

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 96

ВЫПУСК 4

АПРЕЛЬ

2023



СОДЕРЖАНИЕ

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Ермекова Ж. С., Росляков С. И., Юрлов С. С., Биндюг Д. В., Чернышова Е. В., Савилов С. В.</i> Влияние природы и концентрации горючего агента на структуру и морфологию микросфер ZnO, полученных методом горения реакционных аэрозолей	330
<i>Шашиурин Д. А., Сулова Е. В., Рожков В. А., Сотенский Р. В., Медведев О. С., Шелков Г. А.</i> Контрастные агенты Gd ₂ O ₃ -малослойные графитовые фрагменты для энергочувствительной компьютерной томографии	337

Органический синтез и технология органических производств

<i>Садиева Н. Ф., Насибова Г. Г., Искендерова С. А., Эфендиева Л. М., Черепнова Ю. П., Алиева С. Г., Мазамова Т. А.</i> Синтез и исследование смешанных диэфиров синтетических нефтяных и жирных кислот	345
--	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Миргалеев Г. М., Шилова С. В., Барабанов В. П.</i> Межмолекулярные взаимодействия цефотаксима с биополимером альгинатом натрия в водных растворах . .	350
<i>Ладилова Н. Ю., Куликова Г. Л., Корниенко П. В., Шишин К. В., Шишин К. К.</i> Влияние условий суспензионной полимеризации метилметакрилата на гранулометрический состав полимера	358
<i>Титов М. И., Буш А. А., Агеева Т. А., Давыдова М. Н., Койфман А. И., Фомичев В. В.</i> Свойства полимерных пленок на основе диацетата целлюлозы, интеркалированных Zn{(NH ₂) ₂ CO} ₂ Br ₂	363
<i>Кахраманов Н. Т., Аллахвердиева Х. В.</i> Реакционная экструзия многофункциональных электропроводящих нанокомпозитов на основе рандом-сополимера полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом	370
<i>Байрамов М. Р., Мехтиева Г. М., Нагиев Дж. А., Гулиева Ш. Дж., Агаева М. А., Магеррамов А. М.</i> Структурированные акрилонитрилом тройные соолигомеры 4-изопропенилфенола, фенола и формальдегида в качестве сорбентов для извлечения уранил-ионов из водных систем	382
<i>Черезова Е. Н., Галиханов М. Ф., Карасева Ю. С., Накып А. М.</i> Влияние состава резин, наполненных карбокисметилцеллюлозой, на их свойства	391

Композиционные материалы

<i>Сафонов А. Н., Корниенко П. В., Шишин К. В.</i> Получение конструкционного полиимидного пенопласта на основе блочного сополимера акрилонитрила и метакриловой кислоты	397
<i>Кутовая И. В., Алексанова А. А., Эрдни-Горяев Э. М., Липатов Я. В., Афанасьева Е. С., Морозов О. С., Бабкин А. В., Кепман А. В.</i> Повышение трещиностойкости углепластиков введением термопластичной фазы в эпоксидную матрицу . . .	403
<i>Могила Т. Н., Михальчук В. М., Лыга Р. И., Глазунова В. А.</i> Влияние кремнеземного нанонаполнителя на термоокислительную деградацию эпоксидных композитов, полученных золь-гель методом.	413

Катализ

<i>Осипов А. К., Куликова М. В., Кузьмин А. Е., Куликов А. Б., Владимиров А. А., Локтев А. С.</i> Паровая конверсия <i>изо</i> -бутанола на Ni–Co катализаторах на основе биоуглей.	423
Памяти С. С. Орданьяна (1934–2023)	431

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ГОРЮЧЕГО АГЕНТА НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ МИКРОСФЕР ZnO, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ РЕАКЦИОННЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

© Ж. С. Ермакова¹, С. И. Росляков¹, С. С. Юрлов¹, Д. В. Биндюг¹,
Е. В. Чернышова¹, С.В. Савилов^{2,3}

¹ Национальный исследовательский технологический университет МИСИС,
119049, г. Москва, Ленинский пр., д. 4, стр. 1

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН),
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29
E-mail: yermek@misis.ru

Поступила в Редакцию 15 мая 2023 г.

После доработки 3 ноября 2023 г.

Принята к публикации 3 ноября 2023 г.

Ультрадисперсные сферические порошки ZnO с термоэлектрическими свойствами получены методом горения реакционных аэрозолей с добавлением 4 видов топлив: уротропина, глицина, мочевины, лимонной кислоты. С применением рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота продемонстрировано влияние основных параметров процесса (состав и концентрация топлива, температура и скорость несущего газа) на структуру и морфологию частиц ZnO. Установлено, что температуры синтеза 700°C достаточно для получения кристаллического ZnO с гомогенным фазовым составом независимо от вида и количества топлива. Показано, что исходный pH раствора прекурсора не влияет на образование фазы ZnO. При скорости потока газа-носителя выше 4 л·мин⁻¹ детектируются побочные продукты. Определено, что избыток и вид топлива существенно влияет на морфологию синтезированных микросфер ZnO, что может быть использовано для регулирования технологических характеристик порошка и кинетики его спекания.

Ключевые слова: синтез горением реакционных аэрозолей; полые сферы; ZnO; морфология

DOI: 10.31857/S0044461823040011; EDN: OEYVWW

ZnO — нетоксичный и недорогой полупроводник n-типа с шириной запрещенной зоны 3.37 эВ при 25°C [1]. Совокупность физико-химических свойств ZnO делает его привлекательным для использования в термоэлектрических преобразователях, особенно в качестве высокотемпературного материала, предполагаемого к использованию в кислородной среде при температурах выше 700°C [2]. Однако для ши-

рокого применения термоэлектрических материалов на основе ZnO необходимо значительно повысить значения их термоэлектродвижущей силы, электропроводности, а также уменьшить теплопроводность. Повышение термоэлектродвижущей силы и электропроводности ZnO обычно достигают введением легирующих добавок, способствующих увеличению концентрации носителей заряда [3]. Теплопроводность

ZnO понижают за счет наноструктурирования и создания дефектов [4]. В обоих случаях особое внимание уделяется гомогенному распределению добавок и дефектов в объеме термоэлектрика, а также достижению максимальной однородности зеренной структуры.

Большинство методов синтеза ZnO основаны на смешении различных прекурсоров в жидкой фазе, сушке полученного продукта и его термической обработке [5]. Для получения кристаллического и однородного ZnO часто требуется многочасовая высокотемпературная обработка [6–8]. В результате усложняется технологический процесс, повышается его энергозатратность, увеличивается размер зерна и происходит нежелательная сегрегация легирующих элементов. Стадия термообработки может быть исключена при синтезе ZnO горением реакционных аэрозолей [9]. К преимуществам упомянутого метода также относятся высокие скорости синтеза, получение кристаллического продукта в одну стадию, возможность организации непрерывного процесса синтеза.

Частицы порошкообразных продуктов, полученные в процессе синтеза горением реакционных аэрозолей, обычно имеют форму объемных или полых сфер с толщиной стенок от десятков до сотен нанометров [10–12]. Параметры синтеза горением аэрозолей оказывают многофакторное влияние на фазообразование и морфологию порошка. Температура проведения процесса определяет как время инициации экзотермической реакции, так и возможность гомогенизации конечного продукта. Концентрация и природа (состав) органического компонента (топлива) влияет на экзотермичность горения смеси, объем генерируемых газов, которые задают конечную морфологию частиц порошков (пористость, целостность сфер и толщину стенок полых частиц) и фазовый состав конечного продукта [13].

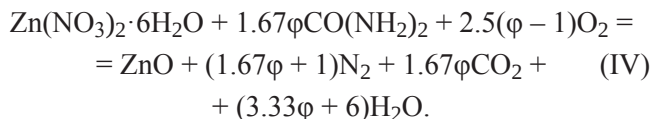
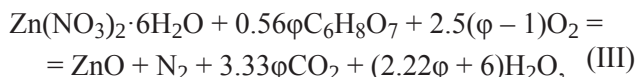
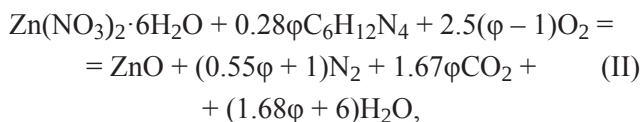
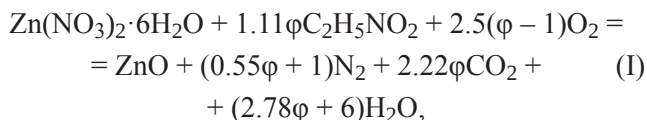
Все перечисленные параметры синтеза являются взаимосвязанными, и прогнозирование любых свойств получаемого материала затруднено, что в свою очередь приводит к необходимости экспериментальных исследований в области получения материалов методом горения реакционных аэрозолей.

Цель работы — исследование влияния условий синтеза на структуру и морфологию ZnO, полученного горением аэрозолей.

Экспериментальная часть

Для синтеза ZnO в работе использовали $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и глицин, уротропин, лимонную кислоту, мочевины в качестве топлива (все — х.ч., ООО

ТД «ХИММЕД»). Количество введенных в реакцию соединений рассчитывали на основании молярных соотношений исходных реагентов по уравнениям (I)–(IV). Рабочие растворы были получены путем растворения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и соответствующего топлива в дистиллированной воде (дистиллятор Liston A A1110). Полученные растворы смешали при помощи магнитной мешалки. Полученную смесь поместили в распылительную камеру ультразвукового небулайзера. При частоте ультразвука 2.64 МГц и его интенсивности $4 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2}$ раствор был переведен в аэрозоль, который потоком воздуха далее был перемещен в трубчатую печь. Синтез проводили при фиксированной температуре, повышая ее значение от 600 до 900°C с шагом 100°C. Скорость потока газа-носителя (воздух) изменяли в интервале $2\text{--}8 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ с шагом $2 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Коэффициент избытка топлива (φ) принимали равным 1 (стехиометрическое количество) и 3. Продукты синтеза были собраны на фильтре Шотта, соединенном с вакуумным насосом и расположенном на выходе из трубчатой печи. Длина трубчатой печи составляла 0.5 м. Более подробная информация по устройству рабочей установки приведена в работе [14].



Рентгенофазовый анализ полученных порошков проведен при стандартных условиях на дифрактометре Дифрей-401 (АО «Инновационный Центр «Буревестник») с использованием монохроматического CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) излучения с фокусировкой по Брэггу–Брентано. Параметры решеток были рассчитаны методом Ритвельда с помощью программного обеспечения Match! и Fullprof. Исследование морфологии синтезированных продуктов проводили на сканирующем электронном микроскопе JSM 7600F (JEOL) с пространственным разрешением $\sim 1 \text{ нм}$. Значения удельной поверхности продуктов измеря-

ли методом Брунауэра–Эммета–Теллера на установке NOVA 1200 (Quantachrome Instruments). Перед проведением измерений образцы дегазировали 15 ч в токе азота (1 сорт, ООО «Новые Технологии») при 200°C.

Обсуждение результатов

При всех температурах синтеза (600, 700, 800 и 900°C) образуется соединение ZnO (PDF # 36-1451), рефлексов от примесных фаз обнаружено не было (рис. 1, а). Полученный при 600°C ZnO находится в двух фазовых состояниях (аморфном и кристаллическом), что идентифицируется наличием гало. На рентгенограммах образцов, полученных при температуре более 700°C, гало отсутствует. Можно заключить, что температуры процесса 700°C достаточно для формирования кристаллического и однородного ZnO.

Другим существенным фактором, влияющим на фазовый состав порошка ZnO, является скорость газа-носителя (воздух). Экспериментальным путем определено (рис. 1, б), что при температуре 700°C и скорости газа выше 6 л·мин⁻¹ формируется неоднородный ZnO, содержащий большое количество промежуточной фазы $\text{Zn}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (PDF # 24-1460). Вероятно, наличие такой примесной фазы является следствием неполного разложения $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Уменьшение скорости несущего газа до 4 л·мин⁻¹ способствует формированию гомогенного продукта (рис. 1, б). Таким образом, все последующие эксперименты были выполнены при скорости газа-носителя 4 л·мин⁻¹. Эксперименты, проведенные с добавлением топлива, показали, что независимо от введенного в реакционную смесь топлива профили дифрактограмм полностью отвечают соединению ZnO, примесных и аморфных фаз не обнаружено (рис. 2).

Независимо от природы топлива синтезированные образцы ZnO характеризуются достаточно близкими значениями размера областей когерентного рассеяния (см. таблицу). Известно, что в классическом режиме синтеза горением растворов рН смеси прекурсоров является эффективным параметром управления структурой синтезированного ZnO [15], однако распыление реакционного раствора, а именно синтез в режиме горения реакционных аэрозолей, нивелирует влияние рН на фазовый состав и кристаллографические характеристики ZnO (см. таблицу).

Синтез при 700°C в отсутствие топлива [термическое разложение $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] приводит к образованию в основном сферических частиц, состоящих из мелких зерен ZnO (рис. 3, а). Добавление топлива в

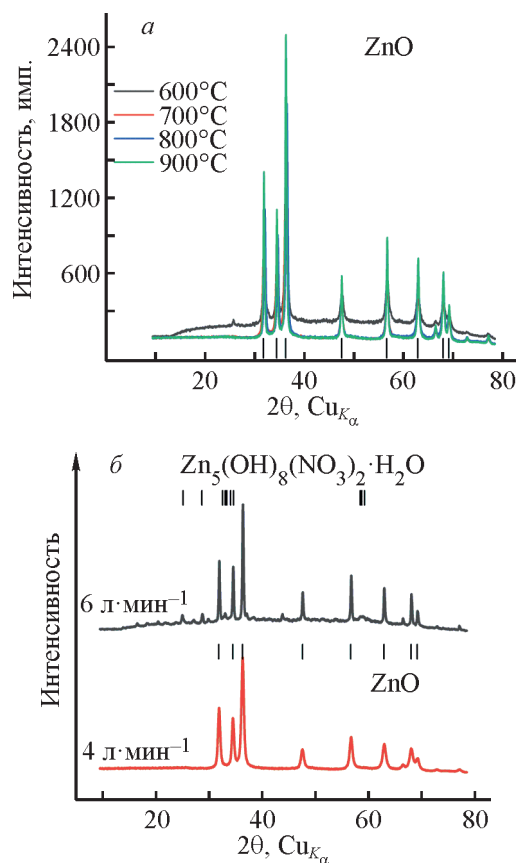


Рис. 1. Дифрактограммы порошков ZnO, синтезированных пиролизом аэрозолей $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при различных температурах печи и скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин⁻¹ (а), при температуре печи 700°C и различных скоростях потока газа-носителя (воздуха) (б).

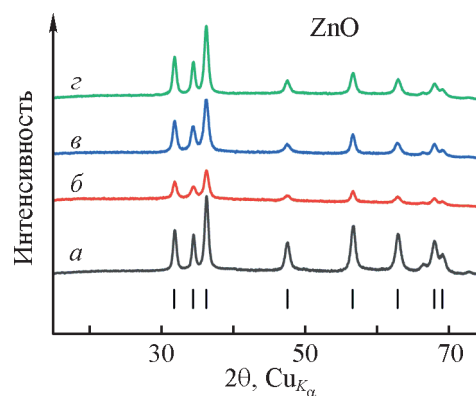


Рис. 2. Дифрактограммы порошков ZnO, синтезированных горением реакционных аэрозолей при температуре печи 700°C, скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин⁻¹, в присутствии различных видов топлива (коэффициент избытка топлива $\phi = 1$): уротропина (а), глицина (б), лимонной кислоты (в), мочевины (г).

Характеристики ZnO, синтезированного методом горения реакционных аэрозолей*

Топливо	pH раствора	Параметры решетки,** Å		Объем решетки V, Å ³	Область когерентного рассеяния, нм	Удельная поверхность, м ² ·г ⁻¹
		a	c			
Без топлива	6	3.2480	5.2073	47.57	18	4.68
Уротропин	6	3.2492	5.2106	47.63	11	12.39
Мочевина	6	3.2474	5.2044	47.52	28	9.64
Глицин	4	3.2502	5.2122	47.68	12	16.46
Лимонная кислота	1	3.2483	5.2115	47.62	15	17.55

* Условия получения порошков ZnO в присутствии различных видов топлива: температура печи 700°C, скорость потока газа-носителя 4 л·мин⁻¹, коэффициент избытка топлива $\phi = 1$.

** Параметры решетки ZnO (PDF # 36-1451): $a = 3.24982$ Å, $c = 5.20661$ Å, $V = 47.61$ Å³.

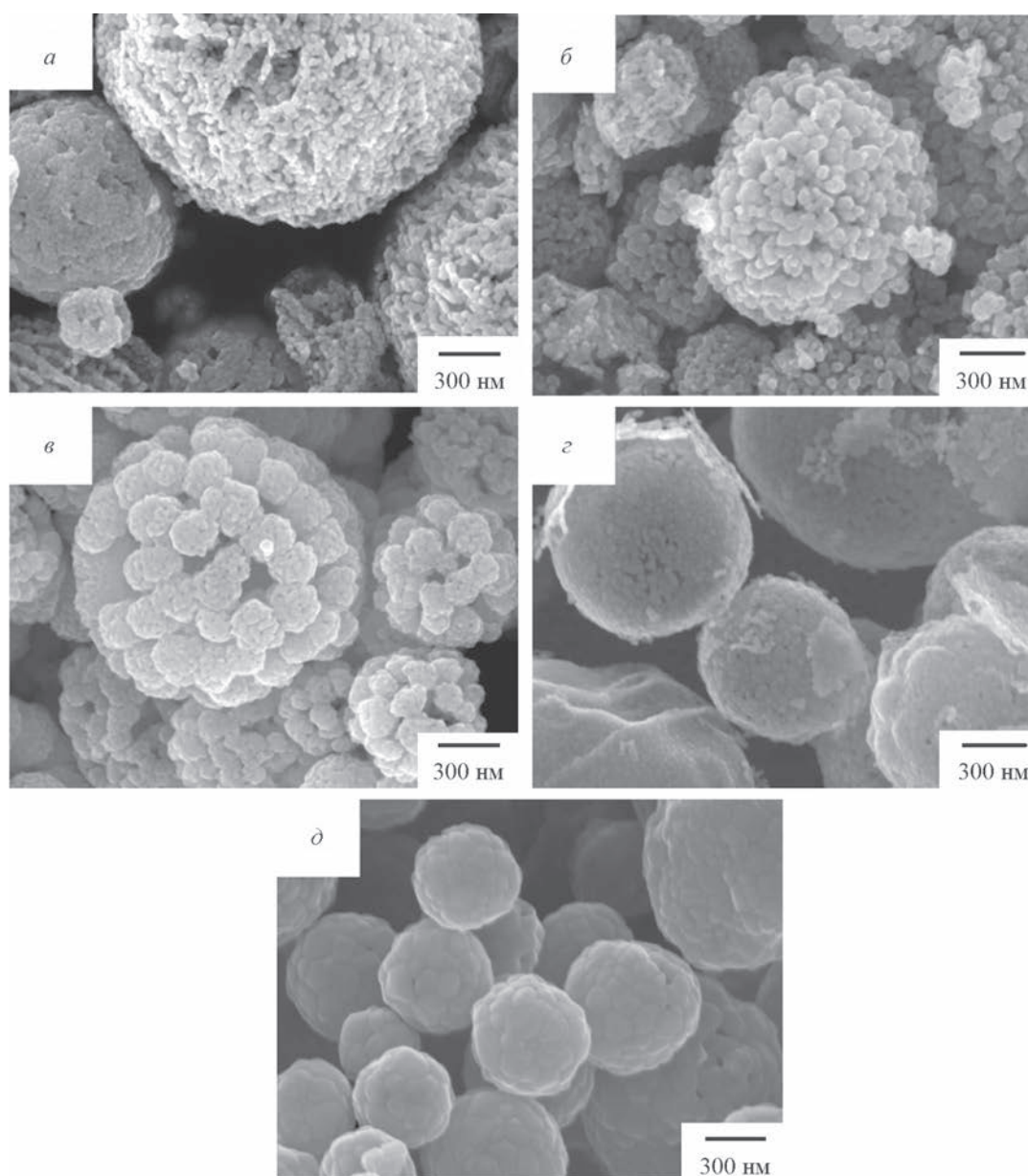


Рис. 3. Морфология частиц ZnO, синтезированного горением реакционных аэрозолей при температуре печи 700°C и скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин⁻¹ с различным видом топлива (коэффициент избытка топлива $\phi = 1$): без топлива (а), с уротропином (б), мочевиной (в), лимонной кислотой (г), глицином (д).

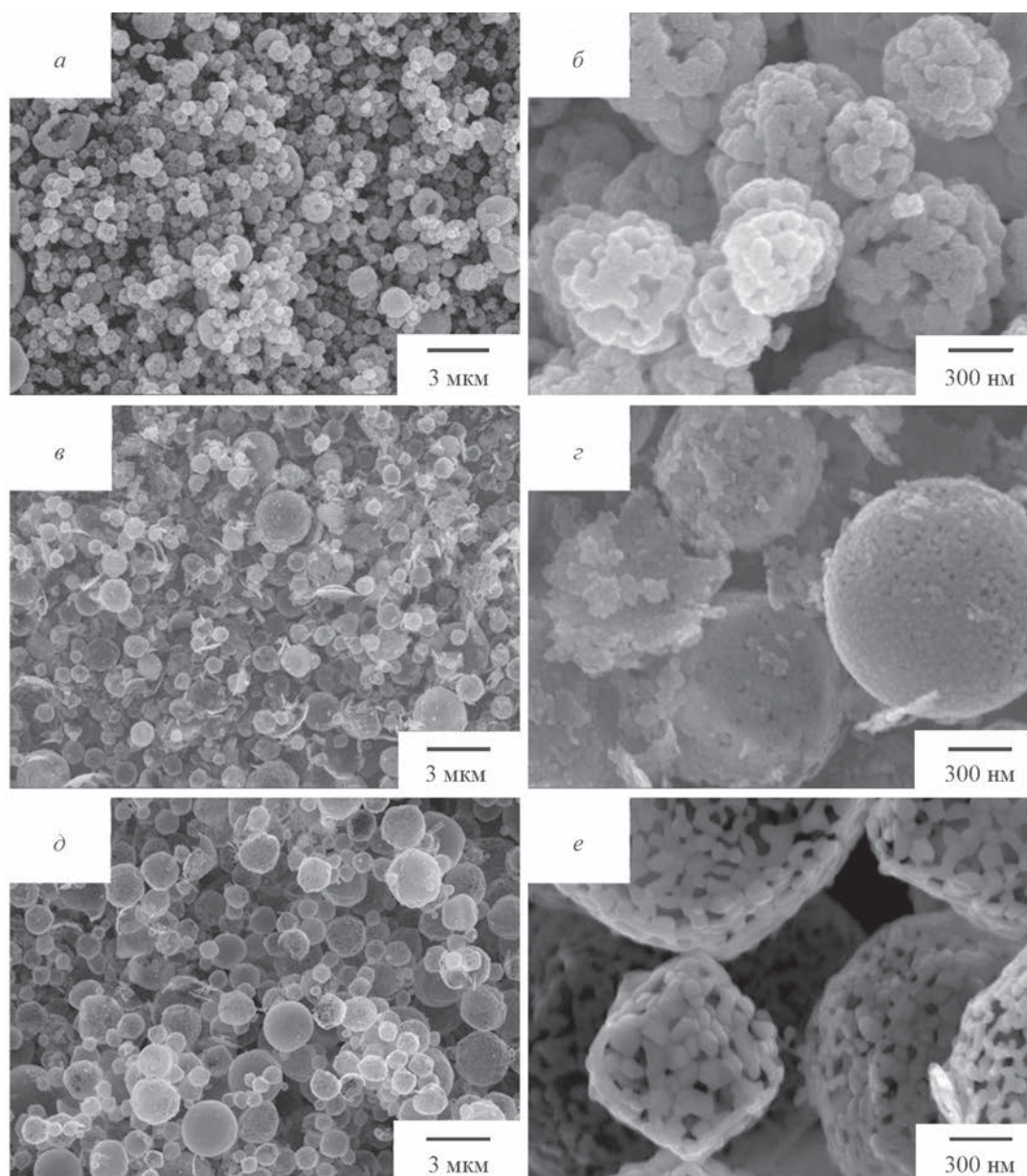


Рис. 4. Морфология частиц ZnO, синтезированного горением реакционных аэрозолей при температуре печи 700°C и скорости потока газа-носителя (воздуха) 4 л·мин⁻¹ с различным видом топлива (коэффициент избытка топлива $\varphi = 3$): с мочевиной (а, б), лимонной кислотой (в, г), глицином (д, е).

количестве $\varphi = 1$ значимо морфологию частиц ZnO не изменяет. Независимо от вида топлива формируются сферические частицы (рис. 3, б–д), с той лишь разницей, что при использовании уротропина (рис. 3, б) и мочевины (рис. 3, в) поверхность образующихся сфер более шероховатая, чем при использовании лимонной кислоты (рис. 3, г) или глицина (рис. 3, д).

При использовании мочевины в количестве $\varphi = 3$ целостность сфер не нарушается (рис. 4, а) и наблюдается уплотнение частиц ZnO (рис. 4, б). Обратный эффект происходит при применении лимонной кислоты, так как с увеличением количества топлива до

$\varphi = 3$ некоторая доля частиц разрушается (рис. 4, в), но частицы, оставшиеся целыми (рис. 4, г), ничем не отличаются от таковых, полученных при $\varphi = 1$ (рис. 3, г). Для глицина в качестве топлива картина немного иная. С ростом φ до 3 плотные и гладкие сферические частицы ZnO (рис. 3, г) становятся рыхлыми и пористыми (рис. 4, е), при этом целостность сфер сохраняется (рис. 4, д). Наиболее вероятно, что такие изменения в морфологии частиц (их разрушение, формирование пористости) обусловлены активным образованием больших объемов газов (N_2 , CO_2 и паров H_2O).

Выводы

Метод синтеза горением реакционных аэрозолей является перспективным для синтеза однородного ZnO с различной морфологией поверхности. Независимо от использованного топлива (уротропин, глицин, мочевины, лимонная кислота) в результате синтеза формируется ZnO с однородным фазовым составом, при этом температуры 700°C и скорости несущего газа 4 л·мин⁻¹ достаточно, чтобы оксид был полностью в кристаллическом состоянии.

Установлено, что только большой избыток ($\varphi = 3$) топлива оказывает значимое влияние на морфологию синтезированного ZnO. При использовании глицина увеличивается пористость частиц, при использовании лимонной кислоты происходит нарушение целостности сфер, а при применении мочевины наблюдается уплотнение частиц.

Благодарности

Коллектив авторов выражает особую благодарность руководителю проекта С. Н. Юдину за информативное обсуждение результатов работы и полезные замечания. Также коллектив благодарит научного редактора журнала М. Л. Хрущеву за проделанную кропотливую работу, которая помогла значительно улучшить качество статьи.

Финансирование

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда на основе гранта № 22-79-10278.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ж. С. Ермакова, С. И. Росляков и С. В. Савилов разработали методику эксперимента и концепцию статьи; Ж. С. Ермакова, Е. В. Чернышова провели сбор данных литературы для обоснования актуальности исследования; Ж. С. Ермакова, С. С. Юрлов синтезировали образцы; Д. В. Биндюг, Е. В. Чернышова, С. И. Росляков провели исследования методом рентгеноструктурного анализа с описанием и анализом полученных результатов; Е. В. Чернышова, С. С. Юрлов провели исследования методом сканирующей электронной микроскопии.

Информация об авторах

Ермакова Жанна Сериковна, PhD
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5231-9556>
Росляков Сергей Игоревич, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2898-1117>
Юрлов Станислав Сергеевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-5155-079X>
Биндюг Денис Витальевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7101-2936>
Чернышова Евгения Валерьевна
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6584-1001>
Савилов Сергей Вячеславович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Список литературы

- [1] *Klingshirn C.* ZnO: Material, physics and applications // *ChemPhysChem*. 2007. V. 8. N 6. P. 782–803. <https://doi.org/10.1002/cphc.200700002>
- [2] *Ren G., Lan J., Zeng C., Liu Y., Zha B., Butt S., Nan C. W.* High performance oxides-based thermoelectric materials // *JOM*. 2015. V. 67. P. 211–221. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1218-2>
- [3] *Bugalia A., Gupta V., Thakur N.* Strategies to enhance the performance of thermoelectric materials: A review // *J. Renew. Sustain. Energy*. 2023. V. 15. ID 032704. <https://doi.org/10.1063/5.0147000>
- [4] *Prasad R., Bhame S. D.* Review on texturization effects in thermoelectric oxides // *Mater. Renew. Sustain. Energy*. 2020. V. 9. P. 1–22. <https://doi.org/10.1007/s40243-019-0163-y>
- [5] *Kolodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T.* Zinc oxide—from synthesis to application: A review // *Materials*. 2014. V. 7. P. 2833–2881. <https://doi.org/10.3390/ma7042833>
- [6] *Prabhuraj T., Prabhu S., Dhandapani E., Duraisamy N., Ramesh R., Kumar K. R., Maadeswaran P.* Bifunctional ZnO sphere/r-GO composites for supercapacitor and photocatalytic activity of organic dye degradation // *Diamond Relat. Mater.* 2021. V. 120. ID 108592. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2021.108592>
- [7] *Xing Y., Zhang L. X., Chong M. X., Yin Y. Y., Li C. T., Bie L. J.* In-situ construction of carbon-doped ZnO hollow spheres for highly efficient dimethylamine detection // *Sens. Actuators. B*. 2022. V. 369. ID 132356. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4009448>
- [8] *Lee Y., Fujimoto T., Yamanaka S.* Characterization of submicro-sized Ag/ZnO particles generated using the spray pyrolysis method // *Adv. Powder Technol.* 2022. V. 33. ID 103525. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103525>
- [9] *Trusov G. V., Tarasov A. B., Goodilin E. A., Rogachev A. S., Roslyakov S. I., Rouvimov S., Mukasyan A. S.* Spray solution combustion synthesis of

- metallic hollow microspheres // *J. Phys. Chem. C*. 2016. V. 120. N 13. P. 7165–7171.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00788>
- [10] Yermekova Z., Trusov G., Roslyakov S. I. Spray solution combustion synthesis of NiCu hollow spheres // *Int. Conf. on Mechanical, System and Control Engineer*. Singapore: Springer Singapore, 2021. P. 11–17. https://doi.org/10.1007/978-981-16-9632-9_2
- [11] Konstantinova E. A., Minnekhanov A. A., Trusov G. V., Kytin V. G. Titania-based nanoheterostructured microspheres for prolonged visible-light-driven photocatalysis // *Nanotech*. 2020. V. 31. ID 32392554. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab91f1>
- [12] Varma A., Mukasyan A. S., Rogachev A. S., Manukyan K. V. Solution combustion synthesis of nanoscale materials // *Chem. Rev*. 2016. V. 116. N 23. P. 14493–14586.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>
- [13] Roslyakov S., Yermekova Z., Trusov G., Khort A., Evdokimenko N., Bindug D., Mukasyan A. One-step solution combustion synthesis of nanostructured transition metal antiperovskite nitride and alloy // *Nano-Struct. Nano-Objects*. 2021. V. 28. ID 100796. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2021.10079>
- [14] Trusov G. V., Tarasov A. B., Moskovskikh D. O., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. High porous cellular materials by spray solution combustion synthesis and spark plasma sintering // *J. Alloys Compd*. 2019. V. 779. P. 557–565.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.250>
- [15] Nesakumar N., Rayappan J. B. B., Jeyaprakas B. G., Krishnan U. M. Influence of pH on structural morphology of ZnO nanoparticle // *Asian J. Appl. Sci*. 2012. V. 12. N 16. P. 1758–1761.
<https://doi.org/10.3923/jas.2012.1758.1761>
-

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4

УДК 716-073.756.8+661.866.2

КОНТРАСТНЫЕ АГЕНТЫ Gd_2O_3 -МАЛОСЛОЙНЫЕ ГРАФИТОВЫЕ ФРАГМЕНТЫ ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

© Д. А. Шашурин¹, Е. В. Суслова^{2,*}, В. А. Рожков³, Р. В. Сотенский³,
О. С. Медведев¹, Г. А. Шелков³

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
факультет фундаментальной медицины,
119991, г. Москва, Ломоносовский пр., д. 27, корп. 1

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

³ Международная межправительственная организация
«Объединенный институт ядерных исследований»,
141980, г. Дубна, ул. Жолио-Кюри, д. 13

* E-mail: suslova@kge.msu.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2023 г.

После доработки 18 октября 2023 г.

Принята к публикации 6 ноября 2023 г.

Синтезированы наночастицы 2–3 нм Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты, — новые контрастные агенты для энергочувствительной компьютерной томографии на базе детекторов с возможностью счета отдельных фотонов. При графитизации поверхности этих частиц получены контрастные агенты со структурой типа ядро–оболочка $Gd_2O_3@C$. Полученные наночастицы Gd_2O_3 и $Gd_2O_3@C$, а также водный раствор $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и дисперсия 300–500 нм частиц Gd_2O_3 в желатине исследованы методом энергочувствительной компьютерной томографии. При одинаковых концентрациях гадолиния наибольшее поглощение рентгеновского излучения отмечено для $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и Gd_2O_3 , что связано с большей плотностью этих образцов. Показано, что углерод в составе контрастных агентов не влияет на поглощение. Разработан алгоритм полуколичественного определения гадолиния методом энергочувствительной компьютерной томографии.

Ключевые слова: контрастный агент; малослойные графитовые фрагменты; энергочувствительная компьютерная томография; полупроводниковые детекторы

DOI: 10.31857/S0044461823040023; EDN: OEIJNP

Компьютерная томография представляет собой неинвазивный, трансмиссионный метод исследования живых и неживых объектов, основанный на синтезе информации об их рентгеновской плотности в различных проекциях и последующей трехмерной реконструкции полученных томографических срезов. При классической (энергоинтегративной) компьютерной томографии анализируется общее поглощение рентгеновского излучения без дифференциации энергий регистрируемых фотонов. Развитие технологий полупроводниковых детекторов, в частности, создание пиксельных детекторов рентгеновского излучения, регистрирующих энергию каждого взаимодействующе-

щего с детектором фотона [1], позволило совместить методы компьютерной томографии и рентгеновской спектроскопии и создать метод энергочувствительной компьютерной томографии. Взаимодействие рентгеновского излучения и вещества объекта в условиях компьютерной томографии происходит преимущественно по механизму фотоэффекта. Фотоэффект возникает при энергиях рентгеновских фотонов, превышающих уникальный для каждого химического элемента К-край поглощения. Соответственно по увеличению поглощения рентгеновского излучения с определенными энергиями можно определить химический состав объекта.

Энергочувствительные детекторы на основе полупроводниковых материалов GaAs, CdTe, CdZnTe характеризуются высоким коэффициентом эффективности регистрации излучения и способны регистрировать фотоны с энергией выше заданного порога. Анализ полученных данных дает возможность выделять вещества с энергиями К-края поглощения >8 кэВ. Такое ограничение связано с нижним порогом регистрации фотонов, который отсекает фоновые события и шумы, связанные с электронной составляющей детектора. Тем самым значительно увеличивается соотношение сигнал/шум. Однако к недостаткам этих детекторов следует отнести низкое энергетическое разрешение ($\frac{\Delta E}{E} \sim 7\%$), что не позволяет различать материалы с разницей энергии К-края менее 5 кэВ. Наилучшим образом с помощью энергочувствительной компьютерной томографии определяются элементы с порядковыми номерами $Z = 64-83$ и значениями энергии К-края поглощения 40–100 кэВ [2]. Эти элементы могут использоваться в качестве контрастных агентов.

В качестве контрастных агентов для энергочувствительной компьютерной томографии апробированы соединения Gd, Yb, Ta, Au, Bi [2–4]. Из всех Ln наибольший практический интерес вызывают соединения Gd, так как контрастные агенты на их основе могут одновременно применяться для магнитно-резонансной и компьютерной томографии. Обычно контрастные агенты на основе Gd применяются в виде растворов хелатных комплексов Gd^{3+} с поликарбоновыми кислотами [5]. Однако в последнее время развиваются подходы к созданию контрастных агентов на основе дисперсий наноразмерных частиц. Они отличаются от молекулярных форм большей вариабельностью по размерам, составу, наличию оболочки, состоящей из липидов, гидрогелей, SiO_2 [6, 7]. Эти оболочки могут быть функционализированы определенными группами, что позволяет оптимизировать физико-химические и фармако-токсикологические характеристики контрастных агентов, а также придать им селективность по отношению к определенным белкам или другим биологическим маркерам различных структур или биохимических процессов [8].

Несмотря на общий интерес к данной тематике, разработки в области создания контрастных агентов на основе Ln, помещенных в матрицы из углеродных наноматериалов, носят единичный характер. Например, в работе [9] синтезировали азот-допированные углеродные квантовые точки, содержащие Gd и Yb, которые визуализируются *in vitro* и *in vivo*

методами флуоресценции, магнитно-резонансной и компьютерной томографии. А в [10] получен функционализированный камптотедином и доксорубицином контрастный агент на основе Gd и Yb/Er со структурой типа ядро–оболочка, обладающий люминесцентными, магнитными и рентгеноабсорбционными свойствами. В серии наших работ, посвященных разработке синтеза и исследованию Ln-содержащих ($Ln = La, Nd, Gd$) контрастных агентов, показано, что могут быть получены наночастицы Ln_2O_3 размером 2–3 нм, нанесенные на малослойные графитовые фрагменты, которые являются разделимыми методом энергочувствительной компьютерной томографии по их К-краям поглощения [3, 4].

Цель работы — изучение влияния строения и состава Gd-нанесенных на малослойные графитовые фрагменты контрастных агентов и их графитизированных аналогов на рентгенологические характеристики, а также сравнение этих характеристик с характеристиками Gd-содержащих соединений $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и коммерчески доступного Gd_2O_3 для оценки перспектив использования этих материалов в качестве контрастных агентов для энергочувствительной компьютерной томографии.

Экспериментальная часть

Частицы малослойных графитовых фрагментов синтезировали при пиролитическом разложении гексана (х.ч., ООО «АО Реахим») при $900^\circ C$ в присутствии темплата MgO [11]. MgO получали при термическом разложении оксалата MgC_2O_4 , синтезированного при взаимодействии $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (ч., ООО «Иреа 2000») и $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ (ч.д.а., АО «Химреактивснаб») [12]. Полученный MgO помещали в кварцевую трубу диаметром 50 мм, реакционную зону обескислороживали N_2 (99.999%, ООО «Логика»), после чего пропускали N_2 через гексан, помещенный в склянку Дрекселя, и проводили пиролиз последнего при скорости потока азота $1000 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 30 мин. Темплат MgO удаляли при кипячении полученного продукта в 35%-ной HCl (х.ч., ООО «АО Реахим») с обратным холодильником в течение 5 ч с последующей промывкой дистиллированной H_2O , полученной с использованием дистиллятора ДЭ-4-02-ЭМО тип 2 (ООО «Завод «ЭМО»), до нейтрального значения pH промывных вод. Полученные образцы малослойных графитовых фрагментов сушили 24 ч при $80^\circ C$. Образцы малослойных графитовых фрагментов поверхностно окисляли при кипячении с 69%-ной HNO_3 (ос.ч. 18-4, ООО «Компонент-Реактив») в течение 1 ч.

Наночастицы Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты (содержание Gd 30 мас%), синтезировали при добавлении водно-спиртового (95%, ООО «Армавирская межрайонная аптечная база») (1:1 об.) 2 М раствора $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99.9%, China Northern Rare Earth Group High-Tech Co. Ltd.) к навеске малослойных графитовых фрагментов, после чего раствор упаривали, а остаток нагревали в вертикальном кварцевом реакторе в токе N_2 (200 мл·мин⁻¹) при 400°C в течение 1 ч для разложения нитрата [3, 4].

Графитизацию поверхности Gd_2O_3 , нанесенных на малослойные графитовые фрагменты, с целью получения частиц со структурой типа ядро–оболочка $Gd_2O_3@C$ осуществляли при термической обработке при 400°C в токе CH_4 (99.99%, АО «Московский газоперерабатывающий завод») в течение 10–15 мин. Подробное описание синтеза и исследования аналогичного La-содержащего продукта описано в [13].

Морфологию и размер частиц исследовали с помощью просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEOL 2100F/Cs (JEOL Ltd.) с ускоряющими напряжениями 200 кэВ.

Термогравиметрический анализ проводили на приборе Netzsch STA 449 PC LUXX (Netzsch) при скорости нагрева образцов 5 град·мин⁻¹ в интервале температур 25–1000°C в атмосфере воздуха.

Для исследований образцов методом энергочувствительной компьютерной томографии готовили серии водных растворов (1) $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и суспензий (2) Gd_2O_3 с размером частиц 300–500 нм (99.99%, China Northern Rare Earth group High-Tech Co. Ltd.), (3) Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты, (4) $Gd_2O_3@C$ и (5) малослойные графитовые фрагменты в 5 мас%-ном желатине (90%, Марка П-11, ООО «Д-р Бейкерс»). Концентрации Gd для каждого типа контрастного агента составили 0, 1.25, 2.5, 5 и 10 мг·мл⁻¹. Концентрация частиц малослойных графитовых фрагментов составила 5.8, 11.6, 23 и 46 мг·мл⁻¹. Среда желатина предотвращала осаждение суспензий, а также имитировала биологические ткани.

Для проведения исследования методом энергочувствительной компьютерной томографии образцы помещали в микропробирки Эппендорфа объемом 0.2 мл, закрепленные в цилиндрическом полистироловом штативе диаметром 30 мм. При приготовлении образцов следили, чтобы внутри исследуемых объемов не было пузырьков воздуха. Каждый набор включал референсный образец 5%-ного желатина без добавления контрастного агента. Все томограммы получены на энергочувствительном микромо-

графе MARS Bioimaging (MARS Ltd.) на базе полупроводниковых гибридных пиксельных детекторов Medipix3RX с сенсором из $CdZnTe$ толщиной 1 мм. При сканировании выставляли энергетические пороги в 7, 40, 48, 56 и 64 кэВ. Поле зрения с учетом геометрического увеличения составило 60 × 60 мм. Диапазон смещения объекта — 10 мм. Сканирование проводилось с автоматической коррекцией плоского поля [14] и шагом проекций в 0.5°. Реконструкция проводилась с размером стороны вокселя 0.06 мм. Во время сканирования поддерживался постоянный температурный режим с температурой детекторов не более 16°C.

Результаты томографической реконструкции записывались в виде пакетов изображений в формате DICOM, содержащих набор реконструкций одного поперечного среза в каждом из энергетических окон. Значения каждого пикселя среза соответствовали поглощению рентгеновского излучения соответствующего вокселя. Обработку результатов проводили с помощью программы ImageJ. В результатах каждого сканирования выбирали не менее 30 поперечных срезов таким образом, чтобы все срезы не содержали артефактов (пузырьков воздуха, видимых неоднородностей и т. п.). После этого размечали зоны изображения, соответствующие каждому из образцов, и рассчитывали их средние значения поглощения рентгеновского излучения. На основе этих данных оценивали зависимость и степень корреляции поглощения в энергетическом окне 48–56 кэВ, соответствующем К-краю поглощения гадолиния 50.221 кэВ, и концентрации Gd в каждом образце (рис. 1). Дополнительно по каждому срезу рассчитывали среднее соотношение поглощения между энергетическими окнами 48–56 кэВ и 40–48 кэВ, нормированное на аналогичный показатель образца среды (5% желатина). Данный показатель был выбран из-за его уникальности для Gd (в отличие от степени поглощения в одном энергетическом окне). Анализ корреляций проводился методом наименьших квадратов.

Обсуждение результатов

Физико-химические характеристики полученных малослойных графитовых фрагментов и Gd_2O_3 , нанесенного на малослойные графитовые фрагменты, подробно обсуждены в [3]. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, частицы малослойных графитовых фрагментов представляют собой графитовые стопки, содержащие по 10–15 графитовых плоскостей с размером ~15 × 15 нм (рис. 2, а).

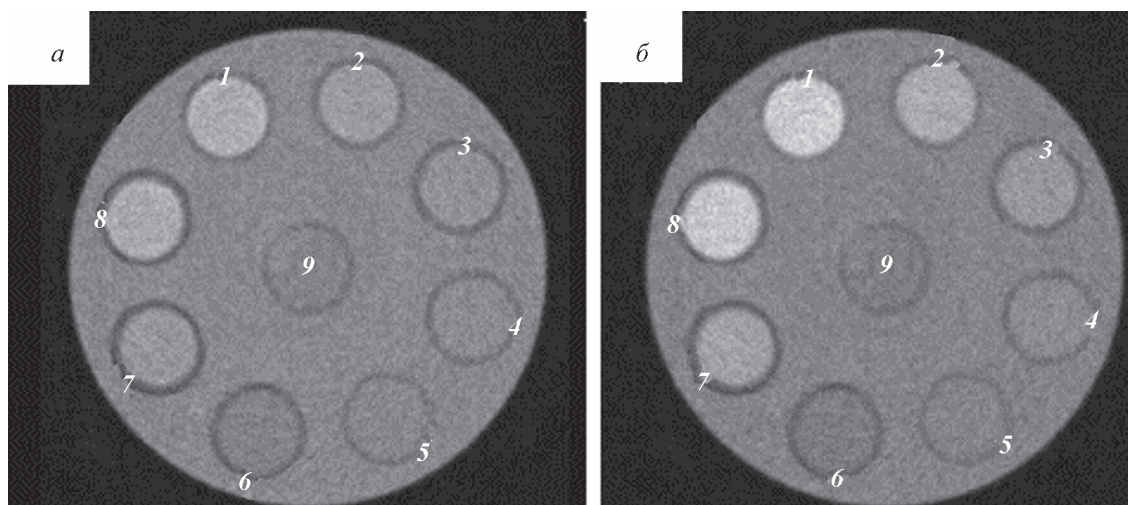


Рис. 1. Томографические срезы 5%-ных желатиновых дисперсий (образцы 1–5) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, водных растворов (образцы 6–8) $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 5%-ного желатина (образец 9) при энергиях регистрируемых фотонов 40–48 (а) и 48–56 кэВ (б).

Концентрация Gd в 5%-ных желатиновых дисперсиях $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$): 1 — 20, 2 — 10, 3 — 5, 4 — 2.5, 5 — 1.25. Концентрации Gd в водных растворах $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$): 6 — 5, 7 — 10, 8 — 20.

Окисление частиц малослойных графитовых фрагментов HNO_3 необходимо для формирования на их поверхности карбоксильных и гидроксильных групп, которые в дальнейшем способствуют равномерному распределению Gd-содержащих частиц [3, 4]. Получение наночастиц Gd_2O_3 заключалось в пропитке малослойных графитовых фрагментов раствором $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим удалением растворителя и разложением нитрата. Размер частиц Gd_2O_3 составил 2–3 нм, что подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 2, б).

После зауглероживания поверхности Gd_2O_3 , нанесенного на малослойные графитовые фрагменты,

размер Gd-содержащих контрастных ядер в составе $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{C}$ не изменился, а количество поверхностных графитовых слоев составило 2–3 (рис. 2, в).

Содержание гадолиния в Gd_2O_3 , нанесенных на малослойные графитовые фрагменты, и $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{C}$ подтверждали методом термогравиметрического анализа (рис. 3). Несгораемый остаток состава Gd_2O_3 составил 33 мас% в обоих случаях. В дальнейшем для расчета навесок при приготовлении образцов для энергочувствительной компьютерной томографии использовали именно эти значения.

На кривых зависимости поглощения рентгеновского излучения от энергии наблюдается локальный максимум у всех Gd-содержащих препаратов для

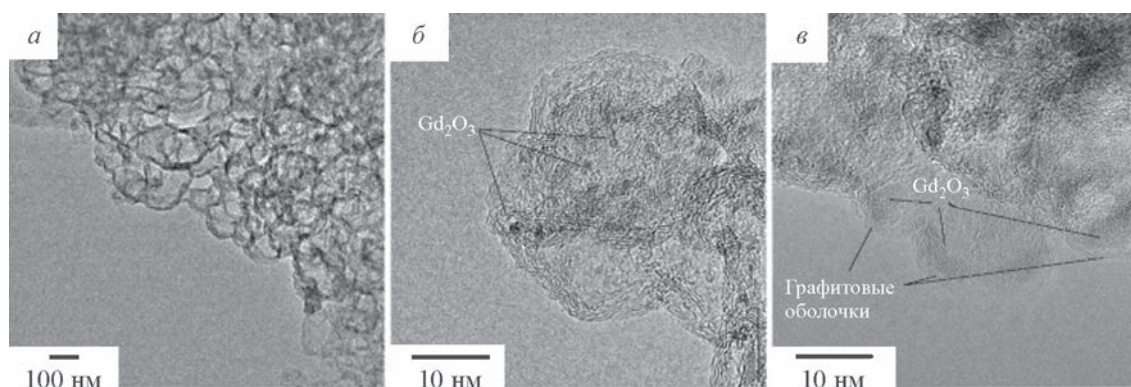


Рис. 2. Изображения, полученные на просвечивающем электронном микроскопе.

Малослойные графитовые фрагменты (а); 2–3 нм частицы Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты (б); частицы со структурой типа ядро–оболочка $\text{Gd}_2\text{O}_3@\text{C}$ (в).

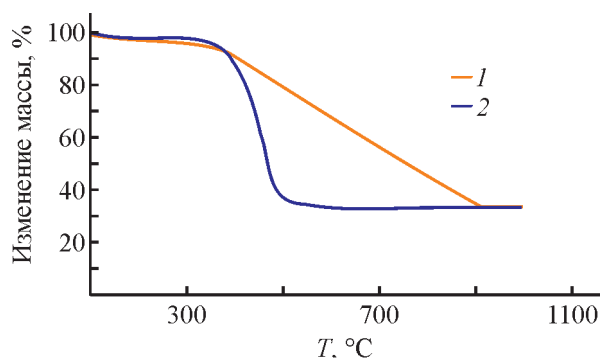


Рис. 3. Термогравиметрические кривые образцов. 1 — 2–3 нм частицы Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты; 2 — $Gd_2O_3@C$.

энергетического окна 48–56 кэВ (рис. 4). В этот диапазон попадает энергия К-края поглощения Gd, равная 50.221 кэВ. Максимальное поглощение рентгеновского излучения независимо от энергетического окна при одинаковой концентрации Gd отмечено у контрастных агентов на основе $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и Gd_2O_3 , минимальное — у наночастиц Gd_2O_3 , нанесенных на малослойные графитовые фрагменты.

В самом общем случае зависимость поглощения рентгеновского излучения веществом зависит от коэффициента поглощения вещества, через которое оно

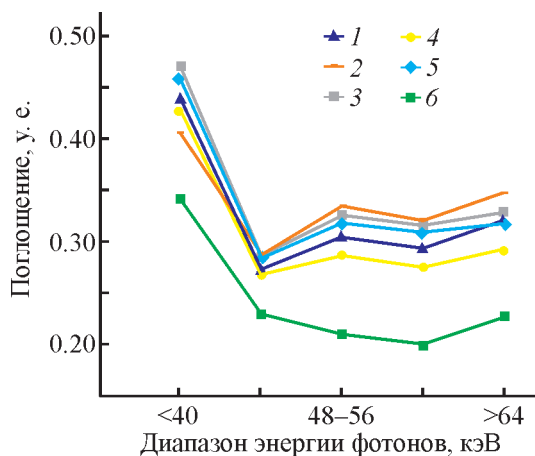


Рис. 4. Зависимость поглощения рентгеновского излучения образцами от энергии фотонов: 1 — водный раствор $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$; 2 — $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в 5%-ном желатине; 3 — Gd_2O_3 в 5%-ном желатине; 4 — 2–3 нм Gd_2O_3 , нанесенные на малослойные графитовые фрагменты в 5%-ном желатине; 5 — $Gd_2O_3@C$ в 5%-ном желатине; 6 — малослойные графитовые фрагменты в 5%-ном желатине.

Концентрация Gd во всех препаратах 10 мг·мл⁻¹. Концентрация малослойных графитовых фрагментов 11.6 мг·мл⁻¹.

проходит, и может быть выражена законом Бугера–Ламберта–Бера:

$$I(E) = I_0(E) \exp^{-\mu x}, \quad (1)$$

где $I_0(E)$ — интенсивность падающего излучения; μ — коэффициент линейного ослабления (см⁻¹), зависящий от вещества; x — толщина образца (см).

Исследованные контрастные агенты характеризуются различными коэффициентами линейного ослабления μ . При этом коэффициент μ зависит от длины волны излучения и порядкового номера облучаемого элемента [15]:

$$\mu = \rho \mu_m \sim \rho \lambda^3 Z^3, \quad (2)$$

где ρ — плотность образца, μ_m — массовый коэффициент ослабления, λ — длина волны излучения, Z — порядковый номер элемента.

Поэтому наибольшее поглощение при условии одинакового спектра излучения будут проявлять контрастные агенты с высокой плотностью. Определенные экспериментально значения плотности образцов, максимальные для контрастных агентов на основе Gd_2O_3 и $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ в 5%-ном желатине, в целом подтверждают это предположение (рис. 5).

Поглощение рентгеновского излучения практически линейно увеличивается с ростом концентрации Gd (рис. 6). Это хорошо согласуется с предположением о том, что линейный коэффициент ослабления каждого единичного объема изучаемого объекта яв-

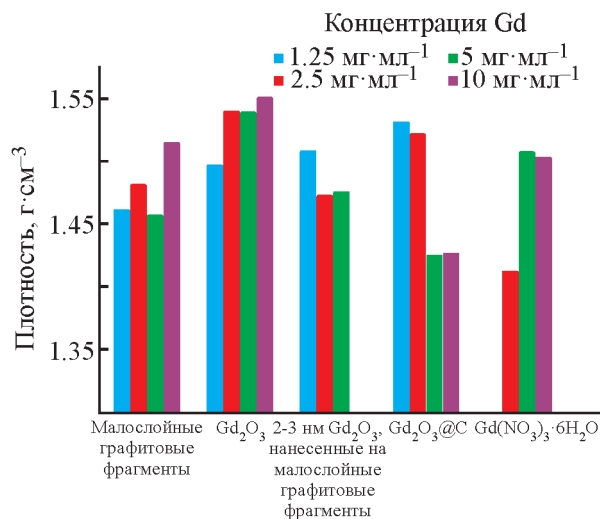


Рис. 5. Плотность образцов в зависимости от их состава и содержания Gd.

Все образцы в среде 5%-ного желатина.

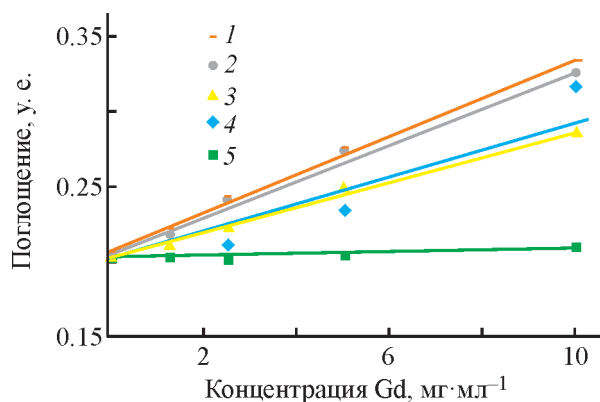


Рис. 6. Зависимость поглощения рентгеновского излучения (энергетическое окно 48–56 кэВ) от концентрации Gd в образцах: 1 — Gd(NO₃)₃·6H₂O в 5%-ном желатине; 2 — Gd₂O₃ в 5%-ном желатине; 3 — 2–3 нм Gd₂O₃, нанесенные на малослойные графитовые фрагменты в 5%-ном желатине; 4 — Gd₂O₃@C в 5%-ном желатине; 5 — малослойные графитовые фрагменты (0, 5.8, 11.6, 23, 46 мг·мл⁻¹) в 5%-ном желатине.

ляется аддитивной величиной, зависящей от весовой фракции входящих в него элементов [16]:

$$\mu = \rho \mu_m = \rho \sum_i \mu_{mi} w_i, \quad \sum_i w_i = 1, \quad (3)$$

где w_i — весовая фракция входящего в состав i -того элемента; μ_{mi} — его массовый коэффициент ослабления рентгеновского излучения, причем последний, согласно формуле (2), связан с третьей степенью атомного номера элемента Z , что увеличивает вклад Gd по сравнению с более легкими элементами.

Плотность контрастных агентов, не всегда коррелирующая с концентрацией Gd, при этом играет второстепенную роль. С увеличением концентрации Gd в образцах Gd₂O₃, нанесенных на малослойные графитовые фрагменты, и Gd₂O₃@C увеличивается содержание углерода, что приводит к уменьшению плотностей; для раствора Gd(NO₃)₃·6H₂O плотность увеличивается с ростом содержания Gd, а для дисперсии Gd₂O₃, начиная с концентрации Gd 2.5 мг·мл⁻¹, плотность практически не зависит от концентрации Gd (рис. 5).

Анализ соотношения поглощения рентгеновского излучения в энергетическом окне 48–56 кэВ (I_{48-56}), включающем К-край поглощения Gd, и поглощения в окне 40–48 кэВ (I_{40-48}), нормированного на аналогичное отношение для среды (5% желатина), подтвердил, что этот показатель также хорошо коррелирует с концентрацией Gd (рис. 7). Зависимость соотношения I_{48-56}/I_{40-48} от концентрации Gd лучше всего аппроксимируется логарифмической зависимостью

$$y = A \ln(Bx + C) + D. \quad (4)$$

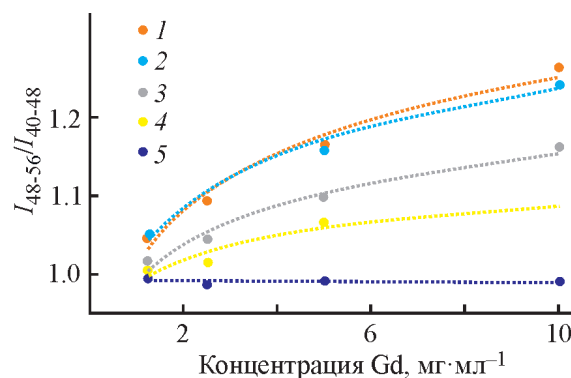


Рис. 7. Зависимость отношения поглощений рентгеновского излучения в энергетических окнах 40–48 и 48–56 кэВ, нормированного на аналогичное отношение для среды (5% желатина), от концентрации Gd в образцах: 1 — Gd(NO₃)₃·6H₂O в 5%-ном желатине; 2 — Gd₂O₃ в 5%-ном желатине; 3 — 2–3 нм Gd₂O₃, нанесенные на малослойные графитовые фрагменты в 5%-ном желатине; 4 — Gd₂O₃@C в 5%-ном желатине; 5 — малослойные графитовые фрагменты (0, 5.8, 11.6, 23, 46 мг·мл⁻¹) в 5%-ном желатине.

Характер такой зависимости может быть объяснен экспоненциальной природой ослабления рентгеновского излучения веществом. В случае образцов малослойных графитовых фрагментов, не содержащих Gd, значения этого показателя близки к единице и не зависят от концентрации вещества.

Поглощение рентгеновского излучения в исследуемом диапазоне энергий (<100 кэВ) происходит преимущественно по механизму фотоэффекта. Известно, что массовый коэффициент ослабления связан с площадью сечения фотоэффекта, которая при значениях энергии рентгеновских фотонов ($h\lambda^{-3}$) ниже К-края поглощения пропорциональна $h\lambda^{-3}$, а при достижении К-края — $h\lambda^{-3.5}$ [15]. Этих данных недостаточно для математического моделирования зависимости соотношения интегральных значений поглощений в различных диапазонах энергии от концентрации вещества или составляющих его химических элементов. Тем не менее приведенные на рис. 7 результаты свидетельствуют о том, что как минимум в изученном интервале концентраций Gd показатель I_{48-56}/I_{40-48} является характеристическим и может быть использован для идентификации контрастных агентов и расчета концентрации Gd.

Выводы

В результате работы у всех исследованных материалов были подтверждены свойства контрастных агентов, а именно высокий коэффициент погло-

щения рентгеновского излучения, превышающий коэффициент поглощения 5%-ного желатина, имитирующего биологическую среду. Для всех типов контрастных агентов поглощение рентгеновского излучения коррелировало с их концентрацией, что делает возможным их количественное определение в образцах. Максимум поглощения наблюдался в диапазоне энергий рентгеновских фотонов 48–56 кэВ, соответствующего К-краю поглощения Gd (50.221 кэВ). Соотношение поглощения в окне 48–56 кэВ с поглощением в окне 40–48 кэВ демонстрировало свойства индивидуальной характеристики Gd-содержащих контрастных агентов и не коррелировало с концентрацией малослойных графитовых фрагментов в образцах, не содержащих Gd. Контрастные агенты имели различные коэффициенты поглощения рентгеновского излучения в зависимости от структуры, строения и размера Gd-содержащих частиц при одинаковом содержании Gd в их составе, что открывает возможности для их дальнейшего изучения с целью подбора физико-химических и рентгенологических характеристик, оптимальных для их использования в практических исследованиях с применением энергочувствительной компьютерной томографии.

Благодарности

Авторы чрезвычайно признательны С. В. Максимова и к.х.н. А. В. Шумянцеву за регистрацию ПЭМ-изображений и термограмм образцов соответственно.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-15-00072) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. А. Шашурин — разработка схемы экспериментальных исследований, проведение томографических исследований, обработка данных; Е. В. Суслова — концепция и идея работы, синтез и анализ физико-химических характеристик образцов; В. А. Рожков, Р. В. Сотенский — проведение томографических

исследований, обработка данных; О. С. Медведев, Г. А. Шелков — административная и организационная поддержка работы.

Информация об авторах

Шашурин Денис Александрович, к.м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3463-5963>
Суслова Евгения Викторовна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1945-9842>
Рожков Владислав Андреевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3947-7207>
Сотенский Ростислав Владиславович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6471-1619>
Медведев Олег Стефанович, д.м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8942-4851>
Шелков Георгий Александрович, к.ф.-м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3468-9761>

Список литературы

- [1] *Gomes M. J., Jaseemudheen M. M.* Photon-counting detectors in computed tomography: A Review // *J. Health Allied Sci.* 2023. V. 13 (02). P. 147–152. <https://doi.org/10.1055/s-0042-1749180>
- [2] *Kim J., Bar-Ness D., Si-Mohamed S., Coulon P., Blevins I., Douek P., Cormode D. P.* Assessment of candidate elements for development of spectral photon-counting CT specific contrast agents // *Sci. Rep.* 2018. V. 8. ID 12119. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-30570-y>
- [3] *Suslova E. V., Kozlov A. P., Shashurin D. A., Rozhkov V. A., Sotenskii R. V., Maximov S. V., Savilov S. V., Medvedev O. S., Chelkov G. A.* New composite contrast agents based on Ln and graphene matrix for multi-energy computed tomography // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. ID 4110. <https://doi.org/10.3390/nano12234110>
- [4] *Suslova E., Shashurin D., Kozlov A., Maximov S., Rozhkov V., Sotenskii R., Savilov S., Medvedev O., Chelkov G.* Development of La-graphene composite contrasting agents for photon-counting computed tomography // *Func. Mater. Lett.* 2022. V. 15 (7). ID 2250029. <https://doi.org/10.1142/S1793604722500291>
- [5] *Levine D., McDonald R. J., Kressel H. Y.* Gadolinium retention after contrast-enhanced MRI // *JAMA* 2018. V. 320 (18). P. 1853–1854. <https://doi.org/10.1001/jama.2018.13362>
- [6] *Russo M., Ponsiglione A. M., Forte E., Netti P. A., Torino E.* Hydrodenticity to enhance relaxivity of gadolinium-DTPA within crosslinked hyaluronic acid nanoparticles // *Nanomedicine.* 2017. V. 12 (18). P. 2199–2210. <https://doi.org/10.2217/nnm-2017-0098>

- [7] Morimoto H., Minato M., Nakagawa T., Sato M., Kobayashi Y., Gonda K., Takeda M., Ohuchi N., Suzuki N. X-ray imaging of newly-developed gadolinium compound/silica core-shell particles // *J. Sol. Gel. Sci. Technol.* 2011. V. 59. P. 650–657. <https://doi.org/10.1007/s10971-011-2540-6>
- [8] Fatima A., Ahmad M. W., Al Saidi A. K. A., Choudhury A., Chang Y., Lee G. H. Recent advances in gadolinium based contrast agents for bioimaging applications // *Nanomaterials*. 2021. V. 11 (9). ID 2449. <https://doi.org/10.3390/nano11092449>
- [9] Bouzas-Ramos D., Canga K. C., Mayo J. C., Sainz R. M., Encinar J. R., Costa-Fernandez J. M. Carbon quantum dots codoped with nitrogen and lanthanides for multimodal imaging // *Adv. Funct. Mater.* 2019. V. 29. ID 1903884. <https://doi.org/10.1002/adfm.201903884>
- [10] Tian G., Yin W., Jin J., Zhang X., Xing G., Li S., Gu Z., Zhao Y. Engineered design of theranostic upconversion nanoparticles for tri-modal upconversion luminescence/magnetic resonance/X-ray computed tomography imaging and targeted delivery of combined anticancer drugs // *J. Mater. Chem. B*. 2014. V. 2. P. 1379–1389. <https://doi.org/10.1039/C3TB21394C>
- [11] Savilov S. V., Strokova N. E., Ivanov A. S., Arkhipova E. A., Desyatov A. V., Hui X., Aldoshin S. M., Lunin V. V. Nanoscale carbon materials from hydrocarbons pyrolysis: Structure, chemical behavior, utilisation for non-aqueous supercapacitors // *Mater. Res. Bull.* 2015. V. 69. P. 13–19. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.01.001>
- [12] Столбов Д. Н., Черняк С. А., Маслаков К. И., Кузнецова Н. Н., Савилов С. В. Пиролитический синтез малослойных графитовых фрагментов, допированных азотом и кремнием // *Изв. АН. Сер. хим.* 2022. № 4. С. 680–685. <https://www.elibrary.ru/jdxsxa>
- [13] Stolbov D. N., Chernyak S. A., Maslakov K. I., Kuznetsova N. N., Savilov S. V. Pyrolytic synthesis of nitrogen and silicon doped graphene nanoflakes // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71 (4). P. 680–685. <https://doi.org/10.1007/s11172-022-3465-7>
- [14] Kozlov A., Suslova E., Maksimov S., Isaikina O., Maslakov K., Shashurin D., Savilov S., Shelkov G. The preparation of nanocomposite with a core-shell structure made of carbon matrices and lanthanum nanoparticles // *Phys. Part. Nucl. Lett.* 2023 V. 20. P. 1254–1258. <https://doi.org/10.1134/S1547477123050473>
- [15] Park S. E., Kim J. G., Hegazy M. A. A., Cho M. H., Lee S. Y. A Flat-field correction method for multi energy detector based micro-CT. In *Proceedings of the medical imaging 2014: Physics of medical imaging* / Eds B. R. Whiting, C. Hoeschen. SPIE Medical Imaging: San-Diego, CA, USA, 2014. ID 90335N. <https://doi.org/10.1117/12.2043317>
- [16] Кочубей Д. И., Канажевский В. В. Рентгеновская спектроскопия поглощения — инструмент для исследования и создания новых материалов // *Химия в интересах устойчив. развития*. 2013. Т. 21 (1). С. 21–36. <https://www.elibrary.ru/xqgfxn>
- [17] Вацюк А. В., Ингачева А. С., Чукалина М. В. Алгебраические методы реконструкции в задачах томографии // *Сенсорные системы*. 2018. Т. 32 (1). С. 83–91. <https://doi.org/10.7868/S0235009218010122>

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СМЕШАННЫХ ДИЭФИРОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ НЕФТЯНЫХ И ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© Н. Ф. Садиева, Г. Г. Насибова, С. А. Искендерова, Л. М. Эфендиева,
Ю. П. Черепнова*, С. Г. Алиева, Т. А. Мазамова

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
AZ 1025, Азербайджанская Республика, г. Баку, пр. Ходжалы, д. 30

* E-mail: uta1980@inbox.ru

Поступила в Редакцию 9 марта 2023 г.

После доработки 2 октября 2023 г.

Принята к публикации 1 ноября 2023 г.

Статья посвящена получению и исследованию 1.4-бутандиоловых смешанных (несимметричных) диэфиров синтетических нефтяных и алифатических жирных кислот (C₆–C₈). Установлено, что высокий выход целевого продукта (90.3%) наблюдается при следующих условиях: температура — 110–120°C, количество катализатора — 1.3 мас% (по кислоте), мольное соотношение компонентов кислота:спирт — 2:1.4. Определены физико-химические показатели и структуры синтезированных продуктов. Показано, что 1.4-бутандиоловые смешанные диэфиры имеют хорошую совместимость с поливинилхлоридом, образуя бесцветные эластичные пластикаты. Синтезированные эфиры испытаны в качестве антиоксиданта, улучшающего термоокислительную стабильность дизельного топлива. Определено, что осадок, образующийся в результате окислительной полимеризации и поликонденсации дизельного топлива из-за наличия в его составе гетероатомных соединений, уменьшается при добавлении 0.004 мас% синтезированных диэфиров с 4.6 до 1.0 мг/100 мл дизельного топлива.

Ключевые слова: синтетические нефтяные кислоты; этерификация; смешанный диэфир; катализатор; пластификатор; антиоксидант

DOI: 10.31857/S0044461823040035; EDN: OFCIDL

Сложные эфиры карбоновых кислот могут быть применены в качестве пластификаторов — веществ, которые вводятся в полимеры для изменения структуры и соответственно свойств, а именно: придания им эластичности, морозостойкости, снижения температуры переработки [1], — и антиоксидантов для улучшения эксплуатационных характеристик дизельных топлив. Важным эксплуатационным свойством дизельных топлив, характеризующим их устойчивость к окислению при высокой температуре с образованием твердых продуктов окисления, является термоокислительная стабильность [2].

Сложные эфиры карбоновых кислот, как правило, получают в две и более стадии при высоких температурах в кислой среде с низким выходом [3, 4]. С учетом возрастающей потребности в высококачественных пластификаторах и новых антиоксидантах разработка усовершенствованного метода получения эфиров из доступного сырья — синтетических нефтяных кислот в присутствии гетерогенного катализатора одностадийным методом — без стадий нейтрализации, промывки, сушки является актуальной.

Цель работы — синтез 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетических нефтяных и жир-

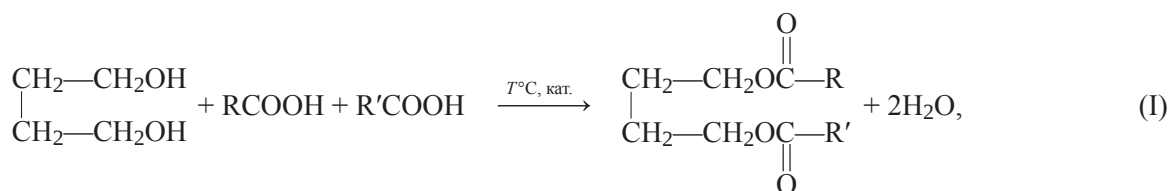
ных кислот в присутствии гетерогенного катализатора и исследование синтезированных диэфиров в качестве пластификаторов для поливинилхлорида и антиоксидантов для дизельных топлив

Экспериментальная часть

Для получения диэфиров в качестве сырья были использованы синтетические нефтяные кислоты, капроновая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 13789), энантовая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 17704), каприловая кислота ($\geq 98\%$, Alpha Aesar, кат. номер A 11149), 1,4-бутандиол (99%, Alpha Aesar, кат. номер L 0349130), ZnO (98%, Alpha Aesar, кат. номер A 16188), бензол (99%, АО «ЭКOC-1»), толуол (99%, Alpha Aesar, кат. номер L 10967), *n*-ксилол (99%, Alpha Aesar, кат. номер A 10534). Синтетические нефтяные кислоты получали жидкофазным окислением дизельной фракции смеси азербайджанских нефтей фракции 220–360°C (предоставлены нефтеперерабатывающим заводом «Азербнефтьгаз» им. Г. Алиева, куда поступает

смесь нефтей всех месторождений Азербайджана) в присутствии катализатора дибромбензоат Mn в барботажном реакторе при температуре 135–140°C (физико-химические параметры синтетической нефтяной кислоты: кислотное число — 225 мг KOH/г, молекулярная масса — 249 г·моль⁻¹, показатель преломления при 20°C — 1.4651, плотность при 20°C — 0.9805). Дибромбензоат Mn был синтезирован в лабораторных условиях обменной реакцией *n*-бромбензойной кислоты (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 108510) и MnSO₄·5H₂O (98%, Hezhou City Yaolong Trade Co.) по методике [5].

Получение 1,4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетических нефтяных и жирных кислот в присутствии катализатора ZnO было проведено одностадийным методом в трехгорлой стеклянной колбе, снабженной механической мешалкой, термометром, обратным холодильником и водоотделителем Дина–Старка, при температуре 110–120°C по схеме



где R — радикал синтетической нефтяной кислоты; R' — радикалы C₅H₁₁, C₆H₁₃ и C₇H₁₅.

Для проведения реакции было взято 31.5 г 1,4-бутандиола, 62.3 г синтетической нефтяной кислоты, 29 г капроновой кислоты, 1.19 г катализатора ZnO, 86.8 г толуола (в качестве азеотропообразователя). Реакцию продолжали в течение 3.5–4 ч. Окончание реакции устанавливали по количеству выделившейся воды и значению кислотного числа (0.1–1.0 мг KOH/г). По окончании реакции катализатор отделяли, эфиры-сырцы подвергали атмосферно-вакуумной перегонке и определяли физико-химические показатели эфиров (табл. 1).

Для определения состава продуктов этерификации расщепление конечной реакционной смеси на составные компоненты проводили посредством омыления. Для этого синтезированные эфиры обрабатывали 20%-ным водным раствором KOH (90%, Sigma-Aldrich, кат. номер 484016). Омыление проводили в колбе, снабженной обратным холодильником, при кипячении в течение 3 ч. По достижении конца реакции омыленный продукт переводили в делительную воронку, где производили извлечение полученного спирта с помощью серного эфира (C₂H₅)₂O (Sigma-

Aldrich, кат. номер 179272). Серный эфир отделяли от спирта перегонкой. Перегнанный спирт соответствовал по физико-химическим показателям данным для индивидуального соединения этого класса.*

Структурно-групповой состав синтезированного смешанного диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот был определен на спектрометре Фурье модели ALPNA (Bruker) в комплекте с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения с призмой алмаз, предназначенной для анализа твердых, жидких, порошкообразных и вязких образцов в диапазоне сканирования 4000–400 см⁻¹ (рис. 1).

Смешанные диэфиры синтетической нефтяной кислоты могут быть использованы в качестве пластификаторов, способных неограниченно или частично смешиваться (совмещаться) с полимером и образовывать истинный раствор пластификатора в полимере. Если полимер самопроизвольно набухает в пластификаторе, то он с ним совмещается [6]. О степени совместимости судили по времени набу-

* Справочник химика. Т. 2 / Под ред. Б. П. Никольского, О. Н. Григорова и др. М.: Химия, 1964. С. 548–549.

Таблица 1

Некоторые физико-химические показатели 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетической нефтяной и жирных кислот

R	Температура кипения, °С, $2.66 \cdot 10^{-4}$ МПа	Плотность при 20°С, г·см ⁻³	Показатель преломления при 20°С	Кислотное число, мг КОН/г	Число омыления, мг КОН/г	Кинематическая вязкость, мм ² ·с ⁻¹	Летучесть, %	Выход, %
C ₅ H ₁₁	195–240	0.9800	1.4610	0.35	275.05	16.35	0.64	90.3
C ₆ H ₁₃	210–270	0.9780	1.4618	0.47	270.60	16.88	0.55	89.8
C ₇ H ₁₅	220–280	0.9772	1.4626	0.56	262.14	17.46	0.51	88.8

хания в них поливинилхлорида. Для этой цели были приготовлены композиции, состоящие из 100 мас. ч. поливинилхлорида марки С-6358 (АО «Каустик»), 30–70 мас. ч. тестируемого диэфира, 1 мас. ч. стабилизатора — стеарат кальция Ca(C₁₇H₃₅COO)₂ (99%, Dansuk Industrial Co., Ltd, кат. номер 159-23-0). Контрольным служил пластикат, приготовленный на основе промышленного пластификатора — диоктилфталата (99.5%, Sigma-Aldrich, кат. номер D 201154). Составы выдерживали в термостате 3–6 ч при температурах 65, 75, 85°С до полного набухания композиции поливинилхлорида в пластификаторе (табл. 2). Композиции охлаждали до комнатной температуры, выдерживали под нагрузкой до исчезновения жирных пятен на фильтровальной бумаге и определяли оптимальный предел совместимости синтезированного диэфира с поливинилхлоридом (30–40 мас. ч.). Созревание композиций с синтезированными диэфирами заканчивалось в течение 0.25–6 ч, в то время как композиция с диоктилфталатом созревала за 8 ч. Это говорит о хорошей совместимости синтезированных диэфиров с поливинилхлоридом по сравнению с диоктилфталатом.

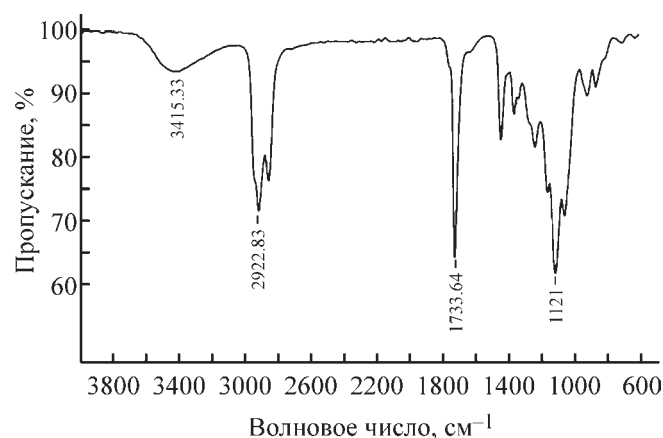


Рис. 1. ИК-спектр 1.4-бутандиолового смешанного диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот.

Термоокислительную устойчивость исследовали на установке ЛСАРТ при температуре 120°С по методике.*

Обсуждение результатов

С целью определения оптимальных условий синтеза 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот варьировались следующие параметры реакции: соотношение кислота:спирт (моль) в пределах 2:(1.1–1.5); количество катализатора — 0.8–1.4 мас.% (к взятой кислоте); диапазон изменения температуры реакции — 80–140°С (рис. 2).

Высокий выход 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот (90.3%) получается при концентрации катализатора — 1.3 мас.%, температуре — 120°С, соотношении кислота:спирт — 2:1.4 моль:моль.

В спектрах проявляются полосы поглощения в следующих областях: 3415 см⁻¹ валентные колебания О—Н-связи —СОН-группы; 1121, 1171 см⁻¹ — С—О—С-связь сложного эфира; 1733 см⁻¹ — С=О-связь сложного эфира; 2863, 2922 см⁻¹ — деформационные и валентные колебания С—Н-связи СН₃- и СН₂-групп. Наличие перечисленных функциональных групп позволяет сделать вывод, что синтезированное вещество относится к классу сложных эфиров двухатомных спиртов (рис. 1).

Аналогично 1.4-бутандиоловому смешанному диэфиру синтетической нефтяной и капроновой кислот были синтезированы 1.4-бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и энантовой кислот, 1.4-бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и каприловой кислот. Физико-

* Нефтепродукты. Методы испытаний. Часть 2 / Под ред. Т. П. Шашиной. М.: Изд-во стандартов, 1977. С. 317–323.

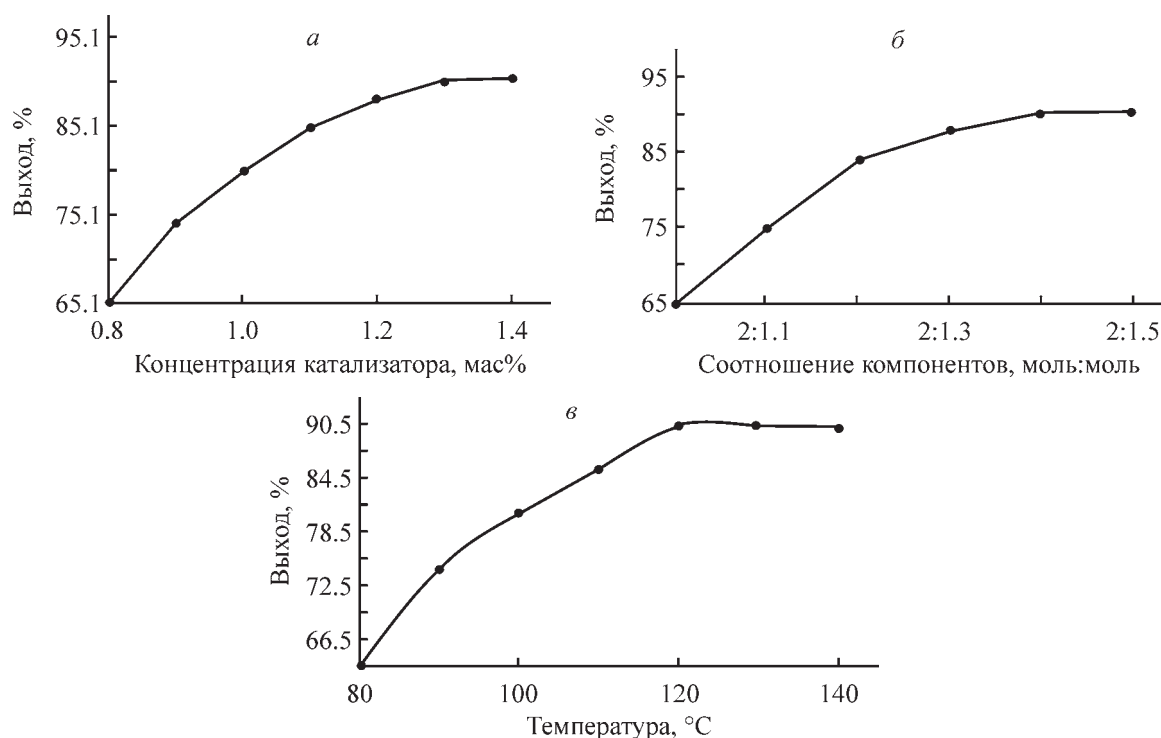


Рис. 2. Зависимость выхода 1.4-бутандиолового диэфира синтетической нефтяной и капроновой кислот от концентрации катализатора (а), соотношения кислота:спирт (смесь синтетической нефтяной и капроновой кислот:1.4-бутандиол) (б), температуры (в).

Таблица 2

Поглощение пластификатора при различных температурах

Синтезированный диэфир	Поглощение пластификаторов, г·мин ⁻¹		
	65°C	75°C	85°C
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и капроновой кислот	120	75	30
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и энантовой кислот	156	85	30
1.4-Бутандиоловый смешанный диэфир синтетической нефтяной и каприловой кислот	172	89	40

химические показатели синтезированных диэфиров представлены в табл. 1.

Результаты определения совместимости синтезированных 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров синтетической нефтяной и капроновой, энантовой и каприловой кислот приведены в табл. 2.

С повышением температуры проведения процесса сокращается время поглощения пластификатора поливинилхлоридной композиции, а с увеличением длины алкильного радикала в молекуле синтезированных эфиров время полного поглощения пластификатора поливинилхлоридной композиции при всех температурах увеличивается.

Синтезированные 1.4-бутандиоловые эфиры нефтяной и капроновой, энантовой, каприловой

кислот были испытаны в качестве антиоксидантов дизельного топлива. Осадок, характеризующий термоокислительную стабильность дизельного топлива, с добавлением синтезированных эфиров в количестве 0.004 мас% уменьшается с 4.6 до 1.0, 1.25, 1.42 мг/100 мл соответственно при температуре 120°C.

Выводы

Установлена возможность использования в качестве пластификаторов полимерных материалов и антиоксидантных добавок к топливам 1.4-бутандиоловых смешанных диэфиров нефтяной и капроновой, энантовой и каприловой кислот, так как они обладают

лучшей совместимостью с поливинилхлоридом по сравнению с промышленным пластификатором — диоктилфталатом.

Предложенный метод получения эфиров в присутствии катализатора оксида цинка позволяет предположить возможность масштабирования производства 1,4-бутандиоловых эфиров и использования их в технологиях производства полимерных материалов и в топливной промышленности.

Благодарности

Авторы благодарят сотрудника лаборатории «Спектроскопический анализ» Института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики С. Ф. Ахмедбекову за помощь в исследовании синтезированных соединений, сотрудника лаборатории «Жидкофазное окисление» Института нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики А. А. Джафарову за помощь в коррекции статьи, а также особо благодарят научного редактора М. Л. Хрущеву за внимательное отношение при подготовке статьи в печать.

Финансирование работы

Синтез соединений проводили в Институте нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева Министерства науки и образования Азербайджанской Республики.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. Ф. Садиевой принадлежит идея данной работы; Г. Г. Насибова и Л. М. Эфендиева синтезировали синтетическую нефтяную кислоту; Н. Ф. Садиева, Ю. П. Черепнова синтезировали смешанные диэфиры; С. А. Искендерова проверила полученный диэфир на совместимость с поливинилхлоридом; С. Г. Алиева испытала диэфир в качестве компонента, улучшающего термоокислительную способность дизельного топлива; Т. А. Мазамова подготовила образцы и опре-

деляла кислотное число и число омыления готового соединения.

Информация об авторах

Садиева Назиля Фейруз кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1633-6292>

Насибова Гюнай Гамбар кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6738-3195>

Искендерова Севиль Алишан кызы, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5192-0665>

Эфендиева Лала Магоммед кызы, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1043-3446>

Черепнова Ютта Павловна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6590-4797>

Алиева Саййара Гулам кызы, д.т.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9169-8875>

Мазамова Туран Ахмед кызы

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9573-7694>

Список литературы

- [1] *Лакеев С. Н., Майданова И. О., Муллахметов Р. Ф., Давыдова О. В.* Сложноэфирные пластификаторы поливинилхлорида (обзор) // ЖПХ. 2016. Т. 89. № 1. С. 3–18. <https://www.elibrary.ru/zjdtgi> [Lakeev S. N., Maydanova I. O., Mullakhmetov R. F., Davydova O. V. Ester plasticizers for polyvinyl chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. N 1. P. 1–15. <http://doi.org/10.1134/S1070427216010018>].
- [2] *Мамедъяров М. А., Гурбанов Г. Н., Юсифова Л. М., Мамедова Г. А.* Эфиры циклических двухатомных спиртов в качестве антиоксидантов к дизельным топливам // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2019. № 2. С. 34–38. <https://www.elibrary.ru/zcanal>
- [3] *Аббасов В. М., Зейналов Э. Б., Велиев М. Г., Мустафаев С. А., Мамедова Н. А., Эфендиева Л. М., Шахмамедова А. Г.* Природные нефтяные кислоты и производные на их основе: происхождение, структура и свойства, синтетические и прикладные аспекты. Баку: Элм, 2014. С. 185–193.
- [4] *Peters T. A., Benes N. E., Holmen A.* Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol // Appl. Catal. A: General. 2006. V. 297. N 2. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.09.006>
- [5] Pat. AZ İ 2019 0003 (publ. 2019). Method for producing synthetic petroleum acids.
- [6] *Zeynalov E. B., Maheramova Sh. N., Sadiyeva N. F.* New softeners for polyvinylchloride // Mater. Test. 2012. N 4. V. 54. P. 246–248. <http://doi.org/10.3139/120110324>

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЦЕФОТАКСИМА С БИОПОЛИМЕРОМ АЛЬГИНАТОМ НАТРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© Г. М. Миргалеев, С. В. Шилова*, В. П. Барабанов

Казанский национальный исследовательский технологический университет,
420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68

* E-mail: s_shilova74@mail.ru

Поступила в Редакцию 4 апреля 2023 г.
После доработки 23 октября 2023 г.
Принята к публикации 30 октября 2023 г.

Методами кондуктометрии, УФ- и ИК-спектроскопии изучено комплексообразование цефотаксима с анионным полисахаридом альгинатом натрия в водных средах с различным значением pH. Найдены составы комплексов и константы их устойчивости. Установлено, что при pH 2.0 состав комплекса цефотаксима с альгинатом соответствует молярному соотношению [цефотаксим]:[альгинат] = 4.0:1.0, при pH 5.6 — 2.3:1.0. и при pH 7.2 — 1.0:1.0. Наибольшей устойчивостью обладает комплекс цефотаксим–альгинат в сильнокислых средах.

Ключевые слова: *цефотаксим; альгинат натрия; комплексообразование; УФ-спектроскопия; ИК-спектроскопия; кондуктометрия*

DOI: 10.31857/S0044461823040047; EDN: OEGETA

Цефотаксим является полусинтетическим бета-лактамным антибиотиком, который по клинико-фармакологической классификации относится к цефалоспорином III поколения. Антимикробная активность цефалоспориновых антибиотиков обусловлена наличием в структуре их молекул дигидротиазолидинового кольца, соединенного с бета-лактамным кольцом.* Цефотаксим широко применяется в терапии большинства инфекционных заболеваний и занимает ведущее место в современной антибактериальной терапии в условиях стационара [1]. Применяемый парентеральный путь приема цефотаксима, несмотря на очевидные преимущества, имеет и ряд недостатков: необходимость наличия квалифицированного медицинского персонала для ведения

больного, требование к стерильности лекарственной формы, возможность анафилактического шока из-за быстрого нарастания концентрации антибиотика в плазме крови, болезненность инъекций и риск осложнений [2]. Попытки перейти от инъекционной к таблетированной или иной непарентеральной лекарственной форме приводили к потере лекарственной активности цефалоспоринов, так как, несмотря на хорошую растворимость в воде, при пероральном приеме наблюдалось ухудшение его фармакокинетических параметров из-за нестабильности в кислой среде желудка [3] и плохой проницаемости через мембрану слизистой оболочки кишечника [4]. Причиной снижения биодоступности цефотаксима является его присутствие в физиологических условиях желудочно-кишечного тракта в ионизированной форме [5].

В качестве пути повышения биодоступности антибиотиков, предназначенных для перорального при-

* Государственный реестр лекарственных средств.
<http://grls.rosminzdrav.ru>

ема, широкое применение получила их модификация полимерными соединениями, которые являются либо комплексообразователем (для уменьшения степени ионизации) [6], либо полимерным материалом капсулы (для защиты от воздействия HCl и пищеварительных ферментов) [7, 8]. Однако до сих пор непарентеральная лекарственная форма цефотаксима не разработана.

Полимерами, которые могут использоваться для получения нано- и микрокапсул, а также образовывать комплексы с цефотаксимом, являются производные альгиновой кислоты. Альгинаты, получаемые из бурых морских водорослей, являются биоразлагаемыми, нетоксичными полимерами с высокой биологической безопасностью. Наличие в структуре макромолекул альгината реакционно-активных карбоксильных групп определяет его полиэлектролитные свойства и способность к комплексообразованию с различными органическими и неорганическими соединениями в водных растворах с различным pH. Альгинаты обладают хорошими гелеобразующими свойствами в присутствии двухзарядных катионов (например, ионов кальция) и способностью встраивать кислотолабильные лекарственные средства в полимерную матрицу, образующуюся после сшивания [9–11].

Ранее нами были получены гелевые микросферы на основе альгината кальция для иммобилизации цефотаксима и показано, что на кинетику высвобождения лекарственного средства из микросфер в физиологический раствор оказывает влияние взаимодействие антибиотика с полимерной матрицей [12]. Поэтому неотъемлемой частью разработки новых лекарственных форм цефотаксима является проведение исследований комплексообразования между компонентами системы в растворах, так как именно механизм межмолекулярного взаимодействия лекарственного средства с полимерным модификатором определяет эффективность его инкапсулирования и фармакокинетические профили высвобождения в различных средах.

Цель работы — изучение межмолекулярного взаимодействия цефотаксима с альгинатом натрия в водных средах, имитирующих биологические жидкости в организме человека при пероральной доставке.

Экспериментальная часть

В работе применяли образец альгината натрия с молекулярной массой $M = 1.08 \cdot 10^5$ (Molecularmeal). Лекарственное средство цефотаксим использовали в виде натриевой соли ($[6R-[6\alpha, 7\beta(Z)]]-3-[(\text{ацетилокси})-$

метил]-7-[[2-амино-4-тиазолил)(метоксиимино)-ацетил]амино]-8-оксо-5-тиа-1-азабицикло[4.2.0]-окт-2-ен-2-карбоновой кислоты). Цефотаксим применяли без дополнительной очистки в виде лекарственного препарата Лифоран (АО «Фармасинтез») в форме порошка для приготовления раствора для инъекций. При приготовлении растворов использовали бидистиллированную воду, которую получали на установке Бидистиллятор стеклянный БС (ПАО «Химлаборприбор»). Чистоту воды контролировали по величине удельной электропроводности, которая составляла $1.0\text{--}3.0 \text{ мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$.

Комплексы цефотаксима с альгинатом получали смешением растворов исходных компонентов концентрацией 10^{-3} М . Состав полученных смесей выражали в виде соотношения концентраций [цефотаксим]:[альгинат] (моль:моль) и изменяли его от 1:9 до 9:1. В качестве растворителей использовали деионизированную воду (pH 5.6), водный раствор 0.1 М HCl (pH 2.0) и 0.2 М фосфатно-солевой буферный раствор (pH 7.2). Полученные смеси интенсивно перемешивали на магнитной мешалке 1 ч и выдерживали в течение 1 сут при комнатной температуре.

Спектрофотометрические измерения в УФ-области проводили на сканирующем двухлучевом спектрофотометре Lambda 35 (Perkin Elmer Instrumental) в кварцевых кюветах объемом 3 см^3 . Кювету сравнения заполняли дистиллированной водой. В предварительных исследованиях было установлено, что зависимость оптической плотности от концентрации цефотаксима описывается законом Бугера–Ламберта–Бера при длине волны 262 нм в интервале концентраций $10\text{--}50 \text{ мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$. Молярный коэффициент экстинкции для цефотаксима в воде составил $1.44 \cdot 10^4 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$, в 0.1 М HCl — $2.28 \cdot 10^4$, в фосфатно-солевом буфере — $1.82 \cdot 10^4$.

Состав комплексов цефотаксим–альгинат определяли методом изомолярных серий Остромысленского–Жоба [13] и методом молярных отношений.* Для изучения комплексообразования методом изомолярных серий готовили растворы антибиотика и полимера с исходными концентрациями 10^{-4} М . Растворы обоих компонентов смешивали в соотношениях от 1:9 до 9:1, сохраняя при этом общий объем раствора 10 мл и общую концентрацию 10^{-4} М .

При исследовании комплексообразования методом молярных отношений также использовали растворы

* Ельчищева Ю. Б. Спектрофотометрические методы анализа: учебное пособие. Пермь: ПГНИУ, 2023. С. 106–119.

цефотаксима и альгината с исходными концентрациями 10^{-4} М. В 10 мерных колб наливали по 2 мл раствора альгината натрия и от 0.5 до 8 мл цефотаксима, затем доводили объем смеси водой до 10 мл. В соответствии с методом молярных отношений при постоянной концентрации альгината и переменной концентрации цефотаксима спектральные изменения для раствора лекарственного средства описывали уравнением

$$\frac{[Alg]}{A - A_0} = \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \frac{1}{(\varepsilon - \varepsilon_0)\beta_K[ЦФТ]}, \quad (1)$$

где A и A_0 — оптические плотности растворов в присутствии и в отсутствие альгината; $[Alg]$ — начальная концентрация раствора альгината натрия (М); $[ЦФТ]$ — концентрация цефотаксима (М); ε и ε_0 — молярные коэффициенты экстинкции комплекса и цефотаксима соответственно; β_K — константа устойчивости комплекса (М $^{-1}$).

Константу устойчивости комплекса β_K определяли способом Клотца* из зависимости $[Alg-Na]/(A-A_0)$ от $1/[ЦФТ]$ по тангенсу угла наклона.

Удельную электропроводность воды и смешанных водных растворов альгината натрия с лекарственным средством измеряли с помощью кондуктометра SevenCompact S230 (Mettler Toledo). ζ -Потенциал и размер частиц комплексов определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе размера частиц серии Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments Ltd), оснащенный гелий-неоновым лазером (633 нм, 4 мВт). Определение ζ -потенциала проводили методом электрофоретического рассеяния света с применением технологии МЗ-PALS (использование быстро и медленно переменного электрического поля наряду с фазовым и частотным анализом рассеянного света).

ИК-спектры исходных образцов альгината, цефотаксима и продуктов их взаимодействия получали на Фурье-спектрометре ALPHA-T S/N 102706 (Bruker) в спектральном диапазоне 4000–375 см $^{-1}$ с разрешением 4 см $^{-1}$. Образцы измельчали до тонких порошков, тщательно перемешивали с KBr и спрессовывали в тонкую пластину. Отнесение характеристических полос проводили по справочным материалам.**

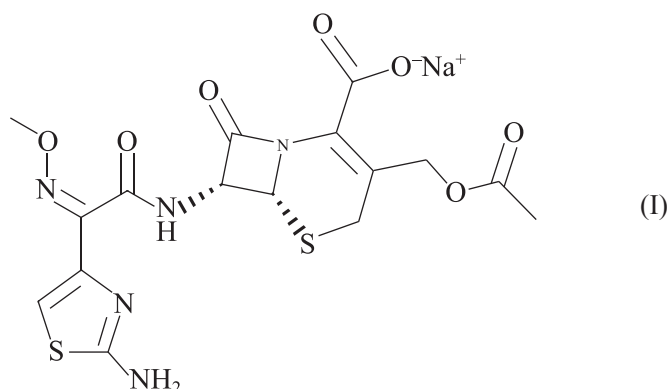
* Ельчищева Ю. Б. Спектрофотометрические методы анализа: учебное пособие. Пермь: ПГНИУ, 2023. С. 106–119.

** Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. С. 14–27.

Обсуждение результатов

Цефотаксим по химической природе относится к соединениям амфотерного типа с карбоксильными и аминотиазольными группами, кислотно-основные взаимодействия которых зависят от pH раствора (I).

Структурная формула цефотаксима



Натриевая соль цефотаксима хорошо растворима в воде и диссоциирует с образованием аниона. При переходе из нейтральной среды в кислую наблюдается последовательное протонирование аминотиазольной и карбоксильной групп с образованием биполярного иона и катиона [14]. Появление разных ионных форм цефотаксима в водном растворе при изменении кислотности среды отражается в его спектральных характеристиках (рис. 1). При pH 2.0 (рис. 1, кривая 1) в спектре цефотаксима обнаруживается один пик при 262 нм, что соответствует поглощению протонированного слабоосновного атома азота тиазольного

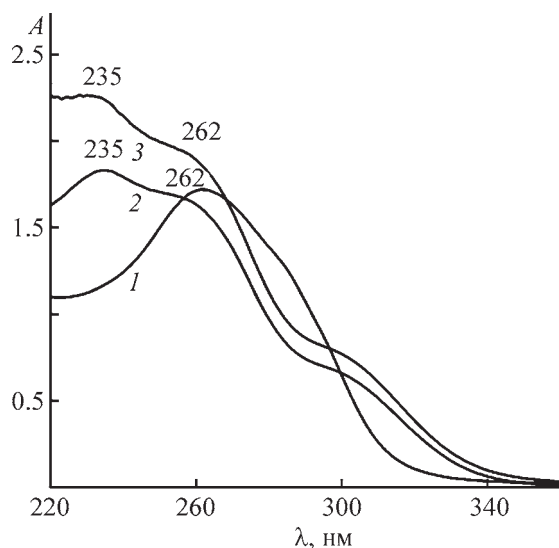


Рис. 1. Спектры поглощения растворов цефотаксима ($c = 50$ мкг·мл $^{-1}$) при pH 2.0 (1), 5.6 (2) и 7.2 (3).

цикла. Это отвечает существованию цефотаксима в сильнокислой среде в виде катиона. В слабокислой среде (рН 5.6, рис. 1, кривая 2) в спектре появляются два плеча при длинах волн 235 и 262 нм, отражающие поглощение двух групп антибиотика — карбоксильной и аминотиазольной. Это подтверждает, что при данном значении рН цефотаксим находится в растворе в виде цвиттер-иона. При повышении рН до 7.2 (рис. 1, кривая 3) отмечается уширение максимумов поглощения при длинах волн 235 и 262 нм с уменьшением их интенсивности, что связано с присутствием цефотаксима в растворе преимущественно в анионной форме.

В водных средах возникает возможность ионного взаимодействия протонированной аминотиазольной группы цефотаксима с карбоксильными группами альгината. Согласно результатам исследования комплексообразования цефотаксима с солевыми формами сульфата ацетата целлюлозы [15], карбоксильные группы антибиотика во взаимодействии с полимером не участвуют. Рис. 2 демонстрирует влияние комплексообразования цефотаксима с альгинатом на вид электронного спектра раствора антибиотика при рН 5.6. При добавлении в раствор цефотаксима полимера, который сам в данной области не поглощает (рис. 2, кривая 1), в УФ-спектрах лекарственного средства сохраняются характерные для него полосы поглощения (рис. 2, кривая 3). Вместе с тем по сравнению со спектром индивидуального цефотаксима (рис. 2, кривая 2) отмечается гиперхромный эффект, что свидетельствует о взаимодействии цефотаксима

с альгинатом. Изменения в спектрах комплекса цефотаксим–альгинат при рН 2.0 и 7.2 также соответствуют изменению спектра самого антибиотика при данных значениях рН.

Состав образованных комплексов цефотаксим–альгинат определяли методом изомолярных серий (рис. 3). В кислых средах (рис. 3, кривые 1, 2) изомолярная кривая имеет несимметричный вид и более крутой наклон в области высоких концентраций цефотаксима, что свидетельствует о нестехиометричном составе комплексов. Наличие размытого максимума на изомолярных кривых растворов комплексов с рН 5.6 и 7.2 (рис. 3, кривые 2, 3) свидетельствует об образовании в системе неустойчивого комплекса, который в значительной мере распадается на исходные компоненты, или нескольких близких по оптическим свойствам устойчивых комплексов [13]. Состав комплексов при рН 2.0 соответствует молярному соотношению [цефотаксим]:[альгинат] = 4.0:1.0, при рН 5.6 — 2.3:1.0, при рН 7.2 — 1.0:1.0. Нестехиометричность составов комплекса в кислых средах свидетельствует о наличии не вовлеченных в процесс комплексообразования групп цефотаксима. Схожий результат был получен при изучении комплексообразования цефотаксима с хитозаном в водных растворах уксусной кислоты [16]. Уменьшение рН среды с ростом концентрации кислоты в растворе приводило к значительному снижению содержания цефотаксима в продукте реакции, что объяснено авторами работы увеличением степени протонирования аминогрупп хитозана в данных условиях.

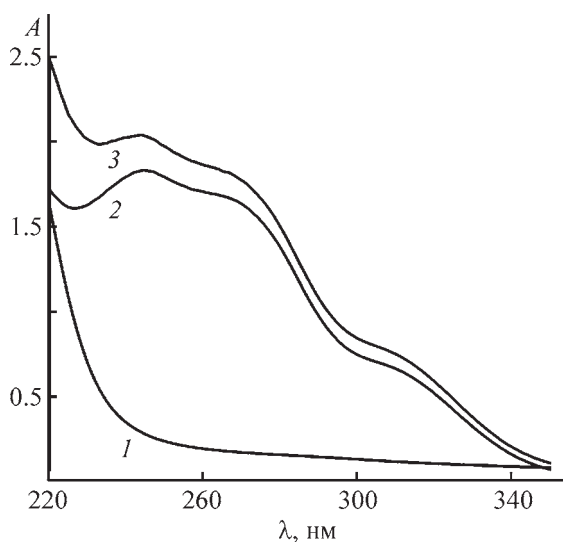


Рис. 2. Спектры поглощения растворов альгината натрия (1), цефотаксима (2) и комплекса цефотаксим–альгинат (3) при рН 5.6 ($c_{\text{ЦФТ}} = 50 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$, $[\text{цефотаксим}] : [\text{альгинат}] = 1$).

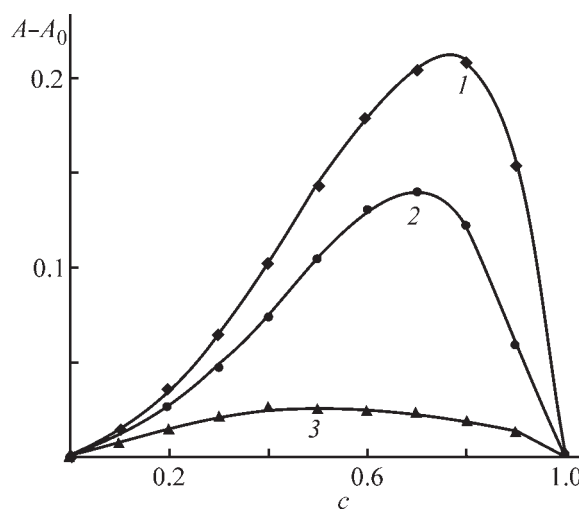


Рис. 3. Изомолярные кривые для системы цефотаксим–альгинат при рН 2.0 (1), 5.6 (2) и 7.2 (3) ($c = \frac{[\text{цефотаксим}]}{[\text{цефотаксим}] + [\text{альгинат}]}$; $\lambda = 262 \text{ нм}$).

Константа устойчивости комплекса цефотаксим–альгинат β_k , найденная методом мольных отношений, в сильнокислой среде составила $6.5 \cdot 10^6$ л·моль⁻¹, в слабокислой — $4.0 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹, в нейтральной — $2.1 \cdot 10^5$ л·моль⁻¹. Константа устойчивости комплексов в слабокислой и нейтральной средах $\beta_k < 10^6$, что характеризует их как комплексы низкой устойчивости и согласуется с формой изомольных кривых. Следует отметить, что самой большой устойчивостью обладает комплекс, образованный в сильнокислой среде.

По изменению электропроводности смешанных растворов цефотаксима и альгината можно судить о характере межмолекулярного взаимодействия в системе (рис. 4). Во всех исследованных средах наблюдается уменьшение электропроводности растворов при смешении компонентов, что свидетельствует об электростатическом характере их взаимодействия. На изотермах электропроводности смесей антибиотика и полиэлектролита имеются перегибы, соответствующие образованию комплексов определенного состава с максимальным количеством ионных связей. Данный состав близок к стехиометрическому соотношению компонентов. Наибольшее изменение удельной электропроводности в процессе комплексообразования цефотаксима с альгинатом отмечается для сильнокислой среды (рис. 4, кривая 1), в которой складываются наиболее благоприятные условия для электростатического взаимодействия катионов цефотаксима и макроаниона альгината.

Значения ζ -потенциала при отношении концентраций $[\text{цефотаксим}]:[\text{альгинат}] = 0$ характеризуют отрицательный заряд макромолекул альгината в отсутствие цефотаксима (см. таблицу). Обращает на себя внимание, что в сильнокислой среде ζ -потенциал макроиона значительно меньше, чем при pH 5.6, что обусловлено протонированием карбоксильных групп альгината. Введение цефотаксима в раствор альгината при pH 2.0 приводит к снижению ζ -потенциала за счет компенсации зарядов противоположно заряженных функциональных групп полимера и ан-

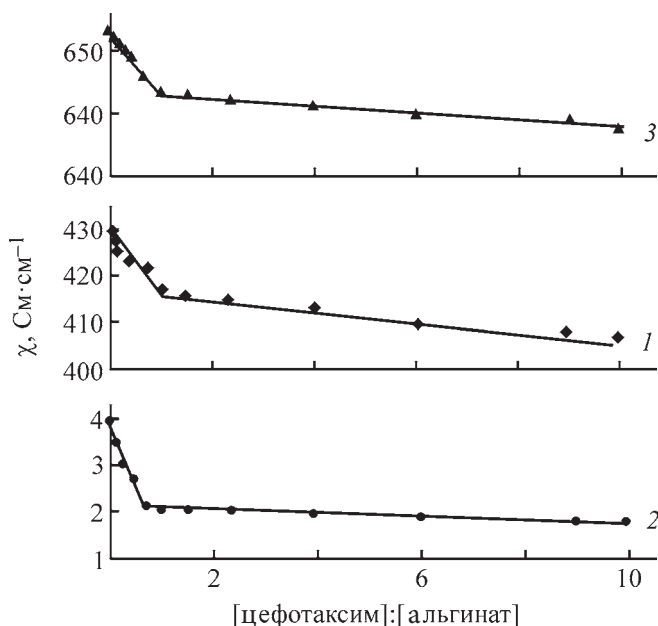


Рис. 4. Зависимость удельной электропроводности смесей цефотаксима и альгината от состава $[\text{цефотаксим}]:[\text{альгинат}]$ при pH 2.0 (1), 5.6 (2) и 7.2 (3).

тибиотика. В сильнокислой среде полная нейтрализация карбоксильных групп альгината катионами цефотаксима и последующая инверсия знака ζ -потенциала частиц комплексов наблюдается при очень малом содержании антибиотика ($[\text{цефотаксим}]:[\text{альгинат}] = 0.11$).

В слабокислой среде наблюдается иная зависимость — при введении в раствор анионного полиэлектролита цефотаксима отмечается нарастание отрицательных значений ζ -потенциала частиц. При pH 5.6, как отмечалось выше, цефотаксим находится в растворе в виде цвиттер-иона, и не вовлеченные в процесс комплексообразования карбоксильные группы цефотаксима, по-видимому, вносят свой вклад в отрицательный заряд частиц комплекса. Наличие одноименных зарядов на полимерной цепи альгината и молекуле цефотаксима затрудняет его диффузию в

Характеристики комплексов цефотаксим–альгинат

Отношение концентраций $[\text{цефотаксим}]:[\text{альгинат}]$, моль:моль	pH 2.0		pH 5.6	
	ζ -потенциал, мВ	размер d , нм	ζ -потенциал, мВ	размер d , нм
0	-5.4	912.6	-17.7	454.8
0.11	2.3	878.3	-19.5	514.6
0.43	6.2	730.5	-25.4	585.7
1.0	9.8	681.4	-27.6	676.5
1.5	15.4	520.5	-31.1	732.2
4	18.7	368.2	-31.4	768.3

микрообъем макромолекулярного клубка для образования солевых связей между карбоксильными группами полимера и протонированной аминотиазольной группой антибиотика.

Электростатическое взаимодействие альгината с молекулами цефотаксима сопровождается гидрофобизацией отдельных участков макромолекулярных цепей альгината, что приводит к изменению размера частиц в системе. В средах с высокой кислотностью размер частиц комплекса меньше, чем в растворе исходного полимера. Нарастание положительного заряда частиц комплекса с ростом содержания цефотаксима способствует улучшению коллоидной стабильности системы и приводит к дезагрегированию частиц. При pH 5.6, наоборот, отмечается процесс агрегации частиц комплекса с ростом концентрации цефотаксима в системе.

Для подтверждения комплексообразования антибиотика с полимером проведено исследование структуры комплекса методом ИК-спектроскопии (рис. 5). В спектре цефотаксима (рис. 5, кривая 1) валентные колебания N—H-связей проявляются в виде полосы поглощения при 3344 см^{-1} . Полоса поглощения 1535 см^{-1} связана с колебаниями C=N-связи. Характерные для валентных колебаний карбонила C=O (β -лактама), C=O (Амид I), C=O (анион карбоновой кислоты) полосы поглощения отмечаются при 1765 , 1652 , 1610 см^{-1} соответственно. В спектре альгината натрия (рис. 5, кривая 2) наблюдаются интенсивные валентные асимметричные (1612 см^{-1}) и симметричные колебания (1416 см^{-1}) карбоксилат-аниона и другие присущие полисахаридам полосы поглощения: $\nu_{\text{O—H}}$, $\nu_{\text{N—H}}$ (полоса поглощения $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3427 см^{-1}), $\nu_{\text{C—H}}$ (полоса поглощения $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ с максимумом при 2932 см^{-1}), $\nu_{\text{C—C}}$, $\nu_{\text{C—O}}$ пиранозных колец (полоса поглощения $1200\text{--}1000\text{ см}^{-1}$). Положение полос поглощения индивидуальных образцов цефотаксима и альгината натрия согласуется с литературными данными [10, 17].

В спектре комплекса (рис. 5, кривая 3) появляется полоса поглощения при 1769 см^{-1} , характерная для колебаний связей карбонила C=O в β -лактамной группировке антибиотика, что свидетельствует о присутствии цефотаксима в продукте его взаимодействия с альгинатом. Участие карбоксильных групп альгината в образовании комплекса также подтверждается данными ИК-спектроскопии. В спектре комплекса наблюдается смещение полос их асимметричных и симметричных валентных колебаний относительно положения полос в спектре индивидуального полимера (имеют место сдвиги $1612 \rightarrow 1628\text{ см}^{-1}$,

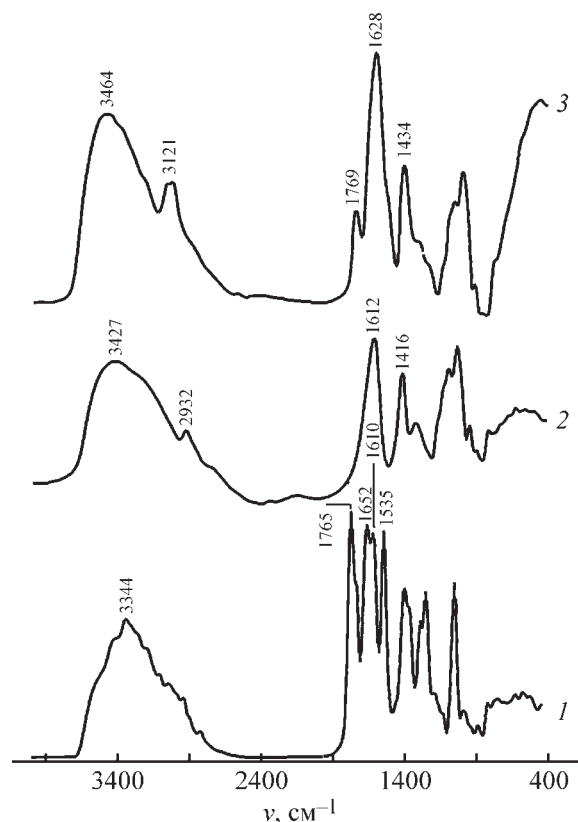


Рис. 5. ИК-спектры цефотаксима (1), альгината (2) и комплекса цефотаксим–альгинат (3), выделенного из водного раствора при pH 2.0.

$1416 \rightarrow 1434\text{ см}^{-1}$). Отмеченные bathochromic сдвиги, по-видимому, вызваны заменой катиона Na^+ на катион цефотаксима. Кроме того, в спектре комплекса наблюдается сдвиг полос поглощения в области валентных колебаний O—H- и N—H-связей и увеличение их интенсивности, что может свидетельствовать об образовании водородных связей между гидроксильными группами альгината и амидной группой цефотаксима. К выводу о возможности связывания цефотаксима полисахаридами посредством водородных связей пришли и авторы работы [16], исследовавшие взаимодействие данного лекарственного средства с пленками и наночастицами хитозана.

Таким образом, в водных средах при различных pH молекулы антибиотика цефотаксима взаимодействуют с макромолекулами альгината с образованием полимерных комплексов. Самой высокой устойчивостью характеризуется комплекс цефотаксим–альгинат, образованный в сильнокислой среде. Альгинат натрия можно рассматривать как перспективный биосовместимый комплексообразователь при получении кислотонерастворимой пероральной лекарственной формы антибиотика цефотаксима.

Выводы

Установлено, что в сильноокислой среде состав комплекса цефотаксим–альгинат отвечает молярному соотношению [цефотаксим]:[альгинат], равному 4.0:1.0, в слабоокислой — 2.3:1.0 и нейтральной среде — 1.0:1.0. Показано, что при pH 2.0 образуется комплекс средней устойчивости с константой $\beta_k = 6.5 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. В водных растворах с pH 5.6 и 7.2 формируются неустойчивые комплексы цефотаксим–альгинат.

Финансирование работы

Исследование проведено с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета при финансовой поддержке проекта Минобрнауки России в рамках гранта № 075-15-2021-699.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Миргалеев Григорий Маратович

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

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>

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

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1498-5122>

Список литературы

- [1] Яковлев В. П., Яковлев С. В. Рациональная антимикробная фармакотерапия. М.: ЛитТерра, 2007. 784 с.
- [2] Ling S. S. N., Magosso E., Khan N. A. C., Yuen K. H., Barker S. A. Enhanced oral bioavailability and intestinal lymphatic transport of a hydrophilic drug using liposomes // *Drug. Dev. Ind. Pharm.* 2006. V. 32. N 3. P. 335–345. <https://doi.org/10.1080/03639040500519102>
- [3] Pat. 11938638 USA (publ. 2007). Oral dosage form of ceftriaxone and methods of use.
- [4] Golocorbin-Kon S., Mikov M., Arafat M., Lepojevic Z., Mikov I., Sahman-Zaimovic M., Tomic Z. Cefotaxime pharmacokinetics after oral application in the form of 3 α ,7 α -dihydroxy-12-keto-5 β -cholanate microvesicles in rat // *Eur. J. Drug Metabol. Pharmacokinet.* 2009. V. 34. P. 31–36. <https://doi.org/10.1007/BF03191381>
- [5] Pat. 6248360B1 USA (publ. 2000). Complexes to improve oral absorption of poorly absorbable antibiotics.
- [6] Patel N., Lalwani D., Gollmer S., Injeti E., Sari Y., Nessamony J. Development and evaluation of a calcium alginate based oral ceftriaxone sodium formulation // *Prog. Biomater.* 2016. V. 5. N 2. P. 117–133. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/27525203>
- [7] Dyab A. K., Mohamed M. A., Meligi N. M., Mohamed S. K. Encapsulation of erythromycin and bacitracin antibiotics into natural sporopollenin microcapsules: Antibacterial, cytotoxicity, in vitro and in vivo release studies for enhanced bioavailability // *RSC Advances*. 2018. V. 8. N 58. P. 33432–33444. <https://doi.org/10.1039/C8RA05499A>
- [8] Patra J. K., Das G., Fraceto L. F., Campos E. V. R., Rodriguez-Torres M. D. P., Acosta-Torres L. S., Shin H. S. Nano based drug delivery systems: Recent developments and future prospects // *J. Nanobiotechnology*. 2018. V. 16. N 1. P. 1–33. <https://doi.org/10.1186/s12951-018-0392-8>
- [9] Kajjari P. B., Manjeshwar L. S., Aminabhavi T. M. Novel pH- and temperature-responsive blend hydrogel microspheres of sodium alginate and PNIPAAm-g-GG for controlled release of isoniazid // *AAPS PharmSciTech*. 2012. V. 13. N 4. P. 1147–1157. <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22956057>
- [10] Григорьев Д., Мусабеков К. Б., Мусабеков Н. К., Кусаинова Ж. Ж. Иммобилизация противоопухолевого препарата циклофосфамида в альгинате кальция // *Высокомолекуляр. соединения*. 2017. Т. 59А. № 4. С. 341–349 [Grigor'ev D., Musabekov K. B., Musabekov N. K., Kusainova Z. Z. The immobilization of antineoplastic drug cyclophosphamide in calcium alginate // *Polym. Sci. Ser. A*. 2017. V. 59. N 4. P. 506–514. <https://doi.org/10.7868/S2308112017040022>].
- [11] Teng K., An Q., Chen Y., Zhang Y., Zhao Y. Recent development of alginate-based materials and their versatile functions in biomedicine, flexible electronics, and environmental uses // *ACS Biomater. Sci. Eng.* 2021. V. 7. N 4. P. 1302–1337. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c00116>
- [12] Шилова С. В., Миргалеев Г. М., Барабанов В. П. Микросферы альгината кальция, модифицированные хитозаном, для иммобилизации цефотаксима // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 3. С. 353–359. <https://www.elibrary.ru/dfcixe>

- [Shilova S. V., Mirgaleev G. M., Barabanov V. P. Chitosan-modified calcium alginate microspheres for cefotaxime immobilization // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 3. P. 401–407. <https://doi.org/10.31857/S0044461822030070>].
- [13] Zhou N., He C. X. An improved method of isomolar series by dual-wavelength spectrophotometry // Microchimica Acta. 1993. V. 111. N 4. P. 183–191. <https://doi.org/10.1007/BF01245305>
- [14] Алексеев В. Г., Воробьев Н. В., Якубович Ю. Я. Кислотно-основные равновесия в растворах цефотаксима и цефтриаксона // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1615–1619. <https://www.elibrary.ru/hvkcenv> [Alekseev V. G., Vorob'ev N. V., Yakubovich Yu. Ya. Acid-base equilibria in solutions of cephotaxime and cephtriaxone // Russ. J. Phys. Chem. 2006. V. 80. N 9. P. 1428–1432. <https://doi.org/10.1134/S0036024406090123>].
- [15] Савицкая Т. А., Шахно Е. А., Гриншпан Д. Д., Ивашкевич О. А. Растворимые полимерные комплексы цефтриаксона и цефотаксима с солевыми формами сульфата ацетата целлюлозы и их адсорбция на угольных сорбентах // Высокомолекуляр. соединения. 2019. Т. 61А. № 3. С. 209–221. <https://doi.org/10.1134/S230811201903012X> <https://www.elibrary.ru/uxzmmi>
- [Savitskaya T. A., Ivashkevich O. A., Shakhno E. A., Grinshpan D. D. Soluble polymer complexes of ceftriaxone and cefotaxime with cellulose sulfate acetate salt forms and their adsorption on carbon sorbents // Polym. Sci. Ser. A. 2019. V. 61. N 3. P. 274–286. <https://doi.org/10.1134/S0965545X1903012X>].
- [16] 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. <https://www.elibrary.ru/huzsdv> [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>].
- [17] Li Z., Wang X., Zhang X., Yang Y., Duan J. A high-efficiency and plane-enhanced chitosan film for cefotaxime adsorption compared with chitosan particles in water // Chem. Eng. J. 2021. V. 413. ID 127494. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127494>
-

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СУСПЕНЗИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА НА ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИМЕРА

© Н. Ю. Ладилова¹, Г. Л. Куликова¹, П. В. Корниенко¹,
К. В. Ширшин^{2,3}, К. К. Ширшин²

¹ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом,
606000, г. Дзержинск Нижегородской обл., территория Восточный промрайон Оргстекло, д. 63

² Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603155, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

³ ООО «Компания Хома»,
606000, г. Дзержинск Нижегородской обл., промзона ОАО ДПО «Пластик», д. 74
E-mail: ladilova@nicp.ru

Поступила в Редакцию 18 мая 2023 г.

После доработки 23 октября 2023 г.

Принята к публикации 15 ноября 2023 г.

Исследовано влияние условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата при стабилизации системы диспергаторами разной химической природы: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислотой и $Mg(OH)_2$. Показана роль вклада химической природы диспергатора, снижающего межфазное натяжение между мономерной и водной фазами, на гранулометрический состав частиц полимера. При полимеризации метилметакрилата в присутствии нерастворимого в воде $Mg(OH)_2$ происходит снижение межфазного натяжения, что приводит к образованию высокодисперсного полимера без применения высокоскоростного диспергирования реакционной массы.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация; метилметакрилат; диспергатор; гидроксид магния; поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоновая кислота; межфазное натяжение; размер частиц полимера; полиметилметакрилат

DOI: 10.31857/S0044461823040059; EDN: OFGYVK

При производстве изделий на основе полиметилметакрилата широкое распространение приобрели быстро отверждаемые формовочные композиции [1]. Большинство технических и эксплуатационных показателей таких изделий достигается использованием высокодисперсного полиметилметакрилата, полученного суспензионным методом полимеризации метилметакрилата.

При получении суспензионного полимера с узким гранулометрическим составом и размером частиц 10–30 мкм необходимо высокоскоростное диспергирование мономера в водной фазе (часто более 10 тыс. об·мин⁻¹) в присутствии диспергаторов, что сопряжено с применением специального оборудования, имеющего высокую стоимость и огра-

ниченную надежность [2, 3]. Поэтому актуальной задачей является совершенствование процесса получения высокодисперсного полиметилметакрилата за счет подбора таких условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата (природа диспергатора, скорость перемешивания), которые будут обеспечивать необходимый гранулометрический состав частиц полимера без применения на стадии синтеза высокоскоростного перемешивающего устройства.

Цель работы — исследование влияния условий проведения суспензионной полимеризации метилметакрилата на гранулометрический состав частиц полимера.

Экспериментальная часть

В работе использовали метилметакрилат с содержанием ингибитора параметоксифенола 150–200 ppm (98%+, ООО «Полихимторг»), дибензоилпероксид (96%+, ООО «ВитаХим Казань»), 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоту (95%+, ООО «25 Регион»), $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (98%+, ООО «Химреактив»), NaOH (98%+, ООО «Химреактив»), лаурилсульфат натрия (98%+, ООО «Химреактив»), для получения дистиллированной воды использовали дистиллятор DZ-10L11 (Huanghua Faithful Instrument).

Полиметилметакрилат получали суспензионной полимеризацией метилметакрилата в воде в присутствии инициатора дибензоилпероксида и диспергатора. В качестве диспергатора использовали $\text{Mg}(\text{OH})_2$, гомополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты и его натриевые соли. В реактор загружали рассчитанные количества дистиллированной воды и диспергатора, содержимое реактора перемешивали и начинали нагрев. При достижении 30–50°C загружали предварительно приготовленную смесь метилметакрилата с 2% инициатора и продолжали нагрев до 80°C. Массовое соотношение $[\text{H}_2\text{O}]:[\text{метилметакрилат}] = 3:1$. Реакционную массу выдерживали 4 ч при 80°C. По окончании полимеризации полученный полимер промывали водой и сушили до ее содержания не более 0.5 мас%. Выход полиметилметакрилата составлял не менее 85 мас%.

Диспергатор поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты ($M_w = 600$ тыс. г·моль⁻¹) синтезировали методом растворной полимеризации по методике [1].

Межфазное натяжение водных растворов диспергаторов определяли методом объема капли с помощью цифрового тензиометра DVT50 (KRUSS). Внешний вид поверхности и гранулометрическое распределение частиц полиметилметакрилата по размеру определяли с помощью сканирующего микроскопа C-2500 (Hitachi).

Обсуждение результатов

Сложность синтеза однородного высокодисперсного суспензионного полимера связана с одновременным влиянием на процесс целого ряда факторов: соотношения мономерной и водной фаз, концентрации и природы диспергатора, интенсивности перемешивания и др. Устойчивость дисперсии может быть обеспечена как механическим перемешиванием, так и введением в реакционную массу диспергаторов, предотвращающих слияние капель диспергированного в

воде мономера. Как правило, в качестве диспергаторов используют две группы веществ: водорастворимые полимеры (крахмал, поливиниловый спирт, карбокси- и сульфосодержащие полимеры и некоторые другие) и нерастворимые в воде неорганические соединения (каолин, тальк, карбонаты кальция и бария, силикаты, оксиды и гидроксиды некоторых металлов) [4]. Для сравнительной оценки влияния природы диспергатора на процесс суспензионной полимеризации метилметакрилата были выбраны два диспергатора различной химической природы: поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислота и $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Известно, что при перемешивании взаимно нерастворимых жидкостей (например, метилметакрилата и воды) средний диаметр эмульсионных капель является функцией энергии, затраченной на перемешивание, и межфазного натяжения на границе дисперсной и дисперсионной фаз и рассчитывается по уравнению (1) [5]. Уменьшить размер микрокапель мономера можно либо введением добавок, значительно снижающих межфазное натяжение на границе раздела фаз, либо за счет увеличения мощности перемешивающего устройства, что приводит к интенсификации перемешивания реакционной массы. Для сравнительной оценки эмульгирующей способности выбранных диспергаторов получены изотермы межфазного натяжения на границе мономерной и водной фаз (рис. 1).

$$d = 0.13 \left(\frac{\sigma}{\rho} \right)^{0.6} \left(\frac{N}{\rho V} \right)^{-0.4}, \quad (1)$$

где N — мощность, затрачиваемая на перемешивание (Вт); V — объем перемешиваемой среды (м³); ρ — плотность дисперсионной среды (кг·м⁻³); σ — межфазное натяжение на границе дисперсной и дисперсионной фаз (Н·м⁻¹).

Все исследованные образцы поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты независимо от степени нейтрализации лишь незначительно снижают межфазное натяжение на границе мономерной и водной фаз. Твердый коллоид — $\text{Mg}(\text{OH})_2$ в интервале концентраций 0–0.05% также практически не оказывает влияния на межфазное натяжение, но увеличение содержания диспергатора приводит к его существенному снижению.

Образование полиметилметакрилата с широким фракционным составом от 40 до 120 мкм в присутствии поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфоукислоты в неионизованной форме обусловлено относительно компактной структурой ее макромолекул, что связано с формированием внутримолекулярных водородных связей и гидрофобными взаимодействиями (рис. 2). Частичная нейтрализация водорастворимого

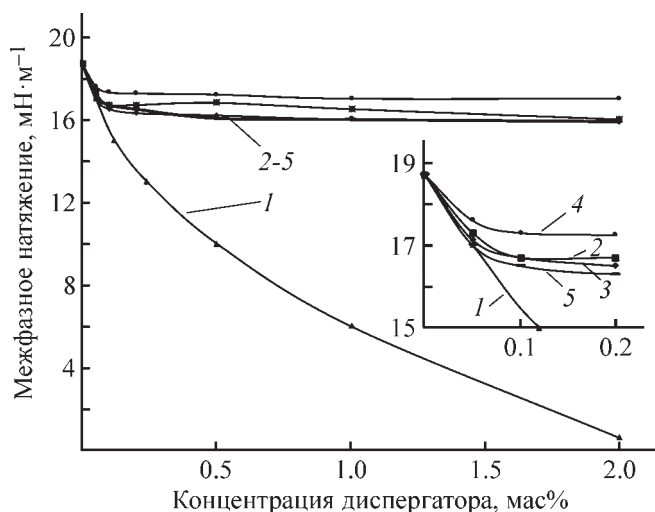


Рис. 1. Межфазное натяжение на границе раздела метилметакрилат-Н₂О в присутствии диспергаторов разной химической природы.

1 — Mg(OH)₂, 2 — поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота, 3–5 — Na-соли поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты со степенью нейтрализации 0.15 (3), 0.5 (4) и 0.7 (5).

диспергатора (степень нейтрализации 0.15, 0.5) изменяет конформацию полимерных цепей в растворе, не приводит к сужению фракционного состава полиметилметакрилата, но увеличивает долю более мелкой фракции частиц (с 30 до 50%). При степени нейтрализации поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты более 0.7 полимерные цепи становятся более жесткими, что снижает ее стабилизирующую эффективность.

Таким образом, более значимым параметром, который обеспечивает получение суспензионного полиметилметакрилата с размером частиц 10–30 мкм, является скорость перемешивания реакционной смеси, что наглядно представлено на рис. 2.

Основываясь на приведенной выше функции зависимости размера частиц от межфазного натяжения (1), можно предположить, что введение в реакционную систему Mg(OH)₂ в процессе полимеризации метилметакрилата должно привести к образованию частиц полимера меньшего размера без применения высокоскоростного механического диспергирования.

Известно, что гидрофильность частиц Mg(OH)₂ препятствует их эффективной адсорбции на поверхности капель мономера и делает невозможным его применение в качестве защитного диспергатора при длительной по времени процесса полимеризации метилметакрилата [5]. Увеличение гидрофобности твердого коллоида введением поверхностно-активного вещества, например лаурилсульфата натрия, дополнительно способствует снижению межфазного натяжения между мономером и водой (рис. 3).

Подтвердилось, что при суспензионной полимеризации метилметакрилата, стабилизированного нерастворимым в воде неорганическим диспергатором Mg(OH)₂, образование высокодисперсных полимерных частиц размером 10–30 мкм происходит за счет снижения межфазного натяжения на границе раздела мономерной и водной фаз до минимальных значений. При этом степень влияния химической природы диспергатора на изменение размера частиц по эффектив-

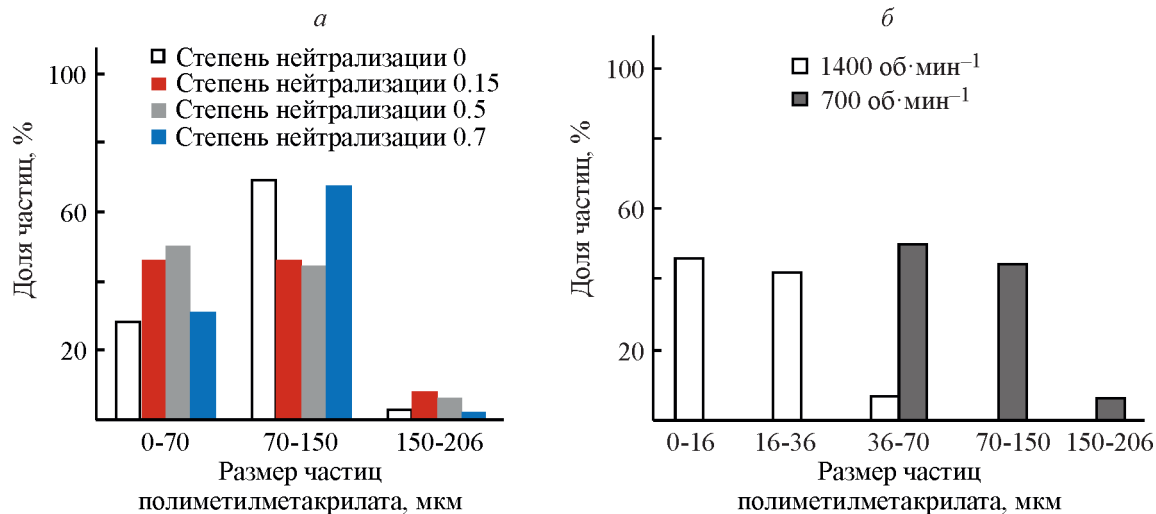


Рис. 2. Распределение по размерам частиц полиметилметакрилата, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии 0.5 мас% поли-2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты ($M_w = 600$ тыс. г·моль⁻¹).

а — скорость перемешивающего устройства 700 об·мин⁻¹, б — степень нейтрализации диспергатора 0.5.

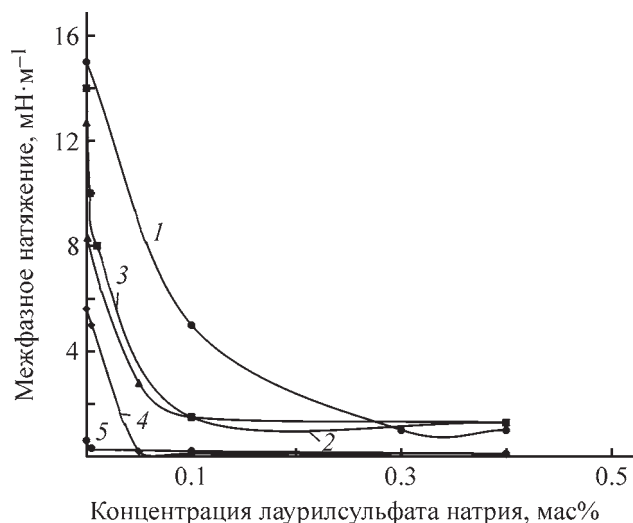


Рис. 3. Межфазное натяжение на границе раздела метилметакрилат-Н₂О в присутствии Mg(OH)₂, модифицированного лаурилсульфатом натрия.

Концентрация Mg(OH)₂ (мас.%): 1 — 0.1, 2 — 0.2, 3 — 0.5, 4 — 1.0, 5 — 2.0.

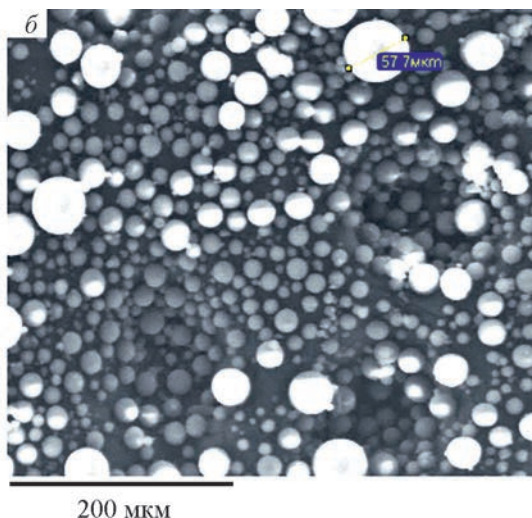
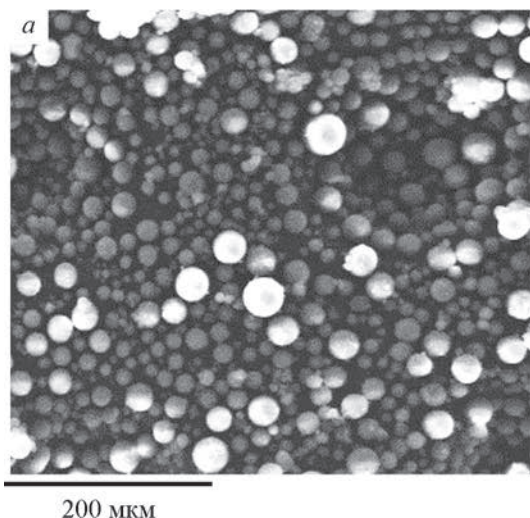
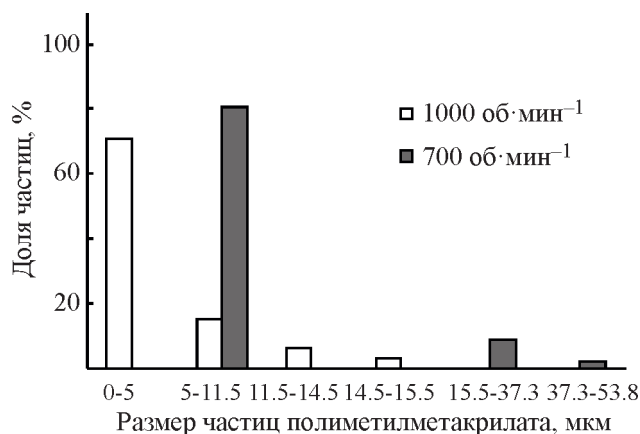


Рис. 4. Распределение по размерам частиц полиметилметакрилата, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии 0.5 мас.% Mg(OH)₂, модифицированного поверхностно-активным веществом, при скорости перемешивающего устройства 1000 (а) и 700 об·мин⁻¹ (б).

Выводы

Размером частиц полиметилметакрилата, образующихся при суспензионной полимеризации метилметакрилата, можно управлять путем варьирования интенсивности перемешивания реакционной массы и химической природы диспергатора. При стабилизации мономера диспергатором, который незначительно снижает межфазное натяжение на границе дисперсной и дисперсионной фаз, гранулометрическое распределение частиц полимера по размерам будет зависеть от скорости перемешивания реакционной массы. При снижении межфазного натяжения за счет химической природы диспергатора происходит самоэмульгирование мономера, из которого в процессе полимеризации образуется высокодисперсный суспензионный полимер.

Полученные сведения позволяют выбирать необходимые условия синтеза для получения суспензионного полиметилметакрилата с определенным гранулометрическим составом.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Н. Ю. Ладилова — написание текста статьи, проведение экспериментов по получению образцов полимера; Г. Л. Куликова — проведение экспериментов по получению образцов полимера и их исследование; П. В. Корниенко — постановка задач, участие в обсуждении результатов и написании текста статьи; К. К. Шишин — проведение работ по получению диспергатора; К. В. Шишин — формирование направления исследования, участие в обсуждении результатов и написании текста статьи.

Информация об авторах

Ладилова Надежда Юрьевна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-2262-4823>

Куликова Галина Леонидовна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-3370-6723>

Корниенко Павел Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2296-3938>

Шишин Константин Викторович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6260-6138>

Шишин Константин Константинович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4221-7331>

Список литературы

- [1] Холодова А. А., Куликова Г. Л., Ключин Е. С., Беспалова О. В. Синтез и исследование свойств суспензионного полиметилметакрилата для герметизирующих композиций // Клеи, герметики, технологии. 2014. № 9. С. 22–26.
<https://www.elibrary.ru/smytub>
- [2] Gonçalves O., Nogueira A., Araujo P., Machado R. Effects of operational parameters on particle size distributions in methyl methacrylate suspension polymerization // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 21. N 50. P. 9116–9122. <https://doi.org/10.1021/ie200230j>
- [3] Пат. РФ 2007144517 (опубл. 2009). Способ получения полимеров суспензионной полимеризацией со средними размерами частиц от 1 до 40 мкм, а также формовочные массы и формованные изделия, содержащие полимер, полученный суспензионной полимеризацией.
- [4] Jahanzaad F., Sajjadi S., Shahriar S., Brooks W. Comparative study of particle size in suspension polymerization and corresponding monomer — water dispersion // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. N 11. P. 4112–4119. <https://doi.org/10.1021/ie048827f>
- [5] Брагинский Л. Н. Перемешивание в жидких средах. Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984. С. 204–206.

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4

УДК 621.319.2:66.095.262.21:54-386

СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$

© М. И. Титов¹, А. А. Буш^{1,*}, Т. А. Агеева², М. Н. Давыдова³,
А. И. Койфман², В. В. Фомичев³

¹ МИРЭА — Российский технологический университет (РТУ МИРЭА),
119454, г. Москва, пр. Вернадского, д. 78

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

³ Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова РТУ МИРЭА,
119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86

* E-mail: aabush@yandex.ru

Поступила в Редакцию 20 июля 2023 г.

После доработки 30 октября 2023 г.

Принята к публикации 13 ноября 2023 г.

Работа посвящена получению и исследованию электретного материала на основе диацетатцеллюлозной полимерной пленки с интеркалированным активным компонентом — полярными макромолекулами $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$. Внедрение макромолекул в пленку осуществлялось в процессе ее формирования из растворов различных концентраций диацетата целлюлозы и $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в тетрагидрофуране с этиловым спиртом при действии постоянного электрического поля напряженностью 2–4 кВ·см⁻¹. Определены температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, а также токов термостимулированной деполяризации j полученных пленок. Установлено, что модифицирование приводит к появлению на зависимостях $\epsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ и $j(T)$ дополнительных максимумов, вызванных внедренным в пленку активным компонентом. Модифицирование пленки диацетата целлюлозы вызывает возрастание величины j и определенной по зависимости $j(T)$ плотности поверхностных зарядов более чем на два порядка. Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения рассматриваемого метода для получения электретных пленок.

Ключевые слова: электретный материал; диацетат целлюлозы; полярные макромолекулы; термогравиметрический анализ; диэлектрические свойства

DOI: 10.31857/S0044461823040060; EDN: OFOZJG

Полимерные электреты находят широкое применение в (микро)электронике, электроакустике, электротехнике, биологии, медицине и многих других областях науки и техники (см., например, [1, 2]). К достоинствам полимерных электретных материалов относятся: высокая квазипьезоэлектрическая чувствительность; большое время жизни; экономичность изготовления; низкая плотность (малый вес); высокая гибкость; возможность изготовления преобразователей любой формы и большой площади; низкая проводимость; влагостойкость; механическая прочность и ударостойкость; легкость механической обработки; низкий акустический импеданс, который

по значению близок к импедансу воды, человеческих тканей и других органических материалов, что позволяет эффективно передавать в них акустические сигналы.

Разнообразие областей применения таких материалов и условий эксплуатации ставит задачу целенаправленного поиска новых полимерных электретных материалов с улучшенными характеристиками: временной и термической стабильностью формируемого электретного состояния, высокой плотностью заряда, механической и химической устойчивостью и др. В свете сказанного задача стабилизации электретного заряда и повышения его плотности является акту-

альной для физикохимии и материаловедения как с научной, так и прикладной точки зрения.

Традиционная технология полимерных электретов заключается в поляризации материала путем помещения пластин или пленок термопластов в размягченном состоянии в статическое электрическое поле или путем их обработки коронным разрядом с последующим охлаждением изделий. В [3] предложен подход к получению электретных полимерных пленок, основанный на интеркаляции металлоорганических макромолекул, обладающих большим дипольным моментом, в полимерную матрицу в процессе ее формирования с приложением постоянного электрического поля. Предполагается, что большой размер макромолекулы обеспечит постоянство ориентации диполя и устойчивое существование электретного эффекта вплоть до температур деградации полимерной матрицы. Высокая плотность поверхностного заряда создается упорядочением ориентации диполей макромолекул прикладываемым при формировании пленки постоянным электрическим полем.

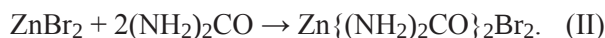
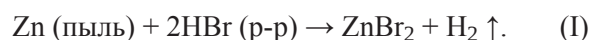
Используемый в этой работе дизайн электретных материалов был предложен авторами и успешно реализован в системе порфириновые комплексы BiI_3 –поливинилацетат [3]. Однако вследствие распада порфиринового комплекса BiI_3 при относительно невысоких температурах [4] практическое использование такого материала не рассматривается. Представляет интерес оценка возможности применения этого метода для создания долгоживущих электретных полимерных пленок с использованием различных полимерных матриц и полярных макромолекул в качестве источников электрических диполей.

Цель работы — получение электретных полимерных пленок с высокими эффективной поверхностной плотностью зарядов и временем жизни электретного состояния путем интеркаляции полярных макромолекул комплекса бромиды цинка с мочевиной $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в полимерную матрицу на основе диацетата целлюлозы (при действии постоянного внешнего электрического поля). Достаточно большой размер молекул такого соединения должен препятствовать изменению их ориентации в полимерной пленке. В то же время низкая симметрия комплекса обуславливает его большой дипольный момент ($\sim 10 \text{ D}$) [5]. Эти два фактора должны обеспечивать наличие электретного состояния с временем жизни, сопоставимым с временем деградации полимера.

Экспериментальная часть

В качестве исходных реактивов для синтезов были использованы следующие вещества: мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (ос.ч., ОАО «Новомосковская акционерная компания «Азот»); диметилформамид (ос.ч., ООО «Вымпел»); Zn (for synthesis, Merck KGaA); HBr (ч.д.а., АО «Линде газ рус»), диацетат целлюлозы (Rhône-poulenc Inc; ацетильное число — 54.08%, молекулярная масса — 25 500), тетрагидрофуран (х.ч., Shandong Near Chemical Co., Ltd.), этиловый спирт (99.9%, ООО «Зернопродукт»).

Кристаллы ZnBr_2 получены путем растворения цинка в HBr с последующей кристаллизацией по реакции (I). Для получения комплексного соединения бромиды цинка с мочевиной смешивали 5 г ZnBr_2 и 2.64 г мочевины в молярном соотношении 1:2 с добавлением к ним 3 мл дистиллированной воды, полученной с использованием дисциллятора ДЭ-25-СПб (ООО «Завод электромедеоборудование»). Реакционную смесь выдерживали в стакане при комнатной температуре ($296 \pm 5 \text{ K}$) в течение 7 сут. За это время, согласно реакции (II), происходило выделение комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ в виде кристаллов. Анализ, выполненный на элементном анализаторе модели EA-1112 модификации CHNS (Thermo Finnigan Italia S.p.A.), подтверждает состав $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ полученных кристаллов комплексного соединения.



Формирование полимерных пленок с интеркалированными в них $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ осуществляли следующим образом. В раствор диацетата целлюлозы (0.2546 г в одном случае и 0.2468 г — в другом) в тетрагидрофуране (3 мл) при перемешивании добавляли $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ (0.00275 г в одном случае и 0.0223 г — в другом) в этиловом спирте (0.5 мл). Растворы полимера с комплексом доводили до гомогенного состояния при комнатной температуре в течение 36 ч в отсутствие света. Из образовавшихся растворов на стеклянной поверхности чашки Петри методом сухого формования получали пленки на установке, представленной на рис. 1. При этом растворитель выпаривали при комнатной температуре ($296 \pm 5 \text{ K}$) в постоянном электрическом поле (напряженностью 2–4 $\text{kV}\cdot\text{cm}^{-1}$) в течение 36 ч. Образовавшиеся пленки отделяли от стеклянной поверхности и сушили до постоянной массы при 40°C для удаления из матрицы диацетата целлюлозы

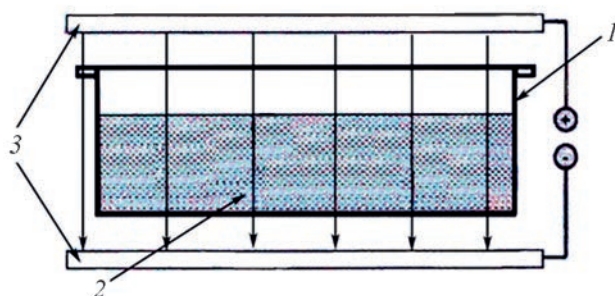


Рис. 1. Схематическое изображение установки сухого формирования полимерных пленок.

1 — кювета, 2 — раствор, 3 — электроды для создания постоянного электрического поля.

остатков растворителя. Полученные пленки имели толщину 0.1 мм и площадь $\sim 38 \text{ см}^2$.

Учитывая то, что внедрение в полимер молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ происходило из истинного раствора, в котором перемешивание компонентов происходит на атомно-молекулярном уровне, а также их относительно низкую концентрацию в растворе, можно заключить, что полученные образцы представляют собой полимерную матрицу диацетата целлюлозы с внедренными в нее отдельными молекулами $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$.

В ходе формирования пленки стабильность комплекса цинка контролировали по электронным спектрам поглощения, которые фиксировали спектрофотометром Helios Alpha Local Control System (Termo Spectronic). Электронные спектры поглощения готовых пленок представляли собой суперпозицию спектров полимерной матрицы и спектров внедренных в нее молекул, при этом последние не имели никаких отличий от спектров исходных комплексов. Результаты анализа электронных спектров поглощения в разных точках поверхности пленки свидетельствуют о равномерности распределения молекул по площади синтезируемой пленки.

Немодифицированная полимерная пленка из диацетата целлюлозы (пленка без внедренных в нее молекул) была сформирована аналогичным образом из раствора, не содержащего молекулы $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$.

На базисные плоскости полученных полимерных пленок магнетронным распылением на плазмохимической установке МИР-2 (НПО «НИИ технологии машиностроения») был нанесен медный слой толщиной 0.1 мм (медь, марка М1, 99.96%, АО «Среднеуральский медеплавильный завод»). Камеру с образцом вакуумировали до давления $5 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст., после чего наполняли плазмообра-

зующим газом (аргон, марка 6.0, ООО «Криогаз») до давления $1.6 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. и производили распыление медного катода-мишени при постоянном токе разряда 2.5 А в течение 1.5 мин. Образец пленки находился на вращающемся столике на расстоянии 200 мм от мишени.

Для определения температурной области устойчивости используемого полимера диацетата целлюлозы на дериватографе Q 1500 D системы Паулик–Эрдеи (Magyar Optikai Művek) был выполнен его термогравиметрический анализ. Из полученной дериватограммы (рис. 2) можно заключить, что деструкция полимера начинается при 250°C (523 К), при 430°C (703 К) она практически завершается. Отсутствие заметных потерь массы при $T < 250^\circ\text{C}$ свидетельствует о том, что полученные пленки не содержат достаточного количества абсорбированной воды, которая могла бы существенно изменять их диэлектрические свойства [6].

Измерения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости $\epsilon(T)$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta(T)$ полученных полимерных пленок проведены в области температур

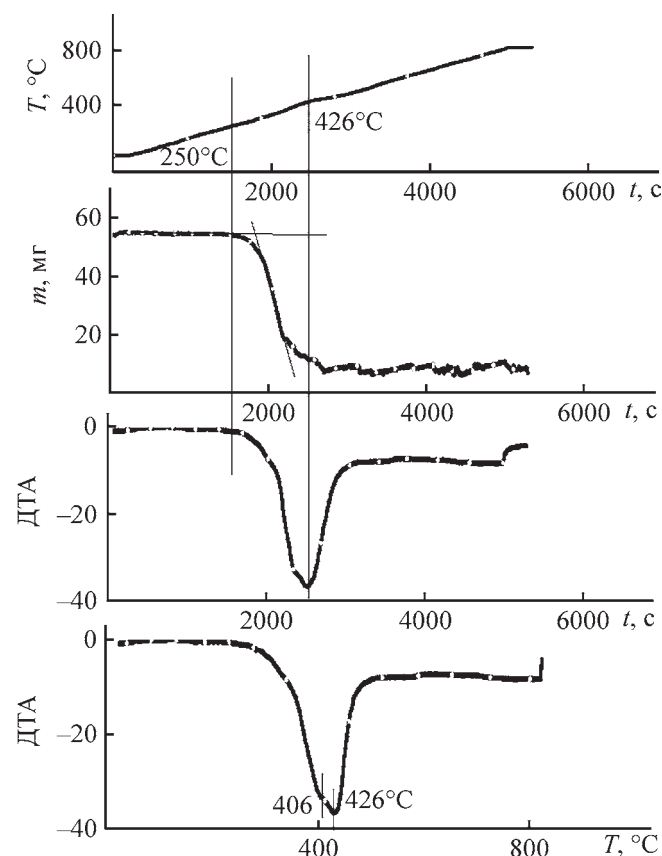


Рис. 2. Дериватограмма измельченной полимерной пленки диацетата целлюлозы.

$T = 100\text{--}510\text{ К}$ с помощью управляемого компьютером измерителя иммитанса Е7-30 (ОАО «МНИПИ») на частотах $25\text{--}10^6\text{ Гц}$ при амплитуде измерительного напряжения 1 В . Использовали вакуумированную измерительную ячейку, в которой осуществляли нагрев или охлаждение образцов со скоростью $0.10\text{--}0.25\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$.

Термостимулированную деполяризацию полученных полимерных пленок проводили путем непрерывного повышения их температуры в диапазоне $100\text{--}410\text{ К}$ со скоростью $dT/dt \approx 0.2\text{ град}\cdot\text{с}^{-1}$ с использованием специальной вакуумированной ячейки. В процессе нагрева пленок были осуществлены измерения токов термостимулированной деполяризации (j) в режиме короткого замыкания электрометром В7-30 (Минское производственное объединение им. В. И. Ленина, СССР).

Обсуждение результатов

Смещение с ростом частоты измерительного поля положения максимумов, наблюдаемых на зависимостях $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ в областях $180\text{--}240$, $250\text{--}340\text{ К}$ немодифицированной пленки диацетата целлюлозы (рис. 3), в сторону высоких температур свидетельствует об их релаксационном характере. Температурные зависимости времени релаксации для этих релаксационных процессов, определенных из справедливого при $T = T_m$ в рамках дебаевской модели релаксации соотношения $2\pi f\tau = 1$, хорошо аппроксимируются уравнением Аррениуса* (1). Найденные при аппроксимации значения энергии активации E_a и предэкспоненциального множителя τ_0 для рассматриваемых двух релаксационных процессов оказались равными $0.30(2)\text{ эВ}$, $0.34(2)\text{ эВ}$ и $7.1(1)\cdot 10^{-13}\text{ с}$, $1.5\cdot 10^{-11}\text{ с}$ соответственно (k_B — постоянная Больцмана). С учетом литературных данных [7, 8] можно предположить, что рассмотренные релаксационные процессы отвечают соответственно γ - и β -релаксационным процессам, протекающим в полимерной пленке диацетата целлюлозы при ее нагревании.

$$\tau = \tau_0 \exp(E_a/k_B T). \quad (1)$$

Положение наблюдаемого на зависимости $\varepsilon(T)$ третьего высокотемпературного максимума (при 460 К) не зависит от частоты измерительного напряжения. Поэтому можно предположить, что его

возникновение вызвано процессом стеклования полимера (α -процессом).

Появление на зависимостях $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ пленки с внедренными макромолекулами комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ (рис. 4, а, б) дополнительного максимума (в области 390 К) вызвано, по всей видимости, внедренными в пленку дипольными молекулами металлокомплекса. Положение максимума практически не зависит от частоты измерительного напряжения (рис. 4), следовательно, его возникновение не связано с релаксационным процессом, а имеет отношение к некоторому фазовому превращению. Можно предположить, что при температуре этого максимума (390 К) происходит или необратимое химическое превращение комплексной молекулы, или перегруппировка молекулярных агрегатов в полимерной матрице, что представляется менее вероятным.

На зависимости $j(T)$ немодифицированной пленки диацетата целлюлозы наблюдается выраженный пик при 131 К , на высокотемпературном склоне которого просматривается также второй пик при 170 К (рис. 5, а). На зависимости $j(T)$ модифицированных пленок диацетата целлюлозы наблюдаются выраженные пики вблизи температур 380 и 400 К (рис. 5, б). Причиной появления дополнительных пиков при 380 и 400 К на зависимости $j(T)$ модифицированных полимерных пленок является, очевидно, деполяризация образцов, полярное состояние которых возникло при их формировании в условиях воздействия постоянного электрического поля. Важно отметить, что увеличение содержания полярных молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ приводит к существенному росту величины плотности тока термостимулированной деполяризации, при этом плотность тока пленки с более высоким содержанием активных молекул более чем на два порядка превышает величину тока немодифицированной пленки (величина плотности тока в пиках для модифицированной пленки, полученной из раствора с $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы}) = 0.0223/0.2468$, равна $1.6\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$ для пика при 380 К и $0.7\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$ для пика при 400 К , величина плотности тока в основном пике немодифицированной пленки равна $7.6\cdot 10^{-3}\text{ нА}\cdot\text{см}^{-2}$). Отметим, что на зависимостях $j(T)$ пленки с меньшей концентрацией активных макромолекул пики сохраняются (рис. 5, б, кривая 3), при этом величина, соответствующая максимальным значениям (пикам), значительно меньше, чем в случае пленок с более высокой концентрацией молекул $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$. Такая корреляция является подтверждением влияния интеркаляции макромолекул в структуру полимерной пленки на величину тока.

* Бартенев Г. М., Зеленов Ю. В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 231–266.

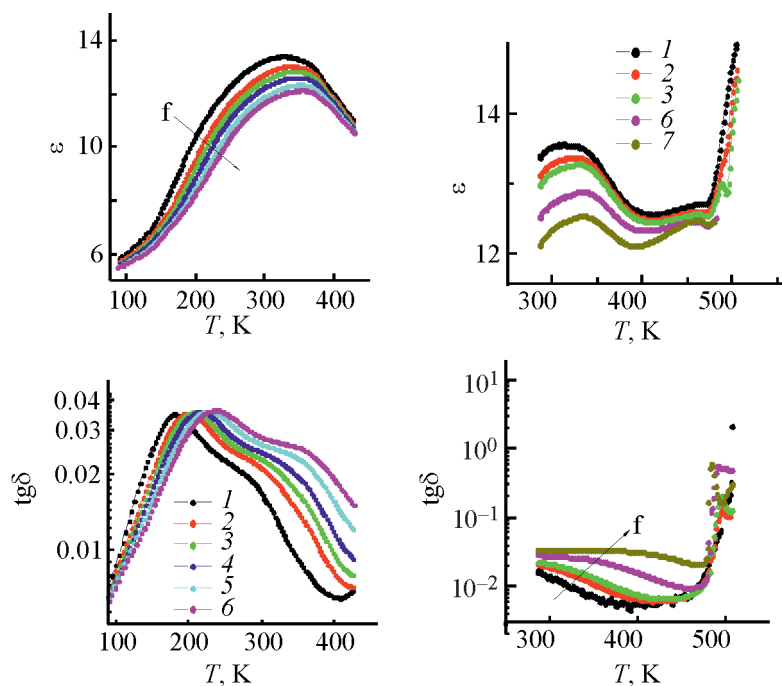


Рис. 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ полимерной пленки диацетата целлюлозы без модифицирования.

Измерения выполнены при частотах измерительного напряжения (кГц): 1 — 1, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 20, 5 — 50, 6 — 100, 7 — 1000.

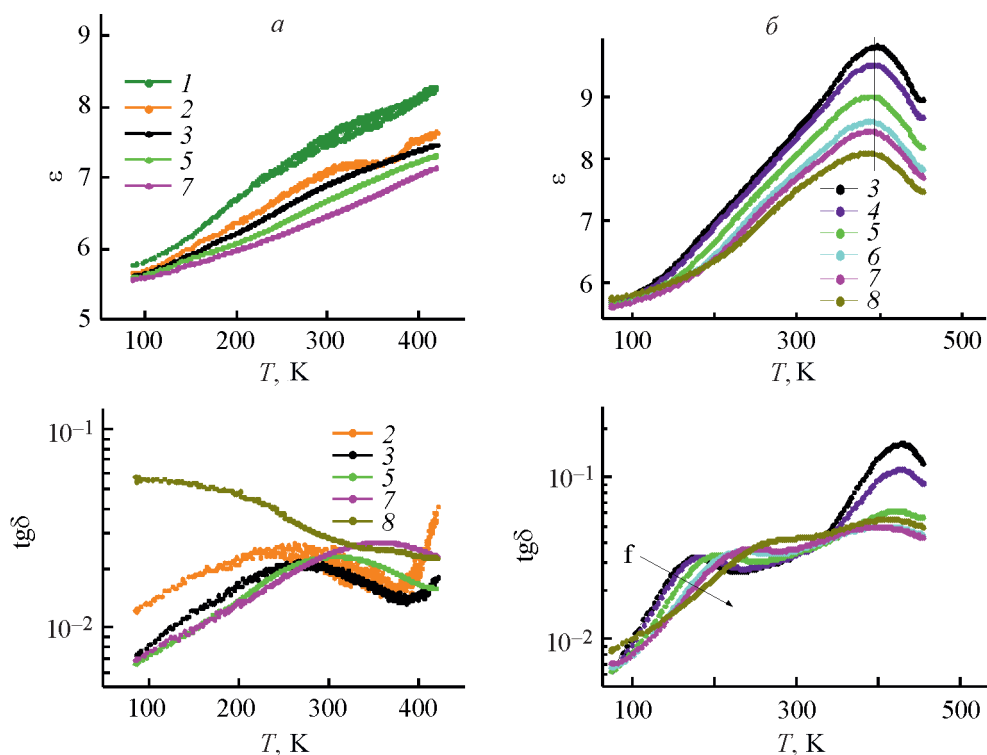


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ε (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) полимерных пленок диацетата целлюлозы, модифицированных $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ с $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы}) = 0.00275/0.2546$ (а) и $0.0223/0.2468$ (б).

Измерения выполнены при частотах измерительного напряжения (кГц): 1 — 0.025, 2 — 0.120, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 10, 6 — 50, 7 — 100, 8 — 1000.

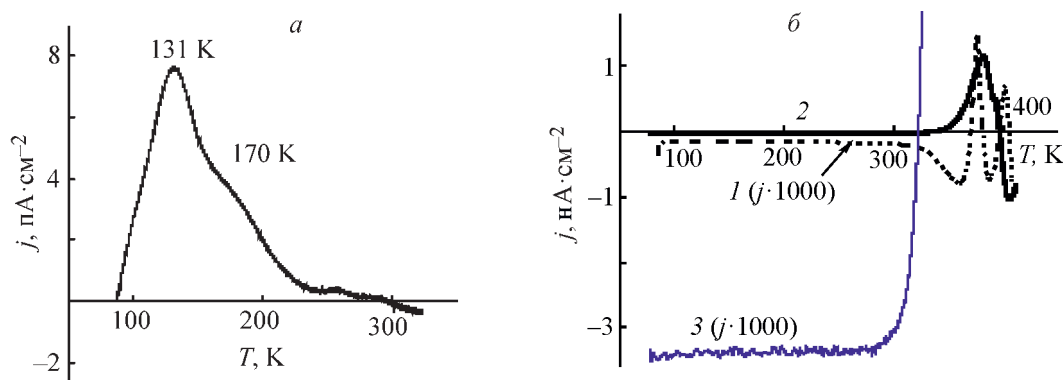


Рис. 5. Температурные зависимости плотности тока термостимулированной деполяризации j пленок диацетата целлюлозы в отсутствие модификации (а), модифицированных $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ с соотношением масс $m[\text{ZnBr}_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2]/m(\text{диацетат целлюлозы})$, равным 0.00275/0.2546 (1) и 0.0223/0.2468 (2, 3).

Величины плотности поверхностных зарядов на немодифицированной и модифицированной макромолекулами комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$ пленках диацетата целлюлозы, определенные интегрированием по времени зависимостей $j(t)$, равны $2.9 \cdot 10^{-9}$ и $4.3 \cdot 10^{-7}$ Кл·см $^{-2}$ соответственно. Таким образом, модифицирование существенно повышает плотность поверхностных зарядов (более чем на два порядка).

Выводы

Результаты проведенных исследований показывают, что сухое формирование полимерной диацетат-целлюлозной пленки из раствора в тетрагидрофуране с этиловым спиртом, содержащим полярные макромолекулы комплекса $\text{Zn}\{(\text{NH}_2)_2\text{CO}\}_2\text{Br}_2$, в условиях приложенного к раствору постоянного электрического напряжения 2–4 кВ·см $^{-1}$ позволяет получать электретные полимерные материалы.

Внедренные в полимерную пленку дипольные молекулы металлокомплекса вызывают появление на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, а также токов термостимулированной деполяризации модифицированных пленок дополнительных максимумов, величина которых существенно увеличивается с ростом концентрации молекул. Причиной возникновения поляризованного состояния модифицированных пленок является упорядочение ориентаций диполей внедряемых молекул в полимерной пленке в результате действия на них постоянного электрического поля в процессе формирования пленок.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможности применения метода интеркалирования полярных макромолекул в полимерную матрицу в

процессе ее формирования в условиях приложенного постоянного электрического поля для получения новых электретных материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, проект FSFZ-2023-0005; использовалось оборудование Центра коллективного пользования РТУ МИРЭА, получившего поддержку Минобрнауки РФ в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Т. А. Агеева, М. Н. Давыдова и А. И. Койфман синтезировали полимерные пленки; А. И. Койфман разработал способ формирования интеркалированных пленочных материалов; В. В. Фомичев разработал дизайн пленочного электретного материала; М. Н. Давыдова осуществила синтез и характеризацию металлоорганических комплексов; Т. А. Агеева сформировала металлические электроды на пленках; М. И. Титов и А. А. Буш провели электрофизические исследования полученных пленок.

Информация об авторах

Титов Михаил Игоревич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-1862-8927>

Буш Александр Андреевич, д.т.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3990-9847>

Агеева Татьяна Арсеньевна, к.х.н.

ORCID: доцент, <https://orcid.org/0000-0001-9445-4262>

Давыдова Маргарита Николаевна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-4345-0107>

Койфман Аскар Иосифович, академик РАН, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1764-0819>

Фомичев Валерий Вячеславович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4840-0655>

Список литературы

- [1] Li X., Wang Y., Xu M., Shi Y., Wang H., Yang X., Ying H., Zhang Q. Polymer electrets and their applications // J. Appl. Polym. Sci. 2021. V. 138. N 19. ID 50406. <https://doi.org/10.1002/app.50406>
- [2] Guo Z., Patil Y., Shinohara A., Nagura K., Yoshida M., Nakanishi T. Organic molecular and polymeric electrets toward soft electronics // Molecular Systems Design and Engineering. 2022. V. 7. N 6. P. 537–552. <https://doi.org/10.1039/d1me00180a>
- [3] Ageeva T., Bush A., Golubev D., Gorshkova A., Kamentsev K., Koifman O., Rumyantseva V., Sigov A., Fomichev V. Porphyrin metal complexes with a large dipole moment // J. Organomet. Chem. 2020. V. 922. ID 121355. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2020.121355>
- [4] Голубев Д. В., Румянцева В. Д., Фомичев В. В. О термической устойчивости комплекса висмута(III) иод этиопорфирин II // Тонкие хим. технологии. 2017. Т. 12. № 1. С. 26–30. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2017-12-2-26-30>
- [5] Savinkina E. V., Efimova N. A., Grigoriev M. S., Davydova M. N., Fomichev V. V., Ageeva T. A. Complexes of zinc halides with amide ligands having a high dipole moment // J. Coord. Chem. 2022. V. 75. N 3–4. P. 362–371. <https://doi.org/10.1080/00958972.2022.2054704>
- [6] Sousa M., Bras A. R., Veiga H. I. M., Ferreira F. C. Dynamical characterization of a cellulose acetate polysaccharide // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. P. 10939–10953. <https://doi.org/10.1021/jp101665h>
- [7] Einfeldt J., Meibner D., Kwasniewski A. Polymer dynamics of cellulose and other polysaccharides in solid state-secondary dielectric relaxation processes // Progr. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 1419–1472. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(01\)00020-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(01)00020-X)
- [8] Bao C. Y., Long D. R., Vergelati C. Miscibility and dynamical properties of cellulose acetate/plasticizer systems // Carbohydrate Polym. 2015. V. 116. P. 95–102. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.07.078>

РЕАКЦИОННАЯ ЭКСТРУЗИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАНДОМ-СОПОЛИМЕРА ПОЛИПРОПИЛЕНА И БЛОК-СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ

© Н. Т. Кахраманов, Х. В. Аллахвердиева

Институт полимерных материалов Министерства науки и образования
Азербайджанской Республики,
AZ 5004, Азербайджанская Республика, г. Сумгаит, ул. С. Вургунa, д. 124
E-mail: najaf1946@rambler.ru

Поступила в Редакцию 15 сентября 2023 г.
После доработки 20 октября 2023 г.
Принята к публикации 27 октября 2023 г.

Приводятся результаты исследования влияния технологических параметров экструзии нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена, блок-сополимера этилена с пропиленом и наночастиц технического углерода, алюминия и стеарата кальция. Использовали технический углерод марки Printex XE 2-B с размером наночастиц 18–20 нм. Для улучшения совместимости смешиваемых компонентов смеси применяли компатибилизатор марки Exxelor PO 1020. Показано, что введение вышеуказанных наполнителей позволяет получить многофункциональный нанокompозит, обладающий высокими электропроводностью, адгезией к металлам, теплопроводностью, а также способностью перерабатываться методами литья под давлением и экструзии. Рассмотрено влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокompозитов. Установлен оптимальный температурный режим экструзии, при котором достигаются относительно высокие свойства композита.

Ключевые слова: рандом-сополимер полипропилена; блок-сополимер этилена с пропиленом; разрушающее напряжение; реакционная экструзия; относительное удлинение; показатель текучести расплава; вязкость расплава; вулканизация; анизотропия; изотропия; нанокompозит; компатибилизатор
DOI: 10.31857/S0044461823040072; EDN: OFSVJA

Для получения конструкционных полимерных материалов с уникальным сочетанием физико-механических и технологических свойств предпринимаются различные методы модификации структуры промышленных полиолефинов путем использования различных типов мелкодисперсных минеральных наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов, структурообразователей, полимер-полимерных смесей [1]. В совокупности все эти методы модификации позволяют в определенной степени приблизиться к разработке композитных материалов с заранее заданными свойствами [2, 3]. За последние годы значительно повысился интерес к разработке полимерных нанокompозитов, которые внесли существенный качественный скачок в науку о материаловедении,

расширились основополагающие принципы и научные подходы к оценке влияния структурных особенностей полимерной матрицы на механизм формирования системы полимер–наполнитель [4–7]. Следует при этом отметить, что, несмотря на большое число работ в этой области, весьма ограничены исследования, направленные на проведение комплекса работ по подбору оптимальной технологии переработки полимерных нанокompозитов. Практически отсутствуют исследования по переработке композитов и нанокompозитов на основе сравнительно новых типов полиолефинов, таких как рандом-сополимер полипропилена и блок-сополимер этилена с пропиленом. Исследования по переработке пластмасс, как правило, ориентируются на получение изделий

высокого качества. С сожалением следует отметить, что вопросам, связанным с исследованием технологических особенностей переработки полимерных композитов и нанокompозитов, в литературе уделено весьма недостаточное внимание [8, 9]. Многие интерпретируют это обстоятельство со спецификой производства пластмассовых изделий на основе композитных материалов и трудностью регулирования процесса их переработки [10–13]. Как правило, на многих предприятиях сам процесс правильного подбора технологического режима по переработке композитных материалов осуществляется экспериментально методом проб и ошибок. Очевидно, что в современных условиях такой подход не является приемлемым, поскольку сопровождается неоправданными материальными и энергетическими потерями [14, 15]. В то же время отсутствие критериев подбора по оценке качества полимерного композита создает дополнительные трудности при выборе оптимального технологического режима их переработки [14, 16].

В процессе исследования технологических особенностей переработки нанокompозитов возникают определенные проблемы, связанные с использованием наночастиц в качестве наполнителя [14–16]. Принимая во внимание, что в данной работе основной акцент делается на разработку технологических особенностей экструзии электропроводящих нанокompозитов определенного состава, немаловажное значение приобретало изучение влияния не только концентрационного, но и технологических факторов на закономерность изменения их основных физико-механических характеристик. Следует при этом отметить также, что в литературе практически отсутствуют исследования по изучению влияния степени анизотропии экструзионного изделия на изменение свойств [16, 17].

Наряду с этим нами предпринята попытка изучения влияния серы на конечные свойства полимерных нанокompозитов на основе термопластичных полиолефинов. Известно, что сера широко используется в качестве вулканизирующего агента синтетических каучуков, а исследования по ее использованию в качестве сшивающего агента термопластичных полиолефинов весьма ограничены. В ряде работ [18–20] приводятся данные, показывающие перспективность использования серы в качестве сшивающего агента-модификатора в нанокompозитах на основе полиолефинов. Использование серы в качестве модификатора преследует единственную цель, основанную на улучшении свойств нанокompозитов полиолефина за счет образования редкосетчатой сшитой струк-

туры. Проведение исследований с использованием серы в термопластичных полиолефинах позволяет открыть новые ее возможности в качестве модификатора и сшивающего агента. Если учесть, что в данной работе в качестве основной полимерной матрицы используются такие сравнительно малоизученные полимеры, как рандом-сополимер полипропилена и блок-сополимер этилена с пропиленом, то должен быть понятным и интерес, проявляемый к их исследованию в составе нанокompозитов.

Принимая во внимание, что в рассматриваемой работе в качестве наполнителя применяется технический углерод (ТУ) высокого качества марки Printex ХЕ 2-В, представлялось интересным показать перспективность его использования также в направлении улучшения свойств нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом.

Цель работы — исследование влияния технологических особенностей реакционной экструзии на анизотропию и основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе рандом-сополимера полипропилена и блок-сополимера этилена с пропиленом.

Экспериментальная часть

В качестве полимерной матрицы использовали сравнительно малоизученные полимеры — рандом-сополимер полипропилена (РПП) и блок-сополимер этилена с пропиленом (БЭП).

РПП (Нижнекамскнефтехим, Татарстан) — термопластичный статистический сополимер этилена с пропиленом экструзионной марки RP2400; характеристика: разрушающее напряжение — 28.5 МПа, относительное удлинение — 600%, показатель текучести расплава (ПТР) — 3.1 г/10 мин, плотность — 0.904 г·см⁻³, температура плавления — 146°C, теплоустойчивость — 131°C.

Блок-сополимер пропилен с этиленом (БЭП) марки HB240P (ЮСИДЖИ, Корея); характеристика: разрушающее напряжение — 25.6 МПа, относительное удлинение — 200%, показатель текучести расплава — 4.9 г/10 мин, плотность — 0.900 г·см⁻³, теплоустойчивость по Вика — 148°C, температура плавления — 155°C. Структура макроцепи БЭП основана на том, что цепочка молекул пропилен прерывается цепочкой этилен-пропиленового сополимера.

Компатибилизатор, предназначенный для улучшения совместимости полимерных материалов с компонентами смеси, — привитой сополимер полипропилена с малеиновым ангидридом (ППМА) марки Exxelcor PO1020 [ExxonMobil Chemical, (Vanderbilt

Таблица 1
Химический состав технического углерода марки Printex XE 2-B, мас%

V	S	Ni	Fe	Ca	P	Si	Zn	K	Mo	Cu	Co	Cr	C
0.88	0.53	0.45	0.37	0.05	0.05	0.02	0.0068	0.0039	0.0038	0.0035	0.0003	0.002	97.55

Chemicals, LLC)]. Концентрация МА в компатибилизаторе 2.5–3.0 мас%.

Технический углерод (ТУ) марки Printex XE 2-B (Orion Engineered Carbons) — высокоструктурированная аморфная газовая сажа с частицами размером 18–20 нм, предназначен для улучшения электропроводности полимеров. В табл. 1 приводится химический состав ТУ.

В качестве металлического наполнителя использовали алюминиевую пудру (Al) с размером частиц 80–95 нм (m-tec Powder GmbH, Germany).

Стеарат кальция (СК) (ООО «НОРДФАРМ завод», Смоленск, Россия) — однородный белый порошок; температура плавления — 175°C, плотность — 1035 кг·м⁻³; предназначен для улучшения перерабатываемости композитных материалов. Вводится в полимерные материалы в количестве 0.5–1.0 мас%.

Сера молотая (S₈) (Группа АГРОС, Башкортостан) — вулканизирующий агент, представляющий собой ярко-желтое кристаллическое твердое вещество, образует восьмиатомные циклические молекулы с химической формулой S₈. Основное назначение серы в данном процессе — модификация структуры макроцепи полиолефинов с последующим улучшением свойств нанокompозитов, полученных на их основе. В состав полимерной смеси вводится в количестве 1.0–7.0 мас%.

Свойства полимерных материалов. Показатель текучести расплава (ПТР) полимерных материалов определяли на капиллярном реометре марки MELT FLOW TESTER, CEAST MF50 (INSTRON, Италия) при температуре 190°C и нагрузке 5 кг. Относительная ошибка эксперимента 5%.

Объемную усадку определяли измерением изменения длины бруска от исходной длины формующей части пресс-формы 55.5 мм. Усадку (Δ) рассчитывали по уравнению:

$$\Delta = (55.5 - L) \cdot 100\% / 55.5,$$

где L — текущее значение длины образца. Значение усадки определяли как среднее из 5 экспериментов, проведенных для каждого образца.

Размер частиц технического углерода определяли на лазерном дифракционном анализаторе модели

Mastersizer-3000 (Malvern). В основе метода лежит измерение угловой зависимости интенсивности рассеянного света при прохождении лазерного луча через диспергированный образец.

Термомеханические свойства определяли на приборе Канавца. Деформацию измеряли интегральным методом при последовательно изменяющихся температурах (T), нагрузке 0.3 кг·см⁻² и скорости нагрева 50 град·ч⁻¹. В процессе построения и анализа термомеханической кривой основное внимание уделяли тому, чтобы она охватывала, по возможности, сравнительно широкую температурную область, включающую области стеклообразного (кристаллического), высокоэластического и вязкотекучего состояний. Термомеханические кривые позволяют получить достоверную информацию в целом о процессе переработки полимерных смесей и наполненных композитов в широком диапазоне температур с учетом их поведения в твердом и вязкотекучем состоянии.

При исследовании сопротивления отслаиванию в системе адгезив–субстрат испытание осуществляли таким образом, чтобы толщина пластинки полимерного материала была в пределах 1.6–1.8 мм. В качестве субстрата использовали алюминиевую фольгу с рифленой поверхностью. Испытание проводили на разрывной машине, предназначенной для испытания пластмасс на прочность при растяжении. Для этого приспособление для испытания устанавливали в нижнем зажиме испытательной машины, свободный конец фольги закрепляли в верхнем зажиме. В процессе перемещения подвижной траверсы фольгу вытягивали с поверхности полимерной пластинки с постоянной скоростью 100 мм·мин⁻¹. Нагрузку фиксировали на участке образца длиной не менее 115 мм.

Электропроводность нанокompозитов определяли в Институте радиационных проблем НАН Азербайджана в соответствии с ГОСТ 20214–74. Прессование полимерных образцов для испытания проводили при температуре 160°C в течение 5 мин. Пленки имели толщину 150 мкм. Измерение объемного электрического сопротивления R (для дальнейшего расчета удельного объемного сопротивления ρ и удельной объемной электропроводности σ) на постоянном токе осуществляли с помощью тераомметра Е6-13А при напряжении 100 В. Толщину образцов

измеряли оптическим измерителем ИЗВ-2. Обработку материалов осуществляли с помощью стандартной компьютерной программы Microsoft Excel.

Приготовление композиций. Для лабораторных испытаний приготовление полимерной композиции проводили на горячих вальцах при температуре 170°C и фрикции валков, равной 1.9. Полученные композиции подвергали прессованию при 190°C для получения пластинок размером 120 × 120 мм и толщиной 2 мм, из которых вырубали лопатки для проведения испытания физико-механических свойств.

Разрушающее напряжение при растяжении, предел текучести при растяжении и относительное удлинение определяли в соответствии с ASTM D638.

Результаты испытания обработаны статистически по ГОСТ 14359–69. Для определения каждого показателя прочностных характеристик испытывали по 5 образцов. Относительная ошибка эксперимента не превышала 5%.

Экструзия. В качестве объекта исследования в процессе экструзии использовали многокомпонентные смеси БЭП + ППМА + ТУ + Аl + СК и РПП + ППМА + ТУ + Аl + СК.

Экструзию нанокompозитов осуществляли в двухшнековом экструдере со встречным вращением. На этом оборудовании наполнители и различные сыпучие ингредиенты хорошо перемешиваются с полимерной матрицей, что способствует их равномерному диспергированию. Диаметр шнека 75 мм, отношение $L/D = 27$, максимальная скорость 226 рад·мин⁻¹.

Обсуждение результатов

В процессе исследования технологических особенностей экструзии нанокompозитов прежде всего исходили из того, какие именно задачи должны решаться в процессе их переработки в двухшнековом экструдере:

- смешение и равномерное диспергирование компонентов в расплаве с последующей экструзией профильного конструкционного изделия;

- смешение компонентов с целью получения гранулированного материала.

Все эти технологические решения были реализованы в двухшнековом экструдере, который позволяет одновременно смешивать сыпучие наполнители с полимерной матрицей и тем самым проводить экструзию по единой технологической схеме с получением в итоге листового или гранулированного материала.

В первом варианте рассматриваются технологические особенности процесса смешения компонентов

смеси с последующей экструзией в листовый материал по однопроходной схеме; во втором варианте получение гранулированного композитного материала предусматривает его использование для производства конструкционных изделий не только в процессе экструзии, но и в процессе переработки методами литья под давлением и вакуум-пневмоформования.

Было предусмотрено смешение совершенно различных по своей природе компонентов смеси. Выбор рассматриваемых компонентов смеси обусловлен тем, что в процессе получения композитных материалов в задачу исследования входило получение на их основе многофункциональных электропроводящих материалов, первичные данные по результатам подбора и исследования состава которых нами в основном были изложены в работах [21–23]. Многофункциональность электропроводящего материала помимо хорошей электропроводности предусматривает высокую теплопроводность, адгезию к металлической поверхности и достаточную текучесть расплава композита, обеспечивающие способность переработки материала в изделие.

Высокая электропроводность полиолефинов была достигнута за счет использования ТУ. Теплопроводность и адгезия к металлам улучшались благодаря использованию порошкообразного алюминия или меди. Технологическую совместимость компонентов смеси обеспечивал компатибилизатор, а переработку проводили в присутствии стеарата кальция. Поэтому в данной работе предстояло разработать технологические особенности переработки методом экструзии нанокompозитов конкретного выбранного состава. При этом важно было выяснить, насколько существенна роль технологического режима переработки в изменении физико-механических характеристик нанокompозитов. Для сопоставительной оценки были выбраны такие свойства, как разрушающее напряжение, ПТР, относительное удлинение, прочность на изгиб, теплостойкость, теплопроводность, адгезионная прочность и электропроводность многофункциональных нанокompозитов. Совершенно очевидно, что воссоздание таких свойств в одном композите является довольно сложной научно-технической проблемой.

Известно, что технологический режим переработки полимерных композитов — один из немаловажных факторов, влияющих на их свойства. С этой целью предстояло осуществить выбор оптимального температурного режима, давления экструзии, скорости вытягивания экструзионного изделия, температурного режима охлаждения, которые в совокупности оказывают влияние на формирование структурных особенностей и свойств композита.

Для наглядности в табл. 2 приводятся результаты исследования влияния Al, ТУ, СК и ППМА на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе РПП и БЭП. Как видно из данных табл. 2, введение ТУ в состав РПП приводит к некоторому возрастанию всех прочностных характеристик при существенном снижении относительного удлинения. Однако использование в качестве компатибилизатора ППМА позволяет существенным образом улучшить комплекс свойств рассматриваемых объектов исследования. Этот факт имеет важное значение, так как позволяет утверждать об улучшении технологической совместимости смешиваемых компонентов смеси, улучшение которой способствует равномерному диспергированию частиц наполнителя в объеме полимерной матрицы. При этом не исключается вероятность образования частицами ТУ и Al гетерогенных центров зародышеобразования, которые совместно с гомогенными центрами позволяют в процессе кристаллизации одновременно сформировать мелко-сфероидитные кристаллические образования [23].

Анализируя данные в табл. 2, можно установить, что дополнительное введение стеарата кальция также способствует заметному улучшению прочностных показателей, относительного удлинения при растя-

жении и теплостойкости нанокompозитов (образцы 6 и 15). Очевидно, что если меньшая часть наночастиц расходуется на формирование гетерогенных центров зародышеобразования, то большая ее часть в процессе роста кристаллических образований вытесняется в межсфероидитное аморфное пространство [23]. Кроме того, участки макроцепей ППМА, содержащие полярные звенья малеинового ангидрида (МА), в процессе роста кристаллических образований также встраиваются в аморфное пространство. Накапливаясь в этом пространстве, все эти компоненты при определенной концентрации частиц доминирующего наполнителя (ТУ) в процессе одноосного растяжения начинают создавать определенные стерические затруднения для подвижности «проходных» макроцепей. В конечном счете при определенной концентрации наполнителя этот факт начинает проявляться заметным ухудшением прочностных показателей. При этом наблюдается общая тенденция к постоянному повышению предела прочности на изгиб и теплостойкости нанокompозитов.

Сопоставляя данные, приведенные в табл. 3, можно установить, что структурные особенности сополимеров РПП* и БЭП* практически оказывают одинаковое влияние на закономерность изменения

Таблица 2

Физико-механические свойства нанокompозитов на основе компатибилизированных РПП* и БЭП*, ТУ, Al, СК

Образец	Состав композита, мас%	Предел текучести при растяжении, МПа	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение %	Теплостойкость, °С	Прочность на изгиб, МПа
1	РПП	26.7	25.5	300	131	29.3
2	РПП + 5ТУ	27.2	26.0	180	131	30.6
3	РПП* + 5ТУ	28.3	27.1	200	131	31.5
4	РПП* + 5ТУ + 1Al	29.0	27.7	90	133	32.9
5	РПП* + 5ТУ + 1Al + 1СК	30.6	28.1	105	133	33.6
6	РПП* + 10ТУ + 1Al + 1СК	31.9	29.6	70	134	34.4
7	РПП* + 15ТУ + 1Al + 1СК	31.0	28.4	55	135	36.3
8	РПП* + 20ТУ + 1Al + 1СК	28.8	28.0	35	135	37.8
9	РПП* + 25ТУ + 1Al + 1СК	26.4	25.2	20	136	37.5
10	БЭП	26.7	25.6	200	148	33.6
11	БЭП + 5ТУ	27.9	26.6	135	148	34.3
12	БЭП* + 5ТУ	28.3	27.7	130	148	35.0
13	БЭП* + 5ТУ + 1Al	28.6	27.3	95	149	36.4
14	БЭП* + 5ТУ + 1Al + 1СК	29.4	28.2	95	149	37.1
15	БЭП* + 10ТУ + 1Al + 1СК	29.5	28.0	60	150	38.2
16	БЭП* + 15ТУ + 1Al + 1СК	28.6	27.5	40	150	39.3
17	БЭП* + 20ТУ + 1Al + 1СК	26.8	25.2	30	152	41.1
18	БЭП* + 25ТУ + 1Al + 1СК	26.0	24.7	20	153	41.8

Примечание. РПП* и БЭП* — компатибилизированные 2.0 мас% ППМА.

физико-механических характеристик нанокompозитов. Кроме того, согласно результатам исследования, проведенного ранее [21], при 10–15 мас%-ном содержании ТУ в составе нанокompозитов РПП и БЭП достигают сравнительно высоких значений электропроводности, в пределах 10^{-2} – 10^{-4} Ом⁻¹·м⁻¹. Принимая во внимание, что при содержании ТУ 15 мас% резко снижается значение ПТР нанокompозитов, за основу были взяты образцы с содержанием 10 мас% ТУ. Поэтому в последующих исследованиях для изучения влияния технологических факторов на свойства были выбраны в основном два образца из табл. 2 (образцы 6 и 15), которые отличаются сравнительно высокими прочностными показателями.

Таким образом, экспериментально установлено, что наилучшие свойства достигаются в нанокompозитах при следующем соотношении компонентов смеси: РПП + 10.0 мас% ТУ + 2.0 мас% ППМА + 1.0 мас% АІ + 1.0 мас% СК и БЭП такого же состава. Использование нанокompозитов данного состава позволяет получать материал со свойствами, приведенными в табл. 3. Из сопоставительного анализа данных табл. 3 можно установить, что использование в качестве наполнителя ТУ и АІ способствует улучшению электропроводности, адгезионной прочности и теплопроводности нанокompозитов. Введение ППМА и СК приводит к улучшению совместимости компонентов смеси, текучести расплава и перерабатываемости материала. Таким образом, каждый из компонентов смеси вносит свой вклад в получение многофункционального электропроводящего нанокompозита.

Технологический режим экструзии. После того как определен состав нанокompозитов БЭП и РПП, предстояло рассмотреть технологический режим их смешения и переработки на двухшнековом экструзионном оборудовании.

Одним из важных технологических требований, предъявляемых к процессу переработки полимерных материалов, является правильный подбор температурного режима в материальном цилиндре экструзионного агрегата, а также скорость тянущего устрой-

ства. В табл. 4 приведены результаты исследования влияния температурного режима экструзии нанокompозитов на их разрушающее напряжение, относительное удлинение и время пребывания материала в материальном цилиндре экструдера. Необходимость изучения времени пребывания материала в материальном цилиндре связана с последующим использованием серы в качестве сшивающего агента, о чем более подробно будет изложено ниже. Можно отметить, что с увеличением температурного режима экструзии определенным образом изменяются свойства нанокompозитов. Для каждого типа исходной полимерной матрицы в зависимости от температурного режима экструзии предопределены максимальные значения свойств, которые в последующем следует рассматривать как оптимальные температурные условия процесса экструзии нанокompозита (табл. 4, опыты № 3 и 9). При этом с увеличением температурного режима экструдера наблюдалось снижение времени пребывания расплава в материальном цилиндре. Это связано с тем, что с повышением температуры происходило снижение вязкости расплава, что способствовало увеличению скорости течения расплава и снижению времени нахождения полимерной массы в материальном цилиндре.

Однако при сравнительно высоком температурном режиме экструзии (табл. 4, опыты № 5 и 10), наоборот, время пребывания расплава возрастало. Подобный факт обусловлен тем, что при достижении определенной высокой температуры расплава вязкость расплава резко снижается. В процессе вращения шнека в винтовых углублениях одновременно наблюдается возрастание «обратного» потока расплава, в результате чего происходит увеличение времени его нахождения в материальном цилиндре [15, 17].

Серная сшивка нанокompозитов. При исследовании структуры и свойств нанокompозитов наибольший интерес вызывает получение частично сшитых материалов с очень редкосетчатой структурой. Такая химическая модификация нанокompозита необходима для упрочнения их надмолекулярной структуры, повышения прочностных показателей с минималь-

Таблица 3
Свойства полимерных композитных материалов на основе РПП и БЭП

Состав композита, мас%	σ , Ом·м ⁻¹	Адгезия, г·см ⁻¹	Коэффициент теплопроводности, Вт·м ⁻¹ ·К ⁻¹	ПТР, г/10 мин
РПП	10^{-13}	14	0.18	3.1
БЭП	10^{-13}	16	0.21	4.9
86РПП + 2ППМА + 10ТУ + 1АІ + 1СК	10^{-4}	48	3.2	2.6
86БЭП + 2ППМА + 10ТУ + 1АІ + 1СК	10^{-4}	51	3.0	3.0

Таблица 4

Влияние температурного режима материального цилиндра экструдера на основные физико-механические свойства нанокompозитов на основе РПП* и БЭП*

№ опыта	Температурный режим материального цилиндра, °С	Время пребывания расплава в экструдере, с	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
РПП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% Al + 1.0% СК				
1	140–160–175–185 ^a	170	29.2	160
2	140–165–180–195 ^a	170	30.3	160
3	140–175–190–205 ^a	165	31.0	160
4	140–180–200–210 ^a	140	30.8	150
5	140–190–210–230 ^a	165	29.7	150
БЭП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% Al + 2.0% ППМА + + 1.0% СК				
6	150–165–180–190 ^a	185	26.7	85
7	150–165–190–205 ^a	180	27.5	85
8	150–180–195–210 ^a	175	27.7	90
9	150–180–200–215 ^a	155	28.4	95
10	170–190–210–230 ^a	155	28.2	95

Примечание. РПП* и БЭП* — компатибилизированные 2.0 мас% ППМА.

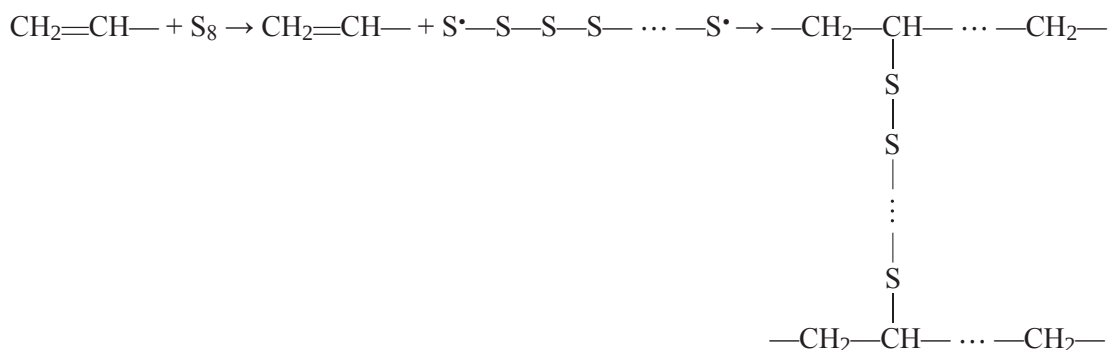
a — температура в головке экструдера.

ным ухудшением текучести расплава. В результате термомеханического смешения нанокompозитов в экструдере и одновременного введения различных наполнителей мы не исключали вероятность образования в материальном цилиндре макрорадикалов на основе макроцепи полиолефина и серных радикалов. Известно, что полиолефины характеризуются сравнительно низким содержанием двойных связей, которые в основном приходятся на долю концевых винильных, винилиденовых и *транс*-винилиденовых групп [23]. Полагаем, что в результате разрыва серными радикалами концевых или *транс*-виниленовых двойных связей в макроцепи полиолефина образовавшиеся активные макрорадикалы принимают участие в формировании двух типов сшитых структур: «межцепных серных мостиков» и по —С—С-связи. В итоге в полимерной матрице возрастает вероятность образования очень редкосетчатой структуры. Как будет показано ниже, даже такая незначительная

серная сшивка макроцепей полиолефина оказывается достаточной для улучшения их основных физико-механических и деформационных характеристик.

Так, например, сам факт взаимодействия серы с макроцепью РПП доказан методом ИК-спектрального анализа (рис. 1, а, б). Несмотря на незначительное количество двойных связей в структуре РПП*, представляется возможным получение редкосетчатой структуры в полимерной матрице. Улучшение вышеперечисленных свойств является тому подтверждением. Согласно данным ИК-спектрального анализа, в сравнении с исходным РПП (рис. 1, а) в сшитом образце РПП наблюдается появление характерной полосы поглощения в области 2355 см⁻¹ (рис. 1, б), что является прямым подтверждением наличия связи —S—CH—. Появление этой полосы поглощения становится возможным только при разрыве двойных связей по нижеприведенной схеме.

По концевым группам:



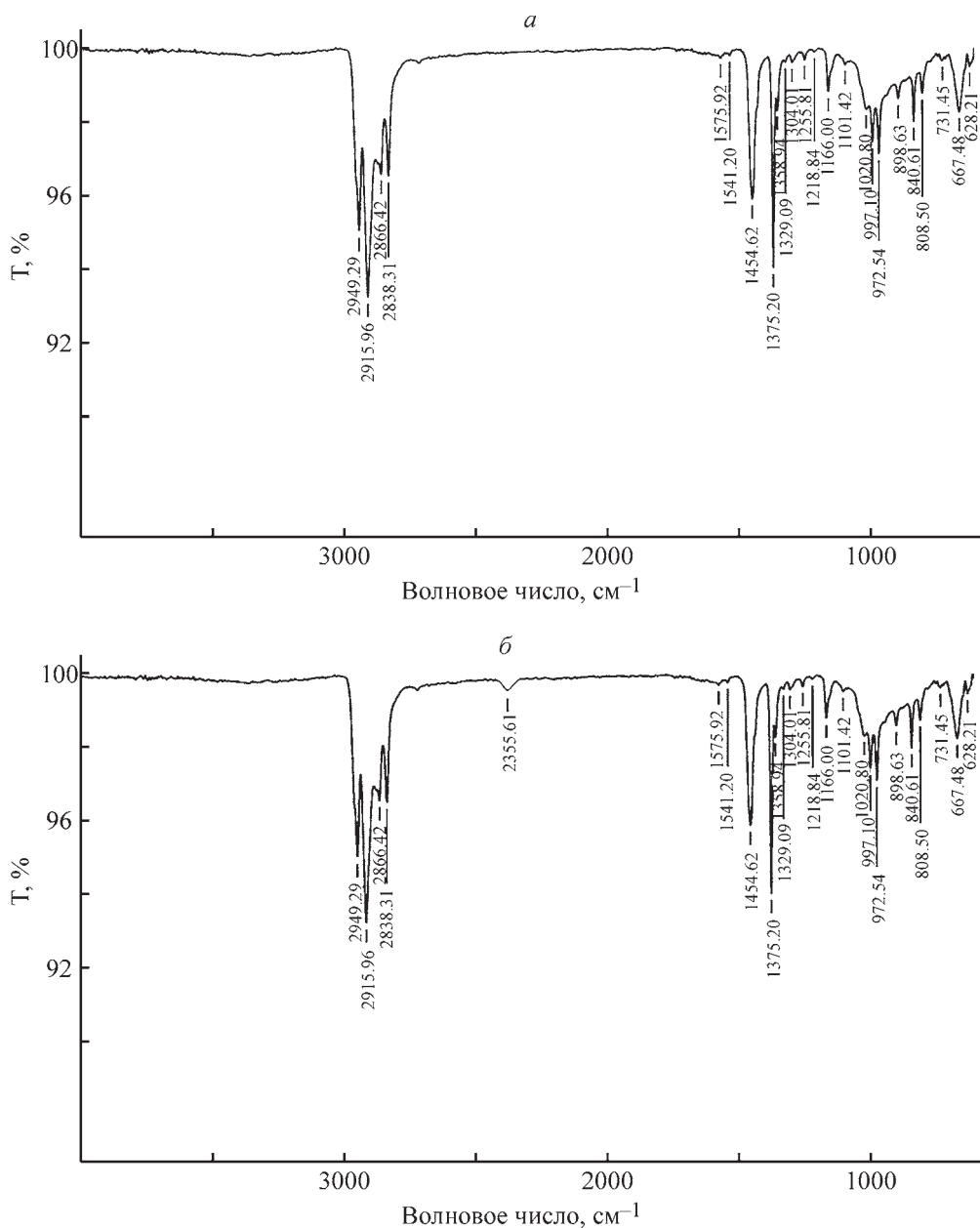


Рис. 1. ИК-спектр исходного (а) и сшитого серой РПП (б).

Термомеханические свойства. На рис. 2 приведены результаты исследования термомеханических характеристик полимерной композиции РПП с серой. Концентрацию серы изменяли от 1.0 до 7.0 мас%. Видно, что с увеличением содержания серы в составе РПП наблюдается расширение температурной области деформации в вязкотекучем состоянии от 146 до 169°C. При этом следует отметить, что при концентрации серы свыше 3.0 мас% на термомеханических кривых РПП наблюдается излом, характеризующий, по-видимому, начальную область высокоэластической деформации. Безусловно, появление этой области еще раз подтверждает наши доводы относительно

формирования в нанокомпозите редкосетчатой структуры, предрасположенной к высокоэластической деформации.

В табл. 5 приведены результаты исследования влияния концентрации серы на свойства и технологические особенности переработки нанокомпозитов на основе РПП и БЭП. Наиболее оптимальный температурный режим экструзии для нанокомпозитов на основе РПП приведен в табл. 4, опыт № 3, БЭП — табл. 4, опыт № 9. При этих температурных режимах было изучено влияние таких технологических параметров экструзии, как число оборотов шнека и давление, на ПТР нанокомпозитов. Сопоставляя данные

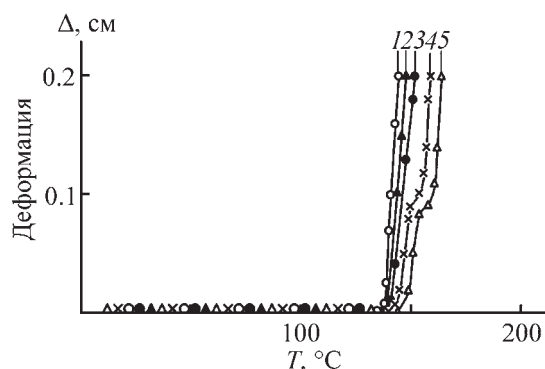


Рис. 2. Влияние концентрации серы на термомеханические кривые нанокompозита на основе РПП* + 10 мас% ТУ + 1.0 мас% АІ + 1.0 мас% СК.

1 — исходный РПП; содержание серы (мас%) 2 — 1.0, 3 — 3.0, 4 — 5.0, 5 — 7.0.

табл. 3 и 4, можно отметить, что с увеличением содержания серы наблюдается заметное снижение ПТР нанокompозитов. Это обстоятельство — одно из неопровержимых доказательств протекания межцепной серной сшивки, которая, как правило, сопровождается возрастанием вязкости расплава и снижением ПТР.

Таким образом, появление характерной полосы поглощения группы —SH в области 2355 см^{-1} (рис. 1, б), результаты исследования термомеханических характеристик (рис. 2), а также снижение ПТР нанокompозитов (табл. 5) в совокупности подтверждают доводы относительно возможности формирования с участием серы редкосетчатой структуры в полиолефинах, в частности в РПП и БЭП.

Анизотропия свойств экструдата. В литературе приводятся весьма скудные сведения относительно влияния скорости вытяжки экструзионного изделия

на анизотропию свойств нанокompозитов в процессе производства листового изделия. Увеличение степени вытяжения экструзионного изделия оказывает существенное влияние на ориентационные процессы и соответственно на качество полимерных листов. До сих пор остается не до конца выясненным, что является наиболее оптимальным: получение листов одноосно ориентированных или же с высокой степенью изотропности. В данном случае речь идет об исследовании распределения прочности материала вдоль и поперек листового материала.

В связи с этим представлялось интересным вначале исследовать качественные особенности несшитых нанокompозитов (A_1 и A_2) вдоль и поперек листового материала. Результаты исследования приведены в табл. 6. Как видно из данных табл. 6, лопатки для испытания, вырубленные вдоль и поперек листа, полученного на основе нанокompозита, заметно различаются по таким свойствам, как разрушающее напряжение и относительное удлинение, т. е. характеризуются анизотропией свойств. При этом образцы, расположенные поперек листа, характеризуются относительно низкими значениями разрушающего напряжения и сравнительно высокими по величине относительного удлинения.

Однако образцы A_1 и A_2 , полученные в процессе серной сшивки, наоборот, при определенной концентрации сшивающего агента (серы) с большим приближением характеризуются изотропными свойствами. Так, например, анализируя данные, приведенные в табл. 5, можно отметить, что у нанокompозитов на основе РПП и БЭП при концентрации серы 5.0 мас% и выше практически наблюдается выравнивание свойств образцов лопаток, вырубленных вдоль и поперек экструзионного листа. Сближение свойств по

Таблица 5

Влияние концентрации серы на технологические параметры экструзии нанокompозитов на основе РПП, БЭП, ТУ, алюминия и ППМА

Состав композита, мас%	Температура по зонам, °C	Число оборотов шнека, об·мин ⁻¹	Давление экструзии, МПа	ПТР, г/10 мин
A_1 + 1.0 сера	140-175-190-205 ^а	19	15	1.8
A_1 + 3.0 сера		19	16	1.2
A_1 + 5.0 сера		20	17	0.7
A_1 + 7.0 сера		21	18	0.3
A_2 + 1.0 сера	150-180-200-215 ^а	18	17	2.4
A_2 + 3.0 сера		19	18	1.7
A_2 + 5.0 сера		19	19	1.1
A_2 + 7.0 сера		21	20	0.8

Примечание. A_1 — 86РПП + 2ППМА + 10ТУ + 1АІ + 1СК, A_2 — 86БЭП + 2ППМА + 10ТУ + 1АІ + 1СК.

а — температура в головке экструдера.

Таблица 6

Влияние концентрации серы на разрушающее напряжение и относительное удлинение образцов нанокompозитов А₁, А₂, вырубленных вдоль и поперек экструзионного листового изделия

Состав композиции, мас%	Разрушающее напряжение вдоль, σ_p , МПа	Относительное удлинение вдоль, %	Разрушающее напряжение поперек σ_p , МПа	Относительное удлинение поперек, %
А ₁	31.0	160	28.8	180
А ₂	28.4	155	27.1	160
А ₁ + 1.0 сера	32.0	175	30.4	195
А ₁ + 3.0 сера	32.7	195	32.0	210
А ₁ + 5.0 сера	33.5	210	33.2	215
А ₁ + 7.0 сера	33.1	200	32.8	210
А ₂ + 1.0 сера	28.9	160	27.9	165
А ₂ + 3.0 сера	29.7	170	29.3	180
А ₂ + 5.0 сера	30.5	185	30.2	185
А ₂ + 7.0 сера	29.0	175	29.7	180

разрушающему напряжению и относительному удлинению в различных направлениях экструзионного листа для образцов, сшитых 5.0 мас% серы, однозначно свидетельствует в пользу утверждения о формировании в нанокompозитах изотропных свойств. При оценке свойств нанокompозитов А₁ с 5.0 мас% серы можно установить, что в процентном отношении разрушающее напряжение образцов после сшивки вдоль направления экструзии возрастает на 8.0%, а относительное удлинение — на 31.2%. В поперечном направлении у этих же образцов А₁ разрушающее напряжение возрастает на 15.3%, относительное удлинение — на 19.4%. Для нанокompозитов А₂ это соотношение свойств вдоль направления изменяется для разрушающего напряжения на 7.4% и относительного удлинения — на 19.3%. Поперек направления эти свойства изменяются соответственно на 11.4 и 15.6%.

Таким образом, на основании вышеизложенного становится очевидным, что редкосетчатая серная сшивка оказывает определенное влияние на улучшение качественных характеристик нанокompозитов.

Выводы

1. Изучено влияние концентрации наноразмерных частиц ТУ, типа исходной полимерной основы (РПП и БЭП) на разрушающее напряжение, теплостойкость, прочность на изгиб, относительное удлинение, сопротивление отслаиванию и удельную электропроводность нанокompозитов на их основе. Найдены оптимальные соотношения компонентов, при которых достигаются сравнительно высокие значения физико-механических характеристик нанокompозитов.

2. Установлено влияние температурного режима материального цилиндра, числа оборотов шнека и давления экструзии на свойства нанокompозитов. Выделены сравнительно высокие значения разрушающего напряжения и относительного удлинения нанокompозитов в зависимости от изменения технологических параметров экструзии.

3. Рассмотрены технологические особенности экструзии модифицированных серой нанокompозитов на основе РПП и БЭП. Показано, что введение серы в состав полимерной матрицы способствует формированию в ней очень редкосетчатой структуры. Результаты ИК-спектрального и термомеханического анализа, данные о ПТР, относительном удлинении, разрушающем напряжении подтвердили вероятность формирования редкосетчатой сшитой структуры с участием серы.

4. Установлена оптимальная концентрация серы, при которой достигаются сравнительно высокие значения свойств сшитых нанокompозитов. Исследования разрушающего напряжения и относительного удлинения листового материала вдоль и поперек направления экструзии позволили установить, что серная редкосетчатая сшивка нанокompозитов при определенном ее содержании способствует изотропии свойств.

Благодарности

Работа выполнена с использованием измерительных приборов Института радиационных проблем и Института геологии и геофизики НАН Азербайджана.

Финансирование работы

Работа выполнена в соответствии с планом научно-исследовательских работ Института полимерных материалов НАН Азербайджана.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Кахраманов Наджаф Тофик оглы, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0889-7591>

Аллахвердиева Хаяла Вагиф гызы, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5337-516X>

Список литературы

- [1] Bouaziz A., Massardier V., Louizi M., Jaziri M. Reinforcement of polyolefins-based nanocomposites: Combination of compatibilizer with high shear extrusion process // *Polym. Eng. Sci.* 2015. V. 55. N 10. P. 2328–2338. <https://doi.org/10.1002/pen.24120>
- [2] Müller K., Bugnicourt E., Latorre M., Jorda M., Echegoyen Sanz Y., Lagoran J. M., Miesbauer O., Bianchin A., Hankin S., Bolz U., Perez G., Jesdinszki M., Lindner M., Scheuerer Z., Castello S., Schmid M. Review on the processing and properties of polymer nanocomposites and nanocoatings and their applications in the packaging, automotive and solar energy fields // *Nanomaterials*. 2017. V. 7. N 4. ID 74. <https://doi.org/10.3390/nano7040074>
- [3] Симонов-Емельянов И. Д., Кулезнев В. Н., Трофимичева Л. З. Обобщенные параметры дисперсной структуры наполненных полимеров // *Пласт. массы*. 1989. № 1. С. 19–22.
- [4] Shen J., Li J., Guo S. The distribution and morphological evolution of dispersed phase in laminating-multiplying elements during extrusion // *Polym. Compos.* 2012. V. 33. N 5. P. 693–699. <https://doi.org/10.1002/pc.22193>
- [5] Sakai T. Screw extrusion technology—Past, present and future // *Polimery*. 2013. V. 58. P. 847–857. <https://doi.org/10.14314/polimery.2013.847>
- [6] Altinkaynak A., Gupta M., Spalding M. A., Crabtree S. L. An investigation of the effect of screw geometry on melting in a single-screw extruder // *Proceedings of the Annual Technical Conference — ANTEC, Conference Proceedings*. Orlando, FL, USA, 16–20 May 2010. P. 1508–1515.
- [7] Wang X., Zhao J., Chen M., Ma L., Zhao X., Dang Z.-M., Wang Z. Improved self-healing of polyethylene/carbon black nanocomposites by their shape memory effect // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. P. 1467–1474. <https://doi.org/10.1021/jp3098796>
- [8] Huang Y., Meng X., Xie Y., Wan L., Lv Z., Cao J., Feng J. Friction stir welding/processing of polymers and polymer matrix composites // *Composites Part A: Appl. Sci. Manufacturing*. 2018. V. 105. P. 235–257. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.005>
- [9] Lapshin S., Swain S. K., Isayev A. I. Ultrasound aided extrusion process for preparation of polyolefin–clay nanocomposites // *Polym. Eng. Sci.* 2008. V. 48. N 8. P. 1584–1591. <https://doi.org/10.1002/pen.21135>
- [10] Fernandes C., Faroughi S. A., Ferrás L. L., Afonso A. M. Advanced polymer simulation and processing // *Polymers*. 2022. V. 14. N 12. 2480. <https://doi.org/10.3390/polym14122480>
- [11] Zhu J., Abeykoon C., Karim N. Investigation into the effects of fillers in polymer processing // *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.* 2021. V. 4. N 3. P. 370–382. <https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2021.04.003>
- [12] Jubinville D., Esmizadeh E., Saikrishnan S., Tzoganakis C., Mekonnen T. A Comprehensive review of global production and recycling methods of polyolefin (PO) based products and their post-recycling applications // *Sustainable Mater. Technol.* 2020. V. 25. ID e00188. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2020.e00188>
- [13] Liu Y., Feng J. An attempt towards fabricating reduced graphene oxide composites with traditional polymer processing techniques by adding chemical reduction agents // *Compos. Sci. Technol.* 2017. V. 140. P. 16–22. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2016.12.026>
- [14] Kakhramanov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Mustafayeva F. A., Nasibov Kh. N. Theoretical aspects of the injection molding process of multicomponent nanocomposites based on polyolefins // *ChemChemTech*. 2022. V. 65. N 1. P. 83–91. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226501.6451>
- [15] Yang M., Li J., Guo S. A reactive extrusion process with the aid of ultrasound for preparing cross-linked polypropylene // *Polym. Eng. Sci.* 2017. V. 57. N 5. P. 821–829. <https://doi.org/10.1002/pen.24457>
- [16] Zhang Q., Wang J., Zhang B.-Y., Guo B.-H., Yu J., Guo Z.-X. Improved electrical conductivity of polymer/carbon black composites by simultaneous dispersion and interaction-induced network assembly // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 179. P. 106–114. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.008>
- [17] Mirzadeh A., Lafleur P. G., Kamal M. R., Dubois C. The effects of nanoclay dispersion levels and processing parameters on the dynamic vulcanization of TPV nanocomposites based on PP/EPDM prepared by reactive extrusion // *Polym. Eng. Sci.* 2012. V. 52. N 5. P. 1099–1110. <https://doi.org/10.1002/pen.22178>
- [18] Карасева Ю. С., Баишкатова Т. В., Черезова Е. Н., Хусаинов А. Д. Исследование продуктов взаимодействия полиэтилена с серой в качестве вулканизирующих агентов // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2006. № 5. С. 57–62.

- [19] Sarkhel G., Choudhury A. Dynamic vulcanization of polyethylene-based thermoplastic elastomer blends // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 115. N 1. P. 376–384. <https://doi.org/10.1002/app.30285>
- [20] Долодкин Б. А., Донцов А. А. Взаимодействие полиэтилена с серой // Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 3. № 11. С. 1746–1754 [Dogadkin B. A., Dontsov A. A. The reaction between polyethylene and sulphur // Polym. Sci. U.S.S.R. 1962. V. 3. N 6. P. 1107–1117. [https://doi.org/10.1016/0032-3950\(62\)90018-7](https://doi.org/10.1016/0032-3950(62)90018-7)].
- [21] Кахраманов Н. Т., Аллахвердиева Х. В., Мустафаева Ф. А. Структура и свойства электропроводящих композитов на основе полиолефинов и технического углерода // ЖПХ. 2022. Т. 95. № 8. С. 1011–1018. <https://doi.org/10.31857/S0044461822080084> <https://www.elibrary.ru/nxoexh>
- [Kakhramanov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Mustafayeva F. A. Structure and properties of conducting composites based on polyolefins and carbon black // Russ. J. Appl. Chem. 2022. V. 95. N 8. P. 1146–1152. <https://doi.org/10.1134/S1070427222080092>].
- [22] Kakhramanov N. T., Allahverdiyeva Kh. V., Gahramanli Yu. N., Mustafayeva F. A., Martynova G. S. Physical-mechanical properties of multifunctional thermoplastic elastomers based on polyolefins and styrene-butadiene elastomer // J. Elastomers Plast. 2023. V. 55. N 2. P. 279–302. <https://doi.org/10.1177/00952443221147030>
- [23] Allahverdiyeva Kh. V., Kakhramanov N. T., Martynova G. S., Mustafayeva F. A. Structural features and mechanism of crystallization of nanocomposites based on maleinated high density polyethylene and carbon black // Heliyon. 2023. V. 9. N 4. ID e14829. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e14829>

СТРУКТУРИРОВАННЫЕ АКРИЛОНИТРИЛОМ ТРОЙНЫЕ СООЛИГОМЕРЫ 4-ИЗОПРОПЕНИЛФЕНОЛА, ФЕНОЛА И ФОРМАЛЬДЕГИДА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНИЛ-ИОНОВ ИЗ ВОДНЫХ СИСТЕМ

© М. Р. Байрамов¹, Г. М. Мехтиева^{1,*}, Дж. А. Нагиев², Ш. Дж. Гулиева¹,
М. А. Агаева¹, А. М. Магеррамов¹

¹ Бакинский государственный университет,
AZ 1148, Азербайджанская Республика, г. Баку, ул. 3. Халилова, д. 23

² ЗАО «Национальный ядерный исследовательский центр»,
AZ 1073, Азербайджанская Республика, г. Баку, поселок Гобу

* E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в Редакцию 22 июля 2022 г.

После доработки 4 ноября 2023 г.

Принята к публикации 4 ноября 2023 г.

Синтезированы и впервые использованы в качестве прекурсоров в реакции структурирования в присутствии акрилонитрила и инициатора бензоилпероксида тройные соолигомеры 4-изопропенилфенола, фенола и формальдегида. Выход сшитых сополимеров 84% (от теор.). Показано, что использование гидролизированных сшитых сополимеров эффективно в качестве сорбентов при извлечении UO_2^{2+} -ионов из модельных водных систем в статических условиях, а степень их сорбции существенно зависит от pH среды, начальной концентрации UO_2^{2+} -ионов и времени выдержки. Наилучшие результаты достигнуты при pH 7 и 9, при которых степень извлечения UO_2^{2+} -ионов из водного раствора с начальной их концентрацией 134 ± 0.5 мг·л⁻¹ составляет ~93.5% (комнатная температура, 24 ч), при этом сорбционная емкость сшитого сополимера составляет ~210 мг·г⁻¹. Наивысшая же сорбционная емкость сополимера достигает 300 ± 30 мг·г⁻¹. Выявлена возможность регенерации сорбента минеральной кислотой (HNO_3 , HCl); максимальная степень десорбции UO_2^{2+} -ионов составляет ~91%.

Ключевые слова: фенолформальдегидные смолы; 4-изопропенилфенол; акрилонитрил; сорбция; уранил-ионы

DOI: 10.31857/S0044461823040084; EDN: OFYMXG

Функциональнозамещенные фенолы и продукты их превращений находят разнообразное применение в технике в качестве антиоксидантов смазочных масел, топлив, полимерных материалов, лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии металлов и др. [1–4]. Важное место среди них занимают модифицированные фенолформальдегидные соолигомеры, в частности их реакционноспособные аллилированные и пропаргилированные производные, которые можно вводить в различные композиции с целью улучшения физико-химических и эксплуатационных свойств материалов сшитой структуры, полученных на их основе [5]. В качестве отвердителей в процессах структурирования соолигомеров используются различные

соединения, например уротропин, трибутилфосфат, трикрезилфосфат и стеарат меди [6].

В последние 10–15 лет полимерные соединения сшитой структуры, а также их композиции с неорганическими соединениями часто используют в качестве сорбционных материалов различного назначения [7–9]. В частности, в работе [10] приводятся результаты исследований по использованию композиционного материала, состоящего из силиката бария (активного компонента) и резорцино-формальдегидной смолы (связующего), в качестве селективного сорбента для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция.

С этой точки зрения интерес в качестве прекурсоров представляют ненасыщенные соолигомеры

фенолформальдегидного типа [11, 12], которые можно структурировать термически в присутствии инициаторов и доступных промышленных мономеров. Структурные особенности фенолформальдегидных соолигомеров, используемых в качестве основ для получения сорбентов, также оказывают влияние на их кислотно-основные свойства [13], от которых в значительной степени зависит их поведение по отношению к тем или иным ионам.

Важно отметить, что химия полимеров и сополимеров, содержащих в своих структурах фрагменты с нитрильными группами, успешно развивается [14]. Например, двойные сополимеры акрилонитрила с акриловой кислотой, содержащие карбоксильные и другие группы, обладают, как известно, высокими сорбционными свойствами по отношению к уранил-ионам и ионам тяжелых металлов [15–17].

Цель работы — синтез новых, структурированных акрилонитрилом, сополимеров на основе тройных соолигомеров 4-изопропенилфенола, фенола и формальдегида и исследование их продуктов гидролиза в качестве сорбентов для извлечения UO_2^{2+} -ионов из модельных водных систем.

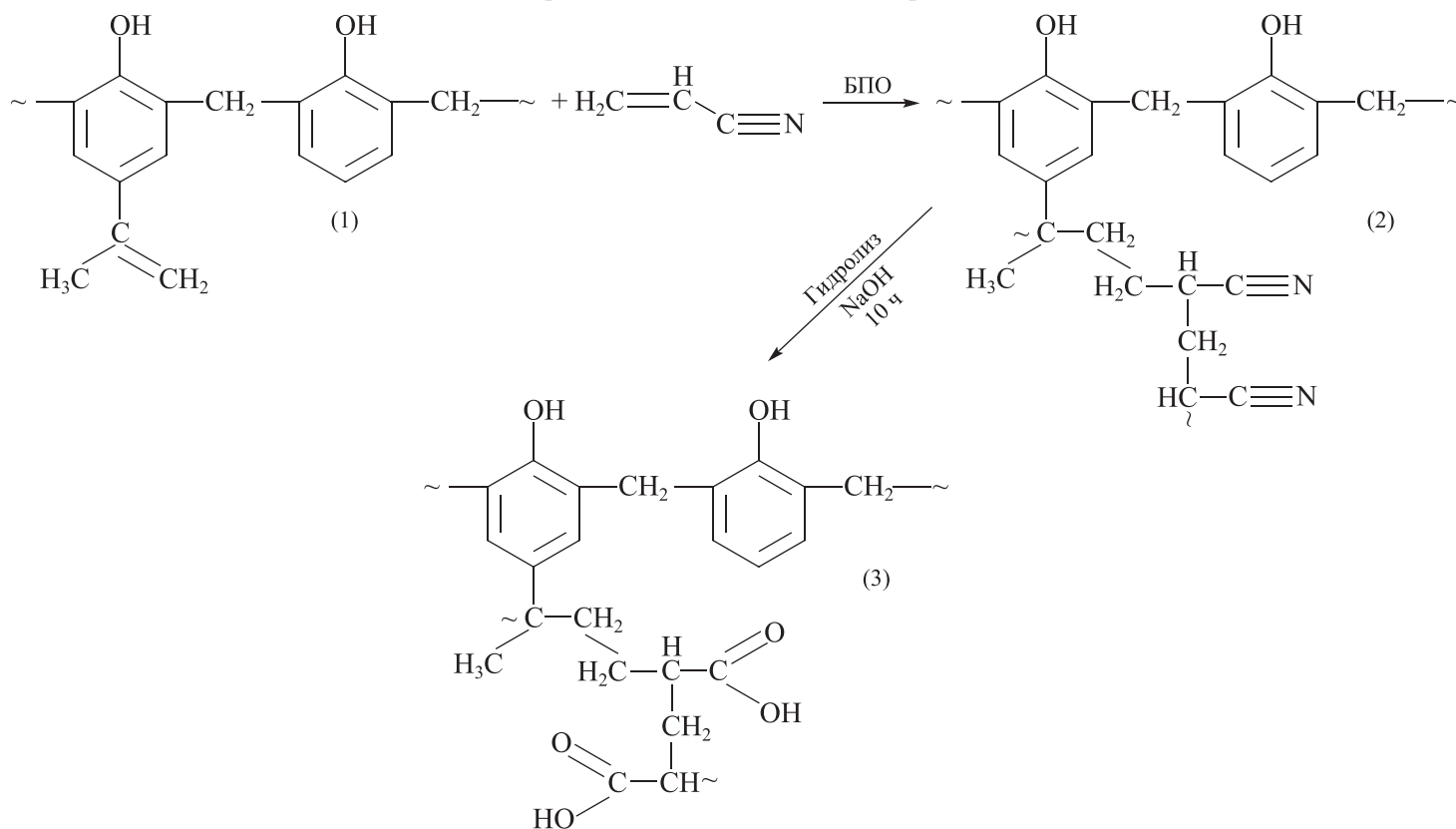
Экспериментальная часть

Использованные в работе в качестве прекурсоров тройные соолигомеры синтезированы тройной каталитической поликонденсацией фенола, 4-изопропенилфенола и формальдегида (37%-ный водный раствор, ЗАО «Вектон») при их соотношении 1:1:2 (мол.), температуре 90°C , в присутствии катализатора ацетата цинка (5% на смесь) [11, 12]. Выход соолигомеров за 3 ч составляет 92% (от теор.).

Фенол и 4-изопропенилфенол получены каталитическим крекингом бисфенола А (чистота 99%, кат. номер 80-05-7, Sigma-Aldrich) [18].

Структурирование тройных соолигомеров. Структурирование тройных соолигомеров проводили в присутствии акрилонитрила и инициатора бензоилпероксида (БПО) (см. схему). В предварительно подготовленные стеклянные ампулы загружали рассчитанные количества соолигомера, акрилонитрила (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и БПО (ч.д.а., ЗАО «Вектон») (0.5% на смесь реагентов). Соотношение соолигомеры:акрилонитрил = 1:1 (мол.) (на кратную связь). Ампулу охлаждали сухим льдом, откачивали и запаивали в токе азота, переносили в термостат,

Структурирование тройного соолигомера (1) акрилонитрилом и гидролиз полученного сополимера (2) с образованием сшитого сополимера (3)



где выдерживали в течение 7–8 ч при температуре 80–85°C. После завершения процесса структурирования содержимое ампулы переносили в круглодонную колбу и осуществляли экстракцию растворимой части кипящим ацетоном в аппарате Сокслета. Сшитую часть (целевой продукт) отделяли и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 45–50°C. Выход 84%.

Гидролиз структурированных соолигомеров. Гидролиз структурированных соолигомеров (2) осуществляли в присутствии водного раствора гидроксида натрия кипячением в течение 10 ч; полученный продукт сушили под глубоким вакуумом (см. схему).

Одним из наиболее приемлемых методов определения функциональных групп сополимеров является ИК-спектроскопия, поэтому преследовалась цель исследовать структуру сополимеров до и после гидролиза. ИК-спектры сополимеров до [сополимер (2)] и после [сополимер (3)] гидролиза зарегистрированы на ИК-Фурье-спектрофотометре марки Varian 640 в области 4000–600 см^{-1} и марки Bruker в области

4000–600 см^{-1} при комнатной температуре (рис. 1). Оценка термических свойств сополимера (3) выполнена в приборе NETZSCH STA 449F3 в среде аргона в интервале температур 22–640°C. Эталонном служил Al_2O_3 , скорость нагрева образца 5 град·мин⁻¹.

В ИК-спектре сшитых сополимеров (2) обнаружены следующие характерные полосы поглощения (см^{-1}): 3324, 3271 (ОН); 2956, 2924, 1497, 1436, 1357, 750 (СН); 2242 (С≡N); 1603 (С=С-аром); 1212 (С—О). В ИК-спектре гидролизованных сшитых сополимеров (3) обнаружены следующие характерные полосы поглощения (см^{-1}): 3292 (ОН); 2852, 2919, 1448, 1365, 752 (С—Н); 1708 (С=О); 1604 (С=С-аром); 1166 (С—О).

Как видно из рис. 1, в исходном сополимере (2) явно выявляется полоса поглощения нитрильной группы (2242 см^{-1}), однако в спектре гидролизованного сополимера (3) указанная полоса (полоса поглощения С≡N-группы) отсутствует и выявляется полоса поглощения карбонильной группы (1708 см^{-1}). Наличие карбонильной группы в гидролизованном сополимере

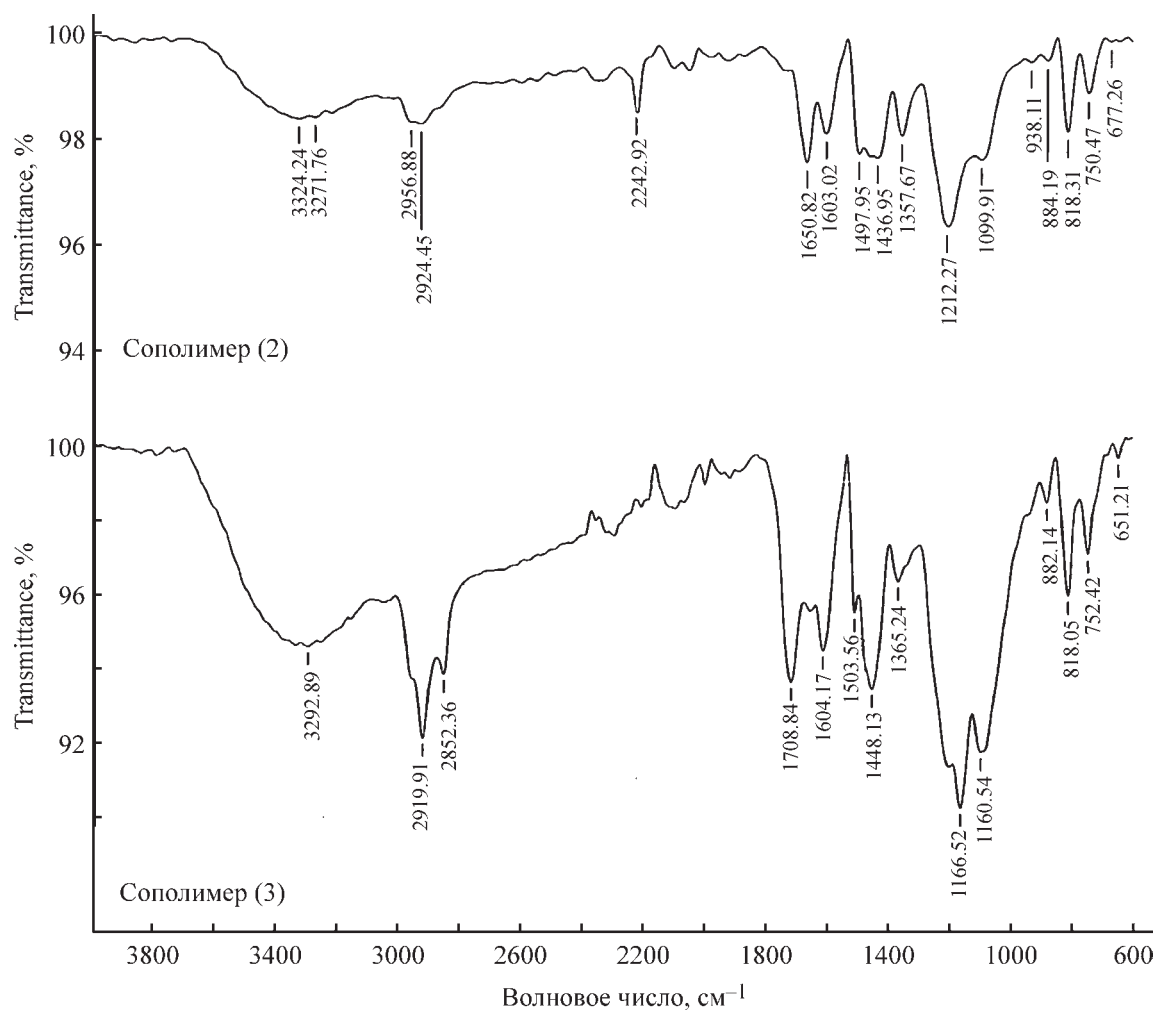


Рис. 1. ИК-спектры структурированных соолигомеров (2) и продуктов их гидролиза (3).

(2) свидетельствует о протекании процесса гидролиза по нитрильной группе. Таким образом, результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, полностью подтверждают протекание гидролиза нитрильной группы в сополимере (2) (см. схему).

Исследование сорбционных свойств сополимеров. Для исследования сорбционных свойств сшитых сополимеров была использована модельная система, полученная растворением определенных количеств уранил-нитрата (Karmalab) в дистиллированной воде.

Для определения уранил-ионов и оценки сорбционных свойств сшитых сополимеров использовали γ -спектрометр HPGe (с германиевым детектором, Canberra) (рис. 2). Этим методом определяли концентрацию уранил-ионов, исходя из активностей изотопов урана, представленных на рис. 2.

Как видно из рис. 2, активность изотопа U^{235} определяли по энергии 185.7 кэВ и выходу пика 54%, активность изотопа U^{238} — по продукту разложения метастабильного изотопа Pa^{234} энергией 1001.03 кэВ и выходом гамма-пика 0.59%.

Для проведения эксперимента в тefлоновый стакан емкостью 100 мл загружали 30 мг сшитых сополимеров и исследуемого водного раствора, содержащего уранил-нитрат. В систему вводили 10 мл буферного раствора, содержащего CH_3COOH (99.9%, х.ч., ледяная, ООО «ВитаРеактив») и NH_4OH (25%, ч.д.а., «Русхим») (количество ее брали в зависимости от pH среды) и объем смеси доводили до 50 мл разбавлением дистиллированной водой [аквадистил-

лятор ЭКРОС-2205 (ПЭ-2205) (А)]. Систему выдерживали в статическом режиме при комнатной температуре в течение 24 ч. По завершении выдержки раствор отфильтровывали и в маточном растворе на γ -спектрометре HP Ge (с германиевым детектором, Canberra) определяли активность изотопов U^{235} и U^{238} (Бк·л⁻¹).

Об эффективности извлечения уранил-ионов сополимерами судили по снижению концентрации указанных изотопов в растворе до и после сорбции и на их основе вычисляли степень извлечения уранил-ионов (R) и сорбционную емкость сорбента (CEC) [19]:

$$R = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$CEC = \frac{c_0 - c}{m_{\text{сорб}}} \cdot V_{\text{сорб}}, \quad (2)$$

где R — степень сорбции (%), CEC — сорбционная емкость сорбента (мг·г⁻¹), c_0 — начальная концентрация уранил-ионов (мг·г⁻¹), c — равновесная концентрация уранил-ионов (мг·г⁻¹), $V_{\text{сорб}}$ — объем сорбционной среды (мл), $m_{\text{сорб}}$ — масса сорбента (мг).

Используя аммиачный раствор (Karmalab) и уксусную кислоту (Karmalab) (в определенных соотношениях), регулировали pH среды, от которой в значительной степени зависят поведение уранил-ионов и эффективность сорбента.

Обсуждение результатов

Образование трехмерной структуры сополимеров с заданными физико-химическими показателями зависит от различных факторов: строения звеньев цепи, их чередования, природы сшивающего агента, условий отверждения. От них, в частности, в значительной степени зависят частота сетки, объем пор и другие важные свойства, влияющие на их эффективность как сорбентов.

Использованные в работе тройные сополимеры были синтезированы в присутствии ацетата цинка. В их структурах, как было установлено ранее [12, 20], присутствуют метилен-эфирные фрагменты между фенольными группами, способствующие образованию поперечных связей. Очевидно, при использовании в качестве сшивающего агента акрилонитрила вначале имеет место привитая свободнорадикальная сополимеризация его с 4-изопропенильными группами сополимеров, в последующих стадиях происходят межмолекулярные взаимодействия, приводящие к образованию сополимеров сетчатой структуры (2)

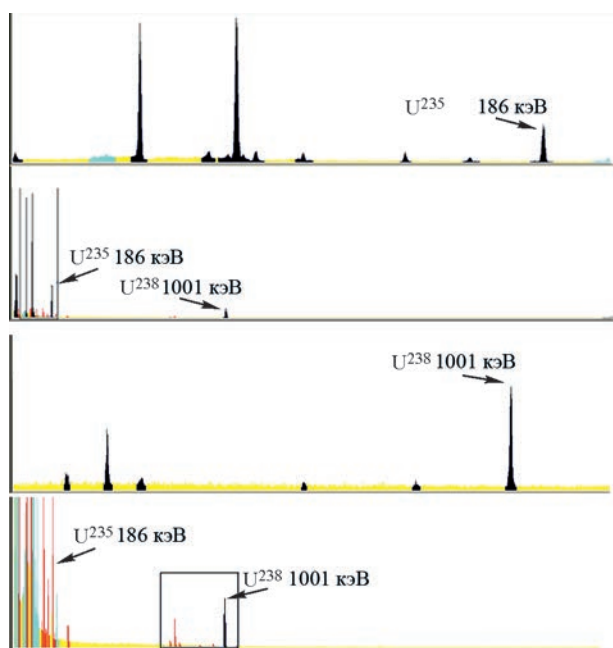


Рис 2. Определение изотопов урана U^{235} и U^{238} на HPGe-спектрометре.

(см. схему). Как видно из схемы, обработкой сшитого сополимера (2) водным раствором гидроксида калия получают продукты гидролиза (3).

С целью выявления термических и термоокислительных свойств сшитого сополимера (3) были проведены термогравиметрический и дифференциально-термический анализы (рис. 3). Как видно из результатов исследований, начиная с комнатной температуры до 180°C на термограмме наблюдается устойчивость сшитого сополимера (3). Термическая деструкция его начинается с температуры 200°C, и появляются несколько эндотермических пиков. Эндотермический пик с максимумом при 412°C показывает резкую потерю массы сополимера (3) и частичное разрушение его структуры (~17%). Выявлено, что ~50%-ная потеря массы исследованного сшитого сополимера (3) происходит при 628°C. Результаты термогравиметрических исследований позволяют использовать сшитый сополимер (3) в качестве сорбентов даже в высокотемпературных водных системах.

На рис. 4 приведены результаты изучения влияния pH среды на степень извлечения уранил-ионов и сорбционную емкость сорбента (3) в статистических условиях (температура 25°C, исходная концентрация уранил-ионов в воде 134.5 мг·л⁻¹, время выдержки 24 ч). Из рис. 4 видно, что высокая степень извлечения уранил-ионов из водной среды (90–93%) достигается при pH 7–9. При этом сорбционная емкость

составляет ~210 мг·г⁻¹. Следует отметить, что высокие значения сорбции при pH 8 не связаны с сорбцией уранил-ионов сшитым сополимером (3), так как при pH 8 происходит гидролиз соли UO_2^{2+} в буферном растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, в результате чего нерастворимый $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ выпадает в осадок [11]. Поэтому оптимальная сорбция уранил-ионов в буферном растворе $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ выявляется при pH 7 и pH 9.

Следует отметить, что при исследовании сорбционных свойств сополимера (2) степень извлечения уранил-ионов при pH 7 составляет 64.4%, СЕС — ~155.7 мг·г⁻¹. Сравнительно низкие сорбционные свойства можно объяснить отсутствием в сополимере (2) карбоксильной группы, что подтверждает важность процесса гидролиза. Кроме того, для многих синтетических сорбентов для улавливания уранил-ионов требуются их высокие концентрации (100 мг·л⁻¹ и более). При этом во многих случаях степень извлечения не превышает 90% [15]. Однако полученные нами сополимеры проявляют активность при значительно меньших количествах (30 мг). Так, в табл. 1 приводятся результаты изучения зависимости величины сорбции UO_2^{2+} -ионов в статистических условиях при pH 7 от времени выдержки сополимера (3) (температура 25°C, исходная концентрация уранил-ионов в воде 134.5 мг·л⁻¹).

Изучено также влияние концентрации уранил-ионов на величины R и СЕС (табл. 2). Показано, что наилучшие результаты по степени извлечения ура-

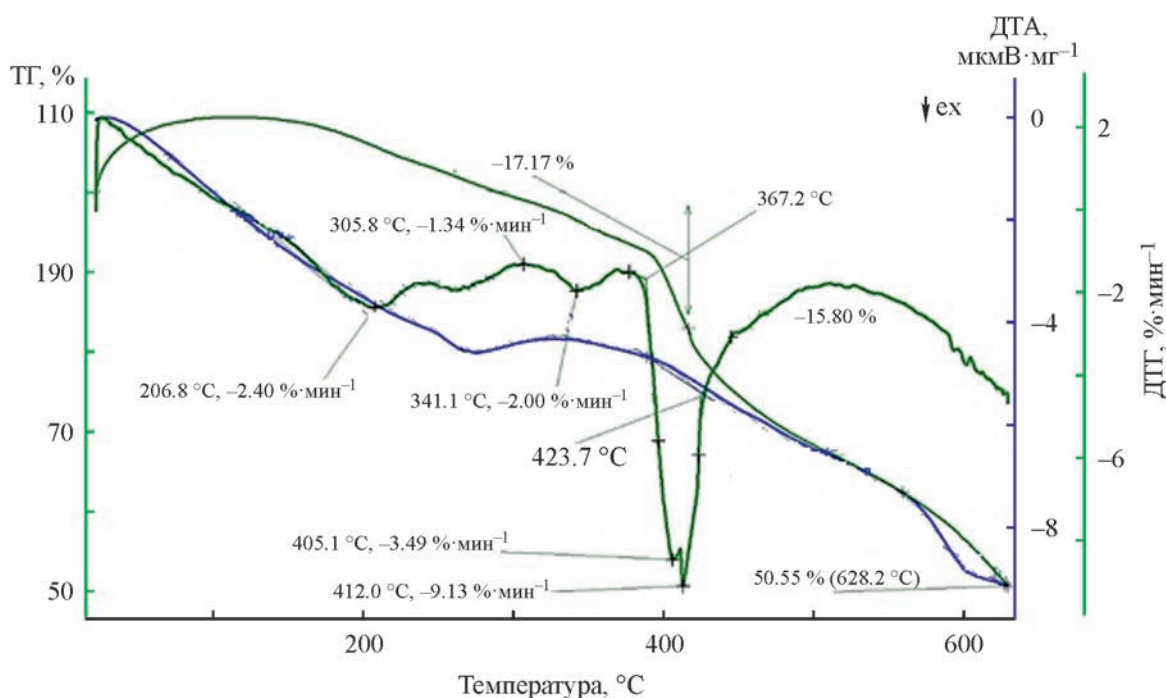


Рис. 3. Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа сшитого гидролизованного сополимера (3).

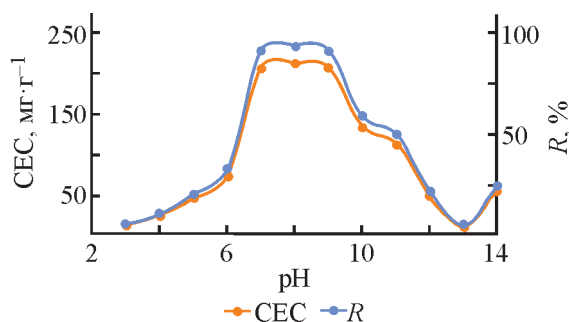


Рис. 4. Зависимость степени сорбции (R) уранил-ионов и сорбционной емкости (CEC) сорбента (3) от pH раствора.

нил-ионов из водного раствора (90–93%) достигаются при их концентрации 74–140 мг·л⁻¹.

На рис. 5 приведена зависимость сорбционной емкости сшитого сополимера (3) от начальной и равновесной концентрации уранил-ионов. Как видно из рис. 5, в растворе уранил-иона концентрацией 1 г·л⁻¹ начальная концентрация сорбции уранил-ионов составляет более 200 мг·л⁻¹. Однако при значении равновесной концентрации 20 мг·л⁻¹ сорбционная емкость стабилизируется при значении 300 мг·л⁻¹.

Следует отметить, что многие известные сорбенты в основном эффективно извлекают уранил-ионы из концентрированных растворов. Исследуемые же в

Таблица 1

Зависимость степени извлечения уранил-ионов и величины сорбционной емкости сополимера (3) от продолжительности процесса в статических условиях

Условия: температура 25°C, pH 7, исходная концентрация уранил-ионов 134.5 мг·л⁻¹

Продолжительность сорбции, мин	Концентрация уранил-ионов после сорбции c_e , мг·л ⁻¹	Степень извлечения уранил-ионов R , %	Сорбционная емкость CEC q_e , мг·л ⁻¹	Константа скорости второго порядка ($1/(q_e - q)$)	Константа скорости псевдвторого порядка (t/q)
3	132.5	1.5	3.3	0.00461	0.90566
5	129.7	3.5	8.0	0.00472	0.60150
10	128.9	4.1	9.3	0.00475	1.07383
15	125	7.04	15.8	0.00490	0.94862
25	124	7.8	17.5	0.00494	1.43027
40	121	10.0	22.5	0.00506	1.77943
60	117.9	12.3	27.6	0.00520	2.17031
90	91.2	32.2	72.1	0.00676	1.24747
180	68	49.4	110.8	0.00916	1.62437
270	45.2	66.4	148.8	0.01405	1.81436
360	20.84	84.5	189.4	0.03276	1.89995
480	21.2	84.2	188.8	0.03224	2.53996
1440	8.7	93.5	209.6	0.09658	6.86873

Таблица 2

Влияние концентрации уранил-ионов на степень извлечения (R) и сорбционную емкость сорбента (q_e) (pH 7)

A_0 , Бк·л ⁻¹	A , Бк·л ⁻¹	c_0 , мг·л ⁻¹	c_e , мг·л ⁻¹	q_e , мг·л ⁻¹	R , %
22.6	9.3138	38.0	10.1	46.5	73.4
27.1	10.529	45.6	8.9	61.2	80.5
44.3	11.001	74.4	4.8	116	93.5
83.6	13.363	140.6	13.8	211.3	90.2
117.4	31.114	197.4	21.1	293.8	89.3
154.8	54.803	260.1	70.2	316.5	73.0

Примечание. A_0 и A — значения начальной и конечной (после сорбции) активности изотопов урана; c_0 и c_e — начальная и равновесная (после сорбции) концентрации урана.

качестве сорбента сшитые сополимеры работоспособны в разбавленных растворах, что очень важно с точки зрения их концентрирования и практического использования.

С целью определения кинетики сорбции уранил-ионов сшитым сополимером (3) были применены кинетические модели первого, псевдвторого и второго порядка. Выявлено, что более соответствующей моделью для сорбции урана является модель константы скорости второго порядка:

$$\frac{1}{q_e - q} = \frac{1}{q_e} + kt.$$

Уравнение константы скорости псевдвторого порядка:

$$\frac{t}{q} = \left[\frac{1}{k_2 q_e^2} \right] + \frac{1}{q_e} t,$$

где k — константа скорости реакции второго порядка ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), k_2 — константа скорости псевдвторого порядка ($\text{г} \cdot \text{мг}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), q_e — количество сорбируемого вещества в состоянии равновесия ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$), q — количество сорбируемого вещества в определенном времени ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$). Результаты исследований показали (табл. 1), что в первые 60 мин процесс сорбции протекает слабо. Это можно объяснить в основном протеканием процесса диффузии молекул в водном растворе.

Из рис. 6 видно, что сорбция сополимером (3) в водных растворах уранил-ионов осуществляется в две стадии, кинетическая зависимость скорости второго порядка первой фазы — фазы хемосорбции характеризуется $R = 0.96$, в слабой фазе диффузии $R = 0.98$. При дальнейшем увеличении продолжительности (90 мин и более) наблюдается повышение степени сорбции, которая через 24 ч достигает максимума (93.5%) (рис. 7).

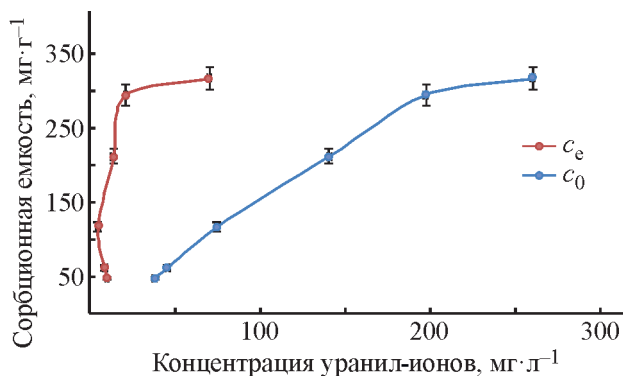


Рис. 5. Зависимость статической сорбционной емкости сшитого сополимера (3) от равновесной (c_e) и начальной (c_0) концентрации уранил-ионов.

Следует отметить, что график кинетической модели первого порядка для сорбции уранил-ионов сополимером (3) рассчитан на интервал времени 0–60 мин, и только в указанном интервале времени выявляется процесс. Однако из-за того, что кинетические графики второго и псевдвторого порядка (рис. 6 и 7) охватывают весь интервал времени и дают полную информацию о механизме сорбции, в данном случае кинетика сорбции урана является более точной.

Очевидно, что процесс сорбции уранил-ионов сшитыми сополимерами протекает в основном путем их комплексообразования за счет свободной электронной пары у атомов азота. При этом не исключается также участие ОН-группы в процессе комплексообразования.

Для изучения возможности регенерации сорбента (3) исследована десорбция связанных уранил-ионов ($100 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$) растворами азотной и соляной кислот [19]. Выявлено, что по мере увеличения концентрации обеих кислот десорбция урана из сорбента увеличивается. Максимальная десорбция происходит при концентрации минеральных кислот, равной 0.5 М, и

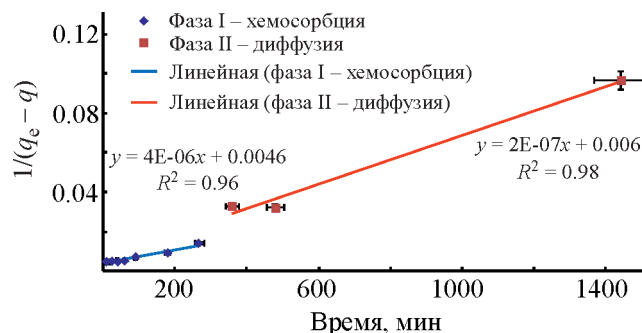


Рис. 6. Кинетическая зависимость константы скорости второго порядка сорбции уранил-ионов сополимером (3).

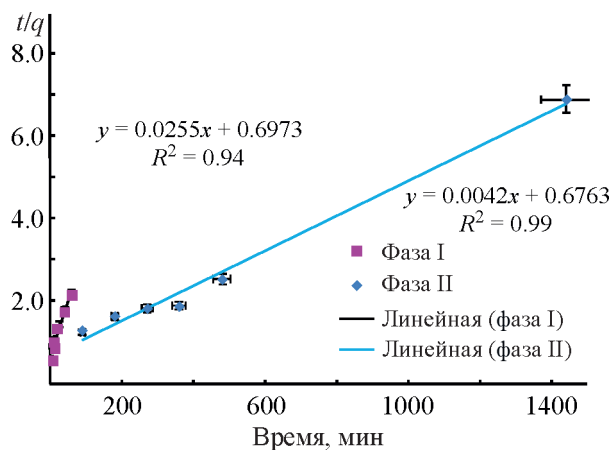


Рис. 7. Кинетическая зависимость константы скорости псевдвторого порядка сорбции уранил-иона сополимером (3).

составляет 90.3% в случае десорбции азотной кислотой и 91.2% — в случае десорбции соляной кислотой.

Выводы

Продукты гидролиза структурированных акрилонитрилом сополимеров на основе тройных сополимеров 4-изопропенилфенола, фенола и формальдегида, обладающие достаточной термической устойчивостью (до ~400°C), проявляют сорбционную способность по отношению к уранил-ионам. Показана достаточная термическая устойчивость сополимеров (3), что позволяет их использовать в качестве сорбентов даже в высокотемпературных водных растворах. Выявлено, что более соответствующей моделью для сорбции урана сорбентом (3) является модель константы скорости второго порядка. Синтезированный структурированный сополимер обладает наиболее высокой сорбционной активностью при pH 7 и 9 и времени 24 ч (степень сорбции ~93.5%, CEC ~210 мг·г⁻¹).

Финансирование работы

Исследования проводились в Бакинском государственном университете и ЗАО «Национальном ядерном исследовательском центре» в рамках грантового проекта EIF-ETL-2020-2(36)-16/06/1-M-06 при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. Р. Байрамов обосновал идею проведения исследований по разработке структурированных сополимеров на основе 4-изопропенилфенола и их практического применения; Г. М. Мехтиева занималась синтезом сополимеров и их структурированием, принимала участие в оформлении статьи; Дж. А. Нагиев принимал участие в обсуждении результатов сорбционных исследований; Ш. Дж. Гулиева принимала участие в синтезах и проводила сорбционные испытания сшитых сополимеров; М. А. Агаева занималась анализом научно-технической литературы последних лет в области фенольных соединений и их превращений, а также принимала участие в написании статьи; А. М. Магеррамов принимал участие в обосновании идеи проведения исследований по разработке новых сорбционных материалов на основе 4-изопропенилфенола.

Информация об авторах

Байрамов Муса Рза оглы, проф., д.х.н., зав. лаб. «Химия алкенфенолов», профессор кафедры «Химия нефти и химическая технология» Бакинского государственного университета

Web of Science ResearcherID: AAM-7940-2021

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1640-3392>

Мехтиева Гюнай Мюзакир кызы, к.х.н., н.с. лаборатории «Химия алкенилфенолов» Бакинского государственного университета

Web of Science Researcher ID: AAA-9011-2021

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4293-6555>

Нагиев Джалал Ахадбала оглы, к.х.н., нач. отдела ЗАО «Национального ядерного исследовательского центра»

https://scholar.google.com/citations?user=Kdm_m8oAAAAJ&hl=ru,

<https://www.scopus.com/authid/detail.uri?authorID=55836693700>

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3455-213X>

Гулиева Шахла Джаббар кызы

Web of Science ResearcherID: ABG-3376-2022

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9972-488X>

Агаева Махира Айбала кызы, к.х.н., в.н.с. лаборатории «Химия алкенилфенолов» Бакинского государственного университета

Web of Science ResearcherID: JDH-3658-2023

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0908-3693>

Магеррамов Абель Мамедали оглы, академик, зав. кафедрой «Органическая химия» Бакинского государственного университета

Web of Science Researcher ID: O97372019

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1882-7519>

Список литературы

- [1] *Вольева В. Е., Домнина Н. С., Сергеева О. Ю., Комарова Е. А., Белостоцкая И. С., Комиссарова Н. Л.* Структурные факторы активности макромолекулярных фенольных антиоксидантов // ЖОрХ. 2011. Т. 47. № 4. С. 484–489. <https://www.elibrary.ru/nxlllof> [Vol'eva V. B., Domnina N. S., Sergeeva O. Yu., Komarova E. A., Belostotskaya I. S., Komissarova N. L. Structural factors responsible for the activity of macromolecular phenolic antioxidants // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. N 4. P. 480–485. <https://doi.org/10.1134/S1070428011040026>].
- [2] *Котова Н. С., Тимофеева Г. В., Тарасова А. В.* Основные закономерности синтеза алкил (C₁₆–C₁₉)-фенолов — полупродуктов для синтеза присадок к топливам и маслам // Нефтеперераб. и нефтехимия. 2011. № 2. С. 28–30. <https://elibrary.ru/item.asp?id=16366477>

- [3] Тюрин В. Ю., Цзинвэй Чжан, Моисеева А. А., Милаева Е. Р. Сравнительное изучение редокс-характеристик и антиоксидантной активности порфиринов, содержащих фрагменты 2,6-диалкилфенолов // Докл. РАН. 2013. Т. 450. № 5. С. 543–546. <https://doi.org/10.7868/s086956521317012x>
- [4] Зинина Н. Д., Тимашова А. Л., Павловская М. В., Гришины Д. Ф. Противоизносная присадка к дизельному топливу с ультранизким содержанием серы // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. С. 399–404 [Zinina N. D., Timashova A. L., Pavlovskaya M. V., Grishin D. F. An antiwear additive for ultra-low-sulfur diesel fuel // Petrol. Chem. 2014. V. 54. P. 392–396. <https://doi.org/10.1134/S0965544114050119>].
- [5] Qingsong L., Yan Li, Tao Y., Kai L. Study on the dual-curing mechanism of epoxy/allyl compound/sulfur system // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. N 17. P. 7887–7898.
- [6] Пат. РФ 2654746 (опубл. 2017). Композиция для получения отвержденных и модифицированных фенолформальдегидных смол и способ ее получения.
- [7] Pakade V., Chimuka L. Polymeric sorbents for removal of Cr(VI) environmental samples // Pure Appl. Chem. 2013. V. 85. N 12. P. 2145–2160. <https://publications.iupac.org/pac/85/12/2145/references/index.html>
- [8] Hajime K., Akihiro M., Keiko O. Studies on new type of phenolic resin-curing reaction of bis-phenol A — based benzoxazine with epoxy resin using latent curing agent and the properties of the cured resin // J. Appl. Polym. Sci. 2008. V. 109. N 2. P. 1248–1256.
- [9] Muthukaruppan A., Pergannan G. Synthesis and characterization of 1,1-bis (3-methyl-4-epoxyphenyl) cyclohexane-toughened DGEBA and TGDDM organo clay hybridnanocomposites // Acta Material. 2011 V. 23. N 3. P. 197–211 <https://doi.org/10.1177/0954008310397634>
- [10] Егорин А. М., Сокольников Т. А., Тутов М. В., Токарь Э. А., Матвейкин М. Ю., Авраменко В. А. Композитные селективные сорбенты для очистки морской воды от радионуклидов цезия и стронция // ДАН (Россия). 2015. Т. 460. № 2. С. 177–181.
- [11] Mehdiyeva G. M., Bairamov M. R., Nagiyev Dzh. A., Agayeva M. A., Kuliyeva Sh. Dzh. Studying the sorption of uranyl ions from aqueous solutions with the structured 4-isopropenylphenol-phenol-formaldehyde copolymer // Russ. J. Phys. Chem. A. 2021. V. 95. N 4. P. 769–774. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040178>
- [12] Bayramov M. R., Magerramov A. M., Mehdiyeva G. M., Kuliyeva Sh. J., Agayeva M. A. Synthesis and study of triple co-oligomers of 4-isopropenylphenol, phenol and formaldehyde structured by maleic anhydride // Processes Petrochem. Oil Refining. 2021. V. 22. N 4. P. 476–485. <http://ppor.az/jpdf/6-Bayramov-4-2021.pdf>
- [13] Шелковникова Л. А., Гавлина О. Т., Виткина Д. Е., Школьников Е. И., Иванов В. А. Кислотно-основные свойства фенолформальдегидных сорбентов // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 5. С. 921–921 [Shelkovnikova L. A., Gavlina O. T., Vitkina D. E., Shkolnikov E. I., Ivanov V. A. Acid-base properties of phenol formaldehyde sorbents // Russ. J. Phys. Chem. A. 2012. V. 86. N 5. P. 825–831. <https://doi.org/10.1134/S0036024412050329>].
- [14] Pambingal Rajan Sruthi, Saithalavi Anas. An Overview of synthetic modification of nitrile group in polymers and applications // J. Polym. Sci. 2020. V. 58. P. 1039–1060. <https://doi.org/10.1134/S0036024421040178>
- [15] Horzum N., Shahwan T., Parlak O., Demir M. M. Synthesis of amidooxymated polyacrylonitrile fibers and its application for sorption of aqueous uranyl ions under continuous flow // Chem. Eng. J. 2012. V. 213. P. 41–49. <http://doi.org/10.1016/j.cej.2012.09.114>
- [16] Choi S., Nho C. Y. Adsorption of UO_2^{2+} by polyethylene adsorbents with amidoxime, carboxyl, and amidoxime/carboxyl group // Radiation Phys. Chem. 2000. V. 57. N 2. P. 187–193. [https://doi.org/10.1016/s0969-806x\(99\)00348-5](https://doi.org/10.1016/s0969-806x(99)00348-5)
- [17] Zahri N. A. M., Jamil S. N. A. M., Abdullah L. C., Yaw T. C. S., Mobarekeh M. N., Huey S. J., Rapea N. S. M. Improved method for preparation of amidoxime modified poly(acrylonitrile-co-acrylic acid): Characterizations and adsorption case study // Polymers. 2015. V. 7. N 7. P. 1205–1220.
- [18] Маггеррамов А. М., Байрамов М. Р., Агаева М. А., Мехтиева Г. М., Мамедов И. Г. Алкенилфенолы: получение, превращения и применение // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 12. С. 1258–1278. <https://www.elibrary.ru/vbexzf> [Maharramov A. M., Bayramov M. R., Agayeva M. A., Mehdiyeva G. M., Mamedov I. G. Alkenylphenols: Preparation, transformations and applications // Russ. Chem. Rev. 2015. V. 84. N 12. P. 1258–1278. <https://doi.org/10.1070/RCR4437>].
- [19] Nakajima A., Sakaguchi T. Accumulation of uranium by biopigments // J. Chem. Technol. Biotechnol. 1986. V. 36. N 1. P. 133–141. <https://doi.org/10.1002/jctb.280400205>
- [20] Игонин Л. А., Елисеев Ю. А., Дюргеров О. А., Красулина Н. А. Образование стабильных свободных радикалов в процессе отверждения и термической деструкции фенольно-формальдегидных смол // Высокомолекуляр. соединения. 1960. Т. 141. № 6. С. 1366–1368.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕЗИН, НАПОЛНЕННЫХ КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗОЙ, НА ИХ СВОЙСТВА

© Е. Н. Черезова, М. Ф. Галиханов, Ю. С. Карасева, А. М. Накып*

Казанский национальный исследовательский технологический университет,

420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, д. 68

* E-mail: abdirakym1994@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2023 г.

После доработки 25 октября 2023 г.

Принята к публикации 9 ноября 2023 г.

Изучено влияние количества водонабухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы марки Полицелл-9В (размер частиц 1.0–2.0 мм) на комплекс физико-механических свойств ограниченно набухающих резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН с серной вулканизирующей системой. Варьирование состава резиновой смеси без набухающего наполнителя: натрий-карбоксиметилцеллюлоза осуществлялось в пределах (65–35):(35–65) (мас. ч.). Установлено, что введение набухающего наполнителя в резиновую смесь практически не влияет на время достижения оптимального времени вулканизации и составляет при температуре 170°C 10 мин. Показано, что введение натрий-карбоксиметилцеллюлозы приводит к снижению деформационно-прочностных свойств резин, однако прочностные характеристики модифицированных резин допускают применение разработанных составов резин для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров. Выявлено, что с увеличением доли набухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы вулканизат проявляет более высокую сорбционную емкость в водных средах с различным pH.

Ключевые слова: натрий-карбоксиметилцеллюлоза; бутадиен-нитрильный каучук; ограниченно набухающая резина

DOI: 10.31857/S0044461823040096; EDN: OFYVZU

При монтаже и ремонте водопроводов, запорной аппаратуры, скважинных пакеров для нефтедобывающей промышленности используются упругие материалы, набухающие под действием жидких сред. Уплотнение конструкций с помощью набухающих материалов и изделий ускоряет и удешевляет монтаж узлов и механизмов, увеличивает сроки эксплуатации оборудования, снижает потребность в ремонтных и профилактических работах [1, 2]. Применяющиеся полимерные материалы, сорбируя молекулы жидкости при контакте с ней, обеспечивают герметизирующее действие, в частности обеспечивая возможные перетоки флюидов в процессе эксплуатации уплотнительных элементов пакеров [3].

В зависимости от требований, предъявляемых к полимерным материалам, их изготавливают либо на основе каучуков, сшитых с помощью различных вулканизирующих систем, либо на основе термоэластопластов [4, 5]. В частности, водонабухающие элементы пакеров изготавливают на основе бутадиен-ни-

трильного каучука, характеризующегося химическим средством к ряду водонабухающих полимеров [6]. Необходимым компонентом таких композиций является набухающий наполнитель. Наиболее часто в качестве такого наполнителя применяется натрий-карбоксиметилцеллюлоза [7, 8].

Степень набухания и эксплуатационные свойства полимерного материала напрямую зависят от содержания в полимерной матрице набухающего наполнителя. Однако авторы научных работ, посвященных изучению влияния состава набухающих наполнителей на свойства композитов, зачастую ограничиваются изучением сорбционной способности материалов при различных условиях, реже рассматривают их деформационно-прочностные свойства.

Цель работы — оценка влияния состава водонабухающих композитов на основе бутадиен-нитрильного каучука и карбоксилированной целлюлозы на комплекс эксплуатационных свойств резины.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись резины серной вулканизации на основе бутадиен-нитрильного каучука марки БНКС-28 АМН, в состав которых был включен водонабухающий агент — натрий-карбоксиметилцеллюлоза марки Полицелл КМЦ-9В (ЗАО «Полицелл»).

Приготовление резиновой смеси проводили в два этапа. На первом этапе готовили базовую резиновую смесь без набухающего наполнителя, являющуюся контрольным образцом, по следующей рецептуре (мас. ч.): бутадиен-нитрильный каучук (БНКС-28 АМН, 2 группа, ОАО «Красноярский завод синтетического каучука») — 100.0, сера техническая — 1.5 (1 класс, сорт 9995, ЗАО «СЕРА»), 2-меркаптобензотиазол — 0.8 (1 сорт, АО «Волжский Оргсинтез»), оксид цинка — 5.0 (марка А, ООО «Эмпилс-цинк»), стеариновая кислота — 2.0 (марка Т-32, ОАО «Нэфис Косметикс»), технический углерод — 45.0 (марка П 324, ОАО «СНХЗ»). Смешение ингредиентов базовой резиновой смеси производили на вальцах ПД-320 160/160 (ООО «ПОЛИМЕРМАШ ГРУПП»).

На втором этапе базовую резиновую смесь смешивали с водонабухающим наполнителем натрий-карбоксиметилцеллюлозой с размером частиц 1.0–2.0 мм, отделенных ситовым методом, так как, согласно ранее полученным данным, для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров предпочтительно применять эту фракцию [9, 10]. Композиции готовили в соотношении базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза = 65:35, 50:50 и 35:65 (по массе). Базовую резиновую смесь с натрий-карбоксиметилцеллюлозой смешивали в закрытом лабораторном резиносмесителе пластикордера Plasti-Corder Lab-Station W50 E (Brabender) при температуре 60°C и скорости вращения роторов 60 об·мин⁻¹. Распределение водонабухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы при смешивании с базовой резиновой смесью происходило равномерно без осложнений.

Реометрические характеристики резиновых смесей определяли на вибрационном реометре Rheometer-100S (Monsanto) согласно методике¹ при температуре камеры 170°C. Для вулканизации резиновых смесей применяли гидравлический вулканизационный пресс с индукционным нагревом плит 100-400-2Э (ЗАО «Завод имени Красина») (температура вулканизации 170°C). Упрочностные свойства резин оценивали по показателям условной прочно-

сти при растяжении, относительного удлинения при разрыве и относительного остаточного удлинения, которые определяли на разрывной машине РМИ-250 (ООО «ПОЛИМЕРМАШ ГРУПП») (скорость растяжения 500 мм·мин⁻¹, температура 23 ± 2°C).² Измерение твердости по Шору А, эластичности по отскоку определяли стандартными методами.³

Степень набухания резин в водных средах определяли весовым методом.⁴ В качестве агрессивных жидких сред использовали водопроводную воду без дополнительной очистки (рН 7.5), хлоридно-натриевую пластовую воду [рН 6.3; химический состав (г·л⁻¹) определен стандартными методами анализа:⁵ [Cl⁻] — 139, [SO₄²⁻] — 0.7, [HCO₃⁻] — 0.2, [Ca²⁺] — 11, [Mg²⁺] — 3, [Na⁺, K⁺] — 70] и модельные системы, в качестве которых подготовлены 10%-ные растворы на основе дистиллированной воды (аквадистиллятор ДЭ-25М, ООО «Завод «ЭМО») и H₂SO₄ (х.ч., АО «ЭКОС-1») и NaCl (х.ч., ООО «ТД Малиновое Озеро»).

Плотность цепей сетки рассчитывали по величине равновесного набухания сетчатого полимера в CCl₄, используя уравнение Флори–Ренера.⁶ Расчет параметров растворимости δ проводили методом Гильдебранда–Скетчарда,⁷ используя уравнение

$$\delta = \frac{\sum \Delta E_i^*}{N_A \sum \Delta V_i}, \quad (1)$$

где ΔE_i^* — вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии жидкости, уменьшенную во столько раз, во сколько ван-дер-ваальсовый объем молекулы меньше мольного объема; ΔV_i — ван-дер-ваальсовый объем повторяющихся звеньев компонентов; N_A — число Авогадро (моль⁻¹).

Термодинамическая совместимость β рассчитана по формуле

$$\beta = (\delta_{\text{БНКС-28 АМН}} - \delta_{\text{набухающий полимер}})^2. \quad (2)$$

² ГОСТ 270–75. Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

³ ГОСТ 263–75. Резина. Метод определения твердости по Шору А.

ГОСТ 27110–86. Резина. Метод определения эластичности по отскоку на приборе типа Шоба.

⁴ГОСТ Р ИСО 1817–2009. Резина. Определение стойкости к воздействию жидкостей.

⁵ Химические методы количественного анализа: учебное пособие. СПб: СПбГУ, 2013. С. 72–98.

Количественный химический анализ. Титриметрия: учебно-методическое пособие. Казань: КНИТУ, 2019. С. 82–83.

⁶ Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1968. С. 382–406.

⁷ Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. С. 104–120.

¹ ГОСТ 12535–84. Смесей резиновые. Метод определения вулканизационных характеристик на вулканометре.

Обсуждение результатов

При выборе компонентов резиновых смесей руководствуются критерием их совместимости с каучуком. Наиболее благоприятно, если энтальпия смешения стремится к нулю, что возможно при максимальной близости параметров растворимости смешиваемых компонентов (δ), характеризующих термодинамическую совместимость (β). Предварительно проведенный расчет параметров растворимости каучука БНКС-28 АМН с натрий-карбоксиметилцеллюлозой (расчет проведен для натрий-карбоксиметилцеллюлозы Полицелл КМЦ-9В со степенью замещения 0.9) по уравнению Гильдебранда–Скетчарда (табл. 1) установил их термодинамическую совместимость — $\beta < 0.4 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-3}$, что подтверждает возможность высокой степени наполнения каучуковой матрицы.

В работе исследованы высоконаполненные резины, включающие водонабухающий наполнитель натрий-карбоксиметилцеллюлозу в количестве до 65 мас. ч. на 27 мас. ч. каучука БНКС-28 АМН. Введение в состав базовой резиновой смеси наполнителя приводит к повышению минимального и максимального крутящих моментов, что свидетельствует о повышении вязкости полимерных композитов (табл. 2). Время начала вулканизации и время дости-

жения оптимума вулканизации всех изготовленных резиновых смесей оставались на уровне образца без набухающего наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы. Исходя из полученных результатов, вулканизацию резиновых смесей проводили при температуре 170°C в течение 10 мин.

Для расчета плотности цепей сетки вулканизата использован метод равновесного набухания, как сравнительная характеристика композиций различного состава. Расчет показал, что увеличение количества натрий-карбоксиметилцеллюлозы приводит к повышению среднего молекулярного веса отрезка цепи между узлами сетки, соответственно снижается плотность цепей сетки (табл. 3).

Известно, что на степень набухания полимера в одном и том же растворителе оказывает влияние рН среды [11]. Влияние рН среды особенно велико для высокомолекулярных полиэлектролитов, к которым относится натрий-карбоксиметилцеллюлоза. Результаты изучения влияния количества натрий-карбоксиметилцеллюлозы на степень набухания резин в водопроводной воде, пластовой воде, 10%-ных растворах H_2SO_4 и NaCl свидетельствуют об ограниченном набухании вулканизата (см. рисунок). Наиболее высокие значения степени набухания отмечены для водопроводной воды (до 350%) (см. рисунок, а), содержащей остаточное количество минеральных

Таблица 1

Значения параметров растворимости и совместимости использованных полимеров

Полимер	Энергия когезии ΔE_i , Дж·моль ⁻¹	Ван-дер-ваальсовый объем $N_A \Sigma V_i \cdot 10^6$, м ³ ·моль ⁻¹	Параметр растворимости δ , (МДж·м ⁻³) ^{1/2}	Совместимость полимеров β , МДж·м ⁻³
Каучук БНКС-28 АМН	12123	61.4	18.0	Неприменимо
Целлюлоза	16543	85.3	17.6	0.16
Натрий-карбоксиметилцеллюлоза (степень замещения 0.9)	21639	117.4	17.8	0.36

Таблица 2

Реометрические характеристики резиновых смесей

Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь: натрий-карбоксиметилцеллюлоза	Время до начала вулканизации, мин	Минимальный крутящий момент, дН·м	Максимальный крутящий момент, дН·м	Крутящий момент при достижении оптимального времени вулканизации, дН·м	Время достижения оптимума вулканизации, мин
100:0 (контроль)	1.0	15	44	41	9.4
65:35	0.8	20	50	47	9.8
50:50	0.8	19	48	46	9.2
35:65	0.8	35	78	73.7	9.9

Таблица 3
 Параметры сетки химических связей резин по данным набухания в CCl_4

Параметр сетки	Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза		
	65:35	50:50	35:65
Средний молекулярный вес отрезка цепи между узлами сетки, $\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$	411.9	521.5	1231.8
Плотность цепей сетки, $\text{м}^3 \cdot 10^{-3}$	2.4	1.9	1.0

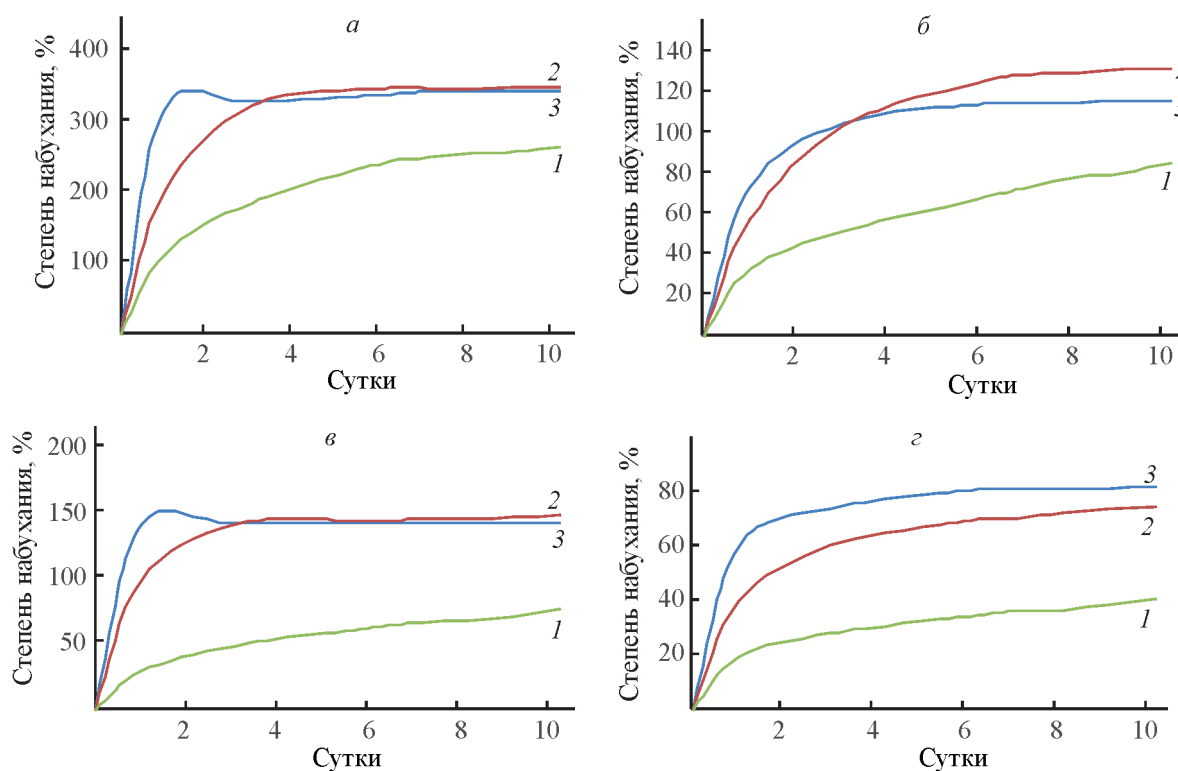
солей. В растворах NaCl высокой минерализации степень набухания резин в целом снижается (см. рисунок, б, в). В кислой среде отмечена более низкая степень набухания в сравнении с растворами с рН, близкими к нейтральной (см. рисунок, г).

С увеличением доли набухающего полимера сорбционная емкость вулканизата возрастает, поскольку повышается число контактов частиц гидросорбционной полимерной фазы с жидкой средой. Чем меньше содержание натрий-карбоксиметилцеллюлозы, тем меньший ее объем находится в прямом контакте с водой и тем меньше условий для образования непрерывных участков гидросорбционной фазы. К частицам натрий-карбоксиметилцеллюлозы, находящимся

внутри матрицы бутадиен-нитрильного каучука, жидкость имеет ограниченный доступ, лимитированный скоростью диффузии ее молекул сквозь каучуковую матрицу или через соприкасающиеся частицы гидросорбционного полимера.

Бликие значения набухания композиций с соотношениями базовая резиновая смесь:водонабухающий агент 35:65 и 50:50 связаны, вероятно, с растворением части натрий-карбоксиметилцеллюлозы, находящейся на поверхности композита.

Судя по значениям набухания в жидких средах, для изготовления уплотнительных элементов водонабухающих пакеров предпочтительно применять вулканизаты с соотношением резиновая смесь без



Изменение массы вулканизата при комнатной температуре в различных средах: водопроводной воде (а), пластовой воде (б), 10%-ном водном растворе NaCl (в), 10%-ном водном растворе H_2SO_4 (г).

Соотношение базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза (по массе): 1 — 65:35, 2 — 50:50, 3 — 35:65.

Таблица 4
Результаты физико-механических испытаний вулканизатов

Показатель	Соотношение (по массе) базовая резиновая смесь:натрий-карбоксиметилцеллюлоза			
	без натрий-карбоксиметилцеллюлозы	65:35	50:50	35:65
Условная прочность при растяжении, МПа	13.8	7.6	4.4	3.0
Относительное удлинение при разрыве, %	440	210	70	10
Остаточное удлинение при разрыве, %	27	43	32	7
Твердость резин по Шору А, усл. ед.	73	96	98	96
Эластичность по отскоку, %	28	13	12	10

набухающего наполнителя:водонабухающий наполнитель 50:50 (по массе).

Показатель механических свойств уплотнительных элементов конструкции водонабухающих пакеров не является определяющим при выборе конкретного состава композиции для их изготовления, т. е. в ходе монтажа и эксплуатации они не подвергаются чрезмерным растягивающим, сжимающим или сдвиговым нагрузкам. Однако измерение основных прочностных и деформационных характеристик разрабатываемых материалов необходимо для определения предельных нагрузок при эксплуатации.

Исследования показали, что введение в резиновую смесь натрий-карбоксиметилцеллюлозы и увеличение ее количества приводит к снижению показателя условной прочности при растяжении вулканизатов в 2 и более раза, а также эластичности по отскоку и относительного удлинения при разрыве. Последнее влечет за собой снижение относительного остаточного удлинения из-за сокращения количества каучука в композите (табл. 4). Твердость резин по Шору А при введении натрий-карбоксиметилцеллюлозы увеличивается на 10–20 усл. ед.

Прочностные характеристики исследуемого состава резин можно улучшить с помощью известных приемов, описанных в литературе, таких как введение сшивающих добавок [например, в качестве сшивающих добавок для натрий-карбоксиметилцеллюлозы используют аддукты эпихлоргидрина и диэтиленгликоля (0.16 и 0.24 моль аддукта на 1 моль целлюлозы)] [12], использование редкосшитых акрилатных полимеров и олигомеров, высокодисперсных добавок [13]. Но эти методы дороги, достаточно сложны и не являются необходимыми в условиях отсутствия высоких требований к показателям механических свойств уплотнительных элементов водонабухающих пакеров.

Выводы

Использование в качестве наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы в составе резин на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28 АМН с серной вулканизирующей группой не влияет на скорость вулканизации, повышая при высокой степени наполнения вязкость композита. Деформационно-прочностные свойства высоконаполненных натрий-карбоксиметилцеллюлозой резин снижаются, однако значения деформационно-прочностных характеристик допускают применение разработанных составов для изготовления уплотнительных элементов конструкций водонабухающих пакеров. Предпочтение следует отдать вулканизатам, содержащим не более 50 мас. ч. наполнителя натрий-карбоксиметилцеллюлозы на 35 мас. ч. бутадиен-нитрильного каучука. С увеличением доли натрий-карбоксиметилцеллюлозы сорбционная емкость вулканизатов в водных средах различной минерализации увеличивается.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Черезова Елена Николаевна, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6743-1097>
Галиханов Мансур Флоридович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5647-1854>
Карасева Юлия Сергеевна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6531-4252>
Накып Абдиракым Муратулы
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7189-9928>

Список литературы

- [1] Новаков И. А., Ваниев М. А., Лопатина С. С., Нилидин Д. А., Сычев Н. В., Савченко Я. Ю., Брук А. Д. Состояние и тенденции развития производства и применения водо- и нефтенабухающих эластомеров для пакерного оборудования // Каучук и резина. 2019. Т. 78. № 4. С. 228–239. <https://www.elibrary.ru/rpguqb>
- [2] Galikhanov M. F., Akhmedzyanova D. M., Nikitin N. R. The development and the study of the properties of hydrosorption material based on a blended thermoplastic vulcanisate // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 44. N 2. P. 9–14. <https://doi.org/10.1177/0307174x1704400802>
- [3] Бабкин В. Т., Сидельникова Е. Г. Уплотнительные материалы для герметизации гидравлических систем // Хим. пром-сть сегодня. 2011. № 5. С. 54–59. <https://www.elibrary.ru/nuanrl>
- [4] Drobny J. G. Handbook of thermoplastic elastomers. Elsevier, 2014. P. 33–37.
- [5] Пат. РФ 2510881 (опубл. 2014). Способ получения термопластичной эластомерной композиции.
- [6] Целых Е. П., Третьякова Н. А. Влияние наполнителей различной активности на водонабухание резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2022. Т. 81. № 3. С. 134–137. <https://doi.org/10.47664/0022-9466-2022-81-3-134-137> <https://www.elibrary.ru/domgza>
- [7] Ефимов К. В., Егоров Е. Н., Ушмарин Н. Ф., Кольцов Н. И. Влияние гидросорбционных полимеров на свойства водонабухающей резины // Бутлеровские сообщ. 2020. Т. 64. № 10. С. 90–93. <https://doi.org/10.37952/ROI-jbc-01/20-64-10-90>
- [8] Хо Х. Н., Рахматуллина А. П., Ибрагимов М. А., Ле К. З., Данг В. Х. Разработка водонабухающих резин на основе натурального каучука и натрий-карбоксиметилцеллюлозы // Ползуновский вестн. 2023. № 2. С. 184–192. <https://doi.org/10.25712/ASTU.2072-8921.2023.02.024>
- [9] Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., Галиханов М. Ф. Влияние натрий-карбоксиметилцеллюлозы на свойства высоконаполненных резин на основе бутадиен-нитрильного каучука // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2021. Т. 3. С. 33–37. <https://doi.org/10.24412/2071-8268-2021-3-33-37>
- [10] Черезова Е. Н., Карасева Ю. С., Момзякова К. С. Гидрофильная резина на основе бутадиен-нитрильного каучука и порошковой целлюлозы растительного происхождения // Все материалы. Энциклопед. справ. 2021. № 7. С. 33–37. <https://doi.org/10.31044/1994-6260-2021-0-7-33-37> [Cherezova E. N., Karaseva Yu. S., Momzyakova K. S. Hydrophilic rubber based on butadiene–nitrile rubber and phytogetic powdered cellulose // Polym. Sci. Ser. D. 2022. V. 15. N 1. P. 118–121. <https://doi.org/10.1134/S1995421222010075>].
- [11] Глаголева Л. Э., Коротких И. В. Исследование влияния условий процесса и свойств среды на кинетику процесса набухания хлопьев зеленой гречки // Вестн. ВГУИТ. 2015. № 1. С. 134–137. <https://doi.org/10.20914/2310-1202-2015-1-134-137> <https://www.elibrary.ru/ttufgz>
- [12] Носиков А. Ф., Колесник В. И. Свойства водонабухающих резин на основе наирита // Каучук и резина. 1994. № 5. С. 11–13. <https://www.elibrary.ru/rpguqb>
- [13] Заикин А. Е., Бобров Г. Б. Компатибилизация смесей несовместимых полимеров наполнением // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2012. Т. 54. № 8. С. 1275–1282. <https://www.elibrary.ru/ozlehx> [Zaikin A. E., Bobrov G. B. Compatibilization of blends of incompatible polymers via filling // Polym. Sci. Ser. A. 2012. V. 54. N 8. P. 651–657. <https://doi.org/10.1134/S0965545X12070085>].

ПОЛУЧЕНИЕ КОНСТРУКЦИОННОГО ПОЛИИМИДНОГО ПЕНОПЛАСТА НА ОСНОВЕ БЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА АКРИЛОНИТРИЛА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

© А. Н. Сафонов^{1,2}, П. В. Корниенко¹, К. В. Ширшин^{3,4}

¹ Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров
им. акад. В. А. Каргина с опытным заводом,

606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, территория Восточный промрайон Оргстекло, д. 63

² Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23

³ Нижегородский государственный технический университет им. Р. Е. Алексеева,
603950, г. Нижний Новгород, ул. Минина, д. 24

⁴ ООО «Компания Хома»,
606000, Нижегородская обл., г. Дзержинск, промзона ОАО ДПО «Пластик», д. 74
E-mail: safonov@nicp.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2023 г.

После доработки 10 сентября 2023 г.

Принята к публикации 19 октября 2023 г.

Исследован процесс вспенивания частиц сополимера акрилонитрила и метакриловой кислоты в интервале температур 160–220°C. Методом ИК-спектроскопии установлено, что конечная полимерная матрица пенопластов состоит из глутаримидных фрагментов. Методом термогравиметрического анализа установлено, что полученные продукты имеют высокую температуру начала разложения (около 350°C). Изучено влияние длительного воздействия высоких температур (150–190°C) на физико-механические свойства пенопластов.

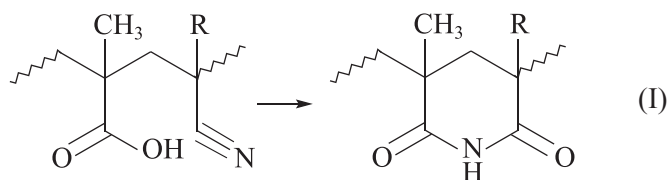
Ключевые слова: акрилонитрил; метакриловая кислота; блок-сополимеры; полиимидные пенопласты; вспенивание; термогравиметрический анализ

DOI: 10.31857/S0044461823040102; EDN: OGACST

В настоящее время синтетические вспененные материалы на основе различных полимеров широко используются во многих отраслях промышленности. Главным преимуществом вспененных материалов является их низкий удельный вес и достаточно высокая прочность. Известно, что при создании многослойных элементов конструкций, предназначенных для современной техники, в качестве внутреннего слоя легкого заполнителя необходимы материалы, обладающие повышенными температурно-деформационны-

ми характеристиками. Одними из таких материалов являются полиимидные пенопласты, получаемые термообработкой блочных сополимеров (мет)акрилонитрила [(М)АН] и метакриловой кислоты (МАК), содержащих различные газообразователи [1–3].

Особенность получения полиимидных пенопластов — параллельное протекание процесса вспенивания и реакций внутри- и межмолекулярной циклизации с участием нитрильных и карбоксильных групп, приводящих к образованию глутаримидных циклов:



Полученные в результате полиимидные пенопласты обладают жесткой закрытой ячейистой структурой, повышенными температурно-деформационными и физико-механическими характеристиками.

Несмотря на реализованность в промышленном масштабе рассматриваемой технологии получения полиимидных пенопластов, она имеет ряд технологических ограничений. Например, размеры листов пенопластов ограничены размерами блоков исходных сополимеров (М)АН-МАК. Это приводит к тому, что при необходимости получения вспененных полимеров больших габаритов появляется дополнительная стадия склеивания материала. Эта «лишняя» стадия не только приводит к увеличению времени технологического процесса, но и может оказывать ключевое влияние на физико-механические свойства целевого вспененного полимерного изделия. Указанные выше ограничения может снять процесс формирования полиимидных пенопластов не из монолитных блоков сополимера, а из частиц сополимера, предварительно полученных путем измельчения исходного блока [4, 5].

Цель работы — исследование особенностей получения полиимидных пенопластов вспениванием измельченного сополимера АН-МАК и оценка физико-механических свойств полученных пенопластов.

Экспериментальная часть

Объекты исследования — блочные редкосшитые сополимеры АН и МАК эквимольного состава, полученные по методике [2], и пенопласты на их основе. Готовые сополимерные блоки измельчали до полимерных частиц размером от 1 до 10 мм. Полученные частицы сополимера вспенивали при температуре 210°C в ограниченном объеме.

Кинетику вспенивания сополимера исследовали фиксацией изменения объема частиц форполимера в кубе с длиной ребра 10 ± 0.1 мм (интервал температур 150–220°C).

Кратность вспенивания материала ($K_{\text{всп}}$) рассчитывали по формуле

$$K_{\text{всп}} = V/V_0,$$

где V_0 и V — объемы образца пенопласта до и после термообработки ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Кажущуюся плотность пенопластов определяли в соответствии с ГОСТ 409–2017. Разрушающее напряжение сжатия при 10%-ной относительной деформации определяли по ГОСТ 23206–2017. Разрушающее напряжение при растяжении определяли по ГОСТ 17370–2017. Прочностные испытания проводились на разрывной машине Mecmesin Multitest 25i (Великобритания, силоизмерение 2500 кгс). Термостабильность и теплостойкость пеноматериалов, полученных при различных температурах вспенивания, определяли на приборе Netzsch TG 209 F3 Tarsus (Германия) методом термогравиметрического анализа (ТГА).

ИК-спектры снимали на спектрометре Shimadzu IRAffinity-1 (Япония). Образцы готовили в виде таблеток, спрессованных с бромистым калием; в случае анализа жидкостей вещества наносили на оптический кристалл из бромистого калия.

Обсуждение результатов

Результаты, полученные при прогреве измельченного сополимера в интервале температур 170–210°C, показывают, что формирование ячейистой структуры пенопласта протекает с достаточно высокой скоростью (рис. 1). При одинаковом содержании газообразователя максимальная кратность вспенивания зависит от температуры процесса. При температурах ниже 170°C вспенивание материала практически не происходит, например при проведении опытов при 160°C $K_{\text{всп}}$ не превышал значения 1.3. Однако увеличение температуры вспенивания до 220°C и выше приводит к получению пенопластов с низкими значениями физико-механических характеристик; кроме того, получение пенопластов при высоких температурах сопровождается изменением цвета полимеров,

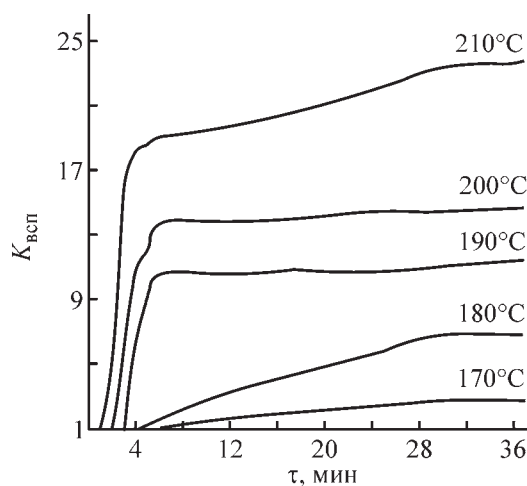


Рис. 1. Зависимость кратности вспенивания ($K_{\text{всп}}$) сополимера от температуры прогрева.

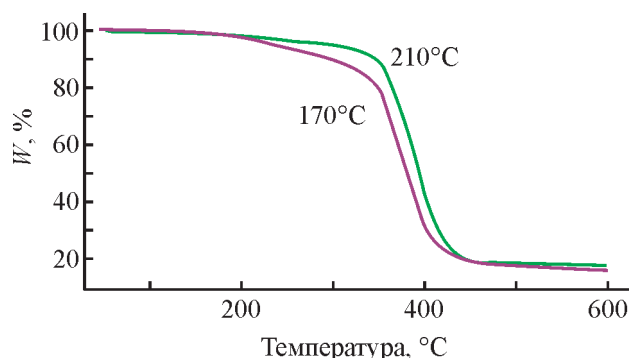


Рис. 2. Зависимость потери массы полиимидных пенопластов, вспененных при 170 и 210°C, от температуры.

что может являться следствием полимеризации или циклизации нитрильных групп [6].

Вспенивание материала происходит в одну стадию, а кривые вспенивания имеют стандартный вид, характеризующийся наличием стадии индукционного периода, время которого уменьшается с увеличением температуры прогрева, стадии непосредственно вспенивания и стадии завершения процесса.

Образцы полиимидных пенопластов, полученные при различных температурах вспенивания, были исследованы методом ТГА (рис. 2). Данные, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что пенопласты, полученные в широком диапазоне температур вспенивания, обладают высокой термостабильностью. Так, начальная температура их разложения составляет около 350°C. Потеря массы (см. таблицу) в области до ~300°C обусловлена в большей степени наличием остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения в полимерной матрице, а также наличием влаги, поглощенной материалом из атмосферы.

Из данных таблицы видно, что потери 5 и 10 мас% пенопласта существенно зависят от температуры вспенивания материала. Так, температура потери 5 мас% увеличивается с 233.5 до 291.0°C для материалов, полученных при температуре вспенивания от 170 до 210°C соответственно. Аналогичная зависимость наблюдается и в случае с определением

температуры потери 10 мас%, которая также увеличивается соответственно с 292.1 до 346.4°C. На наш взгляд, данный эффект связан с наличием в полимере остаточного количества высококипящего газообразователя — метилформамида. Чем ниже температура вспенивания материала, тем больше в нем остается вспенивающего агента и тем раньше материал проявляет склонность к потере массы.

Известно [6], что при получении полиимидных пенопластов термообработкой сополимеров (М)АН-МАК кроме непосредственно имидных фрагментов возможно также образование ангидридных звеньев и циклизация (полимеризация) нитрильных групп. Исследование влияния температуры на формирование состава полимерной матрицы методом ИК-спектроскопии (рис. 3) показало, что целевая реакция имидизации протекает во всем диапазоне исследованных температур. Об этом свидетельствуют сигналы имидной группы C—N—C (1210–1220 см⁻¹) [6, 7] и сигналы при 1710 и 1700 см⁻¹, отвечающие колебаниям C=O-связей глутаримидных фрагментов [8, 9]. На спектрах также присутствует полоса, связанная с имидной структурой (находится в области 1390–1369 см⁻¹ и отвечает валентным колебаниям шестичленного цикла) [7]. Отсутствие в исследованных системах сигналов, относящихся к колебаниям ангидридных групп (1020, 1750 и 1850 см⁻¹), и мультиплетного сигнала, относящегося к колебаниям нитрильных циклов (1490–1690 см⁻¹), свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера АН-МАК.

Проведен ряд сравнительных физико-механических испытаний образцов пенопластов, полученных на основе измельченных сополимеров, и образцов промышленно выпускаемых по стандартной технологии пенополиимидов марки Акримид А (рис. 4). Полученные данные показывают линейный характер зависимости прочностных параметров обоих типов материала от их плотности. Во всех случаях физико-механические характеристики образцов пенопластов на основе измельченного сополимера несколько ниже, чем у образцов Акримида А. Также отмечено,

Термостабильность пенопластов, вспененных при различных температурах

Температура вспенивания, °C	Температура потери 5 мас%, °C	Температура потери 10 мас%, °C	Температура потери 50 мас%, °C
170	233.5	292.1	380.8
180	256.1	324.3	387.8
190	261.5	333.5	389.7
200	270.0	338.7	391.4
210	291.0	346.4	394.1

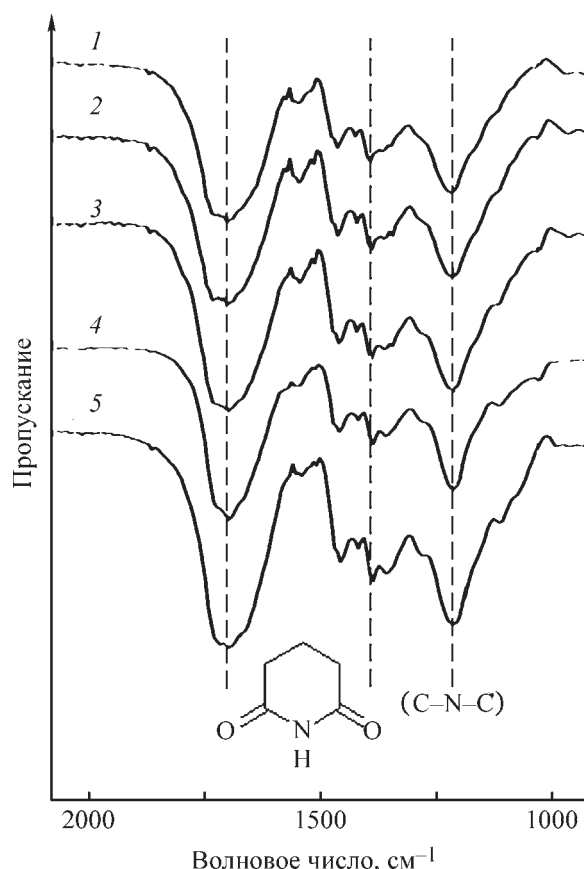


Рис. 3. ИК-спектры образцов полиимидных пенопластов, полученных при температурах вспенивания 170 (1), 190 (2), 190 (3), 200 (4) и 210°C (5).

что формирование полимерной матрицы пенопласта посредством вспенивания гранул сополимера оказывает наибольшее влияние на значение показателя разрушающего напряжения при растяжении (рис. 4, б).

Исследовано влияние температуры на потерю массы пенопластов разной плотности, полученных на основе измельченных сополимеров АН-МАК. Для проведения испытаний были приготовлены пенопласты с кажущейся плотностью от 63.2 до 128.5 кг·м⁻³. Выдержку образцов проводили при температуре 150,

170 и 190°C в течение 6 ч. Данные, полученные в ходе экспериментов, представлены на рис. 5. Результаты проведенных испытаний свидетельствуют о том, что с увеличением температуры и времени выдержки потеря массы образцов пенопласта постепенно увеличивается (рис. 5). При этом видно, что во всех случаях величина Δm при термообработке уменьшается с увеличением плотности материала. Так, минимальная потеря массы для пенопласта плотностью 63.2 кг·м⁻³ составила 1.54% при 150°C, а максимальная — 1.78% при 190°C. Для пенопласта плотностью 130 кг·м⁻³ данные показатели составляют 0.64% при 150°C и 1.25% при 190°C. Кратность вспенивания образцов пенопласта в случаях термической обработки при 150 и 170°C практически не изменяется (в среднем $K_{всп}$ составляет 1.004 и 1.01 при 150 и 170°C соответственно). В случае термообработки образцов пенопласта при 190°C наблюдается максимальное увеличение габаритных размеров (в среднем $K_{всп}$ составляет 1.183). Увеличение объема при этом было равномерным и не сопровождалось какими-либо деформациями полимерной матрицы (внутренними разрывами, трещинами).

Для полноты оценки влияния температуры на физические свойства материала была определена величина $\Delta \rho$, которая отражает изменение кажущейся плотности материала с учетом изменения массы и геометрических размеров материала в процессе термообработки (рис. 6, а).

Из данных рис. 6, а видно, что температурная обработка образцов пенопластов приводит к уменьшению кажущейся плотности во всем диапазоне исследуемых температур, при этом с увеличением температуры увеличивается значение $\Delta \rho$. Выдержка образцов при 150 и 170°C приводит к незначительному уменьшению кажущейся плотности (в среднем на 1.34% при 150°C и 2.02% при 170°C). Увеличение температуры выдержки до 190°C приводит к более значительному (на 16.5%) уменьшению кажущейся плотности.

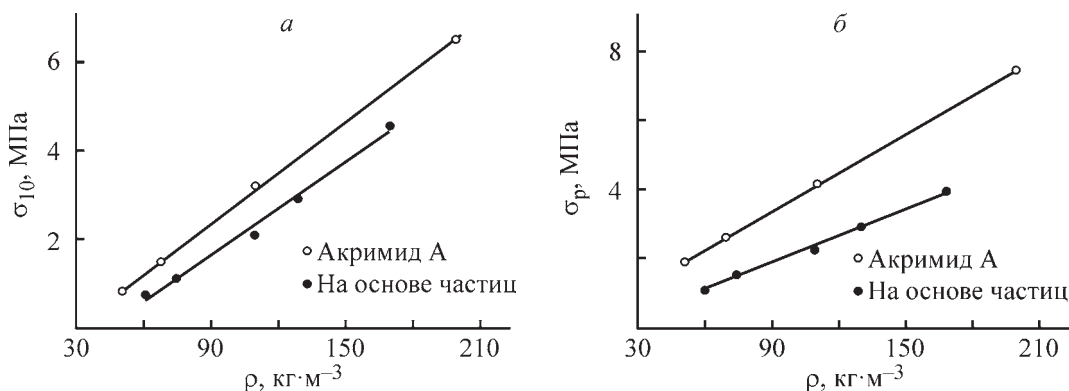


Рис. 4. Зависимость напряжения при 10%-ной относительной деформации сжатия (а) и разрушающего напряжения при растяжении (б) от кажущейся плотности полиимидных пенопластов.

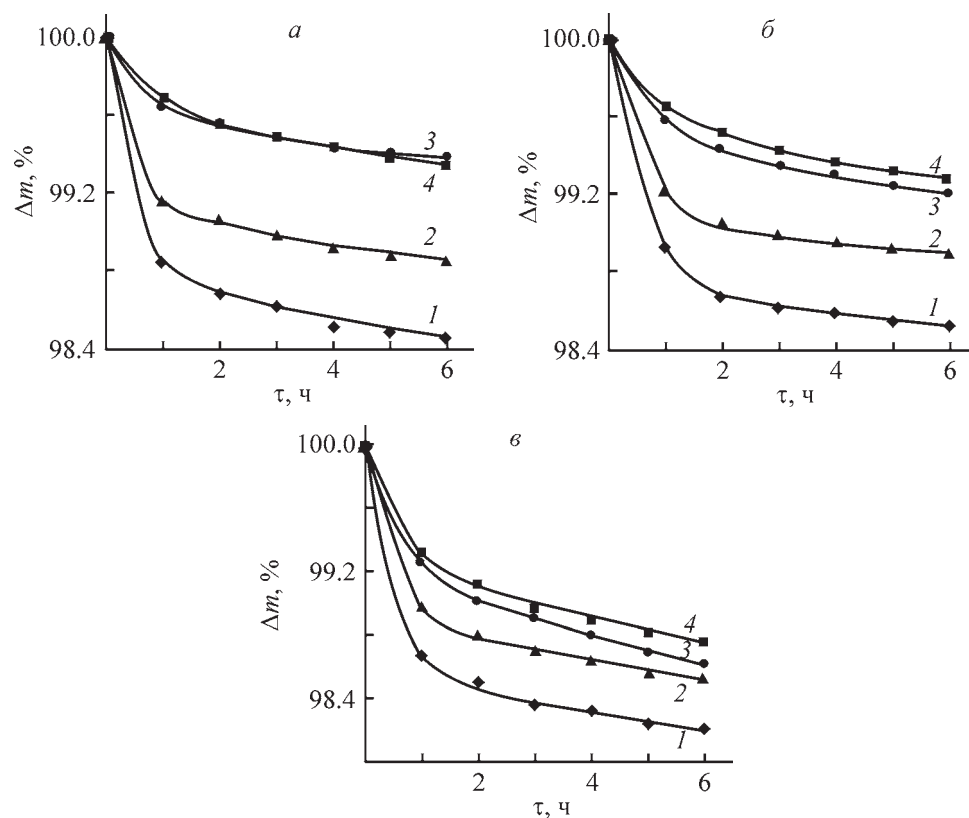


Рис. 5. Зависимость изменения массы пенопласта от времени термообработки при температуре 150 (*a*), 170 (*б*) и 190°C (*в*).

Плотность пенопласта ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$): 63.2 (1), 75.3 (2), 105.4 (3), 128.5 (4).

Температурная обработка пенопластов при 150 и 170°C не оказывает заметного влияния на показатель напряжения сжатия, а выдержка при 190°C приводит к его уменьшению (рис. 6, *б*). Однако, учитывая величину изменения плотности (рис. 6, *a*), а также зависимость прочностных параметров пенопласта от его плотности (рис. 4, *a*), можно сделать вывод, что термо-

обработка образцов пенопласта при 190°C приводит к получению материалов меньшей плотности, при этом прочностные параметры материала снижаются до соответствующих данной плотности численных значений. Конечные высокие значения прочностных характеристик свидетельствуют о том, что жесткая циклическая структура материала не подвергается

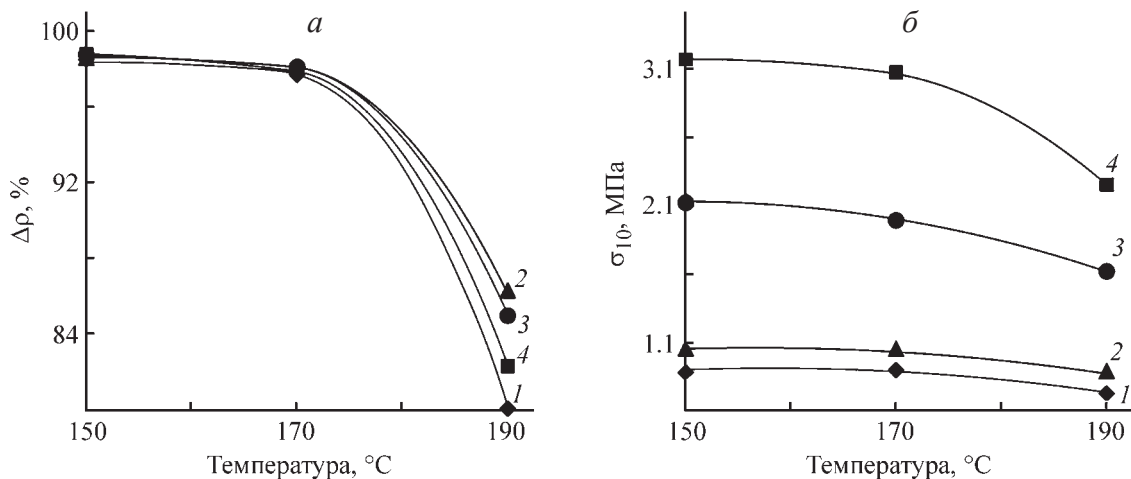


Рис. 6. Зависимость изменения плотности (*a*) и напряжения сжатия при 10%-ной относительной деформации (*б*) от выдержки образцов при различной температуре.

Номера образцов соответствуют номерам образцов на рис. 5.

деструкции в результате дополнительной термической обработки в исследованном диапазоне температур. Поэтому такие изменения свойств материала могут быть связаны с процессами массопередачи в полимерной матрице (диффузия остаточного количества вспенивающего агента и продуктов его разложения, продуктов протекания химических процессов в полимере).

Высокая устойчивость к потере массы и изменению габаритных размеров под длительным воздействием высоких температур от 150 до 170°C обусловлена наличием жестких глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов. Такие свойства полиимидных пенопластов делают их весьма перспективными материалами для использования в качестве внутреннего наполнителя в высокотемпературных процессах склейки и формования многослойных композитов. Полученная совокупность данных о проходящих процессах позволит сформулировать основу алгоритма разработки материала с заданными и прогнозируемыми свойствами.

Выводы

1. Показано, что эффективное формирование ячеистой структуры пенопластов на основе измельченного блочного сополимера АН-МАК происходит при температурах от 170 до 210°C с увеличением кратности вспенивания от 3.7 до 25.2 соответственно.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено, что реакция имидизации с участием нитрильных и карбоксильных групп в процессе термообработки сополимеров АН-МАК при температурах от 170 до 210°C является основной, что свидетельствует о высокой композиционной однородности исходного сополимера.

3. Методом ТГА установлено, что полученные в исследуемых условиях материалы обладают высокой термостабильностью (температура начала разложения составляет около 350°C), обусловленной формированием глутаримидных циклов в полимерной матрице пенопластов.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Сафонов Антон Николаевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2788-8700>

Корниенко Павел Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2296-3938>

Шишин Константин Викторович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-6260-6138>

Список литературы

- [1] Kazantsev O. A., Shirshin K. V., Kornienko P. V., Sivokhin A. P. Achievements and prospects for the synthesis of poly(meth)acrylimide foams. Stage of the thermal imidisation of polymer precursors // *Cellular Polymers*. 2021. V. 40. N 1. P. 31–52. <https://doi.org/10.1177/0262489320934258>
- [2] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П. Получение конструкционных пенополи-метакрилимидов на основе сшитых сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // *ЖПХ*. 2012. Т. 85. № 11. С. 1842–1846. <https://www.elibrary.ru/acellis> [Kornienko P. V., Shirshin K. V., Gorelov Y. P. Preparation of foamed polymethacrylimide structural materials from cross-linked copolymers of acrylonitrile and methacrylic acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. V. 85. N 11. P. 1748–1752. <https://doi.org/10.1134/S1070427212110195>].
- [3] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П. Получение и свойства вспененных материалов на основе сополимеров акрилонитрила и метакриловой кислоты // *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 1. С. 96–100. <https://www.elibrary.ru/drmodb> [Kornienko P. V., Shirshin K. V., Gorelov Y. P. Preparation and properties of foamed materials based on acrylonitrile-methacrylic acid copolymers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2013. V. 86. N 1. P. 87–91. <https://doi.org/10.1134/S1070427213010151>].
- [4] Pat. WO 052360 A1 (publ. 2019). Process for injection moulding polymer compounds comprising poly (meth) acrylimide foam particles.
- [5] Pat. US 10207435 B2 (publ. 2019). Pressure-dependent foam moulding of poly(meth)acrylimide particles in closed moulds for producing rigid foam cores.
- [6] Корниенко П. В., Шишин К. В., Горелов Ю. П., Кузнецова А. В., Червякова Г. Н., Хохлова Т. А. Получение вспененных полиимидных материалов на основе акрилонитрила и (мет)акриловой кислоты // *Пласт. массы*. 2013. № 6. С. 14–18. <https://www.elibrary.ru/rqrbfd>
- [7] Литосов Г. Э., Родин А. С., Дворко И. М., Панфилов Д. А., Лавров Н. А. Исследование влияния газобразователей на физико-механические характеристики композиций на основе полиакриламида // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2022. № 4. С. 28–34. <https://doi.org/10.31044/1813-7008-2022-0-4-28-34> <https://www.elibrary.ru/kcrrkw>
- [8] Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений / Пер. с англ. М.: Мир, 2006. 302 с. [Pretsch E., Buhlmann P., Affolter C. Structure Determination of Organic Compounds. Berlin: Springer, 2000].
- [9] Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / Пер. с англ. Под ред. А. А. Мальцева. М.: Мир, 1965. 215 с.

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4

УДК 539.3:678.686

ПОВЫШЕНИЕ ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ УГЛЕПЛАСТИКОВ ВВЕДЕНИЕМ ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ ФАЗЫ В ЭПОКСИДНУЮ МАТРИЦУ

© И. В. Кутовая, А. А. Алексанова, Э. М. Эрдни-Горяев, Я. В. Липатов,
Е. С. Афанасьева, О. С. Морозов, А. В. Бабкин, А. В. Кепман

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: kutovayairina@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 июля 2023 г.

После доработки 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 2 ноября 2023 г.

Изучено влияние модифицирующих добавок полифениленсульфона или полиамидного нетканого материала на термические и механические свойства полимерных композитных материалов состава углеродная ткань/эпоксидная смола, полученных методом вакуумного формования и вакуумной инфузией. Показано, что при добавлении 10 мас% полифениленсульфона наблюдается незначительное улучшение механических свойств композитного материала, в то время как введение нетканого материала приводит к снижению прочности при сжатии на 15% и при межслоевом сдвиге на 6%. Удельная работа расслоения при этом повышается на 15 и 270% для композитов, модифицированных полифениленсульфоном и нетканым полотном соответственно. Введение в состав 4 мас% нетканого материала позволяет повысить трещиностойкость полимерного композиционного материала в 3.7 раза.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; эпоксидные смолы; трещиностойкость композиционных материалов; термопласты; нетканые материалы

DOI: 10.31857/S0044461823040114; EDN: OGKXFX

Эпоксидные смолы ввиду антикоррозионных свойств, термической и химической устойчивости, а также высокой прочности широко используются при изготовлении разнообразных композиционных материалов [1, 2] и особенно востребованы в авиакосмической отрасли и машиностроении [3]. Эксплуатация конструктивных элементов из таких материалов в жестких условиях приводит к их деформационным изменениям, в том числе расслоению, разрушению волокон, отслоению волокна/матрицы, поперечному растрескиванию [4, 5]. Низкая ударопрочность и трещиностойкость эпоксидных композитов существенно ограничивает их область применения. В некоторых случаях (например, в случае эксплуатации основных силовых элементов авиационных конструкций) это может являться критическим фактором. Именно поэтому остается актуальным поиск методов улучшения ударной вязкости и трещиностойкости композитов, содержащих эпоксидную смолу, с сохранением механических свойств [6, 7].

Ударо- и трещиностойкость композитных материалов преимущественно определяется химическим составом и микроструктурой полимерной матрицы, поэтому классические подходы к изменению этих механических характеристик заключаются во введении различного рода добавок в полимерную фазу. Современные методы упрочнения эпоксидных матриц в большинстве своем основаны на использовании термопластичных добавок [8, 9]. Введение модификатора и выбор параметров технологического процесса получения материала позволяют сохранить необходимые эксплуатационные характеристики композитного материала, повысив при этом его устойчивость к ударному воздействию. Наиболее хорошо изученными термопластичными модификаторами эпоксидных смол являются полифениленсульфон [10], полиэфиримиды [11], полиимиды [12] и полиэфирэфиркетон [13].

Другой метод упрочнения композитных материалов основан на дополнительном армировании карка-

са неткаными материалами. Такие материалы хорошо сочетаются с различными типами полимерных матриц, что расширяет возможности варьирования состава композита и создания конструкционных материалов с новыми свойствами [14]. Выбор нетканых материалов определяется простотой их переработки, что способствует снижению нагрузки на окружающую среду [15]. Кроме того, применение таких материалов не ограничивает выбор методов формования композитов и позволяет производить изделия безавтоклавными способами (посредством вакуумной инфузии и вакуумного формования), что снижает расходы на их производство.

Цель работы — исследование возможности повышения трещиностойкости композитов состава углеродная ткань/эпоксидная смола путем введения модифицирующих добавок в виде растворимого полифениленсульфонового термопласта и нетканого полиамидного полотна.

Экспериментальная часть

При изготовлении композитных материалов были использованы следующие материалы: эпоксидное связующее Т26 (ООО «ИТЭКМА»); полиамидный нетканый материал ПА 12 плотностью $6 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$ (АО «ИНУМит») и высокомолекулярный полифениленсульфон марки ПСФ-150-В-ВД (АО «Институт пластмасс»); углеродная ткань 22502 саржевого переплетения 2×2 (ООО «ИТЭКМА») из волокна 3к UMT42S (АО «Юматекс»); хлористый метилен (х.ч., ООО ТД «Химмед»).

Спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H регистрировали на приборе Bruker Avance II 600 при 600 МГц. Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA3 LMU при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Ультразвуковой контроль осуществляли при 25°C согласно стандартной методике¹ на лазерно-ультразвуковым дефектоскопе УДЛ-2М с преобразователем ПЛУ-6П-02 (4 образца $60 \times 10 \text{ мм}$). Для контроля использовали продольно-поперечную схему сканирования (скорость сканирования $\leq 50 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$) с шагом $\leq 4 \text{ мм}$ и частотой 2.7–13.6 МГц.

Динамический механический анализ выполняли согласно стандартной методике² на динамо-ме-

ханическом анализаторе TA Instruments DMA Q800 путем сканирования образцов ($55 \times 5 \times 2 \text{ мм}$) при температуре $50\text{--}400^\circ\text{C}$, с частотой 1 Гц, в атмосфере N_2 (скорость потока $100 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$), скорость нагрева $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$. Образцы вырезали под углом 45° относительно оси армирования.

Предел прочности при межслоевом сдвиге определяли на приборе Tinius Olsen 50ST по методике³ при 25°C (6 образцов $20 \times 10 \text{ мм}$). Прочность при сжатии и растяжении изучали на приборе Instron 5985 по методикам^{4,5} при 25°C .

Ударную вязкость по Шарпи определяли путем испытания на маятниковом копере ИТ 504 с энергией удара 2.3414 Дж в соответствии с методикой.⁶ Ударная вязкость по Изоду определялась посредством испытания на маятниковом копере ИТ 504 с энергией удара 6.31 Дж в соответствии с методикой.⁷ Межслоевую вязкость разрушения композитов определяли по моде I согласно стандартной методике⁸ (6 образцов $45 \times 25 \times 4.7 \text{ мм}$). Тестирование образцов проводили на универсальной испытательной машине НхК-S/U, модификация Н5К-S, полученные результаты обрабатывали на персональном компьютере с программным обеспечением Horizon.

Для приготовления связующего с добавлением термопласта полифениленсульфон (40 г для введения 5%, 80 г — 10% связующего и 120 г для введения 15% термопласта) растворяли в хлористом метиле (500 мл) при комнатной температуре, после чего при постоянном перемешивании добавляли эпоксидное связующее Т26 (720 г). Полученную смесь перемешивали в течение 16 ч до полной гомогенизации, затем отгоняли растворитель сперва при атмосферном давлении, а после этого при пониженном давлении с применением масляного насоса до полного удаления хлористого метилена (мониторинг по ^1H ЯМР).

³ ГОСТ 32659–2014. Композиты полимерные. Методы испытаний. Определение кажущегося предела прочности при межслойном сдвиге методом испытания короткой балки.

⁴ ГОСТ Р 56812–2015. Композиты полимерные. Метод определения механических характеристик при комбинированной сжимающей нагрузке.

⁵ ГОСТ 56785. Композиты полимерные. Метод испытания на растяжение плоских образцов.

⁶ ГОСТ 4647–2015. Пластмассы. Метод определения ударной вязкости по Шарпи.

⁷ ГОСТ Р 57715–2017. Композиты полимерные. Определение ударной вязкости по Изоду.

⁸ ГОСТ Р 56815–2015. Композиты полимерные. Метод определения удельной работы расслоения в условиях отрыва G_{IC} .

¹ ГОСТ Р 56787–2015. Композиты полимерные. Неразрушающий контроль. Эхо-импульсный метод.

² ГОСТ Р 57739–2017. Композиты полимерные. Определение температуры стеклования методом динамического механического анализа.

Были изучены механические свойства (модуль упругости при сжатии, предел прочности при сжатии, предел прочности при межслоевом сдвиге, динамо-механический анализ) образцов композитов трех видов: контрольного образца, не содержащего модификаторов Т26, композитного материала, содержащего полиамидное нетканое полотно Т26-NW, и композитного материала, содержащего термопластичный полифениленсульфон Т26-ПСФ10%. Ультразвуковой контроль подтвердил отсутствие пористости и дефектов во всех образцах. Для получения композитных материалов Т26-ПСФ10% из связующего Т26 с добавлением 10 мас% полифениленсульфона при помощи гидравлического пресса горячего прессования было сформировано по 11 пленок массой по 8.6 г, после чего путем чередования с 10 слоями углеродной ткани 30×30 см была собрана заготовка с общим содержанием связующего 34.9%. Полимерный композитный материал изготавливали методом вакуумного формования без пресса, в ходе которого на рабочей поверхности при помощи вакуумной ленты последовательно закрепляли оснастку, преформу толщиной 10 слоев, цулагу, мембрану, распределительный дренаж и вакуумный пакет. Отверждение образцов Т26-ПСФ10% проводили при давлении 1 мбар в следующем температурном режиме: 6 ч при 30°C , 6 ч при 120°C и 3 ч при 180°C , скорость нагрева $2^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Образцы композитов Т26 и Т26-NW были приготовлены методом вакуумной инфузии, содержание связующего составило 34.2 и 35.7% соответственно. Для этого собирали вакуумный пакет, снабженный двумя трубками, в который помещали заготовку из 10 слоев углеродной ткани, содержащую между каждыми слоями ткани два слоя нетканого полотна. Готовый вакуумный пакет пропитывали связующим в течение 15 мин при 115°C , затем нагревали до 120°C , выдерживали 6 ч при этой температуре, под-

нимали температуру до 180°C со скоростью нагрева $2^\circ\text{C} \cdot \text{мин}^{-1}$ и выдерживали при 180°C еще 3 ч.

Изготовление образцов для оценки трещиностойкости композитов Т26, Т26-NW и Т26-ПСФ10% проводили аналогично вышеописанной методике. Пластины размером 300×300 мм состояли из 24 слоев углеродной ткани (и 48 слоев нетканого полотна в случае Т26-NW), при этом между 12-м и 13-м слоями помещалась тефлоновая пленка толщиной 10 мкм для создания искусственного дефекта, длина которого составила 150 мм (рис. 1).

Для оценки трещиностойкости и склонности к расслоению композитов проводили исследование интенсивности высвобождения энергии в композитах Т26, Т26-NW и Т26-ПСФ10% в соответствии с методикой.¹ В рамках данного испытания определению подлежало критическое значение интенсивности высвобождения энергии по моде I методом модифицированной калибровки податливости. Удельную работу расслоения G_{IC} ($\text{кДж} \cdot \text{м}^{-2}$) рассчитывали по данным, полученным для шести образцов, по стандарту метода модифицированной калибровки податливости согласно уравнению

$$G_{IC} = \frac{3P_c^2 C^{3/2}}{2A_1 b h}, \quad (1)$$

где P_c — критическая нагрузка (Н); C — податливость образца, рассчитывается как отношение раскрытия трещины (δ , мм) к прикладываемой нагрузке (P , Н); b — ширина образца (мм); h — высота образца (мм); A_1 — тангенс угла наклона линейной зависимости экспериментальных данных от $C^{1/3}$.

¹ ГОСТ Р 56815–2015. Композиты полимерные. Метод определения удельной работы расслоения в условиях отрыва G_{IC} .

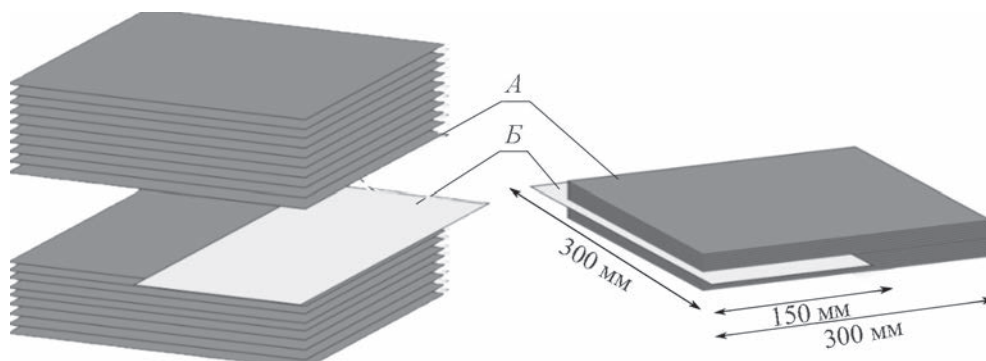


Рис. 1. Композитная пластинка.

A — поочередно уложенные листы связующего и углеродной ткани (24 шт), *B* — тефлоновая пленка для создания заложеного дефекта.

Обсуждение результатов

Существует два принципиальных метода внедрения в композит термопластичной фазы: растворение полимера в связующем и добавление листов нетканого полотна между слоями углеродной ткани [16, 17]. Для эффективного повышения трещиностойкости конечного композита необходимо образование в объеме сшитого реактопласта отдельной фазы, препятствующей распространению трещин [18, 19]. Введение 5 мас% термопласта не оказывает никакого влияния на морфологию пластика: формирование отдельной фазы термопласта не наблюдалось (рис. 2, *а*). При содержании полифениленсульфона 10 мас% термопластичная фаза выпадает равномерно в виде отдельных шарообразных частиц (рис. 2, *б*), а при повышении количества модификатора до 15 мас%, вероятно, в реактопластичной матрице образуется сетка термопласта (рис. 2, *в*), что приводит к резкому падению жесткости и прочности. Таким образом, для повышения трещиностойкости оптимальное содержание полифениленсульфона в эпоксидном связующем Т26 составляет 10 мас%.

Из оптимального состава Т26-ПСФ10% были получены образцы пластика и проведен ряд механических испытаний для сравнения его свойств со свойствами пластика, полученного из эпоксидного связующего Т26 (табл. 1). Анализ полученных данных показал, что внедрение термопластичной фазы снижает прочностные характеристики на 8–11% при сохранении модуля упругости на том же уровне.

Растворение термопласта в эпоксидном связующем существенно влияет на вязкость, поэтому для оценки возможности переработки Т26-ПСФ10% инфузионными методами изготовления композитных материалов был получен его профиль вязкости (рис. 3). Добавление полифениленсульфона значительно увеличило вязкость связующего, что сократило его технологическое окно переработки. Поскольку время жизни Т26-ПСФ10% при 140°C составляет менее 2 ч, можно сделать вывод, что такой состав не может быть использован при изготовлении композитов методом вакуумной инфузии. Исходя из полученных данных для изготовления композитов на основе Т26-ПСФ10% был использован метод вакуумного формования.

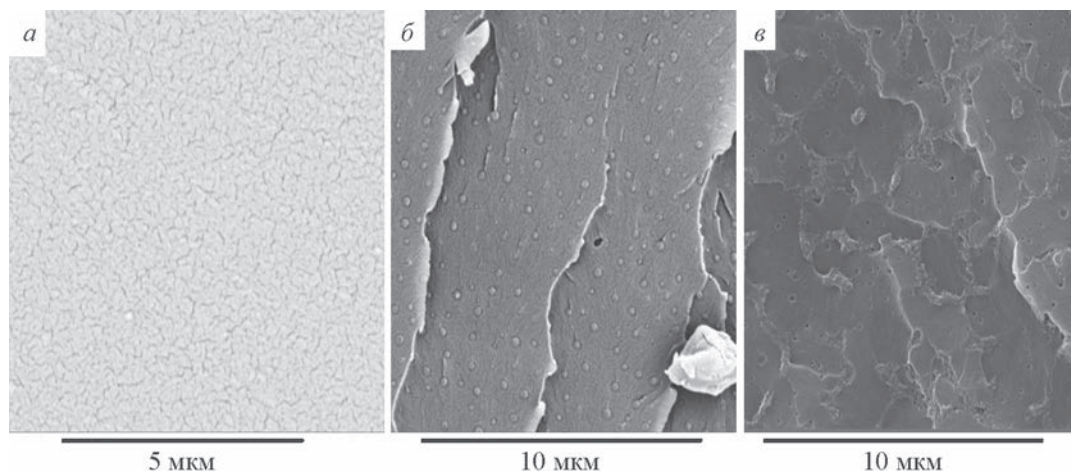


Рис. 2. Микрофотографии образцов пластика, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. Эпоксидное связующее Т26-ПСФ с содержанием полифениленсульфона (мас%): *а* — 5, *б* — 10, *в* — 15.

Таблица 1

Значения показателей механических характеристик образцов пластика на основе эпоксидного связующего Т26

Состав	Предел прочности при растяжении, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа	Ударная вязкость по Шарпи, кДж·м ⁻²	Ударная вязкость по Изоду, кДж·м ⁻²	Удлинение при разрыве, %
Эпоксидное связующее Т26	95 ± 12	152 ± 7	3.10 ± 0.02	3.73 ± 0.95	4.40 ± 0.80	7
Эпоксидное связующее Т26-ПСФ10%	71 ± 12	139 ± 6	3.05 ± 0.03	2.57 ± 0.16	2.56 ± 0.30	6

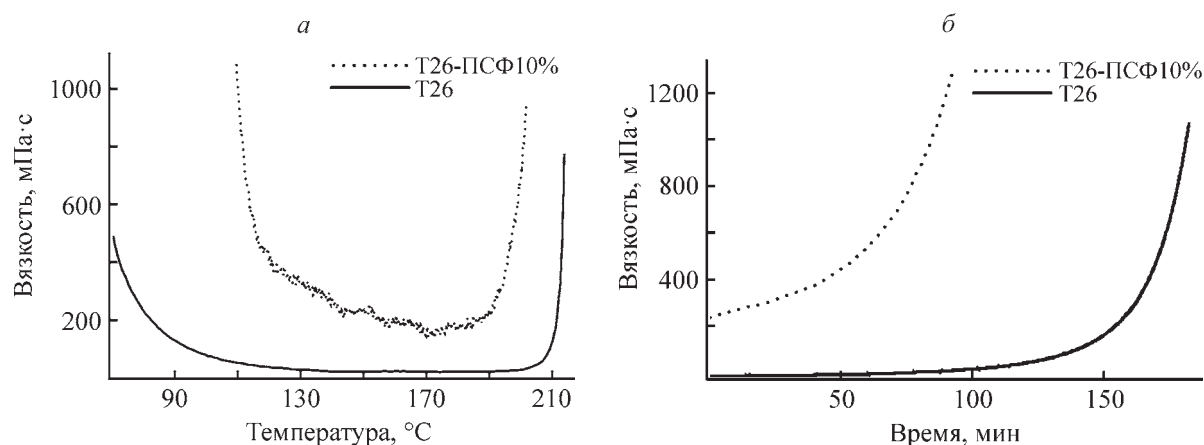


Рис. 3. Кривые вязкости эпоксидного связующего T26 и эпоксидного связующего T26 с добавкой 10% полифениленсульфона.

a — профиль вязкости, *б* — изотерма вязкости при 140 °C.

Динамо-механический анализ композитов показал, что температура стеклования всех трех образцов одинакова ($T_g = 199\text{--}201^\circ\text{C}$, рис. 4), значения модуля упругости и тангенса угла механических потерь также близки. На кривой динамо-механического анализа T26-ПСФ10% (рис. 4, *в*) присутствует перегиб, соответствующий температуре стеклования полифениленсульфона ($T_g = 178^\circ\text{C}$), однако поскольку эксплуатация изучаемого материала предполагается при более низких температурах (до 150°C), модификатор не будет оказывать влияния на механические свойства материала в соответствующем диапазоне температур.

Анализ микрофотографий образцов композитных материалов T26 и T26-NW (рис. 5) подтвердил отсутствие дефектов. Полиамидный термопласт в T26-NW представляет собой отдельную фазу (рис. 5, *б* и 5, *в*, обведено красным), локализованную между слоями углеродной ткани. Поскольку разрушение материала при нагрузках в первую очередь происходит именно между слоями, можно ожидать, что распространение трещин в остальном объеме матрицы будет ограничено, и трещиностойкость композитного материала будет выше.

Введение модификатора, как полифениленсульфона, так и нетканого полотна, снижает прочность при сжатии по сравнению с контрольным образцом T26 (табл. 2). Значение модуля упругости падает на 13% для T26-NW и на 10% для T26-ПСФ10%, при этом предел прочности этих композитов понижается на 15 и 11% соответственно. Ухудшение механических характеристик в случае T26-NW может быть связано с тем, что нетканое полотно является сплошной фазой и сохраняет свою форму в объеме композита, в результате чего разлом при испытании происходит вдоль слоев нетканого материала, в то время как фаза полифениленсульфона диспергирована в реактопласте и препятствует разрушению при межслоевом сдвиге. Предел прочности при межслоевом сдвиге T26-ПСФ10% относительно T26 практически не изменяется, при этом для T26-NW наблюдается снижение значений этой механической характеристики на 6%.

При оценке трещиностойкости композитных материалов T26, T26-NW и T26-ПСФ10% по моде I ожидалось, что для последнего микротрещины, возникающие у поверхности волокна, будут развиваться вглубь полимерной матрицы до областей с

Таблица 2

Механические характеристики образцов композитных материалов на основе эпоксидного связующего

Состав композитного материала	Модуль упругости при сжатии, ГПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа
Эпоксидное связующее T26	68.0 ± 1.6	801 ± 40	74.2 ± 3.1
Эпоксидное связующее T26-полиамид	59.0 ± 1.5	682 ± 23	69.8 ± 1.2
Эпоксидное связующее T26-ПСФ10%	61.5 ± 3.2	710 ± 33	74.1 ± 1.6

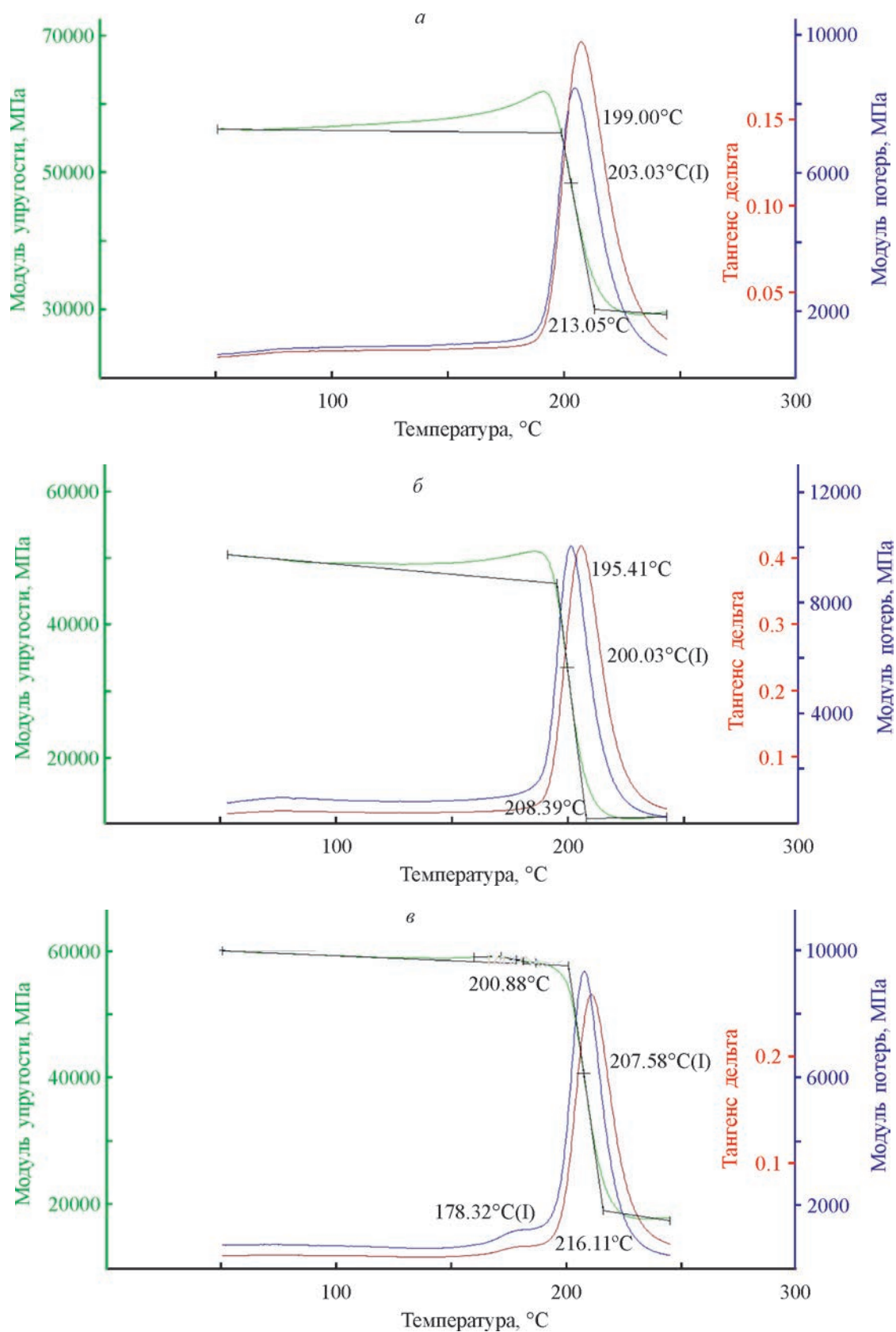


Рис. 4. Динамический механический анализ образцов композита.

a — эпоксидное связующее T26, *б* — эпоксидное связующее T26-полиамид, *в* — эпоксидное связующее с добавкой 10% полифениленсульфона.

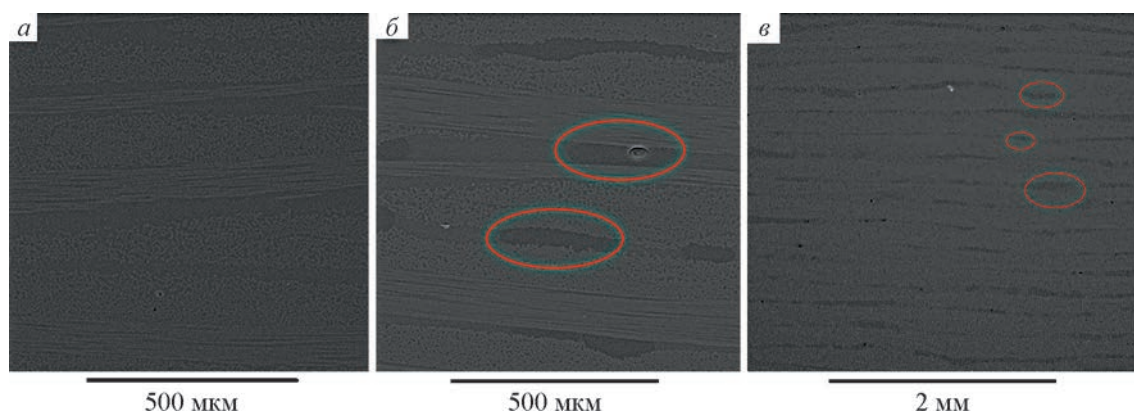


Рис. 5. Микрофотографии образцов композита, полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

a — эпоксидное связующее T26; *б, в* — эпоксидное связующее T26-полиамид.

Красные овалы — зоны, в которых определяется полиамид.

непрерывной фазой термопласта, а при дальнейшем продвижении трещины в фазу полифениленсульфона начнется пластическая деформация, и области эпоксидного реактопласта не будут искажаться, в

результате чего показатели G_{IC} будут существенно выше, чем в случае немодифицированного композита [20]. Материал T26-ПСФ10% действительно оказался более устойчивым к деформации вдоль оси армирова-

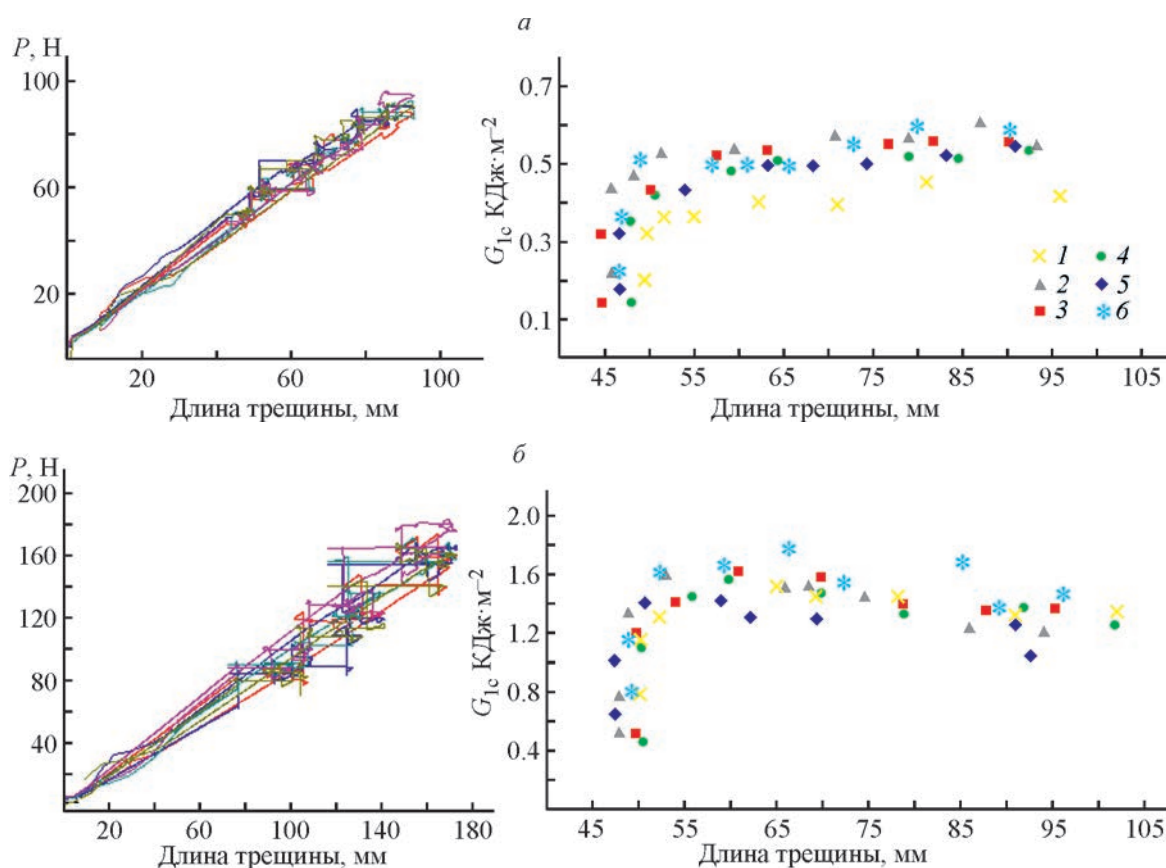


Рис. 6. Данные испытаний по моде I композитов.

a — эпоксидное связующее T26, *б* — эпоксидное связующее T26-полиамид, *в* — эпоксидное связующее T26 с добавкой 10% полифениленсульфона.

Слева — кривые смещения нагрузки, каждая кривая соответствует отдельному образцу; *справа* — кривая сопротивляемости к расслаиванию: 1–6 — образцы 1–6 соответственно.

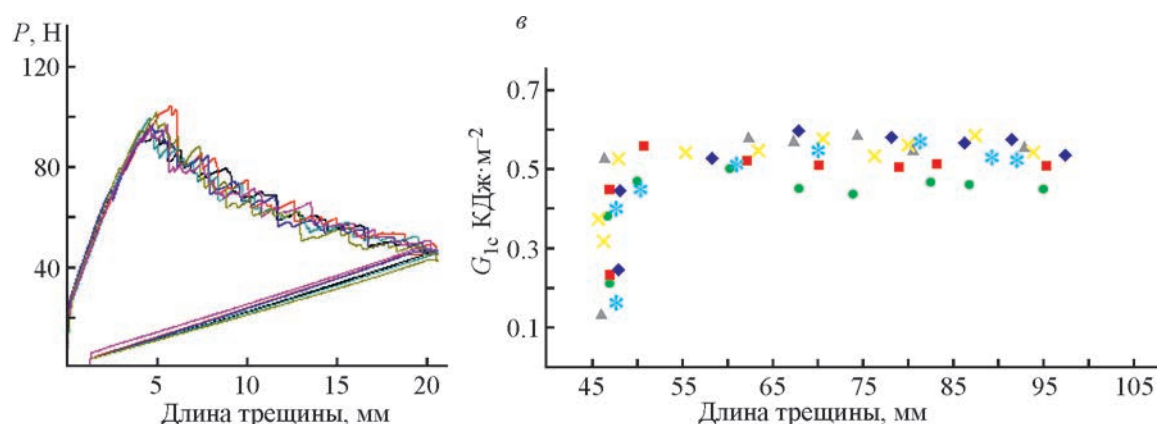


Рис. 6. Продолжение.

ния, чем Т26, не содержащий полифениленсульфона, минимальная нагрузка, достаточная для начала роста трещины, оказалась на 18% выше (0.217 ± 0.064 и 0.184 ± 0.036 кДж·м⁻² соответственно, рис. 6, а, б). Значения удельной работы расслоения для композитов Т26 и Т26-ПСФ10% составили 0.458 ± 0.064 и 0.528 ± 0.084 кДж·м⁻² соответственно, что в целом характерно для эпоксидных композитов [21]. Рост удельной работы расслоения на 15%, вероятно, связан с тем, что происходят пластическая деформация частиц модификатора и изменение направления распространения трещины [22, 23].

В случае Т26-ПСФ10% при достижении трещиной длины свыше 0.50 мм G_{IC} выходит на плато, что может свидетельствовать об отсутствии микротрещин и иных дефектов производства. Для композитного материала Т26-NW, содержащего полиамидное нетканое полотно, минимальная нагрузка для начала роста трещины составила 0.626 ± 0.146 кДж·м⁻², что на 240% выше, чем в случае Т26. Трещиностойкость Т26-NW оказалась выше более чем на 270% по сравнению с немодифицированным композитом (рис. 6, в, $G_{IC} = 1.441 \pm 0.225$ кДж·м⁻²). Такой результат частично может быть обусловлен некоторым утолщением пластинки композита за счет включения полиамидного полотна, а также тем, что нетканый материал, имея относительно высокую адгезию к эпоксидам, выступает в роли вторичного армирующего материала. Поперечное армирование композита в данном случае происходит за счет частичного распределения волокон нетканого полотна в направлении, перпендикулярном укладке слоев углеродной ткани, таким образом образуется градиент концентрации вокруг слоев армирующего наполнителя, и энергия распространяющейся трещины дополнительно расходуется на растяжение микроволокон [24].

Выводы

Включение полиамидного нетканого полотна в структуру композитов на основе эпоксидного связующего способно увеличивать их устойчивость к расслоению более чем в 3 раза по сравнению с немодифицированными образцами. Ограничением при использовании данного метода является то, что резкое повышение трещиностойкости сопровождается ухудшением механических свойств композитов, в том числе пределов прочности при сжатии и межслоевом сдвиге. Модификация композитов состава эпоксидная смола/углеродная ткань путем введения в связующее термопластичного полифениленсульфона повышает трещиностойкость материала на 15%, но при этом менее губительно сказывается на его упругих характеристиках. Введение термопласта в состав эпоксидного связующего приводит к росту его вязкости, что не позволяет использовать метод вакуумной инфузии для формования композитов. Таким образом, применение термопластичных модификаторов может служить эффективным способом повышения ударо- и трещиностойкости эпоксидных композитов, особенно в случае необходимости локального повышения устойчивости к образованию трещин отдельных участков проектируемых деталей.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения соглашения о предоставлении субсидии от 6 апреля 2022 г. № 075-11-2022-010.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

И. В. Кутовая – приготовление связующего, изготовление образцов композита Т26-ПСФ10%, обработка данных по трещиностойкости материалов; А. А. Алексанова — изготовление образцов пластиков, обработка данных по механическим характеристикам пластиков; Э. М. Эрдни-Горяев — изготовление образцов композита Т26 и Т26-NW, обработка данных по механическим свойствам композитов; Я. В. Липатов — подготовка образцов и обработка результатов сканирующей электронной микроскопии для пластиков и композитов; Е. С. Афанасьева — подготовка образцов и обработка результатов динамического механического анализа; О. С. Морозов — разработка состава композита, обработка данных по механическим свойствам композитов; А. В. Бабкин — постановка задач и плана исследования, анализ теоретической основы исследования; А. В. Кепман — разработка концепции статьи, участие в разработке состава композитов.

Информация об авторах

Кутовая Ирина Валериевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0005-6961-6262>

Scopus ID: 56850494800

Алексанова Анастасия Андреевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2892-522X>

Scopus ID: 57223860986

Эрдни-Горяев Эрдни Михайлович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-9998-4982>

Scopus ID: 55614108400

Липатов Яков Валерьевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-5087-9248>

Scopus ID: 55308342900

Афанасьева Екатерина Сергеевна, к.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0008-5491-1156>

Scopus ID: 57191751666

Морозов Олег Сергеевич

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3852-1066>

Scopus ID: 7006896548

Бабкин Александр Владимирович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2309-4524>

Scopus ID: 56258683200

Кепман Алексей Валерьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-7050-9274>

Scopus ID: 8412309800

Список литературы

- [1] Pasquale G., Motta O., Recca A., Carter J. T., Mcgrail P. T., Acierno D. New high-performance thermoplastic toughened epoxy thermosets // *Polymer*. 1997. V. 38. N 17. P. 4345–4348. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)01031-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)01031-2)
- [2] Zhang Y., Zhao M., Zhang J., Shao Q., Li J., Li H., Lin B., Yu M., Chen S., Guo Z. Excellent corrosion protection performance of epoxy composite coatings filled with silane functionalized silicon nitride // *J. Polym. Res.* 2018. V. 25. ID 130. <https://doi.org/10.1007/s10965-018-1518-2>
- [3] Wong D. W. Y., Lin L., McGrail P. T., Peijs T., Hogg P. J. Improved fracture toughness of carbon fibre/epoxy composite laminates using dissolvable thermoplastic fibres // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2010. V. 41. P. 759–767. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.02.008>
- [4] Zhao C., Xiao J., Huang W., Huang X., Gu S. Layup quality evaluation of fiber trajectory based on prepreg tow deformability for automated fiber placement // *J. Reinf. Plast. Compos.* 2016. V. 35. N 21. P. 1576–1585. <https://doi.org/10.1177/0731684416659933>
- [5] Zhao C., Xiao J., Li Y., Chu Q., Xu T., Wang B. An experimental study of the influence of in-plane fiber waviness on unidirectional laminates tensile properties // *Appl. Compos. Mater.* 2017. V. 24. P. 1321–1337. <https://doi.org/10.1007/s10443-017-9590-z>
- [6] Zhao M., Meng L., Ma L., Ma L., Yang X., Huang Y., Ryu J. E., Shankar A., Li T., Yan C., Guo Z. Layer-by-layer grafting CNTs onto carbon fibers surface for enhancing the interfacial properties of epoxy resin composites // *Compos. Sci. Technol.* 2018. V. 154. P. 28–36. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.11.002>
- [7] Hu Z., Zhang D., Lu F., Yuan W., Xu X., Zhang Q., Liu H., Shao Q., Guo Z., Huang Y. Multistimuli-responsive intrinsic self-healing epoxy resin constructed by host-guest interactions // *Macromolecules*. 2018. V. 51. P. 5294–5303. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01124>
- [8] Hodgkin J. H., Simon G. P., Varley R. J. Thermoplastic toughening of epoxy resins: A critical review // *Polym. Adv. Technol.* 1998. V. 9. P. 3–10. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1581\(199801\)9:1<3::AID-PAT727>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-1581(199801)9:1<3::AID-PAT727>3.0.CO;2-I)
- [9] Мухаметов Р. Р., Ахмадиева К. Р., Ким М. А., Бабин А. Н. Расплавные связующие для перспективных методов изготовления ПКМ нового поколения // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. Т. S. С. 260–265. EDN: PFTNGV
- [10] Oyanguren P. A., Galante M. J., Andromaque K., Frontini P. M., Williams R. J. J. Development of bicontinuous morphologies in polysulfone-epoxy blends // *Polymer (Guildf)*. 1999. V. 40. P. 5249–5255. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00742-3](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00742-3)

- [11] Babkin A. V., Erdni-Goryaev E. M., Solopchenko A. V., Kepman A. V., Avdeev V. V. Mechanical and thermal properties of modified bismaleimide matrices toughened by polyetherimides and polyimide // *Polym. Adv. Technol.* 2016. V. 27. P. 774–780. <https://doi.org/10.1002/pat.3711>
- [12] Jin F. L., Park S. J. Thermal properties and toughness performance of hyperbranched-polyimide- modified epoxy resins // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2006. V. 44. P. 3348–3356. <https://doi.org/10.1002/polb.20990>
- [13] Chen Y., Guo H., Geng C., Wu Y., Dai G., Teng C. Effect of poly(ether ether ketone) and allyl compounds on microstructure and properties of bismaleimide // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2019. V. 30. P. 991–1000. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-0368-3>
- [14] Трещалин Ю. М. Композиционные материалы на основе нетканых полотен. Изд. БОС. 2015. С. 19–52.
- [15] Faruk O., Bledzki A. K., Fink H. P., Sain M. Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010 // *Prog. Polym. Sci.* 2012. V. 37. N 11. P. 1552–1596. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>
- [16] Zhou S., Chen Z., Tusiime R., Cheng C., Sun Z., Xu L., Liu Y., Jiang M., Zhou J., Zhang H., Yu M. Highly improving the mechanical and thermal properties of epoxy resin via blending with polyetherketone cardo // *Compos. Commun.* 2019. V. 13. P. 80–84. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.03.003>
- [17] Колобков А. С. Влияние нетканых термопластичных материалов на прочность слоистых полимерных композитных материалов (обзор) // *Тр. ВИАМ.* 2020. № 9 (91). С. 44–51. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2020-0-9-44-51>
- [18] Liu T., Xu M., Bai Z., Ren D., Xu X., Liu X. Toughening effect of self-assembled thermoplastic particles on phthalonitrile containing benzoxazine and improved mechanical properties in the presence of fibers reinforcement // *Polymer (Guildf).* 2022. V. 260. ID 125355. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2022.125355>
- [19] Inamdar A., Cherukattu J., Anand A., Kandasubramanian B. Thermoplastic-toughened high-temperature cyanate esters and their application in advanced composites // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. N 13. P. 4479–4504. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05202>
- [20] Лобанов М. В., Гуляев А. И., Бабин А. Н. Повышение ударо- и трещиностойкости эпоксидных реактопластов и композитов на их основе с помощью добавок термопластов как модификаторов // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б.* 2016. Т. 58. С. 3–15. <https://doi.org/10.7868/s2308113916010046> [Lobanov M. V., Gulyaev A. I., Babin A. N. Improvement of the impact and crack resistance of epoxy thermosets and thermoset-based composites with the use of thermoplastics as modifiers // *Polym. Sci. Ser. B.* 2016. V. 58. N 1. P. 5–16. <https://doi.org/10.1134/S1560090416010048>].
- [21] Яковлев Н. О., Гуляев А. И., Лашов О. А. Трещиностойкость слоистых полимерных композиционных материалов (обзор) // *Тр. ВИАМ.* 2016. № 4 (40). С. 106–114. <https://doi.org/10.18577/2307-6046-2016-0-4-12-12>
- [22] Pearson R. A., Yee A. F. Toughening mechanisms in thermoplastic-modified epoxies: 1. Modification using poly(phenylene oxide) // *Polymer.* 1993. V. 34. N 17. P. 3658–3670. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90051-B](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90051-B)
- [23] Kinloch A. J., Lee S. H., Taylor A. C. Improving the fracture toughness and the cyclic-fatigue resistance of epoxy-polymer blends // *Polymer (Guildf).* 2014. V. 55. P. 6325–6334. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.10.018>
- [24] Drakonakis V. M., Velisaris C. N., Seferis J. C., Doumanidis C. C., Wardle B. L., Papanicolaou G. C. Matrix hybridization in the interlayer for carbon fiber reinforced composites // *Polym. Compos.* 2010. V. 31. P. 1965–1976. <https://doi.org/10.1002/pc.20996>

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 4

УДК 678.6:547-311

ВЛИЯНИЕ КРЕМНЕЗЕМНОГО НАНОПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНУЮ ДЕГРАДАЦИЮ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

© Т. Н. Могила¹, В. М. Михальчук¹, Р. И. Лыга¹, В. А. Глазунова²

¹ Донецкий государственный университет,
283001, г. Донецк, пр. Гурова, д. 14

² Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина,
283048, г. Донецк, ул. Розы Люксембург, д. 70
E-mail: mr.t.95@mail.ru

Поступила в Редакцию 24 сентября 2023 г.

После доработки 31 октября 2023 г.

Принята к публикации 16 ноября 2023 г.

Золь-гель методом получены полимерные кремнеземные композиты аминного отверждения на основе циклоалифатической эпоксидной смолы. Содержание SiO_2 -наполнителя в композитах составляло 0.5–10 мас%. Формирующийся массовый фрактал кремнеземных наночастиц при синтезе композитов оказывает армирующее влияние на эпоксидную полимерную матрицу. Установлены закономерности неизотермической деструкции полимера и композитов в присутствии кислорода воздуха. При 5 мас% SiO_2 эффективная энергия активации основной стадии деструкции композитов повышается со 165 до 254 кДж·моль⁻¹. В результате снижается скорость потери массы образцов (температура, соответствующая 50%-ной потере массы, сдвигается в сторону более высоких значений на 30°C). Изучен механизм высокотемпературного окисления кислородом чистого полимера и композита. Установлено, что введение SiO_2 в состав композитов повышает энергию активации изотермического окисления субстрата.

Ключевые слова: эпоксидные композиты; диоксид кремния; золь-гель метод; свойства; деструкция

DOI: 10.31857/S0044461823040126; EDN: OEYYOP

Эпоксидно-аминные полимеры находят широкое применение в качестве связующих в высокоэффективных композитных материалах, защитных и декоративных покрытиях. Несмотря на ряд преимуществ, включая низкую усадку, хорошую химическую стойкость, способность отверждаться при низких температурах и отсутствие летучих продуктов реакции поликонденсации, эпоксидные полимеры аминного отверждения подвержены высокотемпературному окислительно-повреждению, что существенно снижает долговечность материалов. При термическом старении происходят окисление и молекулярная перегруппировка в поверхностном слое эпоксидных полимеров, что в свою очередь приводит к изменению цвета образцов и ухудшению их механических свойств [1].

Предотвращения быстрой потери эксплуатационных характеристик эпоксидных полимеров, подвергающихся воздействию высоких темпера-

тур и кислорода воздуха, можно добиться путем добавления наполнителя — диоксида кремния [2]. Преимуществами данного наполнителя являются стабильный химический состав, низкая токсичность, доступность и низкая стоимость. Анализ литературы показал, что введение в состав полимеров таких неорганических наполнителей, как кремнезем, позволяет улучшить их механические, электрические, оптические и термические свойства [3, 4]. С точки зрения улучшения свойств полимерных композитов определяющую роль играет характер взаимодействия между связующим и наполнителем, которое может быть увеличено при достижении хорошего диспергирования и равномерного распределения частиц по всему объему композита [5].

Исследователи отмечают способность твердых частиц SiO_2 упрочнять и защищать от старения эпоксидные полимеры вследствие образования химиче-

ской связи с матрицей. В результате повышаются модуль упругости и температура стеклования эпоксидно-аминного полимера. При этом такой эффект в значительной мере зависит от размера кремнеземных частиц, и лучшие результаты были достигнуты при использовании наноразмерного наполнителя [6].

Широко применяемым способом получения нанокремнезема стал золь-гель метод, что обусловлено простотой осуществления, низкой температурой реакций, однородностью реакционной системы, отсутствием жестких требований к прекурсорам и высокой чистотой получаемого продукта. Наночастицы кремнезема синтезируют чаще всего из тетраэтоксисилана [7]. Золь-гель процесс хорошо описан в научной литературе (см., например, [8]). Основными этапами синтеза являются гидролиз молекулярного прекурсора и последующая реакция поликонденсации с образованием полисилоксановой сетки. В результате протекания реакций гидролитической поликонденсации образовавшиеся первичные частицы увеличиваются в размере, «разрастаются» во всех возможных направлениях, формируя полисилоксановые цепи. При таком способе диспергирования «снизу вверх» образующиеся частицы наиболее равномерно распределяются в полимерной матрице, а их высокоразвитая поверхность обеспечивает эффективную модификацию свойств получаемых композитов. Однако некоторые факторы все же оказывают существенное влияние на протекание золь-гель процесса и ограничивают его применение для получения полимерных композитов.

Одной из основных задач, которые необходимо решать при разработке эпоксидно-кремнеземных композитов, является обеспечение первичной совместимости компонентов смеси и относительной устойчивости во времени образующихся дисперсных систем при синтезе. В работе [9] был осуществлен одностадийный золь-гель процесс при использовании алифатических и циклоалифатических полиаминов в качестве отвердителей эпоксидной составляющей, различных по вязкости олигомеров, тетраэтоксисилана без введения органических растворителей в реакционную систему. Полученные результаты дали основание полагать, что такой способ наполнения эпоксидных полимерных матриц позволяет получать полимерные материалы с повышенной устойчивостью к внешним факторам старения — высоким температурам, процессам окисления, агрессивным средам и т. д.

Цель работы — получение эпоксидно-кремнеземных композитов с использованием одностадийного золь-гель процесса и аминного отверждения полимерной матрицы, а также оценка влияния SiO_2 на устойчивость композитов к термоокислительной деградации.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ для формирования эпоксидного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов были использованы: диглицидиловый эфир дициклогексилолпропана — эпоксидная смола Epoxex 1510 (эпоксидное число 24.4%, плотность при 20°C 1.14 г·см⁻³, динамическая вязкость при 25°C 1.8–2.5 Па·с, Hexion Inc.) и циклоалифатический полиамин Ancamine 2579 (аминное число 280 мг КОН/г, плотность при 25°C 1.04 г·см⁻³, динамическая вязкость при 25°C 0.6 Па·с, Air Products and Chemicals Inc.). Аминный отвердитель вводили в композицию в количестве, соответствующем стехиометрическому соотношению атомов водорода аминогрупп и эпоксидных групп смолы. Для формирования кремнеземного наполнителя в эпоксидно-аминные композиции вводили тетраэтоксисилан (ос.ч., молекулярная масса 208.33 г·моль⁻¹, плотность при 20°C 0.933 г·см⁻³, АО «ЛенРеактив»), количество которого рассчитывали на концентрацию SiO_2 0.5–10% в композитах. Формировали пленочные (толщиной 200 ± 10 мкм) и блочные (цилиндрической формы диаметром 10 мм) образцы композитов при комнатной температуре, а затем доотверждали при 60 (4 ч) и 80°C (2 ч).

Термомеханический анализ полученных композитов проводили на автоматической лабораторной установке с цифровой регистрацией данных, состоящей из термокриокамеры ТК-500 (ООО «Научно-производственное предприятие ОКБА»), измерителя-регулятора программного ТРМ251 (ООО «Производственное объединение ОВЕН») и модуля введения МВА8 (ООО «Производственное объединение ОВЕН»). Измерения проводили на пленочных образцах размером 25 × 6 × 0.2 мм при скорости нагревания 4 град·мин⁻¹.

Долю фракции, не подшитой к сетчатой структуре полимера и композитов (выход золь-фракции), определяли путем экстракции органическим растворителем. Для этого пленочные образцы чистого полимера и кремнеземных композитов известной массы выдерживали в ацетоне (ос.ч., плотность при 20°C 0.791 г·см⁻³, показатель преломления при 20°C 1.3590, АО «ЛенРеактив») в течение 72 ч при 50°C, проводя периодическую замену растворителя. По истечении 3 сут образцы извлекали, просушивали и взвешивали. Выход золь-фракции рассчитывали с использованием разности между начальной и конечной массой образца.

Изображения сколов блочных образцов композитов получали методом двухступенчатых реплик с использованием просвечивающего электронного микроскопа JEM 200A (JEOL Ltd.). Образцы готовили

методом реплик с предварительным напылением углерода на поверхность скола с целью предотвращения склеивания композита с нитроцеллюлозным клеем.

Газоволюмометрическим методом определяли максимальную скорость поглощения кислорода при его давлении 1 бар и температуре 180°C. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе Q 1500 D (Paulik–Erdey) в среде кислорода воздуха при 20–850°C и скорости нагревания 5, 10 и 20 град·мин⁻¹. Данные термогравиметрического метода обрабатывали с использованием программы для аппроксимации кривых и анализа данных Fityk 1.3.1. Дифференциальные кривые скорости потери массы образцов разделяли на составляющие с помощью набора кривых, описываемых функцией Войта (Voight), и методом аппроксимации Nelder-Mead Simplex. По данным дериватографических исследований определяли температурные показатели термостабильности полимерных композитов, а также рассчитывали эффективную энергию активации деструкции образцов при разной скорости нагревания согласно методу Киссинджера. Такой подход является наиболее простым и экспрессным методом определения энергии активации деструкции полимеров. Он базируется на том, что температура $T_{\max}$, соответствующая положению экстремума на дифференциальной кривой потери массы, зависит от скорости нагревания V . Зависимость спрямляется в координатах $\ln(V/T_{\max}^2)$ от $1/T_{\max}$. Это позволяет определить эффективную энергию активации деструкции E с помощью уравнения

$$E = -R \frac{d \ln \left(\frac{V}{T_{\max}^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_{\max}} \right)}. \quad (1)$$

Спектры поглощения образцами полимера и композита получены с помощью ИК-Фурье-спектрометра Tensor 27 (Bruker Optics) с разрешением 4 см⁻¹ в диапазоне волновых чисел 400–2000 см⁻¹. Тестируемые образцы в виде порошка равномерно распределяли в КВг квалификации ч.д.а. (ООО «Химспец») и прессовали в виде таблеток.

Обсуждение результатов

Получены эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения на основе эпоксидного олигомера Eponex 1510, полиамина Ancamine 2579 и SiO₂. Формирование кремнеземного наполнителя при его содержании в композитах 0.5–10% проводили гидролитической поликонденсацией тетраэтоксисилана непосредственно в смеси эпоксидной смолы и отвер-

дителя. При содержании кремнезема до 4% образцы композитов являются прозрачными. Коэффициент светопропускания пленочных образцов по сравнению с воздушной средой составляет 75–86%. При превышении указанной массовой доли неорганического наполнителя пленки становятся непрозрачными и приобретают белую окраску.

Все полученные образцы эпоксидно-кремнеземных композитов при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии. Температура стеклования композитов составляет 103–116°C (табл. 1). Установлено, что при введении в состав композитов SiO₂ в количестве менее 5% температура стеклования образцов остается на уровне ненаполненного полимера аминного отверждения. При достижении указанной концентрации и ее превышении наблюдается армирующее влияние кремнезема на эпоксидную полимерную матрицу композитов: температура стеклования и температура завершения перехода в высокоэластическое состояние композитов заметно повышаются (от 103 и 119°C до 116 и 133°C соответственно). Увеличение термомеханических параметров композитов согласуется с уменьшением равновесной степени набухания образцов в органическом растворителе (ацетоне).

Следует отметить, что при содержании 0.5–10% кремнеземный наполнитель не снижает однородность сетчатой структуры композитов: температурный интервал α -релаксационного перехода образцов практически не изменяется. При введении кремнезема в эпоксидно-аминное связующее в количестве менее 5% выход золь-фракции композитов либо не изменяется, либо незначительно увеличивается. Однако при превышении указанного содержания нанонаполнителя количество низкомолекулярных компонентов и линейных макромолекул в композитах повышается в несколько раз. Это может быть объяснено образованием большого количества низкомолекулярных продуктов гидролитической поликонденсации тетраэтоксисилана (вода, спирт) с повышением содержания последнего в системе.

Авторы исследования полагают, что армирующее влияние кремнеземной составляющей может быть объяснено образованием неорганической оксидной сетки композитов, т. е. речь идет о формировании системы «сетка в сетке». На изображениях сколов композитов, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии, прослеживается определенный порядок в расположении оксидных частиц, что напоминает фрагменты массовых фракталов (рис. 1, а). Формирующийся неорганический массовый фрактал, состоящий из частиц размером 15–30 нм, пронизывает весь объем композита, что

Таблица 1

Параметры, описывающие топологическую структуру полимера и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54

Содержание SiO ₂ , мас%	Температура стеклования, °C	Температура завершения перехода в высокоэластическое состояние, °C	Выход золь-фракции, %	Степень набухания, %
0	103	119	2.93	19.4
0.5	103	121	2.95	19.6
1	105	121	2.74	20.1
2	105	122	2.64	20.5
3	104	122	4.45	10.7
4	104	121	4.46	10.5
5	110	124	8.67	10.3
7.5	114	128	8.99	11.9
10	116	133	9.28	13.3

подтверждается следующими результатами. После полного разложения органической составляющей композитов остатки образцов представляют собой аэрогели (рис. 1, б–г), плотность которых повышается с увеличением содержания наполнителя в исходных композитах. При этом масса неорганического остатка после отжига равна массовому содержанию наполнителя в композитах.

Термогравиметрические исследования при доступе кислорода воздуха показали, что термоокислительная деструкция немодифицированного полимера и композитов проходит в несколько стадий (рис. 2). Сначала происходит удаление легколетучих компонентов (воды, а в случае композитов также спирта). Затем следует основная стадия потери массы, где с большой скоростью и практически одновременно

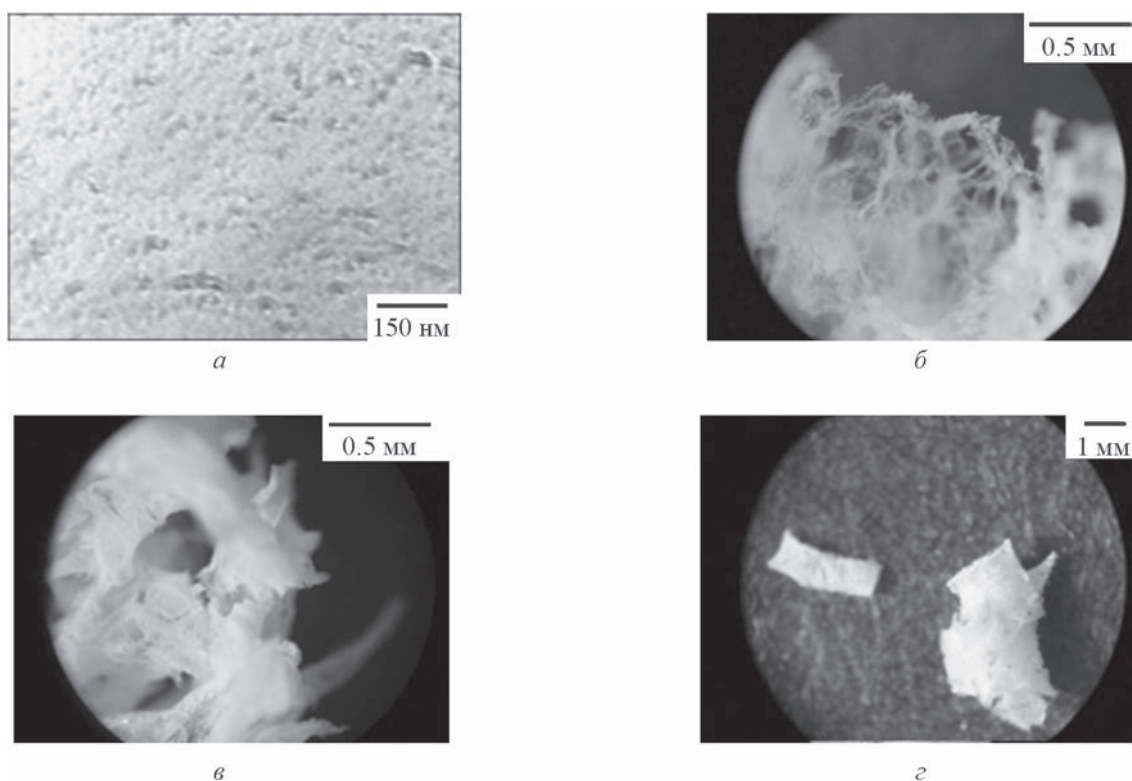


Рис. 1. Изображение, полученное с помощью просвечивающего электронного микроскопа, поверхности скола эпоксидно-кремнеземного композита на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54 (а); микрофотографии аэрогелей (б–г), полученных после высокотемпературного отжига композитов.

Содержание SiO₂ (мас%): а, г — 5; б — 2; в — 3.

идет термическая и термоокислительная деструкция полимера. При завершении этой стадии деградации происходит интенсивное кипение жидких продуктов деструкции полимера, и на это реагируют весы дериватографа (рис. 2, б, з). На последней стадии деградации образцов происходит выгорание остатка кокса.

Анализ термогравиметрических кривых показал, что присутствие неорганического наполнителя в композитах практически не влияет на скорость неизотермической термоокислительной деструкции, однако с

увеличением концентрации SiO_2 температура, соответствующая максимальной скорости деструкции, сдвигается в сторону более высоких температур на 20°C . При этом наблюдается разделение пика основной стадии деградации на составляющие (рис. 2, з). При введении 10% наполнителя в композиты температура, соответствующая 50%-ной потере массы образцов, сдвигается в сторону более высоких значений на 30°C , температура начала основной стадии — на 15°C , а температура завершения быстрой деструкции — на 40°C (табл. 2).

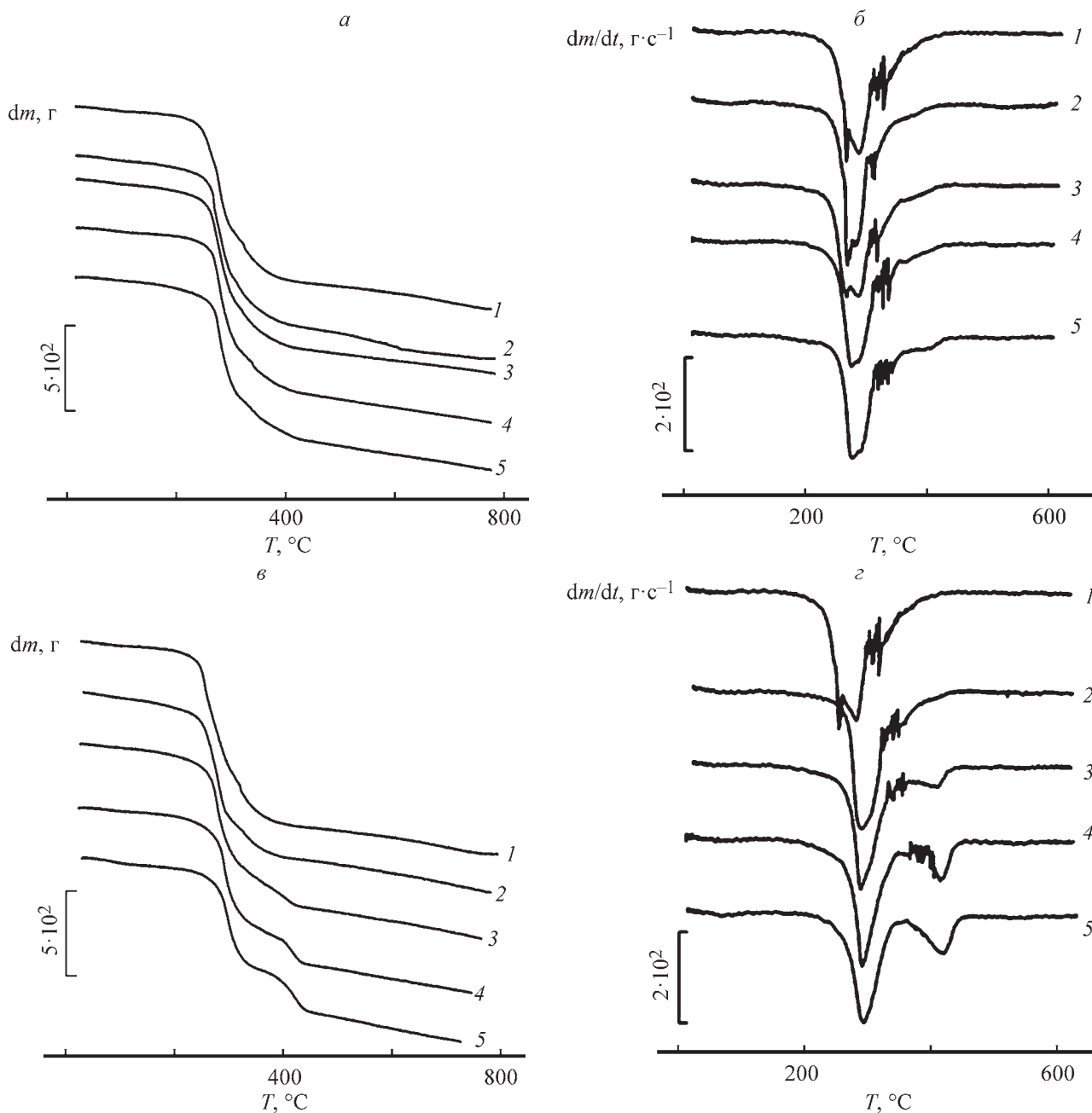


Рис. 2. Дериватографические кривые потери массы (а, в) и скорости потери массы (б, з) чистого полимера (1) и кремнеземных композитов (2–5) на основе Epox 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Содержание SiO_2 (мас%): 1 — 0, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 3 (а, б); 1 — 0, 2 — 4, 3 — 5, 4 — 7.5, 5 — 10 (в, з).

Дериватографические исследования были проведены также при разной скорости нагревания образцов (рис. 3). С использованием прямолинейных зависимостей (рис. 4) в координатах уравнения (1) определена эффективная энергия активации деструкции ненаполненного полимера и кремнеземных композитов.

Установлено, что эффективная энергия активации термоокислительной деструкции композитов на 60 и 89 кДж·моль⁻¹ выше значения для чистого полимера (табл. 3), т. е. введение кремнеземного наполнителя в состав композита оказывает ингибирующее действие на термическую окислительную деградацию эпоксидной полимерной матрицы. С увеличением содержания кремнезема в композитах энергия активации деструкции повышается.

Полимер и композиты подвергаются окислению кислородом при повышенных температурах, что подтверждается данными газовольюметрических исследований. Изотермическое окисление немодифицированного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов проводили в присутствии кислорода при его давлении 1 бар. Вид кинетических кривых (рис. 5) отвечает автокаталитическому процессу, как при радикально-цепном механизме окисления полимерных углеводородов, имеющих третичный атом углерода в цепи. Введение SiO₂-наполнителя в полимер оказывает стабилизирующее действие: скорость поглощения кислорода субстратом снижается, что более выражено при больших концентрациях кремнезема и на более глубоких стадиях окислительного процесса.

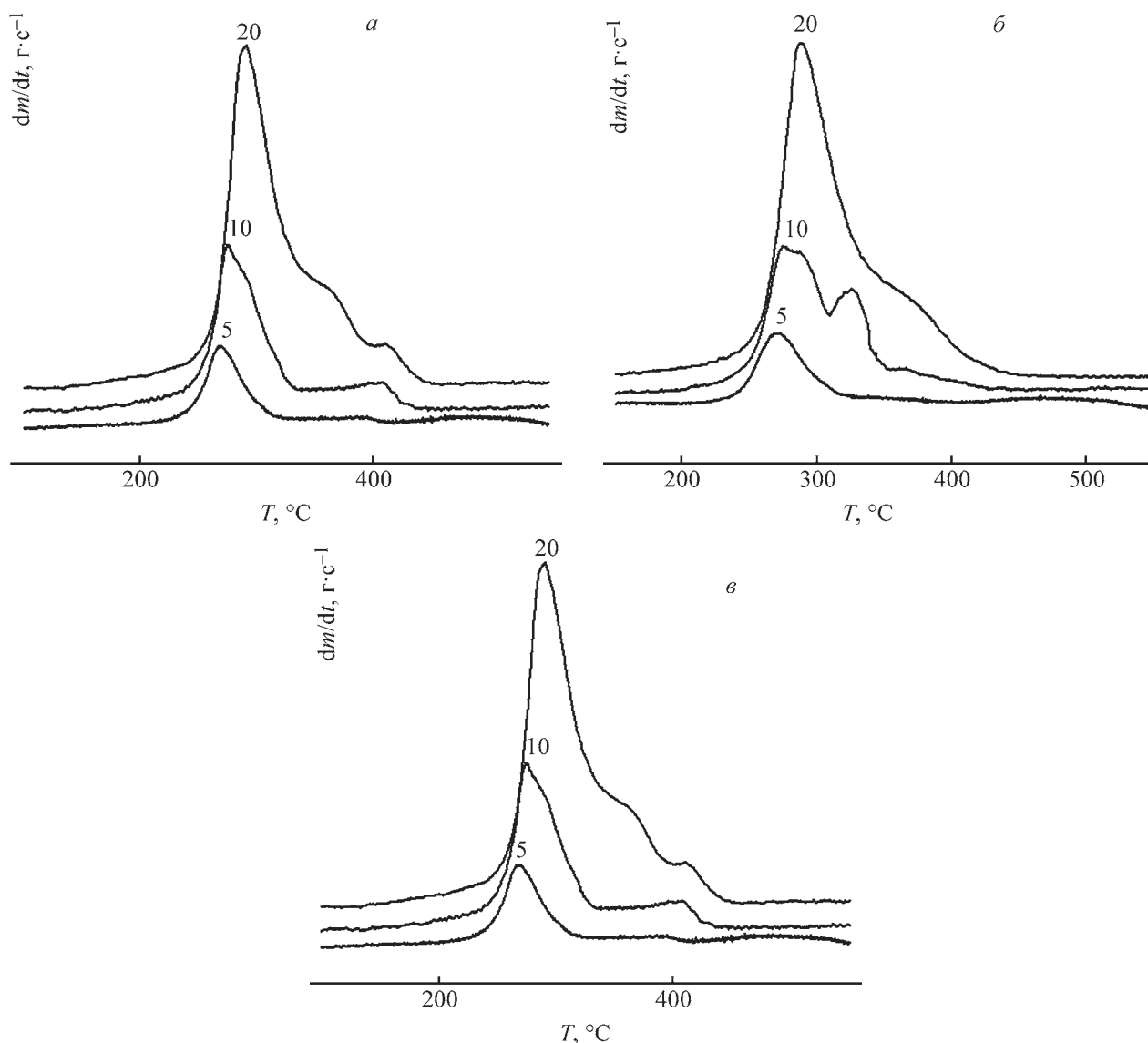


Рис. 3. Дериватографические кривые скорости потери массы полимера (а) и кремнеземных композитов (б, в) на основе Еропех 1510 и Ancamine 2579 (при массовом соотношении 1:0.54).

Цифры у кривых 5, 10, 20 — скорость нагревания (град·мин⁻¹).

Содержание SiO₂ (мас%): б — 2, в — 5.

Таблица 2

Параметры, описывающие устойчивость полимера и композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 (при массовом соотношении 1:0.54) к термоокислительной деструкции

Содержание SiO ₂ , мас%	Температура 50%-ной потери массы, °C	Температура начала основной стадии деструкции, °C	Температура окончания основной стадии деструкции, °C	Температура максимальной скорости деструкции, °C
0	294	194	393	267
2	294	194	395	272
5	299	197	426	276
10	324	209	433	287

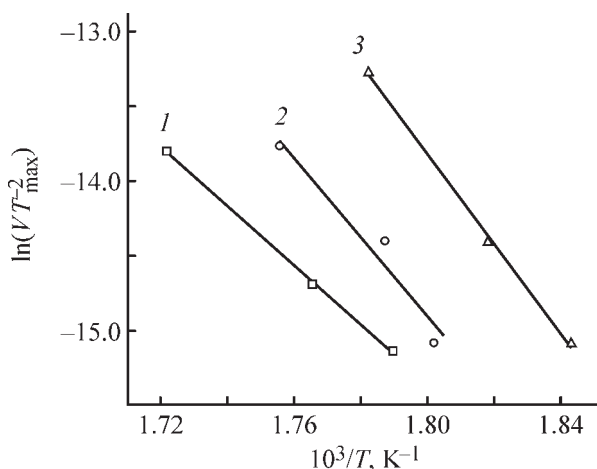


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимума дифференциальной термогравиметрической кривой в координатах уравнения Киссинджера для полимера и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Содержание SiO₂ (мас%): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 5.

Влияние кремнеземного нанонаполнителя на кинетику процесса окисления эпоксидно-аминной матрицы изучали при температурах от 150 до 210°C. С повышением температуры увеличивается скорость поглощения кислорода ненаполненным полимером и эпоксидно-кремнеземным композитом (рис. 6, а, б). С использованием зависимостей в координатах уравнения Аррениуса определена энергия активации вы-

Таблица 3

Эффективная энергия активации деструкции полимеров и кремнеземных композитов на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54

Содержание SiO ₂ , мас%	Энергия активации деструкции, кДж·моль ⁻¹
0	165 ± 1
2	225 ± 2
5	254 ± 1

сокотемпературного окисления кислородом чистого полимера и кремнеземного композита (2% SiO₂): она составляет 91.3 ± 3.7 и 107 ± 6 кДж·моль⁻¹ соответственно (рис. 7). Это согласуется с ингибирующим действием синтезированного золь-гель методом диоксида кремния на термоокислительную деструкцию эпоксидных композитов.

Таким образом, введение кремнеземного наполнителя в состав эпоксидных композитов аминного отверждения повышает устойчивость субстрата к окислительному процессу, увеличивая энергию активации реакции взаимодействия с кислородом. Механизм ингибирования окисления наполнителем может быть разным. В литературных источниках говорится о том, что кремнезем может препятствовать проникновению кислорода в объем композита [10]. Также высказано предположение об антиоксидантных свойствах частиц диоксида кремния, которые могут участвовать в реакциях обрыва и вырожденного разветвления кинетических цепей окисления

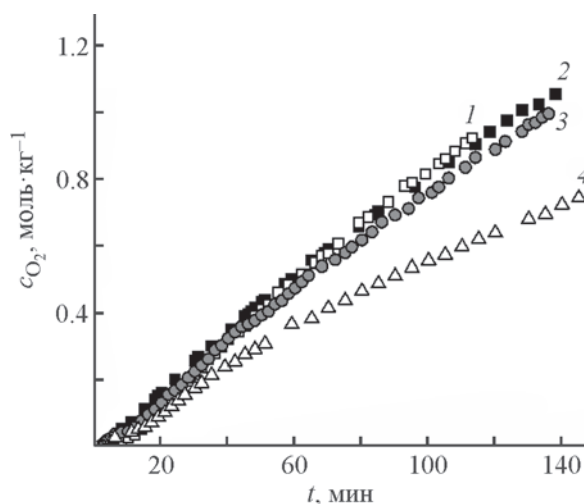


Рис. 5. Типичные кинетические кривые поглощения кислорода полимером и кремнеземными композитами на основе Eponex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54 (температурный режим: 180°C).

Содержание SiO₂ (мас%): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 5, 4 — 10.

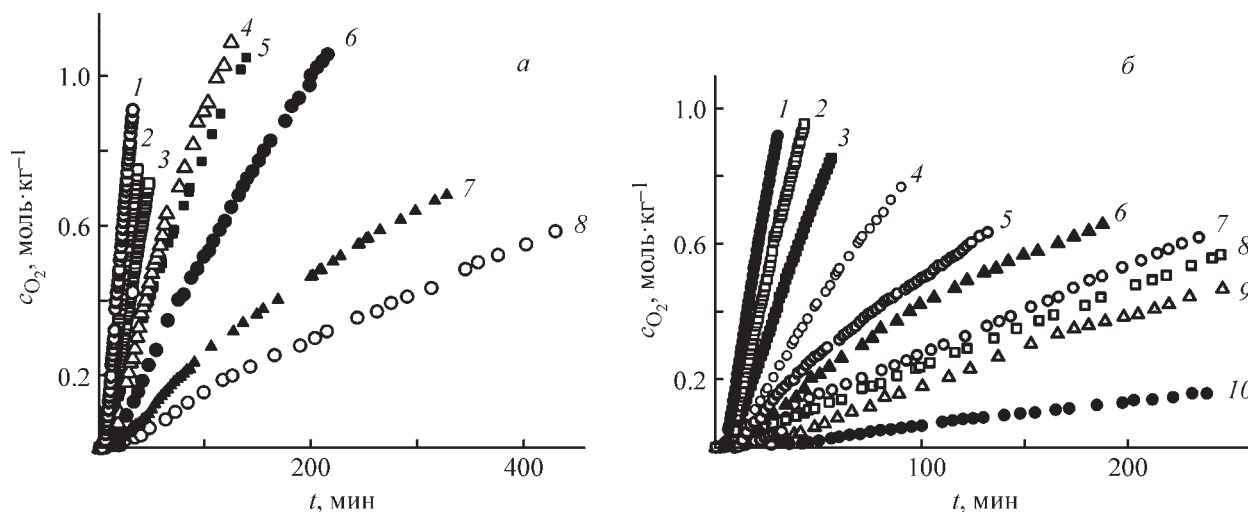


Рис. 6. Кинетические кривые поглощения кислорода полимером (а) и кремнеземным (2% SiO₂) композитом (б) на основе Епонех 1510 и Ансамине 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

Температура (°C): 1 — 210, 2 — 200, 3 — 195, 4 — 185, 5 — 180, 6 — 175, 7 — 160, 8 — 155 (а); 1 — 210, 2 — 200, 3 — 190, 4 — 180, 5 — 175, 6 — 173, 7 — 165, 8 — 163, 9 — 157, 10 — 150 (б).

субстрата [11]. Обрыв кинетических цепей окисления теоретически возможен ввиду наличия большого количества гидроксильных групп на высокоразвитой поверхности нанонаполнителя [12, 13].

Были проанализированы ИК-спектры поглощения исходных образцов немодифицированного полимера аминного отверждения и эпоксидно-кремнеземного композита, содержащего 2% неорганического наполнителя, а также спектры поглощения образцов после высокотемпературного (180°C) окисления кислородом (рис. 8). На спектрах поглощения окисленных образцов появляются полосы, соответствующие карбонильным соединениям: валентные колебания C=O при 1720–1740 см⁻¹ в случае полимера и при 1724–1745 см⁻¹ в случае композита (рис. 8).

Наблюдающиеся двойные полосы могут отвечать образованию альдегидной и формиатной групп, что возможно в случае протекания не только окислительного, но и деструкционного процесса. Подтверждает данное предположение увеличение интенсивности полосы поглощения, соответствующей деформационным колебаниям C—H при 802 см⁻¹. Протекание термоокислительной деградации практически никак не отразилось на деформационных колебаниях групп CH₃ и CH₂ (1367 и 1450 см⁻¹ соответственно). Плечи на полосах 1180 и 1385 см⁻¹, соответствующих простым эфирам (валентные симметричные и валентные асимметричные колебания) также остались неизменными. При всем этом обе системы продемонстрировали увеличение интенсивности полосы поглощения

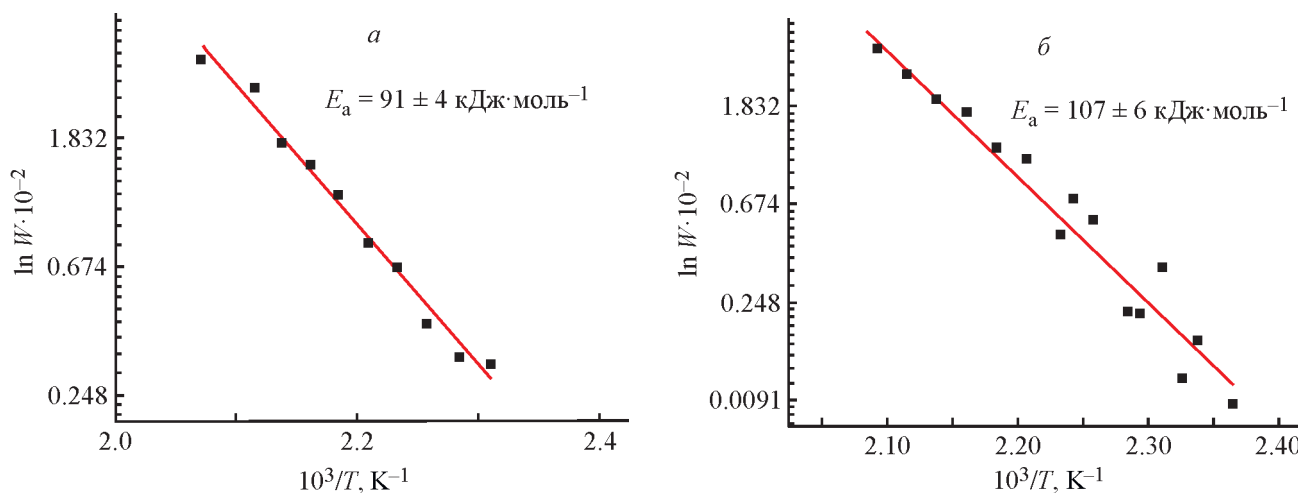


Рис. 7. Зависимости скорости поглощения кислорода полимером (а) и кремнеземным (2% SiO₂) композитом (б) на основе Епонех 1510 и Ансамине 2579 (при массовом соотношении 1:0.54) от температуры.

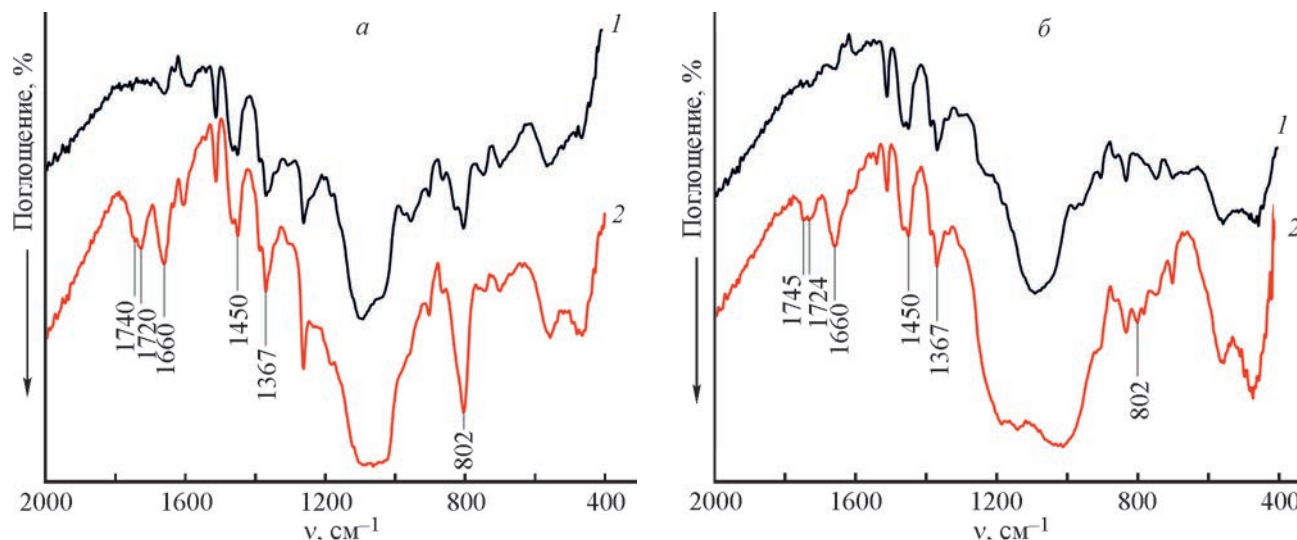


Рис. 8. Спектры поглощения немодифицированного полимера (а) и кремнеземного (2% SiO₂) композита (б) на основе Epoxex 1510 и Ancamine 2579 при массовом соотношении 1:0.54.

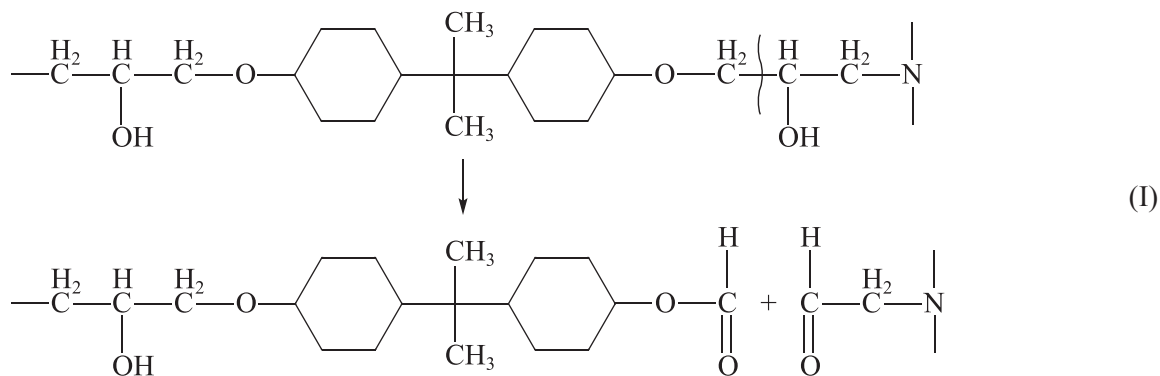
1 — исходные образцы, 2 — образцы после высокотемпературного окисления кислородом (180°C).

при 1660 см⁻¹, что некоторые исследователи относят к образованию водородных связей, либо образующихся за счет связанной воды, например адсорбированной из воздушной среды, либо обусловленных наличием карбоксильных групп.

Следует отметить, что интенсивность полос поглощения, соответствующих продуктам окислительной деструкции, в случае полимера заметно выше, чем в

случае кремнеземного композита, что подтверждает большую устойчивость последнего к деградации (рис. 8).

На основании полученных данных спектроскопических исследований и обзора научной литературы процесс термоокислительной деструкции эпоксидного полимера и эпоксидно-кремнеземных композитов можно описать схемой



Окисление в первую очередь протекает на третичных атомах углерода, а термическая деструкция приводит к разрыву химической связи C—C с образованием, с одной стороны, формиатной группы, а с другой — альдегидной.

Выводы

Золь-гель метод позволяет синтезировать стеклообразные эпоксидно-кремнеземные композиты аминного отверждения на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера, полиамина и тетраэтоксисилана. Особенностью такого подхода является возможность

упрощенного (одностадийного) способа осуществления. В реакционную смесь практически одновременно вводятся все исходные реагенты. В таких условиях *in situ* формируются частицы кремнеземного наполнителя, и происходит это ввиду наличия адсорбированной из воздуха влаги в реагентах. Быстро формирующиеся SiO₂-частицы являются центрами поликонденсации, вокруг них образуются полимерные глобулы эпоксидно-аминной матрицы композитов. Заметное армирующее влияние трехмерного неорганического каркаса на полимерную матрицу проявляется при больших концентрациях кремнезема.

Присутствие кремнеземного наполнителя отражается на свойствах полученных композитов. Формируемый золь-гель методом диоксид кремния оказывает ингибирующее действие на неизотермическую термоокислительную деструкцию и изотермическое высокотемпературное окисление образцов кислородом, при всем том что механизм окисления чистого полимера и композита не имеет принципиальных различий. Центром окислительной деструкции субстрата является оксипропиловый фрагмент межузлового сегмента полимерного связующего.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания (шифр научно-исследовательской работы FRRE-2023-0006, регистрационный номер 1023031000009-9-1.4.2;1.4.1).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Могила Татьяна Николаевна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6330-260X>

РИНЦ SPIN-код: 7205-2026

AuthorID: 1207290

Михальчук Владимир Михайлович, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0009-0007-0897-9136>

РИНЦ AuthorID: 192329

SCOPUS AuthorID: 6701860615

Лыга Рита Ивановна, к.х.н., доцент

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5012-5424>

РИНЦ SPIN-код: 6871-2026, AuthorID: 958761

SCOPUS AuthorID: 6506745195 and 53064147900

Глазунова Валентина Александровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-8804-2136>

SCOPUS AuthorID: 9638355800

Список литературы

- [1] Yang Y., Xian G., Li H., Sui L. Thermal aging of an anhydride-cured epoxy resin // *Polym. Degrad. Stab.* 2015. V. 118. P. 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.017>
- [2] Mallakpour S., Naghdi M. Polymer/SiO₂ nanocomposites: Production and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 97. P. 409–447. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.04.002>
- [3] Zeng X., Yu S., Ye L., Li M., Pan Z., Sun R., Xu J. Encapsulating carbon nanotubes with SiO₂: A Strategy for applying them in polymer nanocomposites with high mechanical strength and electrical insulation // *J. Mater. Chem. C*. 2015. N 3. P. 187–195. <https://doi.org/10.1039/C4TC01051E>
- [4] Muhammad A. M., Gupta N. K. Nanostructured SiO₂ material: Synthesis advances and applications in rubber reinforcement // *RSC Adv.* 2022. N 12. P. 18524–18546. <https://doi.org/10.1039/d2ra02747j>
- [5] Patel K. K., Purohit R. Dispersion of SiO₂ nano particles on epoxy based polymer nano composites and its characterization // *Orient. J. Chem.* 2018. V. 34. N 6. P. 2998–3003. <https://dx.doi.org/10.13005/ojc/340641>
- [6] Ai J., Cheng W., Wang P., Chen Q. Silica solid particles toughening, strengthening and anti-aging on epoxy resin // *J. Appl. Polym. Sci.* 2020. V. 138. N 18. 50331. <https://doi.org/10.1002/app.50331>
- [7] Baskaran K., Ali M., Gingrich K., Porter D. L., Chong S., Riley B., Peak C. W., Naleway S. E., Zharov I., Carlson K. Sol-gel derived silica: A Review of polymer-tailored properties for energy and environmental applications // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 336. 111874. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.111874>
- [8] Bounor-Legaré V., Cassagnau P. In situ synthesis of organic inorganic hybrids or nanocomposites from sol-gel chemistry in molten polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2014. V. 39. N 8. P. 1473–1497. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2014.04.003>
- [9] Лыга Р. И., Михальчук В. М., Могила Т. Н., Рудяк В. В. Термостабильные эпоксидно-кремнеземные композиты, полученные упрощенным золь-гель методом // *Вестн. Донецкого нац. ун-та: Сер. А*. 2022. № 3. С. 41–51. <https://www.elibrary.ru/wbfeme>
- [10] Wu G., Ma L., Liu L., Chen L., Huang Y. Preparation of SiO₂-GO hybrid nanoparticles and the thermal properties of methylphenylsilicone resins/SiO₂-GO nanocomposites // *Thermochim. Acta.* 2015. V. 613. P. 77–86. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.026>
- [11] Kango S., Kalia S., Celli A., Njuguna J., Habibi Y., Kumar R. Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites — A Review // *Prog. Polym. Sci.* 2013. V. 38. Iss. 8. P. 1232–1261. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.02.003>
- [12] Liu C., Lee J., Small C., Ma J., Elimelech M. Comparison of organic fouling resistance of thin-film composite membranes modified by hydrophilic silica nanoparticles and zwitterionic polymer brushes // *J. Memb. Sci.* 2017. V. 544. P. 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.09.017>
- [13] Widati A. A., Nuryono N., Kartini I. Water-repellent glass coated with SiO₂-TiO₂-methyltrimethoxysilane through sol-gel coating // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. N 1. P. 10–24. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2019.1.10>

ПАРОВАЯ КОНВЕРСИЯ *ИЗО*-БУТАНОЛА НА Ni–Co КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ БИОУГЛЕЙ

© А. К. Осипов, М. В. Куликова*, А. Е. Кузьмин, А. Б. Куликов,
А. А. Владимиров, А. С. Локтев

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

* E-mail: m_kulikova@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 26 сентября 2023 г.

После доработки 31 октября 2023 г.

Принята к публикации 10 ноября 2023 г.

*Рассчитаны равновесные показатели процесса паровой конверсии *ИЗО*-бутанола: выход H_2 , селективности по углеродсодержащим газам, конверсия сырья. Показано, что расчетные данные в целом согласуются с литературными данными и экспериментальными значениями конверсии *ИЗО*-бутанола, выхода *ИЗО*-бутилового альдегида и высших алканов на Ni–Co катализаторах на основе биоуглей, полученных гидротермальной карбонизацией целлюлозы. В то же время наблюдается несовпадение экспериментальных и расчетных значений выхода H_2 , CO и CH_4 , что свидетельствует о недостижении равновесия в экспериментах по паровой конверсии *ИЗО*-бутанола на данном катализаторе. Показано, что подача в реактор гомогенной смеси воды, *ИЗО*-бутанола и этанола при 700°C позволяет повысить выход H_2 с 58 до 66% и конверсию воды с 58 до 76% по сравнению с паровой конверсией *ИЗО*-бутанола в отсутствие этанола. Установлено, что добавление этанола позволяет значительно снизить коксообразование и при 900°C достичь выхода H_2 и CO более 90%.*

Ключевые слова: паровая конверсия; *ИЗО*-бутанол; этанол; Ni–Co катализаторы; биоугли; гидротермальная карбонизация; минимизация энергии Гиббса; системы уравнений Вант-Гоффа

DOI: 10.31857/S0044461823040138; EDN: OBRAET

В России ежегодно накапливается огромное количество отходов сельского и лесного хозяйства, представляющих собой малоценную растительную и животную биомассу, которая практически не подвергается переработке. Так, ежегодное количество сельскохозяйственных отходов в России составляет порядка 630–650 млн т/год [1]. Большую часть этих отходов отправляют на захоронение или вовсе не утилизируют, малое их количество используется для получения компоста или сжигается для выработки энергии [2]. В связи с этим возрастает интерес исследователей к разработке подходов к использованию

отходов биомассы как возобновляемого сырья для получения энергоносителей или полупродуктов нефтехимии [3–6]. На фоне неуклонно растущих выбросов углекислого газа в результате индустриализации экономики [7] необходимость использования отходов биомассы для переработки в продукты энергетического и синтетического назначения приобретет все большее экологическое значение.

В то же время прямое получение из биомассы таких продуктов, как синтез-газ и компоненты топлив, часто затруднено в силу непостоянства состава биомассы, значительной влажности и содержания

примесей [8]. Одним из перспективных подходов к декарбонизации является переработка растительного сырья в CO_2 -нейтральные продукты. К их числу относятся биоспирты — продукты ферментации богатых углеводами растений, прежде всего этанол. Также возрастает интерес к использованию *изо*-бутанола, для которого коммерчески реализована технология получения из отходов кукурузы с выходом до 30%. Эти биоспирты посредством каталитической конверсии могут быть превращены как в «зеленый» синтез-газ, так и в углеводороды различных фракций [9–12]. Паровая конверсия этих спиртов — один из эффективных способов получения водородсодержащего газа [9, 10, 13]. Этанол в силу своей доступности и хорошей растворимости в воде более широко исследован в этом процессе [9]. Паровая конверсия *изо*-бутанола, являющегося перспективным возобновляемым сырьем для нефтехимии [11], пока исследована недостаточно [10]. Опубликованы данные о достижении высокой селективности по H_2 при проведении паровой конверсии этанол-бутанольной смеси, катализируемой 5% $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 700°C [14]. Работ, посвященных паровой конверсии такой смеси с использованием более доступных Ni и Co катализаторов, в открытых публикациях не встречается. Опубликованы лишь данные о паровой конверсии *изо*-бутанола на никелевых и кобальтовых катализаторах на основе оксидных носителей, таких как Al_2O_3 , SiO_2 и ZrO_2 [15–17]. Данные каталитические системы на основе Al_2O_3 при 652°C и молярном отношении вода/спирт = 16 демонстрировали сравнительно высокий выход H_2 (более 75%).

Известно, что эффективными катализаторами паровой конверсии различных видов сырья являются Ni и Co, нанесенные на различные пористые носители [9, 15–17]. Никелевые и кобальтовые катализаторы на основе оксидных носителей могут обладать рядом недостатков, таких как образование трудно восстанавливаемых шпинелей и высокая кислотность, способствующая закоксовыванию катализатора. В связи с этим заслуживают рассмотрения каталитические системы, созданные на основе биоуглей [18], которые характеризуются легко модифицируемой структурой, отсутствием кислотности, а также наличием способствующих сорбции активного металла по поверхности носителя функциональных групп [19]. Биоугли также могут быть использованы и как сырье синтетического или энергетического назначения [20].

Среди существующих методов получения биоуглей наиболее перспективной представляется гидро-термальная карбонизация, поскольку она позволяет

использовать практически любую биомассу, в том числе с высоким содержанием воды, а также не требует высоких температур и легко масштабируется. Получаемые в результате этого процесса карбонизаты являются удобным сырьем для получения высокопористых биоуглей как носителей катализаторов. Для этого их обычно подвергают дополнительной обработке в окислительной среде для повышения удельной площади поверхности и термохимической стабильности [21, 22]. Наличие высокоразвитой поверхности катализаторов является важнейшим фактором во многих каталитических процессах, поскольку напрямую влияет на доступность, распределение и свойства активного компонента.

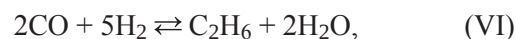
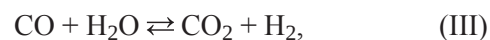
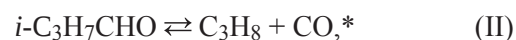
В [23] нами сообщалось о разработке эффективных Ni–Co катализаторов паровой конверсии *изо*-бутанола на основе биоуглей. Цель работы — проведение термодинамической оценки процесса паровой конверсии *изо*-бутанола путем сопоставления расчетных данных о равновесных показателях выхода газообразных продуктов с результатами каталитических экспериментов, а также экспериментальное исследование влияния на эти показатели дополнительного введения в сырьевую смесь этанола.

Экспериментальная часть

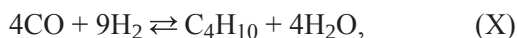
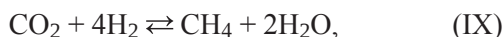
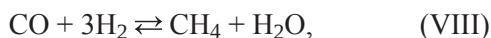
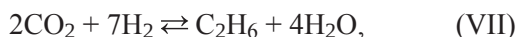
Расчет равновесных показателей выхода H_2 и углеводсодержащих газообразных продуктов паровой конверсии *изо*-бутанола проводили двумя методами:

— минимизацией энергии Гиббса смеси веществ, включающей *изо*-бутанол (н-бутанол) и водяной пар как исходные, а также *изо*-бутиловый (н-бутиловый) альдегид, H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , H_2O ;

— нахождением решений системы уравнений Вант-Гоффа для основных реакций (I)–(XI), выбранных в соответствии с представлениями [15, 24]. Изомеризация исходного спирта и образование иных альдегидов, кроме *изо*-бутилового (н-бутилового), здесь не рассматривались.



* Реакции (I), (II) могут быть заменены на реакции с участием *n*- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и *n*- $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.



Расчеты велись в программном пакете Aspen ONE (Aspen HYSYS V10) с использованием уравнения состояния Соавэ–Редлиха–Квонга–Тву (одно из рекомендованных для смеси с включением компонентов с координирующимися молекулами) при поддержании изотермических условий.

Эксперименты по паровой конверсии проводили с использованием ранее синтезированного и испытанного в [23] катализатора на основе карбонизата, полученного гидротермальной обработкой микрокристаллической целлюлозы (98%, Sisco Research Laboratories) при 190°C в течение 24 ч в реакторе автоклавного типа. Загрузка осуществлялась при массовом соотношении целлюлоза/дистиллированная вода 1:4. Дистиллированную воду получали на дистилляторе Euronda Aquadist (Euronda). Полученный карбонизат сушили при 60°C в течение 24 ч, после чего обрабатывали в условиях ограниченного доступа воздуха при 700°C в закрытом тигле. Полученный материал обозначен КЦ-700. Методом пропитки КЦ-700 водно-спиртовым раствором (соотношение спирт/вода 1:1) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (>98%, АО «Вектон») и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99%, АО «Вектон») по изначальной влагоемкости (по 2.5% металлов) с последующим прокаливанием в аргоне (99.999%, ООО «БК Групп») при 400°C получен катализатор, обозначенный 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700.

Исследование удельной поверхности и пористой структуры катализаторов осуществляли по изотермам низкотемпературной адсорбции азота, полученным на приборе Micromeritics ASAP 2020 (Micromeritics). Для дегазации образцы нагревали до 350°C и выдерживали 1 ч. Анализ проводили в области относительных давлений (p/p_0) от 0.01 до 0.99.

Ранее [23] катализатор 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700 был исследован в процессе паровой конверсии *изо*-бутанола при 700°C и подаче жидкостей двумя перистальтическими насосами с суммарной скоростью 6 мл·ч^{–1} (молярное соотношение *изо*-бутанол/вода 1:3). В настоящей работе использован тот же катализатор, загруженный в проточный кварцевый реактор (стационарный слой, масса катализатора 2 г), изучен в процессе конверсии этанол-*изо*-бутанольного водного раствора. При использовании гомогенного

раствора этанол-*изо*-бутанол-вода (молярное соотношение 1:1:4) использовался один насос, скорость подачи 6 мл·ч^{–1}. Сбор жидких продуктов осуществлялся в охлаждаемом приемнике. Объем образующихся газов определяли по газовым часам Shinagawa DC (Shinagawa Corp.). Анализ газообразных и жидких продуктов осуществляли методом газовой хроматографии на хроматографах Кристаллюкс 2000 (ООО «НПФ «Мета-хром») (в двух конфигурациях: для анализа газов и анализа жидкой полярной фазы).

Обсуждение результатов

Для всестороннего изучения исследуемых процессов паровой конверсии спиртов целесообразно предварительное проведение расчетов равновесных показателей, таких как выход H_2 и селективности по углеродсодержащим продуктам. Для *изо*-бутанола таких расчетов практически не встречается, за исключением [15], где приведены расчеты равновесия парового риформинга *изо*-бутанола при существенном избытке водяного пара и атмосферном давлении.

Проведено сопоставление определенных нами расчетных величин равновесных показателей процесса паровой конверсии *изо*-бутанола с опубликованными в [15] результатами соответствующих расчетов (табл. 1). Полученные результаты использованы для сопоставления с полученными нами данными каталитических экспериментов.

С целью сравнения с результатами проведенных в [23] экспериментов по паровой конверсии *изо*-бутанола в настоящей работе рассчитаны равновесные показатели выхода H_2 и углеродсодержащих газов. Для оценки применимости используемых уравнений полученные расчетные данные равновесных показателей процесса для высоких соотношений вода/спирт также были сравнены с результатами расчетов, полученными в [15]. Количественные расхождения конверсии, селективности, выхода H_2 составили не более 3–4% (преимущественно из-за приближенных оценок значений, представленных в [15] графически, но не исключено и некоторое влияние различия в применяемых уравнениях состояния Пенга–Робинсона и Соавэ–Редлиха–Квонга–Тву соответственно).

В проведенных ранее [23] экспериментах по паровой конверсии *изо*-бутанола использовалось существенно меньшее по сравнению с типичными для конверсии биоспиртов величинами молярное соотношение водяной пар/спирт (3:1), поэтому приоритетное внимание было уделено расчетам именно для этого соотношения как при атмосферном, так и при повышенных давлениях. Специально следует

отметить, что в [15] расчеты для таких условий не проводились. Полученные результаты расчетов для указанных условий приведены в табл. 2 и показывают следующее.

— Равновесные значения конверсии спирта составляют 100% при заданных условиях.

— Достижимое в проведенных в [23] экспериментах (рис. 1) значение выхода H_2 оказывается формально превышающим равновесное (хотя по абсолютной величине не очень высоким). При 100-ной конверсии спирта экспериментально определенная степень превращения воды намного ниже равновесной, образуется существенно большее количество CO_2 и меньшее — CH_4 и CO .

— Варьирование температуры при атмосферном давлении и молярном отношении вода/*изо*-бутанол = 3 приводило принципиально к тем же изменениям равновесных показателей, которые описывались в работе [15]: выход H_2 растет с увеличением температуры, как и селективность по CO , селективность по CH_4 падает, селективность по CO_2 проходит через максимум. Однако значения выхода для смеси, содержащей меньшее, чем в [15], количество воды, оказываются существенно ниже (как и селективности по CO_2), селективность по CH_4 и CO существенно выше. При переходе к молярному отношению вода/*изо*-бутанол = 1 эти тенденции усугубляются, за исключением селективности по CO , которая существенно падает по сравнению с расчетами для молярного отношения вода/*изо*-бутанол = 3.

— Повышение давления (1 и 5 МПа) должно негативно сказываться на показателях целевых величин — выхода H_2 и селективности по CO . При этом селективности по CO_2 и особенно CH_4 выраженно возрастают в высокотемпературной области.

Показано, что при всех сочетаниях условий, перечисленных в табл. 1 и 2, равновесные количества

высших алканов и *изо*-бутилового альдегида пренебрежимо малы, что согласуется с данными, полученными в эксперименте. При расчетах равновесных показателей процессов при всех вышепредставленных условиях установлено, что применение минимизации общей энергии Гиббса смеси заданных веществ и решение системы уравнений Вант-Гоффа для реакций дают практически совпадающие результаты.

Замена в смеси, используемой для расчетов в диапазоне условий, указанных в табл. 2, *изо*-бутанола на *н*-бутанол (и соответственно *изо*-бутилового альдегида на *н*-бутиловый) дает результаты, отклоняющиеся от данных, приведенных в табл. 2, не более чем на 1–1.5% как в большую, так и в меньшую стороны.

Использование катализатора значительно влияет как на значения выхода продуктов, так и на конверсию воды в сравнении с расчетными равновесными величинами для паровой конверсии *изо*-бутанола (рис. 1). При этом влияние могут оказывать не только активные металлы, но и текстурные характеристики самого носителя. При получении биоугольного носителя активацией кислородом воздуха карбонизата протекают процессы окисления, что привело к росту удельной площади поверхности (от 273.9 до 594.8 $m^2 \cdot g^{-1}$), а также образованию дополнительных микро- и мезопор в объеме носителя КЦ-700 (табл. 3). После пропитки носителя раствором $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ и $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ площадь поверхности, а также микро- и мезопор у катализатора 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700 стала несколько ниже, чем у исходного носителя, за счет локализации оксидов металлов в сформировавшихся на этапе активации порах. Удельная площадь поверхности полученного катализатора при этом остается сравнительно высокой и составляет 482.5 $m^2 \cdot g^{-1}$.

Поскольку *изо*-бутанол плохо растворим в воде, в сырьевую смесь с целью более равномерного контак-

Таблица 1
Выборочные данные по сопоставлению расчетных показателей риформинга *изо*-бутанола

Условия (T , °C; P , МПа; молярное отношение вода/ <i>изо</i> -бутанол)	Выход H_2 , * %	Селективность, %			Конверсия воды, %	Конверсия <i>изо</i> -бутанола, %	Литературный источник
		CO	CO ₂	CH ₄			
700; 0.1; 10.5	80	50	48	2	46	100	Настоящая работа [15]
	78	50	46	4	Нет данных	100	
700; 0.1; 17.5	86	35	65	0	32	100	Настоящая работа [15]
	87	39	61	0	Нет данных	100	
700; 0.1; 24.5	90	25	75	0	24	100	Настоящая работа [15]
	90	27	73	0	Нет данных	100	

* Доля от максимально возможного стехиометрического выхода H_2 на 1 моль исходного спирта; по сумме реакций (I)–(IV) составляет 12 моль.

Таблица 2

Расчет равновесных показателей риформинга *изо*-бутанола при малых молярных отношениях спирт/вода

Условия (<i>T</i> , °C; <i>P</i> , МПа; молярное отношение вода/ <i>изо</i> -бутанол)	Выход H ₂ ,* %	Селективность, %			Конверсия воды, %	Конверсия <i>изо</i> -бутанола, %
		CO	CO ₂	CH ₄		
300; 0.1; 3	2	0	26	74	37	100
500; 0.1; 3	15	8	30	62	58	100
700; 0.1; 3**	48	68	10	22	84	100
900; 0.1; 3	64	96	1	3	93	100
300; 0.1; 1	0	1	25	74	99	100
500; 0.1; 1	7	15	16	69	91	100
700; 0.1; 1	32	48	1	51	98	100
900; 0.1; 1	33	50	0	50	100	100
300; 1; 3	1	0	25	75	34	100
500; 1; 3	5	2	28	70	43	100
700; 1; 3	21	26	21	53	59	100
900; 1; 3	49	75	6	19	81	100
700; 5; 3	10	11	24	65	46	100
900; 5; 3	29	45	12	43	60	100

* Доля от максимально возможного стехиометрического выхода H₂ на 1 моль исходного спирта; по сумме реакций (I)–(IV) составляет 12 моль.

** Условия, соответствующие проведенным в данной работе экспериментам.

та реагентов с катализатором был добавлен этанол до получения гомогенной системы *изо*-бутанол–этанол–вода (молярное соотношение *изо*-бутанол/этанол/вода = 1:1:4). По сравнению с системой *изо*-бутанол–вода использование данной смеси приводит к

более высоким значениям конверсии воды (75%), выхода H₂ (66%), несколько увеличилось побочный выход CH₄, а также уменьшило коксообразование до 2 мас% (рис. 1, 700°C), степень превращения каждого спирта >99%.

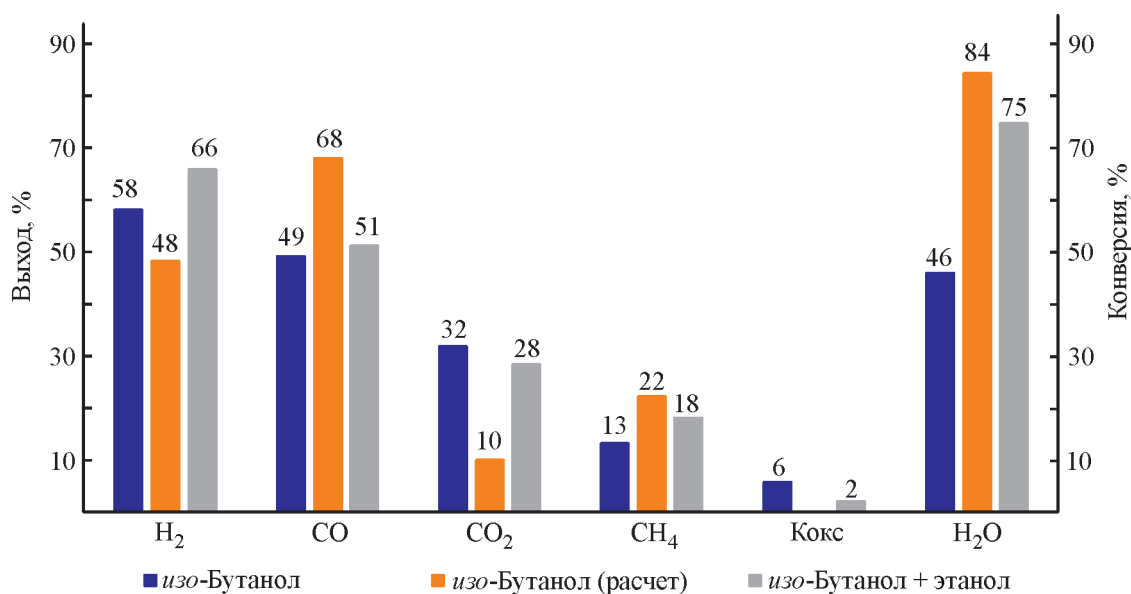


Рис. 1. Результаты каталитических экспериментов по паровой конверсии *изо*-бутанола [23] и смеси *изо*-бутанол–этанол на 2.5%Ni2.5%Co/КЦ-700, а также расчетные данные паровой конверсии *изо*-бутанола.

Температура 700°C, стехиометрические соотношения реагентов.

Таблица 3

Результаты измерения низкотемпературной адсорбции азота на образцах карбонизата, носителя и катализатора

Образец	Удельная площадь поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$					Удельный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		
	по методу многослойной адсорбции*	по методу t-plot	микро-поры	мезо-поры	внешняя	общий	микро-поры	мезо-поры
Карбонизат целлюлозы	273.9	279.5	191.2	70.8	11.9	0.612	0.082	0.530
Биоуголь (обработка при 700°C на воздухе)	594.8	595.6	483.3	95	16.5	0.870	0.197	0.672
Катализатор 2.5%Ni2.5%Co/Биоуголь	482.5	486.6	380.9	85.5	16.1	0.740	0.158	0.582

* Метод Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

При 300°C конверсия *изо*-бутанола составила 75%, этанола — 90%, воды — 10%. В составе жидких продуктов (выход 87 мас% от массы поданного сырья), образующихся в этих условиях, преобладали ацетон (11 мас%) и метанол (5 мас%), также обнаружены следовые количества пропанола, диэтилового и ди-*изо*-бутилового эфира, уксусной кислоты, этанала, *изо*-бутанала и *н*-бутанола. Таким образом, полученные данные показывают, что при сравнительно низкой температуре частично протекают реакции разложения спиртов с образованием CO, CH₄ и H₂, и незначительно протекает реакция «водяного газа». С повышением температуры до 400°C вклад реакции «водяного газа» возрастает, что приводит к практически полному превращению CO в CO₂. В этих условиях конверсия *изо*-бутанола составила 92%, этанола — 99%, воды — 36%. Жидких кислородсодержащих продуктов в этих условиях не образуется. Дальнейший рост температуры до 900°C приводит к прекращению протекания реакции «водяного газа», а также к протеканию реакций паровой и углекислотной конверсии CH₄ (рис. 2); степень превращения спиртов 100%, как

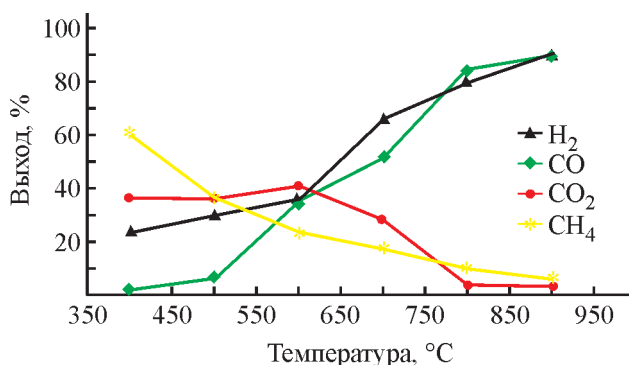


Рис. 2. Влияние температуры на выход газообразных продуктов конверсии этанол-*изо*-бутанольного водного раствора (молярное соотношение этанол/*изо*-бутанол/вода = 1:1:4).

и при 700°C. Конверсия воды возрастает от 36 при 400°C до 92%. В результате выходы H₂ и CO симбатно с конверсией воды возрастают. Полученная при 900°C газовая смесь содержит синтез-газ с молярным соотношением H₂/CO, равным 2:1, и суммарным содержанием примесей (CO₂ и CH₄) 5%. Следует также отметить, что термодинамически равновесные выходы H₂ при близких молярных соотношениях вода/*изо*-бутанол [24] для этанола систематически несколько ниже, чем для *изо*-бутанола. Приведенные выше значения степеней конверсии соответствующих спиртов при низких температурах дополнительно свидетельствуют об эффективной роли выбранного катализатора в риформинге спиртовой смеси.

Выводы

По результатам проведенных экспериментов и термодинамических расчетов можно сделать следующие выводы:

1. Одной из причин отклонения значений выхода H₂ и CO₂ (в большую сторону) и CO (в меньшую) от равновесных может являться то, что используемые катализаторы также могут проявлять активность в реакции «водяного газа» (III).

2. При выбранных условиях система реакций типа (I)–(XI) оказывается достаточно далекой от равновесия, несмотря на практически 100%-ную конверсию *изо*-бутанола, что объясняется специфическими свойствами используемого катализатора. Следует отметить, что высших алканов или *изо*-бутилового альдегида в экспериментах не наблюдалось, что полностью согласуется с результатами расчетов равновесия.

3. Показано благоприятное влияние добавления в сырьевую смесь этанола на показатели выхода газообразных продуктов паровой конверсии и на устойчивость к закоксуыванию катализатора, сделано предположение о причинах наблюдаемого эффекта.

Таким образом, полученные в данной работе Ni–Co высокопористые катализаторы на основе биоуглей, проявлявшие высокую эффективность в паровой конверсии *изо*-бутанола и позволявшие получать H_2 с выходом 58% уже при 700°C [23], демонстрируют результаты, которые согласуются с некоторыми рассчитанными значениями равновесных показателей, такими как конверсия *изо*-бутанола и выход высших алканов и *изо*-бутилового альдегида. Однако показатели отдельных продуктов (выход H_2 , селективность побочных продуктов), а также конверсия H_2O отклоняются от равновесных значений существенно, что, видимо, характеризует кинетическое детерминирование катализатором протекания большинства реакций системы (I)–(XI). Добавление этанола к *изо*-бутанолу в систему позволяет получить его гомогенную смесь с водой, что упрощает проведение процесса, а также повышает выход целевых продуктов и способствует снижению зауглероживания активных центров катализатора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» за проведение анализа морфологии образцов методом низкотемпературной адсорбции азота.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Проект 22-23-00902).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. К. Осипов — проведение каталитических испытаний, анализ состава продуктов и его интерпретация; М. В. Куликова — разработка методики термодинамических расчетов, интерпретация результатов анализа морфологии катализатора; А. Е. Кузьмин — проведение расчета равновесных показателей парового риформинга *изо*-бутанола и его интерпретация; А. А. Владимиров — приготовление катализатора, проведение каталитических испытаний;

А. С. Локтев — критический пересмотр текста статьи, внесение значительных правок; А. Б. Куликов — разработка концепции работы и методики проведения каталитических экспериментов.

Информация об авторах

Осипов Александр Константинович, м.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5327-7842>

Куликова Майя Валерьевна, д.х.н., г.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2235-8989>

Scopus Author ID: 53877638400

Владимиров Андрей Алексеевич, м.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9259-5843>

Кузьмин Алексей Евгеньевич, к.х.н., с.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2379-1442>

Локтев Алексей Сергеевич, д.х.н., проф., и.о. г.н.с. ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-8085>

Куликов Альберт Борисович, к.х.н., доцент, зам. директора ИНХС им. А. В. Топчиева РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1756-282X>

Список литературы

- [1] Агапкин А. М., Махотина И. А. Переработка сельскохозяйственных отходов: рынок органических удобрений и производство органических пищевых продуктов // Хранение и переработка сельхозсырья. 2021. Т. 3. С. 212–225.
<https://doi.org/10.36107/spfp.2021.221>
- [2] Kaur P., Kaur G. J., Routray W., Rahimi J., Nair G. R., Singh A. Recent advances in utilization of municipal solid waste for production of bioproducts: A bibliometric analysis // Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2021. V. 4. ID 100164.
<https://doi.org/10.1016/j.cscee.2021.100164>
- [3] Molino A., Chianese S., Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview // J. Energy Chem. 2016. V. 25. N 1. P. 10–25.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>
- [4] Isa K. Md., Snape C. E., Uguna C., Meredith W. High conversions of miscanthus using sub- and supercritical water above 400 °C // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2015. V. 113. P. 646–654.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2015.04.014>
- [5] Аранова О. В., Чистяков А. В., Цодиков М. В., Мусеев И. И. Лигнин — возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей

- (Обзор) // Нефтехимия. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O. V., Chistyakov A. V., Tsodikov M. V., Moiseev I. I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // Petrol. Chem. 2020. V. 60. N 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>].
- [6] Нехаев А. И., Максимов А. Л. Получение ароматических углеводородов из биомассы. Обзор // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 21–42. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010020> [Nekhaev A. I., Maksimov A. L. Production of aromatic hydrocarbons from biomass // Petrol. Chem. 2021. V. 61. P. 15–34. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010023>].
- [7] Sarkodie S. A., Owusu P. A., Leirvik T. Global effect of urban sprawl, industrialization, trade and economic development on carbon dioxide emissions // Environ. Res. Lett. 2020. V. 15. N 3. ID 034049. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/ab7640>
- [8] Mendoza C. L., Sermyagina E., Saari J., Silva M., Cardoso M., Matheus G., Vakkilainen E. Hydrothermal carbonization of lignocellulosic agro-forest based biomass residues // Biomass Bioenergy. 2021. V. 147. ID 106004. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2021.106004>
- [9] Ogo S., Sekine Y. Recent progress in ethanol steam reforming using non-noble transition metal catalysts: A Review // Fuel Process. Technol. 2020. V. 199. ID 106238. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106238>
- [10] Abhimanyu K. Yadav, Prakash D. Vaidya. A Review on butanol steam reforming for renewable hydrogen production // J. Indian Chem. Soc. 2023. V. 100. ID 101050. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2023.101050>
- [11] Дедов А. Г., Караваяев А. А., Локтев А. С., Осипов А. К. Биоизо-бутанол — перспективное сырье для производства «зеленых» углеводородов и полупродуктов нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 6. С. 716–736. <https://doi.org/10.31857/S0028242121060198> [Dedov A. G., Karavaev A. A., Loktev A. S., Osipov A. K. Bioisobutanol as a promising feedstock for production of «green» hydrocarbons and petrochemicals (a review) // Petrol. Chem. 2021. V. 61. N 11. P. 1139–1157. <https://doi.org/10.1134/S0965544121110165>].
- [12] Zeng S., Zhang W., Li J., Lin Sh., Xu Sh., Wei Y., Liu Zh. Revealing the roles of hydrocarbon pool mechanism in ethanol-to-hydrocarbons reaction // J. Catal. 2022. V. 413. P. 517–526. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2022.07.002>
- [13] Stenina I., Yaroslavl'tsev A. Modern technologies of hydrogen production // Processes. 2023. V. 11. P. 56–90. <https://doi.org/10.3390/pr11010056>
- [14] Bamos G., Karaikos S., Ramantani T., Tsatsos S., Kyriakou G. Steam reforming of butanol-ethanol mixture for H₂ production over Ru catalysts // Appl. Catal. A: General. 2023. V. 664. ID 119347. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2023.119347>
- [15] Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Oxidative steam reforming of isobutanol over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts: A Comparison with thermodynamic equilibrium analysis // J. Ind. Eng. Chem. 2015. V. 27. P. 153–163. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.029>
- [16] Dhanala V., Maity S. K., Shee D. Roles of supports (γ -Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂) and performance of metals (Ni, Co, Mo) in steam reforming of isobutanol // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 52522–52532. <https://doi.org/10.1039/C5RA03558A>
- [17] Lee I. C., Clair J. G. St., Gamson A. S. Catalytic partial oxidation of isobutanol for the production of hydrogen // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. V. 37. P. 1399–1408. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.09.121>
- [18] Ramos R., Abdelkader-Fernández V. K., Matos R., Peixoto A. F., Fernandes D. M. Metal-supported biochar catalysts for sustainable biorefinery, electrocatalysis, and energy storage applications: A Review // Catalysts. 2022. V. 12. P. 207–265. <https://doi.org/10.3390/catal12020207>
- [19] Lee J., Kim K.-H., Kwon E. E. Biochar as a catalyst // Renew. Sust. Energ. Rev. 2017. V. 77. P. 70–79. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.04.002>
- [20] Berge N. D., Li L., Flora J. R. V., Ro K. S. Assessing the environmental impact of energy production from hydrochar generated via hydrothermal carbonization of food wastes // Waste Manage. 2015. V. 43. P. 203–217. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.029>
- [21] Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. Development of biochar-based functional materials: Toward a sustainable platform carbon material // Chem. Rev. 2015. V. 115. N 22. P. 12251–12285. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- [22] Lytkina A. A., Orekhova N. V., Ermilova M. M., Efimov M. N., Yaroslavl'tsev A. B., Belenov S. V., Guterman V. E. Bimetallic carbon nanocatalysts for methanol steam reforming in conventional and membrane reactors // Catal. Today. 2016. V. 268. P. 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.003>
- [23] Куликова М. В., Осипов А. К., Пономарев С. А., Локтев А. С., Дедов А. Г. Ni,Co-катализаторы паровой конверсии изо-бутанола на основе биоуглей // Химия в интересах устойчив. развития. 2023. Т. 31. № 5. С. 559–567. <https://doi.org/10.15372/KhUR2023499>
- [24] Roy B., Sullivan H., Leclerc C. A. Effect of variable conditions on steam reforming and aqueous phase reforming of n-butanol over Ni/CeO₂ and Ni/Al₂O₃ catalysts // J. Power Sources. 2014. V. 267. P. 280–287. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.090>

ПАМЯТИ С. С. ОРДАНЬЯНА (1934–2023)

15 апреля 2023 года скончался выдающийся ученый в области материаловедения, физической химии силикатов и технологии тугоплавких неметаллических материалов, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), Заслуженный работник высшей школы РФ профессор Орданьян Сукяс Семёнович.

С. С. Орданьян родился 11 декабря 1934 года в станице Алмазная Кадиевского района Ворошиловградской области.

Окончив школу № 5 в городе Горловка Донецкой области, он поступил в 1953 году в Ленинградский Технологический институт им. Ленсовета (ныне СПбГТИ (ТУ) — технический университет), который окончил в 1958 году. В студенческие годы Сукяс Семёнович активно занимался научными исследованиями и защитил дипломную работу с отличными научными и прикладными показателями.

В 1960 году после работы на спецпредприятии получил перевод на кафедру химической технологии тонкой технической керамики для участия в работах, выполняемых по программам ВПК. В 1965 году защитил кандидатскую диссертацию на спецтему, был избран на должность доцента. В этот период С. С. Орданьян активно работал в области создания высокотемпературной конструкционной керамики для спецтехники, разработки большой группы инструментальных материалов — безвольфрамовых твердых сплавов на основе тугоплавких соединений титана, режущих композиций на основе кубического нитрида бора, режущей керамики. Производство ряда инструментальных материалов внедрено на заводах станкоинструментальной отрасли с большим экономическим эффектом; эти работы отмечены медалями ВДНХ СССР.

В 1988 году по совокупности работ им защищена докторская диссертация, с 1990 года С. С. Орданьян возглавил старейшую кафедру керамики в России. Под его руководством в период с 1970 по 2015 г. соз-



дается физико-химический базис композиционных материалов с применением тугоплавких веществ различной химической природы. С. С. Орданьяном и его учениками изучено взаимодействие и построены диаграммы состояния более 120 квазибинарных и квазитройных систем с участием карбидов, боридов, нитридов, силицидов переходных металлов, ковалентных карбидов кремния, бора, разработаны методы активированного спекания таких композиций. Это обеспечило с применением ультрадисперсных (наноразмерных) порошков тугоплавких соединений создание большой группы гетерофазных спеченных композитов с регулируемой структурой и свойствами, определяемыми так называемыми размерными факторами. По комплексу свойств эти спеченные композиты перспективны для применения в качестве износостойких, ударопрочных деталей, подшипников скольжения и качения, конструктивных элементов для использования в агрессивных средах, при высоких температурах.

С. С. Орданьян пользовался заслуженным авторитетом среди научной общественности, являлся членом редколлегии журналов «Огнеупоры и техническая керамика», «Порошковая металлургия и функциональные покрытия», членом ряда ученых советов по присуждению степени доктора наук, участником многочисленных научных конференций, симпозиумов, включая международные. Он автор 400 научных публикаций, более 100 изобретений, патентов в области машиностроительной керамики. Подготовил более 40 кандидатов наук, 1 доктора наук, ему было присвоено почетное звание «Заслуженный работник высшей школы РФ».

В памяти коллег и учеников, всех знавших его, Сукьяс Семёнович останется специалистом высочайшей квалификации, высокообразованным и широко эрудированным человеком, в котором научная принципиальность сочеталась с неизменной доброжелательностью и вниманием по отношению к коллегам, подчиненным, ученикам, умением помочь в трудной ситуации.

С. С. Орданьян навсегда будет для нас примером беззаветного служения науке, своему раз и навсегда выбранному делу, своей стране, своей Родине.

Немало испытаний выпало на его долю — война, оккупация, голод, смерть близких людей, резкие перемены в судьбе, учеба вдали от дома! Он все преодолел, закалил волю и характер, упорным трудом самостоятельно добился признания в мире науки, в деле развития промышленности и обороноспособности нашей Родины.

Он не заслужил государственных наград, он заслужил большее — любовь и уважение близких, коллег, учеников, студентов! Его воспитанники работают на благо страны на многочисленных предприятиях и в научных организациях в России и многих странах, его научный авторитет признан во всем мире.

Прощай, дорогой Учитель, прощай, наш дорогой Профессор — мы всегда будем помнить Вас и продолжать Ваши дела!

*Коллектив кафедры химической технологии
тугоплавких неметаллических и силикатных материалов
СПбГТИ (ТУ)*