12299
- [15] Pore V, Kivelä T., Ritala M., Leskelä M. Atomic layer deposition of photocatalytic TiO_2 thin films from TiF_4 and H_2O // Dalton Trans. 2008. V. 45. P. 6467–6474. https://doi.org/10.1039/B809953G
- [16] Choi J. H., Kwon S. H., Jeong Y. K., Kim Il., Kim K. H. Atomic layer deposition of Ta-doped TiO₂ electrodes for dye-sensitized solar cells // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158 N 6. P. B749–B753. https://doi.org/10.1149/1.3582765
- [17] Klosek S., Raftery D. Visible light driven V-doped TiO₂ photocatalyst and its photooxidation of ethanol // J. Phys. Chem. B. 2001. V. 105. N 14. P. 2815–2819. https://doi.org/10.1021/jp004295e
- [18] Gu D. E., Yang B. C., Hu Y. D. A novel method for preparing V-doped titanium dioxide thin film photocatalysts with high photocatalytic activity under visible light irradiation // Catal. Lett. 2007. V. 118. N 3–4. P. 254–259.

https://doi.org/10.1007/s10562-007-9179-5

[19] Weckhuysen B. M., Keller D. E. Chemistry, spectroscopy and the role of supported vanadium oxides in heterogeneous catalysis // Catal. Today. 2003. V. 78. N 1–4. P. 25–46.

https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00323-1

[20] Anh L. T., Rai A. K., Thi T. V., Gim J., Kim S., Shin E. Ch., Lee J. S., Kim J. Improving the electrochemical performance of anatase titanium dioxide by vanadium doping as an anode material for lithium-ion batteries // J. Power Sources. 2013. V. 243. P. 891–898. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.06.080

- [21] Marschall R. Semiconductor composites: Strategies for enhancing charge carrier separation to improve photocatalytic activity // Adv. Funct. Mater. 2014. V. 24. N 17. P. 2421–2440. https://doi.org/10.1002/adfm.201303214
- [22] Михайловский С. В., Жиляева Н. А., Облецова А. А., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Малыгин А. А., Ярославцев А. Б. Влияние состава поверхностных оксидных структур (Mo, Nb, V, Ti)/γ-Al₂O₃ на окислительное дегидрирование этана в этилен // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 1. С. 37–43 [Mikhailovskii S. V., Zhilyaeva N. A., Obletsova A. A., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A., Yaroslavtsev A. B. Effect of the composition of (Mo, Nb, V, Ti)/gamma-Al₂O₃ surface oxide structures on the oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 1. P. 34–39. https://doi.org/10.1134/S1070427216010055].
- [23] Михайловский С. В., Чернов А. С., Миронова Е. Ю., Ермилова М. М., Орехова Н. В., Малыгин А. А. Влияние состава и строения поверхностного слоя на функциональные свойства композиции ядро (Al₂O₃)–оболочка (VO_x/TiO_y) // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 1. С. 26–34 [Mikhailovskii S. V., Chernov A. S., Mironova E. Yu., Ermilova M. M., Orekhova N. V., Malygin A. A. Effect of the composition and structure of the surface layer on the functional properties of a core (Al₂O₃)-Shell (VO_x/TiO_y) composite // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 1. P. 23–30. https://doi.org/10.1134/S1070427214010030].
- [24] Дроздов Е. О., Гукова А. Н., Дубровенский С. Д., Малыгин А. А. Квантово-химический анализ и экспериментальный синтез титан-ванадийсодержащих покрытий на поверхности кремнезема из смеси паров TiCl₄ и VOCl₃ // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 9. С. 1551–1561 [Drozdov E. O., Gukova A. N., Dubrovenskii S. D., Malygin A. A. Quantum-chemical analysis and experimental synthesis of titaniumvanadium-containing coatings on the silica surface from a mixture of TiCl₄ and VOCl₃ vapors // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 9. P. 2113–2123. https://doi.org/10.1134/S1070363216090231].
- [25] Elam J. W., Groner M. D., George S. M. Viscous flow reactor with quartz crystal microbalance for thin film growth by atomic layer deposition // Rev. Sci. Instrum. 2002. V. 73. N 8. P. 2981–2987. https://doi.org/10.1063/1.1490410
- [26] *Haber J.* Fifty years of my romance with vanadium oxide catalysts // Catal. Today. 2009. V. 142. N 3–4. P. 100–113.

https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.007

[27] Glushenkov A. M., Stukachev V. I., Hassan M. F., Kuvshinov G. G., Liu H. K., Chen Y. A novel approach for real mass transformation from V_2O_5 particles to nanorods // Cryst. Growth Des. 2008. V. 8. N 10. P. 3661–3665. https://doi.org/10.1021/cg800257d

- [28] Малыгин А. А. Синтез многокомпонентных оксидных низкоразмерных систем на поверхности пористого диоксида кремния методом молекулярного наслоения // ЖОХ. 2002. Т. 72. № 4. С. 617–632 [Malygin A. A. Synthesis of multicomponent oxide lowdimensional systems on the surface of porous silicon dioxide using the molecular layering method // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. N 4. P. 575–589].
- [29] Malygin A. A. Modification of a filler's surface by the molecular layering method // Composite Interfaces. 1998. V. 5. N 6. P. 561–569. https://doi.org/10.1163/156855498X00072
- [30] Aarik J., Aidla A., Mändar H., Uustare T. Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl₄ and H₂O: Investigation of growth mechanism // Appl. Surf. Sci. 2001. V. 172. N 1–2. P. 148–158. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(00)00842-4
- [31] Malkov A. A., Sosnov E. A., Osipenkova O. V., Malygin A. A. Synthesis and transformations of Ticontaining structures on the surface of silica gel // Appl. Surf. Sci. 1997. V. 108. N 1. P. 133–139. https://doi.org/10.1016/S0169-4332(96)00568-5
- [32] Elam J. W., George S. M. Growth of ZnO/Al₂O₃ alloy films using atomic layer deposition techniques // Chem. Mater. 2003. V. 15. N 4. P. 1020–1028. https://doi.org/10.1021/cm020607+
- [33] Piercy B. D., Leng C. Z., Losego M. D. Variation in the density, optical polarizabilities, and crystallinity of TiO₂ thin films deposited via atomic layer deposition from 38 to 150°C using the titanium tetrachloridewater reaction // J. Vac. Sci. Technol. A. 2017. V. 35. N 3. ID 03E107. https://doi.org/10.1116/1.4979047
- [34] Aarik J., Aidla A., Uustare T., Sammelselget V. Morphology and structure of TiO₂ thin-films grown by atomic layer deposition // J. Cryst. Growth. 1995. V. 148. N 3. P. 268–275. https://doi.org/10.1016/0022-0248(94)00874-4
- [35] Aarik J., Aidla A., Kiisler A. A., Uustarea T., Sammelselg V. Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition // Thin Solid Films. 1997. V. 305. N 1–2. P. 270–273.

https://doi.org/10.1016/S0040-6090(97)00135-1
[36] Малыгин А. А., Волкова А. Н., Кольцов С. И., Алесковский В. Б. Взаимодействие хромсодержащего кремнезема с хлористым водородом // ЖОХ. 1972. Т. 42. № 11. С. 2373–2375 [Malygin A. A., Volkova A. N., Kol'tsov S. I., Alekskovskii V. B. Reaction of chromium-containing silicon with hydrogenchloride // Russ. J. Gen. Chem. 1972. V. 42. N 11. P. 2373–2375].

[37] Triani G., Campbell J. A., Evans P. J., Davis J., Latella B. A., Burford R. P. Low temperature atomic layer deposition of titania thin films // Thin Solid Films. 2010. V. 518. N 12. P. 3182–3189. http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2009.09.010

- [38] Iatsunskyi I., Pavlenko M., Viter R., Jancelewicz M., Nowaczyk G., Baleviciute I., Załęski K., Jurga S., Ramanavicius A., Smyntyna V. Tailoring the structural, optical, and photoluminescence properties of porous silicon/TiO₂ nanostructures // J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119. N 13. P. 7164–7171. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01670
- [39] Schneider K. Optical properties and electronic structure of V₂O₅, V₂O₃ and VO₂ // J. Mater Sci: Mater Electron. 2020. V. 31. P. 10478–10488. https://doi.org/10.1007/s10854-020-03596-0
- [40] Raja S., Subramani G., Bheeman D., Rajamani R., Bellan Ch. Sh. Structural and optical properties of vacuum evaporated V₂O₅ thin films // Optik. 2016. V. 127. N 1. P. 461–464. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2015.08.045
- [41] Ostermann R., Li D., Yin Y., McCann J. T., Xia Y. V₂O₅ nanorods on TiO₂ nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning and calcination // Nano Lett. 2006. V. 6. N 6. P. 1297– 1302. https://doi.org/10.1021/n1060928a
- [42] Habel D., Goerke O., Tovar M., Kondratenko E. V. Phase relations in the system TiO₂-V₂O_x under oxidizing and reducing conditions // J. Phase Equilib. Diffus. 2008. V. 29. N 6. P. 482–487. https://doi.org/10.1007/s11669-008-9391-z
- [43] Overbury S. H., Bertrand P. A., Somorjai G. A. Surface composition of binary-systems — prediction of surface phase-diagrams of solid-solutions // Chem. Rev. 1975. V. 75. N 5. P. 547–560. https://doi.org/10.1021/cr60297a001
- [44] *Haber J.* The role of surfaces in the reactivity of solids // Pure Appl. Chem. 1984. V. 56. N 12. P. 1663–1676. https://doi.org/10.1351/pac198456121663
- [45] Haber J., Machej T., Czeppe T. The phenomenon of wetting at solid solid interface // Surf. Sci. 1985. V. 151. N 1. P. 301–310. https://doi.org/10.1016/0039-6028(85)90468-6
- [46] Chen K. D., Bell A. T., Iglesia E. Kinetics and mechanism of oxidative dehydrogenation of propane on vanadium, molybdenum, and tungsten oxides // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 6. P. 1292–1299. https://doi.org/10.1021/jp9933875

- [47] Zou C. W., Fan L., Chen R., Yan X., Yan W., Pan G., Wu Z., Gaoet W. Thermally driven V₂O₅ nanocrystal formation and the temperature-dependent electronic structure study // Crystengcomm. 2012. V. 14. N 2. P. 626–631. https://doi.org/10.1039/C1CE06170D
- [48] Zou C. W., Yan X. D., Patterson D. A., Emanuelsson E. A., Bianb J. M., Gao W. Temperature sensitive crystallization of V₂O₅: From amorphous film to beta-V₂O₅ nanorods // Crystengcomm. 2010. V. 12. N 3. P. 691–693. https://doi.org/10.1039/B916614A
- [49] Zhang J., Xu Q., Feng Zh., Li C. Environmentally benign photocatalysts: Applications of titanium oxidebased materials. Canada, Springer, 2010. P. 153–184. https://doi.org/10.1007/978-0-387-48444-0_6
- [50] Su Q., Liu X. Q., Ma H. L., Guo Y. P., Wang Y. Y. Raman spectroscopic characterization of the microstructure of V₂O₅ films // J. Solid State Chem. 2008. V. 12. N 7–8. P. 919–923.

https://doi.org/10.1007/s10008-008-0515-5

- [51] Zhang J., Li M., Feng Zh., Chen J., Li C. UV Raman spectroscopic study on TiO₂. I. Phase transformation at the surface and in the bulk // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 2. P. 927–935. https://doi.org/10.1021/jp0552473
- [52] Vejux A., Courtine P. Interfacial reactions between V₂O₅ and TiO₂ (anatase) — role of structuralproperties // J. Solid State Chem. 1978. V. 23. N 1–2. P. 93–103.

https://doi.org/10.1016/0022-4596(78)90055-5

- [53] Vejux A., Courtine P. TEM Study of interfacial relationships in the V₂O₅-TiO₂(anatase) system // J. Solid State Chem. 1986. V. 63. N 2. P. 179–190. https://doi.org/10.1016/0022-4596(86)90169-6
- [54] Wang Y., Su Y. R., Qiao L., Liu L. X., Su Q., Zhu C. Q., Liuet X. Q. Synthesis of one-dimensional TiO₂/V₂O₅ branched heterostructures and their visible light photocatalytic activity towards rhodamine B // Nanotechnology. 2011. V. 22. N 22. ID 225702. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/22/225702
- [55] Wang H. L., Zhang L., Chen Zh., Hu J., Li Sh., Wang Zh., Liu J., Wang X. Semiconductor heterojunction photocatalysts: Design, construction, and photocatalytic performances // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. N 15. P. 5234–5244. https://doi.org/10.1039/C4CS00126E

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ ЭКСТРАГЕНТОМ ALIQUAT 336

© О. В. Юрасова¹, Д. А. Самиева¹*, С. Н. Иванова², И. М. Ермоченков¹, С. А. Василенко¹

 Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», 111524, г. Москва, ул. Электродная, д. 2
 Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9 * E-mail: dinara-samieva@mail.ru

> Поступила в Редакцию 15 октября 2020 г. После доработки 16 июля 2021 г. Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Изучена экстракция редкоземельных металлов техническим экстрагентом Aliquat 336, представляющим собой ионную жидкость на основе четвертичной аммониевой соли (триоктилметиламмоний хлорид). Исследования проведены с применением экстрагента в хлоридной и роданидной формах. Установлена лучшая экстрагируемость редкоземельных металлов при взаимодействии с экстрагентом в роданидной форме. Изучено распределение лютеция при экстракции 1 моль л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом из хлоридно-роданидных растворов. Экстракция лантаноидов на примере лютеция описывается уравнением $Lu^{3+} + 3NCS^{-} + 3[RR'3N]^+NCS^- = \{(R_3R'N)_3^+ \cdot [Lu(NCS)_6]_3^-\}_{opc}$. Методом ИК-спектрометрии изучены водные растворы роданидов Lu³⁺ с различной концентрацией последнего. Сделано предположение, что независимо от содержания лютеция в растворе его связь с NCS- осуществляется по изотиоцианатному типу — через атом азота. Определены коэффициенты распределения и рассчитаны факторы разделения при экстракции редкоземельных металлов триоктилметиламмоний роданидом. Установлено, что извлечение и разделение редкоземельных металлов осуществляется эффективнее для элементов тяжелой подгруппы. Иттрий в изученных условиях находится в подгруппе средних лантаноидов. Сделан вывод о возможности применения экстракционной системы 1 моль: л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O для выделения и разделения редкоземельных элементов иттриевой подгруппы.

Ключевые слова: четвертичные аммониевые основания; Aliquat 336; триоктилметиламмоний роданид; роданид аммония; жидкостная экстракция; лютеций; редкоземельные металлы DOI: 10.31857/S0044461821070057

В последние годы ионные жидкости все чаще применяются в качестве экстрагентов для исследований редкоземельных металлов (P3M). К несомненным преимуществам ионных жидкостей относится очень низкое давление пара, что уменьшает риски загрязнения воздуха и возникновения пожара и позволяет отнести их практическое применение к зеленым технологиям [1]. Для использования ионных жидкостей в технологиях редкоземельного разделения они должны быть не только доступными и обладать низкой токсичностью, но и обеспечивать высокие факторы разделения [2, 3]. Данным критериям соответствует экстрагент Aliquat 336, представляющий собой ионную жидкость на основе четвертичной аммониевой соли (с катионами четвертичного аммониевого основания и анионами хлора) [4, 5].

В работах [3, 6] исследовано извлечение РЗМ Aliquat 336, переведенным в нитратную форму. Предложена система для разделения Pr и Nd с использованием 0.6 моль·л⁻¹ экстрагента в ароматическом разбавителе [3]. Определены условия достижения фактора разделения 2.0 для пары Gd–Eu [6]. В работе [7] изучена экстракция P3M среднетяжелой группы смесями экстрагентов трибутилфосфат и Aliquat 336 в нитратной форме. Полученные коэффициенты для элементов Gd/Eu, Gd/Tb, Dy/Tb составили 1.8, 1.9 и 2.6 соответственно.

В работе [8] была изучена экстракция Sm и Gd смесью экстрагентов триалкилбензиламмоний хлорида и трибутилфосфата из нитратных растворов. Повышению β_{Sm/Gd} способствует увеличение концентрации соли четвертичного аммониевого основания в растворе трибутилфосфата, уменьшение рН раствора и концентрации высаливателя — NH₄NO₃. Максимальное значение В_{Sm/Gd} достигло 2.07. В исследованиях К. Ларсона [9] изучена экстракция РЗМ Aliquat 336 с применением хлоридно-роданидных растворов в присутствии MgCl₂. Средние значения факторов разделения для подгруппы тяжелых РЗМ (Er-Lu) составили 2.5, что вызывает интерес не только научный, но и практический, так как для большинства промышленных экстракционных процессов факторы разделения РЗМ на уровне 1.8-3 считаются достаточными.

Цель работы — изучение процесса экстракции редкоземельных элементов иттриевой подгруппы из хлоридно-роданидных сред с использованием коммерческого экстрагента Aliquat 336.

Экспериментальная часть

В работе использовались оксиды редкоземельных металлов (Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , $2O_3$, Yb_2O_3 , Lu_2O_3) марки ч. (ООО «Центр Технологий Лантан»). Экстракцию РЗМ проводили с использованием Aliquat 336 (BASF Corp.) — технического экстрагента, который относится к классу четвертичных аммониевых оснований и содержит 88.4 мас% хлорида три-н-децилметиламмония и воду.

Для перевода Aliquat 336 в роданидную форму и получения триоктилметиламмоний роданида экстрагент насыщали водным раствором NH₄NCS (ч.д.а., OOO «Химпромторг») концентрацией ~400 г·л⁻¹. Остаточное содержание хлора определяли методами иодометрии и титрованием по Фольгарду* с применением железоаммонийных квасцов (ч.д.а., OOO «АО РЕАХИМ»). В качестве разбавителя экстрагента использовали уайт-спирит (ГОСТ 3134–78, OOO «Велтекс»). Содержание четвертичных аммониевых оснований в экстрагенте определяли потенциометрическим титрованием с использованием ионселективного электрода. Концентрацию солей четвертичных аммониевых оснований в разбавленных растворах определяли по следующей методике:** аликвоту исследуемого экстрагента, содержащую 1-10 мг соли четвертичного аммониевого основания, растворяли в CCl₄ (х.ч., ООО «Химпромторг»), затем приводили в равновесие с 0.05 M раствором H₂SO₄ (х.ч., ООО «Русхим.ру»), содержащим 20 г·л⁻¹ Со(NO₃)₂ (ч., ООО «Русхим.ру») и 20 г \cdot л⁻¹ NH₄NCS (ч.д.а., ООО «Химпромторг»), в соотношении 1:1; образующийся при этом в экстракте окрашенный комплекс кобальта фотометрировали при длине волны 620 нм при сравнении с водой. Анализ проводили на спектрофотометре Unico 1201 (UNICO). Для установления концентрации стандартных растворов использовали метод добавок, концентрацию в рабочих растворах определяли по градуировочному графику.

Исследования проводили на хлоридно-роданидных растворах, показатель pH которых составлял от 3.5 до 5.0. Содержание ионов P3M в водных растворах определяли методом комплексонометрического титрования.*** Элементный состав растворов определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) на приборе ICP-MSXseries (Thermo Scientific). Концентрацию NCS⁻ определяли методом Фольгарда.

Экстракционный процесс осуществляли путем перемешивания экстрагента с растворами РЗМ при соотношении фаз $V_0: V_B = 1:1$. После расслоения водной и органической фаз каждую из них анализировали на содержание РЗМ и NCS⁻.

Для определения времени, необходимого для установления равновесия в системах, была изучена кинетика экстракции и реэкстракции лютеция. Экстракцию проводили путем насыщения экстрагента — 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданида солянокислым раствором лютеция концентрацией 0.25 моль·л⁻¹ на фоне высаливателя — NH₄NCS. Процесс реэкстракции исследовали путем химического взаимодействия насыщенного экстракта (1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃), содержащего 0.22 моль·л⁻¹ лютеция, с реэкстрагирующим раствором — H₂O_{дист} (дистиллятор GFL 2104). Время взаимодействия фаз в экспериментах составляло 15, 30, 60, 90, 120 и 180 с. После расслаи-

^{*} Шапиро С. А. Аналитическая химия. М.: Высш. шк., 1979. С. 275–277.

^{**} Методика разработана сотрудниками АО «Гиредмет» О. В. Юрасовой, Т. В. Федуловой, О. Ю. Сайкиной.

^{***} Артеменко А. И., Тикунова И. В., Малеванный В. А. Справочное руководство по химии: Справ. пособие. М.: Высш. шк., 1990. С. 188–190.

вания фаз каждую исследовали на содержание в ней лютеция.

Состав экстрагируемых редкоземельных комплексов определяли методом разбавления органической фазы инертным растворителем — уайт-спиритом. В данном варианте метода сольватное число (*n*) определяется как тангенс угла (tgα) наклона зависимости логарифма коэффициента распределения (lgD) от логарифма концентрации свободного экстрагента.

Концентрацию свободного экстрагента рассчитывали по уравнению

$$[\text{Aliquat 336}]_{\text{cbob}} = [\text{Aliquat 336}]_{\text{исх}} - [\text{Ln}^{3+}]_{\text{орг.равн}} n, (1)$$

где [Aliquat 336]_{своб} — свободная концентрация экстрагента, [Aliquat 336]_{исх} — исходная концентрация экстрагента, [Ln³⁺]_{орг.равн} — равновесная концентрация металла в органической фазе, *n* — сольватное число. Данное уравнение может быть применено в условиях разбавленных растворов.

Исследования спектров выполнены на ИК-Фурьеспектрометре с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения и дополнительным оборудованием Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific INC.). Распределение и разделение индивидуальных лантаноидов изучены при экстракции 1 моль.л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите. Исследования проведены в хлоридно-роданидных растворах на фоне 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, показатель рН равновесной водной фазы составлял 3.5. Изучена экстракция РЗМ триоктилметиламмоний роданидом двух групп лантаноидов, которые представляли собой: хлоридный раствор из смеси 8 соединений лантаноидов (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Y), входящих в подгруппы легких, средних и тяжелых РЗМ, и хлоридный раствор из смеси 9 соединении РЗМ (Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y), входящих в подгруппы средних и тяжелых РЗМ. Исследования первой группы РЗМ выполнены на фоне 0.4 моль·л⁻¹ Sm, второй группы — на фоне 0.4 моль·л⁻¹ Но. Концентрация каждого примесного редкоземельного металла составляла 0.04 моль·л⁻¹. Общее содержание РЗМ в исходном растворе первой смеси лантаноидов составляло 0.68 моль л⁻¹, второй — 0.72 моль л⁻¹. Эксперимент выполнен в условиях насыщения экстрагента.

Статистическую обработку результатов проводили с помощью программных пакетов MS Excel 2016 и Origin Pro 2016. В ходе многократных титриметрических измерений при доверительной вероятности 0.95 погрешности не превысили 2.8%. В некоторых случаях аналитические исследования осуществляли однократно ввиду малых объемов рабочих растворов. Инструментальные погрешности в таких экспериментах составляли 1.7–3.1%.

Обсуждение результатов

В ходе изучения кинетики экстракции и реэкстракции лютеция (рис. 1) было установлено, что равновесие в каждой системе устанавливается через 60–90 с и дальнейшего изменения содержания Lu³⁺ в экстрагенте не наблюдается, что подтверждается выходом на плато линий графиков экстракции (кривая *1*) и реэкстракции (кривая *2*). Таким образом, время взаимодействия фаз в течение 3 мин является достаточным для достижения равновесия в экстракционной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O.

Равновесная концентрация NH₄NCS в хлоридно-роданидной системе составляла 3.5 моль·л⁻¹. Концентрацию исходных водных растворов лютеция изменяли в интервале 0.076–0.937 моль·л⁻¹.

С увеличением концентрации лютеция в водной фазе растет его содержание в органической фазе до некоторого предела, после которого концентрация в органической фазе не изменяется. Выход на плато на изотермах объясняется уменьшением содержания свободного экстрагента по мере его насыщения экстрагируемой солью. В хлоридно-роданидных растворах насыщение экстрагента происходит при содержании лютеция в равновесной органической фазе 0.21– 0.22 моль·л⁻¹, в хлоридных — при 0.102 моль·л⁻¹.

В изученном интервале концентраций лютеция коэффициенты распределения металла в присутствии роданида аммония выше (рис. 2, кривая *1*) по сравнению с хлоридной системой (кривая *2*). Это может быть объяснено как образованием роданидных ком-



Рис. 1. Кинетика экстракции Lu³⁺ 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите (1), реэкстракции Lu³⁺ водой (2).



Рис. 2. Изотермы экстракции лютеция в хлоридно-роданидной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O (*1*), хлоридной системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний хлорид–LnCl₃–H₂O (*2*) (разбавитель — уайт-спирит, pH растворов 4 ± 0.1).

плексов РЗМ, обладающих большим сродством к экстрагенту, так и поведением NH₄NCS в водном растворе как высаливателя. Емкость экстрагента по лютецию составила: ~0.1 моль·л⁻¹ в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний хлорид–LnCl₃–H₂O; ~0.22 моль·л⁻¹ в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS–H₂O. Таким образом, дальнейшие исследования проводили на хлоридно-роданидных растворах с применением экстрагента Aliquat 336, переведенным в роданидную форму.

Для установления соотношения NCS⁻:Lu³⁺ в органической фазе была исследована экстракция лютеция 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом из растворов, содержащих 0.05 моль·л⁻¹ LuCl₃, от концентрации NCS⁻ в водной фазе в интервале 0.19–1 моль·л⁻¹ (табл.1).

По величине отношений NCS⁻:Lu³⁺, составляющей от 2.9 до 3.4 (табл. 1), можно предположить, что лютеций взаимодействует с тремя ионами NCS⁻

водной фазы. Отклонение от целого значения «3», возможно, связано с погрешностями определения концентраций NCS⁻ и Lu³⁺.

Состав экстрагируемых редкоземельных комплексов определяли методом разбавления органической фазы инертным растворителем — уайт-спиритом (рис. 3). Сделано предположение, что в системе 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃– NH₄NCS–H₂O на 1 моль растворенного вещества приходится 2, 3, и 4 моля экстрагента [10, 11].

В диапазоне низких концентраций экстрагента характер изменения кривых зависимости коэффициентов распределения лютеция от свободной концентрации триоктилметиламмоний роданида схож — линии практически параллельны друг другу. Однако с увеличением содержания экстрагента ход кривых изменяется. Такие изменения, по-видимому, обусловлены увеличением содержания в техническом Aliquat 336 органических примесей, влияющих на экстракцию металла. Определение числа молекул триоктилметиламмоний роданида, входящих в состав экстрагируемого комплекса, выполнено в области низких концентраций экстрагента (lgD < 1.0) по участкам кривых, близким к параллельным. Установлено, что в состав экстрагируемого комплекса входит три молекулы триоктиметиламмоний роданида. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работы [12], где в качестве экстрагента изучен триоктиламин.

В целях определения содержания воды в составе экстрагируемого комплекса была изучена зависимость концентрации воды в органической фазе от концентрации Lu³⁺ (рис. 4). Установлено, что увеличение содержания экстрагируемой соли в экстракте приводит к вытеснению воды из органической фазы. На основании этого сделано предположение, что образующийся сольват не гидратирован, роданид лютеция экстрагируется в безводной форме. Полученный результат (на примере лютеция) согласуется с данны-

Исходная концентрация NCS-,	Концентрация в орган	Отношение NCS-:Lu ³⁺				
моль л-1	Lu ³⁺	в органической фазе				
0.190	0.020	0.066	3.3			
0.228	0.024	0.079	3.3			
0.263	0.027	0.092	3.4			
0.287	0.031	0.106	3.4			
0.700	0.045	0.15	3.3			
1.0	0.047	0.14	2.9			

Таблица 1 Результаты экстракции 0.05 моль·л⁻¹ Lu³⁺ 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в vaйт-спирите при

различном содержании ионов роданида в исходном водном растворе


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения лютеция от свободной концентрации Aliquat 336 (триоктилметиламмоний роданид) в уайт-спирите (содержание в исходном растворе: [Lu³⁺] = 0.05 моль·л⁻¹, [NCS⁻] = 4.15 моль·л⁻¹, pH 4.9 ± 0.1.

n — сольватное число, α — угол наклона экспериментальных кривых).

ми об экстракции других лантаноидов роданидами тетраэтиламмония и тетрабутиламмония [2].

Механизм экстрагирования лютеция 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом можно представить следующим образом:

$$Lu^{3+}{}_{BO,T} + 3NCS^{-}{}_{BO,T} + 3[RR'_{3}N]^{+}NCS^{-}{}_{OPT} =$$

= {(R_3R'N)_3^+ [Lu(NCS)_6]_3^-}_{OPT} (2)

Способ координации SCN⁻ во многом определяет характер анионообменной экстракции роданидных комплексов металлов четвертичными аммониевыми солями, что может быть использовано для разделения и концентрирования лантаноидов. Этим можно объяснить высоким анионообменное сродство ионов



Рис. 4. Содержание воды в органической фазе в зависимости от концентрации роданида лютеция при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в *о*-ксилоле.

лютеция к экстрагенту — триоктилметиламмоний роданиду. Гидрофобность роданидных комплексов РЗМ значительно выше, чем галогенидных комплексов, вследствие чего склонность к экстракции [Lu(NCS)₆]^{3–} больше.

В органической фазе соединение РЗМ представляет собой комплекс, во внутренней сфере которого находится ион лютеция, координированный шестью NCS-группами, а во внешней сфере — три иона триоктилметилламмония. Роданид-ионы с металлами могут соединяться через атом азота — по изотиоцианатному типу, либо серы — по тиоцианатному типу, но возможно и совмещение двух типов одновременно [13–15]. На способ координации ионов могут влиять концентрации металла и высаливателя в растворе [16, 17].

Для определения типа координации лютеция с роданид-ионами выполнены исследования водных растворов роданидов лютеция с различными концентрациями ионов металла методом ИК-спектроскопии (рис. 5).

Пик в области 3500 см⁻¹ соответствует валентным области 1600 и 700 см⁻¹ — деформационным колебаниям О—Н-связей; пик в области 2050 см⁻¹ можно отнести к валентным колебаниям связи роданид-иона. Существует вероятность, что в растворе солей устанавливается равновесие —S—C≡N 之 —N=C=S, пик поглощения валентных колебаний для иона (SC≡N)⁻ находится в области 2090–2020 см⁻¹ (соответствующее колебание в неионной форме проявляется в интервале 2170–2130 см⁻¹) и имеет среднюю интенсивность, а пик поглощения валентных колебаний иона (N=C=S)- находится в этой же области 2090-2020 см-1 (соответствующее колебание в неионной форме проявляется в интервале 2200–2050 см⁻¹) и имеет большую интенсивность [18].

С учетом изложенного для анализа водных растворов роданидов можно использовать только пик в области 2200–2000 см⁻¹. Кроме того, можно предположить, что пики поглощения ионов (SC=N)⁻ и (N=C=S)⁻ в водных растворах накладываются друг на друга.

При повышении концентрации ионов лютеция от 0.035 до 0.137 моль·л⁻¹ высота пика поглощения в области 2060 см⁻¹ возрастает, форма пика изменяется, становясь асимметричной. Согласно литературным данным, пик поглощения в области 2069 см⁻¹ появляется в случае образования комплексного соединения ионов металла по изотиоцианатному типу — при присоединении роданид-ионов к ионам металла через атом азота [16]. Принимая во внимание сложности трактовки спектральных данных [сложно сделать



Рис. 5. ИК-спектры водных растворов роданида лютеция: I = 0.035 моль·л⁻¹ Lu³⁺, 2 = 0.097 моль·л⁻¹ Lu³⁺, 3 = 0.137 моль·л⁻¹ Lu³⁺.

На врезке — фрагмент ИК-спектра в области 2000-2200 см-1.

четкое отнесение пиков в случае координации ионов металла и роданид-ионов через атом азота и (или) через атом серы; в случае координации через атом серы на спектре появляется пик поглощения в области 2200–2100 см⁻¹], можно допустить, что лютеций координируется с роданид-ионами через атом азота. Это согласуется с выводами авторов [13], предположившими, что связь Lu³⁺–NCS⁻ осуществляется по изотиоцианатному типу — через атом азота.

Коэффициенты распределения от лантана к лютецию возрастают (рис. 6), что объясняется ростом устойчивости роданидных комплексов с увеличением порядкового номера лантаноида. Наибольшее различие в экстрагируемости смежных элементов наблюдается для подгруппы тяжелых РЗМ (Er-Lu), их коэффициенты распределения достигают высоких значений: $D_{\rm Er}$ = 3.17, $D_{\rm Tm}$ = 9.61, $D_{\rm Yb}$ = 34.16, $D_{Lu} = 83.26$. Для лантаноидов легкой подгруппы (La-Nd) и средней (Sm-Tb) коэффициенты распределения не превышают 1. Существенное различие коэффициентов распределения тяжелых РЗМ, по-видимому, обусловлено наиболее высокой прочностью их роданидных комплексов. Иттрий в изученных условиях будет экстрагироваться вместе со средней подгруппой РЗМ, так как значение его коэффициента распределения находится в интервале между коэффициентами распределения Sm и Tb. Результаты по распределению РЗМ использованы для расчета факторов разделения (β) соседних пар редкоземельных элементов (табл. 2).

Средний фактор разделения соседних РЗМ легкой и средней подгрупп не превышает 1.35, что говорит о сложности разделения элементов, а для подгруппы Ho–Lu β составляет 2.77. Это достаточно высокое значение для экстракционных систем [2].



Рис. 6. Коэффициенты распределения РЗМ при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите из раствора, содержащего 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, pH 3.5.

							-						
Me	Y	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb
Lu	171.20	1408.87	871.99	515.44	249.97	191.40	183.23	107.91	72.63	54.18	26.27	8.66	2.44
Yb	70.25	578.09	357.79	211.50	102.57	78.54	75.18	44.28	29.80	22.23	10.78	3.56	
Tm	19.76	162.61	100.64	59.49	28.85	22.09	21.15	12.45	8.38	6.25	3.03		
Er	6.52	53.63	33.20	19.62	9.52	7.29	6.98	4.11	2.77	2.06			
Но	3.16	26.00	16.09	9.51	4.61	3.53	3.38	1.99	1.34				
Dy	2.36	19.40	12.01	7.10	3.44	2.64	2.52	1.49					
Tb	1.59	13.06	8.08	4.78	2.32	1.77	1.70						
Gd	0.93	7.69	4.76	2.81	1.36	1.04							
Eu	0.89	7.36	4.56	2.69	1.31								
Sm	0.68	5.64	3.49	2.06									
Nd	0.33	2.73	1.69										
Ce	0.20	1.62											
La	0.12												

Таблица 2 Факторы разделения РЗМ при экстракции 1 моль·л⁻¹ триоктилметиламмоний роданидом в уайт-спирите на фоне 6 моль·л⁻¹ NH₄NCS, pH 3.5

На основании экспериментальных данных можно предположить, что экстракционную систему 1 моль· n^{-1} триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃– NH₄NCS–H₂O можно использовать для извлечения и разделения редкоземельных элементов подгруппы Ho–Lu, а также для отделения иттрия от лантаноидов тяжелой подгруппы.

Выводы

Проведенные исследования экстракции P3M техническим экстрагентом Aliquat 336, выполненные на примере лютеция, позволили представить механизм экстрагирования уравнением

> $Lu^{3+}{}_{BOQ} + 3NCS^{-}{}_{BOQ} + 3[RR'_{3}N]^{+}NCS^{-}{}_{opr} =$ = {(R_3R' N)_3^+ [Lu(NCS)_6]_3^-}_{opr.

В экстрагируемом комплексе лютеций координирован тремя атомами экстрагента и тремя атомами NCS-группы из водной фазы, таким образом, координационное число лютеция составляет 6.

Полученные факторы разделения смежных РЗМ тяжелой подгруппы (Ho–Lu) варьируются от 2 до 3.5, что позволяет предположить возможность практического применения экстракционной системы 1 моль л⁻¹ триоктилметиламмоний роданид–LnCl₃–NH₄NCS– H₂O для разделения редкоземельных элементов тяжелой подгруппы, а также отделения их от иттрия.

Благодарности

Авторы выражают благодарность д.х.н. А. И. Михайличенко за помощь при выполнении настоящей работы, а также сотрудникам ЦКП-ИАСЦ АО «Гиредмет» за помощь в проведении аналитических исследований экспериментальных проб.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

О. В. Юрасова — изучение кинетики экстракции РЗМ, подбор эффективных условий экстракции лютеция, написание разделов «Обсуждение результатов» и «Выводы»; Д. А. Самиева — изучение механизма экстракции, обработка полученных данных, написание разделов «Экспериментальная часть» и «Обсуждение результатов»; С. Н. Иванова — регистрация и расшифровка ИК-спектров; И. М. Ермоченков — проведение химических исследований методами иодометрии, титрования по Фольгарду, потенциометрического и комплексонометрического титрования; С. А. Василенко — сбор данных литературы и оформление литературного обзора.

Информация об авторах

Юрасова Ольга Викторовна, к.т.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2480-2302 Самиева Динара Акжолтоевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6186-4767 Иванова Светлана Николаевна,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1954-4625

Василенко Сергей Александрович, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0334-0794 Ермоченков Иван Максимович, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8158-5084

Список литературы

 Hidayah N. N., Abidin S. Z. Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // Compt. Rend. Chim. 2019. V. 22. P. 728–744.

https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.10.006

- [2] Михайличенко А. И., Михлин Е. Б., Патрикеев Ю. Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987. С. 52–53.
- [3] Hidayah N. N., Abidin S. Z. Extraction of light, medium and heavy rare-earth elements using synergist extractants developed from ionic liquid and conventional extractants // Compt. Rend. Chim. 2019. V. 22. P. 728–744.
 - https://doi.org/10.1016/j.crci.2019.10.006
- [4] Larsson K., Binnemans K. Separation of rare earths by solvent extraction with an undiluted nitrate ionic liquid // J. Sustain. Metall. 2017. V. 3. N 1. P. 73–78. https://doi.org/10.1007/s40831-016-0074-4
- [5] Yang F., Kubota F., Baba Y., Kamiya N., Goto M. Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system // J. Hazard. Mater. 2013. V. 254. N 12. P. 79–88.

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.03.026

[6] Morais C. A., Ciminelli V. S. T. Selection of solvent extraction reagent for the separation of europium(III) and gadolinium(III) // Miner. Eng. 2007. V. 20. N 8. P. 747–752.

https://doi.org/10.1016/j.mineng.2007.02.010

[7] Шулин С. С., Галиева Ж. Н., Чижевская С. В., Плетюхина Ю. В., Савельев Н. С. Экстракционное разделение редкоземельных элементов средней группы изомолярными смесями Aliquat®336-ТБФ и Суапех®572-ТБФ из нитратных сред // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 5. С. 519–523. https://doi.org/10.7868/S0002337X18050160 [Shulin S. S., Galieva G. N., Chighevskaya S. V., Pletuhina J. V., Saveliev N. S. Extraction separation of rare

earth elements of the medium group with isomolar mixtures of Aliquat®336-TBP and Cyanex ®572-TBP from nitric solutions // Inorg. Mater. 2018. V. 54. N 5. P. 515–519. https://doi.org/10pa6or4/S0020168518050126].

[8] Михайличенко А. И., Горячева Е. Г., Аксенова Н. М. Экстракция лантаноидов смесью соли четвертичного аммониевого основания и трибутилфосфата из нитратных растворов // Науч. тр. Гиредмета. 1979. Т. 91. С. 5–9. [9] Larsson K. Binnemans K. Separation of rare earths by split-anion extraction // Hydrometallurgy. 2015.
 V. 156. P. 206–214.

https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.04.020

- [10] Степанов С. И., Чекмарев А. М. Экстракция редких металлов солями четвертичных аммониевых оснований. М.: ИздАТ, 2004. С. 144–146.
- [11] Гребенщиков Н. И., Попов С. О., Багреев В. В., Федоров Л. А. ПМР-исследование структурных изменений катиона четвертичного аммониевого основания, вызванных образованием ионной пары // ЖСХ. 1985. Т. 26. № 1. С. 39–42.
- [12] Корпусов Г. В. Горячева Е. Г. Некоторые закономерности экстракции РЗМ триоктиламином из хлоридно-роданидных растворов // Науч. тр. Гиредмета. 1976. Т. 69. С. 110–120.
- [13] Накамото К. ИК спектры КР неорганических и координационных соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. С. 314–319.
- [14] Петросянц С. П. Координационные соединения тиоцианатов РЗМ // Координац. химия. 2015. Т. 41. № 11. С. 643–643. https:doi.org/10.7868/S0132344X15110079 [*Petrosyants S. P.* Coordination compounds of rareearth metal thiocyanates // Russ. J. Coord. Chem. 2015. V. 41. N 11. P. 715–729. https:doi.org/10.1134/S107032841511007X].
- [15] Elijošiuté E., Eicher-Lorka O., Griškonis E., Matulaitienė I., Jankūnaitė D., Denafas G. Molecular structure of mercury(II) thiocyanate complexes based on DFT calculations and experimental UV-electron spectroscopy and Raman studies // Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 115. P. 574–582. https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.06.072
- [16] Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М., Ясинецкий В. В. Роданидные комплексы d-металлов: изучение водных растворов методами УФ-, видимой и ИКспектрометрии // ЖРХ. 2015. Вып. 60. № 1. С. 106– 111. https://doi.org/10.7868/S0044457X15010079 [Matveichuk Y. V., Rakhman'ko E. M., Yasinetskii V. V. Thiocyanate complexes of d metals: Study of aqueous solutions by UV, visible, and IR spectrometry // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. N 1. P. 100–104. https://doi.org/10.1134/S0036023615010076].
- [17] Матвейчук Ю. В., Рахманько Е. М. Роданидные комплексы d-металлов: изучение влияния концентрации KNCS и NH₄Cl на способ координации ионов scn-методом ИК-Фурье-спектрометрии // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 7. С. 34–41. https://doi.org/10.6060/tcct.2017607.5553
- [18] Пат. ВУ 11876 (опубл. 2009). Способ проведения инфракрасной спектроскопии твердофазных и/ или жидких, и/или вязких, и/или газообразных веществ.

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

СИНТЕЗ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ СУБСТАНЦИИ ОСНОВНОГО СУКЦИНАТА ВИСМУТА(III) ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

© Е. В. Тимакова^{1,2}, Е. И. Бунькова^{1,2}, Л. И. Афонина^{1,2}, Ю. М. Юхин¹, В. А. Володин^{3,4}

 ¹ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18
 ² Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, д. 20
 ³ Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 13
 ⁴ Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 2 E-mail: timakova@solid.nsc.ru

> Поступила в Редакцию 21 апреля 2021 г. После доработки 24 июня 2021 г. Принята к публикации 7 июля 2021 г.

Для получения фармацевтической субстанции основного сукцината висмута состава $C_2H_4(COOBiO)_2$, отвечающего требованиям высокой чистоты по содержанию примесных металлов, исследованы процессы взаимодействия твердого тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмуma(III) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5$ · $3H_2O$ и моноклинной модификации оксида висмута α - Bi_2O_3 с раствором янтарной кислоты. Предложен способ получения основного сукцината висмута(III), включающий стадии гидролитической переработки технологического азотнокислого раствора висмута с получением высокочистого соединения состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5$ · $3H_2O$, его обработки раствором NaOH с получением мелкокристаллического α - Bi_2O_3 и последующего взаимодействия оксида висмута с раствором янтарной кислоты. Состав субстанции подтвержден методами рентгенофазового и химического анализа, ИК- и КР-спектроскопии, термогравиметрии; определено содержание примесных металлов атомно-абсорбционным методом.

Ключевые слова: фармацевтическая субстанция; янтарная кислота; оксонитрат висмута(III); оксид висмута(III); основной сукцинат висмута(III); способ получения; примесные металлы DOI: 10.31857/S0044461821070069

Соединения висмута с природными карбоновыми кислотами, обладающими физиологической активностью, имеют широкие перспективы применения в медицинских целях в качестве фармацевтических антимикробных субстанций [1, 2]. Препараты, содержащие соли висмута с лимонной и салициловой кислотами, применяются при лечении хеликобактерной инфекции в случае неэффективности эрадикационной терапии первой линии [3]. В рамках терапии второй линии среди рекомендованных висмутовых соединений возможно использование и сукцината висмута. Соли висмута с производными янтарной кислоты эффективны также при лечении лейшманиоза [4]. Янтарная (сукциновая) кислота и ее соли (сукцинаты) представляют собой универсальный внутриклеточный метаболит, широко участвующий в обменных реакциях в организме. Физиологическая значимость янтарной кислоты в клеточном обмене обусловлена ее участием в цикле трикарбоновых кислот (цикл Кребса) и процессах окислительного фосфорилирования [5].

Соли янтарной кислоты обычно получают в результате осаждения из растворов [6–8]. Так, сукцинаты редкоземельных металлов осаждаются при добавлении водного раствора сукцината натрия к растворам хлоридов или нитратов соответствующих металлов [6], сукцинат меди(II) можно получить при добавлении раствора натриевой соли в раствор сульфата меди [7]. Сукцинаты *d*-элементов высокой степени чистоты, применяемых в качестве биологически активных веществ комплексного действия, получают добавлением твердого водорастворимого сульфата соответствующего *d*-металла в раствор сукцината натрия [8].

Основная висмутовая соль янтарной кислоты является фармацевтической субстанцией препаратов, которые применяются в ряде стран для лечения ангин, ларингитов и фарингитов. Субстанция имеет состав C₄H₄Bi₂O₆ и представляет собой белый порошок, нерастворимый в воде и 96%-ном этиловом спирте, растворимый в разбавленной соляной кислоте; содержание висмута составляет 72.2–75.8 мас%.* В России данная субстанция не зарегистрирована, так же как и препараты на ее основе. Литературные данные относительно способов получения и физико-химических исследований основного сукцината висмута отсутствуют. Это делает актуальным разработку способов получения данного соединения с возможностью организации его производства в России.

К лекарственным препаратам предъявляются высокие требования по качеству, среди которых особое место занимает чистота продукта. Для висмутсодержащих субстанций чистота в первую очередь определяется содержанием нитрат-ионов и примесей сопутствующих висмуту металлов, таких как свинец, серебро, железо, медь и цинк, и зависит от способов получения.

Содержание нитрат-ионов в висмутовых субстанциях не должно превышать 0.4%, поскольку образующаяся в желудке из нитрат-ионов азотная кислота способна оказывать негативное воздействие, а получающиеся из нее в результате окислительно-восстановительных реакций нитрит-ионы и их производные обладают канцерогенным действием, которому также способствует присутствие тяжелых металлов [9].

Процесс получения соединений висмута для техники и медицины связан с гидролитической переработкой азотнокислых растворов висмута, поскольку HNO₃ является лучшим растворителем металлического висмута и его сплавов. Осаждение соединений проводят разбавлением висмутсодержащих растворов водой или добавлением к ним органических кислот и их солей. В наших ранних работах показано, что в результате получения фармацевтических субстанций висмута осаждением из технологических азотнокислых растворов не удается достичь эффективной степени очистки целевого продукта от сопутствующих металлов. Это связано с образованием тяжелыми металлами нерастворимых соединений со многими органическими кислотами, входящими в состав висмутовых субстанций. Использование в качестве висмутсодержащих прекурсоров оксонитратов различного состава, получаемых путем гидролитической переработки висмутовых растворов, позволяет решить эту проблему.

Цель работы — получение фармацевтической субстанции основного сукцината висмута(III) высокой чистоты и физико-химические исследования полученной субстанции.

Экспериментальная часть

Для приготовления раствора висмута использовали Bi₂O₃ квалификации ч., а также металлический висмут марки Bu 1, ГОСТ 10928–90 (ТОО «Казцинк») с содержанием висмута 98.3%. В работе использовали янтарную кислоту (х.ч., ООО «Компонент-Реактив», а также HNO₃ (х.ч., ООО «Технологическая лаборатория Гиредмет») и NaOH (ч.д.а., ООО «Компонент-Реактив»). Для приготовления раствора (NH₄)₂CO₃ использовали аммиак водный (х.ч., ООО «Компонент-Реактив») и NH₄HCO₃ (х.ч., КАО «Азот»).

Исходный раствор нитрата висмута (420 г·л⁻¹ Bi³⁺, 100 г·л⁻¹ свободной HNO₃) готовили растворением оксида висмута в азотной кислоте концентрацией 7 моль·л⁻¹. Гидролитическое осаждение висмута из растворов минеральных кислот, а также исследование процессов твердый прекурсор–раствор проводили во фторопластовых или стеклянных сосудах, снабженных мешалками, термостатирование которых осуществляли на водяных банях.

Гидрат гексанитрат тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута(III) состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ получали разбавлением 50 мл раствора нитрата висмута нагретой до 60°С дистиллированной водой объемом 950 мл при перемешивании смеси в течение 30 мин при температуре 60–70°С. Маточный раствор сливали декантацией, осадок отфильтровывали. Тригидрат пентанитрат тригидроксо-пентаоксо-гексависмута(III) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ получали двукратной промывкой $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ дистиллированной водой при температуре 60 ± 2°С. Осадок отфильтровывали и сушили на воздухе.

Для получения оксида висмута использовали следующие способы:

 50 мл исходного раствора нитрата висмута при перемешивании добавляли постепенно к раствору

^{*} Pharmacopee Francaise. Bismuth (sous-succinate de).

859

NaOH (2 моль · л⁻¹) объемом 220 мл, рН раствора поддерживали равным 12;

2) 14 г [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O при перемешивании добавляли к 30 мл 2 моль·л⁻¹ раствора NaOH при температуре $22 \pm 2^{\circ}$ C, pH 12.

Синтезы проводили в течение 1 ч. Полученный осадок желтого цвета отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции рН среды по универсальной индикаторной бумаге, отфильтровывали и сушили на воздухе. Для получения основного сукцината висмута навеску янтарной кислоты массой 1.5-2.5 г растворяли в 50 мл дистиллированной воды при перемешивании. К полученному раствору при температуре синтеза 70°С добавляли 5 г α-Ві₂О₃ и перемешивали смесь в течение 1 ч. Предварительно проведенные исследования с использованием рентгенофазового и химического анализов показали, что для образования основного сукцината висмута достаточно 1 ч. Полученный осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Определение макроколичеств Bi(III) в растворах проводили титрованием раствором комплексона III с индикатором ксиленоловым оранжевым. Микроколичества висмута определяли фотоколориметрически с иодидом натрия.* Содержание углерода и водорода в синтезированных образцах определяли модифицированным методом Прегля с гравиметрическим окончанием анализа. Определение содержания примесных металлов осуществляли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS.

Для определения фазового состава образцов использовали метод рентгеновской дифракции. Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре Bruker D8 Advance в геометрии Брэгга-Брентано с характеристичным излучением СиКа в диапазоне углов $4^{\circ} < 2\theta < 70^{\circ}$ с шагом 0.02° Интерпретацию полученных данных РФА проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011 г.). Инфракрасные спектры поглощения в средней ИКобласти (4000-400 см⁻¹) записывали на ИК-Фурьеспектрометре Scimitar FTS 2000 (Digilab), образцы готовили в виде таблеток с прокаленным KBr. КРспектры снимали на спектрометре T64000 (Horiba Jobin Yvon) с Ar⁺ лазером [длина волны 514.5 нм, геометрия Z(XY)-Z]. Термический анализ образцов проводили на синхронном термоаналитическом комплексе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch) в динамическом режиме при нагревании в атмосфере Ar/O₂ (80/20; O₂ — 10 мл·мин⁻¹; Ar — 40 мл·мин⁻¹). Навески массой 180–200 мг помещали в тигли из сплава Pt–10% Rh и нагревали со скоростью 10 град·мин⁻¹ до 350– 500°С. Масс-спектры газообразных продуктов, образующихся в процессе термообработки, записывали в режиме мультиионного детектирования для m/z, равных 18 и 44, с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D (Netzsch). Исследование образцов методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

Обсуждение результатов

Процесс получения лекарственной субстанции основного сукцината висмута осуществляли при использовании в качестве исходного сырья металлического висмута. Процесс получения целесообразно представить в виде следующих основных стадий:

1) окисление металлического висмута до оксида;

2) приготовление висмутсодержащего раствора путем растворения технического Bi_2O_3 в азотной кислоте;

3) очистка висмута от примесных металлов при гидролитическом осаждении в виде соединения состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O;$

4) получение субстанции основного сукцината висмута взаимодействием твердого висмутсодержащего прекурсора с раствором янтарной кислоты.

В производстве соединений висмута обычно используют азотнокислые растворы, которые получают растворением гранул металла в HNO₃ концентрацией 7–9 моль \cdot л⁻¹. Использование для этих целей Bi₂O₃ является более экологически оправданным. В этом случае удается сократить расход азотной кислоты, необходимой для приготовления раствора, и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота [10].

На первой стадии процесса проводят окисление металлического висмута марки Ви 1 кислородом воздуха при введении в расплав при 320° С оксида висмута (20 мас%) с последующим повышением температуры до 600° С [11]. Далее полученный Bi_2O_3 технической чистоты растворяют в азотной кислоте концентрацией 7 моль·л⁻¹ для приготовления технологического висмутсодержащего азотнокислого раствора. Основная задача следующего этапа — проведение глубокой очистки висмута от примесных металлов, содержащихся в технологическом растворе, в результате гидролитического его осаждения.

^{*} *Коростелев П. П.* Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984. С. 41–45, С. 221–224.

Ранее показано [10], что высокие значения коэффициентов очистки висмута от примесных металлов достигаются при гидролизе азотнокислых растворов. Это делает возможным широко использовать данный процесс для синтеза соединений висмута высокой чистоты, в том числе и используемых в медицине. Гидролиз при повышенной температуре не менее 60°С позволяет получать легко фильтруемый осадок состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O и эффективно его отделять от раствора, содержащего ионы примесных металлов.

Осаждаемый при этом моногидрат гексанитрат тетрагидроксо-тетраоксо-гексависмута(III) состава $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O$ представляет собой хорошо окристаллизованные сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером единичного кристалла в базисной плоскости 10–30 мкм, а по толщине 10–20 мкм (рис. 1, *a*). В результате промывки данного соединения водой происходит гидролитическое разложение с образованием тригидрата пентанитрата тригидроксо-пентаоксо-гексависмута(III) (далее оксонитрата) состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$, представляющего собой удлиненно-призматические кристаллы длиной в базисной плоскости 10–40 мкм, шириной 5–20 мкм и толщиной 1–5 мкм (рис. 1, *б*), по реакции

$$[Bi_{6}O_{4}(OH)_{4}](NO_{3})_{6} \cdot H_{2}O + 2H_{2}O = = [Bi_{6}O_{5}(OH)_{3}](NO_{3})_{5} \cdot 3H_{2}O + H^{+} + NO_{3}^{-}.$$
 (1)

В результате перекристаллизации удается осуществить эффективную очистку конечного продукта от примесных металлов, захваченных в объем микрокристаллов в ходе осаждения первичного продукта гидролиза. Оксонитрат висмута состава [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O является высокочистым продуктом гидролитической переработки и может быть использован в качестве прекурсора в синтезе соединений висмута высокой чистоты, в том числе для фармацевтической промышленности.

Показано, что при обработке полученного на предыдущей стадии твердого $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту, равном 0.6–1.0, и температуре процесса 60–80°С удается получить субстанцию основного сукцината висмута состава $C_2H_4(COOBiO)_2$. Процесс взаимодействия можно представить в виде реакции

$$[Bi_{6}O_{5}(OH)_{3}](NO_{3})_{5}\cdot 3H_{2}O_{TB} + + 3C_{2}H_{4}(COOH)_{2p-p} = (2) = 3C_{2}H_{4}(COOBiO)_{2} + 5H_{3}NO_{3p-p} + 5H_{2}O.$$

Учитывая, что в результате взаимодействия происходит существенное подкисление среды за счет образования HNO₃, реакцию (2) можно представить в виде последовательности следующих стадий:

$$[Bi_{6}O_{5}(OH)_{3}](NO_{3})_{5}\cdot 3H_{2}O_{TB} + 13H^{+} = = 6Bi^{3+} + 5NO_{3}^{-} + 11H_{2}O,$$
(3)

$$2Bi^{3+} + H_2O + C_2H_4(COO^{-})_2 =$$

= C_2H_4(COOBiO)_2 + 2H^+. (4)

Возможность образования основного сукцината висмута в системе определяется существенно более низкой растворимостью этой соли по сравнению с [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O. Так, при обработке [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O водой при температуре 25°C концентрация висмута в растворе составляет 1.09 г·л⁻¹, а при обработке C₂H₄(COOBiO)₂ — 1.68·10⁻⁶ г·л⁻¹.

Однако проведенные исследования показали, что в рассматриваемой системе эффективного обмена нитрат-ионов на анионы янтарной кислоты не происходит. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2, I и 4), образцы, полученные после обработки в течение 1–3 ч твердого [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O раствором янтарной кислоты, представляют собой смесь основного сукцината висмута и исходного прекурсора. Кроме того, в указанных условиях до 5% висмута в виде катионов переходит в маточный раствор вследствие повышения кислотности последнего в результате образования азотной кислоты [уравнение (2)]. Таким образом, не удается количественно провести реакцию обмена и получить продукт, не содержащий нитрат-ионы.

Для получения фармацевтической субстанции основного сукцината висмута, не содержащего примесь нитрат-ионов, целесообразно рассмотреть систему твердый α -Bi₂O₃—раствор янтарной кислоты. Оксид висмута моноклинной модификации α -Bi₂O₃, используемый для обработки раствором янтарной кислоты, можно получить путем термического разложения [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O при 600°C, а также при его обработке раствором NaOH согласно реакциям [10]

$$[Bi_{6}O_{5}(OH)_{3}](NO_{3})_{5}\cdot 3H_{2}O_{TB} = = 3Bi_{2}O_{3} + 2.5N_{2}O_{5} + 4.5H_{2}O,$$
(5)

$$[Bi_{6}O_{5}(OH)_{3}](NO_{3})_{5}\cdot 3H_{2}O_{TB} + 5NaOH_{p-p} = = 3Bi_{2}O_{3} + 5NaNO_{3} + 7H_{2}O.$$
(6)

Термическое разложение [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅× ×3H₂O сопровождается выделением в атмосферу токсичных оксидов азота, требует дополнительных энер-



Рис. 1. Микрофотографии $[Bi_6O_4(OH)_4](NO_3)_6 \cdot H_2O(a)$, $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O(b)$, образцов α -Bi₂O₃ после щелочной обработки $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O(b)$ и Varistor grade (HEK) (∂); основных сукцинатов висмута (z, e), синтезированных из образцов e и ∂ соответственно.

гетических затрат вследствие высокой температуры прокаливания, а Bi_2O_3 формируется в виде крупных оплавленных зерен, сохраняющих форму и размеры частиц исходного оксонитрата, что существенно уменьшает его реакционную способность. Наиболее технологичным способом для получения α - Bi_2O_3 является щелочное разложение оксонитрата висмута, которое осуществляется при температуре $25 \pm 2^{\circ}C$. В этом случае оксид висмута после отделения от маточного раствора и промывки дистиллированной

водой без дополнительного высушивания может быть сразу использован на следующей стадии процесса. Согласно данным рентгенофазового анализа (рис. 2, I и 2), образец, полученный в результате щелочной обработки соединения [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O (ICDD 000-48-0575), представляет собой монофазный α -Bi₂O₃ (ICDD 040-03-2034).

При обработке α -Bi₂O₃ раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту, равном 0.6–1.0, и температуре процесса



Рис. 2. Рентгенограммы $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O(1)$, образцов α -Bi₂O₃ после щелочной обработки $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O(2)$, Varistor grade (HEK) (3) и основных сукцинатов висмута (4–6), синтезированных из образцов 1-3 соответственно.

60-80°С в течение 1 ч образуется основной сукцинат висмута:

$$Bi_{2}O_{3} + C_{2}H_{4}(COOH)_{2p-p} = C_{2}H_{4}(COOBiO)_{2} + H_{2}O.$$
(7)

Данные рентгенофазового анализа подтверждают образование целевого продукта (рис. 2, 5): на рентгенограмме отсутствуют дифракционные максимумы α -Bi₂O₃ (ICDD 040-03-2034) и янтарной кислоты (ICDD 000-31-1899). Данные химического анализа также свидетельствуют об образовании C₂H₄(COOBiO)₂, содержание (%): Bi — 72.9 (расч. 73.85), С — 8.30 (8.48), Н — 0.65 (0.71). Следует отметить, что увеличение в реакционной смеси молярного отношения сукцинат-ионов к висмуту до 5 не меняет состава продукта, и единственным продуктом реакции остается основной сукцинат висмута.

Согласно данным электронной микроскопии, при обработке [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O раствором NaOH образуется мелкокристаллический порошок Bi₂O₃ в виде рыхлых конгломератов, составленных из удлиненных плоскопризматических игольчатых кристаллов с преобладающим размером в базисной плоскости до 10 мкм и толщиной 0.5–1 мкм (рис. 1, *в*). Его обработка раствором янтарной кислоты приводит к образованию основного сукцината висмута. Это агрегаты сферических частиц размером 5–20 мкм, состоящих из тонких игольчатых кристаллов размером не более 2–3 мкм (рис. 1, *г*).

Для сокращения числа стадий в процессе получения основного сукцината висмута проверена возможность непосредственной обработки растворами янтарной кислоты высокочистых промышленных образцов α-Ві2О3. Использование в качестве прекурсора промышленного образца оксида висмута (Varistor grade) показало, что после его обработки раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту, равном 0.6-1.0, и температуре 70°С в течение 1–5 ч полученные образцы. по данным рентгенофазового анализа, представляют собой смесь основного сукцината и оксокарбоната висмута (ICDD 000-41-1488) (рис. 2, 6). Многие промышленные образцы оксида висмута в результате хемосорбции СО2 содержат в качестве примеси (BiO)₂CO₃, который не взаимодействует с янтарной кислотой. Образец, используемый нами, также содержит в качестве примеси (BiO)₂CO₃ (рис. 2, 3). Таким образом, при непосредственном использовании промышленных образцов Ві2О3 в схеме производства висмутовых солей необходимо предусматривать стадию их предварительной термической обработки на воздухе при температуре 400-500°С с целью разложения примеси оксокарбоната висмута до оксида. Отметим, что в сравнении с металлическим висмутом технической чистоты, который обычно используется в качестве исходного сырья в процессе получения соединений висмута, использование высокочистых образцов Bi₂O₃ существенно увеличивает конечную стоимость целевого продукта. Используемый нами промышленный образец α -Bi₂O₃ состоит из сферолитоподобных частиц размером 1–3 мкм (рис. 1, ∂). После обработки оксида раствором янтарной кислоты основной сукцинат висмута также образуется в виде агрегатов сферических частиц (рис. 1, e).

Анализ ИК- и КР-спектров основного сукцината висмута позволяет сделать выводы о координации аниона янтарной кислоты катионами висмута и других особенностях строения соединения. Отнесение характеристических полос в спектрах проводили путем сравнения со спектрами янтарной кислоты [12, 13] и сукцинатов других металлов [14–16]. В ИК- и КР-спектрах янтарной кислоты наблюдается ряд характеристических полос, которые не регистрируются в спектрах основного сукцината висмута. Так, в спектрах соли не наблюдаются валентные колебания v(C=O) карбонильной группы, что свидетельствует о координации янтарной кислоты с катионами висмута через карбоксильные группы. Таким образом, в рассматриваемом соединении остатки янтарной кислоты дважды депротонированы, о чем также свидетельствуют характеристические интенсивные полосы колебаний карбоксилат-ионов: асимметричные валентные колебания vas(COO⁻) проявляются в ИК-спектре в виде интенсивной полосы с двумя максимумами при 1550 и 1540 см⁻¹, плечом при 1500 см⁻¹; симметричные v_s(COO⁻) валентные колебания — также в виде сильной полосы несколько меньшей интенсивности при 1400 см⁻¹ (рис. 3, *I*), интенсивность полос в КР-спектре соли, как и следует ожидать, перераспределяется (рис. 3, 2). Асимметричные валентные колебания v_{as}(COO⁻) проявляются в виде полос средней интенсивности при 1575 и 1555 см⁻¹, с плечом при 1540 см⁻¹; симметричные $v_s(COO^-)$ валентные колебания в виде полосы большей интенсивности — при 1445 см⁻¹. Разницы $\Delta v(\text{COO}^-) = v_{as}(\text{COO}^-) - v_s(\text{COO}^-)$ из ИК-спектра составляют 100, 140 и 150 см⁻¹, что в сравнении с данной величиной для натриевой соли [16] указывает преимущественно на бидентатную и бидентатно-мостиковую координацию сукцинат-иона [17].

В спектрах основного сукцината висмута также отсутствуют колебания $\delta(OH)_{COOH}$, при этом полоса средней интенсивности в ИК-спектре соли при 660 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям карбоксилат-иона $\delta(COO^-)$. В области 1470–1400 см⁻¹ плоским деформационным колебаниям (ножничным) $\delta(CH_2)$ соответствуют полосы при 1423 (ИК) и 1430 см⁻¹ (КР), полоса средней интенсивности при 1372 см⁻¹ относится к веерным колебаниям $\omega(CH_2)$, указанные колебания также проявляются в спектрах кислоты. Колебание v(С—С) активно как в спектрах кислоты, так и в ИК- и КР-спектрах соли при 926 и 951 см⁻¹ соответственно.

Наличие широкой полосы средней интенсивности в ИК-спектре основного сукцината висмута при 524 см⁻¹ в области валентных колебаний связи Ві—О также подтверждает замещение протонов янтарной кислоты на висмутсодержащие катионы и свидетельствует о равноценности образуемых связей, в КР-спектрах соли данные связи проявляются в виде слабого плеча.

Отсутствие полос валентных О—Н-колебаний воды (3700–3000 см⁻¹), а также деформационных колебаний воды (~1640 см⁻¹) в ИК-спектре основного сукцината висмута свидетельствует о ее отсутствии в составе соединения, что также подтверждают данные термического анализа (рис. 4).



Рис. 3. ИК- (1) и КР- (2) спектры поглощения основного сукцината висмута.



Рис. 4. Кривые термогравиметрии (1), дифференциально-сканирующей калориметрии (2) основного сукцината висмута состава C₂H₄(COOBiO)₂ и масс-спектры выделяющихся газов: H₂O (3) и CO₂ (4).

Процесс окислительного термолиза основного сукцината висмута не имеет каких-либо особенностей в сравнении с термолизом безводных сукцинатов других металлов [16], происходит за одну стадию, которая связана с разложением исходного соединения до соответствующего оксида. Термическая устойчивость C₂H₄(COOBiO)₂ находится в линейной зависимости от энтальпии образования оксида $(\Delta_{\rm f} H^{\circ}({\rm Bi}_2{\rm O}_3) = -577.8 \ \kappa \ {\rm Д} {\rm ж} \cdot {\rm моль}^{-1}$ [18]) в ряду металлов главных подгрупп [19]. По данным термического анализа (рис. 4), процесс окислительного термолиза $C_2H_4(COOBiO)_2$ протекает в интервале температур 275-310°С и сопровождается экзоэффектом с максимумом при 305°С, соответствующим разложению органической составляющей. По данным масс-спектрометрии, в газовой фазе регистрируется наличие углекислого газа (m/z = 44) и воды (m/z = 18). Потеря массы, рассчитанная по ТГ-кривым, в соответствии с уравнением (8) разложения основного сукцината висмута до оксида, составляет 17.3% (теор. 17.7%):

 $C_2H_4(COOBiO)_2 + 3.5O_2 = Bi_2O_3 + 4CO_2 + 2H_2O_{(8)}$

Показано, что выдерживание образцов основного сукцината висмута при температуре 200°С в течение 4 ч на воздухе, согласно данным РФА, не приводит к их заметному разложению, а при температуре 280°С за это же время образцы подвергаются полному окислительному термолизу с образованием α - и β -Bi₂O₃. Таким образом, сушку готового продукта C₂H₄(COOBiO)₂ можно проводить при температуре 100–150°С в течение 2–4 ч.

По результатам проведенных исследований разработан способ получения основного сукцината висмута [20] и проведены укрупненные лабораторные испытания на примере переработки 1.0 кг металлического висмута марки Ви 1, содержащего (%): висмута — 98.3, свинца — 1.43, серебра — 5.6·10⁻², меди — 9.5·10-3, железа — 6.2·10-3, цинка — 6.4·10-4, олова — 1.0·10⁻³, сурьмы — 1.6·10⁻³. Гранулы металлического висмута растворяли при перемешивании в 2.5 л HNO₃ концентрацией 7.0 моль л⁻¹ в течение 3 ч и получили 2.35 л раствора с концентрацией Ві³⁺ 418 г·л⁻¹. После фильтрации раствор разбавляли (1:1) дистиллированной водой, нагревали до температуры 70°С, а затем добавлением к нему раствора (NH₄)₂CO₃ концентрацией 2.5 моль·л⁻¹ доводили рН смеси до 1. Пульпу перемешивали 30 мин при температуре не ниже 60°С и давали отстояться в течение 1 ч. Результаты химического анализа отфильтрованного и высушенного образца осадка состава [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆·H₂O свидетельствуют о том, что он содержит (%): висмута — 70.3, нитрат-ионов — 20.4, свинца — 5.4·10⁻³, серебра — 3.2·10⁻⁴, меди — 3.0·10⁻³, железа — 3.2·10⁻³, цинка — 4.0·10⁻⁴, олова — 5.0·10⁻⁴, сурьмы — 6.0·10⁻⁴. Осадок [Bi₆O₄(OH)₄](NO₃)₆ H₂O отделяли от маточника декантацией и двукратно промывали 6.0 л дистиллированной воды при температуре $60 \pm 2^{\circ}$ С. Образец осадка промытого водой имеет состав [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅× ×3H₂O и по результатам анализа содержит (%): висмута — 71.3, нитрат-ионов — 17.4, свинца — 4.2·10-4, серебра — 1.5·10-4, меди — 5.0·10-4, железа — 1.0·10⁻³, цинка — 1.0·10⁻⁴, олова — 2.0·10⁻⁴, сурьмы — 3.0·10-4. Промытый осадок висмута нитрата основного состава $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ в количестве 1.38 кг обрабатывали при температуре 22 ± 2°С 3.25 л раствора NaOH концентрацией 2 моль л⁻¹ в течение 4 ч (молярное отношение гидроксида натрия к висмуту равно 1.4). После двукратной промывки в течение 30 мин 6.0 л дистиллированной воды, нагретой до 60°С, осадок висмута оксида состава Bi₂O₃ (содержание нитрат-ионов — 0.14%) отфильтровывали и переводили в висмута сукцинат основной обработкой 10 л раствора янтарной кислоты концентрацией 0.35 моль л⁻¹ при перемешивании в течение 4 ч при температуре $70 \pm 2^{\circ}$ С (молярное отношение янтарной кислоты к висмуту равно 0.75). Осадок висмута сукцината основного состава С₂Н₄(СООВіО)₂ промывали двукратно 6.0 л дистиллированной воды при температуре $60 \pm 2^{\circ}$ С в течение 30 мин, после чего сушили при температуре $100 \pm 5^{\circ}$ С в течение 4 ч. В результате испытаний получено 1.30 кг висмута сукцината основного, содержащего

(%): висмута — 73.8, свинца — 1.0·10⁻⁴, серебра — 5.0·10⁻⁵, меди — 2.0·10⁻⁴, железа — 5.0·10⁻⁴, цин-ка — 8.0·10⁻⁵, олова — 1.0·10⁻⁴, сурьмы — 1.0·10⁻⁴, нитрат-ионов — <0.02. Прямое извлечение висмута в продукт из металлического висмута составило 97.6%.

Висмут(III) из маточных и промывных растворов концентрацией 1.1 г·л⁻¹ доосаждали при рН 3 до концентрации 0.005 г·л⁻¹. Полученный при этом осадок можно направить на стадию приготовления исходного раствора нитрата висмута.

Выводы

Проведенные исследования показали, что фармацевтическую субстанцию основного сукцината висмута состава $C_2H_4(COOBiO)_2$ целесообразно получать путем обработки моноклинной модификации α -Bi₂O₃ раствором янтарной кислоты при молярном отношении сукцинат-ионов к висмуту, равном 0.6–1.0, и температуре процесса 60–80°С. Экологически безопасным способом получения фармацевтической субстанции C₂H₄(COOBiO)₂ высокой степени очистки от примесных металлов и нитрат-ионов является обработка раствором янтарной кислоты α -Bi₂O₃, полученного при взаимодействии [Bi₆O₅(OH)₃](NO₃)₅·3H₂O с раствором NaOH.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с тематическим планом Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 121032500064-8 и Новосибирского государственного технического университета ТП-XXT-1_21.

Конфликт интересов

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

Благодарности

Авторы выражают благодарность ЦКП «ВТАН» НГУ за предоставленное оборудование для регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Информация о вкладе авторов

Е. В. Тимакова разработала концепцию работы, методику эксперимента, осуществила сбор, анализ и интерпретацию результатов работы, участвовала в написании текста статьи; Е. И. Бунькова выполнила все синтезы веществ, провела сбор данных литературы и оформила литературный обзор, участвовала в написании текста статьи; Л. И. Афонина провела исследования химического состава полученных образцов, участвовала в обработке и интерпретации результатов работы, написании текста статьи; Ю. М. Юхин консультировал по планированию и руководил проведением укрупненных лабораторных испытаний, участвовал в интерпретации полученных результатов, внес основной вклад в написание раздела о способе получения основного сукцината висмута; В. А. Володин провел исследования образцов методами спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК, осуществил интерпретацию полученных спектроскопических данных.

Информация об авторах

Тимакова Евгения Владимировна, к.х.н., доц., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7015-9231

- Бунькова Екатерина Игоревна,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4081-7619 Афонина Любовь Игоревна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5606-3022 Юхин Юрий Михайлович, д.х.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9261-0364 Володин Владимир Алексеевич, д.ф.-м.н., доц., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1431-8242

Список литературы

- Yang Y., Ouyang R., Xu L., Guo N., Li W., Feng K., Ouyang L., Yang Z., Zhou S., Miao Y. Bismuth complexes: Synthesis and applications in biomedicine // J. Coord. Chem. 2015. V. 68. N 3. P. 379–397. https://doi.org/10.1080/00958972.2014.999672
- Wang R., Li H., Ka-Yan Ip T., Sun H. Bismuth drugs as antimicrobial agents //Adv. Inorg. Chem. 2020. V. 75. P. 183–205.

https://doi.org/10.1016/bs.adioch.2019.10.011 [3] *Dore M. P., Lu H., Graham D. Y.* Role of bismuth in

- [5] Dore M. P., Eu H., Oranam D. P. Role of orshulti in improving Helicobacter pylori eradication with triple therapy //Gut. 2016. V. 65. N 5. P. 870–878. http://dx.doi.org/10.1136/gutjnl-2015-311019
- [4] Loh A., Ching Ong Y., Blair V. L. Kedzierski L., Andrews P. C. Bismuth (III) α-hydroxy carboxylates: Highly selective toxicity of glycolates towards Leishmania major // J. Biol. Inorg. Chem. 2015. V. 20. P. 1193–1203.

https://doi.org/10.1007/s00775-015-1299-6

[5] Murphy M. P., O'Neill L. A. J. Krebs cycle reimagined: The emerging roles of succinate and itaconate as signal transducers //Cell. 2018. V. 174. N 4. P. 780–784. https://doi.org/10.1016/j.cell.2018.07.030

- [6] Manna S. C., Zangrando E., Bencini A., Benelli C., Chaudhuri N. R. Syntheses, crystal structures, and magnetic properties of [Ln^{III}₂(Succinate)₃(H₂O)₂]× ×0.5H₂O [Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, and Dy]. Polymeric networks: Unusual ferromagnetic coupling in Gd derivative // Inorg. Chem. 2006. V. 45. N 22. P. 9114–9122. https://doi.org/10.1021/ic060807d
- [7] Karthik A. D., Geetha K. Synthesis of copper precursor, copper and its oxide nanoparticles by green chemical reduction method and its antimicrobial activity //J. Appl. Pharm. Sci. 2013. V. 3. N 5. P. 16–21. https://doi.org/10.7324/JAPS.2013.3504
- [8] Пат. РФ 2174508 (опубл. 2001). Способ получения сукцинатов d-металлов [Pat. RU 2174508 (publ. 2001). Method of preparing d-element succinate].
- [9] Галачиев С. М., Макоева Л. М., Джиоев Ф. К., Хаева Л. Х. Возможности эндогенного образования нитрозаминов в желудочном соке in vitro // Изв. Самарского НЦ РАН. 2011. Т. 13. № 1 (7). С. 1678–1680.
- [10] *Юхин Ю. М., Михайлов Ю. И.* Химия висмутовых соединений и материалов. М.: Изд-во СО РАН, 2001. С. 122–137.
- [11] Yukhin Y. M., Mishchenko K. V., Daminov A. S. Bismuth preoxidation for preparing solutions of salts. // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. P. 495–502. https:// doi.org/10.1134/S0040579517040303
- [12] De Gelder J., De Gussem K., Vandenabeele P., Moens L. Reference database of Raman spectra of biological molecules // J. Raman Spectrosc. 2007.
 V. 38. P. 1133–1147. https://doi.org/10.1002/jrs.1734
- [13] Krishnan S., Raj C. J., Priya S. N., Robert R., Dinakaran S., Das S. J. Optical and dielectric studies on succinic acid single crystals // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. N 8. P. 845–850. https://doi.org/10.1002/crat.200711102
- [14] Dhanya V. S., Sudarsanakumar M. R., Suma S., Prasanna S., Babu K. R., Kumar B. S., Roy S. M. Growth and characterization of a new polymorph of

lead succinate: A promising NLO material // J. Cryst. Growth. 2011. V. 319. P. 96–101.

https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.01.073

- [15] Arankumar A., Ramasamy P., Vishnu K., Jayaray M. K. Growth, structural, thermal, optical, and electrical properties of potassium succinate–succinic acid crystal // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. P. 3598–3607. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7858-8
- [16] Caires F. J., Lima L. S., Carvalho C. T., Ionashiro M. Thermal behaviour of succinic acid, sodium succinate and its compounds with some bivalent transition metal ions // Thermochim. Acta. 2010. V. 500. P. 6–12. https://doi.org/10.1016/j.tca.2009.11.015
- [17] Deacon G. B., Phillips R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination // Coord. Chem. Rev. 1980. V. 33. P. 227–250. https://doi.org/10.1016/S0010-8545(00)80455-5
- [18] Мацкевич Н. И., Семерикова А. Н., Гельфонд Н. В., Мацкевич М. Ю., Ткачев Е. Н., Ануфриева О. И., Мартынец В. Г. Энтальпия образования ниобата висмута, замещенного эрбием // ЖНХ. 2020. Т. 65. № 5. С. 669–672. https://doi.org/10.31857/S0044457X20050165

[*Matskevich N. I., Semerikova A. N., Gelfond N. V., Matskevich M. Yu., Tkachev E. N., Anufrieva O. I., Martynetz V. G.* Enthalpy of Formation of Erbium-Doped Bismuth Niobate // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 743–746. https://doi.org/10.1134/S0036023620050162].

[19] Yokobayashi H., Nagase K., Muraishi K. The thermal decomposition reactions of bivalent metal succinates in the solid state // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1975. V. 48. P. 2789–2792. https://doi.org/10.1246/bcsj.48.2789

[20] Пат. РФ 27402592 (опубл. 2021). Способ получения висмута сукцината основного [Pat. RU 2740292 (publ. 2021). Method for producing base bismuth succinate]. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ НАНОМАТЕРАЛЫ НА ОСНОВЕ СТЕАРАТА МЕДИ(II) КАК АНТИФРИКЦИОННЫЕ ДОБАВКИ К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

© И. Е. Уфлянд¹, И. Н. Щербаков¹, Л. Д. Попов¹, Е. Г. Дроган², М. А. Таутиева², В. Э. Бурлакова²

 Южный федеральный университет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, д. 7
 Донской государственный технический университет, 344000, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, д. 1 E-mail: ieuflyand@sfedu.ru

> Поступила в Редакцию 23 апреля 2021 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 18 июня 2021 г.

Разработан простой и доступный метод получения медьсодержащих трибологических наноматериалов термолизом стеарата меди(II) при 300°С. Полученные материалы исследованы методами рентгеновской дифракции, атомно-силовой микроскопии и седиментационного анализа. Показано, что размер кристаллитов не зависит от времени термолиза. Изучены трибологические свойства смазочных материалов с добавками полученных медьсодержащих наноматериалов (0.025–0.2%) на торцевой машине трения. При оптимальной концентрации наноматериалов (0.05%) коэффициент трения является самым низким.

Ключевые слова: *стеарат меди(II); медьсодержащие наноматериалы; термолиз; антифрикционные добавки; смазочные масла* DOI: 10.31857/S0044461821070070

В последнее время значительно возросло внимание исследователей к использованию нанопорошков металлов в качестве добавок к смазочным материалам [1]. Основные преимущества таких смазочных материалов обусловлены их плакирующей способностью, заключающейся в идеальном заполнении микродефектов поверхности трения наночастицами металлов в составе смазочной среды, что приводит к значительному снижению шероховатости трущихся поверхностей и коэффициента трения. В настоящее время получен широкий спектр наноматериалов, используемых в качестве присадок к смазочным маслам. Среди них материалы, содержащие наночастицы металлов, их оксидов и сульфидов [2-4]. Особый интерес вызывают медьсодержащие наноматериалы благодаря своей способности образовывать обладающую уникальными свойствами медную пленку на поверхности трущихся металлов [5]. Свойства, возможность и эффективность направленного использования наноматериалов в трибологии определяются

их составом, структурой и морфологией [6], а также условиями получения [7].

Среди существующих методов получения термолиз соединений металлов является одним из самых простых и доступных методов получения наночастиц с небольшими дефектами кристаллической структуры, узким распределением по размерам и настраиваемыми формами [8, 9]. Среди несомненных преимуществ термолиза следует отметить экономичность и экологичность, возможность контроля условий синтеза, отсутствие необходимости в специальном оборудовании, обеспечение контроля состава, однородности, чистоты полученных наноматериалов [10, 11].

Прекурсоры получения наночастиц металлов должны характеризоваться высокой чистотой, простотой обращения, удобством хранения, нетоксичностью, разложением при низких температурах и т. д. Важным классом таких прекурсоров являются карбоксилаты металлов [12, 13]. Среди них наибольшее внимание привлекли соли металлов с длинноцепочечными карбоновыми кислотами, поскольку карбоксилат-ионы являются эффективными стабилизаторами образующихся наночастиц.

Цель работы — получение медьсодержащих наноматериалов термолизом стеарата меди и исследование возможности их использования в качестве металлоплакирующей добавки для снижения трения и износа при конструировании смазочных материалов.

Экспериментальная часть

Стеарат натрия ($C_{17}H_{35}COONa$) (х.ч., ООО «Химстаб» и ≥99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 800673), CuSO₄·5H₂O (х.ч., ≥99.5%, ООО «ХимСоюз»), этанол (ч.д.а., ООО «Иреа 2000»), бензол и гексан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), вазелиновое масло (ООО АО «РЕАХИМ») были использованы без дополнительной очистки.

Стеарат меди $(C_{17}H_{35}COO)_2$ Си получали по ранее описанной методике [14] взаимодействием водных растворов $C_{17}H_{35}COONa$ и CuSO₄·5H₂O. Более низкая чистота исходного отечественного реагента является причиной необходимости введения дополнительной стадии очистки продукта реакции из бензола.

Навеску (C₁₇H₃₅COO)₂Cu (0.6–0.8 г) в фарфоровом тигле помещали в муфельную печь на 20–270 мин. Печь нагревали со скоростью 50 град·мин⁻¹ до достижения температуры 300°С и выдерживали при этой температуре в течение 1 ч. Затем печь охлаждали до комнатной температуры, целевой продукт измельчали ультразвуковой обработкой в этаноле в течение 20 мин, полученный коллоидный раствор сушили на воздухе.

Термогравиметрию (ТГ) и дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на дериватографе Perkin Elmer Diamond TG/DTA на воздухе со стандартом α-Al₂O₃ со скоростью 100 град мин⁻¹ в интервале 20–800°С.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре ARLTMX'TRA Powder (Thermo Fisher Scientific) с излучением $Cu_{K_{\alpha}}$ ($\lambda_{Cu} = 1.54184$ Å) в диапазоне 2 $\theta = 5-80^{\circ}$ со скоростью сканирования 50 град мин⁻¹ при температуре 25°С для определения фазового состава и размера кристаллитов.

Атомно-силовая микроскопия (ACM) выполнялась на PHYWE Compact AFM (тип зонда 190Al-G) в полуконтактном режиме с использованием зонда из монокристаллического кремния с алюминиевым покрытием со скоростью сканирования 0.3 мс/линия. Для анализа изображений использовалось программное обеспечение Gwyddion 2.10. Перед анализом ACM полученные наноматериалы подвергали ультразвуковой обработке в этаноле в течение 30 мин, затем коллоидный раствор наноматериалов наносили на покровное стекло и сушили на воздухе.

Для седиментационного анализа была использована центрифуга CPS Disk Centrifuge DC 24000 (CPS). Образцы анализировали, вводя 0.1 мл их водной дисперсии в градиентный раствор. Предварительно был получен образец дисперсии наночастиц меди в дистиллированной воде обработкой в ультразвуковой ванне в течение 30 мин.

В качестве смазочного состава для изучения трения пары сталь-сталь использовали вазелиновое масло, а также вазелиновое масло с добавлением наноматериалов. Вазелиновое масло использовали в качестве основы для смазочных композиций, так как оно практически не содержит примесей и является инактивной смазочной средой. Смазочные композиции готовили путем смешения вазелинового масла и полученных нанопорошков в определенной пропорции в стеклянном стакане и диспергировали в ультразвуковом шейкере PSB-Hals в течение 15 мин для обеспечения равномерного диспергирования и хорошей стабильности суспензии.

Трибологические испытания проводили на торцевой машине трения типа УМТ-200 (НПЦ «Конверсресурс»). Скорость вращения диска без нагрузки не превышала 2900 об мин⁻¹, нормальная сила испытуемых образцов находилась в пределах от 0 до 200 кг. Общий диаметр плоского образца составлял 50 мм, диаметр каждого подвижного стержня (3 шт.) — 10 мм, площадь трения на конце каждого стержня — 1.5 см². Перед трибологическим испытанием исходные поверхности стального диска и стальных пальцев были подготовлены шлифованием и полировкой наждачной бумагой зернистостью 600, промыты дистиллированной водой, затем гексаном и высушены на воздухе. Смазочный состав помещали в металлическую емкость, к которой прикрепляли резьбу с отверстием под стальной диск. Исследование изменения коэффициента трения проводили при заданной нагрузке и температуре окружающей среды 25°С в течение 60 мин. Скорость скольжения образцов составляла 0.35 м с⁻¹, длина пути скольжения – 2400 м. Каждый тест повторяли 3 раза.

Обсуждение результатов

На кривой ДСК ($C_{17}H_{35}COO$)₂Cu (рис. 1) присутствует только один эндопик при 111°C, который соответствует температуре перехода от твердой фазы к жидкой. Это соединение термически стабильно до 260°C, а дальнейшее нагревание приводит к разложе-



Рис. 1. Кривые термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии образца (C₁₇H₃₅COO)₂Cu.

нию комплекса. В интервале температур 260–430°C наблюдается потеря массы 74%. Поведение кривой в этом интервале свидетельствует об эндотермическом характере процесса. Масса твердого остатка 26%. С учетом данных ТГ дальнейшие исследования по получению медьсодержащих наноматериалов проводили при температурах выше 300°C.

В процессе термолиза (С17Н35СОО)2Си металлический порошок не образуется в течение 20 мин (рис. 2, a). Увеличение времени термолиза до 60 мин приводит к образованию металлической меди, что подтверждается наличием типичных пиков отражения в областях 42° и 50° (рис. 2, б). Последующее увеличение времени термолиза до 80 мин сопровождается увеличением интенсивности пиков, соответствующих металлической меди (рис. 2, в). На дифрактограммах продуктов (рис. 2, г, д), полученных термолизом (С17Н35СОО)2Си в течение 160 и 270 мин, появляется пик в области угла $2\theta = 38^{\circ}$, характеризующий оксид меди(I). В дальнейших исследованиях с использованием седиментационного анализа, АСМ и трибологических испытаний использовали порошок, полученный термолизом (C₁₇H₃₅COO)₂Cu в течение 80 мин.

Данные рентгенофазового анализа показывают, что размер кристаллитов не зависит от времени термолиза (см. таблицу).



Рис. 2. Рентгенограммы образцов, синтезированных термолизом (C₁₇H₃₅COO)₂Cu при температуре 300°C в течение 20 (*a*), 60 (*б*), 80 (*в*), 160 (*г*) и 270 мин (*d*).

Частицы меди имеют преимущественно овальную форму с размером до 50 нм (рис. 3). Кроме того, встречаются частицы с формой, близкой к сферической в основании, и значительно более крупными размерами до 100–200 нм. Необходимо отметить, что размер полученных наночастиц меди практически не зависит от производителя исходных реагентов, используемых при синтезе ($C_{17}H_{35}COO$)₂Cu (рис. 3, *a'*–*в'*). Распределение частиц меди по размерам полидисперсное (рис. 4): размеры 85% частиц находятся в диапазоне 0–100 нм, максимум дифференциальной кривой соответствует частицам размером 40 нм. Полученные данные согласуются с результатами ACM и РФА.

Нанопорошок меди, полученный термолизом (C₁₇H₃₅COO)₂Cu, использовали в трибологических

Межплоскостное расстояние и	размер кристаллитов	образцов меди,	синтезированных из	$(C_{17}H_{35})$	5COO)20	Cu
-----------------------------	---------------------	----------------	--------------------	------------------	---------	----

Время термолиза, мин	20, град	Межплоскостное расстояние d, нм	Размер кристаллитов <i>D</i> _{ср} , нм
60	43	0.214	9
80	44	0.218	10
160	44	0.218	9
270	43	0.216	11



Рис. 3. Топография поверхности пленки, образовавшейся на тигле после термолиза (C₁₇H₃₅COO)₂Cu, полученного из C₁₇H₃₅COONa отечественного (OOO «Химстаб») (*a*–*в*) и зарубежного производителя (Sigma-Aldrich, кат. номер 800673) (*a*'–*в*').

а, *a*' — двумерное изображение; *б*, *б*' — трехмерное изображение; *в*, *в*' — профиль сканирования.

исследованиях на торцевой машине трения в качестве металлоплакирующей добавки в вазелиновом масле в паре трения сталь–сталь (рис. 5). Оптимальная концентрация наночастиц меди в вазелиновом масле, максимально снижающая коэффициент трения, соответствует 0.05%. Повышение содержания наночастиц приводит к увеличению коэффициента трения. Снижение коэффициента трения пары сталь–сталь обусловлено образованием на трущихся поверхностях антифрикционной плакирующей медной пленки,



Рис. 4. Распределение размера частиц порошка меди по количеству (*a*) и массе (δ).



Рис. 5. Зависимость коэффициента трения от концентрации наночастиц меди в смазке при нагрузке 49 (*a*), 98 H (*б*). *1* — 0.025%, *2* — 0.05%, *3* — 0.1%, *4* — 0.2%; *5* — вазелиновое масло.

которая значительно снижает контактные напряжения в зоне трения и тем самым предотвращает износ трибопары [12, 13].

Трибологическое поведение смазочных материалов непосредственным образом связано с шероховатостью трущихся поверхностей, которая определяется дефектами поверхности и наличием крупных кристаллических агломератов в композитных покрытиях [15, 16]. Исследование топографии стальной поверхности до и после трения (рис. 6) показывает, что максимальный разброс топографических высот вдоль оси Z для стальной поверхности до трения составляет 130 нм (рис. 6, a). На поверхности присутствуют царапины и неровности, что является результатом механической подготовки образцов перед трением. Кроме того, на поверхности стали после трения (рис. 6, δ) наблюдается множество наноразмерных частиц, которые в результате сдвиговых напряжений образуют антифрикционную защитную пленку на поверхности стали. Разброс топографических высот по



Рис. 6. Результаты атомно-силовой микроскопии поверхности стали до трения (*a*) и после трения (*б*) в вазелиновом масле с добавкой нанопорошка меди.

оси *Z* значительно уменьшается и составляет 40 нм. Профиль сканирования поверхности после трения свидетельствует о сглаживании поверхности образца в результате образования медной пленки.

Выводы

Разработанный метод получения медьсодержащих наноматериалов путем термолиза стеарата меди(II) при 300°С является простым и экономичным, что предопределяет возможность его использования для крупномасштабного производства. Основным параметром, влияющим на фазовый состав и размер кристаллитов меди, является время термолиза, что позволяет управлять процессами синтеза и получать наноматериалы определенного фазового состава в зависимости от требований к условиям эксплуатации. Исследование трибологических параметров пары трения сталь-сталь на торцевой машине трения позволило выбрать оптимальную концентрацию медьсодержащих наноматериалов в смазках. Экспериментально доказано снижение коэффициента трения на 48% при добавлении в состав вазелинового масла синтезированных наночастиц меди в сравнении с тем же показателем при трении пары сталь-сталь в чистом вазелиновом масле, что обусловлено формированием на стальной поверхности антифрикционной плакирующей медной пленки и уменьшением параметров шероховатости поверхности.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. Е. Уфлянд, И. Н. Щербаков и Л. Д. Попов синтезировали стеарат меди, провели исследование его физико-химических свойств, получили медьсодержащие наноматериалы, изучили их состав, размеры и морфологию; Е. Г. Дроган, М. А. Таутиева и В. Э. Бурлакова получили смазочные материалы на основе вазелинового масла и медьсодержащих наноматериалов, провели исследование их трибологических характеристик.

Информация об авторах

Уфлянд Игорь Ефимович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7164-8168 Щербаков Игорь Николаевич, д.х.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7799-5075

Попов Леонид Дмитриевич, к.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9565-8005 Дроган Екатерина Геннадьевна, к.т.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4002-2082 Таутиева Марина Анатольевна, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-5605-7709 Бурлакова Виктория Эдуардовна, д.т.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3779-7079

Список литературы

- Uflyand I. E., Zhinzhilo V. A., Burlakova V. E. Metalcontaining nanomaterials as lubricant additives: Stateof-the-art and future development // Friction. 2019. V. 7. N 2. P. 93–116.
 - https://doi.org/10.1007/s40544-019-0261-y
- [2] Thakre A. A., Thakur A. Study of behaviour of aluminium oxide nanoparticles suspended in SAE20W40 oil under extreme pressure lubrication // Ind. Lubr. Tribol. 2015. V. 67. N 4. P. 328–335. https://doi.org/10.1108/ILT-06-2014-0057
- [3] Ilie F., Covaliu C. Tribological properties of the lubricant containing titanium dioxide nanoparticles as an additive // Lubricants. 2016. V. 4. N 2. P. 12. https://doi:10.3390/lubricants4020012
- [4] Jatti V. S., Singh T. P. Copper oxide nano-particles as friction reduction and anti-wear additives in lubricating oil // J. Mech. Sci. Technol. 2015. V. 29. N 2. P. 793–798. https://doi.org/10.1007/s12206-015-0141-y
- [5] Dai W., Kheireddin B., Gao H., Liang H. Roles of nanoparticles in oil lubrication // Tribol. Int. 2016.
 V. 102. P. 88–98. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2016.05.020
- [6] Noh T. H., Jung O.-S. Recent advances in various metal-organic channels for photochemistry beyond confined spaces // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. N 9. P. 1835–1843.

https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00291

- [7] Goesmann H., Feldmann C. Nanoparticulate functional materials // Angew. Chem. Int. Ed. 2010.
 V. 49. N 8. P. 1362–1395. https://doi.org/10.1002/anie.200903053
- [8] Reverberi A. P., Kuznetsov N. T., Meshalkin V. P., Salerno M., Fabiano B. Systematical analysis of chemical methods in metal nanoparticles synthesis // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. N 1. P. 59–66. https://doi.org/10.1134/S0040579516010127
- [9] Eom Y, Abbas M., Noh H. Y. Morphology-controlled synthesis of highly crystalline Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ nanoparticles using a facile thermal decomposition method // RSC Adv. 2016. V. 6. N 19. P. 15861–15867. https://doi.org/10.1039/C5RA27649G
- [10] Effenberger F. B., Couto R. A., Kiyohara P. K., Machado G., Masunaga S. H., Jardim R. F.,

Rossi L. M. Economically attractive route for the nanon

preparation of high quality magnetic nanoparticles by the thermal decomposition of iron(III) acetylacetonate // Nanotechnology. 2017. V. 28. N 11. ID 115603. https://doi.org/10.1088/1361-6528/aa5ab0

- [11] Fereshteh Z., Salavati-Niasari M. Effect of ligand on particle size and morphology of nanostructures synthesized by thermal decomposition of coordination compounds // Adv. Colloid Interface Sci. 2017. N 243. P. 86–104. https://doi.org/10.1016/j.cis.2017.03.001
- [12] Kharissova O. V., Irkha V. A., Drogan E. G., Burlakova V. E., Zhinzhilo V. A., Uflyand I. E. Nanomaterials derived from a copper cinnamate complex with 4'-phenyl-2,2':6',2"-terpyridine as antifriction and anti-wear additives for oil lubricants // Tribol. Lett. 2021. V. 69. N 1. ID 16. https://doi.org/10.1007/s11249-020-01394-7
- [13] Kharissova O. V., Irkha V. A., Drogan E. G., Zagrebelnaya A. I., Burlakova V. E., Shcherbakov I. N., Popov L. D., Uflyand I. E. Copper-containing

nanomaterials derived from copper(II) laurate as antifriction additives for oil lubricants // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2021. V. 31. N 3. P. 934– 944. https://doi.org/10.1007/s10904-020-01855-5

- [14] Gönen M., Egbuchunam T. O., Balköse D., İnal F., Ülkü S. Preparation and characterization of magnesium stearate, cobalt stearate, and copper stearate and their effects on poly(vinyl chloride) dehydrochlorination // J. Vinyl Addit. Technol. 2015. V. 21. N 4. P. 235– 244. https://doi.org/10.1002/vnl.21384
- [15] Magonov S. N., Whangbo M.-H. Surface Analysis with STM and AFM: Experimental and Theoretical Aspects of Image Analysis. Weinheim: Wiley, 2008. P. 47–63.
- [16] Janus J., Fauxpoint G., Arntz Y., Pelletier H., Etienne O. Surface roughness and morphology of three nanocomposites after two different polishing treatments by a multitechnique approach // Dent. Mater. 2010. V. 26. N 5. P. 416–425. https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.09.014

= ВОДОРОДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ =

УДК 544.45, 544.47

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ПРОПАН-БУТАНОВОЙ СМЕСИ В СОВМЕЩЕННОМ ПРОЦЕССЕ МАТРИЧНОЙ И ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ

© А. В. Озерский^{1,2}, А. В. Никитин^{1,2}, Я. С. Зимин^{1,2}, В. И. Савченко¹, И. В. Седов¹, В. С. Арутюнов^{1,2}

 ¹ Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
 ² Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4 E-mail: alex.ozersky.1992@gmail.com

> Поступила в Редакцию 15 апреля 2021 г. После доработки 15 апреля 2021 г. Принята к публикации 29 апреля 2021 г.

Проведены испытания совмещенного процесса матричной конверсии пропан-бутановой смеси и последующей каталитической паровой конверсии выходящего газа матричной конверсии в водородсодержащий газ. Для матричной конверсии пропан-бутановой смеси определена область оптимальных параметров проведения процесса. Показано, что введение дополнительной стадии каталитической паровой конверсии позволяет улучшить показатели продуктового газа матричной конверсии, важнейшим из которых является содержание водорода.

Ключевые слова: *пропан; бутан; синтез-газ; матричная конверсия; паровая конверсия* DOI: 10.31857/S0044461821070082

Важной экономической и экологической залачей является вовлечение в промышленную переработку попутного нефтяного газа, представляющего собой смесь легких углеводородов С1-С8 и являющегося побочным продуктом нефтедобычи. Особенно это актуально для попутных нефтяных газов второй и более высоких ступеней сепарации нефти. Плотность и содержание компонентов С3+ в попутных нефтяных газах этих ступеней значительно выше, чем в газах первой ступени. Например, плотность газа второй ступени сепарации может превышать 1700 г⋅м-3, а содержание С₃₊ — 1000 г ⋅ м⁻³. С учетом того что объем газа вторичного отбора составляет около 10% от общего объема отделяемого газа, сжигается неоправданно большое количество ценного сырья [1]. Это происходит по нескольким причинам: из-за низкого давления

транспортировка попутного нефтяного газа такого состава по трубопроводам затруднена; значительная часть попутных нефтяных газов приходится на месторождения небольшого объема [2], для которых использование традиционных процессов газохимической переработки на основе парового или автотермического риформинга экономически нерентабельно [3]; высокое содержание углеводородов C_{2+} в газе приводит к необходимости дополнительной стадии предриформинга тяжелых гомологов метана в отдельном реакторе [4, 5]. Поэтому для вовлечения попутных нефтяных газов второй и более высоких ступеней сепарации необходимы принципиально новые решения.

Перспективным способом переработки попутных нефтяных газов может стать матричная конверсия углеводородных газов в синтез-газ. Это некатали-

тический автотермический процесс, позволяющий перерабатывать углеводородное сырье с большой производительностью и энергоэффективностью. Процесс протекает в газовой фазе вблизи поверхности проницаемой для газа матрицы, в которой происходит рекуперация тепла продуктов конверсии за счет интенсивного теплообмена между фронтом пламени и поверхностью матрицы. Конвертируемый газ проходит через матрицу, разогреваясь при этом до температуры 900–1100°С, необходимой для обеспечения устойчивого режима окислительной конверсии богатых топливом смесей, конверсия которых невозможна в обычных условиях [6]. Аналогичный метод фильтрационного горения применим и для переработки нефтяных остатков [7].

Проводимые ранее исследования матричной конверсии были посвящены в основном конверсии метана или природного газа с содержанием углеводородов C₂₊, не превышающим 2 мол% [6]. В работе [8] были проведены эксперименты по матричной конверсии в лабораторном конверторе пропан-бутановой смеси.

Помимо получения синтез-газа — основного промежуточного продукта современной газохимии большой интерес вызывает получение водорода, в том числе из-за возможности создания мобильных источников электроэнергии на основе топливных элементов [9]. Однако в синтез-газе, получаемом парциальным окислением углеводородов (в том числе матричной конверсией), содержание водорода ниже, чем в синтез-газе, получаемом в процессе паровой конверсии. Кроме того, в синтез-газе матричной конверсии содержится ацетилен, который является предшественником сажеобразования и каталитическим ядом. В данной работе рассматривается возможность улучшения параметров получаемого синтез-газа по схеме, представленной на рис. 1.

Топливо *I* (пропан-бутановая смесь) и воздух *II* подаются в матричный конвертор. Выходящий из

матричного конвертора синтез-газ V очищается от воды и сажи. Далее сухой синтез-газ VII подается на вход каталитического реактора паровой конверсии. На вход каталитического реактора также подается пар IV, сгенерированный за счет рекуперации тепла матричной конверсии.

Цель работы — оценка возможности реализации и эффективности совмещенного процесса получения водорода, включающего последовательную комбинацию матричной конверсии пропан-бутановой смеси и стадии каталитической паровой конверсии, необходимой для корректировки состава получаемого синтез-газа.

Экспериментальная часть

Испытания по получению водорода из пропан-бутановой смеси проводили на экспериментальном стенде совмещенной матричной и паровой конверсии углеводородов производительностью до 10 нм³·ч⁻¹ по входному газу (рис. 2). Производительность каталитического реактора паровой конверсии составляла до 1 нм³·ч⁻¹ по входящему синтез-газу. В качестве окислителя использовали атмосферный воздух. На вход реактора паровой конверсии подавалась лишь часть газа, выходящего из матричного конвертора.

Пропан-бутановая смесь подается из газгольдера. Воздух подается компрессором. На вход регулятора расхода газы подаются при давлении на 1–2 атм выше, чем давление в реакторе. После регуляторов расхода газов топливо и окислитель перемешиваются, и газовая смесь заданного состава направляется в матричный конвертор. Поджиг топливо-воздушной смеси в матричном конверторе осуществляется при атмосферном давлении высоковольтной свечой. После выхода матричного конвертора на температурный режим продукты матричной конверсии от-



Рис. 1. Схема совмещенного процесса некаталитической матричной конверсии углеводородных газов и каталитической паровой конверсии получаемого синтез-газа.

I — топливо, *II* — воздух, *III* — вода, *IV* — пар, *V* — влажный синтез-газ, *VI* — слив воды и сажи, *VII* — сухой синтез-газ на корректировку, *VIII* — синтез-газ корректированного состава.



Рис. 2. Схема совмещенной установки матричной и паровой конверсии легких углеводородов в водородсодержащий газ.

М — манометр, РРГ — регулятор расхода газа, Н1 — дозирующий насос, КШ1–КШ6 — шаровые краны, В1–В3 — вентили тонкой регулировки, ГЧ — газовые часы, С1,2 — сепараторы, Е1,2 — емкости для сбора воды.

крытием шарового крана КШ5 подаются на каталитический блок совмещенной установки. Расход газа, проходящего через каталитический блок, задается игольчатым вентилем В2 и детектируется газовыми часами. Давление в блоке матричной конверсии задается игольчатым вентилем В1. Генерация пара, подаваемого в каталитический реактор паровой конверсии, осуществляется в теплообменнике ТО за счет тепла отходящих продуктов матричной конверсии. Регулировка расхода пара осуществляется изменением расхода воды, подаваемой насосом. После дросселирования на игольчатом вентиле В2 водородсодержащий газ отделяется от воды в сепараторе С2.

Измерение концентрации основных компонентов получаемого сухого синтез-газа (H₂, CO, CO₂, СН₄, О₂ и N₂) проводили непрерывно в режиме реального времени газоанализатором марки MRU Air серии SWG 200-1 (MRU GmbH). Количество образовавшихся углеводородов С2+ определяли газовым хроматографом марки Кристалл 500 (ЗАО СКБ «Хроматэк») с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Расход воздуха и пропан-бутановой смеси задавался регуляторами расхода газа BronkhorstHigh-Tech. В качестве исходного углеводородного сырья использовалась пропан-бутановая смесь марки СПБТ (ООО «ЛУКОЙЛ-Пермнефтеоргсинтез») по ГОСТ 20448-90 «Газы углеводородные, сжиженные, топливные для коммунально-бытового потребления». Состав пропан-бутановой смеси определяли перед каждой серией испытаний. Каталитический реактор паровой конверсии был загружен промышленным катализатором паровой конверсии углеводородов НИАП-18 (ООО «НИАП-катализатор»).

Соотношение $O_2/\Sigma c$ характеризует состав топливовоздушной смеси, подаваемой на вход матричного конвертора, и рассчитывается как отношение концентрации кислорода к сумме атомов углерода. Сумма атомов углерода рассчитывается по формуле

$$\Sigma c = 4c(CH_4) + 6c(C_2H_6) + 8c(C_3H_8) + 10c(C_4H_{10}),$$

где *с* — концентрация углеводорода в исходной смеси матричной конверсии.

Обсуждение результатов

При увеличении расхода исходной смеси наблюдается линейный рост концентрации основных компонентов синтез-газа — H₂ и CO. Концентрация CO₂, наоборот, линейно снижается (рис. 3). Это может свидетельствовать о перераспределении вклада процессов полного и парциального окисления, что может объясняться изменением температурного режима процесса при увеличении расхода исходной смеси. Увеличение расхода (увеличение мощности процесса) приводит к линейному росту температуры в объеме конвертора и температуры рабочей стороны матрицы.

Концентрация ацетилена в этих условиях составляла 0.4–0.6 об%. Следует отметить, что для стабиль-



Рис. 3. Зависимость концентрации основных компонентов синтез-газа при конверсии пропан-бутановой фракции от расхода смеси при О₂/Σ*c* = 0.8.

$$1 - CO_{2} - H_{2}, 3 - CO_{2}, 4 - CH_{4}, 5 - C_{2}H_{2}$$

ного протекания процесса необходимо поддерживать температуру рабочей стороны матрицы и в объеме конвертора в интервале 900–1100°С. При более низких температурах происходит затухание процесса, а при более высоких — перегрев конвертора.

По мере увеличения расхода смеси происходит существенный разогрев рабочей стороны матрицы (рис. 4). При $V = 34.3 \text{ нм}^{3} \cdot \text{ч}^{-1}$ и $\Sigma O_2/c = 0.8$ ее температура достигла ~1100°С — максимальной температуры, при которой возможна матричная конверсия без перегрева реактора. С увеличением расхода наблюдалось снижение температуры входной стороны матрицы, что связано с увеличением конвективного уноса тепла с входящим газовым потоком, влияние которого при расходах выше 23 м³·ч⁻¹ становится более суще-



Рис. 4. Зависимость температуры в разных точках конвертора при матричной конверсии пропан-бутановой смеси от расхода газовой смеси при коэффициенте избытка окислителя O₂/Σc = 0.8.

1 — температура в объеме конвертора, 2 — температура рабочей стороны матрицы, 3 — температура входной стороны матрицы.



Рис. 5. Зависимость концентрации компонентов синтез-газа при матричной конверсии пропан-бутановой фракции от расхода исходной смеси при $O_2/\Sigma c = 0.735$. $l - CO, 2 - H_2, 3 - CO_2, 4 - CH_4, 5 - C_2H_2$.

ственным по сравнению с кондуктивным переносом тепла через тело матрицы и стенки реактора. Изза разогрева конвертора максимально достигнутый расход исходной смеси при отношении $O_2/\Sigma c = 0.8$ составил 34.3 нм³·ч⁻¹. На основании результатов, полученных для $O_2/\Sigma c = 0.8$, был сделан вывод о том, что при расходах $V > 28 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ (для данного расхода измеренная температура в объеме конвертора была равна 1078°С, т. е. приближалась к 1100°С) желательно проводить процесс при более низких значениях отношения $O_2/\Sigma c$ (рис. 5).

Для $O_2/\Sigma c = 0.735$ перераспределение концентраций продуктов с увеличением расхода исходной



Рис. 6. Зависимость температуры в различных точках матричного конвертора от расхода пропан-бутановой смеси при O₂/Σ*c* = 0.735.

1 — температура в объеме конвертора, 2 — температура рабочей стороны матрицы, 3 — температура входной стороны матрицы.

смеси свыше 18.8 нм³·ч⁻¹ объясняется изменением температурного режима конверсии, способствующего увеличению вклада реакции парциального окисления по сравнению с полным окислением. Однако до расхода смеси ~18.8 нм³·ч⁻¹ концентрация CO₂ в продуктах превышает концентрацию CO, что может свидетельствовать о нестабильном режиме конверсии при небольших расходах, при которых для поддержания температуры процесса значительная часть углеводородного газа расходуется в реакции полного окисления до CO₂ (рис. 6).

Резкое падение при $V = 18.8 \text{ нм}^{3} \cdot \text{ч}^{-1}$ температуры входной стороны матрицы может объясняться отрывом пламени от поверхности матрицы при росте линейной скорости реакционной смеси. Стабилизация процесса матричной конверсии при $O_2/\Sigma c = 0.735$ происходит при V = 20-25 нм³·ч⁻¹. Таким образом, за счет снижения отношения О2/Ус до 0.735 удалось снизить разогрев конвертора и достигнуть стабильного режима его работы в диапазоне расходов смеси 28-34 нм³·ч⁻¹, т. е. практически до максимального расхода, доступного для данной конструкции конвертора. Так как при увеличении расхода смеси выше 35 нм³·ч⁻¹ наблюдалось повышение давления в конверторе, влияние давления на матричную конверсию пропан-бутановой смеси было оценено в отдельной серии экспериментов.

В процессах предриформинга насыщенных углеводородов С₂₊ для предотвращения образования углеродных отложений процесс проводят при отношении пар/углеводород = 2.5–4 [10]. Синтез-газ матричной конверсии помимо непрореагировавших исходных углеводородов содержит непредельные углеводороды

25

5

350

450

%90 '3

T, °C Рис. 7. Температурная зависимость концентрации основных компонентов водородсодержащего газа на выходе из блока каталитической паровой конверсии при отношении расхола пар/синтез-газ ~ 3.2.

550

650

750

$$I - H_2, 2 - CO, 3 - CO_2.$$

(этилен, ацетилен, следы пропилена). Было показано [11], что при каталитической паровой конверсии присутствие этилена способствует коксообразованию. В настоящей работе паровой риформинг полученного матричной конверсией синтез-газа проводили при отношении пар/входящий газ ~3.2. Объемная скорость составляла 12 500 ч⁻¹, загрузка катализатора — 142 г. Состав синтез-газа на входе в каталитический блок (об%): H₂ — 10.5, CO — 12, CO₂ — 4.1, CH₄ — 2.1, C₂H₂ — 0.56, C₂H₄ — 0.4, азот — остальное. Состав синтез-газа несколько отличался от оптимального, так как одной из целей каталитических испытаний была оценка паровой конверсии непрореагировавшего метана в составе синтез-газа.

Каталитическая конверсия начинается при температуре в слое катализатора T = 380°С. В интервале температур 380–500°С происходит приближение к равновесию в реакции паровой конверсии монооксида углерода. При этом отношение H₂/CO в получаемом синтез-газе увеличивается от 0.9 до 1.73 (рис. 7). Более высокие температуры способствуют сдвигу равновесия реакции влево: согласно [12], при повышении температуры с 426 до 704.4°С константа равновесия реакции (1) снижается с 9.03 до 1.52.

CO + H₂O
$$\rightleftarrows$$
 CO₂ + H₂, ΔH°_{298} =
= -41 кДж·моль⁻¹·K⁻¹. (1)

Максимальная концентрация CO_2 наблюдается при температуре около 515°С. Увеличение концентрации СО в интервале 510–720°С помимо указанного выше сдвига равновесии реакции (1) также обусловлено увеличением вклада парового риформинга метана (рис. 8), протекающего по реакции



Рис. 8. Температурная зависимость конверсии CH₄, C₂H₂, CO в блоке каталитической конверсии. *I* — C₂H₂, *2* — CH₄, *3* — CO.



878

Компонент	<i>I</i> + <i>II</i> — исходная смесь			VII — сухой синтез-газ			VIII — синтез-газ корректированного состава		
	об%	<i>V</i> , м ³ ·ч ⁻¹	<i>V</i> , кг∙ч ^{−1}	об%	<i>V</i> , м ³ ·ч ⁻¹	<i>V</i> , кг∙ч ⁻¹	об%	<i>V</i> , м ³ ·ч ⁻¹	<i>V</i> , кг∙ч ⁻¹
CH ₄	0.12	0.02	0.0	1.9	0.4	0.3	0.4	0.1	0.1
C_2H_6	1.3	0.25	0.3						
C_3H_8	5.6	1.07	2.1						
C_4H_{10}	1.02	0.19	0.5						
O ₂	19.3	3.7	5.2						
N ₂	72.5	13.7	17.2	67.8	13.7	17.2	62.8	13.7	17.2
H ₂				10.0	2.0	0.18	17.2	3.8	0.34
CO				14.4	2.9	3.7	13.3	2.9	3.6
CO ₂	0.07	0.01	0.0	4.8	1.0	1.9	6.2	1.4	2.7
$\mathrm{C_{2}H_{4}}$				0.4	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
C_2H_2				0.6	0.1	0.1	0.0	0.0	0.0
Сумма	100	18.95	25.4	100.0	20.3	23.5	100.0	21.9	23.9

Материальный баланс совмещенного процесса матричной и паровой конверсии пропан-бутановой смеси при ее расходе 1.55 м³·ч⁻¹ (расход воздуха 17.4)

CH₄ + H₂O
$$\rightleftarrows$$
 CO + 3H₂, ΔH°_{298} =
= 205.8 кДж моль⁻¹·K⁻¹. (2)

Концентрация водорода увеличивается во всем диапазоне температур. Водород образуется по реакциям (1) и (2), а также в незначительной степени за счет парового риформинга углеводородов C_{2+} , концентрация которых в исходном синтез-газе составляла ~1 об%. Согласно [10], каталитическая паровая конверсия этана, пропана и бутана протекает в области температур 400–500°С, а превращение метана требует более высоких температур. Полученные нами результаты соответствуют литературным данным: основная часть углеводородов C_{2+} предсказуемо прореагировала при температурах ниже 500°С (рис. 8).

При температуре слоя катализатора 713°С конверсия C₂H₂ составила 99.3%. Конверсия метана для этой температуры составила 80.9%. Таким образом, помимо корректировки отношения H₂/CO добавление каталитического блока позволяет очистить синтез-газ, получаемый матричной конверсией, от ацетилена и других углеводородов.

Добавление каталитического блока после матричного конвертора позволяет увеличить выход водорода практически в 2 раза (см. таблицу). Расчет теплового баланса установки показал, что тепла, выделяемого на стадии матричной конверсии при мощности матричного блока более 2 нм³·ч⁻¹ по входному газу, достаточно для проведения паровой конверсии всего получаемого синтез-газа. В ходе каталитической конверсии значительно снижается содержание ацетилена, который является предшественником сажеобразования и каталитическим ядом.

Выводы

В результате проведенных испытаний определены следующие оптимальные параметры матричной конверсии пропан-бутановой фракции: отношение $O_2/\Sigma c = 0.735-0.8$ при расходе пропан-бутановой смеси ~35 нм^{3·ч-1}. Максимальное содержание синтез-газа в выходящем газе составило 29.7% (H₂ — 11.5 об%, CO — 13.5 об%, CO₂ — 4.7 об%).

Введение дополнительной каталитической стадии позволяет увеличить выход водорода в 1.89 раза и практически полностью очистить получаемый водородсодержащий газ от углеводородов C₂₊.

Благодарности

Работа по исследованию матричной конверсии пропан-бутановой смеси выполнена за счет средств гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-00291) — А. В. Озерский, А. В. Никитин, Я. С. Зимин.

Работа по анализу и интерпретации данных выполнена в рамках Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук, тема ИПХФ РАН 0089-2019-0018 (номер госрегистрации АААА-А19-119022690098-3) — В. С. Арутюнов, В. И. Савченко, И. В. Седов.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. В. Озерский, А. В. Никитин, Я. С. Зимин проведение экспериментов матричной конверсии пропан-бутановой смеси, обработка и анализ результатов экспериментов по матричной конверсии, написание текста статьи; В. С. Арутюнов, В. И. Савченко постановка задач исследования, написание текста статьи, анализ результатов исследования по паровой конверсии; И. В. Седов — литературный обзор по теме исследования и проведение экспериментов паровой конверсии.

Информация об авторах

Озерский Алексей Валериевич,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6765-1401
- Никитин Алексей Витальевич, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8236-3854 Зимин Ярослав Сергеевич,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3645-9361
- *Арутюнов Владимир Сергеевич*, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0339-0297
- Седов Игорь Владимирович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9648-4895 Савченко Валерий Иванович, д.х.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9823-6844

Список литературы

- Захаров И. В. Технология утилизации попутного нефтяного газа с использованием отводящих факельных газов // Газ. пром-сть. 2018. № 3 (765). С. 60–66.
- [2] Кириллов В. А., Амосов Ю. И., Шигаров А. Б., Кузин Н. А., Киреенков В. В., Пармон В. Н., Аристович Ю. В., Грицай М. А., Светов А. А. Экспериментальное и теоретическое исследование процесса переработки попутного нефтяного газа в нормализованный газ посредством мягкого парового риформинга // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 1. С. 15–30.

https://doi.org/10.7868/S0040357117010110

[Kirillov V. A., Amosov Y. I., Shigarov A. B., Kireenkov V. V., Parmon V. N., Kuzin N. A., Aristovich Y. V., Gritsay M. A., Svetov A. A. Experimental and theoretical study of associated petroleum gas processing into normalized gas by soft steam reforming // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 1. P. 12–26.

https://doi.org/10.1134/S0040579517010110].

- [3] Масгутова А. В., Потемкин Д. И., Курочкин А. В. Снытников П. В., Амосов Ю. И., Кириллов В. А., Собянин В. А. Синтез метанола из промысловых факельных газов при одинаковом давлении стадий получения синтез-газа и метанола // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 6. С. 606–613. https://doi.org/10.1134/S0040357118060088 [Masgutova V. A., Potemkin D. I., Snytnikov P. V., Amosov Y., Kirillov V. A., Sobyanin V. A., Kurochkin A. V. // Synthesis of methanol from oil- and gas-field flare gases at the same pressure of the syngas generation and methanol synthesis steps // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. N 6. P. 935–942. https://doi.org/10.1134/S0040579518060076].
- [4] Шпинель Е., Винтер Мадсен С. Технологии и катализаторы ТОПСЕ для производства водорода // Газохимия. 2010. № 11. С. 56–59.
- [5] Ильин В. Б., Яковенко Р. Е., Белашов Д. М., Земляков Н. Д., Савостьянов А. П. Термодинамическое исследование конверсии попутных нефтяных газов в метан // Нефтехимия. 2019. Т. 57. № 7. С. 815– 824. https://doi.org/10.1134/S0028242119070098 [*Ilyin V. B., Yakovenko R. E., Belashov D. M.,* Zemlyakov N. D., Savost'yanov A. P. Thermodynamic study of associated petroleum gas reforming to methane // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 641–649. https://doi.org/10.1134/S0965544119060100].
- [6] Nikitin A., Ozersky A., Savchenko V., Sedov I., Shmelev V., Arutyunov V. Matrix conversion of natural gas to syngas: The main parameters of the process and possible applications // Chem. Eng. J. 2019. V. 377. 120883. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.162
- [7] Зайченко А. Ю., Глазов С. В., Салганский Е. А., Кислов В. М., Подлесный Д. Н., Жаворонков А. И., Салганская М. В. Фильтрационное горение вязких углеводородных жидкостей // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 525–531. https://doi.org/10.7868/S0040357117050153
 [Zaichenko A. Yu, Glazov S. V., Salgansky E. A., Kislov V. M., Podlesniy D. N., Zhavoronkov A. I., Salganskaya M. V. Filtration combustion of viscous hydrocarbon liquids // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. N 5. P. 673–679. https://doi.org/10.1134/S0040579517050396].
- [8] Шаповалова О. В., Арутюнов В. С., Синев М. Ю. Окислительная конверсия пропан-бутановой смеси в синтез-газ и водород в объемной матричной горелке // Горение и взрыв / Под ред. С. М. Фролова. М.: ТОРУС ПРЕСС, 2011. Вып. 4. С. 34–37.
- [9] Шмелев В. М., Арутюнов В. С., Янг Х., Им Ч. О методах генерации водорода для питания высокотем-

пературных топливных элементов // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 5. С. 38–46.

https://doi.org/10.7868/S0207401X17050090

[*Shmelev V. M., Arutyunov V. S., Yang H., Yim C.* Hydrogen generation for feeding high-temperature fuel cells // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 11. N 3. P. 429– 435. https://doi.org/10.1134/S1990793117030083].

[10] Диденко Л. П., Семенцова Л. А., Чижов П. Е., Дорофеева Т. В. Паровая конверсия метана и его смесей с пропаном в мембранном реакторе с промышленным никелевым катализатором и фольгой из сплава PD–RU // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 3. С. 271–281.

https://doi.org/10.1134/S0028242119030055

[Didenko L. P., Sementsova L. A., Chizhov P. E., Dorofeeva T. V. Steam reforming of methane and its mixtures with propane in a membrane reactor with industrial nickel catalyst and palladium–ruthenium foil // Petrol. Chem. 2019. V. 59. P. 394–404. https://doi.org/10.1134/S0965544119040054].

- [11] Диденко Л. П., Савченко В. И., Арутюнов В. С., Семенцова Л. А. Паровая конверсия смесей метана с этиленом на промышленном никелевом катализаторе // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 1. С. 23–28 [Didenko L. P., Savchenko V. I., Sementsova L. A., Arutyunov V. S. Steam reforming of methane mixtures with ethylene over an industrial nickel catalyst // Petrol. Chem. 2008. V. 48. N 1. P. 22–27. https://doi.org/10.1134/S0965544108010040].
- [12] Chena W.-H., Chena C.-Y. Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review // Appl. Energy. 2020. V. 258. ID 114078. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114078

= ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ =

УДК 544.777

СРАВНЕНИЕ СПОСОБОВ ИНКАПСУЛИРОВАНИЯ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫЕ КАПСУЛЫ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА

© С. В. Шилова, Г. М. Миргалеев, А. Я. Третьякова, В. П. Барабанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68 E-mail: s shilova74@mail.ru

> Поступила в Редакцию 3 февраля 2021 г. После доработки 2 июня 2021 г. Принята к публикации 16 июня 2021 г.

Методом послойной адсорбции природных полисахаридов хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на микрочастицы карбоната кальция получены многослойные микрокапсулы с инкапсулированной ацетилсалициловой кислотой. Проведено сравнение трех способов включения модельного лекарственного средства: способа, основанного на физической адсорбции ацетилсалициловой кислоты в порах микрочастиц карбоната кальция, способа совместного осаждения кислоты с материалом неорганического темплата в процессе его получения и способа, в основе которого лежит инкорпорирование кислоты в полые капсулы за счет изменения проницаемости их оболочек. Предложен способ варьирования проницаемости капсул, основанный на изменении полярности растворителя путем введения в водный раствор 50 об% этанола, посредством которого были получены микрокапсулы с наиболее высокой эффективностью инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты и не допускающие высвобождение в кислых средах.

Ключевые слова: хитозан; натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы; ацетилсалициловая кислота; полиэлектролитные капсулы; метод послойной адсорбции DOI: 10 31857/S0044461821070094

Исследования последних лет показали, что перспективным способом, обеспечивающим адресную доставку активных компонентов лекарственных средств к патологическим образованиям, органам и тканям организма человека, а также их хранение и контролируемое высвобождение, является заключение лекарственных средств в нано- и микрокапсулы [1]. Перспективным методом капсулирования является метод послойной адсорбции, который заключается в поочередной адсорбции полиэлектролитов на частицы капсулируемого вещества либо частицы вспомогательного неорганического темплата [2–4]. Движущей силой формирования такой многослойной структуры является электростатическое взаимодействие разноименно заряженных функциональных групп полиэлектролитов. Данная технология позволяет проводить капсулирование в условиях, соответствующих физиологической среде (низкая температура, определенный диапазон рН), что особенно важно при работе с лабильными биоактивными веществами.

Широко применяемым полимером в биомедицине и фармакологии, в том числе и для получения оболочек микрокапсул, является природный катионный полиэлектролит хитозан [5–7]. Это обусловлено комплексом биологических и физико-химических свойств, среди которых можно выделить биосовместимость с тканями живых организмов, биодеградируемость, антимикробное действие, способность к волокно- и пленкообразованию, комплексообразованию с полиэлектролитами и поверхностно-активными веществами [8–10].

Для получения капсул с требуемыми характеристиками необходим подбор условий коллоидного синтеза (температурный, концентрационный, кинетический режимы), уникальный для сочетания используемых для создания оболочки полиэлектролитов и инкапсулируемого лекарственного средства. Одним из способов регулирования проницаемости капсул, полученных методом послойной адсорбции полиэлектролитов, является использование растворителей различной природы и полярности, которые могут оказывать влияние на структуру полиэлектролитных комплексов [11].

Цель работы — получение микрокапсул на основе биосовместимых биодеградируемых полиэлектролитов хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы, обеспечивающих высокую эффективность инкапсулирования модельного лекарственного средства.

Экспериментальная часть

В работе применяли образцы хитозана с $M = 3.8 \cdot 10^4$, степенью деацетилирования 80% (ЗАО «Биопрогресс») и высокомолекулярной натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы ($M = 1.2 \cdot 10^6$, степень замещения 0.8%, Panreac). В качестве модельного лекарственного средства использовали ацетилсалициловую кислоту (≥99.0%, Sigma-Aldrich, кат. номер А5376). При приготовлении растворов применяли бидистиллированную воду и смесь воды с этанолом (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив») с содержанием спирта 50 об%. Бидистиллированную воду получали на установке «Бидистиллятор стеклянный БС» (ПАО «Химлаборприбор»), работающей по принципу двойной перегонки воды. Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности, которая составляла 1.0-3.0 мкСм·см-1.

Капсулы получали методом послойной адсорбции хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы на микрочастицы карбоната кальция. СаСО₃ получали методом химического осаждения с использованием солей Na₂CO₃, CaCl₂·2H₂O (х.ч., AO «Реахим»). Смесь растворов 0.33 M Na₂CO₃ и 0.33 M CaCl₂ перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 с, затем образовавшуюся суспензию выдерживали 5 мин до полной кристаллизации CaCO₃. Полученный осадок отделяли центрифугированием (3000 об·мин⁻¹) в течение 5 мин, промывали бидистиллированной водой, затем повторяли процедуру центрифугирования при тех же условиях. Полученные частицы CaCO₃ сушили 1.5–2 ч при T = 50-60°C в сушильном шкафу, затем хранили в закрытой пробирке при комнатной температуре.

Микрочастицы CaCO₃ (20 мг) ресуспендировали в 1 мл водного раствора хитозана (2 мг·мл⁻¹), содержащем 0.5 M NaCl (х.ч., AO «Реахим») (с целью подавления эффекта полиэлектролитного набухания). Частицы инкубировали при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 15 мин. Излишек полимера удаляли центрифугированием в течение 5 мин при 3000 об·мин⁻¹. Осадок промывали 1 мл раствора 0.5 M NaCl и повторно центрифугировали. Далее проводили адсорбцию натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (1 мг·мл⁻¹). Для предотвращения агрегации частиц в процессе адсорбции полиэлектролитов суспензию подвергали ультразвуковой обработке (ультразвуковая ванна Ya Xun YX-9050, мощность 50 W) в течение 3–5 с.

После необходимого числа стадий адсорбции полиэлектролитов проводили удаление карбоната кальция из ядра микрочастиц обработкой 0.2 М раствором Трилона Б (≥99.0%, Sigma-Aldrich, кат. номер 03660). Процедуру выполняли до полного растворения карбонатной матрицы. Далее проводили отделение капсул путем центрифугирования в течение 5 мин при 3000 об∙мин⁻¹.

Удельную электропроводность воды измеряли с помощью кондуктометра SevenCompact S230 (Mettler Toledo). Средний размер частиц и дзета-потенциал поверхности капсул определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd), оснащенном гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Обработку результатов измерений проводили с помощью программного обеспечения DTS Application Software компании Malvern Instruments. Определение электрокинетического потенциала поверхности капсул осуществляли методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии M3-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

Процесс высвобождения ацетилсалициловой кислоты из капсул проводили в условиях *in vitro* в модельных средах, соответствующих pH желудочного и кишечного содержимого. Среды подбирали в соответствии с требованиями к проведению испытания «Растворение для твердых дозированных лекарственных форм» 2 группы (кишечнорастворимые

капсулы).* В качестве среды растворения 1, соответствующей кислой среде желудка, использовали 0.1 М раствор HCl (ос.ч., АО «Реахим»). Для приготовления среды растворения 2, соответствующей щелочной среде кишечника, к 75 мл среды растворения 1 прибавляли 25 мл фосфатного буфера и доводили рН до 6.8 ± 0.05 с помощью 2 М раствора NaOH (ч.д.а, AO «Реахим»). Профили высвобождения сопоставляли с требованиями испытания для каждой стадии растворения (кислотной и щелочной).

Концентрацию ацетилсалициловой кислоты в среде растворения оценивали спектрофотометрически в УФ-диапазоне на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer Instrumental). Пробу объемом 3 см³ отбирали и переносили в кварцевую кювету, после измерения сразу возвращали обратно в исходную систему. Обработку спектров проводили при помощи программного обеспечения UV WinLab. Высвобождение кислоты контролировали по величине оптической плотности в максимуме поглощения 230 нм и при длине волны 299 нм, соответствующей поглощению продукта щелочного гидролиза ацетилсалициловой кислоты — салициловой кислоте, которая является ее главным метаболитом. Концентрацию кислоты рассчитывали на основе закона Бугера-Ламберта-Бера. Эффективность инкапсулирования кислоты оценивали по разности исходного количества ацетилсалициловой кислоты, взятого для инкапсулирования, и равновесного количества ацетилсалициловой кислоты в растворе.

Обсуждение результатов

Инкапсулирование ацетилсалициловой кислоты в капсулы проводили тремя способами: сорбцией в порах (способ 1) [12], соосаждением (способ 2) [13] и способом, основанным на контролируемой проницаемости стенок капсул (способ 3). Первый способ инкапсулирования заключался в адсорбции кислоты на поверхности микрочастиц карбоната кальция. Включение лекарственного средства происходило в результате его физической адсорбции в порах заранее полученных микрочастиц СаСО₃. Второй способ заключался в инкапсулировании ацетилсалициловой кислоты в частицы CaCO₃ за счет совместного осаждения капсулируемого вещества с материалом темплата в процессе получения CaCO₃ при взаимодействии Na₂CO₃ и CaCl₂. После иммобилизации ацетилсалициловой кислоты в микрочастицы карбоната кальция по первому и второму способам на поверхности частиц были сформированы полиэлектролитные оболочки.

Предварительно был проведен подбор оптимальных концентраций полимеров (хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы) для формирования полиэлектролитных слоев на поверхности частиц СаСО₃. Вследствие различной молекулярной массы полимеров и за счет различающейся степени деацетилирования образца хитозана и степени замещения образца карбоксиметилцеллюлозы суммарный заряд макроионов использованных полиэлектролитов различен. Исходные концентрации полимеров подбирались таким образом, чтобы обеспечить изменение знака электрокинетического потенциала после нанесения очередного слоя полиэлектролита. В результате проведенных исследований были выбраны следующие концентрации полимеров: хитозана — 2 мг·мл⁻¹, натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы — 1 мг мл⁻¹. Методом послойной адсорбции полиэлектролитов на частицах карбоната кальция и последующего удаления СаСО3 из ядра микрочастиц были получены одно-, двух-, трех-, четырех- и пятислойные капсулы с инкапсулированным лекарственным средством.

Формирование многослойной полиэлектролитной оболочки на поверхности микрочастиц CaCO₃ контролировали путем измерения электрокинетического потенциала частиц после каждого этапа адсорбции полиэлектролитов (табл. 1). Смена знака заряда ζ-потенциала частиц после очередной стадии адсорбции противоположно заряженных макромолекул полиэлектролитов свидетельствовала об их сверхэквивалентном связывании. С увеличением количества нанесенных слоев размер капсул возрастает, что так-

Таблица 1	
Средний размер d и электрокинетический пот	енциал
(капсул	

Количество слоев хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	<i>d</i> , мкм	ζ, мВ
Частицы СаСО3	3.8	-9.3
1	4.1	+2.8
2	4.4	-12.3
3	5.8	+3.7
4	6.3	-20.5
5	6.7	+5.6

^{*} ОФС.1.4.2.0014.15. Растворение для твердых дозированных лекарственных форм. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. М., 2018.

же подтверждает факт последовательной адсорбции полимеров (табл. 1).

Образование многослойной оболочки капсул происходит за счет формирования полиэлектролитного комплекса в результате электростатического взаимодействия противоположно заряженных групп полиэлектролитов. Дополнительной стабилизации формирующихся супрамолекулярных структур могут способствовать и другие образующиеся нековалентные межмолекулярные связи (водородные, гидрофобные взаимодействия) [14, 15]. В силу особенностей механизма формирования полиэлектролитные комплексы относятся к полимерным системам, проявляющим высокую восприимчивость к изменениям внешних факторов. Их фазовое состояние и устойчивость можно регулировать, варьируя природу полиэлектролитов, ионную силу раствора, pH, температуру, состав растворителя и т. д. [16, 17].

Одним из способов влияния на структуру полиэлектролитных комплексов и соответственно изменение проницаемости стенок капсул является использование растворителей различной природы и полярности. Для исследования нами были выбраны водно-этанольные смеси. Изменяя концентрацию этанола в водно-спиртовом растворителе, можно в широких пределах менять полярность смешанного растворителя и варьировать интенсивность гидрофобных взаимодействий. Выбор этанола в качестве сорастворителя также связан с тем, что данное вещество относится к эндогенным биологически активным веществам, которые участвуют в метаболических процессах в организме человека и имеют выраженную физиологическую активность.

Проницаемость полиэлектролитных стенок полых капсул изучали, используя в качестве растворителя смесь состава 50 об% этанола + 50 об% воды. Присутствие такого количества спирта приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости растворителя с 81 до 36 [18]. Предварительно проведенные исследования формирования полиэлектролитных комплексов хитозана и натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в водно-этанольных средах [19] показали, что с ростом содержания спирта в растворителе до 50 об% наблюдается постепенное ослабление интенсивности электростатических взаимодействий противоположно заряженных групп полиэлектролитов и, как следствие, снижение комплексообразующей способности полимеров.

На основании полученных данных предложен способ инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты, основанный на изменении проницаемости стенок капсул при варьировании полярности растворителя (способ 3). В водно-этанольный раствор (50 об% этанола + 50 об% воды) ацетилсалициловой кислоты помещали полые микрокапсулы (эксперименты проводили для пятислойных капсул). Происходило проникновение кислоты внутрь капсул, поскольку при снижении диэлектрической проницаемости среды наблюдается появление дефектов в полиэлектролитных стенках капсул вследствие значительного ослабления электростатического взаимодействия хитозана с карбоксиметилцеллюлозой и оболочка капсул становится проницаемой для ацетилсалициловой кислоты. Затем добавляли избыток воды, взаимодействие полиэлектролитов в стенках капсул усиливалось. Полиэлектролитная оболочка восстанавливалась, кислота оставалась внутри капсул. Идея регулирования проницаемости стенок многослойных капсул основана на том, что изменение рН или полярности растворителя может приводить к появлению в стенках капсул пор вследствие нарушения строения полиэлектролитного комплекса, диаметр которых составляет около 100 нм [20]. Схожая методика была применена для эффективного инкапсулирования уреазы в полимерные микрокапсулы, полученные методом послойной адсорбции полиаллиламина и полистиролсульфоната [11].

Процесс инкапсулирования лекарственного средства контролировали спектрофотометрически. На спектрах поглощения этанольных растворов ацетилсалициловой кислоты различной концентрации отмечаются максимумы поглощения при длинах волн 228 ± 2 и 280 ± 2 нм, что согласуется с литературными данными [21]. Интервал линейной зависимости оптической плотности от концентрации ацетилсалициловой кислоты составил 0.02-0.2 мг·мл⁻¹.

На основании расчета равновесной концентрации ацетилсалициловой кислоты была оценена эффективность различных способов инкапсулирования лекарственного средства в капсулы (табл. 2). Следует отметить, что при использовании способов, основанных на физической сорбции в порах и соосаждении, эффективность инкапсулирования кислоты была низка. Наименее эффективен способ физической сорбции в порах частиц карбоната кальция. По-видимому, это можно объяснить тем, что наличие карбоксильной группы в ацетилсалициловой кислоте препятствует физической сорбции на отрицательно заряженной поверхности микрочастиц CaCO₃ за счет преобладания электростатических сил отталкивания.

При оценке эффективности инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты способом 3, основанным на контролируемой проницаемости полиэлектролитной оболочки, были выявлены изменения в

1 1	5 1	, ,	5
Способ включения ацетилсалициловой кислоты	Исходная концентрация, мг·мл ⁻¹	Равновесная концентрация, мг·мл ⁻¹	Эффективность инкапсулирования, %
1	1.8	1.697	5.7
2	0.24	0.191	20.8
3	1.0	0.152	84.8

Таблица 2 Эффективность инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты в капсулы

Кинетика	а инкапсулирования ацетилсалициловой кислот	ы в капсулы
	Равновесная концентрация ацетицсалициповой	

Таблина 3

Время инкапсулирования, мин	Равновесная концентрация ацетилсалициловой кислоты, мг·мл ⁻¹	Эффективность инкапсулирования, %
30	0.152	84.8
60	0.144	85.6
90	0.204	79.6
120	0.228	77.2
150	0.252	74.8

спектрах поглощения ацетилсалициловой кислоты в супернатанте, что затруднило процедуру определения равновесной концентрации кислоты. Электронный спектр характеризовался наличием одного максимума поглощения при 230 нм в отличие от λ_{max} , равных 228 и 281 нм, обнаруженных в спектрах поглощения индивидуальных растворов кислоты. Наблюдаемые спектральные изменения свидетельствуют о значительном влиянии оболочки капсул на электронную структуру ацетилсалициловой кислоты. Причиной, по-видимому, является взаимодействие кислоты с противоположно заряженными (за счет хитозана) внутренними и внешними стенками полиэлектролитной оболочки. Наличие карбоксильной группы в структуре кислоты обусловливает возможность ее комплексообразования с аминогруппами хитозана. Формирование комплексов стехиометрического состава обнаружено также при взаимодействии хитозана с антибиотиком цефотаксимом, имеющим в своем составе карбоксильную группу [22].

При капсулировании ацетилсалициловой кислоты способом 3 наблюдается более высокая эффективность включения лекарственного средства по сравнению со способами сорбции в порах и соосаждения (табл. 2). Можно предположить, что столь высокой эффективности инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты в микрокапсулы способствует ее взаимодействие со слоями полиэлектролитной оболочки, которое и тормозит ее выход в объемную фазу. Следует отметить, что эффективность инкапсулирования зависит от продолжительности процедуры инкапсулирования. Самая высокая степень включения отмечается при времени инкапсулирования 30–60 мин (табл. 3).

Важнейшей характеристикой при заключении лекарственного средства в капсулы является их способность к высвобождению субстрата. Скорость высвобождения ацетилсалициловой кислоты из капсул определяется диффузией через оболочку капсулы в объемную фазу и скоростью ее гидролиза. Кинетическая кривая высвобождения лекарственного средства в 0.1 М HCl выходит на плато за 120 мин, при этом высвобождается 7.3% кислоты. Далее на протяжении всего периода эксперимента (150, 180, 210, 240 мин) показатели высвобождения ацетилсалициловой кислоты из капсул в кислой среде остаются стабильно низкими. В щелочной среде наблюдалось медленное устойчивое высвобождение кислоты. Анализ отобранных через 90 мин проб показал, что в раствор перешло 84.1% ацетилсалициловой кислоты. Однако за изученный нами период (270 мин) кинетическая кривая не вышла на плато.

Выводы

При использовании способа инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты, основанного на физической сорбции в порах частиц карбоната кальция, эффективность инкапсулирования лекарственного средства составила 6%. Эффективность инкапсулирования кислоты с использованием способа, основанного на совместном осаждении кислоты с материалом неорганического темплата в процессе его получения, равна 21%. Наиболее высокую эффективность включения ацетилсалициловой кислоты (85%) демонстрирует способ, в основе которого лежит инкорпорирование кислоты в полые капсулы за счет изменения проницаемости их полиэлектролитных оболочек. Оптимальным временем инкапсулирования ацетилсалициловой кислоты в полые капсулы является 30– 60 мин. Характер высвобождения лекарственного средства зависит от pH модельной среды. В кислую среду высвобождается 7% кислоты за 120 мин, а в щелочную среду — 84% и более.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Шилова Светлана Владимировна, д.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0887-8251

Миргалеев Григорий Маратович,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6524-7926

Третьякова Алла Яковлевна, к.х.н., доцент, профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6251-7609

Барабанов Вильям Петрович, д.х.н., проф., профессор кафедры физической и коллоидной химии Казанского национального исследовательского технологического университета,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3850-1890

Список литературы

- Shah A., Aftab S., Iftikhar F. J., Nisar J., Ashiq M. N. Nanocarriers for targeted drug delivery // J. Drug. Deliv. Sci. Tec. 2021. V. 62. ID 102426. https://doi.org/10.1016/j.jddst.2021.102426
- Wohl B. M., Engbersen J. F. J. Responsive layer-by-layer materials for drug delivery // J. Control. Release. 2012.
 V. 158. N 1. P. 2–14. https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2011.08.035
- [3] Campbell J. Vikulina A. S. Layer-by-layer assemblies of biopolymers: Build-up, mechanical stability and molecular dynamics // Polymers. 2020. V. 12. N 9. ID 1949. https://doi.org/10.3390/polym12091949.

- [4] Alkekhia D., Shukla D. A., Hammond P. T. Layer-bylayer biomaterials for drug delivery // Annu. Rev. Biomed. Eng. 2020. V. 22. ID 32084319. https://doi. org/10.1146/annurev-bioeng-060418-052350
- [5] Zhao D., Yu S., Sun B., Gao S., Guo S., Zhao K. Biomedical applications of chitosan and its derivative nanoparticles // Polymers. 2018. V. 10. N 4. P. 462– 479. https://doi.org/10.3390/polym10040462
- [6] Victor R. S., Santos A. M. C., Sousa B. V., Neves G. A., Santana L. N. L., Menezes R. R. A review on chitosan's uses as biomaterial: Tissue engineering, drug delivery systems and cancer treatment // Materials. 2020. V. 13. N 21. ID 33171898. https://doi.org/10.3390/ma13214995
- [7] Parhi R. Drug delivery applications of chitin and chitosan: A review // Environ. Chem. Lett. 2020. V. 18. N 3. P. 577–594. https://doi.org/10.1007/s10311-020-00963-5.
- [8] Паламарчук И. А., Бровко О. С., Боголицын К. Г., Бойцова Т. А., Ладесов А. В., Ивахнов А. Д. Взаимосвязь структуры и ионообменных свойств полиэлектролитных комплексов на основе биополимеров // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 1. С. 109–114 [Palamarchuk I. A., Brovko O. S., Bogolitsyn K. G., Boitsova T. A., Ladesov A. V., Ivakhnov A. D. Relationship of the structure and ion-exchange properties of polyelectrolyte complexes based on biopolymers // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N1. P. 103–109.

https://doi.org/10.1134/S1070427215010152].

[9] Шилова С. В., Зинурова О. А., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Полимер-коллоидные комплексы хитозана с додецилсульфатом натрия в водно-спиртовых средах // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 3. С. 350–359 [Shilova S. V., Zinurova O. A., Tret'yakova A. Y., Barabanov V. P. Polymer colloid complexes of chitosan with sodium dodecyl sulfate in water–alcohol media // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. N 3. P. 315–323. https://doi.org/10.1134/S1070427214030124].

[10] Quadrado R. F. N., Fajardo A. R. Microparticles based on carboxymethyl starch/chitosan polyelectrolyte complex as vehicles for drug delivery systems // Arab. J. Chem. 2020. V. 13. N 1. P. 2183–2194. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.04.004

 [11] Lvov Y., Antipov A. A., Mamedov A., Möhwald H., Sukhorukov G. B. Urease encapsulation in nanoorganized microshells // Nanoletters. 2001. V. 1. N 3. P. 125–128.

https://doi.org/ 10.1021/nl0100015

[12] Sukhorukov G. B., Volodkin D. V., Gunther A. M., Petrov A. I., Shenoy D. B., Mohwald H. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 2073–2081. https://doi.org/10.1039/B402617A

- [13] Volodkin D. CaCO₃ templated micro-beads and capsules for bioapplications // Adv. Colloid Interface Sci. 2014. V. 207. P. 306–324. https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.001
- [14] Biesheuvel P. M., Stuart M. A. C. Electrostatic free energy of weakly charged macromolecules in solution and intermacromolecular complexes consisting of oppositely charged polymers // Langmuir. 2004. V. 20. P. 2785–2791. https://doi.org/10.1021/la0362041
- [15] Ferjaoui Z., Nahle S., Chang C. S., Ghanbaja J., Joubert O., Schneider R., Ferrari L., Gaffet E., Alem H. Layer-by-Layer self-assembly of polyelectrolytes on superparamagnetic nanoparticle surfaces // ACS Omega. 2020. V. 5. N 10. P. 4770– 4777. https://doi.org/ 10.1021/acsomega.9b02963
- [16] Кабанов В. А. Полиэлектролитные комплексы в растворе и в конденсированной фазе // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5–23 [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].
- [17] Краюхина М. А., Самойлова Н. А., Ямсков И. А. Полиэлектролитные комплексы хитозана: формирование, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 9. С. 854–869 [Krayukhina M. A., Samoilova N. A., Yamskov I. A. Polyelectrolyte complexes of chitosan: Formation, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 9. P. 799–813.

https://doi.org/10.1070/RC2008v077n09ABEH003750].

[18] Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Пер. с англ. М.: Мир, 1991. С. 354–556 [Reichardt C. Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry. New York: Wiley-VCH, 1988].

- [19] Шилова С. В., Миргалеев Г. М., Третьякова А. Я., Барабанов В. П. Полиэлектролитные комплексы хитозана с натриевой солью карбоксиметилцеллюлозы в водно-спиртовых средах и микрокапсулы на их основе // Высокомолекуляр. соединения. 2020. Т. 62А. № 6. С. 413–419 [Shilova S. V., Mirgaleev G. M., Tret'yakova A. Ya., Barabanov V. P. Polyelectrolyte complexes of chitosan with sodium carboxymethyl cellulose in water-alcohol media and microcapsules based on them // Polym. Sci. Ser. A. 2020. V. 62. N 6. P. 630–635. https://doi.org/10.1134/S0965545X20050156].
- [20] Mendelson J., Barrett C., Chan V., Pal A., Mayes A., Rubner M. Fabrication of microporous thin films from polyelectrolyte multilayers // Langmuir. 2000. V. 16. P. 5017–5023. https://doi.org/10.1021/la000075g
- [21] Попова А. П., Корнеева И. Н., Савченко И. А., Бондаренко Д. Я., Антонов И. А., Комаровский И. В. Разработка методики определения кислоты ацетилсалициловой в растворах методом спектрофотометрии // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2016. № 7. С. 592–596.
- [22] Мударисова Р. Х., Кулиш Е. И., Зинатуллин Р. М., Таминдарова Н. Э., Колесов С. В., Хунафин С. Н., Монакова Ю. Б. Исследование взаимодействия хитозана с цефотаксимом // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 7. С. 1220–1222 [Mudarisova R. Kh., Kulish E. I., Zinatullin R. M., Tamindarova N. E., Kolesov S. V., Khunafin S. N., Monakova Y. B. Interaction of chitosan with cefotaxime // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 7. P. 1210–1212.

https://doi.org/10.1134/S1070427206070354].
Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРОВ НА ОСНОВЕ СЛОЖНОГО ПОЛИЭФИРА С УРЕТАНГИДРОКСИЛЬНЫМИ ЖЕСТКИМИ БЛОКАМИ

© А. И. Слободинюк, В. Н. Стрельников, В. Ю. Сеничев

Институт технической химии УрО РАН филиал Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН, 614990, г. Пермь, ул. Академика Королева, д. 3 E-mail: slobodinyuk.aleksey.ktn@mail.ru

> Поступила в Редакцию 21 марта 2021 г. После доработки 1 июня 2021 г. Принята к публикации 5 июля 2021 г.

Исследованы уретансодержащие эластомеры на основе сложных полиэфиров с разными уретангидроксильными жесткими блоками. Показано, что в зависимости от степени фазового разделения прочность и температура стеклования эластомеров с уретангидроксильными жесткими блоками могут существенно различаться. Продемонстрирована эффективность использования ди-(2-этилгексил)себацината, а также три-н-бутилфосфата для снижения температуры стеклования синтезированных эластомеров.

Ключевые слова: эпоксиуретановые олигомеры; пластификация; прочность; деформация; уретангидроксильный жесткий блок

DOI: 10.31857/S0044461821070100

Уретансодержащие эластомеры — полиуретаны, полиуретанмочевины — благодаря высоким прочностным и деформационным свойствам, износостойкости, устойчивости к поглощению ряда органических растворителей находят широкое применение в различных областях промышленности и медицине [1, 2]. Они изготавливаются на основе олигодиизоцианатов и низкомолекулярных удлинителей цепи — аминов, спиртов. Свойства таких материалов могут регулироваться в широких пределах путем использования различных реагентов при их синтезе [3].

С целью понижения токсичности олигодиизоцианатов и негативного влияния влажности на деформационно-прочностные характеристики уретансодержащих эластомеров производят обработку олигодиизоцинатов гицидолом, в результате чего происходит химическое взаимодействие гидроксильных групп глицидола и изоцианатных групп олигодиизоцианата с образованием эпоксиуретанового олигомера. Эпоксиуретановые олигомеры менее чувствительны к влиянию влажности, что важно для получения крупных монолитных компаундов. Эластичные композиции, получаемые на основе эпоксиуретановых олигомеров, характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами и механическими характеристиками, применяются в качестве адгезивов, основы заливочных низкомодульных компаундов различного назначения, биомедицинских материалов [4–8]. В качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров используют амины, ангидриды дикарбоновых кислот, соединения с карбоксильными группами.

Эластомеры на основе эпоксиуретановых олигомеров состоят из чередующихся гибких и уретангидроксильных жестких блоков, различие в полярности которых приводит к их микрофазовому разделению с образованием отдельной фазы — доменов, играющих роль усиливающего нанодисперсного наполнителя и узлов специфической физической сетки, что немаловажно для обеспечения высоких прочностных показателей разрабатываемых материалов [7]. Химическое строение гибких сегментов определяется строением используемого при синтезе олигодиола.

В настоящее время известны эластомеры с уретангидроксильными жесткими блоками, синтезированные на основе следующих эпоксиуретановых олигомеров: ПЭФ-ЗА — на основе олиготетраметилоксиддиола и 2,4-толуилендиизоцианата, ППГ-3А олигопропиленоксиддиола и 2,4-толуилендиизоцианата, ПДИ-ЗАК — олигодивинилизопрендиола и 2,4-толуилендиизоцианата. Важно отметить, что эластомеры, синтезированные на основе вышеуказанных эпоксиуретановых олигомеров, характеризуются недостаточной масло- и бензостойкостью. Для повышения данных характеристик целесообразно использовать при синтезе эпоксиуретанового олигомера в качестве олигодиола сложный полиэфир [9, 10]. Следует, однако, отметить, что уретансодержащие эластомеры, синтезированные на основе сложных полиэфиров, характеризуются достаточно высокой температурой стеклования [11], что ограничивает возможности использования такого типа материалов.

Одним из методов физической модификации уретансодержащих эластомеров (полиуретанов, полиуретанмочевин) с целью понижения температуры стеклования является пластификация. Выделяют три типа пластификаторов: жидкости — растворители жестких блоков, способствующие повышению T_g^s ; жидкости — «осадители» жестких блоков и соединения, практически не влияющие на микрофазовое разделение в полимере. Однако практически нет данных по влиянию пластификаторов на физико-механические характеристики синтезированных эластомеров на основе эпоксиуреатновых олигомеров.

Цель работы — выявление закономерностей влияния типа и содержания пластификаторов в эластомерах, синтезированных на основе эпоксиуретановых олигомеров, на физико-механические свойства уретансодержащих эластомеров, синтезированных на основе сложных полиэфиров с уретангидроксильными жесткими блоками.

Экспериментальная часть

В исследованиях был использован эпоксиуретановый олигомер с терминальными эпоксидными группами, синтезированный на основе олигодиизоцианата с концевыми функциональными изоцианатными группами и эпоксиспирта — глицидола. Синтез олигодиизоцианата проводили на основе изофорондиизоцианата (Sigma-Aldrich, кат. № 317624) и сложного полиэфира адипиновой кислоты и этиленгликоля (массовая доля гидроксильных групп в полиэфире 1.85%) (ООО «Арсенал Кама»). При синтезе олигодиизоцианата соотношение между NCO- и ОН-группами составляло 2.05:1. Предварительно сложный полиэфир сушили при 80°С при перемешивании в вакууме 1–2 кПа. Синтез олигодиизоцианата проводили в условно-герметичном лабораторном смесителе с рубашкой для обогрева по следующему температурному режиму: 1 ч при 60°С + 6 ч при 80°С. Дополнительно добавляли катализатор дибутилдилаурат олова TIB CAT 218 (TIB Chemicals) 0.02% от массы реакционной смеси. Контроль достижения постоянного содержания изоцианатных групп проводили методом обратного титрования в соответствии с методикой.* Полученный олигодиизоцианат был подвергнут химической модификации двойным количеством глицидола (99.0%, АО «НИИПМ») с образованием эпоксиуретанового олигомера. Контроль массового содержания эпоксидных групп полученного олигомера проводили методом обратного титрования.**

Синтезированный олигомер использовали для получения отвержденных образцов (табл. 1). В качестве отвердителя были использованы жидкие циклоалифатические амины — аминоэтилпиперазин (99.9%, AO «ХИМЭКС Лимитед») и изофорондиамин (99.9%, АО «ХИМЭКС Лимитед»). В качестве пластификаторов использовали три-н-бутилфосфат (98.0%, ООО «ВИТАХИМ») и ди-(2-этилгексил)-себацинат (98.0%, ООО «Рошальский завод пластификаторов»).

Эпоксиуретановые олигомеры перемешивали с пластификатором и отвердителем в течение 10 мин в вакууме (1–2 кПа) при 90 ± 1°С. Полученную реакционную смесь отверждали в течение 48 ч при 90 ± 1°С. Время отверждения было установлено предварительно путем контроля полноты конверсии эпоксидных групп методом ИК-Фурье-спектроскопии по исчезновению полосы поглощения при 910 см⁻¹ [12]. Мольное соотношение эпоксиуретанового олигомера и амина составляло 1:0.87 при использовании аминоэтилпиперазина и 1:0.75 — изофорондиамина.

Температуру стеклования T_g^s определяли методом дифференциально-сканирующей калориметрии на калориметре DSC 822e (Mettler Toledo) при скорости сканирования 0.08 град·с⁻¹. ИК-спектры исходных эпоксиуретановых олигомеров регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ на ИК-Фурьеспектрометре IFS-66/S (Bruker) при разрешении 1 см⁻¹. Спектральные кривые нормировали по полосе 2860 см⁻¹, которая соответствует симметричным колебаниям алифатических групп —CH₂.***

^{*} ASTM D2572–19. Стандартный метод определения изоционатных групп в уретановых преполимерах.

^{**} ГОСТ Р 56752–2015. Смолы и соединения эпоксидные. Методы определения массовой доли эпоксидных групп и эпоксидного эквивалента.

^{***} Socrates G. Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts. John Wiley & Sons, 2004. P. 12.

Отвердитель	Пластификатор	Массовая доля пластификатора в смеси с олигомером
Изофорондиамин		0
	Три-н-бутилфосфат	0.1
	Три-н-бутилфосфат	0.2
	Ди-(2-этилгексил)-себацинат	0.1
	Ди-(2-этилгексил)-себацинат	0.2
Аминоэтилпиперазин		0
	Три-н-бутилфосфат	0.1
	Три-н-бутилфосфат	0.2
	Ди-(2-этилгексил)-себацинат	0.1
	Ди-(2-этилгексил)-себацинат	0.2

Таблица 1 Составы синтезированных композиций

ИК-спектры поверхности отвержденных образцов в области валентных колебаний карбонила (диапазон волновых чисел v = 4000–400 см⁻¹) регистрировали с использованием НПВО модуля А 225/Q (Platinum ATR diamonds F) с алмазным кристаллом однократного отражения. Механические испытания образцов полученных материалов проводили на универсальной испытательной машине 3365 (INSTRON) при скорости растяжения v = 0.28 с⁻¹ при температуре $25 \pm 1^{\circ}$ С согласно методике.* Определяли условную прочность σ_k (МПа) — максимальное напряжение, рассчитанное на начальное сечение образца; относи-

* ГОСТ ISO 37–2013. Межгосударственный стандарт. Резина или термопластик. Определение упругопрочностных свойств при растяжении. тельную критическую деформацию ε_k (%); условный модуль упругости E_{100} (напряжение при относительной деформации образца $\varepsilon = 100\%$); разрушающее напряжение — истинную прочность $f_r = \sigma_k \lambda_k$, где $\lambda_k = (\varepsilon_k + 100)/100$, рассчитанное на действительное сечение образца.

Обсуждение результатов

Использование разных аминов в качестве отвердителей эпоксиуретановых олигомеров приводит к образованию эластомеров с разными уретангидроксильными жесткими блоками.

При использовании в качестве отвердителя изофорондиамина происходит образование жесткого блока:





При использовании в качестве отвердителя аминоэтилпиперазина происходит образование другого типа жесткого блока:

Различие в структуре жестких блоков может обусловливать различную надмолекулярную структуру полимера [13].

Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний карбонила ($v = 1760 - 1600 \text{ см}^{-1}$) позволил выявить важные особенности структурной организации синтезированных эластомеров (рис. 1; 2, а, б). Положение полос поглощения карбонила в ИК-спектрах уретансодержащих эластомеров может несколько смещаться для композиций с различными диизоцианатами, диаминами. Полоса поглощения при 1732–1730 см⁻¹ относится к поглощению карбонила свободной уретановой группы и характеризует водородные связи жестких блоков, растворенных в гибкой фазе [14]. Полоса поглощения при 1698-1695 см-1 относится к поглощению карбонила, связанного водородной связью с N—Н-группой жесткого уретангидроксильного блока на основе изофорондиизоцианата (связь жесткий блок-жесткий блок) [14].

Независимо от типа жесткого блока отвержденных эластомеров присутствуют полосы поглощения при 1695, 1730 см⁻¹ (рис. 1). Следует отметить, что в случае использования изофорондиамина интенсивность полосы поглощения при 1695 см⁻¹ выше, чем при использовании аминоэтилпиперазина, что говорит о более высокой степени микрофазового разделения в эластомере. Кроме того, на данный эффект указывает более высокая интенсивность полосы поглощения при 1730 см-1 у эластомера, отвержденного аминоэтилпиперазином. Этот эффект должен определять различие температур стеклования эластомеров. Разница в температурах стеклования непластифицированных образцов составляет более 30°С (рис. 3, табл. 2). Меньшее количество растворенных жестких блоков в гибкой фазе в образце № 1 способствует кристаллизации гибкой фазы (рис. 3). Более высокая степень микрофазового разделения, а также наличие кристаллизации гибкой фазы эластомера, отвержденного изофорондиамином, определяют его

более высокие механические характеристики. Так, значения условной прочности и условного модуля более чем в 2 раза выше у образца, отвержденного изофорондиамином.

Снижение интенсивности полосы поглощения 1730 см⁻¹ (рис. 2) свидетельствует о снижении количества растворенных жестких блоков в гибкой фазе при использовании ди-(2-этилгексил)-себацината в качестве пластификатора независимо от использованного отвердителя. Интенсивность полосы поглощения при 1695 см⁻¹ практически не изменяется. Следует отметить, что ИК-спектры образцов, пластифицированных ди-(2-этилгексил)-себацинатом в количестве 10 и 20 мас%, практически совпадают. При использовании три-н-бутилфосфата — «растворителя» жестких блоков уменьшается степень микрофазового разделения (понижение интенсивности полосы поглощения 1695 см⁻¹). При массовой доле ланного пластификатора 20% (образцы № 3. 8) материал становится практически однофазным.



Рис. 1. Фрагмент ИК-спектра немодифицированных эластомеров при использовании в качестве отвердителя изофорондиамина (1), аминоэтилпиперазина (2).



Рис. 2. Фрагмент ИК-спектров эластомеров, отвержденных изофорондиамином (*a*), аминоэтилпиперазином (*б*). 1, 5 — без пластификатора; массовая доля три-н-бутилфосфата: 2, 6 — 0.1; 3, 7 — 0.2; 4, 8 — массовая доля ди-(2-этилгексил)-себацината 0.2.

Использование пластификаторов приводит к понижению температуры стеклования эластомеров (рис. 3). Модификация ди-(2-этилгексил)-себаценататом приводит к снижению температуры стеклования гибкой фазы до $-32\div-33$ °C независимо от типа жесткого блока. При использовании в качестве модификатора три-н-бутилфосфата наблюдается более сложная картина. Для образцов, отвержденных изофорондиамином, происходит снижение температуры стеклования с +7 до -40°C (10 мас% пластификатора) и -49°C (20 мас% пластификатора). Значение температуры стеклования образцов, отвержденных аминоэтилпиперазином, снижается с −25 до −48°С при частичной кристаллизации гибкой фазы (рис. 3, *б*, образец № 3).

Для всех вариантов предложенных пластифицированных связующих (табл. 2) температура структурного стеклования полимерной матрицы не выше –30°С. Максимальная прочность наблюдается для образцов, пластифицированных ди-(2-этилгексил)-себацинатом в количестве 10 мас%, что связано с некоторым повышением подвижности полимерных цепей при сохранении микрофазового разделения. Следует отметить, что за счет реализации кристаллизации гибкой фазы у образца, модифицированного три-н-бутилфосфатом



Рис. 3. Термограммы эластомеров, отвержденных изофорондиамином (*a*), аминоэтилпиперазином (*б*). 5, 6 — без пластификатора; массовая доля три-н-бутилфосфата: 1, 7 — 0.1; 2, 8 — 0.2; массовая доля ди-(2-этилгексил)себацината: 3, 9 — 0.1; 4, 10 — 0.2.

			1 1	1			
№ образца	Пластификатор, мас. доля	Отвердитель	Условная прочность σ_k , МПа	Условный модуль упругости <i>E</i> ₁₀₀ , МПа	Критическая деформация _{ε_k, %}	Истинная прочность <i>f</i> _r , МПа	Температура стеклования T_{g}^{s} , °С
1	Без пластификатора	Изофорондиамин	9.78	3.31	406	49.49	-25
2	Три-н-бутилфосфат, 0.1	»	10.29	2.15	356	46.92	-39
3	Три-н-бутилфосфат, 0.2	»	8.30	1.61	297	32.95	-48
4	Ди-(2-этилгексил)-се- бацинат, 0.1	»	12.32	2.74	312	50.76	-32
5	Ди-(2-этилгексил)-се- бацинат, 0.2	»	7.06	2.24	265	25.77	-33
6	Без пластификатора	Аминоэтилпиперазин	4.59	1.18	368	21.48	7
7	Три-н-бутилфосфат, 0.1	»	4.85	1.17	310	19.89	-40
8	Три-н-бутилфосфат, 0.2	»	2.53	1.62	232	8.40	-49
9	Ди-(2-этилгексил)-се- бацинат, 0.1	»	5.99	1.39	294	23.60	-32
10	Ди-(2-этилгексил)-се- бацинат, 0.2	»	4.83	1.40	241	16.47	-33

Таблица 2 Физико-механические характеристики образцов

(массовая доля пластификатра 0.2) и отвержденного аминоэтилпиперазином, наблюдается увеличение условного модуля эластомера. Образцы, отвержденные изофорондиамином, существенно превосходят по прочности образцы, отвержденные аминоэтилпиперазином с тем же количеством пластификатора. Лучшее сочетание морозостойкости и физико-механических свойств достигается при пластификации эластомеров, отвержденных изофорондиамином.

Выводы

Более высокая степень микрофазового разделения гибких и уретангидроксильных жестких блоков связующего способствует не только более низкой температуре стеклования и более высокой прочности, но и возможности кристаллизации эластомера. Пластификация микрогетерогенного уретансодержащего связующего на основе сложного полиэфира с уретангидроксильными жесткими блоками приводит к существенному повышению его морозостойкости: температура стеклования гибкой фазы снижается на 14–56°C.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Исследования материалов и вещества» Пермского федерального исследовательского центра УрО РАН. Авторы выражают благодарность к.т.н. Д. М. Киселькову за регистрацию ИК-спектров.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и правительства Пермского края (проект 19-43-590005).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Слободинюк Алексей Игоревич, к.т.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0411-2125 Стрельников Владимир Николаевич, член-корр. PAH, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2538-535X Сеничев Валерий Юльевич, к.т.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5988-3982

Список литературы

[1] Polyurethane elastomers / Ed. by C. Hepburn. Springer Science & Business Media, 2012. P. 2–27.

- [2] Sartori A. S., Chiono V., Tonda-Turo C., Mattu C., Gianluca C. Biomimetic polyurethanes in nano and regenerative medicine // J. Mater. Chem. B. 2014. V. 2. N 32. P. 5128–5144. https://doi.org/10.1039/C4TB00525B
- [3] Akindoyo J. O., Beg M., Ghazali S., Islam M. R., Jeyaratnam N., Yuvaraj A. R. Polyurethane types, synthesis and applications — a review // Rsc. Advances. 2016. V. 6. N 115. P. 114453–114482. https://doi.org/10.1039/C6RA14525F
- [4] Пат. РФ 2291176 (опубл. 2007). Компаунд и способ его получения.
- [5] Сидоров О. И., Милёхин Ю. М., Матвеев А. А., Поисова Т. П., Быкова К. А., Садчиков Н. В. Пластификаторостойкий крепящий состав на основе полиэфируретанового каучука с концевыми эпоксиуретановыми группами // Клеи. Герметики. Технологии. 2012. № 9. С. 15–21.
- [6] Елчуева А. Д., Назипов М. М., Табачков А. А., Лиакумович А. Г. Герметики на основе олигодиенуретанэпоксидов // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 3. С. 502– 505 [Elchueva A. D., Nazipov M. M., Tabachkov A. A., Liakumovich A. G. Sealants based on oligodiene urethane epoxides // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 3. P. 487–490.

https://doi.org/10.1023/A:1025681524423].

 [7] *Hsia H. C., Ma C. C. M., Chen D. S.* Adhesion properties and phase separation behavior of glycidyl-terminated polyurethanes // Macromol. Mater. Eng. 1994. V. 220. N 1. P. 133–149.

https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052200112

- [8] Mathew A., Kurmvanshi S., Mohanty S., Nayak S. K. Sustainable production of polyurethane from castor oil, functionalized with epoxy-and hydroxyl-terminated poly (dimethyl siloxane) for biomedical applications // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. N 5. P. 3119–3130. https://doi.org/10.1177/0731684408091703
- [9] Osman M., Satti S. M., Luqman A., Hasan F., Shah Z., Shah A. A. Degradation of polyester polyurethane by Aspergillus sp. strain S45 isolated from soil // J. Polym. Environ. 2018. V. 26. N 1. P. 301–310. https://doi.org/10.1007/s10924-017-0954-0

- [10] Тун Т. К., Лямкин Д. И., Шумская А. Н., Васильев Н. С. Роль доменной структуры в формировании термомеханических и усталостных свойств микроячеистых полиуретанов // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 6. С. 1043–1048 [*Htun T. K., Lyamkin D. I.,* Shumskaya A. N., Vasil'ev N. S. The role of domain structure in development of thermomechanical and fatigue properties of microcellular polyurethanes // Polym. Sci. Ser. A. 2007. V. 49. N 6. P. 697–701. https://doi.org/10.1134/S0965545X07060107].
- [11] Пат. РФ 2292358С1 (опубл. 2007). Жидкий отвердитель для полиуретановых систем.
- [12] Guadagno L., Vertuccio L., Sorrentino A., Raimondo M., Naddeo C., Vittoria V., Iannuzzo G., Calvi E., Russo S. Mechanical and barrier properties of epoxy resin filled with multi-walled carbon nanotubes // Carbon. 2009. V. 47. N 10. P. 2419–2430. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.04.035
- [13] Tereshatov V., Vnutskikh Z., Slobodinyuk A., Makarova M., Senichev V. New multi-block isophorone diisocyanate-based copolymers with urethane urea hard segments // J. Elastomer. Plast. 2016. V. 48. N 4. P. 289–304. https://doi.org/10.1177/0095244315576240
- [14] Стрельников В. Н., Сеничев В. Ю., Слободинюк А. И., Савчук А. В., Волкова Е. Р., Макарова М.А., Нечаев А.И., Красносельских С.Ф., Ухин К. О. Получение и свойства морозостойких компаундов, отверждающихся при комнатной температуре, на основе олигоэфиртетрауретандиэпоксидов различного химического строения // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 3. С. 426-431 [Strelnikov V. N., Senuchev V. Y., Slobodinyuk A. I., Savchuk A. V., Volkova E. R., Makarova M. A., Nechaev A. I., Krasnoselskich S. F., Ukhin K. O. Preparation and properties of frost-resistant room-temperaturecurable compounds based on oligoethertetraurethane diepoxides of various chemical structures // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 3. P. 463-468. https://doi.org/10.1134/S1070427218030199].

О ПРИМЕНЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННОГО НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА В КОМПОЗИЦИЯХ С КРАХМАЛОМ

© В. О. Кудышкин, Н. И. Бозоров, Н. Ш. Ашуров, Н. Р. Ашуров, С. Ш. Рашидова

Институт химии и физики полимеров АН Республики Узбекистан, 100128, Узбекистан, г. Ташкент, ул. А. Кодири, д. 76 E-mail: persival2015@yandex.ru; polymer@academy.uz

> Поступила в Редакцию 25 марта 2021 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 2 июля 2021 г.

Получены композиции привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена с акриловой кислотой и крахмала. Методом ИК-Фурье-спектроскопии доказан факт химического взаимодействия карбоксильных групп сополимера и гидроксильных групп крахмала с образованием сложноэфирной связи. Методом рентгеноструктурного анализа показано снижение степени кристалличности привитого сополимера при его смешении с крахмалом. Привитые сополимеры применены в качестве компатибилизаторов в полимерных композициях на основе полиэтилена высокого давления и крахмала. Установлено, что наличие привитого сополимера в композиции способствует снижению размеров частиц крахмала в матрице полиэтилена и улучшает физико-механические свойства композиции.

Ключевые слова: полиэтилен; крахмал; привитой сополимер; композиция; структура; физико-механические свойства

DOI: 10.31857/S0044461821070112

Одним из наиболее известных способов создания биоразлагаемых материалов на основе полиолефинов является введение в полимерную композицию наполнителей, способных к биодеградации под воздействием факторов окружающей среды. В частности, при создании биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена в качестве наполнителя часто используют крахмал [1]. Для обеспечения совместимости компонентов в композиции и получения термопластичных смесей полиэтилен/крахмал полисахарид должен быть пластифицирован. Разрыв водородных связей между макромолекулами крахмала и перевод его в термопластичное состояние осуществляется введением пластификаторов — глицерина и воды [2], дистиллированных моноглицеридов [3]. Композиции полиэтилена с крахмалом могут быть также получены при использовании эвтетических растворителей, которые повышают пластичность полиэтилена [4]. В целях улучшения совместимости полиэтилена и крахмала применяют компатибилизаторы, представляющие собой блок- или привитые сополимеры полиэтилена, содержащие активные функциональные группы. Такой

сополимер имеет хорошую термодинамическую совместимость с полиэтиленом и за счет активных функциональных групп способен взаимодействовать с крахмалом [5–7]. Компатибилизатор предотвращает коалесценцию частиц полисахарида, способствует уменьшению межфазного натяжения и стабилизации размеров частиц крахмала, составляющих дисперсную фазу композиции. Компатибилизаторами, в частности, являются сополимеры полиэтилена с акриловой кислотой, имеющие блочную структуру [7]. Нами был модифицирован низкомолекулярный полиэтилен посредством привитой сополимеризации с акриловой кислотой [8] и сделано предположение о возможности применения его как компатибилизатора в смесях полиэтилена с полярными полимерами, способными к взаимодействию с акриловой кислотой.

Цель работы — исследование химического взаимодействия крахмала и модифицированного низкомолекулярного полиэтилена и установление возможности применения последнего в качестве компатибилизатора в композициях полиэтилена и крахмала.

Экспериментальная часть

В работе использовали полиэтилен высокого давления [марка 15303-003 с показателем текучести расплава 0.4 г·10⁻¹·мин⁻¹ (при 2.16 кгс), ООО «СИБУР»]; крахмал кукурузный (высший сорт, ООО «АМИЛКО»); низкомолекулярный полиэтилен (высший сорт, СП ООО «Uz-Kor Gas Chemical»); ледяную акриловую кислоту («HIMEDIA Laboratories»), очищенную перегонкой; инициатор — пероксид бензоила (98%, Tianjin Icason Technology Co), очищенный перекристаллизацией; растворитель — о-ксилол (99.0%, ООО «Ximreaktivinvest»); глицерин (Д-98, ООО «ХИМТРЕЙДМАКС»); воду дистиллированную, для получения которой использовали дистиллятор модели DZ-10LII (10 л·ч⁻¹, Huanghua Faithful Instrument). Синтез привитых сополимеров в мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10 и 60:40 проводили в соответствии с [8]. Содержание звеньев акриловой кислоты в сополимерах 7 и 14 мол% соответственно.

С целью установления факта химического взаимодействия привитого сополимера с крахмалом компоненты смешивали на лабораторной установке в условиях сдвигового поля при T = 130°C в течение 30 мин.

Для приготовления композиций полиэтилена высокого давления с крахмалом последний предварительно пластифицировали водой и глицерином [9]. Смешение полиэтилена высокого давления, крахмала и привитого сополимера осуществляли в смесителе Брабендера (OHG Duisburg) при частоте вращения роторов 150 об мин⁻¹, T = 180°C в течение 10 мин.

Показатель текучести расплава определяли на стандартном пластометре XNR 1134 (Chengde Desheng Testing Equipment) при 190°С, нагрузка 5.0 кгс.*

ИК-спектроскопические исследования проводили с использованием ИК-Фурье-спектрометра IRTracer-100 (Shimadzu Corporation) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения MIRacle-10 с призмой diamond/ZnSe, спектральный диапазон по шкале волновых чисел — 4000 ± 400 см⁻¹, разрешение — 4 см⁻¹, чувствительность — соотношение сигнал:шум = $60\ 000:1$, скорость сканирования — 20 спектров в секунду.

Рентгеноструктурные исследования образцов в виде пленок проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (НПП «Буревестник») с монохроматизированным Си_{Ка}-излучением при 22 кВ и силе тока 10 мА. Измерения осуществляли в интервале $2\theta = 2-52^{\circ}$. Расчет степени кристалличности проведен согласно.**

Структурные исследования осуществляли методом атомно-силовой микроскопии (полуконтактный метод) на сканирующем зондовом микроскопе Agilent 5500 при комнатной температуре. В работе применены кремниевые кантилеверы жесткостью 9.5 $\text{H} \cdot \text{m}^{-1}$ с частотой 192 кГц. Максимальная область сканирования по координатам *X*, *Y* составляет 20 × 20 мкм², по *Z* — 1 мкм.

Измерения прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости по методу*** проводили на разрывной машине AG-X plus (Shimadzu Corporation). С целью определения модуля упругости растяжение осуществляли со скоростью 1 мм·мин⁻¹ до значения деформации 0.3%, а далее со скоростью 20 мм·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

ИК-спектр крахмала (рис. 1) характеризуется наличием полос поглощения трех гидроксильных групп, находящихся в составе глюкопиранозного звена. Изза образования водородных связей формируется ряд стабильных надмолекулярных структур, что обусловливает уширение полос поглощения. ИК-спектры привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты описаны в [8]. В ИКспектрах смесей привитых сополимеров с крахмалом наблюдаются полосы поглощения, характерные для обоих компонентов смеси, как в области «отпечатков пальцев», так и в области валентных колебаний (рис. 1). При 3550-3100 см⁻¹ фиксируются полосы поглощения ОН-групп как в свободном состоянии, так и участвующих в меж- и внутримолекулярных водородных связях. Валентные колебания С-Н-связей в метиленовых и метильных группах проявляются в области 3000-2800 см⁻¹. В области 1705 см⁻¹ наблюдается полоса поглощения карбоксильной группы, при наличии в композиции крахмала появляется дополнительная полоса поглощения в виде плеча. Полосы поглощения спектров смесей сополимеров с крахмалом в области 1500-900 см⁻¹ характеризуют колебания С—Н-, С—О- и О—Н-групп гликозидной связи и глюкопиранозного кольца крахмала, а

^{*} ГОСТ 11645–73. Пластмассы. Метод определения показателя текучести расплава термопластов.

^{**} Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. Кристаллическая структура, морфология, дефекты / Пер. с англ. Ю. К. Годовского и В. С. Папкова. М.: Мир, 1976. С. 459.

^{***} ASTM D638-14. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

Рис. 1. ИК-Фурье-спектр образцов крахмала (*a*), смеси привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, с крахмалом (*б*, *в*).

Массовое соотношение привитой сополимер:крахмал = $= 1:4(\delta), 4:1(\epsilon).$

также маятниковые и деформационные колебания CH₂-групп.

В ИК-спектрах смесей привитой сополимер: :крахмал также появляются полосы поглощения при 1330 см⁻¹, характеризующие асимметричные валентные колебания С—О-связи сложноэфирной группы, которая образуется в результате взаимодействия карбоксильной группы сополимера с гидроксильной группой крахмала. Также с ростом содержания крахмала в композиции наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения при 999 см⁻¹, характерной для С—О—С-связей, и полосы поглощения при 1078 см⁻¹, характерной для валентных колебаний С—О-связи.

На рентгеновских дифракционных кривых смесей привитых сополимеров с крахмалом (рис. 2) наблюдаются характерные для кристаллического полиэтилена рефлексы при $2\theta = 21$ и 23° , относящиеся к плоскостям кристаллита (110) и (200). Интенсивность рефлексов уменьшается с ростом содержания крахмала в композиции. На рентгеновских дифракционных кривых привитого сополимера при $2\theta = 36^{\circ}$ наблюдается небольшой рефлекс, относящийся к плоскости кристаллизации низкомолекулярного полиэтилена в направлении (020), который исчезает при смешении с крахмалом. Степень кристалличности привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:10, составляет 45.6%; привитого со

вая кислота = 60:40 (1), смесей привитой сополимер: крахмал в массовом соотношении 4:1 (2), 3:2 (3), 2:3 (4), 1:4 (5), крахмала (6).

Рис. 2. Рентгеновские дифракционные кривые образцов

привитого сополимера, синтезированного при мольном

соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акрило-

шении низкомолекулярный полиэтилен: акриловая кислота = 90:10, — 58.7%, что ниже, чем у немодифицированного низкомолекулярного полиэтилена [8]. В смесях с крахмалом также наблюдается снижение степени кристалличности по сравнению с исходными привитыми сополимерами. Кроме того, изменяются размеры кристаллитов (табл. 1).

В смеси привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, и крахмала с массовым соотношением привитой сополимер:крахмал = 4:1 наблюдаются дисперсные частицы среднего размера 830 нм. В смеси привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, и крахмала с массовым соотношением сополимер: :крахмал = 4:1 средний размер частиц дисперсной фазы составляет 435 нм (рис. 3).

Таким образом, методом ИК-Фурье-спектроскопии доказан факт взаимодействия привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты с крахмалом с образованием сложноэфирной связи за счет взаимодействия карбоксильных групп сополимера и гидроксильных групп крахмала. Методом рентгеноструктурного анализа установлен факт снижения степени кристалличности и изменения размеров кристаллита при смешении привитых сополимеров с крахмалом, что может являться следствием изменения условий кристаллизации сополимера. Дальнейшие исследования были направлены





			1	1			
Концентрация компонентов, массовое соотношение		Индекс Миллера <i>hkl</i>	Брэгговский	й Межплоскостное	Ширина полувысоты	Размер кристаллита	Степень кристалличности,
сополимер	крахмал		угол 20, град	расстояние и, А	пика β, град	$L_{hkl},$ Å	%
	Мольное	соотношение	низкомолекул	ярный полиэтилен	і:акриловая ки	слота = 60:40)
4	1	110	21.3	4.171	0.05	1798	38.3
		200	23.7	3.754	0.075	1203	
3	2	110	21.25	4.181	0.07	1284	33.7
		200	23.45	3.794	0.105	859	
2	3	110	21.4	4.152	0.09	999	23.1
		200	23.55	3.778	0.11	820.6	
1	4	110	21.35	4.162	0.15	599.3	16.1
		200	23.65	3.762	0.15	601.7	
	Мольное	соотношение	низкомолекул	ярный полиэтилен	і:акриловая ки	слота = 90:10)
4	1	110	21.28	4.175	0.14	642.0	56.2
		200	23.50	3.786	0.125	721.8	
3	2	110	21.33	4.166	0.08	1124	46.2
		200	23.65	3.762	0.16	564.1	
2	3	110	21.33	4.166	0.075	1199	33.5
		200	23.58	3.773	0.17	530.8	
1	4	110	21.05	4.22	0.05	1797	26.5
		200	23.56	3.776	0.035	2578	

Таблица 1 Параметры кристаллических структур композиции привитых сополимеров низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты с крахмалом

на установление возможности применения синтезированных привитых сополимеров в качестве компатибилизаторов в полимерных композициях на основе полиэтилена и крахмала. Получены композиции полиэтилена высокого давления, крахмала и привитых сополимеров и определены их физико-механические характеристики (табл. 2). В процессе определения показателей текучести рас-



Рис. 3. Изображения поверхности образцов смесей привитых сополимеров, синтезированных при мольных соотношениях низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40 (*a*), 90:10 (*б*), с крахмалом при массовом соотношении сополимер:крахмал = 4:1, полученные методом атомно-силовой микроскопии.

Содержание компонентов композиции, мас%		Показатель		Π				
полиэтилен высокого дав- ления	крахмал	привитой сополимер	текучести расплава, г·10 ⁻¹ ·мин ⁻¹	Модуль упругости, МПа	при растяжении, МПа	удлинение при разрыве, %		
100			0.87	98.5	16.3	54		
80	20		0.24	140.7	12.0	33		
	Мольное соот	гношение низко	молекулярный пол	иэтилен:акрилова	я кислота = 60:40			
75	20	5	0.12	157.4	11.7	42		
70	20	10	0.27	189.5	14.3	44		
Мольное соотношение низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10								
75	20	5	0.90	161.3	11.5	35		
70	20	10	1.86	192.3	12.3	38		

Таблица 2 Состав композиций полиэтилена и их физико-механические характеристики

плава для всех образцов наблюдалось потемнение, интенсивность которого зависела от времени нахождения композиции в рабочем цилиндре прибора. Потемнение связано с присутствием крахмала и протеканием окислительных процессов. Композиции, в составе которых присутствовал привитой сополимер, визуально темнели менее интенсивно, чем композиция, полученная без сополимера. Показатель текучести расплава полиэтилена высокого давления существенно выше, чем у композиции этого полимера с крахмалом. При добавлении в композицию привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, содержащего 7 мол% звеньев акриловой кислоты, показатель текучести расплава композиции увеличивается по сравнению с показателем текучести расплава композиции полиэтилен высокого давления/крахмал. Добавление в композицию 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, содержащего 14 мол% звеньев акриловой кислоты, приводит к некоторому снижению показателя текучести расплава. При содержании 10 мас% сополимера показатель текучести расплава несколько выше, чем в случае композиции полиэтилен высокого давления/крахмал. Возможно, более высокое содержание звеньев акриловой кислоты в сополимере способствует увеличению количества межмолекулярных связей с крахмалом, что приводит к повышению вязкости расплава. По сравнению с исходным полиэтиленом высокого давления его композиция с крахмалом имеет более низкие прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве и более высокий модуль упругости. Такие же результаты наблюдались в работе

[5]. Присутствие в композиции привитого сополимера (табл. 2) также приводит к увеличению модуля упругости, причем более высокие значения этого параметра наблюдаются для композиций привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, который содержит 7% звеньев акриловой кислоты. Величины прочности при растяжении и относительного удлинения при разрыве возрастают при применении композиций с содержанием 10 мас% привитого сополимера по сравнению с композицией полиэтилена высокого давления с крахмалом без привитого сополимера.

Композиция полиэтилен высокого давления/крахмал без привитого сополимера (рис. 4, № 1) содержит удлиненные (ширина 1.5 мкм, длина до 4 мкм) и округлые (диаметр 1 мкм) частицы крахмала в качестве дисперсной фазы. Композиция, содержащая 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен: акриловая кислота = 60:40 (рис. 4, N_{2} 2), имеет в своем составе удлиненные частицы крахмала шириной от 900 нм и длиной до 5 мкм. При увеличении содержания в композиции привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40 до 10 мас% (рис. 4, № 3), регистрируются удлиненные частицы дисперсной фазы шириной 950 нм. В образце материала, содержащем 5 мас% привитого сополимера, синтезированного при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен: акриловая кислота = 90:10 (рис. 4, N_{2} 4), определяются частицы крахмала сферической формы диаметром 550 нм. При увеличении содержания в композиции сополимера до 10 мас% (рис. 4, № 5) WW 10

MKM



Nº 5

Рис. 4. Изображения поверхности образцов композиций, полученные методом атомно-силовой микроскопии. № 1 — полиэтилен высокого давления:крахмал = 80:20 мас%; № 2 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой сополимер, синтезированный при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, в соотношении 175:20:5 мас%; № 3 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой сополимер, синтезированный при мольном соотношение:акриловая кислота = 60:40, в соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, в соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 60:40, в соотношении 70:20:10 мас%; № 4 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой сополимер, синтезированный при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, в соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 70:20:10 мас%; ле 4 — полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, в соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой сополимер, синтезированный при мольном соотношении низкомолекулярный полиэтилен:акриловая кислота = 90:10, в соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:5 мас%; № 5 — полиэтилен высокого давления:крахмал:привитой соотношении 75:20:10 мас%.

размеры частиц дисперсной фазы уменьшаются до 354 нм.

Таким образом, присутствие в композиции полиэтилен высокого давления/крахмал привитых сополимеров в качестве компатибилизаторов способствует уменьшению размеров частиц дисперсной фазы. При содержании в материале 10 мас% привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты наблюдаются частицы дисперсной фазы округлой формы диаметром менее 1 мкм.

Выводы

Привитые сополимеры низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты могут применяться в качестве компатибилизаторов в композициях полиэтилена и крахмала. В композициях наблюдается химическое взаимодействие карбоксильных групп сополимера и гидроксильных групп крахмала. Добавление сополимера в композицию в количестве 5–10 мас% способствует предотвращению коалесценции частиц крахмала в полиэтилене, что приводит к улучшению физико-механических свойств материала.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. О. Кудышкин осуществил выбор объектов исследований, обосновал гипотезу применения привитого сополимера низкомолекулярного полиэтилена и акриловой кислоты в качестве компатибилизатора в композициях полиэтилена с крахмалом, разработал план исследований для доказательства факта взаимодействия привитого сополимера с крахмалом и возможность его использования в качестве компатибилизатора; Н. И. Бозоров осуществил синтез привитых сополимеров заданного состава, поиск литературы и провел экспериментальную работу по получению смесей привитых сополимеров и крахмала, а также композиций полиэтилена высокого давления и крахмала на смесителе Брабендер, осуществил подготовку образцов и проведение физико-механических исследований; Н. Ш. Ашуров провел экспериментальную работу по исследованию смесей привитых сополимеров и крахмала, а также композиций полиэтилена высокого давления и крахмала методами ИК-Фурьеспектроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа; Н. Р. Ашуров обосновал применение компатибилизаторов для формирования равномерного распределения частиц дисперсной фазы в композициях природных и синтетических сополимеров, а также составы композиций и условия их получения, описал взаимосвязь физико-механических характеристик композиций с размерами частиц дисперсной фазы; С. Ш. Рашидова сформулировала задачу и обосновала выбор экспериментальных методов исследования, разработала программу работ по получению и исследованию композиций полиэтилена, крахмала и привитого сополимера.

Информация об авторах

Кудышкин Валентин Олегович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9646-6555

- Бозоров Нурад Исматович, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9749-1146 Ашуров Нурбек Шодиевич, к. ф-м.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3454-1791 Ашуров Нигмат Рустамович, д.т.н., проф.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0765-5942

Рашидова Сайера Шарафовна, академик АН РУз, д.х.н., проф.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3104-6004

Список литературы

- [1] Азизов А. Г., Ибрагимова М. Д., Алиева Л. И. Биоразлагаемые синтетические полимеры (обзор) // Химия в интересах устойчив. развития. 2012. Т. 20. № 4. С. 385–393 [Azizov A. G., Ibragimova M. D., Alieva L. I. Biodegradable synthetic polymers // Chem. Sustainable Dev. 2012. V. 20. N 4. P. 343–350].
- [2] Abioye A. A., Obuekwe C. C. Investigation of the biodegradation of low-density polyethylene-starch Bipolymer blends // Results Eng. 2020. V. 5. ID 100090. https://doi.org/10.1016/j.rineng.2019.100090
- [3] Васильев И. Ю., Ананьев В. В., Колпакова В. В., Сарджвеладзе А. С. Разработка технологии получения биоразлагаемых композиций на основе полиэтилена, крахмала и моноглицеридов // Тонкие хим. технологии. 2020. Т. 15. № 6. С. 44–55. https://doi.org/10.32362/2410-6593-2020-15-6-44-55
- [4] Abbott A. P., Abolibda T. Z., Qu W., Wise W. R., Wright L. A. Thermoplastic starch-polyethylene blends homogenised using deep eutectic solvents // RSC Adv. 2017. V. 7. N 12. P. 7268–7273. https://doi.org/10.1039/C7RA00135E
- [5] Beg M. D. H., Kormin S., Bijarimi M., Zaman H. U. Preparation and characterization of low-density polyethylene/thermoplastic starch composites // Adv. Polym. Technol. 2016. V. 35. N 1. ID 21521. https://doi.org/10.1002/adv.21521

- [6] Tahseen A. S. Reactive melt blending of low-density polyethylene with poly (acrylic acid) // Arabian J. Chem. 2015. V. 8. N 2. P. 191–199. https://doi:10.1016/j.arabjc.2011.05.021
- [7] Третинников О. Н., Пилипенко В. В., Приходченко Л. К. Инициированная бензофеноном прививочная фотополимеризация акриловой кислоты на поверхности полиэтилена из водного раствора мономера без его деаэрации // Высокомолекуляр. соединения. 2012. Т. 54Б. № 9. С. 1458–1465 [*Tretinnikov O. N., Pilipenko V. V., Prikhodchenko L. K.* Benzophenone initiated grafting photopolymerization of acrylic acid on the surface of polyethylene from the monomer aqueous solution without its deaeration // Polym. Sci. Ser. B. 2012. V. 54. N 9–10. P. 427–433. https://doi.org/10.1134/S1560090412090060].
- [8] Кудышкин В. О., Бозоров Н. И., Ашуров Н. Ш., Рашидова С. Ш. Синтез и структура привитых сополимеров акриловой кислоты и низкомолекулярного полиэтилена // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1426– 1431. https://doi.org/10.31857/S0044461820100035 [Kudyshkin V. O., Bozorov N. I., Ashurov N. Sh., Rashidova S. Sh. Synthesis and structure of grafted copolymers of acrylic acid and low molecular weight polyethylene // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1491–1496.

https://doi.org/10.1134/S1070427220100031].

[9] Lagos J. B., Vicentini N. M., Dos Santos R. M. C., Bittante A. M. Q. B., Sobral P. J. A. Mechanical properties of cassava starch films as affected by different plasticizers and different relative humidity conditions // Int. J. Food Stud. 2015. V. 4. P. 116–125. https://doi.org/10.7455/ijfs/4.1.2015.a10 Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

ФОРМИРОВАНИЕ ПЕРКОЛЯЦИОННОЙ СЕТКИ ЧАСТИЦАМИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СМЕСЯХ НЕСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРОВ В УСЛОВИХ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ РАСПЛАВА

© А. Е. Заикин, А. Р. Ахметов

Казанский национальный исследовательский технологический университет, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68 E-mail: azaikin@mail.ru

> Поступила в Редакцию 31 марта 2021 г. После доработки 13 июля 2021 г. Принята к публикации 26 июля 2021 г.

Изучены закономерности формирования трехмерной электропроводящей сетки из частиц технического углерода в расплавах полиэтилена, полистирола, смесей полиэтилена с полидиметилсилоксаном и полиэтилена с полистиролом после действия на них деформации сдвига. Установлено, что в исследованных смесях полимеров формирование такой сетки идет с большей скоростью и за меньшее время, чем в расплаве отдельно взятого полимера. Показано, что это обусловлено концентрированием значительной части технического углерода в фазе одного из полимерных компонентов и на границе раздела полимеров. В дополнение к этому велика вероятность, что быстрому формированию сетки из наполнителя в смесях полимеров способствует более высокая скорость направленного движения частиц технического углерода к границе раздела полимеров по сравнению со скоростью неупорядоченного броуновского движения этих частиц в отсутствие такой границы. Полученные закономерности позволяют создавать электропроводящие полимерные материалы с меньшей чувствительностью их электрической проводимости к условиям переработки.

Ключевые слова: *смесь полимеров; технический углерод;* электропроводящая композиция; перколяция DOI: 10.31857/S0044461821070124

Электропроводящие полимерные композиции нашли широкое применение в различных областях техники, но осталось немало проблем, которые сдерживают их дальнейшее распространение [1]. Известно, что для придания полимеру электропроводящих свойств содержание электропроводящего порошкообразного наполнителя в нем должно быть выше некоторой критической концентрации, называемой порогом перколяции. Величина порога перколяции зависит не только от характеристик полимера и наполнителя, но и от условий формования образца, таких как температура, время, наличие механических воздействий [2, 3], поэтому электропроводность полимеров, содержащих твердые электропроводящие частички, очень чувствительна к условиям переработки в изделия. Например, удельное электрическое сопротивление (р_v) расплава полиэтилена, содержащего около 8-11 об% специального электропроводящего технического углерода, при воздействии деформации сдвига интенсивностью даже менее 10 c^{-1} увеличивается с 10^3-10^4 до $10^{10}-10^{14}$ Ом см, материал приобретает свойства диэлектрика [2]. Такое явление обусловлено разрушением под действием сдвига электропроводящей трехмерной сетки, образованной частицами электропроводящего наполнителя в объеме полимера [2, 3]. На стандартном оборудовании для переработки термопластов расплав полимера подвергается воздействию сдвига со значительно большей скоростью — $100-2000 \text{ c}^{-1}$. Пространственная сетка наполнителя может постепенно (в течение $10-10\ 000\ c$) восстанавливаться в условиях нахождения полимера в вязкотекучем состоянии без воздействия деформаций [2, 3].

Практически все процессы переработки термопластов в изделия (экструзия, литье, выдув) предусматривают быстрое охлаждение расплава полимера. В охлажденном твердом полимере образование пространственной сетки наполнителя не происходит. В результате при стандартных условиях переработки электропроводящей композиции недостаточно времени для восстановления сетки из частиц технического углерода. Для достижения высокой электропроводности необходимо малое время формирования перколяционной сетки. В связи с этим задача уменьшения времени формирования такой сетки в электропроводящих полимерных материалах является весьма актуальной.

Некоторые смеси несовместимых полимеров, наполненные электропроводящим наполнителем, характеризуются повышенной электропроводностью [4, 5], что объясняется эффектом двойной перколяции. Частицы электропроводящего наполнителя концентрируются в фазе одного из полимеров и благодаря повышению локальной концентрации образуют непрерывную электропроводящую сетку. Наполненный полимер образует непрерывную фазу в смеси полимеров — вторую перколяционную проводящую структуру [4, 5]. Однако закономерности изменения электропроводности таких смесей полимеров под действием деформации сдвига недостаточно исследованы. Неизвестно, как поведет себя система с двумя перколяционными структурами в условиях действия деформации сдвига и как быстро она будет восстанавливаться вне действия деформации.

Цель работы — изучение закономерностей и скорости формирования перколяционной сетки технического углерода в смесях несовместимых полимеров после ее разрушения при переработке.

Экспериментальная часть

Для исследования были выбраны смеси полиэтилена с полистиролом и полиэтилена с полидиметилсилоксаном, для которых факт повышенной электропроводности при наполнении техническим углеродом был установлен ранее [4]. Использовали полиэтилен высокого давления марки 15813-020 [показатель текучести расплава (ПТР) 2.1 г.10 мин-1, плотность 0.920 г·см⁻³, ПАО «Казаньоргсинтез»], полистирол марки ПС525 (ПТР 8.7 г.10 мин-1, ПАО «Нижнекамскнефтехим»), полидиметилсилоксан марки СКТ с молекулярной массой 51.104 (ОАО «Казанский завод синтетического каучука»). В качестве электропроводящего наполнителя использовали печной масляный технический углерод марки П267Э (ООО «Омск Карбон Групп») с удельной адсорбционной поверхностью 225 м²·г⁻¹, средним размером первичных агрегатов 28 нм и удельным объемным электрическим сопротивлением 0.015 Ом см при уплотнении порошка до 0.5 г см⁻³.

Все смеси получали на лабораторном смесителе W50EHT (Brabender GmbH & Co KG) с объемом камеры 50 см³ при температуре 180°С. Для получения полимерной композиции, характеризующейся повышенной электропроводностью, необходимо концентрирование всего технического углерода в фазе одного из полимерных компонентов [4, 5]. В некоторых случаях такое распределение углерода можно достичь путем его предварительного смешения с одним из полимерных компонентов [4], поэтому трехкомпонентные составы получали в две стадии. На первой стадии смешивали технический углерод с одним из полимеров, на второй стадии полученный концентрат технического углерода смешивали с другим полимером. Время смешения на каждой стадии составляло 7 мин. Были получены две трехкомпонентные системы с объемным соотношением полимеров 50/50:

 — полистирол с полиэтиленом и техническим углеродом, в которой на первой стадии технический углерод вводили в полистирол, на второй стадии к полученной смеси добавляли полиэтилен;

— полиэтилена с полидиметилсилоксаном и техническим углеродом, в которой на первой стадии технический углерод вводили в полиэтилен, на второй стадии к полученной смеси добавляли полидиметилсилоксан.

Влияния сдвиговой деформации на электропроводность полимерных композиций изучали при помощи модифицированного ротационного вискозиметра плоскость-конус. Электрическое сопротивление полимерного образца измеряли с помощью тераомметром E6-13A (ООО «ИЦ «МЕРАТЕСТ»), электродами служили плоскость и конус вискозиметра. Навеску 0.4 г полимерной композиции помещали между плоскостью и конусом вискозиметра, нагретого до температуры 180°С, выдерживали систему для прогрева материала 10 мин, далее за счет вращения электрода подвергали расплав электропроводящей полимерной композиции воздействию равномерной сдвиговой деформации со скоростью 88 с⁻¹ в течение 2 мин. Во всех случаях этого времени было достаточно, чтобы тераомметр зафиксировал превращение системы из электропроводящей в не проводящую ток. Затем вращение ротора останавливали и с этого момента фиксировали изменение электрического сопротивления образца во времени.

Распределение технического углерода в смесях полимеров изучали с помощью оптического микроскопа МБИ-9 (АО «ЛОМО») в проходящем свете на тонких срезах образцов. Срезы толщиной 7–10 мкм получали используя микротом Tesla BS-500 (Tesla, Чехия). Степень увеличения устанавливали масштабированием по снимкам микрометрической линейки «ОМП» (АО «ЛОМО»), полученным при тех же условиях, что и снимки смесей полимеров.

Обсуждение результатов

Под действием деформации сдвига удельное электрическое сопротивление расплава полиэтилена, содержащего 4 об% технического углерода, возрастает с $1 \cdot 10^4$ до $1 \cdot 10^{11}$ Ом см и более, в результате чего композит приобретает свойства диэлектрика. После остановки вращения электрода при отсутствии сдвигового воздействия у расплава композиции электрическое сопротивление длительное время сохраняется на уровне $1 \cdot 10^{11}$ Ом см (рис. 1, кривая *I*). В течение этого времени в материале не успевает сформироваться непрерывная трехмерная сетка из частиц технического углерода. Более длительные измерения показали, что падение электрического сопротивления этого образца при 180°С начинается после 1800 с выдержки в статическом состоянии.

Другие результаты наблюдаются для смеси полиэтилена и полидиметилсилоксана с аналогичным содержанием технического углерода (4 об%). Сразу после прекращения действия сдвига наблюдается резкое падение электрического сопротивления (рис. 2, кривая 3). За первые 10 с электрическое сопротив-



Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления полиэтилена, содержащего 4 об% технического углерода (1), и смеси полиэтилена с техническим углеродом и полидиметилсилоксаном, содержащей 2 (2) и 4 об% (3) технического углерода, от времени после действия сдвига.

ление падает на несколько порядков. Далее электрическое сопротивление расплава смеси снижается медленно. Смесь полиэтилена и полидиметилсилоксана с меньшим содержанием технического углерода (2 об%) имеет намного большую электропроводность (рис. 1, кривая 2), чем полиэтилен с содержанием технического углерода 4 об% (рис. 1, кривая 1). Для смеси полимеров с уменьшенным содержанием технического углерода наблюдается индукционный период длительностью около 90 с, в течение которого электросопротивление смеси не изменяется (около $1 \cdot 10^{11}$ Ом·см), затем электросопротивление смеси резко снижается и через 600 с достигает значения ~ $1 \cdot 10^6$ Ом·см.

Аналогичные закономерности наблюдаются для смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом при сравнении ее с полистиролом, наполненным техническим углеродом (рис. 2). При уменьшении вдвое концентрации технического углерода в смеси полистирола с полиэтиленом значительно быстрее образуется перколяционная сетка из частиц наполнителя (рис. 2, кривая 2), чем в полистироле (рис. 2, кривая 1).

Рост скорости формирования электропроводящей структуры в смеси полимеров вполне ожидаем, если предположить, что весь технический углерод остался в фазе предварительно наполненного полимера смеси. В этом случае концентрация технического углерода в объеме фазы наполненного полимера оказывается в 2 раза выше, чем при равномерном распределении технического углерода по всему объему, что, согласно литературным данным, заметно уменьшит время формирования непрерывной сетки из частиц технического углерода в этой фазе [2].

Однако это объяснение справедливо только при одинаковой концентрации технического углерода в смеси полимеров и в индивидуальном полимере, но с его помощью не может быть объяснено увеличение электропроводности смеси полимеров с уменьшенной вдвое концентрацией технического углерода. В этом случае локальная концентрация технического углерода в фазе наполненного полимера будет равна его концентрации в электропроводящем материале на основе индивидуального полимера. Следовательно, фаза наполненного полимера должна быть диэлектриком при указанных условиях измерения, как и индивидуальный полимер. Получается, что смешение полиэтилена, содержащего 2 об% технического углерода и являющегося диэлектриком, с полидиметилсилоксаном, который также является диэлектриком, приводит к получению материала с электропроводящими свойствами.



Рис. 2. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления полистирола, содержащего 8.3 об% технического углерода (1), и смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом, содержащей 4.1 (2) и 8.3 об% (3) технического углерода, от времени после действия сдвига.

Для выяснения причин необычного факта было исследовано распределение технического углерода в композитах при помощи просвечивающей оптической микроскопии (рис. 3). Все использованные полимеры прозрачны в проходящем свете, и наблюдаемая черная и серая окраска обусловлена наличием большего или меньшего количества частиц технического углерода, что позволяет оценивать его распределение. В полиэтилене технический углерод распределен довольно равномерно (рис. 3, *a*). В смесях полимеров картина другая (рис. 3, *б*, *в*), в них частицы углерода распределены явно неравномерно. Большая часть технического углерода сконцентрирована в определенных областях композита, тогда как другие области содержат намного меньше частиц наполнителя. Полиэтилен имеет крайне низкую растворимость в полидиметилсилоксане и в полистироле, и каждый полимер в смеси образует отдельную фазу [6]. Наиболее вероятно, что технический углерод локализован преимущественно в фазе одного из полимерных компонентов, и небольшое количество частиц наполнителя видно в фазе второго полимера. Часть технического углерода сконцентрирована на границе раздела полимерных компонентов, из-за чего эта граница более темная, и ее четко видно на фоне более светлых полимерных фаз (рис. 3, δ , δ).

Концентрирование частиц технического углерода на границе раздела полимерных фаз в этих смесях наблюдали и ранее [4]. В некоторых наполненных смесях полимеров переход наполнителя из объема на границу раздела полимеров является термодинамически выгодным, поскольку уменьшает свободную поверхностную энергию системы [4, 7, 8], однако рассчитать и предсказать вероятность такого перехода пока невозможно из-за отсутствия данных о значениях межфазного натяжения между полимерами и поверхностью наполнителя.

Концентрирование наполнителя на границе раздела полимеров позволяет объяснить повышенную скорость формирования перколяционной структуры из частиц технического углерода в исследованных смесях полимеров. Снижение электрического сопротивления расплава смеси (рис. 1, 2, кривые 2) наблюдается только при условии, что граница между полимерами непрерывна и наполнитель расположен на этой границе.

Весьма вероятно влияние еще одного фактора на повышение скорости формирования перколяционной структуры частицами электропроводящего наполнителя в присутствии границы раздела между поли-



Рис. 3. Картина распределения технического углерода в полиэтилене (*a*), в смеси полиэтилена с техническим углеродом и полидиметилсилоксаном (*б*), в смеси полистирола с техническим углеродом и полиэтиленом (*в*).

затратить энергию ΔG , равную [7]:

$$\Delta G = \pi r^2 \gamma_{12} (1 - |\cos \theta|)^2,$$

где *r* — радиус твердой частицы, γ_{12} — поверхностное натяжение между полимерами, θ — угол смачивания поверхности частицы наполнителя полимерами.

В обоих исследуемых смесях полимеров при температуре 180°С поверхностное натяжение между полимерами равно около 5 мН·м⁻¹ [6]. Для перемещения частицы радиусом 100 нм с границы в объем полимерного компонента необходимо затратить около 4.10-17 Дж. Эта энергия на несколько порядков превышает тепловую энергию молекул kT. В отсутствие границы между полимерами перемещение частиц технического углерода до их соприкосновения происходит за счет энергии броуновского движения молекул, равной kT. Это движение неупорядоченное, и его скорость в столь вязкой среде крайне мала [9], поэтому формирование перколяционной структуры частицами идет относительно медленно. В присутствии границы раздела между полимерами ситуация может быть иной. Частицы наполнителя, находящиеся в непосредственной близости от границы раздела полимеров, под действием сил смачивания направленно перемещаются к границе раздела. Величина этих сил больше сил, действующих на частицы вследствие теплового движения молекул. Это ускоряет формирование сетчатой структуры из частиц технического углерода на границе между полимерами. Необходимо отметить, что такое возможно, только если нахождение твердых частиц технического углерода на границе раздела полимеров термодинамически выгодно. О выгодности такого нахождения в исследуемых системах свидетельствует факт концентрирования частиц технического углерода на границе раздела полимеров (рис. 3).

Выводы

Использование смесей несовместимых полимеров в качестве полимерной матрицы позволяет значительно уменьшить время формирования перколяционной сетки из частиц технического углерода. Это делает возможным создание электропроводящих полимерных материалов с меньшей чувствительностью к условиям переработки их в изделия стандартными методами переработки термопластов.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Заикин Александр Евгеньевич, д.т.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4101-3591 Ахметов Амир Рустемович, к.т.н.,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8764-9504

Список литературы

- Taherian R., Kausar A. Electrical conductivity in polymer-based composites: Experiments, modelling and application. Elsevier, Williams Andrew Appl. Sci. Publ., 2018. P. 41–89.
- [2] Заикин А. Е., Вассунов А. В. Электропроводность расплавов полимеров при действии деформации сдвига // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2002. № 1–2. С. 115–121.
- [3] Wu G., Asai S., Zhang C., Miura T., Sumita M. A delay of percolation time in carbon-black-filled conductive polymer composites // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 3. P. 1480–1487. https://doi.org/10.1063/1.373843
- [4] Заикин А. Е., Жаринова Е. А., Бикмуллин Р. С. Особенности локализации технического углерода на границе раздела полимерных фаз // Высокомолекуляр. соединения. 2007. Т. 49А. № 3. С. 499–509 [Zaikin A. E., Zharinova E. A., Bikmullin R. S. Specifics of localization of carbon black at the interface between polymeric phases // Polym. Sci. Ser. A. 2007. V. 49. N 3. P. 328–336.
 - https://doi.org/10.1134/S0965545X07030145].
- [5] Zhang Q., Wang J., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of TPU/carbon black composites by addition of COPA and selective localization of carbon black at the interface of sea-island structured polymer blends // Soft Matter. 2017. V.13. N 18. P. 3431–3439. https://doi.org/10.1039/C7SM00346C
- [6] Wu S. Interfacial and surface tensions of polymers // J. Macromol. Sci. Part C. 1974. V. 10. N 1. P. 1–73. https://doi.org/10.1080/15321797408080004
- [7] Binks B. P., Horozov T. S. Colloidal particles at liquid interfaces, Cambridge: Cambridge University Press, 2000. P. 1–10.
- [8] Sumita M., Sakata K., Asai S., Miyasaka K., Nakagawa H. Dispersion of fillers and the electrical conductivity of polymer blends filled with carbon black // Polym. Bull. 1991. V. 25. N 2. P. 265–271. https://doi.org/10.1007/BF00310802
- [9] Plattier J., Benyahia L., Dorget M., Niepceron F., Tassin J.-F. Viscosity-induced filler localisation in immiscible polymer blends // Polymer. 2015. V. 59. P. 260–269.

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.044

= КАТАЛИЗ =

УДК 665.656.2:66.095.21.097:547.532:546.831.226

ВЛИЯНИЕ ГАЗООБРАЗНЫХ АЛКАНОВ НА ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРЯМОГОННОГО БЕНЗИНА В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С0(Ni) (ZSM-5, MOR, Al₂O₃)/SO₄²⁻/ZrO₂

© С. И. Абасов¹, С. Б. Агаева¹, Д. Б. Тагиев², М. Т. Мамедова^{1*}, Р. Р. Зарбалиев¹, А. А. Искендерова¹, А. А. Иманова¹, Е. С. Исаева¹, Ф. М. Насирова¹

 ¹ Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, Az1025, Азербайджан, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30
 ² Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАН Азербайджана, Az1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113
 * E-mail: memmedova-melahet@mail.ru

> Поступила в Редакцию 20 сентября 2019 г. После доработки 14 мая 2021 г. Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Показаны результаты исследования совместного превращения пропан-бутановой фракции газообразных C_3-C_4 алканов и прямогонного бензина путем их вовлечения в совместный изомеризационно-диспропорционный процесс переработки на композиционных каталитических системах состава $Me/H-N-SO_4^{2-}/ZrO_2$, где N — цеолит MOR, MFI или Al_2O_3 . Превращение смеси изучено при атмосферном давлении в интервале $160-240^{\circ}$ С. Установлено, что катализатор состава $0.4Co/HZSM-5/SO_4^{2-}$ $(2.0)-ZrO_2$ при 180° С позволяет вовлечь в изомеризационно-диспропорционный процесс переработки прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции 1:1 (мас.) до 63.5% газообразных алканов C_4 и повысить содержание алканов C_5-C_6 в катализате на 21.4%, а изомерных составляющих C_5-C_6 алканов до 88.8%. Изучено влияние водорода на превращение C_4 и C_8 + компонентов смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции 1:1 (мас.) и найдено, что повышение отношения $H_2/углеводород$ от 2 до 4 приводит к росту конверсии C_4 алканов с 63.5 до 90%. Установлена возможность увеличения сырьевого ресурса алканов C_5-C_6 с повышенным содержанием высокооктановых изокомпонентов по упрощенной технологии совместной переработки пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина.

Ключевые слова: прямогонный бензин; изомеризация; н-бутан; ароматические углеводороды; цеолит; сульфатированный диоксид циркония DOI: 10.31857/S0044461821070136

Производство высокооктановых бензинов, в которых ароматические компоненты должны быть заменены на разветвленные алканы с близкими октановыми характеристиками, является одной из актуальных задач, стоящих перед нефтепереработкой и нефтехимией. Изомерные C₅–C₆ алканы, характеризующиеся высокими октановыми числами (около 100), наиболее перспективны для подобного замещения. Сырьевыми источниками для получения этих алканов служат легкие фракции прямогонных бензинов и газовый бензин, отделяемый из сопутствующего газа, условия гидроизомеризации нормальных С5-С6 и слаборазветвленных С₆ алканов различны. Технологические схемы изомеризационной переработки нормальных С5-С6 алканов достаточно сложны из-за необходимости проведения дополнительных стадий рецикла нормального С₅ и низкооктановых С₆ (процесс Ipsorb и Hexorb [1, 2]), а также из-за необходимости ограничения в сырье примесей С7 парафинов, дезактивирующих используемые катализаторы. Тем не менее процесс изомеризации более рентабелен по сравнению с другими процессами производства высокооктановых компонентов бензинов [1], однако ограниченное содержание С5-С6 парафинов в нефтяном сырье препятствует широкому производству этих высокооктановых изомеров.

Одним из эффективных промышленных катализаторов скелетной изомеризации С5-С6 алканов является анион(сульфат)модифицированный диоксид циркония, активирующий этот процесс при пониженных температурах [2]. Согласно имеющимся данным, превращения этих алканов могут протекать через образование как мономолекулярных, так и бимолекулярных интермедиатов. Диспропорционирование последних приводит к образованию продуктов, которыми могут быть парафины с измененной длиной углеродной цепи по сравнению с исходной молекулой [3–5]. Образование высокомолекулярного интермедиата и продуктов его диспропорционирования, очевидно, оказывает отрицательное воздействие на отмеченный выше промышленный процесс, представляющий по сути изомеризацию индивидуальных н-С₅, н-С₆ или метилпентанов. Использование в качестве катализатора сульфатированного диоксида циркония, промотированного гидрирующим элементом платиной, и проведение изомеризации С5-С6 алканов в реакционной среде с высоким давлением водорода [2], вероятно, блокирует образование бимолекулярных интермедиатов и тем самым повышает селективность и стабильность функционирования катализатора. Следует отметить, что гидропревращение парафинов, близких по массам к бимолекулярным интермедиатам, на Pt/SO₄²⁻⁻-ZrO₂ при 120-150°С протекает с образованием насыщенных С5-С6 углеводородов. При температурах, превышающих 200°С, основными продуктами гидропревращения С6+ алканов с участием этих катализаторов являются в основном газообразные алканы С4 [6, 7]. Таким образом, промотирование гидрирующим элементом (Pt) придает анионмодифицированному диоксиду циркония дополнительно С-С-расщепляющее (гидрогенолизирующее) свойство. Этим свойством (гидрокрекинг) обладают высококислотные цеолиты,

модифицированные дегидрогидрирующими элементами (Рt и др.). Цеолитные катализаторы проявляют активность в изомеризации нормальных C_4-C_6 алканов, но при более высоких температурах [4]. Поэтому можно предположить, что композиционные катализаторы, компонентами которых могут быть M/H-цеолит (где M — дегидрогидрирующий элемент VIII группы) и модифицированный сульфат-ионами диоксид циркония (SZ), также должны обладать высокой активностью в превращении C_4-C_6 алканов.

Вместе с тем проведенные нами исследования по превращению индивидуальных С₆–С₇ н-парафинов и их смесей с газообразными алканами в среде водорода при пониженных температурах (140–200°С) и атмосферном давлении на композиционных катализаторах, компонентами которых являются H- или М/Н-цеолит (М — Ni или Со) и анионмодифицированный (SO₄²⁻ или WO₄²⁻) диоксид циркония, показали высокую активность этих контактов в изомеризационно-диспропорционном превращении отмеченных смесей [8, 9]. Эти каталитические системы оказались активными и в одностадийной гидроизомеризации легкой фракции прямогонного бензина (газового бензина), а также обладают способностью вовлекать в этот процесс сопутствующий нефти газ с образованием С5-С6 алканов с высоким содержанием изокомпонентов [9, 10]. Следовательно, композиционные каталитические системы М/Н-цеолит/SZ могут быть перспективны для перевода высокотемпературной дегидроциклизационной переработки (риформинг) прямогонного бензина на низкотемпературный изомеризационный. Например, превращение в присутствии М/Н-цеолит/SZ прямогонного бензина в условиях, близких к отмеченным выше, способствует обогащению катализата С5-С6 парафинами с высоким содержанием изокомпонентов [10].

Таким образом, применение композиционных каталитических систем, компонентами которых являются М/Н-цеолит и SZ, позволяет повысить сырьевой ресурс С5-С6 парафинов и упростить переработку прямогонного бензина в высокооктановый, не содержащий ароматические углеводороды бензин, без дополнительного усложнения существующей промышленной технологии. Низкие выходы газообразных алканов в этом процессе свидетельствуют о возможности участия этих продуктов в образовании бимолекулярных интермедиатов, расщепление которых приводит к конечным продуктам превращения прямогонного бензина. Вовлечение газообразных алканов в процесс превращения прямогонного бензина может не только подтвердить образование бимолекулярных интермедиатов, но также стать дополнительным источником получения ценных C₅–C₆ алканов. С учетом актуальности проблемы рационального использования сопутствующего газа изучение совместного превращения попутного газа с прямогонным бензином представляет особый интерес и является логическим продолжением [10].

Цель работы — исследование совместного превращения пропан-бутановой фракции и прямогонного бензина в условиях низкотемпературного контактирования с композиционными каталитическими системами Co(Ni)/H-цеолит (ZSM-5, MOR или Al₂O₃)/SO₄^{2–}/ZrO₂.

Экспериментальная часть

Превращение прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси изучали в присутствии композиционных катализаторов состава (мас%): сульфатированный диоксид циркония (SZ) —15, Со или Ni — 0.4 (0.5), связующий алюмогель — 15; остальное — Н-цеолит или Al₂O₃ (табл. 1), ранее использованных для изучения превращения прямогонного бензина в C₅–C₆ алканы [10].

В качестве сырья использовали промышленные прямогонный бензин (предоставленный Бакинским НПЗ им. Г. Алиева), пропан-бутановую фракцию (Бакинский ГПЗ) и их смесь 1:1 (мас%), представляющие собой смесь насыщенных углеводородов, содержащих 7.1% бензола и алкилбензолов в прямогонном бензине (табл. 2).

Каталитические превращения реактантов изучали в установке проточного типа, снабженной кварцевым реактором со стационарным слоем катализатора 5 см³. В схему установки входят две линии подачи газов с осушителями, регуляторами и переключателями потоков газов (пропан-бутановой смеси, азота, воздуха и водорода) и одна линия для подачи жидкости, снабженная насосом-дозатором ДЖН-2 (ОКБА НПО «Химавтоматика»). До поступления в реактор жидкость подается в испаритель, нагретый до температуры эксперимента, и далее совместно с водородом или

Таблица 1 Состав композиционных катализаторов

Условное обозначение катализатора	Состав
M-2	0.5% Co(HMOR)/SO4 ²⁻ (2%)–ZrO2
M-6	$0.4\% Ni(Al_2O_3)/SO_4^{2-}$ (6%)–ZrO ₂
M-6a	0.4% Co(Al ₂ O ₃)/SO ₄ ²⁻ (6%)–ZrO ₂
M-11	0.5% Co(HZSM)/SO4 ²⁻ (2%)–ZrO2
M-12	0.5% Co(HZSM-5)/SO ₄ ²⁻ (6%)–ZrO ₂

азотом поступает в смеситель, в котором происходит полное смешивание с пропан-бутановой фракцией.

Перед проведением экспериментов образцы композиционного катализатора подвергали стандартной (регенерационной) обработке азотом, а затем воздухом при 500°С (2 ч) и водородом при 380°С (2 ч) с линейной скоростью подачи газов 2 $л \cdot ч^{-1}$.

Превращение прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси проводили при атмосферном давлении в интервале температур 140– 200°С. Подачу реактантов: прямогонного бензина с массовой объемной скоростью 2.5 ч⁻¹ и пропан-бутановой фракции с газовой объемной скоростью 275 ч⁻¹ — осуществляли в среде водорода при мольном отношении водород:углеводород (H₂/CH) = 2. При изучении влияния водорода на превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции соотношение H₂/CH изменяли в пределах 2:4 (табл. 3).

Отбор проб для сопоставительного анализа реактантов и продуктов реакции осуществляли непосредственно на входе и на выходе из реактора (on-line режим) и анализировали с использованием газового хроматографа Auto-Sistem XL (Perkin Elmer), снабженного капиллярной колонкой (длина 100 м).

Применяемый азот (генератор азота SPN-300) чистотой 99.6% дополнительно подвергали очистке от примесей кислорода и паров воды, а водород, получа-

	Таблица 2
Составы прямогонн	ного бензина, пропан-бутановой фракции и их смеси (1:1)

Crimina	Состав, мас%									
Сырьс	C1C2	C3	<i>i</i> -C ₄	n-C ₄	<i>i</i> -C ₅	<i>n</i> -C ₅	<i>i</i> -C ₆	<i>n</i> -C ₆	C ₇	C ₈₊
Пропан-бутановая фракция	0.9	36.4	22.2	26.0	7.0	6.8		_	_	
Прямогонный бензин			—	1.0	1.0	1.2	5.0	3.8	28.5	59.6
Пропан-бутановая фракция:прямогон- ный бензин (1:1)	0.4	20.0	9.9	17.4	4.3	4.2	3.0	2.0	13.0	25.8

912

Таблица 3
Превращение смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на катализаторе М-11, <i>T</i> = 180°С

		Состав сырья, мас%								
Водород/ углеводород	Время, мин	C ₄₋ 47.7	<i>i</i> -C ₅ 4.3	<i>n</i> -C ₅ 4.2	<i>i</i> -C ₆ 3.0	<i>n</i> -C ₆ 2.0	<i>i</i> -C ₇ 10.0	<i>n</i> -C ₇ 3.0	C ₈₊ 25.8	
				(Состав ката.	пизата, мас%	, 0			
2	15	15.7	10.7	4.0	15.7	5.7	16.4	18.9	12.9	
	30	17.4	10.4	4.2	16.0	4.3	14.2	22.0	11.5	
	45	17.9	10.8	4.9	15.9	6.9	14.4	17.3	11.9	
	60	20.2	10.3	4.6	15.4	6.0	14.5	17.7	11.3	
4	30	4.5	10.5	9.5	26.2	8.5	13.7	11.5	15.6	
	45	4.3	11.2	8.7	26.4	8.3	14.0	11.4	15.7	
	60	4.7	10.8	8.1	25.5	7.5	13.5	12.9	17.0	

емый электролизом (генератор водорода ЦветХром-8, ООО «ЦветХром»), проходил через осушитель.

Мерой активности катализаторов служили конверсии C_{4-} и C_{7+} компонентов углеводородной смеси и выходы C_5-C_6 алканов. Эти данные, представленные ниже, относятся к стабильному протеканию реакции, которое достигается к 30-й минуте эксперимента.

Конверсию а компонентов C₄₋, C₇ и C₈₊ рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m - m_{\kappa}}{m} \times 100\% = \frac{\Delta m}{m} \times 100\%, \tag{1}$$

где m — исходное количество C₄₋, C₇ или C₈₊ в реактанте; $m_{\rm K}$ — остаточное количество C₄₋, C₇ или C₈₊ в катализате.

Конверсию С₇ компонентов при превращении прямогонного бензина рассчитывали по формуле (1). Выходы С₅–С₆ и *i*-С₇–С₇ рассчитывали с учетом содержания этих компонентов в катализате ($l_{\rm K}$) и реактанте (l):

Bыход =
$$l - l_{\rm K} = \Delta l$$
. (2)

С учетом содержания C_{4-} и C_{8+} в реактанте общий выход (Σ) продуктов:

$$\sum = (47.7\alpha_{C_{4-}} + 25.8\alpha_{C_{8+}})/100.$$
 (3)

Обсуждение результатов

Контактирование смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции с синтезированными композиционными катализаторами при 160–200°С приводит к существенному изменению распределения парафинов, содержащихся в исходной смеси. Использованные в работе композиционные катализаторы достаточно стабильны, а полученные данные полностью воспроизводились после стандартных регенерационных обработок. Из сопоставления углеводородного состава исходной смеси (реактанта) и катализата (табл. 3) следует, что контактирование смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции с композиционным катализатором приводит к значительному снижению газообразных С₄₋ и высокомолекулярных С8+ компонентов смеси. В катализате наблюдается повышение содержания парафинов С5-С7. Следовательно, под воздействием высокомолекулярных парафинов С₈₊, способных при этих температурах подвергаться превращениям на композиционных катализаторах [10], малоактивные газообразные парафины пропан-бутановой фракции вовлекаются в процесс образования продуктов с большим числом атомов углерода в цепи (С5-С7). Учитывая отсутствие в продуктах превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции С1-С2 углеводородов, можно предположить, что образованию С₅-С₇ парафинов предшествует образование бимолекулярных интермедиатов с участием С8+ и С4- углеводородов и их последующее гидрорасщепление [10]. Дополнительным аргументом, подтверждающим это предположение, может служить результат замены в изучаемом процессе водорода на инертный газ — азот. При прочих равных условиях в среде азота композиционные катализаторы не проявляли активности в изучаемом процессе. Следовательно, процесс превращения смеси протекает с участием водорода. Следует также отметить повышенное содержание в продуктах С5-С7 алканов разветвленного строения. Подобный состав продуктов свидетельствует о скелетной изомеризации бимолекулярных интермедиатов в процессе их формирования, что является фактором, облегчающим гидрорасщепление промежуточного вещества.

Таким образом, превращение C_{8+} и C_{4-} парафинов является совокупностью процессов формирования бимолекулярных интермедиатов, их изомеризации и гидрорасщепления, что не исключает и мономолекулярную активацию C_{8+} углеводородов и их участие в подобных превращениях. Вовлечение C_{4-} углеводородов в процесс под воздействием C_{8+} свидетельствует об идентичности исходной активации C_{8+} компонентов в обоих маршрутах. Поэтому условия проведения процесса и (или) состав композиционного катализатора могут оказывать существенное влияние на превращение подобных парафиновых смесей.

Действительно, в присутствии композиционного катализатора изменение соотношения водород/углеводород приводит к изменению состава катализата превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции. Увеличение этого отношения от 2 до 4 способствует возрастанию концентрации С5-С6 парафинов почти на 40% и снижению концентрации С7 компонентов в катализате. Превращение С₄₋ и С₈₊ парафинов зависит от изменения соотношения водород/углеводород. Если с ростом соотношения водород/углеводород участие С₄₋ в процессе образования С5-С6 составляющих катализата заметно возрастает, то участие C₈₊, напротив, снижается. Для объяснения этого факта следует обратить внимание на результаты, полученные в [10]. В отсутствие газообразных алканов повышение соотношения водород/углеводород приводит к росту конверсии как С₈₊, так и С₇ компонентов прямогонного бензина и образованию целевых С5-С6 и побочных, газообразных парафинов. С ростом соотношения водород/углеводород в пределах 1:5 происходит монотонное возрастание в катализате газообразных С₄₋ и снижение конверсии С8+. Изменение выхода С5-С6 имеет экстремальный характер с максимумом при отношении водород/углеводород = 2, а концентрация C_7 компонентов в катализате резко снижается с ростом отношения водород/углеводород до значения, равного 2, а затем остается практически постоянным [10]. Образование продуктов C_1 – C_4 и C_5 – C_6 с высоким содержанием разветвленных изомеров свидетельствует о мономолекулярной активации молекул C_{8+} и их изомеризации с последующим гидрорасщеплением.

Парафины С7 также подвержены подобным превращениям. Однако экстремальный характер изменения С5-С6 составляющих катализата с ростом соотношения водород/углеводород свидетельствует о возможности вовлечения С7 компонентов, содержащихся в прямогонном бензине, в параллельный процесс с участием С₄₋, т. е. через образование бимолекулярных интермедиатов с этими молекулами. При отношении водород/углеводород более 2 наряду с мономолекулярным гидропревращением С8+ происходит диспропорционирование промежуточных веществ, образованных молекулами С7 и С4- по бимолекулярному маршруту. Одним из продуктов подобного превращения могут быть С₈₊ парафины. Появление в катализате подобных молекул может быть причиной наблюдаемого понижения превращения С8+ компонентов прямогонного бензина.

В целом роль водорода в превращении C₇₊ компонентов можно охарактеризовать двумя независимыми эффектами: участие в активации изомеризации первичного интермедиата на SZ-компоненте композиционного катализатора; гидрорасщепление изомеризованного интермедиата по β- или α-связи относительно третичного углерода с участием М/Н-цеолита [10]. Гидрорасщепление высокомолекулярных интермедиатов прямогонного бензина или смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции можно представить схемой

$$C_{7+} \xrightarrow{KK} u_{30} - C_{7+}^{+} + [KK]H^{-} \xrightarrow{H_2} u_{30} - [C_{7+}] + KK + H_2$$

 $u_{30} - [C_{7+} - C_{4-}] + KK + H_2$

где КК — композиционный катализатор.

Под воздействием газообразных алканов на композиционном катализаторе образуются промежуточные вещества с молекулярной массой $[C_{7+} + C_{4-}]$, которые активнее, чем C_{7+} , изомеризуются и гидрокрекируются с образованием C_5 – C_7 компонентов с высоким содержанием разветвленных парафинов (табл. 2).

Вместе с тем выход продуктов превращения прямогонного бензина или смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции представляет собой результат как мономолекулярных C_{7+} , так и бимолекулярных [$C_{7+} + C_{4-}$] превращений компонентов реактанта. Такое превращение C_{4-} и C_{7+} парафинов условно можно обозначить как изомеризационно-диспропорционированное. Распределение продуктов этого превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции может иметь сложную температурную зависимость из-за возможности образования дополнительных интермедиатов [(С₇₊ + С₄₋) + С₄₋] благодаря дальнейшей агрегации промежуточных веществ ($C_{7+} + C_{4-}$).

Превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции на композиционном катализаторе в интервале 160-200°С протекает с интенсивной конверсией С₈₊ компонентов прямогонного бензина и газообразных С₄₋ пропан-бутановой фракции. Принимая во внимание участие С₈₊ как в мономолекулярных, так и в бимолекулярных превращениях, а С₄₋ в бимолекулярных с участием не только С₈₊, но и фрагментов $C_{7+} + C_{4-}$ (где $C_{n>7}$), для описания превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции в качестве параметров использовали суммарный выход С₅–С₆, выход С₇ и конверсии С₈₊ и С₄₋ компонентов смеси.

Конверсия С₈₊ с ростом температуры от 160 до 200°С снижается (табл. 4). Однако если в интервале 160-180°С конверсия С₈₊ снижается примерно на 8%, то повышение температуры до 200°С приводит к более резкому понижению конверсии на 22%. Конверсия С₄₋ с ростом температуры от 160 до 180°С возрастает на 17%, но при 200°С резко падает.

Антибатные температурные изменения конверсий С₄₋ и С₈₊ в интервале 160-180°С незначительно влияют на суммарный выход С5-С6 продуктов, который снижается на 1.8%. Однако повышение температуры до 200°С приводит к соответствующему резкому снижению выхода этих продуктов. Температурная

160

180

200

0.5

4.8

зависимость выхода С7 компонентов в отмеченном температурном интервале имеет экстремальный характер с максимумом при 180°С и последующим резким снижением с повышением температуры до 200°C.

Анализ продуктов превращения смеси показал, что при температурах до 160°С газообразные алканы практически не образуются (табл. 5). Наличие газообразных алканов в продуктах при 180°С свидетельствует об изменении характера превращения С7+ компонентов прямогонного бензина.

Отсутствие С₄ продуктов при температурах процесса ниже 160°С и их наличие при 180°С является дополнительным аргументом в пользу превращения С7+ по мономолекулярному и бимолекулярному направлениям. Отсюда также следует предположение о преимущественной реализации процесса при пониженных температурах через образование бимолекулярных интермедиатов. Действительно, образование газообразных продуктов превращения прямогонного бензина при 200°С наряду с высокой конверсией С7+ может быть результатом преимущественно мономолекулярных гидропревращений С7+ компонентов реактанта. Следует также отметить, что наблюдаемая в интервале температур 140-180°С более низкая конверсия С₈₊ компонентов прямогонного бензина по сравнению с С₇ и их равенство при 200°С является следствием суперпозиции отмеченных маршрутов превращения С7+ парафинов. Благодаря высокой ве-

Габлица 4	1
-----------	---

Влияние температуры на параметры превращения компонентов смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на катализаторе М-11

Toursonoming °C	Конвеј	осия,%	Выход, мас%		
температура, С	C ₄₋	C_{8^+}	C5-C6	C ₇	
160	46.3	63.2	23.1	16.3	
180	63.5	55.4	21.4	23.3	
200	6.7	33.7	7.2	5.4	

Таблица 5 Температурная зависимость превращения смеси прямогонный бензин:азот =1:1 на катализаторе М-11										
Температура, °С	Состав катализата, мас% Конверсия, %								осия, %	
	C1C2	C ₃	<i>i</i> -C ₄	<i>n</i> -C ₄	C5	C ₆	C ₇	C ₈₊	C ₇	C ₈₊
140					27.1	26.2	8.9	37.8	68.7	36.5

3.0

2.4

33.9

34.3

20.7

0.9

15.1

27.5

2.2

25.3

32.1

26.8

10.7

7.9

4.2

2.6

25.2

13.8

6.0

72.3

85.4

90.9

57.6

76.8

89.9

роятности реализации процесса через стадию бимолекулярного интермедиата образующиеся низкомолекулярные C_{4-} продукты прямого гидрораспада C_{8+} вступают в последовательные стадии присоединения с содержащимися в реакционной среде C_{7+} . Диспропорционирование этих промежуточных соединений является источником образования не только C_{6-} продуктов, но и дополнительных C_{8+} . Поэтому снижение вероятности образования агрегированных структур при повышенных температурах (200°C) приводит как к высоким выходам газообразных алканов, так и близким значениям наблюдаемых превращений C_7 и C_{8+} .

Наличие в реактанте газообразных С₄₋ приводит к изменению температурной зависимости превращения прямогонного бензина с участием композиционного катализатора: повышенная конверсия С8+ при 160°С и снижение этого параметра с ростом температуры; блокирование превращения С7 компонентов прямогонного бензина и их накопление в продуктах превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции, имеющее экстремальную температурную зависимость в интервале 160-200°С с максимумом при 180°С. Эти эффекты могут быть следствием влияния С₄₋ на температурную зависимость суперпозиции вышеотмеченных параллельных маршрутов, превращение прямогонного бензина. Наличие в реактанте С₄₋ способствует активации образования бимолекулярных интермедиатов [С₈₊ + С₄₋] и тем самым блокирует вовлечение в процесс С7 компонентов смеси. С ростом температуры до 180°С конверсия С₄₋ возрастает благодаря участию этих молекул в образовании интермедиатов с промежуточными соединениями $[C_{8+} + C_{4-}] + C_{4-}$, гидроизомеризационно-диспропорционное превращение которых обогащает катализат наряду с С5-С6 и С7 компонентом, а поверхность композиционного катализатора промежуточными C_{n>7}. Образование последних ограничивает доступ С8+ компонентам прямогонного бензина к активным центрам и снижает их конверсию.

С повышением температуры до 200°С активность композиционного катализатора в образовании агрегированных промежуточных молекул с участием C_{4-} значительно снижается (табл. 4). Принимая во внимание высокую гидрорасщепляющую активность композиционного катализатора по отношению к C_7 и C_{8+} компонентам прямогонного бензина при 200°С (табл. 5), а также понижение активности в присутствии пропан-бутановой фракции (табл. 4), можно полагать, что для вовлечения газообразных алканов в изомеризационно-диспропорционированную переработку прямогонного бензина наиболее приемлемы температуры, не превышающие 180°С.

Предварительные исследования влияния состава композиционного катализатора на превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции показали, что индивидуальные компоненты использованных каталитических систем не проявляли активности в превращении смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции в интервале температур 160-200°C. Если кислотные компоненты (M/H-цеолит или M/Al₂O₃) при этих температурах не проявляли активности в каких-либо превращениях парафинов прямогонного бензина или пропан-бутановой фракции, то SZ-компонент к 15–20-й минуте эксперимента практически полностью теряет активность как в превращении прямогонного бензина или пропан-бутановой фракции, так и их смеси.

Изучение превращения смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции (1:1) на катализаторе M-6a, содержащем Co, показало, что этот катализатор практически не проявляет активности в превращении изучаемой смеси парафинов. В отличие от M-6a катализатор M-6, содержащий никель, проявляет высокую активность в превращении как C_{8+} , так и C_7 алканов (табл. 6). Превращение смеси прямогонного бензина:пропан-бутановой фракции на катализаторе M-6

Таблица б

Характеристики превращения смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция (1:1) на композиционных катализаторах

Voza zupozop	Конвер	осия, %	Выход продуктов, мас%		
Катализатор	C ₄₋	C_{8^+}	C5-C6	C ₇	
M-2	75.0	41.0	25.2	21.2	
M-6	+15.0*	71.0	18.5	-7.4*	
M-11	63.5	55.4	21.4	23.3	
M-12	40.0	21.0	22.8	7.9	

* «+» — увеличение содержания С₄₋; «-» — уменьшение содержания С₇ по сравнению с их содержанием в реактанте.

сопровождается образованием газообразных алканов. Компоненты пропан-бутановой фракции не только не вовлекаются в процесс, но их содержание в катализате возрастает на 15%. Этот факт наряду с высокой конверсией С7+ углеводородов и значительным накоплением в катализате С5-С6 алканов свидетельствует о высокой деструктирующей (гидрогенолизирующей) роли нанесенного никеля. Учитывая, что гидрирующие и гидрогенолизирующие свойства присущи никелю в нуль-валентном (металлическом) состоянии, можно полагать, что кобальт в составе М-6а, а также в других исследуемых композиционных катализаторах находится в состоянии, для которого характерно отсутствие гидрогенолизирующей активности. Подобное состояние кобальта связано с мягкими условиями восстановления. Поэтому из сопоставления каталитических свойств никеля и кобальта следует, что применение элемента с высокой гидрогенолизирующей активностью будет способствовать образованию нежелательных газообразных алканов и ограничивать образование бимолекулярных интермедиатов, предшествующих образованию целевых продуктов. Повышение температуры восстановления кобальта от 380 до 500°С, как показано [10], приводит к повышению газообразования, а при наличии Pt, обладающей пониженной по сравнению с Ni гидрогенолизирущей активностью, в системах Al₂O₃/SZ заметная конверсия С7 отмечается при температурах выше 250°С [11].

Как было показано [8, 9], на SZ-компоненте использованных композиционных катализаторов возможно образование бимолекулярных интермедиатов с участием газообразных C₄ и жидких C₇₊ алканов. Температуры кипения образующихся таких промежуточных веществ C₁₂₊ (\geq 214°C) превышают температуру реакции, что затрудняет их десорбцию с поверхности катализатора. Поэтому при отсутствии или низкой гидрорасщепляющей активности катализатора происходит достаточно быстрая его дезактивация. Отсутствие деструктивной активности катализатора М-6а является также следствием низкой гидрорасцепляющей активности катализатора М-6а является также следствием низкой гидрорасцепляющей активности катализатора М-6а является также следствием низкой гидрорасцепляющей активности Аl₂O₃. Это связано с низкой кислотностью носителя.

Замена Al_2O_3 компонента неактивного композиционного катализатора (M-6a) на MOR (M-2, табл. 6) приводит к кардинальному изменению характера превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции. В катализате наблюдается значительное повышение суммарного содержания C_5-C_6 и C_7 алканов в результате конверсий C_{4-} (75%) и C_{8+} (41%). Подобное изменение поведения композиционного катализатора в результате замены Co/Al_2O_3 на более кислотный Co/MOR, с одной стороны, свидетельствует об образовании бимолекулярных интермедиатов с участием газообразного C_{4-} и жидких C_{7+} алканов, а с другой — на достаточно высокое гидрорасщепляющие свойство Co/MOR по отношению к промежуточным продуктам, которое способствует стабильному функционированию композиционного катализатора по сравнению с SZ.

Следует отметить, что замена Co/ZSM-5 на Co/MOR практически не сказывается на закономерностях превращения смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции (табл. 6). В этом случае наблюдается аналогичное вовлечение в процесс как C₄., так и C₈₊ парафинов. Поэтому можно полагать, что необходимыми гидрорасщепляющими свойствами могут обладать и другие цеолиты.

На активность композиционного катализатора и на распределение продуктов превращения прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции значительное влияние оказывает модифицированный сульфат-ионами ZrO2 (SZ-компонент композиционного катализатора). В результате повышения содержания SO_4^{2-} в SZ конверсия парафинов C_{4-} и C_{8+} значительно снижается. Следует также отметить и пониженный выход С7 алканов при превращении смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции на М-12. Сопоставление соотношений понижения конверсии C₄₋ и C₈₊ при переходе от M-11 к М-12 показывает, что повышение концентрации анионов SO₄²⁻ приводит к более глубокому понижению конверсии С₈₊ (1.67 раза) по сравнению с конверсией С₄₋. Принимая во внимание практическое отсутствие в продуктах реакции С1-С2 (продуктов мономолекулярного расщепления С₇₊), возможность превращений пропан-бутановой фракции только с участием прямогонного бензина (бимолекулярная активация изомеризационно-диспропорционного превращения), значительное уменьшение выхода С7 продуктов превращения С₈₊, можно предположить, что образование С7 продуктов диспропорционирования оказывает тормозящее воздействие на стартовую активацию С₈₊ компонентов прямогонного бензина. Этот факт свидетельствует о полифункциональном воздействии SZ-компонента композиционного катализатора на изученный изомеризационно-диспропорционный процесс. По-видимому, благодаря повышению содержания SO₄²⁻ возрастает вышеотмеченная агрегирующая [C₈₊ + C₄₋] + C₄₋ и изомеризующая активность SO₄²⁻–ZrO₂ по отношению к первичному бимолекулярному интермедиату $[C_{8+} + C_{4-}]$, гидрорасщепление которого в основном приводит к образованию С5-С6 и более высокомолекулярных, чем С₇, парафинов.

Выводы

Применение композиционных катализаторов, компонентами которых являются модифицированный кобальтом цеолит H-ZSM-5 или HMOR и SO₄^{2–} модифицированный диоксид циркония, показало возможность проводить упрощенную переработку смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция при 160–180°C путем вовлечения их в процесс образования и изомеризационно-диспропорционного расщепления бимолекулярных интермедиатов в C₅–C₆ парафины с повышенным содержанием молекул разветвленного строения.

Наиболее эффективным катализатором совместной переработки прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции является система 0.5% Co/HZSM-5/SO₄^{2–} (2%)–ZrO₂, которая обеспечивает конверсии C_{4–} и C₈₊ компонентов смеси на уровне 63 и 55% и выход C₅–C₆ и C₇ парафинов на уровне 21 и 23 мас%. Замещение цеолитного компонента композиционного катализатора на оксид алюминия приводит к потере активности каталитической системы, а замена Co/HZSM-5 на Co/HMOR или изменение концентрации SO₄^{2–} на диоксиде циркония способствует изменению активности композиционного катализатора и распределению продуктов превращения смеси прямогонный бензин:пропан-бутановая фракция.

Результаты исследований показывают возможность увеличения сырьевого ресурса C_5-C_6 алканов с повышенным содержанием разветвленных, высокооктановых изокомпонентов непосредственным вовлечением пропан-бутановой фракции в совместный упрощенный изомеризационно-диспропорционный процесс переработки с прямогонным бензином на композиционных катализаторах, состоящих из модифицированных цеолитов и анионмодифицированных оксидов металлов. Изменение условий процесса и состава катализатора позволяет варьировать целевое превращение как C_{8+} компонентов прямогонного бензина, так и C_{4-} газообразных алканов.

Дальнейшие исследования, направленные на оптимизацию изомеризующих и гидрорасщепляющих/ гидрогенолизирующих свойств компонентов композиционных каталитических систем с варьированием условий применения водорода, могут стать основой для разработки технологии получения высокооктановых бензинов, не содержащих ароматические углеводороды, из смесей прямогонных бензинов и не находящих квалифицированного применения газообразных С₄ алканов.

Благодарности

Благодарим к.х.н., в.н.с. Ф. А. Бабаеву за помощь в проведении анализов продуктов реакции.

Финансирование работы

Работа проводится в соответствии с планом НИР ИНХП Национальной академии наук Азербайджана.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. И. Абасов — постановка задачи синтеза композиционных катализаторов, активных в изомеризационно-диспропорционных превращениях углеводородных смесей; С. Б. Агаева — анализ и интерпретация результатов превращения прямогонного бензина, пропан-бутановой фракции и их смесей; Д. Б. Тагиев — предложение механизмов процессов каталитических превращений смеси прямогонного бензина с пропан-бутановой фракцией; М. Т. Мамедова — сбор данных литературы и оформление литературного обзора, участие в разработке условий и проведение хроматографического анализа продуктов реакций; А. А. Иманова — синтез катализаторов M-11 и M-2, проведение экспериментов по превращению смеси прямогонного бензина и пропан-бутановой фракции; А. А. Искендерова — подбор условий для экспресс-анализа компонентов углеводородных смесей, проведение хроматографических анализов продуктов реакций; Е. С. Исаева — проведение экспериментов по превращению прямогонного бензина и его смеси с пропан-бутановой фракцией; Р. Р. Зарбалиев — синтез катализатора М-12, установление роли природы цеолитного компонента в образовании бимолекулярных интермедиатов и их расщеплении; Ф. М. Насирова — синтез катализаторов М-6а и М-6, установление роли переходного элемента в активации гидрогенолиза и гидрокрекинга компонентов углеводородных смесей.

Информация об авторах

Тагиев Дилгам Бабир оглу, акад., ORCID: https://orcid.org/0000-0001-3127-0243 *Абасов Сафа Ислам оглу*, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2027-0273 *Агаева Сурая Башир кызы*, д.х.н.,

- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9964-5295 Мамедова Малахат Таги кызы, к.х.н., доцент,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1714-8111 Исаева Егана Сурат кызы, к.х.н.,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6393-4706 Искендерова Айтан Аляз кызы,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9397-6031 Иманова Арзу Аскар кызы,
- ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3358-9587

Список литературы

- Лапидус А. Л., Крылов И. Ф., Жагфаров Ф. Г., Емельянов В. Е. Альтернативные моторные топлива. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 2008. С. 123–152.
- [2] Ясакова Е. А., Ситдикова А. В., Ахметов А. Ф. Тенденции развития процесса изомеризации в России и за рубежом // Нефтегаз. дело. 2010. № 1. С. 1–19.
- [3] Wakayama T., Matsuhashi H. Reaction of linear, branched, and cyclic alkanes catalyzed by Brönsted and Lewis acids on H-mordenite, H-beta, and sulfated zirconia // Mol. Catal. 2005. V. 239. P. 32–40. https:// doi.org/10.1016/j.molcata.2005.05.031
- [4] Ono Y. A survey of the mechanism in catalytic isomerization of alkanes // Catal.Today. 2003. V. 81. P. 3–16.

https://doi.org/10.1016/S0920-5861(03)00097-X

- [5] Caeiro G., Carvalho R. H., Wang X., Lemos M., Lemos F., Guisnet M., Ramôa F. R. Activation of C₂-C₄ alkanes over acid and bifunctional zeolite catalysts // Mol. Catal. 2006. V. 255. P. 131–158. https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.068
- [6] Keogh R. A., Srinivasav R., Davis B. H. The effect of Pt concentration on the activity and selectivity of SO₄²⁻-ZrO₂ catalysts for the hydrocracking and hydroisomerization of n-hexadecane // Appl. Catal. A: General. 1996. V. 140. P. 47–57. https://doi.org/10.1016/0926-860X(96)00016-6
- [7] Benitez V. M., Yozi J. C., Grau J. M., Pieck C. L., Vera C. R. Hydroisomerization and cracking of n-octane and n-hexadecane over zirconia catalysts // Energy & Fuels. 2006. V. 20. P. 422–426. https://doi.org/10.1021/ef050092j

- [8] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Тагиев Д. Б., Искендерова А. А., Исаева Е. С., Иманова А. А. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий-цеолитных катализаторах // Катализ в пром-сти. 2015. Т. 15. № 4. С. 73–78. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-73-78
 [Abasov S. I., Agaeva S. B., Starikov R. V., Mamedova M. T., Iskenderova A.A., Isaeva E. S., Imanova A. A., Tagiev D. B. Co-conversion of n-hexane and n-butane on zirconium-zeolite catalysts // Catal. Ind. 2015. V. 15. N 4. P. 65–70. https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-4-73-78].
- [9] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Исаева Е. С., Иманова А. А., Искендерова А. А., Алиева А. А., Зарбалиев Р. Р., Тагиев Д. Б. Превращение н-гептана, н-бутана и их смеси на каталитических системах Al₂O₃/WO₄²⁻/ZrO₂ и HMOR/WO₄²⁻/ZrO₂ // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 6. С. 838–845 [Abasov S. I., Agaeva S. B., Mamedova M. T., Isaeva E. C., Imanova A. A., Iskenderova A. A., Alieva A. A., Zarbaliev P. P., Tagiev D. B. Conversion of n-heptane, n-butane and their mixture on Al₂O₃/WO₄²⁻/ZrO₂ and HMOR/WO₄²⁻/ZrO₂ catalyst systems // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 6. P. 962–969. https://doi.10.1134/S1070427218060137].
- [10] Абасов С. И., Агаева С. Б., Мамедова М. Т., Искендерова А. А., Иманова А. А., Зарбалиев Р. З., Исаева Е. С., Тагиев Д. Б. Превращение прямогонного бензина в С₅-С₆ алканы на композиционных катализаторах Co(Ni) HZSM-5/SO₄²⁻/ZrO₂ // ЖПХ. 2019. Т. 92. № 2. С. 197–203. https://doi.10.1134/S0044461819020099 [Abasov S. I., Agayeva S. B., Mamedova M. T.,

Iskenderova A. A., Imanov A. A., Zarbaliyev R. R., Isayeva E. S., Tagiyev D. B. Conversion of straightrun gasoline to C_5-C_6 alkanes on composite Co(Ni) HZSM-5/SO₄^{2–}/ZrO₂ catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. N 2. P. 228–234.

https://doi.10.1134/S0044461819020099].

[11] Казаков М. О., Лавренов А. В., Данилова И. Г., Бельская О. Б., Дуплякин В. К. Гидроизомеризация бензолсодержащих бензиновых фракций на катализаторе Pt/SO₄²⁻/ZrO₂-Al₂O₃. II. Влияние химического состава на кислотные свойства и протекание модельных реакций изомеризации // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 4. С. 583–588. Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

УДК 66.097:544.18

ДЕЗАКТИВАЦИЯ И АКТИВАЦИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ ТРИС(ГИДРОКСИМЕТИЛ)ФОСФИНА

© Л. И. Греков

Волгоградский государственный технический университет 400005, г. Волгоград, пр. В. И. Ленина, д. 28 E-mail: leonid.grekov@list.ru

Поступила в Редакцию 30 сентября 2020 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 18 июня 2021 г.

Методами квантовой химии определены термодинамические параметры, константы равновесия реакций дезактивации хлорида никеля(II) фосфином, синтеза гидроксиметилфосфинов и возможные структуры смешаннолигандных комплексов хлоридов Ni(II), Pd(II) и Pt(II) в условиях жидкофазного каталитического синтеза трис(гидроксиметил)фосфина. Расчеты выполнены методом теории функционала плотности (DFT) с использованием гибридного функционала плотности (B3LYP) и базисного набора (LANL2DZ) с учетом эффектов гидратации. Результаты расчетов позволили сформировать представление о первичном акте взаимодействия фосфина и формальдегида в присутствии катализаторов.

Ключевые слова: гидроксиметилирование фосфина; металлокомплексные катализаторы, трис(гидроксиметил)фосфин, квантово-химические расчеты DOI: 10.31857/S0044461821070148

Фосфин является универсальным сырьем для получения химически устойчивых фосфорорганических соединений с Р—С-связями. Взаимодействием PH₃ с формальдегидом получают трис(гидроксиметил)фосфин — основу для синтеза различных фосфорорганических соединений [1].

В отсутствие катализатора взаимодействие сжиженного PH₃ и формальдегида приводит к получению трис(гидроксиметил)фосфина с высоким выходом [2–4], однако такой способ синтеза сложен (температура до 100°С, давление до 5.44 МПа) и небезопасен, в особенности при увеличении масштабов производства.

Известен способ жидкофазного получения трис-(гидроксиметил)фосфина взаимодействием газообразного PH₃ с водным раствором формальдегида при температуре от –3 до +30°С в присутствии металлов Pt, Pd, Cd, Co, Fe или их солей (преимущественно хлоридов) по (суммарной) реакции [5]

$$PH_3 + 3CH_2O \longrightarrow P(CH_2OH)_3.$$
(1)

Недостатками этого метода являются низкие каталитическая активность и селективность используемых катализаторов. К тому же обнаружено снижение активности (дезактивация) катализаторов и скорости поглощения PH₃ в ходе синтеза [5].

Цель работы — квантово-химическое исследование процессов дезактивации и активации металлокомплексных катализаторов в жидкофазном синтезе трис(гидроксиметил)фосфина.

Экспериментальная часть

Квантово-химические расчеты термодинамических параметров реакций и структур комплексов проводили методом теории функционала плотности DFT [6] с использованием гибридного функционала плотности B3LYP и базисного набора LANL2DZ (программа Gaussian 09). Учет влияния растворителя (воды) осуществляли с использованием молекулярно-континуальной модели сольватации Томаси (Polarizable Continuum Model), в которой часть молекул растворителя включали в расчетную квантово-химическую схему в явном виде, а диэлектрическое окружение ($\varepsilon = 78.4$) частицы (молекулы или иона) учитывали в рамках самосогласованной модели реактивного поля (Self-Consistent Reaction Field) [7, 8].

Графические изображения геометрических структур комплексов выполнены при помощи программы ChemCraft, в качестве входных параметров использованы координаты атомов, полученные в квантово-химических расчетах.

Обсуждение результатов

В отсутствие катализаторов скорость реакции газообразного PH₃ и формальдегида невелика. Для получения трис(гидроксиметил)фосфина из-за особенностей химических свойств PH₃ основной или кислотный катализ применить невозможно, а скорость реакции в присутствии металлокомплексных катализаторов оказалась в действительности низка [1, 9, 10]. Более того, данный процесс осложняется дезактивацией металлокомплексных катализаторов [5].

Фосфин — сильный восстановитель [11]. Однако он не окисляется с заметной скоростью ни одним из известных акцепторов электронов, но в присутствии некоторых солей, прежде всего хлоридов Cu^{2+} , Fe^{3+} , Au^{3+} , V^{5+} , Pt^{4+} , Pd^{2+} , скорость окисления PH₃ весьма высока. Процесс дезактивации катализатора, вероятно, состоит из взаимодействия PH₃ с хлор-анионами в комплексах хлоридов Pt, Pd или Ni с PH₃ и последующего распада комплекса с образованием конечных продуктов реакции [11, 12]

$$4\text{NiCl}_2 + \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 4\text{Ni}^\circ + \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HCl}.$$
 (2)

При моделировании процесса дезактивации катализатора не учитывали возможность образования смешаннолигандного комплекса [Ni(H₂O)₅(CH₂O)]Cl₂ по реакции

$$[Ni(H_2O)_6]Cl_2 + CH_2O \rightleftharpoons$$

$$\swarrow [Ni(H_2O)_5(CH_2O)]Cl_2 + H_2O.$$
(3)

Термодинамические параметры образования комплекса (при стандартных условиях), рассчитанные квантово-химическими методами, составляют: энтальпия $\Delta H = -8.806 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, энтропия $\Delta S = -32.731 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, энергия Гиббса $\Delta G = 0.953 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, константа равновесия $K_p = 0.68$. Так как энергия Гиббса имеет положительное значение и $K_p < 1$ ($K_p = 0.68$), то равновесие реакции (3) смещено в сторону образования исходных продуктов.

Константа устойчивости комплекса $[Ni(H_2O)_5(CH_2O)]Cl_2$ имеет достаточно малое значение и составляет ~1.3 · 10⁻², что свидетельствует о нестабильности этого соединения в растворе [13].

Процесс дезактивации катализатора NiCl₂ является экзотермическим (табл. 1). Значения энтальпии, энтропии и энтропийных факторов отрицательны, и с повышением температуры в исследуемом интервале их значения закономерно уменьшаются. С повышением температуры значения энергии Гиббса возрастают, величины констант равновесия уменьшаются. Термодинамически дезактивация катализатора NiCl₂ разрешена, и равновесие смещено в сторону образования конечных продуктов.

В работе [14] показано, что водный раствор формальдегида содержит равновесную смесь ассоциированных соединений (метиленгликолей) моногидрата HOCH₂OH (99.9%), неустойчивых в свободном состоянии, и полимергидратов HO(CH₂O)_nH (n = 2-8), устойчивых кристаллических соединений. Также в растворе всегда присутствует формальдегид в виде негидратированного мономера, но его равно-

Результаты квантово-химических расчетов термодинамических характеристик процесса дезактивации катализатора NiCl₂, расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, давление 0.1 МПа

Таблица 1

Температура, К	Энтальпия ∆ <i>Н</i> , кДж·моль ⁻¹	Энтропия ∆S, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	Энтропийный фактор <i>T</i> × ∆ <i>S</i> , кДж·моль ⁻¹	Энергия Гиббса ΔG , кДж·моль ^{-1}	Константа равновесия реакции <i>К</i> р
275	-155.268	-355.385	-97.729	-57.534	$8.4 \cdot 10^{10}$
300	-155.979	-358.464	-107.516	-48.463	$2.7 \cdot 10^{8}$
325	-156.724	-360.531	-117.173	-39.551	$2.3 \cdot 10^{6}$
350	-157.389	-362.715	-126.951	-30.439	3.5.104
375	-157.933	-366.347	-137.382	-20.556	$7.3 \cdot 10^2$

весная концентрация не превышает 0.1%. Анализ способности жидких органических соединений к формированию ассоциатов — молекулярных ансамблей различного строения и размеров дан в работе [15].

Из вышеизложенного следует, что синтез трис-(гидроксиметил)фосфина может реализовываться по суммарной реакции (4), стадиями которой являются реакции (5)–(7), каждая из которых относится к реакциям бимолекулярного нуклеофильного присоединения Ad_N2. Стадией, лимитирующей скорость синтеза трис(гидроксиметил)фосфина, предположительно является реакция (5) (образование гидроксиметилфосфина), стадии (6) и (7) [образование бис(гидроксиметил)фосфина и трис(гидроксиметил)фосфина] протекают быстрее [9]. В работе [16] установлены термодинамические параметры и дана оценка направленности реакций (4)–(7).

$$PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \longrightarrow P(CH_2OH)_3 + 3H_2O, \tag{4}$$

$$PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \longrightarrow H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 + H_2O,$$
(5)

$$H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 \longrightarrow HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) + H_2O,$$
(6)

$$HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) \longrightarrow P(CH_2OH)_3 + H_2O.$$
(7)

По-видимому, в начале процесса взаимодействия РН₃ и формальдегида (метиленгликоля) в присутствии катализатора — хлоридов Pt, Pd или Ni — протекают две конкурирующие между собой реакции: дезактивации катализатора (2) и образования гидроксиметилфосфина (5). Значения К_р реакции дезактивации катализатора (2) превышают аналогичные значения К_р реакции (5) (табл. 2). Оптимальный интервал температур проведения реакции взаимодействия PH₃ с формальдегидом в присутствии катализатора ~315-325 К [17-19]. В данном интервале температур значения К_р реакции дезактивации катализатора (2) превосходят аналогичные значения Кр реакций получения гидроксиметилфосфинов (5)-(7) и суммарной реакции (4) образования трис(гидроксиметил)фосфина. Таким образом, процесс дезактивации катализатора (2) является наиболее вероятным и фактически необратимым.

Ранее показано [17–19], что реакция PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) в присутствии NiCl₂ является автокаталитической. Зависимости накопления трис(гидроксиметил)фосфина от времени имели S-образный характер с начальным индукционным периодом, который сменялся периодом быстрого развития химического превращения. Вероятно, в начальный период взаимодействия PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем), когда скорость реакции низка, видоизменения катализатора проходят по двум конкурентным направлениям: дезактивация катализатора и стабилизация и активация недезактивированного катализатора. Необходимо отметить, что стабилизация и активация катализатора возможны только после прохождения стадий (5)–(7) и формирования трис(гидроксиметил)фосфина в реакционной среде.

Известные механизмы взаимодействия PH_3 с формальдегидом предполагали активацию реагентов путем их координации во внутренней координационной сфере хлоридных комплексов металлов: Pt^{4+} , Co^{2+} , Fe^{3+} и Ni²⁺ [20, 21]. В данных комплексах атом Р координированного PH_3 приобретает положительный заряд, что способствует окислительно-восстанови-

Значения констант равновесия (*K*_p) процесса дезактивации катализатора и реакций образования гидроксиметилфосфинов, рассчитанные по схеме DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, давление 0.1 МПа

Таблица 2

Doouuur		Температура, К					
гсакция	275	300	325	350	375		
$4\text{NiCl}_2 + \text{PH}_3 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Ni}^\circ + \text{H}_3\text{PO}_4 + 8\text{HCl}$	8.4·10 ¹⁰	$2.7 \cdot 10^{8}$	2.3.106	3.5.104	7.3·10 ²		
$PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \rightarrow P(CH_2OH)_3 + 3H_2O$	$5.7 \cdot 10^{7}$	$7.7 \cdot 10^{6}$	$1.4 \cdot 10^{6}$	3.3·10 ⁵	9.3·10 ⁴		
$PH_3 + (HOCH_2OH)_3 \rightarrow H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 + H_2O$	4.5	1.3.10	2.9.10	6.3.10	$1.2 \cdot 10^{2}$		
$H_2PCH_2OH + (HOCH_2OH)_2 \rightarrow HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) + H_2O$	$1.4 \cdot 10^{2}$	$2.4 \cdot 10^{2}$	3.8.102	$5.7 \cdot 10^{2}$	8.0·10 ²		
$HP(CH_2OH)_2 + (HOCH_2OH) \rightarrow P(CH_2OH)_3 + H_2O$	7.4·10 ⁵	2.6·10 ⁵	1.1.105	5.3.104	$2.8 \cdot 10^4$		

тельному распаду комплекса с окислением PH₃ и восстановлением иона металла [22]. Первым этапом окисления PH₃ является образование связей между атомом фосфора координированного PH₃ и анионами галогена в комплексе. Вероятно, расстояние между ними в той или иной степени и определяет устойчивость комплексов, содержащих координированный PH₃.

Для подтверждения данного предположения проведен расчет структур комплексов:

{NiCl₂—PH₃—CH₂O—6HOH}, {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—6HOH}, {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH}, {PdCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH}, {PtCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH} (рис. 1, 2; табл. 3). Определены наиболее стабильные структуры смешаннолигандных комплексов. Некоторые молекулы воды на рисунках структур комплексов для простоты опущены. Катализаторы (хлориды Ni²⁺, Pd²⁺, Pt²⁺) координируют во внутренней сфере растворенные в воде исходные соединения. Формальдегид и метиленгликоль координируются с ионами металла комплексообразователя через атом кислорода. Образование хелатных циклов трис(гидроксиметил)фосфина с ионом металла комплексообразователя осуществляется преимущественно за счет формирования связей =O → Ni²⁺[Pd²⁺, Pt²⁺] ← P==.

Комплексы состава {NiCl₂—PH₃—CH₂O—6HOH} и {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—6HOH} в зависимости от расположения лигандов PH₃ и формальдегида (метиленгликоля) относительно иона металла-комплексообразователя имеют *цис*- и *транс*-конфигурацию. В комплексе {NiCl₂—PH₃—CH₂O—6HOH} (рис. 1, *a*, *б*; табл. 3) расстояние между атомом фосфора в PH₃ и атомом углерода в формальдегиде P—С_{форм} превышает расстояние между атомом



Рис. 1. Квантово-химические расчетные характеристики структур смешаннолигандных комплексов {NiCl₂—PH₃— CH₂O—6HOH} (*a* — *цис*-, *б* — *mpaнc*-изомер) и {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—6HOH} (*в* — *цис*-, *г* — *mpaнc*-изомер) [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия].

Р и хлор-ионами Р— $Cl_{ион}$ на 0.475 (*цис*-) и 1.429 Å (*транс*-конфигурация). В комплексе {NiCl₂—PH₃— HOCH₂OH(gl)—6HOH} расстояния между атомами Р— C_{gl} составляют 3.667 Å, Р— $Cl_{ион}$ 3.719 (6.092) Å (*цис*-конфигурация), соответственно в комплексе, имеющем *транс*-конфигурацию, — 5.167 и 4.730 (4.889) Å (рис. 1, *в*, *г*; табл. 3).

Взаимодействие PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) в комплексах {NiCl₂—PH₃—CH₂O— 6HOH} и {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH—6HOH} не исключается (рис. 1, табл. 3). Однако в результате координации PH₃ с ионом металла-комплексообразователя и малого расстояния между PH₃ и анионами хлора в комплексе возрастает вероятность его взаимодействия с анионами хлора [5, 11, 22].

В комплексе {NiCl₂—PH₃—HOCH₂OH— P(CH₂OH)₃—6HOH} (рис. 2, a; табл. 3) PH₃ не активирован из-за отсутствия координации с ионом металла-комплексообразователя, атом фосфора PH₃ заряжен отрицательно, и вследствие этого дезактивация катализатора затруднена.

В комплексах {NiCl₂(PdCl₂ или PtCl₂)—PH₃— HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH} (рис. 2, δ - ϵ) PH₃ координирован ионом металла-комплексообразователя, на атоме фосфора PH₃ возникает положительный заряд. Однако дезактивация катализатора, несмотря на положительный заряд атома фосфора PH₃ и сопоставимые расстояния P—Cl_{ион} и P—C_{gl}, затруднена и экспериментально не подтверждается.

В работах [17–21, 23, 24] приведены убедительные доказательства, которые подтверждаются теоретическими исследованиями, приведенные выше, в пользу того, что трис(гидроксиметил)фосфин повышает каталитическую активность солей переходных металлов при взаимодействии PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) и фактически является активиру-



Рис. 2. Квантово-химические расчетные характеристики структур смешаннолигандных комплексов {NiCl₂—PH₃— HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH} (*a*, *б*), {PdCl₂—PH₃—HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH} (*b*) и {PtCl₂—PH₃— HOCH₂OH—P(CH₂OH)₃—6HOH} (*c*) [расчетная схема DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя воды, стандартные условия] (*a* — нет координации PH₃ с ионами металла комплексообразователя).

Таблица 3 Квантово-химические расчетные характеристики смешаннолигандных комплексов солей переходных металлов NiCl₂, PdCl₂ и PtCl₂

	Заряд на атомах			Энтальпия					
Рфосф-Сформ, gl	Рфосф—СІион	Р _{фосф} —металл _{ион}	металл _{ион} —Сl _{ион}	металл _{ион}	$P_{\phi o c \phi}$	С _{форм,gl}	$\Delta H_{ m o m o p}$, a. e.		
{NiCl2PH3CH2O6HOH}									
<i>цис</i> -Конфигурация									
4.123	3.648; 5.753	2.307	3.911; 5.023	0.482	0.134	-0.010	-780.523		
<i>транс</i> -Конфигурация									
5.174	3.745; 4.031	2.321	3.400; 4.009	0.311	0.160	-0.044	-780.518		
{NiCl ₂ —PH ₃ —HOCH ₂ OH(gl)–6HOH}									
<i>цис</i> -Конфигурация									
3.677	3.719; 6.092	2.309	4.241; 5.101	0.489	0.134	-0.138	-856.970		
<i>транс-</i> Конфигурация									
5.167	4.730; 4.889	2.322	3.585; 4.118	0.422	0.155	-0.124	-856.947		
{NiCl ₂ —PH ₃ —HOCH ₂ OH—P(CH ₂ OH) ₃ —6HOH}									
7.740	4.043; 11.134	8.066	4.577; 5.430	0.441	-0.077	-0.096	-1208.679		
3.689	3.712; 4.669	2.350	4.034; 4.274	0.258	0.136	-0.124	-1208.671		
$\{PdCl_2 - PH_3 - HOCH_2OH - P(CH_2OH)_3 - 6HOH\}$									
3.645	3.729; 4.957	2.437	4.039; 4.315	0.098	0.189	-0.125	-1166.093		
$\{PtCl_2 - PH_3 - HOCH_2OH - P(CH_2OH)_3 - 6HOH\}$									
3.683	3.757; 4.912	2.420	4.039; 4.325	0.017	0.226	-0.128	-1158.519		

ющим и стабилизирующим лигандом. Однако активация и стабилизация катализаторов возможна только после координации трис(гидроксиметил)фосфина с солями переходных металлов в реакционной системе {NiCl₂ (PdCl₂ или PtCl₂)—P(CH₂OH)₃—PH₃— (CH₂O)HOCH₂OH—6HOH}.

Для обоснования справедливости данного утверждения проведен термодинамический анализ процессов некаталитического и каталитического присоединения PH₃ к формальдегиду (метиленгликолю) [табл. 4, реакции (5), (8)–(10)]. Мольное соотношение NiCl₂ и P(CH₂OH)₃ в комплексе [P(CH₂OH)₃Ni]Cl₂ в присутствии формальдегида составляет 1:1, константа устойчивости комплекса равна ~10⁷ [13]. Расчеты подтвердили, что реакции (5), (8) и (9) являются эндотермическими (табл. 4): энтальпия, энтропия и значения энтропийных факторов реакций положительны. Термодинамически реакции (5), (8) и (9) разрешены.

Взаимодействие PH₃ с формальдегидом в присутствии хлоридов Ni, Pd или Pt вначале проходит крайне медленно [17–21], что свидетельствует о невысокой каталитической активности используемых катализаторов и дополнительно подтверждается близкими значениями K_p peakций (5), (8) и (9). Ситуация принципиально меняется при образовании трис-(гидроксиметил)фосфина в реакционной системе и его последующей координации с используемыми катализаторами [табл. 4, реакция (10)]. Лимитирующая стадия (5) [образование гидроксиметилфосфина в присутствии комплексов NiCl₂, PdCl₂ или PtCl₂ с трис(гидроксиметил)фосфином] становится экзотермической ($\Delta H < 0$), уменьшается свободная энергия Гиббса, и значения констант равновесия реакции (10) являются в несколько раз большими по сравнению с аналогичными значениями для реакций (5), (8), (9).

Катализатор не влияет на окончательное положение химического равновесия в обратимых реакциях, тем не менее в автокаталитических реакциях наблюдается сдвиг химического равновесия [23, 25]. Вполне вероятно, что одним из таких немногочисленных ярких примеров подтверждения настоящего и является автокаталитическая реакция гидроксиметилирования PH₃ формальдегидом.

Выполненные расчеты подтверждают, что в работе зафиксирован факт влияния на термодинамику реакции PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) трис(гидроксиметил)фосфиновых комплексов солей *d*-металлов NiCl₂, PdCl₂ или PtCl₂. Каталитическая функция в данном случае принадлежит не столько
Таблица 4

Значения термодинамических параметров, энтропийного фактора и констант равновесия реакции образования гидроксиметилфосфина, рассчитанные с использованием схемы DFT(B3LYP)/LANL2DZ с учетом влияния растворителя — воды, стандартные условия

Катализатор	Энтальпия ∆ <i>Н</i> , кДж·моль ⁻¹	Энтропия ∆S, Дж∙моль ⁻¹ •К ⁻¹	Энтропийный фактор $T \times \Delta S$, кДж·моль $^{-1}$	Энергия Гиббса ∆ <i>G</i> , кДж·моль ⁻¹	Константа равновесия реакции К _р
	$PH_3 + (H_3 + $	$HOCH_2OH)_3 \rightarrow H_2PO$	$CH_2OH + (HOCH_2OH)_2$	$+ H_2O*$	
_	28.104	114.679	34.401	-6.301	1.3.10
	{HOCH ₂ O	$H - PH_3 - 6H_2O \} \rightarrow$	+ {H ₂ PCH ₂ OH—6H ₂ O}	$+ H_2O(8)$	
_	9.113	57.593	17.171	-8.057	2.6.10
{Ката	ализатор—РН3—НО	$CH_2OH - 6HOH \} \rightarrow$	► {Катализатор—H ₂ PCl	$H_2OH - 6H_2O\} + H_2O$	(9)
NiCl ₂	54.621	199.510	59.484	-4.863	7.1
PdCl ₂	50.693	220.681	65.796	-15.103	$4.4 \cdot 10^{2}$
PtCl2	53.874	211.560	63.077	-9.233	4.1.10
{Катализатор-Р(CH ₂ OH) ₃ —PH ₃ —HO	CH_2OH — $6HOH$ } \rightarrow	- {Катализатор-Р(CH2C	0H) ₃ —H ₂ PCH ₂ OH—6H	$HOH\} + H_2O(10)$
NiCl ₂	-9.486	98.864	29.476	-38.962	$6.7 \cdot 10^{6}$
PdCl ₂	-28.925	93.312	27.821	-56.746	8.7·10 ⁹
PtCl ₂	-28.828	85.964	25.630	-54.458	3.5·10 ⁹

* Температура 300 К, давление 0.1 МПа [16].

самому катализатору, сколько каталитической системе [Катализатор–Р(CH₂OH)₃].

Именно каталитическая система NiCl₂– P(CH₂OH)₃, PdCl₂–P(CH₂OH)₃ или PtCl₂–P(CH₂OH)₃ приводит к сдвигу химического равновесия реакции взаимодействия PH₃ с формальдегидом (метиленгликолем) и получению целевого продукта с высоким выходом.

Выводы

С использованием квантово-химической расчетной схемы DFT(B3LYP)/LANL2DZ проведена термодинамическая оценка активации и дезактивации металлокомплексных катализаторов в жидкофазной реакции фосфина с формальдегидом. Результаты теоретического моделирования имеют качественный характер, однако согласуются с экспериментальными данными. Практическая значимость полученных результатов состоит в возможности их использования при разработке новых технологических решений, направленных на создание промышленной технологии жидкофазного синтеза трис(гидроксиметил)фосфина.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Греков Леонид Иванович, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2248-6844

Список литературы

 [1] Петров К. А., Паршина В. А. Оксиалкилфосфины и оксиалкилфосфиноксиды // Успехи химии. 1968. Т. 37. № 7. С. 1218–1242 [Petrov K. A., Parshina V. A. Hydroxyalkylphosphines and hydroxyalkylphosphine oxides // Russ. Chem. Rev. 1968. V. 37. N 7. P. 532– 543.

https://doi.org/10.1070/RC1968v037n07ABEH001664].

- [2] Pat. USA 3704325 (publ. 1972). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine by use of high boiling solvent.
- [3] Pat. USA 3729516 (publ. 1973). Process for tris(hydroxymethyl)phosphine.
- [4] А. с. СССР 138617 (опубл. 1961). Способ получения триоксиметилфосфина.
- [5] Patent FRG 1035135 (publ. 1959). Verfahren zur Herstellung von Trioxymethylphosphin.
- [6] Koch W., Holthausen M. C. A chemist' guide to density functional theory. Wiley-VCN, 2001. P. 127–176. https://doi.org/10.1002/3527600043
- [7] Чуев Г. Н., Базилевский М. В. Молекулярные модели сольватации в полярных жидкостях // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 9. С. 827–851 [*Chuev G. N.*, *Basilevsky M. V.* Molecular models of solvation in polar

liquids // Russ. Chem. Rev. 2003. V. 72. N 9. P. 735-757.

https://doi.org/10.1070/RC2003v072n09ABEH000775].

- [8] Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. V. 105. N 8. P. 2999–3094. https://doi.org/10.1021/cr9904009
- [9] Пурдела Д., Вылчану Р. Химия органических соединений фосфора. М.: Химия, 1972. С. 99–102.
- [10] Трофимов Б. А., Арбузова С. Н., Гусарова Н. К. Фосфин в синтезе фосфорорганических соединений // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 3. С. 240–253 [Trofimov B. A., Arbuzova S. N., Gusarova N. K. Phosphine in the synthesis of organophosphorus compounds // Russ. Chem. Rev. 1999. V. 68. N 3. P. 215–227. https://doi.org/10.1070/ RC1999v068n03ABEH000464].
- [11] Сокольский Д. В., Дорфман Я. А. Катализ лигандами в водных растворах. Алма-Ата: Наука, КазССР, 1972. С. 318–326.
- [12] Сокольский Д. В., Дорфман Я. А., Ракитская Т. Л. Протонно-апротонный катализ. Алма-Ата: Наука, КазССР. 1975. С. 11–21.
- [13] Греков Л. И., Литинский А. О. Моделирование физико-химических процессов при разработке технологии синтеза трис(гидроксиметил)фосфина // Моделирование неравновесных физико-химических процессов: монография. ВолГУ, Волгоград, 2018. С. 66–118.
- [14] Уокер Дж. Ф. Формальдегид. М.: Госхимиздат, 1957. С. 60–70.
- [15] Королёв Г. В., Могилевич М. М., Ильин А. А. Ассоциация жидких органических соединений: влияние на физические свойства и полимеризационные процессы. М.: Мир, 2002. С. 13–22.
- [16] *Греков Л. И.* Термодинамический анализ процесса жидкофазного синтеза tris(hydroxymethyl)phosphine // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2018. Т. 21. № 3. С. 12–16.
- [17] Греков Л. И., Новаков И. А., Тужиков О. И. Каталитический синтез трис(гидроксиметил)фосфина // Хим. пром-сть сегодня. 2003. № 12. С. 9–14.
- [18] Греков Л. И., Новаков И. А. Кинетические закономерности гидроксиметилирования фосфина фор-

мальдегидом // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 364–372 [*Grekov L. I., Novakov I. A.* Kinetics of phosphine hydroxymethylation with formaldehyde // Kinet. Catal. 2006. V. 47. N 3. P. 358–366. https://doi.org/10.1134/S0023158406030062].

- [19] *Греков Л. И.* Совершенствование технологического процесса жидкофазного получения трис(гидрок-симетил)фосфина // Хим. пром-сть сегодня. 2018. № 3. С. 3–8.
- [20] Hoye P.A. T., Pringle P. G., Smith M. B., Worboys K. Hydrophosphination of formaldehyde catalysed by tris(hydroxymethyl)phosphine complexes of platinum, palladium or nickel // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993. N 2. P. 269–274. https://doi.org/10.1039/dt9930000269
- [21] Harrison K. N., Hoye P. A., Orpen A. G., Pringle P. G., Smith M. B. Water soluble, zero-valent, platinum-, palladium-, and nickel-P(CH₂OH)₃ complexes: Catalysts for the addition of phosphine to formaldehyde // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989. V.16. P. 1096–1099.

https://doi.org/10.1039/c39890001096

- [22] Дорфман Я. А., Юхт И. М., Левина Л. В., Полимбетова Г. С., Петрова Т. В., Емельянова В. С. Окисление РН₃ и АsH₃ комплексами металлов, свободным и связанным кислородом // Успехи химии. 1991. Т. 60. Вып. 6. С. 1190– 1228 [Dorfman Ya. A., Yukht I. M., Levina L. V., Polimbetova G. S., Petrova T. V., Emel'yanova V. S. Oxidation of phosphine and arsine by metal complexes and free and bound oxygen // Russ. Chem. Rev. 1991. V. 60. N 6. P. 605–627.https://doi.org/10.1070/ RC1991v060n06ABEH001097]
- [23] Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983. С. 9–26.
- [24] Дорфман Я. А. Жидкофазный катализ (орбитальное моделирование). Алма-Ата: Наука, КазССР, 1981. С. 12–23.
- [25] Федотов В. Х., Кольцов Н. И., Косьянов П. М. Влияние автокаталитических стадий на динамику сопряженных химических реакций // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. Вып. 2. С. 14–20.

https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206302.6053

= ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ =

УДК 544.421:547.538.782

КИНЕТИКА ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ В РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ИНИЦИИРОВАННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 1,4-ДИЭТИНИЛБЕНЗОЛА

© А. И. Казаков¹, Д. Б. Лемперт¹, А. В. Набатова¹, Т. С. Ларикова¹, А. А. Молоканов¹, И. Н. Зюзин¹, Н. Н. Волкова¹, М. Б. Кислов¹, А. Ф. Жолудев¹, Л. С. Яновский^{1,2}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
 142432, Московская обл., г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, д. 1
 ² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
 119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
 E-mail: akazakov@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 27 апреля 2021 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 12 июля 2021 г.

В изотермических условиях в интервале температур 90–150°С в двухфазной замкнутой системе расплав-пар изучена кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола, предлагаемого в качестве диспергатора топлива в газогенераторных двигателях. Определены энтальпии и энтропии плавления, испарения и сублимации 1,4-диэтинилбензола и кинетика уменьшения давления его пара при протекании полимеризации в расплаве. Изучены особенности изменения давления и температуры при продвижении фронта горения 1,4-диэтинилбензола в образце цилиндрической формы в бомбе Кроуфорда при начальном давлении 2 МПа.

Ключевые слова: 1,4-диэтинилбензол; кинетика; тепловыделение; полимеризация; твердое топливо; диспергатор; газогенераторный двигатель; термодеструкция; высокотемпературное превращение; горение

DOI: 10.31857/S004446182107015X

С середины прошлого века 1,4-диэтинилбензол привлекает внимание исследователей в качестве мономера для получения форполимеров, при последующей термодеструкции которых получаются графитоподобные продукты с высокой электронной проводимостью [1] и высокими теплоизоляционными свойствами (монолитный стекловидный углерод) [2, 3]. Вследствие высокой энтальпии образования 1,4-диэтинилбензола [4] его термическая деструкция до углерода с выделением водорода протекает с большим выделением тепла. Поэтому во избежание теплового взрыва при ее протекании были разработаны способы предварительного получения форполимера с выделением части теплоты в реакции полимеризации. Реакцию полимеризации инициировали термически [1–3, 5, 6], радиационным облучением [7, 8] и каталитическими способами. Преимущество 1,4-диэтинилбензола перед другими мономерами для форполимеров состояло в том, что протекала реакция полимеризации, а не поликонденсации с незначительным порообразованием и высокой растворимостью получаемого форполимера.

В последние годы интерес к 1,4-диэтинилбензолу продолжился уже в связи с предложением его использования в качестве перспективного диспергатора топлив в газогенераторных двигателях [6, 9]. В публикациях последних лет анализируется возможность повышения энергетической эффективности твердых топлив для газогенераторных двигателей за счет организации двустадийного термического превращения топлива [10]. Первая стадия — газификация в газогенераторе. Вторая стадия — горение в камере дожигания диспергированных продуктов, образовавшихся в газогенераторе. По энергетическим характеристикам (энтальпия образования равна $500.6 \pm 6.7 \ \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, температура адиабатического горения до 1900 К и теплота сгорания в кислороде 42 МДж кг⁻¹ [4]) 1,4-диэтинилбензол удовлетворяет требованиям, предъявляемым к такого рода диспергаторам. В процессе эксплуатации в газогенераторных двигателях топлива могут нагреваться до 200°С и выше, а при таких температурах могут протекать на значительную глубину различные экзотермические реакции, в случае 1,4-диэтинилбензола — полимеризации. Эти нежелательные процессы могут снижать энергетику топлива, изменять закон горения, а при недостаточном теплоотводе способны приводить даже к самовоспламенению топливной композиции. Для определения условий безопасного и эффективного функционирования топливных составов очень важно знать кинетические характеристики тепловыделения при термическом превращении этих систем. Имеющиеся в литературе данные по кинетике тепловыделения, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии [3] в неизотермических условиях, носят вспомогательный, качественный характер. Отдельный интерес представляют собой особенности поведения 1,4-диэтинилбензола при высоких температурах непосредственно в процессе горения. Ранее [9, 11] были определены барические зависимости линейной скорости горения 1,4-диэтинилбензола, инициированного тепловым импульсом (мгновенный электронагрев проволоки до 1540 К).

Цель работы — установить кинетические закономерности тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола в изотермических условиях и зависимость кинетических констант от температуры в качестве основы для последующего расчета граничных условий возникновения теплового взрыва при нагреве топлива, содержащего 1,4-диэтинилбензол, установить особенности изменения давления и температуры при продвижении фронта волны высокотемпературного превращения 1,4-диэтинилбензола в образцах цилиндрической формы.

Экспериментальная часть

Имевшийся в наличии реактив 1,4-диэтинилбензола марки ч. (ТУ 1611-730-72, Ангарский завод химреактивов, XII.1974) после 45 лет хранения содержал много продуктов окисления и полимеризации. Нерастворимый полимер (~20%) удаляли горячим фильтрованием раствора в смеси хлороформ-гексан (1:2 по объему). Для удаления большей части растворимых смол теплый фильтрат пропускали через колонку с силикагелем (3 г на 1 г 1,4-диэтинилбензола). Колонку предварительно промывали горячим (~100°С) толуолом и кипящим гексаном. Элюент упаривали на роторном испарителе в вакууме до начала кристаллизации, кристаллизовали при –18°С, 1,4-диэтинилбензол отфильтровывали, промывали холодным (-18°С) гексаном и сушили в форвакууме до начала возгонки (потери от возгонки ~1%). Все операции проводили с защитой от света. Использовали коммерчески доступные растворители ООО ТД «ХИММЕД» (хлороформ х.ч., толуол ч.д.а.), гексан 95%, импортный Exxonmobil chemical и силикагель MERCK Silica Gel 60 (0.063-0.100 мм) (1.15101.1000). Чистоту образца 1,4-диэтинилбензола проверяли с помощью спектроскопии ЯМР. Спектр ЯМР ¹Н регистрировали на спектрометре AVANCE III 500 MHz Bruker (500.2 МГц) (Bruker Corp.). Спектр ЯМР ¹Н (10% в CDCl₃), б, м. д. (500 МГц): 3.17 с (2Н, =CH), 7.42 с (4H, Ar). Массовая доля примесей в очищенном образце 1,4-диэтинилбензола не превышала 1%. Дополнительным критерием высокой чистоты образцов может служить узкий интервал температур плавления (95.0-95.6°С), измеренный в открытом капилляре при скорости нагрева 0.7 град мин⁻¹. Очищенный образец 1,4-диэтинилбензола представлял собой бесцветные или слегка желтоватые кристаллы, поверхность которых на свету довольно быстро (1 ч) темнела. Вышеописанная процедура очистки образца 1,4-диэтинилбензола детально изложена в [9].

Скорость тепловыделения в изотермических условиях в реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола в интервале температур 90–150°С определяли с помощью разработанного и изготовленного в ИПХФ РАН дифференциального автоматического микрокалориметра ДАК-1-2. Калориметрические кинетические исследования проводили в закрытой системе: стеклянные ампулы с навесками ~20 мг, если не оговорено иначе, предварительно вакуумировали до остаточного давления 1.3 Па, после чего ампулу запаивали и помещали в калориметр. Температура запаянной ампулы с образцом по всей ее длине одинакова, что позволяет сохранять все продукты превращения в зоне реакции. Величина отношения массы образца к свободному объему ампулы была около 7·10⁻³ г·см⁻³. Исследование скоростей тепловыделения полимеризации 1,4-диэтинилбензола при ее термическом инициировании проведено в интервале температур 94.5–131.5°C. Величину количества тепла, выделившегося к данному моменту времени,

$$Q_t = \int_0^t (\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t) \mathrm{d}t$$

и полную теплоту реакции полимеризации Q_0

$$Q_0 = \int_0^\infty (\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t)\mathrm{d}t$$

находили численным интегрированием кривых скоростей тепловыделения от нулевого времени до текущего момента и до времени завершения процесса соответственно. Глубину реакции определяли по отношению

$$\eta = \int_{0}^{t} (\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t) \mathrm{d}t / \int_{0}^{\infty} (\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t) \mathrm{d}t.$$

Зависимость давления паров 1,4-диэтинилбензола от температуры над твердым соединением и его расплавом, а также кинетику уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола изучали с применением сосудов Бурдона. Глубину реакции η в данном случае находили по выражению

$$\eta = (P_0 - P_t)/(P_0 - P_\infty), \tag{1}$$

где P_0 , P_t и P_{∞} — начальное, текущее и конечное давление паров 1,4-диэтинилбензола соответственно.

Методика измерения скоростей горения 1,4-диэтинилбензола описана в работе [9] (бомба постоянного давления Кроуфорда, атмосфера азота при начальном давлении 2 МПа, инициирование процесса с открытого торца цилиндра тепловым импульсом с помощью нихромовой спирали с температурой ~1540 К). Для обеспечения торцевого инициирования процесса образец 1,4-диэтинилбензола в виде цилиндра диаметром 8 мм и высотой 17.7 мм предварительно бронировали, покрывая всю поверхность (кроме одного из торцов) эпоксидной смолой. Рост давления в бомбе регистрировали с помощью индуктивных датчиков давления ДД-10. Температуру процесса определяли с помощью термопары, встроенной в стенку реактора на расстоянии 5 мм от открытого торца. Линейную скорость продвижения фронта реакции и оценивали по формуле u = h/t, где h — высота цилиндрического образца, *t* — время процесса, которое находили из зависимости давление-время как разность между временем начала роста давления и временем достижения его максимального значения.

Обсуждение результатов

Полная теплота реакции полимеризации в изотермических условиях в замкнутой системе составляет ~1.9 кДж·г⁻¹, что существенно выше величины, установленной при исследовании кинетики термически инициированной реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1.73 кДж·г⁻¹ [3, 6]). Это расхождение можно объяснить тем, что в замкнутой системе вся масса исходного образца 1,4-диэтинилбензола вступает в реакцию полимеризации, а в условиях дифференциального сканирующего калориметра в потоке инертного газа часть навески 1,4-диэтинилбензола выводится из реакции вследствие его испарения и уноса потоком газа-носителя.

Молекула 1,4-диэтинилбензола имеет две реакционноспособные этинильные группы —С≡СН, его термическая и каталитическая полимеризация приводит к раскрытию обеих связей С≡С с образованием разветвленных растворимых или нерастворимых макромолекул с системой сопряженных связей [12]. Соотношение суммы полиеновых и ароматических протонов к этинильным протонам в полимере по результатам ЯМР исследования составляет 8:1 [13], что свидетельствует о значительном количестве остаточных этинильных групп в полимере, способных вступать в полимеризацию с образованием разветвлений. При полимеризации только по одной этинильной группе на молекулу мономера указанное соотношение должно составлять 5:1.

Установлено, что термически инициированная полимеризация соединений ацетиленового ряда протекает по свободно-радикальному механизму [5]. При исследовании полимеризации фенилацетилена, содержащего одну этинильную группу, установлено, что процесс термически инициированного зарождения цепи представляет собой бимолекулярную реакцию с образованием двух бирадикалов: триплетного (*транс*-1,4) и синглетного (*цис*-1,3) [14]. Можно предположить, что данный механизм термического инициирования полимеризации реализуется и в случае 1,4-диэтинилбензола. С участием первого бирадикала образуется разветвленный сильносшитый полимер с трехмерной сетчатой структурой с полиеновой цепью (см. схему, путь а) или частично с алифатической цепью (см. схему, путь δ), а с участием второго бирадикала протекает полициклотримеризация трех этинильных групп в бензольные циклы (см. схему, путь в).

При полимеризации соединений ацетиленового ряда изменение энтальпии системы является след-



Схема направления путей полимеризации 1,4-диэтинилбензола

ствием замены тройных связей более стабильными двойными и одинарными с образованием резонансно стабилизированных разветвленных полиеновых цепей или цепей с бензольными кольцами (см. схему, пути *a*, *b*). С учетом величин энергии разрыва связи С \equiv C (823), C \equiv C (588), С-C (332), энергии полуторной связи С-C в бензольном кольце (487) [15] и энергии сопряжения в винильном звене полимерной цепи (12.6 кДж·моль⁻¹) [16, 17] теплота полимеризации с образованием полиеновой цепи должна составлять 1.7 (см. схему, путь *a*), с образованием полимера с одинарными связями — 2.7 (см. схему, путь *б*), а по направлению полициклотримеризации — 2.40 кДж·г⁻¹ (см. схему, путь *в*). Сопоставление этих величин с экспериментальной теплотой полимеризации 1.9 кДж·г⁻¹ дает основание считать, что реакция протекает в основном по направлению образования разветвленной полиеновой цепи с участием обеих этинильных групп (см. схему, путь *a*) с небольшим вкладом образования бензольных колец (см. схему, путь *в*) или, возможно, образования алифатической цепи (см. схему, путь *б*). По литературным данным, доля полимера с трифенилбензольными звеньями может составлять от 1 до 25% [16].

Ранее было установлено, что величина степени полимеризации 1,4-диэтинилбензола при его радикальной полимеризации невысока — ~10. Это объясняется потерей активности макрорадикала при переходе неспаренного электрона, локализованного на конечном фрагменте линейного макрорадикала, в плоскость сопряжения π-электронов макромолекулы и его делокализацией по полиеновой цепи сопряжения π-электронов [7].

Скорость тепловыделения в реакции полимеризации сначала незначительно увеличивается с ростом

$$Q_t = (Q_0 k_1 / k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / [1 + (k_1 / k_2) \exp(k_1 + k_2)t],$$
(2)

где Q₀ — полный тепловой эффект полимеризации, *k*₁ и *k*₂ — константы скоростей реакции.

Для температурных зависимостей констант скоростей реакции получены следующие аналитические выражения: $k_1 = 10^{13.3 \pm 0.2} \exp[(-105.6 \pm 1.5) \times$ ×10³/*RT*], c⁻¹ и $k_2 = 10^{9.8 \pm 0.3} \exp[(-76.8 \pm 2.5) \cdot 10^3/RT]$, c^{-1} , R = 8.314 Дж·моль⁻¹·град⁻¹ — газовая постоянная (рис. 3). Найденная энергия активации реакции с константой скорости k₁ близка к величинам энергии активации реакции полимеризации (107.1 и 104.6 кДж моль-1 [3]), определенным методами Ozawa [18] и Kissinger [19].

Степень ускорения реакции, определяемая отношением k_2/k_1 , не зависит от величины отношения массы навески к объему газа в ампуле (рис. 4), поэтому



Рис. 1. Зависимость скорости тепловыделения от количества тепла, выделившегося к данному моменту времени, при полимеризации 1,4-диэтинилбензола в расплаве при температуре 94.5 (1), 98.6 (2), 118.5 (3), 125.0 (4), 131.5°C (5).

количества выделившегося тепла, т. е. с увеличением глубины процесса полимеризации, а затем по мере расходования мономера уменьшается (рис. 1).

Экспериментальные кинетические кривые зависимости выделяющегося тепла Q_t от времени с допустимой погрешностью описываются интегральным уравнением (2), формально соответствующим уравнению автокаталитической реакции первого порядка (рис. 2):

$$= (Q_0 k_1 / k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / [1 + (k_1 / k_2) \exp(k_1 + k_2)t],$$
(2)



Рис. 2. Кинетические зависимости тепла, выделившегося при полимеризации 1,4-диэтинилбензола, от времени при температуре 131.5 (1), 125.0 (2), 118.5 (3), 98.6 (4), 94.5°C (5).

Точки — эксперимент, сплошные кривые — расчет по уравнению (2).



Рис. 3. Зависимость логарифма констант скоростей от обратной температуры в реакции полимеризации 1,4-диэтинилбензола.

$$l - \lg k_1, 2 - \lg k_2$$



Рис. 4. Зависимость скорости тепловыделения от текущей теплоты процесса при полимеризации 1,4-диэтинилбензола при 94.5°С при *m/V* 21.2·10⁻³ (*1*), 49.3·10⁻³ г·см⁻³ (*2*).

увеличение скорости по ходу реакции связано с ростом вязкости среды и, как следствие, с уменьшением константы скорости обрыва цепи, лимитируемой скоростью диффузии макрорадикалов.

При манометрических исследованиях 1,4-диэтинилбензола в сосудах Бурдона при коротком времени измерения, при котором глубина реакции полимеризации незначительна, первоначально были определены давления насыщенного пара 1,4-диэтинилбензола при различных температурах над жидким и твердым 1,4-диэтинилбензолом (табл. 1). Установлено, что давление паров над твердым 1,4-диэтинилбензолом описывается зависимостью P (атм) = $10^{9.4\pm0.5\times}$ ×exp[-(76.6 ± 2.5)·10³/*RT*] в интервале 55–95°С, а над жидким — *P* (атм) = 10^{5.7±0.1}exp[-(50.6 ± 0.8)·10³/*RT*] в интервале 95–125°С. По данным зависимостям определены соответствующие величины энтальпии ΔH и энтропии ΔS процессов сублимации, испарения и плавления 1,4-диэтинилбензола (табл. 2).

В ходе изучения кинетики полимеризации 1.4-диэтинилбензола в газовой фазе при 150°С (сосуд Бурдона, при массе исходной навески 1.4-диэтинилбензола, обеспечивающей полное испарение 1.4-диэтинилбензола в газовую фазу. в соответствии с найденной в данной работе температурной зависимостью давления пара от температуры) установлено, что полимеризация в этих условиях также идет и проявляется в уменьшении давления паров 1,4-диэтинилбензола и в появлении красноватой пленки полимерного продукта на внутренней поверхности сосуда Бурдона. Но из-за небольшой концентрации 1,4-диэтинилбензола в газовой фазе скорость его полимеризации при данной температуре более чем на пять порядков ниже скорости полимеризации в жидкой фазе. При более низких температурах 100-120°С скорость полимеризации в газовой фазе настолько мала, что давление 1,4-диэтинилбензола не меняется в течение недели. Однако при больших навесках, когда при тех же 100-120°С 1,4-диэтинилбензол находится как в газовой, так и в жидкой фазе, фиксируется уменьшение давления 1,4-диэтинилбензола по ходу процесса (рис. 5).

Зависимость глубины реакции, определяемой по уравнению (1), от времени описывается уравнением (3), также формально совпадающим с уравнением автокаталитической реакции первого порядка (рис. 6):

$$\eta = (k_1/k_2) \{ \exp[(k_1 + k_2)t] - 1 \} / [1 + (k_1/k_2)\exp(k_1 + k_2)t].$$
(3)

					, ,		1 /									
<i>T</i> , °C	20	55	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125
P, Topp	0	1	2	2.5	4	6.5	10	13	17	27	36	43	53	65	79	97

Таблица 1 Давление паров 1,4-диэтинилбензола

Таблица 2								
Величины энтальпии и энтропии фазовых переходов 1,4-диэтинилбензола								

∆ <i>Н</i> пл,	∆ <i>Н</i> _{исп} ,	∆ <i>Н</i> _{суб,}	∆ <i>S</i> _{пл} ,	∆Ѕ _{исп} ,	∆S _{суб} ,
кДж∙моль ⁻¹	кДж∙моль ^{–1}	кДж∙моль ⁻¹	Дж∙моль ^{–1} ∙град ^{–1}	Дж∙моль-1∙град-1	Дж∙моль-1∙град-1
25.9 ± 2.5	50.6 ± 0.8	76.6 ± 2.5	70.7 ± 7.5	108.8 ± 2.1	179.5 ± 7.5



Рис. 5. Кинетические кривые уменьшения давления пара 1,4-диэтинилбензола в реакции его полимеризации в двухфазной системе при температуре 120.0 (*1*), 110.0 (*2*), 100.0°С (*3*).

Так как скорость процесса полимеризации в данных условиях в газовой фазе ничтожно мала, то уменьшение давления пара по ходу полимеризации при проведении ее в двухфазной системе, вероятно, связано с адсорбцией молекул 1,4-диэтинилбензола из паровой фазы и вступлением их в реак-



Рис. 6. Кинетические кривые уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола при его полимеризации в двухфазной системе при температуре 120.0 (*I*), 110.0 (*2*), 100.0°С (*3*).

Точки — эксперимент, *сплошные кривые* — расчет по уравнению автокаталитической реакции первого порядка. цию полимеризации в расплаве. Другими словами, равновесное давление паров 1,4-диэтинилбензола снижается из-за снижения его концентрации в жидкой фазе в соответствии с законом Генри по мере роста доли полимера в расплаве, но по завершении полимеризации в жидкой фазе часть непрореагировавшего 1,4-диэтинилбензола остается в газовой фазе (рис. 5).

Закономерности изменения давления и температуры при горении 1,4-диэтинилбензола. После высокотемпературного инициирования открытого торца капсулы давление в бомбе поднимается и растет почти линейно до максимально значения, соответствующего полному превращению вещества (рис. 7). Небольшой излом прямой, возможно, связан с нарушением гомогенности системы из-за появления твердых карбонизированных продуктов реакции. Средняя линейная скорость высокотемпературного превращения 1,4-диэтинилбензола в данных условиях составила 2.3 мм·с⁻¹.

При достижении фронтом реакции места расположения термопары ее показания возрастают до 1520 К. При дальнейшем продвижении фронта волны температура превращения 1,4-диэтинилбензола периодически колеблется относительно среднего значения 1500 К, резко снижаясь при времени, соответствующем максимальному значению давления в системе, т. е. близком к завершению процесса. В смотровом окне бомбы Кроуфорда можно было наблюдать при этом периодическое появление слабых вспышек темно-красного пламени.

Реакционный фронт имеет сложную структуру, связанную с наличием градиента температур в волне превращения 1,4-диэтинилбензола. Первоначальное



Рис. 7. Изменения температуры и давления при горении 1,4-диэтинилбензола при начальном давлении 2 МПа.

высокотемпературное инициирование приводит к сублимации, испарению и пиролизу внешнего слоя 1,4-диэтинилбензола в открытом торце капсулы. Состав сложной смеси продуктов, а также механизм и кинетика пиролиза газообразного этинилбензола детально изучены в [20, 21]. В менее нагретых слоях 1,4-диэтинилбензола, вероятно, протекает его полимеризация с большим выделением тепла, передаваемым далее в глубь капсулы. Температура в реакторе постоянно поддерживается высокой, за счет чего возобновляются и идут такие процессы, как сублимация, плавление, испарение и полимеризация 1,4-диэтинилбензола. В слоях с высокой температурой продолжается пиролиз как исходных, так и полимерных молекул 1,4-диэтинилбензола.

Выводы

При эксплуатации топлив для газогенераторных двигателей, в состав которых входит диспергатор 1,4-диэтинилбензол, в интервале температур 90-150°С происходит его термически инициированная полимеризация по закону, формально совпадающему с законом автокаталитической реакции первого порядка. Ускорение реакции связано с ростом вязкости среды, вызывающим уменьшение константы скорости обрыва цепи. Уменьшение равновесного давления паров 1,4-диэтинилбензола по ходу полимеризации в жидкой фазе связано с уменьшением концентрации 1,4-диэтинилбензола в жидком бинарном растворе мономер-полимер. Установленные кинетические закономерности тепловыделения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола служат основой для расчета критических условий теплового взрыва при нагреве топлива на основе 1,4-диэтинилбензола. Экспериментально определенные величины энтальпии и энтропии фазовых переходов 1,4-диэтинилбензола будут использоваться в качестве справочных данных. Высокотемпературное превращение 1,4-диэтинилбензола с образованием конденсированных ароматических структур и газообразных продуктов вследствие высокой экзотермичности протекает в режиме горения с температурой около 1500 К во фронте волны горения.

Финансирование работы

Работа выполнена на средства ИПХФ РАН по темам 0089-2019-0005 (№ госрегистрации АААА-А19-119101690058-9) «Фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области создания энергетических конденсиро-

ванных систем (ЭКС) различного назначения» и 0089-2019-0017 (№ госрегистрации АААА-А19-119100800130-0) «Комплексные фундаментальные и проблемно-ориентированные исследования в области физики и химии горения и тепломассообмена высокоэнергоемких твердых и жидких топлив (горючих) и материалов нового поколения для высокотемпературных камер сгорания прямоточных воздушно-реактивных двигателей (ПВРД)».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. И. Казаков провел анализ литературных данных по термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола, обработал экспериментальные данные по кинетике тепловыделения и уменьшения давления паров при полимеризации 1,4-диэтинилбензола и написал следующие разделы статьи: «Введение», «Методика исследования скоростей тепловыделения», «Кинетика тепловыделения в реакции термически инициированной полимеризации 1,4-диэтинилбензола», «Температурная зависимость давления паров 1,4-диэтинилбензола и кинетика их уменьшения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола в расплаве»; Д. Б. Лемперт предложил использовать 1,4-диэтинилбензол в качестве диспергатора, участвовал в постановке задач исследования, в формулировке выводов по работе; А. В. Набатова выполняла эксперименты по определению скоростей тепловыделения при полимеризации 1,4-диэтинилбензола и компьютерную обработку полученных данных; Т. С. Ларикова выполняла эксперименты по определению температурной зависимости давления паров 1,4-диэтинилбензола и получала данные по кинетике уменьшения давления паров 1,4-диэтинилбензола в ходе его полимеризации; А. А. Молоканов проводил обработку экспериментальных данных по температурной зависимости давления паров 1,4-диэтинилбензола и рассчитывал изменения термохимических параметров при фазовых переходах; И. Н. Зюзин подготовил образцы 1,4-диэтинилбензола для исследований и написал экспериментальную часть; Н. Н. Волкова — обработка данных эксперимента по высокотемпературному превращению 1,4-диэтинилбензола, сбор литературы, написание раздела «Закономерности изменения давления и температуры при горении 1,4-диэтинилбензола» и части раздела «Методика исследования скоростей тепловыделения»; М. Б. Кислов — выполнение эксперимента по исследованию макрокинетических закономерностей горения 1,4-диэтинилбензола в бомбе постоянного давления; А. Ф. Жолудев — выполнение эксперимента по исследованию макрокинетических закономерностей горения 1,4-диэтинилбензола в бомбе постоянного давления; Л. С. Яновский участвовал в постановке задач исследования.

Информация об авторах

Казаков Анатолий Иванович, д.х.н., г.н.с., и.о. заведующего лабораторией ИПХФ РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3760-7514

Лемперт Давид Борисович, к.х.н., г.н.с., и.о. заведующего лабораторией ИПХФ РАН,

ORCID: http://orcid.org/0000-0002-0219-1571

Набатова Альбина Валентиновна, м.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1602-9380

Ларикова Татьяна Сергеевна, н.с. ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9030-8372

Молоканов Александр Александрович, к.т.н., инженер II категории, ИПХФ РАН,

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7913-2732

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

Волкова Нина Николаевна, к.х.н., с.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-6834-3649

Жолудев Анатолий Федорович, к.т.н., в.н.с. ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6537-9846

Кислов Михаил Борисович, н.с. ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0001-7058-3369

Яновский Леонид Самойлович, д.т.н., проф., заведующий отделом горения и взрыва ИПХФ РАН, ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2603-6795, SPINкод: 4846-4840, Scopus Author ID: 6602482280, Web of Science ResearcherID: AAO-5572-2020

Список литературы

[1] Черкашин М. И., Кисилица П. П., Берлин А. А. О получении высокопроводящих полимеров на основе пара-диэтинилбензола // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1967. № 11. С. 2450–2453 [Cherkashin M. I., Kisilitsa P. P., Berlin A. A. On the production of highly conducting polymers based on para-diethynylbenzene // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1967. V. 16. N 11. P. 2335–2337.

https://doi.org/10.1007/BF00911839].

[2] Oishi S. S., Botelho E., Luscombe C. K., Rezende M. C. Synthesis and characterization of polyarylacetylene for use in the monolithic vitreous carbon processing // Polímeros. 2014. V. 24. N 9. P. 541–546. http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1623

- [3] Li Q., Yu R., Zhu C., Jiao Z. ⁶⁰Co γ-rays irradiation modified p-diethynylbenzene as prepolymers to prepare polyarylacetylene with excellent heat resistance // Polym. Degrad. Stab. 2015. V. 114. P. 81–88. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.018
- [4] Лемперт Д. Б., Зюзин И. Н., Набатова А. В., Казаков А. И., Яновский Л. С. Термохимические и энергетические характеристики 1,4-диэтинилбензола // Физика горения и взрыва. 2019. Т. 55. № 6. С. 14–18. https://doi.org/10.15372/FGV20190602
 [Lempert D. B., Zyuzin I. N., Nabatova A. V., Kazakov A. I., Yanovskii L. S. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet // Comb. Explos. Shock Waves. 2019. V. 55. N 6. P. 644–647.

https://doi.org/10.1134/S0010508219060029].

- [5] Чаусер М. Г., Вакульская Т. Н., Виноградов Г. А., Черкашин М. И., Берлин А. А. Прямое обнаружение свободных радикалов методом ЭПР при полимеризации соединений ацетиленового ряда // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. Т. 20. № 7. С. 1591 [Chauser M. G., Vakul'skaya T. N., Vinogradov G. A., Cherkashin M. I., Berlin A. A. Direct detection of free radicals by EPR method during the polymerization of compounds of the acetylenic series // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. 1971. V. 20. N 7. P. 1497. https://doi.org/10.1007/BF00857434].
- [6] Tseng W.-Ch., Chen Yu., Chang G.-W. Curing conditions of polyarylacetylene prepolymers to obtain thermally resistant materials // Polym. Degrad. Stab. 2009. V. 94. P. 2149–2156.
- [7] Гордон Д. А., Володина В. А., Михайлов А. И. Особенности радикальной полимеризации ацетиленовых мономеров // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1955–1962. https://doi.org/10.7868/S0044453714120085
 [Gordon D. A., Volodina V. A., Mikhailov A. I. Characteristics of the radical polymerization of acetylene monomers // Russ. J. Phys. Chem. A. 2014. V. 88. N 12. P. 2129–2136.

https://doi.10.1134/S0036024414120085].

[8] Гордон Д. А., Михайлов А. И. Локализация неспаренного электрона в макрорадикале растущей полимерной цепи при низкой температуре, твердофазная полимеризация п-диэтинилбензола // Высокомолекуляр. соединения. 1975. Т. 17А. № 8. С. 1663–1670 [Gordon D. A., Mikkailov A. I. Localization of the unpaired electron in the macroradical of the growing polymer chain in low temperature, solid phase polymerization of p-diethynylbenzene // Polym. Sci. USSR. Ser. A. 1975. V. 17. N 8. 17. P. 1910–1919.

https://doi.10.1016/0032-3950(75)90082-9].

- [9] Яновский Л. С., Лемперт Д. Б., Разносчиков В. В., Аверьков И. С., Зюзин И. Н., Жолудев А. Ф., Кислов М. Б. Перспективы использования диэтинилбензола в качестве диспергатора топлив для ракетно-прямоточных двигателей // Изв. РАН. Сер. хим. 2019. Т. 68. № 10. С. 1848–1855 [Yanovskii L. S., Lempert D. B., Raznoschikov V. V., Averkov I. S., Zyuzin I. N., Zholudev A. F., Kislov M. B. Prospects for the use of diethynylbenzene as a fuel dispersant for rocket ramjet engines // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. N 10. P. 1848–1855. https://doi.org/10.1007/s11172-019-2634-9].
- [10] 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. 322–342. 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].
- [11] Volkova N. N., Zholudev A. F., Kislov M. B., Suslova E. V., Yanovskiy L. S. Microstructure of 1,4-diethynylbenzene frontal polymerization products // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 693. ID 012027.

https://doi.org/10.1088/1757-899X/693/1/012027

- [12] Чаусер М. Г., Ермакова В. Д., Черкашин М. И. Структурная направленность процесса полимеризации диацетиленов // Успехи химии. 1972. Т. 41. № 8. С. 1494–1503 [Chauser M. G., Ermakova V. D., Cherkashin M. I. Structural course of the polymerization of diynes // Russ. Chem. Rev. 1972. V. 41. N 8. P. 687–691. https://doi.org/10.1070/ RC1972v041n08ABEH002085].
- [13] Xiaowei Zhan, Mujie Yang. Polymerization of p-diethynylbenzene and its derivatives with nickelocene acetylide catalysts containing different phosphine and alkynyl ligands // Macromol. Rapid Commun. 2000. V. 21. N 17. P. 1263–1266. https://doi. org/10.1002/1521-3927(20001101)21:17<1263::AID-MARC1263>3.0.CO;2-X
- [14] Банцырев Г. Н., Щербакова И. М., Черкашин М. И., Калихман И. Д., Чигирь А. Н., Берлин А. А.

Некоторые принципы термической полимеризации фенилацетилена и 2-метил-5-этинилпиридина // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. № 8. С. 1762–1768 [Bantsyrev G. N., Scherbakova I. M., Cherkashin M. I., Kalikhman I. D., Chigir' A. N., Berlin A. A. Some principles of the thermal polymerization of phenylacetylene and 2-methyl-5-ethynylpyridine // Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.). 1970. V. 19. N 8. P. 1661–1666. https://doi.org/10.1007/BF00996500].

- [15] Курс физической химии / Под ред. Я. И. Герасимова. Т. 1. М.; Л.: Химия, 1964. С. 68 [Physical chemistry course. / Ed. by Ya. I. Gerasimov. V. 1. М.; L.: Chemistry, 1964. P. 68. (in Russian)].
- [16] Чаусер М. Г., Родионов Ю. У., Мисин В. М., Черкашин М. И. Полимеризация ацетиленов. Структура и электрофизические свойства поливиниленов // Успехи химии. 1976. Т. 45. № 4. С. 698–741 [Chauser M. G., Rodionov Y. U., Misin V. M., Cherkashin M. I. Polymerisation of acetylenes. The structure and electrophysical properties of polyvinylenes // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. N 4. P. 348–364. http://dx.doi.org/10.1070/ RC1976v045n04ABEH002642].
- [17] Савада Х. Термодинамика полимеризации / Пер. с англ. под ред. А. А. Берлина и Э. Ф. Олейника. М.: Химия, 1979. С. 36.
- [18] Ozawa T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis // J. Therm. Analysis. 1970. V. 2. N 3. P. 301–324. https://doi.org/10.1007/BF01911411
- [19] Kissinger H. E. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis // J. Res. Natl. Inst. Stan. 1956. V. 57. N 4. P. 217–220.
- [20] Hofmann J., Zimmermann G., Guthier K., Hebgen P., Homann K.-H. Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure, I. detailed analysis of the reaction products of ethynylbenzene // Liebigs Ann. 1995. N 4. P. 631– 636. https://doi.org/10.1002/jlac.199519950488
- [21] Guthier K., Hebgen P., Homann K.-H., Hofmann J., Zimmermann G. Addition and cyclization reactions in the thermal conversion of hydrocarbons with enyne structure. II. Analysis of radicals and carbenes from ethynylbenzene // Liebigs Ann. 1995. N 4. P. 637–644. https://doi.org/10.1002/jlac.199519950489

= СОРБЦИОННЫЕ И ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ =

УДК 546.98:66.087.97

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) ЖИДКИМИ МЕМБРАНАМИ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДОВ ТРИ-н-ОКТИЛАММОНИЯ И ТРИАЛКИЛБЕНЗИЛАММОНИЯ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗА

© Т. Ж. Садырбаева

Институт неорганической химии Рижского технического университета, LV-1048, Латвия, г. Рига, ул. Пауля Вальдена, д. 3/7 E-mail: sadyrbaeva@hotmail.com

> Поступила в Редакцию 19 апреля 2021 г. После доработки 18 июня 2021 г. Принята к публикации 2 августа 2021 г.

Показано, что наложение постоянного электрического поля позволяет осуществить перенос ионов $PdCl_{4^{2-}}$ через жидкие мембраны, содержащие хлориды три-н-октиламмония и триалкилбензиламмония, в разбавленные растворы соляной, серной, хлорной, азотной кислот и в воду. Изучено влияние состава водных и органических растворов, плотности тока электродиализа, интенсивности перемешивания и толщины жидкой мембраны на скорость трансмембранного переноса палладия(II). Установлено, что величина потока ионов $PdCl_{4^{2-}}$ возрастает при повышении исходной концентрации металла и плотности тока, а увеличение концентрации соляной кислоты в отдающем растворе и содержания переносчиков в органической мембране негативно влияет на скорость извлечения палладия(II). Показано, что состав принимающего раствора, толщина жидкой мембраны и скорость перемешивания растворов не оказывают существенного влияния на скорость мембранной экстракции металла. Максимальный поток палладия(II) через жидкую мембрану составляет 120 мкмоль·м⁻²·c⁻¹. Изучены процессы мембранной экстракции палладия(II) из бинарных солянокислых смесей, содержащих макропримеси неблагородных металлов, и определены условия селективного извлечения. Полученные максимальные коэффициенты отделения ионов палладия(II) от никеля(II), железа(III), меди(II) составляют 5000, 770, 22 соответственно.

Ключевые слова: палладий; жидкая мембрана; электродиализ; три-н-октиламин; хлорид триалкилбензиламмония; разделение ионов металлов DOI: 10.31857/S0044461821070161

Палладий имеет высокую коррозионную стойкость, каталитическую активность и способность к образованию сплавов. Этот благородный редкий металл широко применяется в автомобильных катализаторах, в производстве электротехники и электроники, в качестве катализатора в органическом синтезе и крекинге нефти, в гальванотехнике, в стоматологии, для производства медицинских инструментов, химической аппаратуры, а также в ювелирном и монетном деле [1, 2]. Стоимость палладия в последние годы выросла в несколько раз в связи с ограниченностью природных ресурсов и растущим потреблением. Ионы палладия содержатся в сточных водах многих производств. Поэтому задача извлечения ионов палладия(II) из растворов переработки природного и вторичного сырья, а также из производственных сточных вод имеет большое практическое значение.

Для извлечения ионов металлов из водных растворов в настоящее время применяют осаждение, сорбцию, ионный обмен, экстракцию, обратный осмос, электродиализ [3, 4]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. К недостаткам относятся высокий расход реагентов, затрудненная десорбция, большие количества органических реагентов и растворителей, низкая селективность, высокая стоимость сорбентов, ионообменных материалов и обратноосмотических мембран, ограничения по концентрации извлекаемого металла.

Метод мембранной экстракции перспективен для извлечения и разделения токсичных и ценных металлов [5, 6]. Мембранная экстракция имеет ряд преимуществ перед жидкостной экстракцией: одновременная экстракция и реэкстракция в одну стадию процесса, высокая скорость переноса, минимальное количество органических реагентов и растворителей. Существует несколько типов жидких мембран: объемные, импрегнированные, эмульсионные, мембраны с полыми волокнами, а также гибридные системы. В последние годы в объемных жидких мембранах в качестве переносчиков использовали производное каликс[4]арена [7] и обратные мицеллы на основе Triton X-100 и Aliquat 336 [8]. Импрегнированные жидкие мембраны, содержащие азамакроциклическое соединение [9] и производное тиакаликс[4]арена [10], применяли для извлечения палладия(II) из бинарных смесей с платиной(IV) и золотом(III). Оксим LIX 984N-С использовали в качестве переносчика палладия(II) в системе с эмульсионными жидкими мембранами [11]. Изучены процессы извлечения палладия(II) с помощью жидких мембран с полыми волокнами, содержащими смесь тиоридазина и олеиновой кислоты [12] и оксим LIX84-1 [13]. В обзоре [14] приведены обобщающие данные о применении объемных и эмульсионных жидких мембран для извлечения металлов платиновой группы.

Метод электродиализа с жидкими мембранами комбинированный процесс, объединяющий мембранную экстракцию с электродиализом [15]. Движущей силой переноса ионов металла в данном процессе является градиент электрического поля. Наложение постоянного электрического поля интенсифицирует перенос ионов через мембрану и значительно облегчает реэкстракцию металлов из органической фазы. Этот метод позволяет эффективно разделять ионы металлов с разным знаком заряда на стадии экстракции или реэкстракции из жидкой мембраны.

Электродиализ с жидкими мембранами, содержащими анионообменные переносчики три-н-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, успешно применялся нами ранее для извлечения анионных комплексов хрома(VI) из солянокислых растворов [16]. Цель работы — изучение процессов извлечения ионов палладия(II) из солянокислых растворов жидкими мембранами, содержащими три-н-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, в условиях гальваностатического электродиализа.

Экспериментальная часть

В экспериментах использовали пятикамерную ячейку из фторопласта, состоящую из анодной и катодной камер, камер отдающего и принимающего растворов и органической жидкой мембраны, заключенной между вертикальными целлофановыми пленками. Объем жидкой мембраны в большинстве экспериментов составлял 3 см³, ее толщина — 0.4 см, площадь контакта фаз — 7.1 см². Электродные камеры объемом 17 см³ содержали растворы 0.05 М H₂SO₄ (ч.д.а., Chempur). Объем отдающего и принимающего раствора, как правило, составлял 13 см³. Электродные камеры были отделены твердыми катионообменными мембранами МК-40 (ООО «ИП Щекиноазот»). Целлофановые пленки и твердые катионообменные мембраны перед экспериментами вымачивали в дистиллированной воде более 2 ч. Электродами служили плоские платиновые пластины размером 2 × 1.6 см. В качестве источника постоянного тока использовали потенциостат П-5827М (ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»). Напряжение измеряли мультиметром UT801H [Uni-Trend Technology (China) Co., Ltd]. Эксперименты проводили при комнатной температуре.

Для приготовления жидких мембран использовали растворы три-н-октиламина (ч., Sigma-Aldrich, кат. № 808649) и хлорида триалкилбензиламмония (ч., алкил С7-С9, ООО «НПК «Реактив») в 1,2-дихлорэтане (ч.д.а., Carl Roth). Содержание основного вещества в три-н-октиламине составляет 95%; в хлориде триалкилбензиламмония — 87.8%. В большинстве экспериментов применяли 0.1 М растворы три-н-октиламина и 0.01 М растворы хлорида триалкилбензиламмония. Непосредственно перед экспериментом три-н-октиламин переводили в солянокислую форму R₃NHCl встряхиванием в течение 2 мин с равным объемом 1 М HCl (ч.д.а., Chempur). Растворы палладия(II), меди(II), железа(III) и никеля(II) готовили растворением навесок хлоридов металлов в соляной кислоте нужной концентрации, как правило 1 M HCl. Использовали соли PdCl₂ (ч., OAO «Аурат»), CuCl₂·2H₂O, NiCl₂·2H₂O, FeCl₃·6H₂O (все — ч.д.а., ООО «AO Peaxим»).

Концентрацию ионов металлов в водных растворах определяли спектрофотометрическими методами. Измерения оптической плотности проводили на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО). Содержание ионов палладия в отдающем и принимающем растворах определяли с помощью SnCl₂ [1]. Для определения концентрации ионов меди, никеля, железа применяли NH₄OH [17], диметилглиоксим в присутствии иода^{*} и сульфосалициловую кислоту^{**} соответственно.

Скорость извлечения палладия(II) в жидкую мембрану характеризовали величиной потока *J*₁:

$$J_1 = [(c_0 - c_1)V_1]/(St), \tag{1}$$

где c_0 — исходная концентрация палладия(II) в отдающем растворе (моль·л⁻¹), c_1 — концентрация палладия(II) в отдающем растворе после электродиализа (моль·л⁻¹), V_1 — объем отдающего раствора (л), S — площадь жидкой мембраны (м²), t — продолжительность процесса (с).

Скорость переноса палладия(II) через жидкую мембрану рассчитывали как величину потока J_2 :

$$J_2 = (c_2 V_2) / (St), \tag{2}$$

где c_2 — концентрация палладия(II) в принимающем растворе (моль·л⁻¹), V_2 — объем принимающего раствора (л).

Степень реэкстракции металлов из жидкой мембраны *R* вычисляли в соответствии с выражением

$$R = (c_2 V_2) / (c_0 V_1) \cdot 100\%.$$
(3)

Выход по току *W* для ионов палладия(II) определяли как

$$W = (2c_2 V_2 F \cdot 100\%)/(It), \tag{4}$$

где F — число Фарадея (96 485 Кл·моль⁻¹), I — сила тока (A), t — продолжительность процесса (c).

Эффективность отделения палладия(II) от железа(III), меди(II), никеля(II) характеризовали коэффициентом разделения $\alpha_{Pd/Me}$:

$$\alpha_{\rm Pd/Me} = (c_{\rm Pd} c^0_{\rm Me}) / (c^0_{\rm Pd} c_{\rm Me}), \tag{5}$$

где c_{Pd}^0 и c_{Me}^0 — исходные концентрации палладия(II) и металла-примеси в отдающем растворе, c_{Pd} и c_{Me} — их концентрации в принимающем растворе (моль· n^{-1}).

```
** Там же. С. 738–739.
```

Обсуждение результатов

Извлечение ионов палладия(II) жидкими мембранами можно представить следующими уравнениями межфазных реакций анионного обмена:

$$PdCl_{4(B)}^{2-} + 2R_{3}NHCl_{(0)} \rightleftharpoons$$

$$\rightleftharpoons (R_{3}NH)_{2}PdCl_{4(0)} + 2Cl_{(B)}^{-}, \qquad (6)$$

$$PdCl_{4(B)}^{2-} + 2R_4NCl_{(o)} \rightleftharpoons$$

$$racking (R_4N)_2PdCl_{4(o)} + 2Cl_{(B)}^{-},$$

$$(7)$$

где R₃NHCl — хлорид три-н-октиламмония, R₄NCl — хлорид триалкилбензиламмония, в — водная фаза, о — органическая фаза.

Анионы PdCl₄²⁻ переносятся за счет диффузии и электромиграции из объема отдающего раствора к границе раздела фаз с жидкой мембраной и взаимодействуют с экстрагентом. Экстрагируемые комплексы палладия(II) переносятся через слой жидкой мембраны и в условиях электродиализа разрушаются на границе раздела фаз с принимающим раствором в соответствии с реакциями реэкстракции, обратными (6) и (7). Анионы PdCl₄²⁻ транспортируются в объем принимающего раствора. Экстрагируемые комплексы палладия(II) частично диссоциируют в 1,2-дихлорэтане. Анионы PdCl₄²⁻ переносятся через жидкую мембрану за счет электромиграции. Молекулы переносчиков (R₃NHCl, R₄NCl) диффундируют обратно к границе раздела фаз с отдающим раствором по градиенту их концентрации. Ионы Cl- из отдающего раствора взаимодействуют с переносчиками на границе отдающий раствор жидкая мембрана по реакциям анионного обмена и транспортируются через жидкую мембрану в принимающий раствор. Необходимо отметить, что в отличие от традиционной мембранной экстракции солями аминов, при которой необходима высокая кислотность принимающего солянокислого раствора или присутствие комплексообразователей, в условиях электродиализа возможно извлечение палладия(II) в слабокислые и нейтральные водные растворы.

На инертных платиновых электродах протекают окислительно-восстановительные реакции, которые сопряжены с переносом ионов через жидкую мембрану и твердые катионообменные мембраны. На катоде в растворе серной кислоты происходит выделение водорода:

$$2\mathrm{H}^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \mathrm{H}_{2}\uparrow. \tag{8}$$

На инертном аноде в сернокислом растворе выделяется газообразный кислород в результате окисления молекул воды:

^{*} Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1966. С. 624–625.

$$2H_2O \longrightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^-.$$
(9)

В отсутствие электрического поля поток ионов палладия(II) через жидкие мембраны на основе три-н-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония в раствор 1 М HCl практически равен нулю. В условиях электродиализа осуществляется перенос ионов палладия(II) в принимающий раствор. Увеличение плотности тока приводит к повышению скорости переноса палладия(II) через межфазные границы в обеих изученных системах (рис. 1). Ток через границы раздела фаз переносят анионы PdCl₄²⁻ и Cl-, а при высоких плотностях тока в системе с хлоридом триалкилбензиламмония в переносе тока через границу жидкой мембраны с отдающим раствором начинают участвовать органические катионы R₄N⁺, и наблюдается образование эмульсии в водной фазе. В этой системе при плотности тока i > 2 мА·см⁻² скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор примерно равна скорости его извлечения в жидкую мембрану, и процесс мембранной экстракции протекает в стационарном режиме. Выход по току для переноса палладия(II) при повышении плотности тока снижается (рис. 1, а). В условиях экспериментов концентрация ионов Cl- намного превышает концентрацию ионов палладия(II), и ток через мембрану переносят в основном ионы Cl-. В отдающем растворе HCl играет роль фонового электролита. Снижение селективности переноса при повышении плотности тока свидетельствует о существенной роли диффузии извлекаемого компонента через прилегающий к жидкой мембране слой отдающего раствора. Обеднение примембранного слоя по ионам PdCl4²⁻, т. е. концентрационная поляризация, вызывает перенос анионов фонового электролита через межфазную границу. Плотность тока электродиализа в системе с хлоридом триалкилбензиламмония не должна превышать 7 мА·см⁻², так как при более высокой плотности тока происходят потери мембраноактивного вещества.

В системе с три-н-октиламином поток палладия(II) через жидкую мембрану возрастает при повышении плотности тока до 10 мА·см⁻², но дальнейшее увеличение плотности тока не влияет на скорость переноса металла (рис. 1, δ). Это связано с электрическим пробоем жидкой мембраны, т. е. резким падением напряжения, происходящим в ходе гальваностатического электродиализа. Электрический пробой связан с накоплением воды и образованием сквозных водных каналов в органической фазе [18]. Скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор в этой системе существенно ниже, чем скорость его извлечения в жидкую мембрану. Это свидетельствует о значительной роли стадии реэкстракции металла в общей скорости процесса мембранной экстракции.

Потоки ионов палладия(II) в принимающий раствор прямо пропорциональны исходной концентрации металла в отдающем растворе в интервалах концентраций 3·10⁻⁴-6·10⁻² моль·л⁻¹ в системе с хлоридом триалкилбензиламмония и 1.4.10-3-0.13 моль.л-1 в системе с три-н-октиламином (рис. 2). Это свидетельствует о диффузионном контроле стадии извлечения ионов PdCl₄²⁻ в жидкие мембраны. Выход по току также пропорционально возрастает при повышении исходной концентрации палладия(II), а степени реэкстракции не изменяются. Селективность переноса извлекаемого компонента пропорциональна его содержанию в отдающем растворе. Наиболее высокий выход по току, полученный в системе с три-н-октиламином, составляет 38%, а максимальный поток палладия(II) достигает 120 мкмоль м⁻² с⁻¹ при начальной концентрации металла в отдающем растворе 0.13 моль л-1.



Рис. 1. Зависимости скорости извлечения ионов $PdCl_4^{2-}$ в жидкую мембрану (1), в принимающий раствор (2) и выхода по току (3) от плотности тока в системах с хлоридом триалкилбензиламмония ($c = 0.01 \text{ моль} \cdot \pi^{-1}$) (a) и три-н-октиламином ($c = 0.1 \text{ моль} \cdot \pi^{-1}$) (б).

$$c_{\rm Pd} = 1.4 \cdot 10^{-2}$$
 моль · л⁻¹, $t = 1$ ч.



Рис. 2. Зависимости скорости переноса ионов $PdCl_4^{2-}$ в принимающий раствор (*1*, *2*) и выхода по току (*3*, *4*) от исходной концентрации металла [0.01 М хлорид триалкилбензиламмония (*1*, *3*), 0.1 М три-н-октиламин (*2*, *4*)]. $i = 6.4 \text{ мА·см}^{-2}, t = 1 \text{ ч.}$

Повышение кислотности отдающего раствора от 0.05 до 5.0 М при постоянной концентрации палладия(II) приводит к значительному снижению скоростей извлечения металла в жидкие мембраны в обеих изученных системах (рис. 3). Потоки ионов PdCl₄²⁻ в принимающий раствор также показывают тенденцию к снижению при увеличении концентрации HCl в растворе палладия(II). Негативное влияние кислотности отдающего раствора на эффективность электродиализного извлечения металла связано с повышением потока ионов Cl- через жидкую мембрану при увеличении содержания фонового электролита. Следует отметить, что некоторое влияние на величину потока в жидкую мембрану, рассчитанную по убыли содержания ионов PdCl₄²⁻ в отдающем растворе, может оказать абсорбция катионных форм палладия(II) твер-



Рис. 3. Влияние концентрации HCl в отдающем растворе на потоки ионов $PdCl_{4^{2-}}$ в жидкую мембрану (1, 2) и в принимающий раствор (3, 4) [0.01 М хлорид триалкилбензиламмония (1, 3), 0.1 М три-*н*-октиламин (2, 4)].

i = 4.2 мА·см⁻², t (мин) = 45 (1, 3), 60 (2, 4).



Рис. 4. Зависимости скорости извлечения ионов PdCl₄^{2–} в жидкую мембрану (1, 2) и в принимающий раствор (3, 4) от концентрации три-н-октиламина (1, 3) и хлорида триалкилбензиламмония (2, 4) в жидкой мембране.

 $c_{\text{Pd(II)}} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot \pi^{-1}$, i = 4.2 мА \cdot см⁻², t = 1 ч.

дой катионообменной мембраной МК-40, которая наблюдается при концентрации соляной кислоты ниже 0.1 моль л⁻¹.

При увеличении концентрации три-н-октиламина в жидкой мембране от 0.05 до 0.2 моль л⁻¹ поток ионов палладия(II) в жидкую мембрану снижается, а затем в интервале 0.2-0.7 моль л⁻¹ не зависит от содержания переносчика в органической фазе (рис. 4). В обеих изученных системах с три-н-октиламином и хлоридом триалкилбензиламмония скорость извлечения металла в принимающий раствор резко снижается при повышении концентрации переносчиков. Палладий(II) после электродиализа накапливается в жидкой мембране. В условиях избытка переносчиков в органической фазе основная часть тока через границу жидкая мембрана принимающий раствор переносится ионами Cl- хлоридов три-н-октиламмония и триалкилбензиламмония. Реэкстракция палладия(II) затрудняется, и основной лимитирующей стадией процессов становится стадия переноса PdCl₄²⁻ через межфазную границу жидкая мембрана принимающий раствор. Для мембранной экстракции палладия(II) в условиях электродиализа оптимальные концентрации хлорида триалкилбензиламмония и три-н-октиламина — 0.01 и 0.05 моль·л⁻¹ соответственно. Необходимо отметить, что при повышении концентрации переносчиков увеличивается электропроводность жидких мембран и снижается напряжение в системе в условиях гальваностатического электродиализа.

Повышение кислотности принимающего раствора соляной кислоты от 0.01 до 5.0 М приводит лишь к незначительному повышению величины потока палладия(II) через жидкие мембраны, содержащие хлорид триалкилбензиламмония (табл. 1). Преимуществом электродиализа перед традиционной

Таблица 1
Влияние состава принимающего раствора на скорость
переноса ионов палладия
(0.01 М хлорид триалкилбензиламмония,
$i = 6.4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}, t = 1 \text{ y}$

Принимающий раствор, моль·л ⁻¹	Поток ионов PdCl4 ²⁻ , мкмоль·м ⁻² ·c ⁻¹
0.01 HCl	12
0.1 HCl	13
1.0 HCl	14
5.0 HCl	14
1.0 H ₂ SO ₄	13
1.0 HNO ₃	13
1.0 HClO ₄	12
H ₂ O	11

мембранной экстракцией без тока является возможность извлекать ионы металла в слабокислые и нейтральные растворы. Природа кислоты в принимающем растворе также не имеет решающего значения. Скорость переноса палладия(II) в 1 М растворы HCl, H₂SO₄ и HNO₃ примерно одинакова. Некоторое снижение величины потока при использовании в качестве принимающего раствора 1 М HClO₄, 0.01 М HCl и дистиллированной воды связано с электрическим пробоем жидкой мембраны в течение эксперимента. Время наступления пробоя при электродиализе зависит от плотности тока, состава органической фазы, а также от продолжительности процесса.

Изменение толщины жидких мембран от 4 до 20 мм приводит к некоторому увеличению скорости извлечения палладия(II) в жидкие мембраны в обеих системах, а в случае хлорида триалкилбензиламмония наблюдается также заметное повышение величины потока в принимающий раствор (табл. 2). Это связано, по-видимому, с разогревом водных и органических растворов в экспериментах с «толстыми» мембранами. Напряжение в ходе гальваностатического электродиализа пропорционально толщине органического слоя. В системе, содержащей три-н-октиламин, наблюдается снижение величины трансмембранного потока металла только при толщине жидкой мембраны 20 мм. Таким образом, в условиях изучения закономерностей извлечения палладия(II) (l = 4 мм) стадия переноса экстрагируемого соединения через жидкую мембрану не лимитирует скорость извлечения металла. Снижение скорости транспорта палладия(II) через «толстые» мембраны на основе три-н-октиламина может быть обусловлено повышением вязкости органического раствора.

Было установлено, что перемешивание отдающего раствора не влияет на скорость извлечения и трансмембранного переноса палладия(II). В изученных системах с диффузионно лимитируемой стадией экстракции наибольшее сопротивление массопереносу палладия(II) через границу отдающий раствор|жидкая мембрана оказывает целлофановая пленка на границе раздела фаз. В ряде экспериментов проводили перемешивание жидких мембран толщиной 1 см. В бестоковом режиме скорость переноса палладия(II) в принимающий раствор 1 М HClO₄ в системе с три-н-октиламином невысока, но перемешивание органической фазы приводит к некоторому увеличению скорости переноса (табл. 3). При наложении электрического поля величина трансмембранного потока палладия(II) возрастает во много раз. В условиях электродиализа поток палладия(II) в жидкую мембрану, содержащую хлорид триалкилбензиламмония, повышается при увеличении скорости перемешивания. Это подтверждает вывод о диффузионном контроле стадии извлечения палладия(II) в органическую фазу. Перемешивание слабо влия-

Таблица	2
---------	---

Влияние толщины жидких мембран на скорость извлечения ионов палладия в жидкую мембрану и в принимающий раствор (i = 6.4 мА·см⁻², t = 1 ч)

Толино	0.1 М три	-н-октиламин	0.01 М хлорид триалкилбензиламмония			
мембраны, мм	поток в мембрану, поток в принимающий раствор, мкмоль·м ⁻² ·c ⁻¹		поток в мембрану, мкмоль·м ⁻² ·с ⁻¹	поток в принимающий раствор, мкмоль·м ⁻² ·c ⁻¹		
4	17	11	15	14		
8	17	12				
10	17	10	16	14		
12	17	10				
15			18	16		
20	18	4	18	16		

ет на поток палладия(II) в принимающий раствор при концентрации хлорида триалкилбензиламмония 0.01 моль $\cdot n^{-1}$, что свидетельствует об отсутствии диффузионных ограничений на стадии переноса PdCl₄²⁻ через жидкую мембрану. Транспорт ионов через слой органической фазы в условиях экспериментов осуществляется за счет электромиграции, так как диффузионная составляющая при плотности тока 6.4 мА см⁻² пренебрежимо мала. В системах, содержащих 0.1 М растворы три-н-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония, наблюдается снижение потоков палладия(II) через жидкие мембраны при увеличении скорости перемешивания. Можно предположить, что при «медленной» стадии реэкстракции палладий(II) накапливается у границы жидкая мембрана принимающий раствор, а интенсивное перемешивание выравнивает концентрацию металла в объеме органической фазы и замедляет его извлечение в водный раствор.

Для изучения возможностей отделения палладия(II) от сопутствующих неблагородных металлов использовали бинарные солянокислые растворы, содержащие совместно с палладием(II) макропримеси железа(III), меди(II) и никеля(II). Концентрации ионов металлов соответствовали составу производственных растворов [2]. Было установлено, что в ходе электродиализа неблагородные металлы частично извлекаются через жидкие мембраны в принимающий раствор 1 М HCl. В экспериментах наблюдается абсорбция ионов железа(III), меди(II) и никеля(II) катодной катионообменной мембраной МК-40 и электроосаждение меди на катоде. При извлечении из раствора 1 M HCl степени реэкстракции неблагородных металлов и выходы по току для всех металлов, кроме меди(II), невысоки (табл. 4). В этих условиях ток через границу жидкая мембрана принимающий раствор переносят в основном хлорид-ионы. Было установлено, что присутствие макропримесей не влияет на кинетику извлечения ионов PdCl₄²⁻ в жидкую мембрану в течение 1 ч электродиализа, но при увеличении продолжительности процесса до 2 ч наблюдается незначительное снижение скорости извлечения палладия(II). В случае совместного присутствия в отдающем растворе трех неблагородных металлов перенос палладия(II) в принимающий раствор существенно подавляется макропримесями. Анионные

Таблица 3

Влияние интенсивности перемешивания жидких мембран, содержащих три-н-октиламин и хлорид триалкилбензиламмония, на скорость извлечения ионов палладия в жидкую мембрану J_1 и в принимающий раствор J_2 ($l_{\rm M} = 1$ см, i = 6.4 мА·см⁻², t = 1 ч)

Интон		0.1 M may u		хлорид триалкилбензиламмония					
сивность		0.1 №1 три-н	-октиламин	0.0	0.1 M				
перемеши-	1 M F	IClO ₄		1 M HCl					
вания, мин ⁻¹	<i>J</i> ₂ (без тока), мкмоль⋅м ⁻² ⋅с ⁻¹	<i>J</i> ₂ , мкмоль∙м ⁻² •с ⁻¹	<i>J</i> ₁ , мкмоль∙м ^{−2} •с ^{−1}	<i>J</i> ₂ , мкмоль∙м ⁻² •с ⁻¹	<i>J</i> ₁ , мкмоль∙м ⁻² •с ⁻¹	<i>J</i> ₂ , мкмоль∙м ⁻² •с ⁻¹	<i>J</i> ₂ , мкмоль∙м ⁻² •с ⁻¹		
0	0.6	11	17	10	16	14	1.2		
100							0.5		
165	4	11	18	10	17	14	0.5		
300	4	9	16	7	18	15	0.2		
400	4	9	18	6	18	15	—		

Таблица 4

Степени реэкстракции *R*, выходы по току *W* и коэффициенты разделения α_{Pd/Me} при извлечении ионов металлов из бинарных смесей (*i* = 4.2 мА·см⁻²)

Металл	a puou t n 1 M HCl	0.01 М хлорид	триалкилбензилам	0.1 М три-н-октиламин (<i>t</i> = 2 ч)		
	с, 1-ион-л -, в т м пст	<i>R</i> , %	W, %	$\alpha_{Pd/Me}$	α _{Pd/Me}	
Pd(II)	0.015	13.5	4.7		_	
Ni(II)	0.46	0.016	0.18	840	290	
Cu(II)	0.45	2.5	25.0	5.3	1.25	
Fe(III)	0.092	4.5	4.5	3.2	0.65	

хлоридные комплексы железа(III), меди(II), а также хлорид-ионы конкурируют с анионами PdCl₄^{2–} при переносе тока через границу жидкая мембрана|принимающий раствор.

В условиях экспериментов осуществляется эффективное разделение палладия(II) и никеля(II) жидкими мембранами на основе три-н-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония, но в присутствии макропримесей железа(III) и меди(II) селективность электродиализного извлечения невысока (табл. 4). Более высокие коэффициенты разделения получены в ходе более коротких экспериментов в системе с хлоридом триалкилбензиламмония. Поведение неблагородных металлов и возможности их отделения от палладия(II) определяются равновесными характеристиками экстракционных систем. Никель(II) незначительно экстрагируется солями аминов из солянокислых растворов, так как образует только катионные аквакомплексы при $c_{\text{HCl}} < 3$ моль·л⁻¹ [19, 20]. Коэффициенты распределения меди(II) и железа(III) при экстракции три-н-октиламином возрастают при повышении концентрации соляной кислоты [21, 22]. Поэтому было изучено влияние кислотности отдающего раствора на мембранную экстракцию палладия(II) из бинарных солянокислых смесей. Принимающим раствором в этих экспериментах служила 0.05 М H₂SO₄, объемы отдающего и принимающего растворов составляли 5 и 7 см³.

Было установлено, что в условиях электродиализа никель(II) не извлекается через жидкие мембраны на основе три-н-октиламина и хлорида триалкилбензиламмония во всем изученном интервале концентраций соляной кислоты ($1 \cdot 10^{-3} - 1.0$ моль· n^{-1}). Содержание ионов никеля(II) в принимающем растворе было ниже пределов обнаружения спектрофотометрической методики. Степени извлечения палладия(II) из растворов, содержащих железо(III) и медь(II), через жидкие мембраны с три-н-октиламином значительно выше, чем степени извлечения неблагородных металлов (рис. 5, *a*), однако в присутствии значительных количеств меди(II) и никеля(II) наблюдается некоторое снижение скорости переноса $PdCl_4^{2-}$ по сравнению с индивидуальными растворами палладия(II). Скорость переноса меди(II) постоянна при повышении кислотности отдающего раствора от 1.10-3 до 0.1 М HCl и повышается при дальнейшем росте концентрации кислоты, а скорость извлечения в принимающий раствор железа(III) монотонно возрастает в изученном интервале концентраций 0.02–1.0 моль л⁻¹ HCl. Наблюдается корреляция между зависимостями степеней реэкстракции от кислотности отдающего раствора для палладия(II) и неблагородных металлов, обусловленная, как было отмечено выше, конкуренцией между хлоридными комплексами PdCl₄²⁻, FeCl₄⁻, CuCl₄²⁻ при переносе тока через границу жидкая мембрана принимающий раствор.

Процессы электродиализного извлечения палладия (II) из индивидуальных растворов и бинарных смесей с железом(III) через жидкие мембраны в системе с хлоридом триалкилбензиламмония при концентрации HCl в отдающем растворе ниже 1 моль $\cdot n^{-1}$ сопровождаются выходом органических катионов R₄N⁺ в водный раствор, что приводит к образованию эмульсии, повышению электрического сопротивления и ухудшению условий переноса транспортируемого соединения. В присутствии макропримесей CuCl₂ и NiCl₂ высокое содержание ионов Cl⁻ обеспечивает ток на границе отдающий раствор|жидкая мембрана, переносчик сохраняется в органической фазе, и скорость переноса палладия(II) несколько повышается по сравнению с железосодержащими растворами (рис. 5, δ).



Рис. 5. Влияние концентрации HCl в отдающем растворе на скорость переноса в принимающий раствор ионов железа (3), меди (4), ионов палладия в присутствии меди (1) и железа (2) в системе с три-н-октиламином (*a*) и хлоридом триалкилбензиламмония (*б*).

i = 4.2 мА·см⁻²; t (мин) = 45 (δ); 60 (a); $c_{Pd} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹; $c_{Cu} = 0.48$ моль·л⁻¹; $c_{Fe} = 0.08$ моль·л⁻¹.

Степень реэкстракции палладия(II) из бинарных смесей с медью(II) не зависит от кислотности отдающего раствора во всем интервале концентраций 1·10-3-1.0 моль·л-1 HCl. Скорость извлечения меди(II) так же, как в системе с три-н-октиламином, не изменяется при повышении концентрации соляной кислоты от 1.10-3 до 0.1 моль.л-1 и возрастает при $c_{\rm HCl} > 0.1$ моль·л⁻¹, но величины степеней реэкстракции меди(II) в системе, содержащей хлорид триалкилбензиламмония, несколько ниже. Извлечение железа(III) в принимающий раствор незначительно при концентрации HCl <0.5 моль л⁻¹, но увеличивается при повышении кислотности до 1 М HCl. Полученные данные согласуются с литературными данными о повышении экстракции меди(II) и железа(III) солями аминов и четвертичных аммониевых оснований при увеличении концентрации ионов Cl- в водной фазе. Для эффективного отделения палладия(II) от макропримесей меди(II) и железа(III) содержание соляной кислоты в отдающем растворе не должно превышать 0.1 моль л⁻¹. Кислотность отдающего раствора не влияет на эффективность отделения палладия(II) от никеля(II). Коэффициент разделения превышает 5000 во всем интервале концентраций 1·10⁻³–1.0 моль·л⁻¹ HCl в системах с три-н-октиламином и хлоридом триалкилбензиламмония.

Коэффициенты разделения палладия(II) и меди(II) мало зависят от концентрации соляной кислоты в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 0.1$ моль·л⁻¹ в обеих изученных системах (рис. 6). Наиболее высокий коэффициент разделения $\alpha_{Pd/Cu} = 22$ получен при извлечении жид-кими мембранами, содержащими хлорид триалкил-



Рис. 6. Зависимости коэффициентов разделения ионов $PdCl_{4^{2-}}$ и $FeCl_{4^{-}}(1, 2)$, $PdCl_{4^{2-}}$ и $CuCl_{4^{2-}}(3, 4)$ от концентрации HCl в отдающем растворе в системах с три-н-октиламином (1, 4) и хлоридом триалкилбензиламмония (2, 3) [t (мин) = 45 (2, 3), 60 (1, 4)].

i = 4.2 мА·см⁻², $c_{Pd} = 1.4 \cdot 10^{-2}$ моль· π^{-1} , $c_{Cu} = 0.48$ моль· π^{-1} , $c_{Fe} = 0.08$ моль· π^{-1} .

бензиламмония. Эффективность отделения палладия(II) от железа(III) резко снижается при повышении кислотности отдающего раствора. Более глубокое разделение достигается в системе с три-н-октиламином; максимальный коэффициент разделения $\alpha_{Pd/Fe}$ составляет 770 при извлечении из 0.02 М раствора HCl. В случае жидких мембран на основе хлорида триалкилбензиламмония уменьшение концентрации HCl ниже 0.1 моль · л⁻¹ не представляется возможным из-за низкой электропроводности системы. Полученные результаты показывают, что для отделения палладия(II) от макропримесей меди(II) эффективнее жидкие мембраны, содержащие хлорид триалкилбензиламмония, а для разделения палладия(II) и железа(III) целесообразнее применять жидкие мембраны на основе три-н-октиламина.

Выводы

В условиях гальваностатического электродиализа осуществляется перенос ионов PdCl₄²⁻ через жидкие мембраны, содержащие хлорид три-н-октиламмония и хлорид триалкилбензиламмония, в разбавленные растворы минеральных кислот и в воду. Скорость извлечения палладия(II) в принимающий раствор возрастает при повышении исходной концентрации металла и плотности тока. Увеличение концентрации переносчиков в жидкой мембране и повышение кислотности отдающего солянокислого раствора негативно влияют на скорость трансмембранного переноса палладия(II). Состав принимающего раствора, толщина жидкой мембраны, а также перемешивание отдающего раствора и органической фазы не оказывают значительного влияния на величину потока ионов PdCl₄²⁻. Изученные жидкие мембраны осуществляют эффективное отделение палладия(II) от макропримесей никеля(II) при извлечении из растворов 1·10-3-1.0 моль·л-1 HCl. Селективное извлечение палладия(II) из растворов, содержащих макропримеси железа(III) и меди(II), возможно при концентрации HCl в отдающем растворе ниже $1.0 \text{ моль} \cdot \pi^{-1}$.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Садырбаева Татьяна Жармухамедовна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4896-9764

Список литературы

- [1] Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н. К. Аналитическая химия платиновых металлов. М.: Наука, 1972. С. 5–16, 321.
- [2] Crundwell F. K., Ramachandran V., Davenport W. G., Moats M. S., Robinson T. G. Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals. London: Elsevier, 2011. P. 395–409. https://doi.org/ 10.1016/C2009-0-63541-8
- [3] Barakat M. A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater // Arab. J. Chem. 2011.
 V. 4. P. 361–367. https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019
- [4] Fu F., Wang Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review // J. Environ. Manag. 2011. V. 92. P. 407–418. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.11.011
- [5] Tajabadi F., Ghambarian M. Carrier-mediated extraction: Applications in extraction and microextraction methods // Talanta. 2020. V. 206. ID 120145. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120145
- [6] Liquid membranes. Principles and applications in chemical separations and wastewater treatment / Ed. V. S. Kislik. Oxford: Elsevier, 2010. P. 1–7. https://doi.org/10.1016/C2009-0-18491-X
- [7] Akin I., Erdemir S., Yilmaz M., Ersoz M. Calix[4]arene derivative bearing imidazole groups as carrier for the transport of palladium by using bulk liquid membrane // J. Hazard. Mater. 2012. V. 223–224. P. 24–30. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.03.043
- [8] Reddy T. R., Meeravali N. N., Reddy A. V. R. Novel reverse mixed micelle mediated transport of platinum and palladium through a bulk liquid membrane from real samples // Separ. Purif. Technol. 2013. V. 103. P. 71–77. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.025
- [9] Masllorens J., Roglans A., Antico E., Fontas C. New applications of azamacrocyclic ligands in ion recognition, transport and preconcentration of palladium // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 560. P. 77–83. https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.12.052
- [10] Zaghbani A., Tayeb R., Dhahbi M., Hidalgo M., Vocanson F., Bonnamour I., Seta P., Fontas C. Selective thiacalix[4]arene bearing three amide groups as ionophore of binary Pd(II) and Au(III) extraction by a supported liquid membrane system // Separ. Purif. Technol. 2007. V. 57. P. 374–379. https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.02.025

https://doi.org/10.1016/j.seppur.2007.03.025

[11] Praipruke S., Kriausakul K., Tantayanon S. Extraction of palladium from acidic chloride media into emulsion liquid membranes using LIX 984N-C // Int. J. Nonfer. Metal. 2012. V. 1. P. 13–22. https://doi.org/10.4236/ijnm.2012.12003 [12] Chaturabul S., Wongkaew K., Pancharoen U. Selective transport of palladium through a hollow fiber supported liquid membrane and prediction model based on reaction flux // Separ. Sci. Technol. 2013. V. 48. N 1. P. 93–104.

https://doi.org/10.1080/01496395.2012.673336

- [13] Wongkaew K., Pancharoen U., Phatanasri S., Leepipatpiboon N., Lothongkum A. W. Effect of diluent polarity on membrane stability in the separation of trace Pd(II) from wastewater by HFSLM using LIX84-I // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 21. P. 212–220. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.02.027
- [14] Moyo F., Tandlich R. Mini-review on the use of liquid membranes in the extraction of platinum group metals from mining and metal refinery wastewaters/ side-streams // J. Biorem. Biodegr. 2014. V. 5. N 4. 1000228. https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000228
- [15] *Пурин Б. А.* Влияние электрического поля на мембранную экстракцию веществ // Хим. технология. 2001. № 9. С. 22–25.
- [16] Sadyrbaeva T. Zh. Removal of chromium(VI) from acidic solutions using a hybrid liquid membraneelectrodialysis process // Chem. Eng. Proc. Proc. Intensif. 2016. V. 99. P. 183–191. http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2015.07.011
- [17] Малкина Т. Г., Подчайнова В. И. Определение больших количеств меди методом дифференциальной фотометрии // ЖАХ. 1964. Т. 19. № 6. С. 668–670 [Malkina T. G., Podchainova V. I. Determination of large quantities of copper by differential photometry //J. Anal. Chem. 1964. V. 19. N 6. P. 668–670].
- [18] Голубев В. Н., Пурин Б. А. Исследование электрического пробоя жидкостных мембран при переносе через них некоторых анионов // ДАН СССР. 1977. Т. 232. № 6. С. 1340–1342 [Golubev V. N., Purin B. A. Investigation of the electrical breakdown of the liquid membranes during anions transfer // Doklady AN SSSR. 1977. V. 232, N 6. P. 1340–1342].
- [19] Florence T. M., Farrar Y. I. Liquid-liquid extraction of nickel with long-chain amines from aqueous and nonaqueous halide media // Analyt. Chem. 1968. V. 40. N 8. P. 1200–1206.
- [20] Щукарев С. А., Андреев С. Н., Бурков К. А. Комплексообразование в системе NiCl₂-HCl-H₂O // ДАН СССР. 1962. Т. 144. № 2. С. 371-373 [Shchukarev S. A., Andreyev S. N., Burkov K. A. Complexation in the system NiCl₂-HCl-H₂O // Doklady AN SSSR. 1962. V. 144. N 2. P. 371-373].
- [21] Sato T., Kato T. The stability constants of the chloro complexes of copper(II) and zinc(II) determined by tri-n-octylamine extraction // J. Inorg. Nucl. Chem. 1977. V. 39. N 7. P. 1205–1208.
- [22] Juznic K. To the extraction of Fe(III) from hydrochloride media with TOA in benzene // Radiochim. Acta. 1971. V. 16. N 1. P. 51–53.

Журнал прикладной химии. 2021. Т. 94. Вып. 7

ИЗМЕНЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ ПРИ АКТИВАЦИИ ВОДЯНЫМ ПАРОМ

© О. Ю. Деркачева^{1,*}, Д. А. Пономарев^{2,**}, А. А. Спицын², Чу Конг Нгьи²

¹ Высшая школа технологий и энергетики,

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, 198095, г. Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, д. 4 ² Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, 194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5 E-mail: *derkachevaou@rambler.ru; **dponomarev1@mail.ru

> Поступила в Редакцию 19 октября 2020 г. После доработки 9 июля 2021 г. Принята к публикации 9 июля 2021 г.

Для выявления слабых систематических изменений функционального состава поверхности активированного угля использован метод математической обработки ИК-спектров пропускания, заключающийся в оценке изменения доли поглощения тех или иных групп в процессе активации. Применение указанного метода анализа спектров образцов активированного угля, полученного из стеблей бамбука и древесины березы, показало, что активация сопровождается конденсацией ароматических ядер, которая приводит к образованию полиароматических структур. Для оценки размера ароматических фрагментов было рассчитано отношение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ароматических кластеров при 1560 см⁻¹ к интегральной интенсивности полосы колебаний С—H-связей при 870 см⁻¹. Показано, что увеличение степени обгара угля-сырца при активации сопровождается увеличением размеров полициклических ароматических структур.

Ключевые слова: активированный уголь; ИК-спектроскопия; ароматические структуры DOI: 10.31857/S0044461821070173

Активированные угли находят широкое применение в промышленности и в быту, прежде всего как сорбенты. Последнее время активированный уголь рассматривается также как основная часть энергозапасающих устройств в водородной энергетике и для создания электродов для суперконденсаторов [1].

Получение активированных углей включает два основных этапа, заключающиеся в карбонизации растительного материала, обычно древесины, с образованием угля-сырца и затем его последующей активации. В процессе активации происходит увеличение размера пор в массе угля и удаление из них смолистых веществ, в результате чего удельная поверхность полученного сорбента значительно возрастает. Карбонизация исходного растительного материала и превращение его в углеродный материал сопровождается изменением его химического состава и практически полным исчезновением всех функциональных групп, первоначально присутствующих в основных компонентах древесины — целлюлозе и лигнине. Наглядная схема, иллюстрирующая последовательные химические превращения, происходящие с биомассой при термической обработке, представлена в работе [2]. Для выявления изменений химического строения исходной древесины при термическом разложении используют различные методы, в том числе и метод ИК-спектроскопии, который дает вполне удовлетворительные результаты [3]. При карбонизации образцов древесины или какого-либо другого растительного материала наблюдаются значительные изменения интенсивности поглощения в ИК-спектрах, связанные с исчезновением одних и образованием других функциональных групп. Интерпретация полос поглощения как в исходном, так и карбонизированном растительном сырье представлена в ряде публикаций [3-5]. При температурах карбонизации растительного материала выше 600°С полосы поглощения уширяются и ИК-спектры становятся более размытыми [6].

При активации угля-сырца происходит формирование определенных функциональных групп в зависимости от типа активации. Так, например, при активации угля кислородом, пероксидом водорода и озоном наблюдалось увеличение интенсивности полосы поглощения валентных колебаний С—О-связей простых эфиров при 1130 см⁻¹. Уменьшение интенсивностей полос поглощения при 1270 и 1050 см⁻¹, связанных с колебанием С—О-связей сложных эфиров, выявлено при обработке кислородом и пероксидом водорода, в то время как активация озоном приводила к увеличению содержания сложных эфиров. В работе также отмечен рост интенсивности полосы 1600 см⁻¹ при обработке образца кислородом [7].

Таким образом, активация угля сопровождается изменением функционального состава материала, вызывая изменение ИК-спектров поглощения. Отметим, что ИК-спектры активированного угля остаются совокупностью широких полос поглощения. Анализ подобных спектров представляет достаточно сложную задачу в силу их диффузности.

Цель работы — изучение изменения химического строения поверхности древесного угля в процессе его активации методом ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Уголь-сырец получали карбонизацией стеблей бамбука и древесины березы, нагревая растительное сырье до 700°С со скоростью 2 град мин⁻¹ в атмосфере образующихся при пиролизе газов. Для активации уголь-сырец помещали во вращающийся трубчатый реактор, в который подавались пары воды. Время активации при температуре 970°С составляло 15, 20 и 30 мин для березы и 5, 15, 20 и 25 мин для бамбука. После полного охлаждения реактора определяли потерю массы активированного угля при активации (степень обгара, %).

ИК-спектры пропускания были записаны на инфракрасном Фурье-спектрометре IRAffinity-1 (Shimadzu) в ИК-диапазоне 4000–400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ и количеством накоплений сигнала 64. Образцы готовили в виде таблеток, содержащих 200–300 мг порошка КВг и 1–2 мг образца. В качестве спектра сравнения использовали спектр чистого порошка КВг. Для каждого образца спектры были зарегистрированы для 2–3 проб, рассчитанные данные усреднялись. Для получения информации об изменении химического строения поверхности угля до и после активации были использованы ИК-спектры поглощения образцов после предварительной обработки — учета базовой линии и нормирования. При обработке спектров и расчете интегральных интенсивностей была использована программа OPUS 7.0. (Bruker Optik GmbH 2011). Для учета рассеяния света была построена базовая линия в виде полинома, проходящая через пять точек минимального поглощения в области волновых чисел около 4000, 3700, 1660, 660 и 400 см⁻¹.

Все спектры были нормированы на интегральное поглощение в области 1660–660 см⁻¹, оцениваемое как площадь под спектральной кривой после проведения базовой линии. В этом интервале частот расположены наиболее интенсивные полосы поглощения исследованных образцов из-за образования при карбонизации и активации поглощающих на данных частотах групп и фрагментов. Полосы поглощения в области валентных колебаний СН- и ОН-групп (3800–2800 см⁻¹) являются слабыми. После нормировки значение интегрального поглощения в области 1660–660 см⁻¹ составляло 100 см⁻¹.

В работе были использованы два типа интегрирования. Интегрирование А-типа заключалось в оценке площади под спектральной кривой между указанными для этого параметра частотами и общей базовой линией, проведенной через точки спектра около 1660 и 660 см⁻¹. При оценке данных I_{950} , I_{1030} , I_{1115} , I_{1230} , I_{1380} и I_{1560} использовали данный тип интегрирования. При их вычислении были использованы следующие интервалы волновых чисел (см⁻¹): 988–908.7 (параметр I_{950}), 1072–988 см⁻¹ (параметр I_{1030}), 1190–1072 (параметр I_{1115}), 1304–1190 (параметр I_{1230}), 1485–1323 (параметр I_{1380}), 1664–1495 (параметр I_{1560}).

Интегрирование В-типа включало оценку площади между спектральной кривой и прямой линией, проведенной через точки спектра в указанных для этого параметра частотах. Характеристики I_{870} , I_{ch} и I_{oh} были рассчитаны с помощью интегрирования В-типа. Интегральные интенсивности вычислялись в следующих интервалах (см⁻¹): 907.6–845.8 см⁻¹ (параметр I_{870}), 3045–3670 см⁻¹ (параметр I_{oh}), 2831– 2956 (параметр I_{ch}).

Обсуждение результатов

ИК-спектры были зарегистрированы для семи образцов угля, полученных из бамбука, и четырех образцов угля, полученных из древесины березы. На фоне общего падения пропускания с увеличением частоты, связанного, по-видимому, с рассеянием на микропорах угля, наблюдается в определенных интервалах волновых чисел уменьшение пропускания в связи с поглощением ИК-излучения материалом (рис. 1). Можно видеть очень слабые полосы поглощения валентных колебаний ОН- и СН-групп в области 3670–3040 и 2950–2830 см⁻¹ соответственно и поглощение в диапазоне 1700–600 см⁻¹.

Для получения информации о структуре угля до и после активации ИК-спектры образцов были пересчитаны в спектры поглощения, так как интенсивность поглощения пропорциональна концентрации определенных структурных групп.

Внимание уделялось областям поглощения полученных углей в диапазонах 3700-2800 и 1700-600 см⁻¹. При активации в диапазоне 1700-600 см⁻¹ происходит перераспределение интенсивностей наблюдается уменьшение поглощения в области 1600-1400 см⁻¹ и увеличение поглощения в более низкой области волновых чисел 1200-1000 см⁻¹ (рис. 2). Для получения количественной информации о происходящих структурных изменениях были рассчитаны интенсивности поглощения в определенных частотных диапазонах. Интегральные интенсивности вычислялись в следующих интервалах (см⁻¹): 907.6-845.8 (параметр І870), 988-908.7 (параметр І950), 1072–988 (параметр I₁₀₃₀), 1190–1072 (параметр I₁₁₁₅), 1304–1190 (параметр I₁₂₃₀), 1485–1323 (параметр *I*₁₃₈₀), 1664–1495 (параметр *I*₁₅₆₀), 3670–3045 (параметр *I*_{oh}), 2956–2831 (параметр *I*_{ch}) (рис. 2).

Заметное изменение интегральных интенсивностей поглощения во всех рассмотренных интервалах волновых чисел наблюдается для образцов со степе-



Рис. 1. ИК-спектры пропускания образцов активированного угля, полученного из бамбука, степени обгара 12.12 (1) и 37.43% (2).



Рис. 2. ИК-спектры поглощения образцов активированного угля, полученного из бамбука, степени обгара 12.12 (*I*) и 37.43% (*2*) в области 1760–640 см⁻¹ после проведения базовой линии и нормирования.

нью обгара до 20% (см. таблицу). Дальнейшая активация угля-сырца не приводит к сильным изменениям интенсивностей (см. таблицу, рис. 3).

С увеличением времени активации заметно падает интенсивность полосы поглощения при 870 см-1. Данная полоса практически полностью исчезает в спектрах образцов со степенью обгара выше 20%. Поглощение при 870 см⁻¹ связано с деформационными внеплоскостными колебаниями ароматических СН-групп [8, 9]. Увеличение времени активации вызывает незначительное увеличение интенсивности поглощения около 1115 см⁻¹ (параметр I_{1115}). Поглощение при 1115 см⁻¹ связано с валентным колебанием связей С—ОН и О—Н фенольных групп. По данным работы [7], изменение длины связи С-О простых эфиров происходит с частотой около 1130 см⁻¹. Следует отметить, что интенсивность полосы около 1230 см⁻¹, связанная с колебаниями ароматических простых эфиров и эпоксидной группы [10], уменьшается. Данные наблюдения говорят о том, что в процессе активации водяным паром происходит образование конденсированных ароматических структур в результате исчезновения связей Ar-H и Ar—O—Ar. Наблюдается уменьшение поглощения в области 1600-1400 с⁻¹.

В отличие от активации бамбука активация угля-сырца из березы не приводит к столь сильным изменениям интенсивностей полос поглощения (см. таблицу). Изменения поглощения наблюдаются в спектральных диапазонах 907.6–845.8 (параметр I_{870}) и 1304–1190 см⁻¹ (параметр I_{1230}) (см. табли-

Время активации водяным паром, мин	I _{oh}	I _{ch}	I ₁₅₆₀	I ₈₇₀	I ₉₅₀	I ₁₀₃₀	<i>I</i> ₁₁₁₅	I ₁₂₃₀	I ₁₃₈₀	I ₁₅₆₀ /I ₈₇₀	Степень обгара
			У	7голь-с	ырец і	из бам	бука				
0	15	0.8	15.0	1.26	3.4	12.2	23.8	19.5	20.0	12	0.00
5	5	0.1	13.4	0.70	5.7	12.8	22.9	18.2	17.5	19	12.12
15	12	0.5	11.5	0.35	8.3	16.5	25.4	14.9	14.0	33	16.91
20	24	0.5	9.6	0.07	11.4	17.9	25.0	12.2	12.2	138	19.77
25	29	0.6	9.4	0.03	11.3	19.5	25.8	11.1	11.1	313	37.43
30	31	0.6	9.9	0.06	10.2	18.9	25.1	11.0	12.3	165	39.82
			Уголь-	-сырец	из дре	евесин	ы бер	езы			
0	26	0.7	12.6	0.86	7.6	18.2	26.8	14.4	14.5	15	0.00
15	4	0.3	12.2	0.74	8.4	16.4	24.2	15.0	15.3	17	11.25
20	25	0.7	12.6	0.53	9.0	18.3	26.6	14.0	14.3	24	15.25
30	28	0.5	12.0	0.35	8.9	16.5	24.1	13.9	14.1	34	19.62

Спектральные характеристики угля-сырца, полученного из бамбука и древесины березы, после активации водяным паром



Рис. 3. Изменение интенсивностей поглощения в диапазонах 907.6–845.8 (I_{870}), 1072–988 (I_{1030}), 3670–3045 (I_{oh}), 1664–1495 см⁻¹ (I_{1560}) в зависимости от степени обгара образцов активированного угля, полученного из бамбука.

цу). Эти изменения интенсивностей мы связываем со следующими изменениями в строении поверхности активированного угля. Уменьшение поглощения около 870 см⁻¹ вызвано уменьшением числа связей C_{Ar} —Н, так как полоса при 870 см⁻¹ связана с деформационными внеплоскостными колебаниями ароматических СН-групп. Изменение параметра I_{1230} отражает изменение количества простых эфирных связей Ar—O—C [v(C—O—C) 1230 см⁻¹]. Отметим также, что значения интенсивностей поглощения исходных (неактивированных) углей сильно различаются. Значения спектральных параметров угля-сырца из древесины березы близки к параметрам активированных образцов из бамбука со степенью обгара 12.12–16.91%.

Таким образом, данные ИК-спектроскопии показывают, что процесс активации угля-сырца, полученного из березы, так же как и в случае активации угля-сырца из бамбука, приводит к реакциям конденсации ароматических ядер структуры угля с образованием конденсированных многоядерных структур, что отражается в уменьшении количества связей С—Н и Аг—О—С. Необходимо отметить незначительное увеличение количества гидроксильных групп при активации, что проявляется в возрастании величины *I*_{oh} по мере увеличения степени обгара (см. таблицу).

Следует отметить, что соотношение интенсивностей полосы валентных колебаний углеродной плоскости при 1560 см-1 и полосы внеплоскостных колебаний С—Н-связей при 870 см⁻¹ может быть использовано для оценки размера полиароматических фрагментов [11]. При увеличении линейных размеров ароматических кластеров их площадь и соответственно интенсивность полосы валентных колебаний связей между атомами углерода (полоса при 1560 см⁻¹) будет увеличиваться и находится в квадратичной зависимости от размера фрагмента. В то же время интенсивность полосы внеплоскостных колебаний С—Н-связей (при 870 см⁻¹) зависит только линейно от размера фрагмента. Для оценки размера ароматических фрагментов по методике, приведенной в статье [11], было рассчитано отношение интегральной интенсивности полосы валентных колебаний ароматических кластеров при 1560 см⁻¹ к интегральной интенсивности полосы внеплоскостных колебаний С-Н-связей ароматических кластеров при 870 см⁻¹ (параметр I₁₅₆₀/I₈₇₀ в таблице). Можно отметить заметное увеличение этого параметра при увеличении степени обгара, что говорит об увеличении размеров ароматических кластеров при активации (рис. 3).

Выводы

На основе метода количественной обработки интенсивностей заданных областей волновых чисел ИК-спектров выявлены изменения в функциональном составе образцов активированного угля, полученного из бамбука и березы, которые состоят в уменьшении количества связей С—Н и Аг—О—С и образовании полиароматических структур. Обнаружено, что активация угля-сырца водяным паром сопровождается увеличением размеров ароматических кластеров.

Выполненное исследование демонстрирует возможность применения используемого метода математической обработки ИК-спектров для анализа материалов, обладающих очень слабым пропусканием в среднем инфракрасном диапазоне. В случае углеродных материалов из растительного сырья становится возможным качественно характеризовать изменения их химической структуры, происходящие при термической и (или) химической обработке.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

О. Ю. Деркачева осуществляла регистрацию и математическую обработку ИК-спектров; Д. А. Пономарев готовил рукопись к публикации; А. А. Спицын выполнял карбонизацию исходного бамбука; Чу К. Н. проводил подготовку образцов исходного растительного материала и активацию угля-сырца.

Информация об авторах

Деркачева Ольга Юрьевна, к.х.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2148-0464

- *Пономарев Дмитрий Андреевич*, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1327-3687
- *Спицын Андрей Александрович*, к.т.н., доцент, ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1654-1584

Чу Конг Нгьи,

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3237-2496

Список литературы

[1] Ruiz V., Blanco C., Santamaria R., Ramos-Fernandez J. M., Martinez-Escandell M., Sepulveda-Escrabano A., Rodriguez-Reinoso F. An activated carbon monolith as an electrode material for supercapacitors // Carbon. 2009. V. 47. N 1. P. 195–200. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.09.048

[2] Yang H., Huan B., Chen Y., Gao Y., Li J., Chen H. Biomass-based pyrolytic polygeneration system for bamboo industry waste: Evolution of the char structure and the pyrolysis mechanism // Energ. Fuel. 2016. V. 30. N 8. P. 6430–6439.

https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00732

- [3] Song-lin Z., Shang-yu G., Xi-gen Y., Bo-sen X. Carbonization mechanism of bamboo (phyllostachys) by means of Fourier Transform Infrared and elemental analysis // J. Forestry Res. 2003. V. 14. N 1. P. 75–79. https://doi.org/10.1007/BF02856768
- [4] Sanford J. R., Larson R. A., Runge T. Nitrate sorption to biochar following chemical oxidation // Sci. Total. Environ. 2019. V 669. P. 938–947. http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.03.061
- [5] Yahya M. A., Al-Qodah Z., Ngah C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review // Renew. Sust. Energ. Rev. 2015. V. 46. P. 218–235. https://doi.org/10.1007/BF02856768
- [6] Zhang Y., Ma Z., Zhang Q., Wang J., Ma Q., Yang Y., Luo X., Zhang W. Comparison of the physicochemical characteristics of bio-char pyrolized from moso bamboo and rice husk with different pyrolysis temperatures // BioResources. 2017. V. 12. N 3. P. 4652–4669. https://doi.org/10.15376/biores.12.3.4652-4669

- [7] Беляева О. В., Краснова Т. А., Семенова С. А., Гладкова О. С. Взаимодействие О₂, О₃ и H₂O₂ с активированным углем // Химия тв. топлива. 2011. № 6. С. 61–64 [Belyaeva O. V., Krasnova T. A., Semenova S. A., Gladkova O. S. Interaction of O₂, O₃, and H₂O₂ with an activated carbon // Solid Fuel Chem. 2011. V. 45. N 6. P. 418–421. https://doi.org/10.3103/S0361521911060024].
- [8] El Marouani M., El Hrech N., El Jastimi J., El Hajji A., Rghioui L., Sebbahi S., El Hajjaji S., Kifani-Sahban F. Lignin and derivative charcoals: Functional groups involved in the adsorption phenomenon // J. Mater. Environ. Sci. 2017. V. 8. N 12. P. 4313–4322. https://doi.org/10.26872/jmes.2017.8.12.454
- [9] Sharma R. K., Wooten J. B., Baliga V. L., Lin X., Chan W. G., Hajaligol M. R. Characterization of chars from pyrolysis of lignin // Fuel. 2004. V. 83. N 11/12. P. 1469–1482.

https://doi.org/10.1016/j.fuel.2003.11.015

- [10] Acik G., Lee C., Mattevi C., Chhowalla M., Cho K., Chabal Y.J. Unusual infrared-absorption mechanism in thermally reduced graphene oxide // Nature Mater. 2010. V. 9. N 9. P. 840–845. https://doi.org/10.1038/nmat2858
- [11] Степаньян С. Г., Іванов А. Ю., Адамович Л., Карачевцев В. А. Влияние кислородсодержащих групп на колебательные спектры оксида графена // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. 2016. Т. 14. № 4. С. 513–526. https://doi.org/10.15407/nnn