

ISSN 0044-1856

Том 61, Номер 1

Январь – Февраль 2025



ЖУРНАЛУ
60
ЛЕТ

ОСНОВАН
в 1965 году

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ



НАУКА

— 1727 —

Российская академия наук

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ

Том 61 № 1 2025 Январь–Февраль

Основан в 1965 г.

Выходит 6 раз в год

ISSN: 0044-1856

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор
А.Ю. Цивадзе

Редакционная коллегия

Н.П. Алешин, В.В. Арсланов,
Т.Р. Асламазова (ответственный секретарь),
М.Н. Варгафтик, Ю.Г. Горбунова,
В.П. Григорьев, Е.А. Гудилин, А.П. Захаров, Е.Н. Каблов,
В.А. Котенев (заместитель главного редактора), Ю.И. Кузнецов,
Е.И. Мальцев, А.И. Маршаков, Г.А. Петухова, С.М. Решетников,
Н.Б. Урьев, А.А. Фомкин, А.И. Щербаков

Зав. редакцией О.Н. Никитина

Адрес редакции: 119991, Москва, Ленинский просп., 14

Телефон: +7 (495) 955-46-84

E-mail: m-protect@phyche.ac.ru, m-protect@mail.ru, mprotect@pran.ru

Москва
ФГБУ «Издательство «Наука»

СОДЕРЖАНИЕ

Том 61, номер 1, 2025

Физико-химические процессы на межфазных границах

Влияние добавок аминокислот на свойства углеродного сорбента, модифицированного салициловой кислотой

А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянкова, М. С. Делягина, А. В. Лавренов 3

Обратимость адсорбции сульфаниламида на мезопористом углеродном сорбенте

*А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянкова, М. С. Делягина,
А. Б. Арбузов, А. В. Лавренов* 11

Моделирование циклических процессов сорбции-десорбции в системах адсорбционного аккумулирования природного газа на основе нанопористого углеродного адсорбента из торфа

*И. Д. Шелякин, И. Е. Меньшиков, А. В. Школин, С. С. Чугаев, А. Е. Гринченко,
А. В. Шапагин, Е. В. Хозина, А. А. Фомкин* 18

Влияние полимеризационных факторов на релаксационное поведение статистических акрилатных полимеров

В. А. Ломовской, Т. Р. Асламазова, В. А. Котенев 42

Наноразмерные и наноструктурированные материалы и покрытия

Комплексы полианилина с сульфированным полисульфоном, их структура и сенсорные свойства

В. А. Кабанова, О. Л. Грибкова, С. И. Позин, В. А. Тверской, А. А. Некрасов 56

Жаростойкие покрытия на основе высокоецентропийного сплава (MoTaNbZrHf)SiB с повышенным содержанием кремния, полученные методом магнетронного распыления

Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Чертова, Н. В. Швындина, Е. А. Левашов 67

Новые вещества, материалы и покрытия

Получение пигментного диоксида титана из ильменита ариадненского месторождения Приморского края

*П. С. Гордиенко, Д. В. Достовалов, С. Б. Ярусова, Д. П. Опра, Д. В. Андроносов,
И. Г. Жевтун, В. В. Суховей, С. И. Иванников* 78

Структура и физико-механические характеристики дисперсной системы пористого поливинилформала

*В. А. Ломовской, Н. А. Абатурова, А. А. Акимова, Н. Ю. Ломовская,
И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Котенев, О. А. Хлебникова* 87

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2:544.723.212:544.723.3:547-32:54-438

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК АМИНОКИСЛОТ
НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

© 2025 г. А. В. Седанова*, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянова,
М. С. Делягина, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия
*e-mail: medugli@ihcp.ru; medugli@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2025 г.

Исследовано влияние добавки аминокислот (фенилаланина, аргинина) на адсорбцию салициловой кислоты углеродным сорбентом. Изучены физико-химические свойства углеродных сорбентов, модифицированных салициловой кислотой с аминокислотами: текстурные характеристики, количественный состав поверхностных функциональных групп, pH точки нулевого заряда. Определены адсорбционные характеристики углеродного сорбента с салициловой кислотой и аминокислотами в отношении органических красителей: метиленовый голубой, метаниловый желтый.

Ключевые слова: углеродный сорбент, салициловая кислота, аминокислоты, модификация, адсорбция, метиленовый голубой, метаниловый желтый

DOI: 10.31857/S0044185625010018 EDN: LEGO GP

ВВЕДЕНИЕ

Салициловая кислота (СК) и ее производные обладают биоспецифическими свойствами (антибактериальные, противовоспалительные, антиоксидантные и др.) [1–3]. Однако использование салициловой кислоты ограничено ее растворимостью в воде и возможными побочными эффектами при высоких концентрациях: повреждающее действие слизистой оболочки желудочно-кишечного тракта, нарушение функции почек, гастро- и нефротоксичность [4, 5]. На сегодняшний день в медицине и ветеринарии применяют наружно 1–2% спиртовые растворы салициловой кислоты и мази на ее основе (содержание СК 2–10%) [6, 7].

Разработка комплексных препаратов на основе матриц (носителей) различной природы, в том числе углеродных сорбентов, с нанесенной

салициловой кислотой позволяет увеличить эффективность действия, пролонгировать биологическую активность СК и снизить токсичность лекарственных препаратов. Известны аппликационные гемостатические имплантанты, модифицированные салициловой кислотой, препараты для лечения остеопороза на основе полисалициловой кислоты, модифицированные СК пленки хитозана с антиоксидантными и антибактериальными свойствами и др. [8–10].

Изучение закономерностей и механизмов адсорбции салициловой кислоты на углеродных сорбентах представляет большой интерес, особенно в присутствии других веществ (аминокислот, производных СК, фенола и др.). Известны результаты исследований [11], согласно которым адсорбционная емкость сорбентов (модифицированная сверхсшитая поли(стирол-со-дивинилбензольная) смола) в отношении

салициловой кислоты в присутствии фенола возрастает. Наблюдаемый эффект достигается за счет того, что фенол более гидрофильный, чем салициловая кислота, поэтому он в большей степени вступает во взаимодействие с молекулами воды, тем самым повышая адсорбционные взаимодействия салициловой кислоты с поверхностью смол.

Показано, что присутствие аминокислот положительно сказывается на адсорбции салициловой кислоты на минералах. Аминогруппы в составе кислот проявляют повышенное адсорбционное сродство к ароматическим кислотам в результате кислотно-основного взаимодействия [12, 13].

Известно, что присутствие сульфосалициловой кислоты в растворе приводит к увеличению количества салициловой кислоты, адсорбированной на полимерном сорбенте [14]. За счет присутствия в составе кислоты сульфогруппы ее растворимость лучше, чем у салициловой кислоты. Таким образом, молекулы сульфосалициловой кислоты экранируют взаимодействие между молекулами воды и салициловой кислоты, повышая адсорбцию последней на смоле.

Широкое внимание уделяется и исследованиям совместной адсорбции веществ различной природы на углеродных материалах, преимущественно активных углях. Установлено, что адсорбция Cr (IV) из водных растворов порошковым активированным углем увеличивается при добавлении гуминовых кислот различной концентрации [15]. Адсорбция аминокислот на поверхности углеродных нанотрубок протекает через образование мономеров и кластеров на поверхности сорбента [16]. Результаты исследований на коммерческом активированном угле показали, что присутствие второго компонента способствует адсорбции первого (кофеин, диклофенак) по сравнению с адсорбцией из индивидуальных растворов [17].

В данной работе в качестве добавок выбраны аминокислоты различной природы: фенилаланин (ароматическая альфа-аминокислота) и аргинин (алифатическая основная альфа-аминокислота) [18, 19]. Фенилаланин и аргинин широко применяются для модификации различных видов материалов [20–26].

Известны исследования модификации диоксида титана (IV) салициловой кислотой и аргинином [27]. Данные об адсорбции салициловой кислоты на углеродных материалах в присутствии аминокислот в литературе отсутствуют.

Цель данной работы – совместная адсорбция салициловой кислоты с аминокислотой (фенилаланин, аргинин) из водных растворов образцами углеродного сорбента. Рассматриваемые задачи: установление влияния добавки аминокислоты на адсорбционные характеристики углеродного сорбента в отношении салициловой кислоты; изучение физико-химических и адсорбционных свойств углеродных образцов до и после контакта с салициловой кислотой (с добавками аминокислот и без них).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – гранулированный углеродный сорбент (УС, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск, Россия). В качестве адсорбтивов (модификаторов) применяли салициловую кислоту (СК, 99%, Sigma-Aldrich, Германия), фенилаланин (Фен, о.с.ч., “Омскреактив”, Россия), аргинин (Арг, 99%, Panreac, Испания), в качестве веществ, моделирующих токсичные органические соединения, – красители метиленовый голубой (МГ, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия) и метаниловый желтый (МЖ, 98%, Merk Schuchardt OHG, Германия).

Удельную поверхность образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США). Титриметрическим методом Н.Р. Boehm определяли количественное содержание функциональных групп на поверхности исследуемых образцов. Адсорбцию исследовали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр CECIL-1021, Cecil Instruments Limited, Англия). Для проведения адсорбции при встрихивании использовали шейкер Edmund Buehler SM 30 В (Buehler, Германия). pH растворов определяли на pH-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG, Германия). pH точки нулевого заряда исследуемых сорбентов определяли методом “дрейфа pH” [28].

Физико-химические характеристики адсорбтивов представлены в табл. 1.

Адсорбцию салициловой кислоты с аминокислотой на углеродном сорбенте проводили при условиях, аналогичных для адсорбции салициловой кислоты из индивидуального раствора. Красители сорбировали при условиях, идентичных для их адсорбции на углеродном сорбенте с салициловой кислотой [34].

Каждый эксперимент по адсорбции повторяли дважды и определяли среднее значение.

Таблица 1. Физико-химические характеристики адсорбтивов [29–33]

Физико-химические характеристики	СК	Фен	Арг	МГ	МЖ
Структура	<chem>O=C(Oc1ccccc1)C(=O)O</chem>	<chem>CC(C(=O)O)Cc1ccccc1N</chem>	<chem>NCCNCCNCC(=O)O</chem>	<chem>CC(C)N1Cc2ccccc2Sc3cc(C(=O)NCCNCC(=O)O)cc(C(=O)NCCNCC(=O)O)c3Cl</chem>	<chem>[O-][Na+]S(=O)(=O)c1ccc(cc1)N=Nc2ccc(cc2)Nc3ccccc3</chem>
Молекулярная масса, г/моль	138.1	165.2	174.2	319.9	375.4
Размер молекул, нм	0.70×0.60	0.70×0.50	0.80×0.60	0.61×1.45	0.59×1.45
pKa/pI	pKa = 2.97 pI = 5.48	pKa = 2.20 pI = 5.48	pKa = 12.48 pI = 10.76	pKa = 3.80	pKa = 1.30

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование адсорбционных свойств углеродного сорбента

На углеродном сорбенте исследована адсорбция фенилаланина из водного раствора в интервале концентраций 100–2500 мг/л при условиях: объемное соотношение “сорбент–раствор аминокислоты” 1/50, статические условия, температура 25°C, pH = 4–6, продолжительность процесса 24 ч (рис. 1).

С ростом концентрации фенилаланина увеличивается количество адсорбированной на углеродном сорбенте аминокислоты. Для концентраций фенилаланина 2000 и 2500 мг/л не наблюдается изменение величины адсорбции, что свидетельствует о наступлении относительного равновесия в системе между процессами

адсорбция–десорбция и образовании монослоя. Максимальное количество адсорбированного фенилаланина за 24 ч составило 69.6 мг/г при концентрации исходного раствора фенилаланина 2000 мг/л.

Адсорбционные характеристики углеродного сорбента в отношении фенилаланина определяли по уравнению мономолекулярной адсорбции Ленгмюра и уравнению Фрейндлиха (табл. 2).

Показано, что в интервале равновесных концентраций 1.1–1585.6 мг/л изотерма адсорбции фенилаланина на углеродном сорбенте описывается уравнением Ленгмюра.

Проведен эксперимент по адсорбции салициловой кислоты на углеродном сорбенте. Условия: водные растворы, состоящие из смеси салициловой кислоты с заданной концентрацией (100–1500 мг/л) и постоянной концентрации фенилаланина (2000 мг/л), объемное

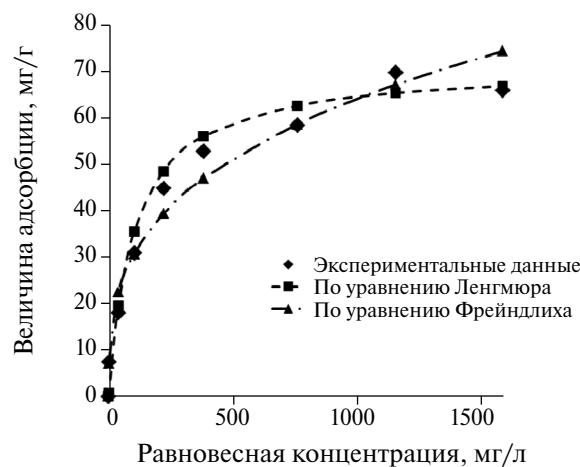


Рис. 1. Зависимость адсорбции фенилаланина от его концентрации на углеродном сорбенте.

Таблица 2. Параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха для адсорбции фенилаланина углеродным сорбентом

Параметры	Углеродный сорбент
	Уравнение Ленгмюра
$a_{\text{теор}}$, мг/г	70.9
K_L , л/мг	0.01
r^2	0.991
Уравнение Фрейндлиха	
$a_{\text{теор}}$, мг/г	74.1
K_f	6.82
$1/n$	0.324
r^2	0.976

Примечание: $a_{\text{теор}}$ – максимальная теоретическая величина адсорбции; r^2 – коэффициент корреляции; K_L – константа уравнения Ленгмюра; K_f , n – постоянные уравнения Фрейндлиха.

соотношение “сорбент–раствор кислот” 1/50, статические условия (постоянное встряхивание), температура 25°C, pH = 2, время контакта 24 ч. В аналогичных условиях исследована адсорбция салициловой кислоты с заданной концентрацией (100–1500 мг/л) на углеродном сорбенте из водного раствора в присутствии аргинина (2000 мг/л) (рис. 2)

Установлено, что салициловая кислота без добавления в систему аминокислот на образце УС адсорбируется за 4 ч, в присутствии аминокислот – 24 ч. Но по количеству СК адсорбируется больше в присутствии аминокислот: из индивидуального раствора СК – 90.0 ± 1.8 мг/г; в присутствии фенилаланина – 98.7 ± 2.0 мг/г, в присутствии аргинина – 95.2 ± 1.9 мг/г.

Экспериментальная кривая адсорбции салициловой кислоты из индивидуального раствора углеродным сорбентом в интервале равновесных концентраций 1.0–210.0 мг/л описывается уравнением Фрейндлиха: $r^2 = 0.990$, $K_f = 18.65$, $1/n = 0.31$. Экспериментальные адсорбционные кривые при совместной адсорбции салициловой кислоты и аминокислот описать уравнением Ленгмюра или Фрейндлиха не удалось (коэффициенты корреляции ниже 0.8).

При повышении равновесной концентрации салициловой кислоты до 143 мг/л ее адсорбция из индивидуального раствора выше, чем в присутствии аминокислот. Это можно объяснить тем, что протекает конкурентная сорбция за счет дисперсионного взаимодействия между адсорбентом и адсорбтивами за свободные

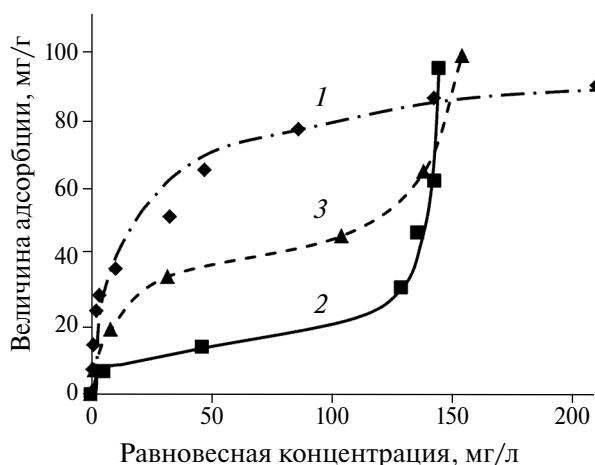


Рис. 2. Зависимость адсорбции салициловой кислоты от ее концентрации на углеродном сорбенте из индивидуального раствора салициловой кислоты (1), в присутствии аргинина (2) и фенилаланина (3).

активные центры на углеродном сорбенте, так как по своим молекулярным размерам салициловая кислота, фенилаланин и аргинин сопоставимы (табл. 1) и не превышают средний размер пор углеродного сорбента (4 нм) [13].

В области высоких равновесных концентраций (более 143 мг/л) величина адсорбции салициловой кислоты на углеродном сорбенте выше в присутствии аминокислот, чем из индивидуального раствора, что обусловлено образованием водородной связи между карбоксильными группами салициловой кислоты и аминогруппами аргинина и фенилаланина [35, 36].

Изучение адсорбции СК из более концентрированных растворов затруднено ввиду ее ограниченной растворимости в воде.

Физико-химические свойства исследуемых образцов

Исследованы физико-химические свойства образцов углеродных сорбентов после адсорбции салициловой кислоты: в присутствии фенилаланина (образец УС-СК-Фен), аргинина (образец УС-СК-Арг) в сравнении с исходным углеродным сорбентом (образец УС) и сорбентом, модифицированным салициловой кислотой (образец УС-СК).

Для всех образцов характерна мезопористая структура с размером пор 4–6 нм (табл. 3). В процессе модификации наблюдается снижение удельной поверхности в сравнении с исходным образцом УС в 1.9 раза для образца УС-СК, в 2 раза для образца УС-СК-Фен и в 2.3 раза для образца УС-СК-Арг (табл. 3).

Титриметрическим методом Н.Р.Boehm определено количество кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых углеродных сорбентов (табл. 4, рис. 3).

Для модифицированных углеродных сорбентов после адсорбции наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп по сравнению с исходным сорбентом. Адсорбция салициловой кислоты из индивидуального раствора и в присутствии фенилаланина приводит к увеличению доли кислых групп с 61% отн. для исходного сорбента до 89% отн. для образца УС-СК и до 83% для образца УС-СК-Фен. Для образца УС-СК-Арг, наоборот, наблюдается снижение доли кислых групп до 38% отн. и увеличение доли основных групп с 39 до 62% отн., что обусловлено основным характером аргинина, адсорбированного на поверхности углеродного сорбента совместно с салициловой кислотой.

Таблица 3. Текстурные характеристики образцов

Образец	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$, м ² /г	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Средний размер пор, нм
УС	311	0.294	0.253	0.041	4
УС-СК	160	0.234	0.234	—	5
УС-СК-Фен	155	0.208	0.208	—	5
УС-СК-Арг	136	0.219	0.208	—	6

Таблица 4. Содержание кислородсодержащих групп на поверхности углеродных сорбентов и рНтнз

Образец	Кислые группы, мг-экв/г		Основные группы, мг-экв/г	рНтнз
	карбоксильные группы	фенольные группы		
УС	0.032	0.033	0.042	7.0
УС-СК	0.082	0.048	0.016	2.3
УС-СК-Арг	0.012	0.038	0.082	5.6
УС-СК-Фен	0.058	0.037	0.020	2.1

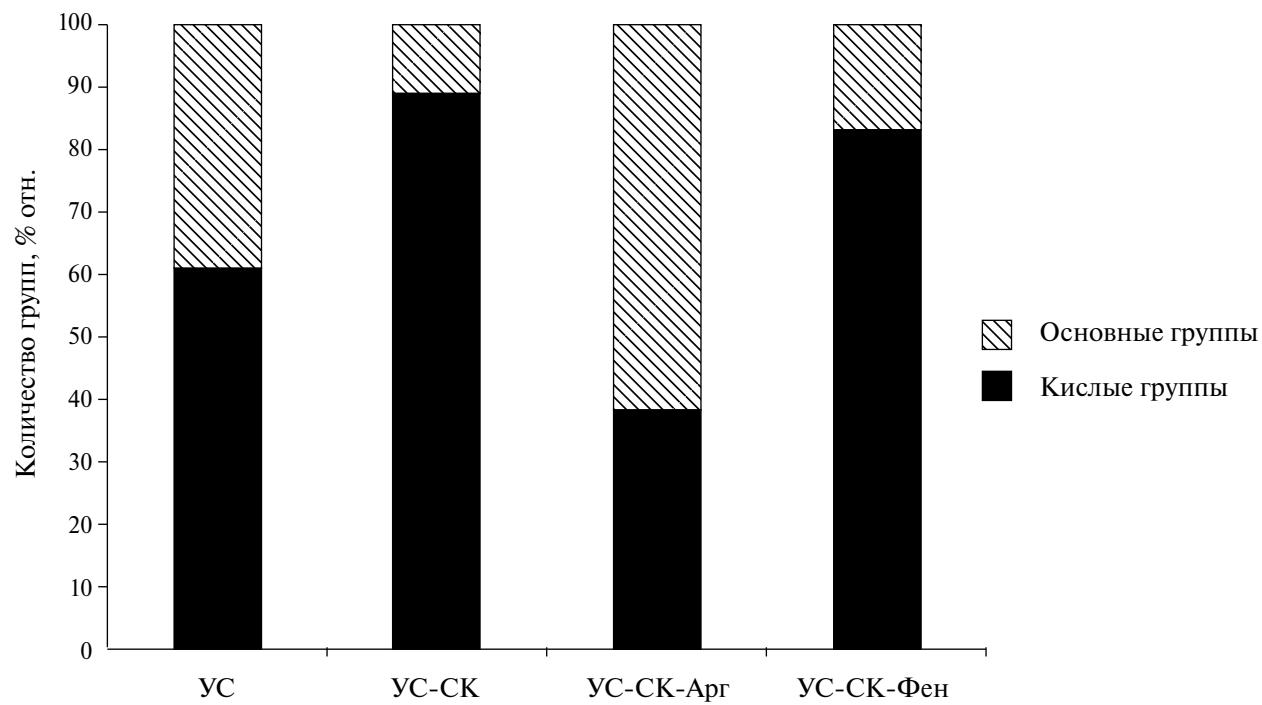


Рис. 3. Соотношение кислородсодержащих групп на поверхности исследуемых сорбентов.

Методом “дрейфа рН” определено рН точки нулевого заряда исследуемых углеродных сорбентов (табл. 4). Из представленных данных видно, что адсорбция салициловой кислоты из индивидуального раствора и в присутствии фенилаланина на углеродном сорбенте приводит к смещению рН в кислую область, что обусловлено кислой природой адсорбтивов. Для образца углеродного сорбента, модифицированного салициловой кислотой в присутствии аргинина, наблюдается смещение рНтнз в щелочную область, что связано с основной природой аргинина.

Адсорбция метиленового голубого на модифицированных углеродных сорбентах

Исследована адсорбция метиленового голубого в интервале концентраций 0.10–2.00 мг/мл на углеродных сорбентах УС-СК-Фен, УС-СК-Арг из водного раствора при условиях: объемное соотношение “сорбент–раствор” 1/10, статические условия (периодическое перемешивание), температура 25°C, естественный рН, время контакта 24 ч.

На рис. 4 представлены адсорбционные кривые МГ на углеродном сорбенте (УС), углеродном сорбенте с салициловой кислотой (УС-СК) [34] и углеродном сорбенте с салициловой кислотой и аминокислотами (УС-СК + Фен, УС-СК-Арг).

В табл. 5 представлены экспериментальные величины адсорбции красителя МГ на исследуемых образцах.

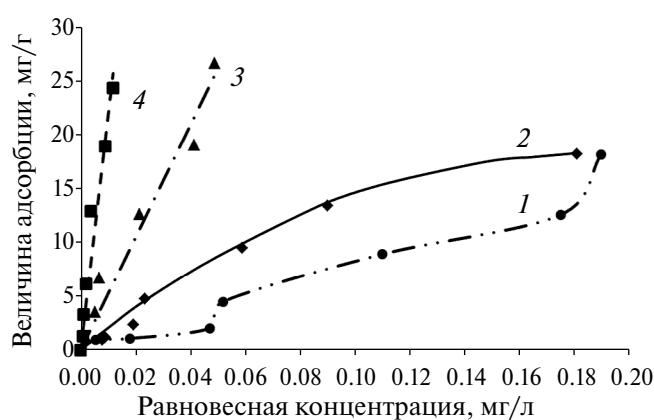


Рис. 4. Зависимость адсорбции МГ от его концентрации на исходном углеродном сорбенте (1), углеродном сорбенте с салициловой кислотой (2), углеродном сорбенте с салициловой кислотой и аргинином (3) и углеродном сорбенте с салициловой кислотой и фенилаланином (4).

Таблица 5. Адсорбция красителей на исследуемых углеродных сорбентах

Сорбент	Величина адсорбции МГ, мг/г	Величина адсорбции МЖ, мг/г
УС	18.1 ± 0.4	33.7 ± 0.7
УС-СК	18.2 ± 0.4	24.7 ± 0.5
УС-СК-Фен	24.3 ± 0.5	26.9 ± 0.5
УС-СК-Арг	26.6 ± 0.5	29.7 ± 0.6

В области равновесных концентраций 0.0009–0.0118 мг/мл изотерма адсорбции МГ на сорбенте УС-СК-Фен описывается уравнением Ленгмюра: $r^2 = 0.61$, $K_L = 67.7$ мл/мг, $a_{max} = 21.9$ мг/г. В области равновесных концентраций 0.0019–0.0488 мг/мл изотерма адсорбции МГ на образце УС-СК-Арг описывается уравнением Фрейндлиха: $r^2 = 0.97$, $K_F = 353$, $1/n = 0.87$.

Установлено, что в интервале концентраций метиленового голубого 0.10–2.00 мг/мл равновесие в системе устанавливается за 24 ч. С ростом концентрации МГ величина адсорбции закономерно увеличивается. Максимальное количество метиленового голубого адсорбируется на модифицированных углеродных сорбентах с салициловой кислотой и аминокислотами.

Основными факторами, определяющими адсорбционную способность углеродных материалов в отношении МГ, являются их удельная поверхность, пористая структура и наличие на поверхности функциональных групп [37, 38]. Увеличение адсорбционной способности модифицированных углеродных сорбентов с салициловой кислотой и аминокислотами в отношении МГ обусловлено взаимодействием кислород- и азотсодержащих функциональных групп с молекулами красителя за счет водородных связей и электростатического притяжения [39–41].

Это так же согласуется с предположением о том, что азотсодержащие поверхностные группы вносят больший вклад в адсорбцию МГ на углеродной поверхности за счет электростатического притяжения неподеленной электронной пары атома азота и катиона красителя [42].

Адсорбция метанилового желтого на модифицированных углеродных сорбентах

Исследована адсорбция метанилового желтого (МЖ) в интервале концентраций 0.10–2.00 мг/мл на углеродных сорбентах УС-СК-Фен, УС-СК-Арг из водного раствора при условиях: объемное соотношение “сорбент–раствор” 1/10, статические условия (периодическое перемешивание), температура 25°C, естественный pH, время контакта 24 ч.

На рис. 5 представлены адсорбционные кривые МЖ исходным углеродным сорбентом (УС), углеродным сорбентом с салициловой кислотой (УС-СК) [34] и углеродным сорбентом с салициловой кислотой и аминокислотами (УС-СК-Фен, УС-СК-Арг). В табл. 5 представлены экспериментальные величины адсорбции метанилового желтого на исследуемых сорбентах.

В области равновесных концентраций 0.00024–0.00837 мг/мл изотерма адсорбции МЖ на образце УС-СК-Фен описывается уравнение Фрейндлиха: $r^2 = 0.96$, $K_F = 1063$, $1/n = 0.76$. Экспериментальные адсорбционные кривые при адсорбции МЖ на образце УС-СК-Арг описать уравнением Ленгмюра или Фрейндлиха не удалось (коэффициенты корреляции ниже 0.8).

Установлено, что в интервале исходных концентраций метанилового желтого 0.10–2.00 мг/мл продолжительность адсорбции составила 24 ч. С ростом концентрации МЖ величина адсорбции закономерно увеличивается. Максимальной адсорбционной способностью в отношении красителя МЖ обладает исходный углеродный сорбент УС, что обусловлено его большей удельной поверхностью. Образцы, модифицированные салициловой кислотой и аминокислотами, превосходят по данному показателю углеродный сорбент, модифицированный салициловой кислотой. Это может быть обусловлено ионным взаимодействием между сульфогруппой красителя, находящегося в растворе в ионном виде, и аминогруппой модификаторов [33, 43, 44].

Все исследуемые сорбенты характеризуются высокой адсорбционной способностью по отношению к метаниловому желтому. Этому способствует природа красителя, который находится в растворе в анионной форме и в щелочной среде pH = 9.6, при котором происходит адсорбция красителя на углеродных сорбентах [45, 46].

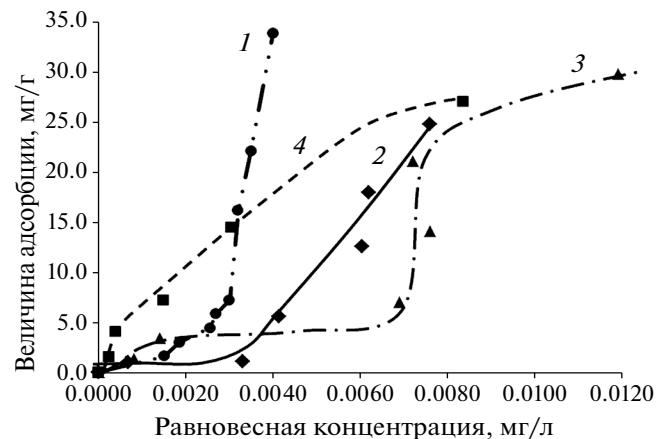


Рис. 5. Зависимость адсорбции МЖ от его концентрации на исходном углеродном сорбенте (1), углеродном сорбенте с салициловой кислотой (2), углеродном сорбенте с салициловой кислотой и аргинином (3) и углеродном сорбенте с салициловой кислотой и фенилаланином (4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика модификации углеродного сорбента путем совместной адсорбции салициловой кислоты с аминокислотами из водного раствора (аргинин, фенилаланин). Показано, что присутствие аминокислоты в растворе увеличивает адсорбционную способность углеродного сорбента по отношению к салициловой кислоте за счет образования водородной связи между карбоксильными группами салициловой кислоты и аминогруппами аргинина и фенилаланина.

Установлено, что добавка аминокислоты в процессе модификации углеродного сорбента салициловой кислотой увеличивает адсорбционную способность сорбента по отношению к красителям метиленовому голубому в 1.5 раза и метаниловому желтому в 1.2 раза за счет дополнительных взаимодействий между сульфогруппой МЖ, диметиламиногруппами МГ и атомом азота в аминогруппе кислот на поверхности углеродного сорбента.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность ведущему научному сотруднику ЦНХТ ИК СО РАН В.А. Дроздову за обсуждение полученных результатов. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перевозкина М.Г.* // Фундаментальные исследования. 2015. № 2. Т.8. С. 1681–1688.
2. *Sorzabal-Bellido I., Diaz-Fernandez Y.A., Susarrey-Arce A. et al.* ACS Appl. Bio Mater. V. 20192. P. 4801–4811.
3. *Randjelović P., Veljković S., Stojiljković N. et al.* // Acta Facultatis Medicinae Naissensis. 2015. V. 32. № 4. P. 259–265.
4. *Cox P.G., Moons W.M., Russel F.G., van Ginneken C.A.* // Pharmacol. Toxicol. 1991. V. 68. № 5. P. 322–328.
5. *Kaur B., Singh P.* // Bioorg. Chem. 2022. V. 121. P. 105663–105678.
6. *Кияшев Д.К.* // Вестник КазНМУ. 2014. № 4. С. 293–301.
7. *Ерофеева Л.Н., Сучкина Д.А.* // Медицина. 2019. Т. 7. № 4. С. 34–42.
8. *Липатов В.А., Лазаренко С.В., Сотников К.А. и др.* // Наука молодых. 2020. Т. 8. № 1. С. 45–52.
9. *Li Y., Cai B., Zhang Z. et al.* // Acta Biomater. 2021. V. 130. P. 435–446.
10. *Hu F., Sun T., Xie J. et al.* // J. Mol. Struct. 2021. V. 1223. P. 129237–12943.
11. *Huang J., Wang G., Huang K.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. № 2. P. 715–721.
12. *Zhang W., Chen J., Pan B., Zhang Q.* // Adsorpt. Sci. Technol. 2005. V. 23. № 9. P. 751–762.
13. *Gao J., Jansen B., Cerli C. et al.* // Eur. J. Soil Sci. 2017. V. 68. P. 667–677.
14. *Liu F., Chen J., Zhang Q. et al.* // Chinese J. Polym. Sci. 2005. V. 23. № 4. P. 373–378.
15. *Chen Y., Qian Y., Ma J. et al.* // Sci. Total Environ. 2022. V. 817. P. 153081–153089.
16. *Butyrskaya E.V., Zapryagaev S. A., Izmailova E. A.* // Carbon. 2019. V. 143. P. 276–287.
17. *Medina F., Aguiar M.B., Parolo M.E., Avena M.J.* // J. Environ. Manage. 2021. V. 278. P. 111523–111532.
18. *Anwar R., Koparir P., Qader I., Ahmed L.* // Cumhuriyet Science J. 2021. V. 42. P. 576–585.
19. *McRae M.P.* // J. Chiropr. Med. 2016. V. 15. № 3. P.184–189.
20. *Li S., Yang M., Jin R. et al.* // Electrochim. Acta. 2020. V. 364. P. 137290–137299.
21. *de Araújo D.T., Ciuffi K.J., Nassar E.J. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 4. P. 100081-100089.
22. *Wang Y., Ji W., Xu Y. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 2021. V. 608. P. 125557–1255678.
23. *Li M., Li N., Qiu W. et al.* // J. Colloid Interface Sci. 2022. V. 607. № 2. P. 1849–1863.
24. *Turov V.V., Gur'ko V.M., Krupska T.V. et al.* // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. 2021. V. 624. P. 126844–126854.
25. *Chai Z., Li C., Zhu Y. et al.* // Int. J. Biol. Macromol. 2020. V. 165. P. 506–516.
26. *Naushad M., Alqadami A.A., AlOthman Z.A. et al.* // J. Mol. Liq. 2019. V. 293. P. 111442–111450.
27. *Li L., Zhang Q.L., Fan H.L. et al.* // Wuji Cailiao Xuebao J. Inorg. Mater. 2016. V. 31. № 4. P. 413–420.
28. *Nouha S., Souad N.S., Abdelmottalab O.* // J. Chil. Chem. Soc. 2019. V. 64. № 1. P. 4352–4359.
29. *Choi J., Shin W.S.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 898–914.
30. *Alves C.C.O., Franca A.S., Oliveira L.S.* // LWT – Food Sci. Technol. 2013. V. 51. № 1. P. 1–8.
31. *Shukla D., Trout B.L.* // J. Phys. Chem. B. 2010. V. 114. № 42. P. 13426–13438.
32. *Sousa H.R., Silva L.S., Sousa P.A.A. et al.* // J. Mater. Res. Technol. 2019. V. 8. № 6. P. 5432–5442.
33. *Georgin J., da Boit Martinello K., Franco D.S.P. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 1. P. 107006–107017.
34. *Sedanova A.V., P'yanova L.G., Kornienko N.V. et al.* // J. Mater. Sci. 2023. V. 58. P. 11469–11485.
35. *Xiao G.Q., Li H., Xu M.C.* // J. Appl. Polym. Sci. 2013. V. 127. P. 3858–3863.
36. *Gao J., Jansen B., Cerli C. et al.* // Eur. J. Soil Sci. 2017. V. 68. P. 667–677.
37. *Li S., Huang L., Zhang H. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 540. P. 148386–148395.
38. *Jahan N., Roy H., Reaz A.H. et al.* // Case Stud. Chem. Environ. Eng. 2022. V. 6. P. 100239–100249.
39. *Hessien M.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 4526–4542.
40. *He Y., Ni L., Gao Q. et al.* // Molecules. 2023. V. 28. P. 3410–3425.
41. *Liang C., Shi Q., Feng J. et al.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. № 11. P. 1814–1832.
42. *Thang N.H., Khang D.S., Hai T.D. et al.* // RSC Adv. 2021. V. 11. № 43. P. 26563–26570.
43. *Guo X., Wei Q., Du B. et al.* // Appl. Surf. Sci. 2013. V. 284. P. 862–869.
44. *Adnan Omer M., Khan B. et al.* // Water. 2022. V. 14. P. 4139–4153.
45. *Athari M., Fattahi M., Khosravi-Nikou M. et al.* // Sci. Rep. 2022. V. 12. P. 20415–20430.
46. *Alkhabbas M., Al-Ma'abreh A.M., Edris G. et al.* // Int. J. Environ. Res. Public Health. 2023. 20. P. 3280–3294.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 661.183.2:544.723.212:544.723.3:547-32:54-438

ОБРАТИМОСТЬ АДСОРБЦИИ СУЛЬФАНИЛАМИДА
НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ СОРБЕНТЕ

© 2025 г. А. В. Седанова, Н. В. Корниенко, Л. Г. Пьянова, М. С. Делягина*,
А. Б. Арбузов, А. В. Лавренов

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск – 40, 644040 Россия
*e-mail: medugli@ihcp.ru; medugli@mail.ru

Поступила в редакцию 13.03.2024

После доработки 27.11.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2025 г.

Исследована адсорбция сульфаниламида в статических и динамических условиях на углеродном сорбенте. Показана возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Изучены физико-химические свойства углеродного сорбента после адсорбции сульфаниламида в статических условиях: текстурные характеристики, качественный и количественный состав поверхностных функциональных групп, pH точки нулевого заряда. Определена адсорбционная способность углеродного сорбента с сульфаниламидом в отношении органических красителей: метиленовый голубой, метаниловый желтый, бриллиантовый синий, метиловый красный, метиловый оранжевый.

Ключевые слова: углеродный сорбент, сульфаниламид, адсорбция, десорбция, органические красители

DOI: 10.31857/S0044185625010029 EDN: LEBMUG

ВВЕДЕНИЕ

Сульфаниламид (СФА) – действующее вещество синтетических противомикробных препаратов широкого спектра действия для лечения бактериальных инфекций человека и животных. Эффективен в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий, некоторых грибов и простейших. Сульфаниламид проявляет противораковую, антибактериальную, противовоспалительную, мочегонную и противосудорожную активность [1]. В настоящее время выпускается в форме порошков наружного применения и мазей [2–4].

Основными факторами, ограничивающими применение сульфаниламида, является его ограниченная растворимость в воде и проявление резистентности у некоторых видов бактерий [5]. Одним из возможных путей решения

данной проблемы является использование метода сольватации [6] (добавление некоторого количества сорасторовителя к основному растворителю для увеличения растворимости СФА) или синтез водорастворимых производных сульфаниламида [7, 8]. Другое решение заключается в получении композиционных материалов, где активное вещество (сульфаниламид) наносится на носитель. В качестве носителя могут применяться углеродные материалы, которые в настоящее время используются в качестве адсорбентов для удаления сульфаниламидов из природных и сточных вод [9–11].

Известны разработки альгинатных гидрогелевых волокон, содержащих сульфаниламид, для получения эффективной раневой повязки [12], мезопористые органокремнеземы с димочевиной и органокремнеземом с сульфаниламидным мостиком для создания систем контролируемого

высвобождения лекарств [13], новый тип потенциальных многоцелевых антимикробных трехкомпонентных гибридов сульфаниламидов в комбинации пиридина и азолов [14], композитные электропряденные нановолокна хитозан-поливиниловый спирт (ПВС) с наночастицами серебра и наполненные сульфаниламидом для ускоренного заживления ран [15].

Цель данной работы – изучение процессов адсорбции–десорбции сульфаниламида из водных растворов на мезопористом углеродном сорбенте в статических и динамических условиях. Исследование физико-химических свойств углеродного сорбента после адсорбции сульфаниламида. Оценка адсорбционных характеристик сорбентов в отношении красителей различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – гранулированный углеродный мезопористый сорбент типа Сибунит (УС, ЦНХТ ИК СО РАН, Омск, Россия). В качестве адсорбтива применяли сульфаниламид (99%, Sigma-Aldrich, Германия), органических красителей – метиленовый голубой (МГ, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия), метаниловый желтый (МЖ, 98%, Merk Schuchardt OHG, Германия), бриллиантовый синий (БС, 98%, Merk Schuchardt OHG, Германия), метиловый красный (МК, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия), метиловый оранжевый (МО, ч.д.а., “Омскреактив”, Россия).

Удельную поверхность образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота (анализатор Gemini 2380, Micromeritics, США). Титриметрическим методом Н.Р. Boehm определяли количественное содержание функциональных групп на поверхности исследуемых образцов. ИК спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре IRPrestige-21 фирмы Shimadzu в диапазоне 350–7900 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} и числом накопления спектров 50. Спектры представлены после обработки в программном пакете ORIGIN (коррекция базовой линии и сглаживания). Адсорбцию/десорбцию исследовали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр CECIL-1021, Cecil Instruments Limited, Англия). pH растворов определяли на pH-метре Sartorius PP-20 (Sartorius AG, Германия). pH точки нулевого заряда исследуемых сорбентов определяли методом “дрейфа pH” [16].

Концентрацию адсорбтивов определяли спектрофотометрическим методом на кювете с длиной слоя 10 мм с максимумом поглощения при длине волны для сульфаниламида 257 \pm 1 нм,

метиленового синего 613 \pm 1 нм, метанилового желтого 440 \pm 1 нм, бриллиантового синего 583 \pm 1 нм, метиленового красного 295 \pm 1 нм, метилового оранжевого 472 \pm 1 нм. Статическую адсорбцию–десорбцию сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте исследовали в интервале концентраций 100–8000 мг/л при условиях: объемное соотношение сорбент/раствор СФА 1/10, статические условия, температура 25°C, естественный pH 6, продолжительность процесса 48 ч. Динамическую адсорбцию сульфаниламида проводили в колонке (высота 40 см, внутренний диаметр 1.5 см) по методике [17]. Засыпали углеродный сорбент объемом 5 мл и непрерывно подавали раствор сульфаниламида с концентрацией 8000 мг/л. Отбирали через каждые 15 мин пробы объемом 10 мл до достижения исходной концентрации. Рассчитывали полную динамическую обменную емкость и динамическую обменную емкость углеродного сорбента по сульфаниламиду [17].

Адсорбцию красителей на исходном углеродном сорбенте и сорбенте с сульфаниламидом проводили при следующих условиях: концентрация красителя 2.0 мг/мл, температура 25°C; объемное соотношение сорбент/раствор красителя 1/10; периодическое перемешивание; время контакта 48 ч.

Десорбцию сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в водные растворы изучали при соотношении сорбент/раствор 1/10, температуре 23–37°C в течение 48 ч в условиях, моделирующих среду желудка (0.02 М HCl), кишечника (0.025 М NaHCO₃), и в физиологический раствор (0.9% NaCl). Термостат WiseBath-6 (DAIHAN SCIENTIFIC Co., Ltd, Корея) использовали для поддержания температуры образцов (37 \pm 0.5°C).

За результат испытания принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, полученных одним исполнителем, абсолютное расхождение между которыми не превышает 1.0 мг/г (относительная погрешность измерений 3–5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение процессов адсорбции–десорбции сульфаниламида на углеродном сорбенте в статических условиях

Изучена адсорбция–десорбция сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте в статических условиях (рис. 1).

Максимальное количество адсорбированного сульфаниламида за 48 ч составило 126.7 мг/г. Форма ветви адсорбции обусловлена полимолекулярным характером процесса адсорбции, что, вероятно, связано с широким диапазоном исследуемых концентраций сульфаниламида 100–8000 мг/л. Графическое изображение изотерм адсорбции–десорбции сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте (незамкнутость изотерм) свидетельствует о неполном протекании процесса десорбции [18]. Это подтверждает полученная степень десорбции СФА (не более 13%).

В литературе не найдены данные об исследовании адсорбции сульфаниламида из раствора с концентрациями более 200 мг/л. Поэтому сравнить адсорбционную способность углеродного сорбента с другими адсорбентами затруднительно.

Результаты адсорбции сульфаниламида в динамических условиях представлены на рис. 2.

Выходная кривая имеет S-образную форму. Полная динамическая обменная емкость исследуемого углеродного сорбента по сульфаниламиду составила 237.0 мг/г, динамическая обменная емкость – 7.9 мг/г.

Впервые получены данные по адсорбции сульфаниламида на углеродном сорбенте в динамических условиях. Ранее такие исследования не проводились. Установлено, что количество сульфаниламида, адсорбированного углеродным сорбентом в динамических условиях, больше в 1.9 раза, чем в статических.

В процессе адсорбции сульфаниламида из водного раствора с концентрацией 8000 мг/л на углеродном сорбенте получен образец УС-СФА, физико-химические, адсорбционные и десорбционные свойства которого были изучены.

Физико-химические свойства исследуемых образцов

Физико-химические характеристики исходного углеродного сорбента и сорбента после адсорбции сульфаниламида представлены в табл. 1.

Исследуемые образцы характеризуются мезопористой структурой с преобладающим размером пор 4–6 нм. В процессе модификации наблюдается снижение удельной поверхности в сравнении с исходным образцом в 2.6 раза.

Для углеродного сорбента УС-СФА наблюдается увеличение количества кислородсодержащих групп по сравнению с исходным сорбентом

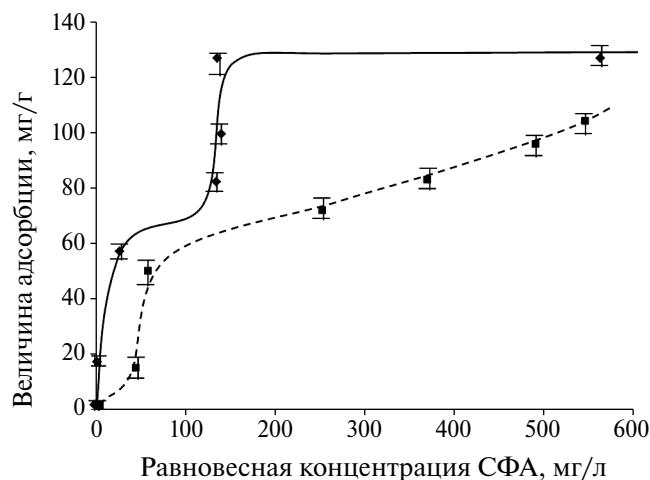


Рис. 1. Изотерма адсорбции (сплошная линия) – десорбции (пунктирная линия) сульфаниламида из водного раствора на углеродном сорбенте.

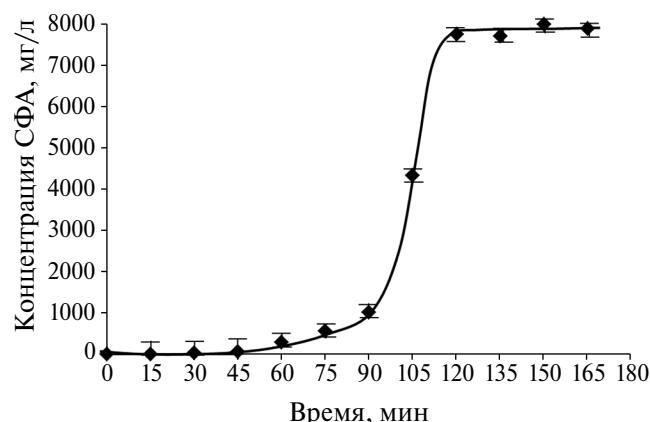


Рис. 2. Зависимость концентрации сульфаниламида на выходе из колонки от времени.

за счет основных групп в составе сульфаниламида. Увеличение основных групп на поверхности углеродного сорбента способствует смещению рНтнз в щелочную область в сравнении с исходным образцом.

Методом ИК-спектроскопии определен качественный состав поверхностных функциональных исследуемых углеродных сорбентов (рис. 3).

В ИК-спектре исходного углеродного сорбента проявляются полосы поглощения (п.п.), характерные для валентных колебаний связей C=O в карбоновых кислотах, кетонах и сложных эфирах (область 1690–1760 cm^{-1}), C=C в ароматическом кольце сопряженных систем (область

Таблица 1. Физико-химические свойства сорбентов

Показатель	Углеродные сорбенты	
	УС	УС-СФА
Удельная площадь поверхности, $S_{БЭТ}$, $\text{м}^2/\text{г}$	315 ± 5	123 ± 2
Суммарный объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.296 ± 0.010	0.214 ± 0.008
Объем мезопор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.255 ± 0.008	0.214 ± 0.008
Объем микропор, $\text{см}^3/\text{г}$	0.041 ± 0.004	—
Средний размер пор, нм	4 ± 0.2	6 ± 0.2
Количество кислородсодержащих групп, мг-экв/г	0.107 ± 0.008	0.117 ± 0.008
— кислые группы	0.065 ± 0.006	0.048 ± 0.004
— основные группы	0.042 ± 0.004	0.069 ± 0.006
pH_{TH3}	7.0 ± 0.2	9.0 ± 0.2

1500–1590 см^{-1}), С–О в фенольных и спиртовых структурах (область 1000–1200 см^{-1}), а также С–О в лактонах и эфирах фенола (область 1200–1300 см^{-1}). В ИК спектре исходного образца наблюдаются мало интенсивные п.п. при 1461 и 1373 см^{-1} , которые, вероятно, соответствуют ионам CO_3^{2-} , как примесным ионам при контакте с атмосферой.

После адсорбции сульфаниламида в ИК спектре регистрировали исчезновение п.п. в спектральной области 1700–1760 см^{-1} и появление новой интенсивной п.п. в спектральной области 1120–1160 см^{-1} , характерной для асимметричных валентных колебаний связей S=O в SO_2 -группе [19]. Частоте симметричных валентных колебаний связей S=O данной группы соответствует п.п. в спектральной области 1280–1310 см^{-1} [19].

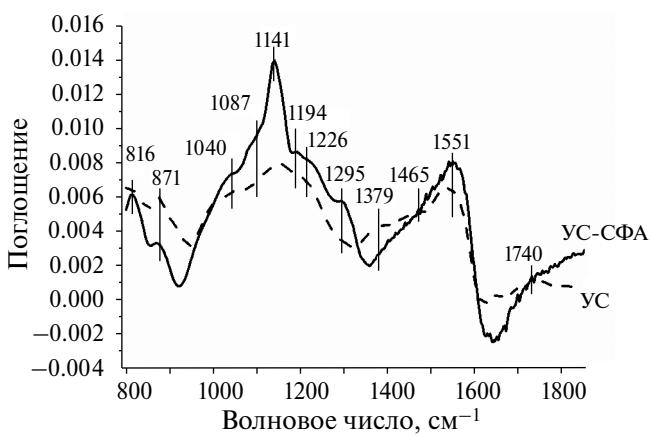


Рис. 3. ИК-спектры исследуемых образцов.

Это подтверждает адсорбцию сульфаниламида на углеродном сорбенте в заданных условиях.

Десорбция сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента УС-СФА

Спектрофотометрическим методом изучен процесс десорбции нанесенного сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в условиях, моделирующих среду желудка, кишечника, и в физиологический раствор при комнатной ($23 \pm 1^\circ\text{C}$) и повышенной температуре ($37 \pm 0.5^\circ\text{C}$).

В табл. 2 приведены результаты десорбционных исследований модифицированного образца УС-СФА-8000 с исходной концентрацией СФА 8000 мг/л.

Установлено, что в процессе десорбции сульфаниламида с поверхности модифицированного образца в течение 48 ч в заданных условиях в водный раствор гидрокарбоната натрия, моделирующий среду кишечника (0.025 н), и в физиологический раствор (хлорид натрия 0.9%) переходит ~ 8 – 10 отн. % от исходной концентрации СФА. В результате десорбции СФА происходит повышение pH физиологического раствора на 2–3 ед., что обусловлено основной природой модификатора. pH исходного раствора гидрокарбоната натрия практически не меняется.

В раствор соляной кислоты (0.02 н), моделирующий среду желудка, переходит ~ 13 отн. % СФА. pH исходного раствора соляной кислоты незначительно возрастает на 0.2–0.4 ед.

Видно, что при повышении температуры величина десорбции СФА возрастает, что

Таблица 2. Концентрация сульфаниламида и pH растворов после десорбции

Раствор	Концентрация сульфаниламида после десорбции, мг/л (отн. % от 8000 мг/л)		pH раствора, ед.		
	24 ч	48 ч	Исходное значение	после десорбции	
				24 ч	48 ч
Температура 23°C					
NaCl	579 ± 1	633 ± 2 (7.9)	6.12 ± 0.01	7.99 ± 0.06	8.20 ± 0.08
HCl	1010 ± 10	1024 ± 8 (12.8)	1.75 ± 0.01	1.94 ± 0.01	1.97 ± 0.01
NaHCO ₃	572 ± 4	612 ± 1 (7.7)	8.71 ± 0.01	8.73 ± 0.01	8.76 ± 0.01
Температура 37°C					
NaCl	810 ± 7	789 ± 4 (9.9)	5.70 ± 0.01	8.30 ± 0.01	8.62 ± 0.01
HCl	1064 ± 12	1054 ± 10 (13.2)	1.75 ± 0.01	2.08 ± 0.01	2.13 ± 0.01

свидетельствует об экзотермическом характере процесса.

Таким образом, оптимальным значением pH для десорбции СФА с исследуемого углеродного сорбента является pH 2, кислая среда (среда желудка), что обусловлено лучшей растворимостью сульфаниламида в данных условиях [20]. Это важно учитывать в дальнейших исследованиях при прогнозировании и оценке эффективности и безопасности разработанного энтеросорбента в ветеринарной и медицинской практике.

Адсорбция красителей на углеродных сорбентах

Изучена адсорбционная способность исследуемых углеродных сорбентов в отношении среднемолекулярных кислотных (анионных) красителей – метанилового желтого, бриллиантового синего, метилового красного, метилового оранжевого и основного (катионного) красителя – метиленового голубого (табл. 3, рис. 4).

В выбранных условиях исследуемые углеродные сорбенты проявляют высокую

адсорбционную способность в отношении красителей различной природы. Исходный углеродный сорбент характеризуется более высокой величиной адсорбции к исследуемым красителям, что обусловлено его большей удельной площадью поверхности (в 2.6 раза). Максимальную адсорбционную способность исходный углеродный сорбент УС проявляет по отношению к красителю метиленовому голубому, углеродный сорбент с сульфаниламидом УС-СФА – к метиловому оранжевому.

Основным механизмом адсорбции красителей бриллиантового синего и метилового оранжевого является электростатическое взаимодействие (притяжение) между разноименно заряженной поверхностью сорбента и молекулой красителя за счет анионного обмена. Для метиленового голубого, метанилового желтого, метилового красного адсорбция их на углеродной поверхности, вероятнее всего, протекает за счет образования водородных связей между функциональными группами сорбента и красителя, а так же за счет донорно-акцепторного

Таблица 3. Характеристика взаимодействия красителей и углеродных сорбентов

Краситель	pH раствора красителя	Заряд молекулы красителя	Заряд поверхности сорбента	
			УС (pНтнз = 7)	УС-СФА (pНтнз = 9)
Метиленовый голубой	3.5 ± 0.5	+	+	+
Метаниловый желтый	9.5 ± 0.5	–	–	–
Бриллиантовый синий	5.5 ± 0.5	–	+	+
Метиловый красный	3.5 ± 0.5	+	+	+
Метиловый оранжевый	6.5 ± 0.5	–	+	+

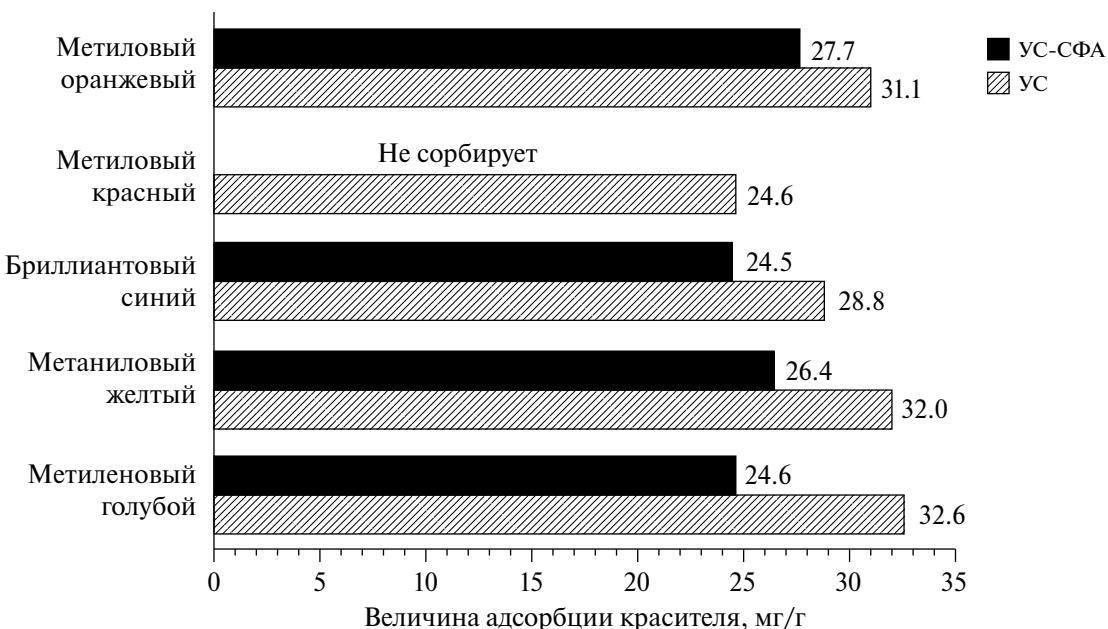


Рис. 4. Адсорбция красителей на углеродных сорбентах.

взаимодействия между органическими структурами в составе адсорбента и красителя. Для катионного красителя метиленового голубого адсорбция может протекать за счет переноса водорода от атомов катиона красителя к атому кислорода на поверхности углеродного сорбента [21]. Выбранные условия (концентрация красителя, pH, время контакта) эксперимента не способствуют адсорбции метилового красного на углеродном сорбенте с сульфаниламидом [22].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые исследована адсорбция сульфаниламида из водного раствора на углеродном мезопористом сорбенте типа Сибунит в широком диапазоне концентраций в статических и динамических условиях. Количество адсорбированного сульфаниламида в статических условиях составило 126.7 мг/г, полная динамическая обменная емкость углеродного сорбента по сульфаниламиду – 237.0 мг/г. Изучена возможность десорбции сульфаниламида с поверхности углеродного сорбента в различных условиях. Установлено, что с поверхности в кислой среде мигрирует порядка 13% сульфаниламида, повышение температуры способствует процессу десорбции модификатора.

Оценка адсорбционной способности исследуемых образцов в отношении красителей различной природы показала высокую адсорбционную

способность исходного сорбента по отношению к красителю метиленовому голубому, углеродного сорбента с сульфаниламидом – к метиловому оранжевому. Это объясняется сложными механизмами адсорбции красителей на поверхности углеродных материалов благодаря электростатическим, донорно-акцепторным взаимодействиям, водородным связям между функциональными группами сорбента и красителя.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Национальный центр исследования катализаторов”.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект FWUR-2024-0039).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ovung A., Bhattacharyya J. // Biophys. Rev. 2021. V. 13. № 2. P. 259–272.
2. Василькин Д.А., Мусина Л.Т., Поцелуева Л.А. // Здоровье – основа человеческого потенциала:

- проблемы и пути их решения. 2011. Т. 6., № 1. С. 290–291.
3. *Woolf A.D.* // Academic Press. 2022. Р. 139–148.
 4. *Демидчик Л.Г.* // Ветеринария. 1999. № 3. С. 599.
 5. *Гулий О.И., Бунин В.Д., Ларионова О.С. и др.* // Антибиотики и химиотерапия. 2015. Т. 60. № 3. Т. 4. С. 14–19.
 6. *Jeliński T., Bugalska N., Koszucka K. et al.* // *J. Mol. Liq.* 2020. V. 319. P. 114342–114357.
 7. *Акпаралиева О.А., Кызы З.А., Гапарова Ч.А., Эрназарова Б.К.* // Вестник Жалал-Абадского государственного университета. 2022. № 1. Т. 50. С. 179–184.
 8. *Povarov I.G., Efimov V.V., Lyubyashkin A.V. et al.* // *J. Sib. Fed. Univ. Chem.* 2019. V. 12. № 2. P. 240–247.
 9. *Biswal B.K., Balasubramanian R.* // *J. Clean. Prod.* 2022. V. 349. P. 131421–131436.
 10. *Xu T., Du J., Zhang J. et al.* // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 426. P. 127811–127824.
 11. *Mondol M.M.H., Jhung S.H.* // *J. Hazard. Mater.* 2022. V. 439. P. 129659–129667.
 12. *Sun X., Ma C., Gong W. et al.* // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 157. P. 522–529.
 13. *Parambadath S., Rana V.K., Moorthy S. et al.* // *J. Solid State Chem.* 2011. V. 184. № 5. P. 1208–1215.
 14. *Sui Y.-F., Li D., Wang J. et al.* // *BMCL.* 2020. V. 30. № 6. P. 126982–126988.
 15. *Ganesh M., Aziz A.S., Ubaidulla U. et al.* // *J. Ind. Eng. Chem.* 2016. V. 39. P. 127–135.
 16. *Nouha S., Souad N.S., Abdelmottalab O.* // *J. Chil. Chem. Soc.* 2019. V. 64. № 1. P. 4352–4359.
 17. *Аронбаев С.Д.* // Universum: Химия и биология. 2016. № 6 Т. 24 . С. 1–19.
 18. *Kołodyńska D., Kruckowska J., Thomas P.* // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 307. P. 353–363.
 19. *Srivastav G., Yadav B., Yadav R.K., Yadav R.A.* // *Vib. Spectrosc.* 2021. V. 112. № 103199. P. 1–18.
 20. *Delgado D.R., Martínez F.* // *J. Solution Chem.* 2014. V. 43. P. 836–852.
 21. *Shi Y., Chang Q., Zhang T. et al.* // *J. Envir. Chem. Eng.* 2022. V. 10. № 6. P. 108639–108672.
 22. *Wolski R., Bazan-Wozniak A., Pietrzak R.* // *Molecules.* 2023. V. 28. P. 6712–6730.

УДК 541.183

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
СОРБЦИИ–ДЕСОРБЦИИ В СИСТЕМАХ АДСОРБЦИОННОГО
АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА НА ОСНОВЕ
НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ ТОРФА

© 2025 г. И. Д. Шелякин, И. Е. Меньшиков*, А. В. Школин, С. С. Чугаев,
А. Е. Гринченко, А. В. Шапагин, Е. В. Хозина, А. А. Фомкин

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: i.menshchikov@gmail.com

Поступила в редакцию 01.11.2024 г.

После доработки 27.11.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2025 г.

Внедрение метода хранения природного газа в адсорбированном состоянии (АПГ) для практического использования в топливных системах транспортных средств зависит от доступности адсорбента с нужными свойствами и выработки оптимальных режимов заправки / выдачи топлива, которые обеспечат максимальную эффективность и наибольший запас хода автомобиля на одной заправке топливом. В данной работе представлены результаты моделирования цикла заправки / выдачи газа для полноразмерных АПГ баллонов (адсорбера) объемом 65 и 150 л, заполненных углеродным адсорбентом, в условиях активного терморегулирования и без для различных скоростей заправки в диапазоне от 5 до 5000 л/мин. Расчеты проводились с помощью модели с сосредоточенными параметрами, с использованием результатов измерений адсорбции метана в промышленном углеродном адсорбенте из торфяного сырья РАС-3 в интервале температур от 213 до 393 К, а также адсорбционно-стимулированной деформации адсорбента и оценке сопутствующих тепловых эффектов. Как следует из данных рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии, РАС-3 обладает неоднородными фазовыми и химическими составами, что обусловлено структурными особенностями прекурсора (торфа) и условиями активации. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, пористая структура адсорбента является преимущественно микропористой с небольшой долей мезопор. Дилатометрические измерения показали, что в процессе адсорбции метана линейные размеры гранул РАС-3 изменяются на 0.62%, а их объем – на 1.85%, что должно быть учтено при проектировании системы АПГ во избежание ее разрушения, а также для точных расчетов температурных флюктуаций, возникающих в процессе заправки / выдачи газа. В результате проведенного моделирования было показано, что при активном терморегулировании системы АПГ не происходит сильного нагрева адсорбента, а существенно увеличиваются как количество выдаваемого топлива, так и максимальный запас хода автомобиля на одной заправке. Терморегулирование АПГ системы наиболее эффективно при малых скоростях заправки (от 5 до 80 л/мин), высоких давлениях и больших объемах адсорбера.

Ключевые слова: природный газ (метан), газомоторный транспорт, адсорбция, микропористый углеродный адсорбент, адсорбционно-стимулированная деформация, термодинамика адсорбции, терморегулирование, моделирование

DOI: 10.31857/S0044185625010033 EDN: LEAASF

1. ВВЕДЕНИЕ

Концепция экологически безопасного транспорта с низкими или нулевыми выбросами выхлопных газов является важнейшей составляющей программы ООН “Преобразование нашего мира: Повестка дня в области устойчивого развития на период до 2030 года”, принятой всеми членами организации в 2015 г., включая Российскую Федерацию [1]. Согласно данным мировой статистики, озвученным во Вступительном слове на Глобальном транспортном форуме, прошедшем в 2023 г. [2], прямые выбросы парниковых газов в атмосферу за счет сжигания топлива во всех видах транспортных средств составляют 24%. Наибольшее количество парниковых газов производится автомобилями [3, 4], и прежде всего автобусами и грузовиками, которые помимо парниковых газов выбрасывают в атмосферу значительный объем NO_x и твердых частиц (сажи) [4, 5]. Исходя из приведенных фактов, можно утверждать, что удержать глобальное потепление на уровне 2 градусов в ближайшие десятилетия невозможно без перехода транспорта от нефтепродуктов на экологичные виды топлива, такие как, например, водород и электричество. Хотя автомобили с силовой установкой на водородных топливных элементах отличаются дальностью пробега и коротким временем заправки, их использование весьма ограничено. Причинами медленного продвижения этого вида топливных систем в автомобильном транспорте являются высокая стоимость и сложность процесса производства водорода, который, в свою очередь, соображен с экологическими рисками, отсутствием доступной инфраструктуры заправочных станций, сложностью средств хранения и транспортировки и, наконец, медленного прогресса в разработке топливных элементов [10]. Стратегия перехода к возобновляемым источникам энергии опирается, в частности, на сходство ряда физических свойств водорода и метана, и включает (1) адаптацию инфраструктуры станций заправки природным газом для автомобилей на водородном топливе и (2) использование смесей метан/водород [6–9]. Отметим, что на данном этапе энергетического перехода природный газ (ПГ) рассматривается как промежуточный вид топлива, в том числе и для автомобильного транспорта [6, 7]. Помимо “миссии” промежуточного источника энергии, ПГ обладает рядом преимуществ, а именно: доступность, низкая цена, удобство в использовании по сравнению с дизельным топливом и бензином. Двигатели, работающие

на ПГ, характеризуются пониженным выбросом NO_x и твердых частиц (сажи) [11]. Тем не менее, нельзя не учитывать низкую энергетическую плотность ПГ по сравнению с бензином [12], которая является препятствием для его повсеместного использования в качестве топлива для автомобилей. Решение этой проблемы требует усовершенствования существующих и развития новых технологий хранения ПГ для повышения энергетической плотности с последующим использованием в качестве бортовых топливных систем для автомобилей [13].

В настоящее время наиболее перспективным методом хранения ПГ, в том числе и для топливных систем транспорта, является аккумулирование ПГ в микропористом материале при относительно низких давлениях и температурах окружающей среды, использующем явление физической адсорбции [14–16]. При этом достаточно слабые взаимодействия газ–адсорбент обуславливают обратимость процесса аккумулирования ПГ. В работе [16] показано, что использование метода АПГ позволяет достичь удельного объема сохраняемого газа вплоть до $200\ldots240 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ при давлениях в диапазоне от 7 до 10 МПа [16]. Таким образом, эксплуатация бортовой системы хранения АПГ делает ее безопасной, а ее заправка в среднем на 20% более энергоэффективна, чем топливной системы компримированного природного газа (КПГ) [17]. Однако тот факт, что физическая адсорбция является экзотермическим процессом, заправка систем хранения АПГ приводит к разогреву топливного бака с адсорбентом вследствие выделения теплоты адсорбции [18]. В результате происходит снижение адсорбционной емкости системы хранения ПГ. Следовательно, при разработке бортовой топливной системы для автомобильного транспорта на основе технологии АПГ необходимо не только подобрать адсорбент с высокой адсорбционной емкостью по метану, но и предусмотреть высокую скорость заправки и свести к нулю негативное действие тепловых эффектов, возникающих в процессе адсорбции. При этом оптимальные АПГ системы должны отвечать требованиям по минимальным потерям ПГ для снижения экологической нагрузки [12]. Таким образом, внедрение технологии АПГ требует комплексного подхода, который включает как получение адсорбента с нужными свойствами [14, 15, 17–20], так и выработку оптимальных инженерных решений для осуществления заправки / выдачи ПГ в привязке к конкретным условиям эксплуатации [21–29]. Как показала практика разработки технологии

АПГ в течение последних двух десятилетий, перед проведением полноразмерных испытаний целесообразно проводить численное моделирование систем АПГ, которое позволяет выработать практически реализуемые инженерные решения для оптимальных режимов эксплуатации без трудоемких и затратных по времени экспериментов [22–29]. При этом следует отметить важность выбора математической модели, которая включает уравнения переноса импульса, массы и теплоты, для точного описания тепловых и гидродинамических эффектов, происходящих в процессах заправки / выдачи ПГ. Например, в работе Васильева с сотр. (Vasiliev et al.) [24] использована модель вычислительной гидрогазодинамики (CFD – computational fluid dynamics) для моделирования процессов тепло- и массообмена в адсорбере, заполненном микропористым углеродным адсорбентом, происходящих в условиях реальной эксплуатации на борту автомобиля. Авторы работы [24] верифицировали модель, используя результаты измерений адсорбции метана в микропористых углеродных волокнах в интервале температур от 233 до 313 К при давлениях вплоть до 5 МПа, а также исследовали влияние на производительность адсорбера объемом 2.2 л, эксплуатируемого в условиях терморегуляции, таких факторов, как длительность заправки, теплоперенос через адсорбент и режим подачи газа. При этом терморегуляция адсорбера осуществлялась с помощью теплообменника с радиально расположенными ребрами, установленного внутри адсорбера [24]. Мирзай с сотр. (Mirzaei et al.) [28] провели экспериментальные исследования адсорбера с относительно малым объемом (~ 300 см³) при загрузке двумя типами углеродных адсорбентов и сравнили полученные результаты с данными численного моделирования с использованием двумерной осесимметричной модели. Эта же модель применялась в расчетах, проведенных Патил с сотр. (Patil et al.), проанализировавших тепло- и массоперенос в системе АПГ, заполненной модельным углеродным адсорбентом, по свойствам совпадающим с промышленным активированным углем марки MAXSORB III, смешанным с графитовым порошком (5 мас.%) [26]. Было обнаружено, что на протекание процесса заправки газом влияет интенсивность отвода тепла от адсорбера, при этом эффективность аккумулирования ПГ в системе зависит также и от соотношения длины адсорбера к его ширине. Анализ экспериментальных данных и результатов моделирования, опубликованных разными авторами, приводит к выводу о том, что размеры

адсорбера являются одним из ключевых факторов при расчете характеристик эффективности системы АПГ. Тем не менее моделирование полноразмерных систем АПГ объемом несколько десятков литров, что соответствует реальной практике, и экспериментальные исследования таких систем представлены относительно небольшим количеством работ [20, 21, 26, 28].

На первый взгляд, использование адсорбированных конформной конструкции, обеспечивающей заполнение всего полезного пространства в соответствующем отсеке автомобиля, представляется наиболее очевидным решением. Однако в настоящее время массовое производство нестандартных адсорбированных технически трудновыполнимо и экономически нецелесообразно [30]. Следовательно, на данном этапе разработки АПГ технологии целесообразно адаптировать стандартные баллоны цилиндрической формы к бортовым системам АПГ для автомобилей, а затем перейти от резервуаров КПГ к конформному дизайну адсорбированных [20]. По этой же причине наиболее рационально использовать в качестве адсорбента АПГ доступные адсорбционные материалы, которые массово выпускаются и применяются в адсорбционных технологических процессах. Такими материалами являются промышленные активированные угли (АУ), известные своими функциональными свойствами, такими как развитая пористость, механическая прочность, устойчивость к химическим и термическим воздействиям [14, 15]. Доступность АУ обусловлена разнообразием сырьевой базы, включающей каменный уголь, полимеры, углеродсодержащие лигноцеллюлозные материалы и пр. Торф, представляющий собой частично карбонизированную биомассу, состоящую на ~60% из углерода, используется в качестве доступного сырья для высокопродуктивного производства АУ [31, 32]. Отметим, что недавно проведенные исследования показали соответствие АУ из торфа критериям эффективного адсорбента для применения в АПГ технологиях [33].

Исходя из всего вышесказанного, сформулируем основную цель настоящей работы, как комплексное исследование прототипов бортовых систем хранения ПГ, состоящих из промышленных газовых цилиндрических баллонов объемом 65 и 150 л, заполненных углеродным адсорбентом из торфа, РАС-3, который производится в промышленных масштабах. Перечень задач исследования включает изучение текстурных свойств выбранного углеродного адсорбента с применением ряда структурно-аналитических методов, а также

измерение адсорбции метана в широких интервалах температур и давлений, что позволит оценить основные термодинамические параметры адсорбционного процесса, включая теплоту адсорбции и энтропию. Для учета всех эффектов, влияющих на величину теплоты адсорбции, а именно адсорбционно-стимулированной деформации, измерены изменения линейных размеров гранул адсорбента в процессе адсорбции метана. И наконец, полученные экспериментальные данные были использованы в моделировании циклической работы полноразмерной системы АПГ, заполненной модельным микропористым адсорбентом с такими же текстурными свойствами, что и РАС-3. Моделирование циклических процессов заправки / выдачи газа в системе АПГ при различных скоростях заправки / выдачи газа и условиях терморегуляции, которые близки к практическому использованию в качестве бортовых топливных систем автомобиля, позволит определить влияние тепловых эффектов на работу адсорбера. Кроме того, для оценки фактора размера адсорбера при анализе производительности системы АПГ расчеты проведены для адсорбиров разного объема.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Адсорбент

В работе использовали промышленный гранулированный углеродный адсорбент РАС-3 (АО НПО Неорганика), полученный из торфа высокой степени метаморфизма, добывого в центральной полосе России, смешанного с каменноугольной пылью из слабоспекающихся природных углей (содержание пыли <10%). В монографии Мухина с соавт. [34] детально описаны основные стадии получения АУ из измельченного торфа, пропитанного перед пиролизом сульфидом калия, за которым следует парогазовая активация, несколько промывок, и завершающая сушка.

В измерениях адсорбции и адсорбционно-стимулированной деформации (АСД) использовались гранулы РАС-3, диаметр которых составлял 2.3 нм, а длина – 5.1 мм.

2.2 Адсорбтив

В экспериментальных исследованиях адсорбции применяли метан высокой чистоты с объемной долей метана не менее 99.999% (АО МГПЗ, Россия). В расчетах термодинамических

свойств метана в газовой фазе использовались данные из программного ресурса CoolProp program [35] базы данных NIST [36].

2.3. Определение характеристик адсорбента

Рентгеновская дифракция

Фазовый состав адсорбента определялся с помощью анализа рентгеновской дифрактограммы, полученной с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Empyrean Panalytical в диапазоне углов рассеяния 2θ от 10° до 90° . Перед измерениями образец АУ измельчался в мелкодисперсный порошок, который размещался на пластину, устанавливаемую на столик дифрактометра. Съемку проводили с применением геометрии фокусировки Брэгг–Брентано и использованием фильтрованного Ni–Cu–К α излучения ($\lambda_{\text{Cu}} = 0.1542$ нм). Качественный анализ дифрактограмм проводили по характерным рефлексам графита: (002), (10), (100), (101) и (11).

Сканирующая электронная микроскопия

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) применялся для определения особенностей морфологии и элементного состава поверхности образца РАС-3, который предварительно механически измельчался в порошок. Измерения проводились с помощью микроскопа Jeol JSM 6060A (Jeol Ltd., Япония) с микрорентгеноспектральной приставкой при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный состав АУ определялся путем усреднения результатов десяти измерений рентгеновского спектрального анализа.

Анализ пористой структуры адсорбента

Параметры пористой структуры адсорбента РАС-3 рассчитывались из изотерм адсорбции стандартного пара азота при 77 К, измерянной с помощью многофункционального анализатора A Quantachrome Autosorb iQ (Quantachrome, США). Данные адсорбции азота анализировались с помощью теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), а именно уравнения Дубинина–Радушкевича (Д-Р) [37, 38], что позволило определить удельный объем микропор W_0 [$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$], стандартную характеристическую энергию адсорбции бензола E_0 [$\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$], а также эффективную полуширину микропор x_0 [нм]. Методом Брунауэра–Эммета–Теллера

(БЭТ) [39] с учетом критерия для микропористых адсорбентов [40] рассчитана удельная площадь поверхности $S_{\text{БЭТ}}$ [$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$]. Удельная поверхность мезопор $S_{\text{МЕ}}$ [$\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$] рассчитывалась по уравнению Кельвина [41]. Удельный объем мезопор $W_{\text{МЕ}}$ [$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$] вычислялся путем вычитания объема микропор W_0 из полного объема пор W_T [$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$], определенного из данных низкотемпературной адсорбции азота при относительном давлении $P/P_0 = 0.99$ (P_0 – давление насыщенного пара азота). Распределение пор по размеру в образце PAC-3 также рассчитывалось из данных низкотемпературной адсорбции азота с помощью метода, основанного на теории нелокального функционала плотности [42], используя смешанную модель щелевидных и цилиндрических пор.

Плотность скелета углеродного адсорбента определяли при помощи гелиевой пикнометрии на приборе UltraPyc 5000 (Anton Paar, Austria). Насыпную плотность слоя адсорбента определяли в соответствии со стандартом [43].

Теплоемкость образца PAC-3 измерялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии при температуре 293 К с помощью калориметра DSC Q-100 (TA Instruments, США).

2.4. Измерения адсорбции метана

Адсорбция метана измерялась гравиметрическим методом в диапазоне давлений от 10^{-6} до 0.16 МПа при температурах от 213 до 393 К. Измерения проводились на специально разработанной адсорбционной установке [44, 45].

При определении адсорбции метана как полного содержания, учитывалась поправка на силу Архимеда F_a . С этой целью мы использовали кварцевый макет массой $m_{\text{ам}}$, объем которого совпадал с объемом образца адсорбента. Масса метана, адсорбированного в PAC-3 (m_g), и масса метана при использовании макета (m_{gm}) определялись по разнице показаний высокоточных весов. Таким образом, адсорбция метана определялась следующим образом:

$$a = f(m_g, m_0, W_0, F_a) = \frac{m_g}{m_0} - \frac{m_{\text{gm}}}{m_{\text{ам}}} = \\ = \frac{1}{m_0} \left(m_g - \frac{m_g}{\rho_m \left(\frac{1}{\rho_a} + W_0 \right)} \right). \quad (1)$$

Здесь m_g [г] – масса метана, адсорбированного при определенных значениях давления P и температуры T , m_0 [г] – масса регенерированного

адсорбента, ρ_m [г · см⁻³] – плотность кварцевого макета, и ρ_a [г · см⁻³] – плотность скелета адсорбента, рассчитанная по данным гелиевой пикнометрии.

Перед каждым экспериментом адсорбент регенерировали при температуре 573 К до давления менее 0.1 Па. Точность измерений давления в диапазонах 0.1–1330 Па и 13–1.5×10⁵ Па составила ±0.07 Па и ±4.0 Па, соответственно. Температура образца в термостате контролировалась во всем диапазоне температур с точностью ±0.15 К. Точность измерений адсорбции, рассчитанная по стандартной методике, составила ±1.5% при доверительной вероятности 0.95 [46].

Равновесную адсорбцию метана в PAC-3 при высоких давлениях (до 20 МПа) и температурах 293, 333 и 393 К измеряли с помощью оригинальной объемно-гравиметрической адсорбционной установки, схема которой была подробно описана в предыдущей работе [47]. В этом случае величина адсорбции метана, определяемая как общее содержание, рассчитывалась следующим образом:

$$a = \frac{N - (V - V_{\text{ads}})\rho_g}{m_0 M_g}. \quad (2)$$

Здесь N [г] – количество метана, вводимого в измерительную ячейку установки с объемом V [см³], V_{ads} [см³] – объем адсорбента PAC-3 с микропорами, ρ_g [г · см⁻³] – плотность метана в газовой фазе при заданных давлении и температуре, и M_g [г · ммоль⁻¹] – молярная масса метана. Значение V_{ads} рассчитывается как сумма объема скелета адсорбента, определенного по данным гелиевой пикнометрии, V_{He} [см³], и объема микропор адсорбента $m_0 W_0$ [см³].

Значения стандартной и расширенной неопределенностей составили ±3.1 и ±12.0%, соответственно, при доверительной вероятности 0.95.

Для оценки адсорбции метана во всем диапазоне температур от 213 до 393 К и при давлении до 20 МПа мы использовали ранее разработанный и опробованный подход, учитывающий адсорбцию метана как в микро-, так и в мезопорах [48]:

$$a = a_{\text{micro}} + a_{\text{meso}}. \quad (3)$$

Для расчета величины адсорбции метана в микропорах, a_{micro} [ммоль · г⁻¹], как полного содержания метана в микропорах, мы использовали уравнение Дубинина–Астахова [49] с переменными параметрами E и n :

$$a_{\text{micro}} = a_0(T) \exp\left(-\left(\frac{A}{E}\right)^n\right). \quad (4)$$

Здесь a_0 [ммоль · г⁻¹] – предельное значение адсорбции метана при давлении, равном P_0 , A [кДж · моль⁻¹] – дифференциальная мольная работа адсорбции, E [кДж · моль⁻¹] – характеристическая энергия адсорбции для исследуемого пара (метана), n – безразмерный параметр, связанный с неоднородностью пористой структуры. При $n = 2$ уравнение (4) преобразуется в уравнение Дубинина–Радушкевича.

Адсорбция на поверхности мезопор в сверхкритических условиях рассчитывалась по формуле:

$$a_{\text{meso}} = kP. \quad (5)$$

Здесь k [ммоль · (г · Па)⁻¹] – поправочный коэффициент, учитывающий адсорбцию метана в сверхкритических условиях на поверхности мезопор:

$$k = a_{\text{meso}}^0 P_0^{-1}. \quad (6)$$

Здесь a_{meso}^0 [ммоль · г⁻¹] – предельное количество метана, адсорбированного в монослое на поверхности мезопор с площадью S_{ME} , которая может быть представлена в виде произведения плотности метана в монослое ρ_G (г м⁻³) и эффективной толщины слоя адсорбированного метана в мезопорах w_{CH_4} [нм]:

$$a_{\text{meso}}^0 = \rho_G S_{\text{ME}} w_{\text{CH}_4} M_{\text{g}}^{-1}. \quad (7)$$

2.5. Измерения адсорбционно-стимулированной деформации

Адсорбционно-стимулированную деформацию (АСД) образца РАС-3, проявляющуюся в виде изменения линейных размеров гранулы адсорбента, измеряли с помощью дилатометра индукционного типа, разработанного и созданного в ИФХЭ РАН [50, 51]. Измерения проводились в диапазоне давлений от 10⁻⁶ до 10 МПа при температурах от 213 до 393 К.

Перед каждым экспериментом адсорбент регенерировали при температуре 573 К и давлении менее 0.1 Па. Относительную линейную деформацию адсорбента, η [%], рассчитывали по формуле:

$$\eta = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (8)$$

где l_0 [мм] – начальная длина образца РАС-3, а Δl [мм] – абсолютное изменение линейных размеров адсорбента.

Согласно результатам недавних дилатометрических измерений величины АСД в углеродных адсорбентах [52] деформация РАС-3 предполагалась изотропной.

Точность измерений АСД рассчитывалась в соответствии со стандартной процедурой [46] и составила $\pm 5 \times 10^{-7}$ м при доверительной вероятности 0.95.

2.6. Определение термодинамических параметров адсорбции метана в РАС-3

Для того чтобы учесть все факторы, влияющие на дифференциальную изостерическую мольную теплоту адсорбции метана на РАС-3, q_{st} [кДж · моль⁻¹], такие как неидеальность газовой фазы, крутизна изотерм $(\partial P/\partial a)_T$ и изостер $(\partial \ln P/\partial(1/T))_a$ адсорбции, а также деформации, вызванные как температурой, так и адсорбцией: $(\partial V_a/\partial T)_a$ и $(\partial V_a/\partial a)_T$, соответственно, мы использовали формулу Бакаева [53]:

$$q_{\text{st}} = -R \cdot Z \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right)_a \cdot \left(1 - \left(\frac{\partial v(a)}{\partial(a)} \right)_T \right) / v_g - \left(\frac{\partial(P)}{\partial(a)} \right)_T \cdot \left(v(a) - T \cdot \left(\frac{\partial v(a)}{\partial(T)} \right)_a \right). \quad (9)$$

Здесь Z – коэффициент сжимаемости равновесной газовой фазы при заданных значениях температуры T и давления P , v_g – удельный объем газовой фазы, R – универсальная газовая постоянная; $v(a) = V_{\text{ads}}/m_0$, [см³ · г⁻¹] – удельный объем адсорбента, V_{ads} [см³] – полный объем адсорбента.

Следует отметить, что если влияние вышеуказанных факторов невелико, то уравнение Бакаева преобразуется в общезвестную формулу Клайперона–Клаузиуса [54]:

$$q_{\text{st}} = -R \cdot Z \left(\frac{\partial(\ln P)}{\partial(1/T)} \right)_a. \quad (10)$$

Мы оценили корректность использования обеих формул для описания полноразмерной системы АПГ, сравнив результаты моделирования на основе термодинамических параметров, рассчитанных по обоим уравнениям, и попытались выяснить, как неучет зависящих от температуры вкладов от неинертности адсорбента и начального наклона изотермы адсорбции влияет на корректность интегральных термодинамических

характеристик, рассчитанных для моделирования реальных систем АПГ.

2.7. Математическое моделирование циклической работы масштабированной системы АПГ

Исследования режимов циклической работы полноразмерной АПГ системы проводилось для двух вариантов исполнения адсорбера АПГ (рис. 1):

- (1) без терморегулирования, т.е. в условиях естественной конвекции, в левой части рис. 1;
- (2) с терморегулированием при помощи внешнего теплообменника с циркулирующим хладагентом, в правой части рис. 1.

Для учета и оценки масштабных факторов при циклической работе АПГ системы рассматривались два типоразмера резервуаров АПГ в виде цилиндрических стандартных промышленных стальных баллонов объемом 65 и 150 л, одинаковых в поперечном сечении и имеющих разную длину в осевом. Данные объемы являются распространенным решением при переоборудовании транспортных средств на газовое топливо.

В настоящем исследовании применялась модель с сосредоточенными параметрами, разработанная и верифицированная ранее для подобного типа АПГ систем [20]. Данный

Без терморегулирования С терморегулированием

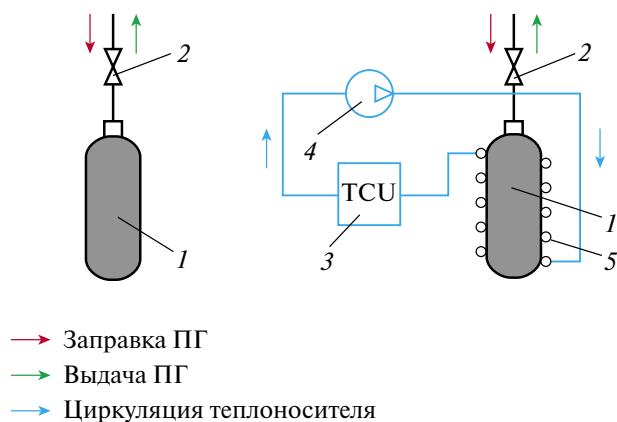


Рис. 1. Схематическое изображение системы АПГ без терморегулирования (слева) и с терморегулированием (справа): (1) баллон с адсорбентом (адсорбер), (2) вентиль, (3) блок управления системой терморегулирования (TCU), (4) трубы с циркулирующим теплоносителем, (5) внешний теплообменник.

метод моделирования позволяет достаточно точно описывать усредненные параметры системы, оперируя уравнениями массового и энергетического балансов, содержащими интегральные величины, характерные для объекта в целом, а именно: масса системы, ее энергия, общий теплообмен через поверхность и т.д.

Принципиальным отличием разработанной модели является учет неоднородности температуры для адсорбционной системы “адсорбент–газ–адсорбат” и стенок адсорбера, с этой целью помимо классических уравнений сохранения энергии и количества вещества в адсорбционной системе:

$$\Delta m_{g,acc} = \Delta m_{g,in} + \Delta m_{g,out} \quad (11)$$

$$\Delta H_{as,acc} = \Delta H_{as,in} + \Delta H_{as,out} + \Delta L + \\ + \Delta E_{K,in} + \Delta E_{K,out} + \Delta Q_{he,in}, \quad (12)$$

вводится дополнительное уравнение энергобаланса:

$$\Delta H_{st,acc} = \Delta Q_{he,in} + \Delta Q_{he,out}. \quad (13)$$

Здесь $\Delta m_{g,acc}$ [кг], $\Delta H_{as,acc}$ [Дж] и $\Delta H_{st,acc}$ [Дж] – изменения массы газа аккумулируемого в АПГ-системе, энталпии АПГ систем и энталпии стенок адсорбера, соответственно, за конечный промежуток времени Δt (с); [кг] и $\Delta m_{g,out}$ [кг] – массы газа, входящего и выходящего из АПГ систем, соответственно; $\Delta H_{as,in}$ [Дж] и $\Delta H_{as,out}$ [Дж] – энталпии входящего и выходящего газа из АПГ систем, соответственно; ΔL [Дж] – работа, затрачиваемая на сжатие газа в баллоне; $\Delta E_{K,in}$ [Дж] и $\Delta E_{K,out}$ [Дж] – кинетическая энергия входящего и выходящего газа из АПГ систем, соответственно; $\Delta Q_{he,in}$ [Дж] и $\Delta Q_{he,out}$ [Дж] – количество теплоты, передаваемое адсорбционной системе “адсорбент–газ–адсорбат” при теплообмене с обечайкой адсорбера и количество теплоты, получаемое обечайкой адсорбера при теплообмене с окружающей средой.

Представленная система уравнений (11)–(13) решалась с использованием последовательных приближений на каждом временном шаге, размер которого определялся пропорционально скорости протекающих процессов (удельный расход газа при заправке и выдаче, перепад температур при стабилизации параметров P и T), а также с учетом коэффициента теплообмена с внешней средой для обеспечения пренебрежимо

малой математической погрешности в процессе вычислений.

Масса газа, запасенного в адсорбере, рассчитывалась по формуле:

$$m_{\text{g,acc}} = a \cdot M_{\text{g}} \cdot V_{\text{b}} \cdot \rho_{\text{bulk}} + \varepsilon \cdot V_{\text{b}} \cdot \rho_{\text{g}}, \quad (14)$$

Здесь V_{b} [м³] объем баллона; ρ_{bulk} [кг м³] – насыпная плотность адсорбента; ε – порозность слоя адсорбента.

Энталпия адсорбционной системы “адсорбент–газ–адсорбат” выражается через уравнение:

$$H_{\text{as,acc}} = C_{\text{c}} (T - T_0) \cdot V_{\text{b}} \cdot \rho_{\text{bulk}} + h_{\text{g}} \cdot \mu \cdot V_{\text{b}} \cdot \rho_{\text{g}} + h_{\text{a}} \cdot V_{\text{b}} \cdot \rho_{\text{bulk}}, \quad (15)$$

где C_{c} [Дж · (кг · К)⁻¹] – теплоемкость адсорбента; T_0 – температура окружающей среды (например, 273.15 К), h_{g} [Дж · кг⁻¹] – удельная энталпия метана и h_{a} [Дж · кг⁻¹] – энталпия адсорбата, приведенная на единицу массы адсорбента.

Энталпия адсорбата рассчитывалась следующим образом:

$$h_{\text{a}} = \int_0^a (h_{\text{g}} - q_{\text{st}}) da. \quad (16)$$

Энталпия стенок адсорбера $H_{\text{w,acc}}$ рассчитывалась, используя значения теплоемкости и плотности стали: C_{steel} [Дж · (кг · К)⁻¹] и ρ_{steel} [кг · м⁻³], соответственно, а также значения объема стенок баллона V_{tank} [м³]:

$$H_{\text{w,acc}} = C_{\text{steel}} (T - T_0) \cdot V_{\text{tank}} \cdot \rho_{\text{steel}}. \quad (17)$$

Массы входящего и выходящего газа из АПГ систем определялись по формулам:

$$\Delta m_{\text{g,in}} = V_{\text{in,STP}} \cdot \rho_{\text{g,STP}} \cdot \Delta \tau, \quad (18)$$

$$\Delta m_{\text{g,out}} = -V_{\text{out,STP}} \cdot \rho_{\text{g,STP}} \cdot \Delta \tau. \quad (19)$$

Здесь $V_{\text{in,STP}}$ и $V_{\text{out,STP}}$ [м³(СТД) · с⁻¹] – объемные расходы газа входящего и выходящего из АПГ систем соответственно, а $\rho_{\text{g,STP}}$ [кг · м⁻³(СТД)] – плотность метана при стандартных давлении и температуре.

Энталпии входящего и выходящего газа из АПГ систем вычислялись по формулам:

$$\Delta H_{\text{as,in}} = h_{\text{g}} \cdot \Delta m_{\text{g,in}}, \quad (20)$$

$$\Delta H_{\text{as,out}} = -h_{\text{g}} \cdot \Delta m_{\text{g,out}}. \quad (21)$$

Работа, затрачиваемая на сжатие газа в баллоне, определялась по изменению давления ΔP в адсорбере за период времени $\Delta \tau$:

$$\Delta L = \mu \cdot V_{\text{b}} \cdot \Delta P. \quad (22)$$

Кинетическая энергия входящего и выходящего газа из АПГ систем рассчитывалась как:

$$\Delta E_{\text{K,in}} = V_{\text{in,STP}} \cdot \rho_{\text{g,STP}} \cdot \frac{\left(\frac{\rho_{\text{g,STP}} V_{\text{in,STP}}}{S_{\text{in}} \rho_{\text{g}}} \right)^2}{2} \cdot \Delta \tau, \quad (23)$$

$$\Delta E_{\text{K,out}} = -V_{\text{out,STP}} \cdot \rho_{\text{g,STP}} \cdot \frac{\left(\frac{\rho_{\text{g,STP}} V_{\text{out,STP}}}{S_{\text{in}} \rho_{\text{g}}} \right)^2}{2} \cdot \Delta \tau, \quad (24)$$

где S_{in} [м²] – площадь сечения отверстия на входе в адсорбер.

Количество теплоты, передаваемое адсорбционной системе “адсорбент–газ–адсорбат” при теплообмене с обечайкой адсорбера, и количество теплоты, получаемое обечайкой адсорбера при теплообмене с окружающей средой, вычислялись с помощью формул:

$$\Delta Q_{\text{he,in}} = \alpha_{\text{in}} \cdot S_{\text{w,in}} \cdot (T_{\text{w}} - T) \cdot \Delta \tau, \quad (25)$$

$$\Delta Q_{\text{he,out}} = \alpha_{\text{out}} \cdot S_{\text{w,out}} \cdot (T_{\text{env}} - T_{\text{w}}) \cdot \Delta \tau, \quad (26)$$

где α_{in} и α_{out} [Вт · (м² · К)⁻¹] – коэффициенты теплопередачи и теплоотдачи внутри адсорбера и снаружи, соответственно; $S_{\text{st,in}}$ и $S_{\text{st,out}}$ [м²] – площади поверхности теплообмена на внутренней и внешней стенке адсорбера соответственно; T_{w} [К] – температура стенки адсорбера; T_{env} [К] – температура окружающей среды.

Начальная температура адсорбера принималась равной стандартной температуре окружающей среды: 293 К (например, для равновесия системы после ночного простоя). Температура охлаждающей жидкости также принималась равной 293 К.

Коэффициент теплоотдачи наружной поверхности с внешней средой в условиях естественной конвекции принимался равным: $\alpha_{\text{out}} = 6$ Вт (м² · К)⁻¹, а при наличии системы терморегулирования использовалось значение, характерное значение для большинства теплоносителей в подобных системах: $\alpha_{\text{out}} = 100$ Вт · (м² · К)⁻¹ [55].

В расчетах мы использовали значение коэффициента теплопередачи между обечайкой и адсорбентом α_{in} , которое было определено в недавней работе с использованием модели CFD [29]: $\alpha_{\text{in}} \sim 10$ Вт · (м² · К)⁻¹.

Отметим, что в работе исследовано влияние как фактора размера адсорбера, так и режимов терморегулирования, на эффективность процессов заправки / выдачи газа в АПГ системах, а также степени проявления этих эффектов в зависимости от расхода газа. С этой целью были проведены расчеты процессов заправки при объемном расходе газа, поступающего в систему, в диапазоне от 5 до 5000 л/мин, границы которого соответствуют двум предельным случаям: медленному (практически равновесному) и высокоскоростному режимам заполнения адсорбера.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.2. Текстурные свойства адсорбента

Как следует из снимков СЭМ, полученных для РАС-3 при различных увеличениях (см. рис. 2а-г), поверхность адсорбента является неоднородной, состоящей из агломератов взаимосвязанных частиц неправильной формы и разных размеров. Промежутки между агломератами, размер которых варьируется от сотен нанометров до нескольких микрон (см. рис. 2в и г), могут выполнять роль транспортных пор. Различия в яркости цвета частиц можно

объяснить разным содержанием углерода в их составе [33]. Например, Вишневска и Новицки (Wiśniewska and Nowicki) объяснили более яркие фрагменты, наблюдаемые на снимках СЭМ, полученных для подобных образцов АУ, произведенных из торфа, присутствием золы (минеральных примесей) [56].

Данные энергодисперсионного анализа, представленные в табл. 1, также указывают на неоднородность элементного состава РАС-3. Помимо преобладающего количества углерода и кислорода, обнаружено заметное присутствие минеральных примесей: металлов (Al, K, Ca, Fe, Co, Ti), серы и кремния, что, очевидно, обусловлено неоднородным химическим составом продуктов термического разложения торфа, частично сохранившимся и после активации [57, 58].

На рис. 3 представлена дифрактограмма РАС-3, которая включает широкий пик малой интенсивности (002), отражающий рассеяние от фазы графита, а также широкие пики (100), (101) и (11), соответствующие отражениям внутри слоев гексагонального графита. Низкая интенсивность отражения (002) коррелирует с малой толщиной пачек графитовых слоев и косвенно указывает на развитую пористость материала [59–61]. Узкие пики при $2\theta \sim 22^\circ$ и 73°

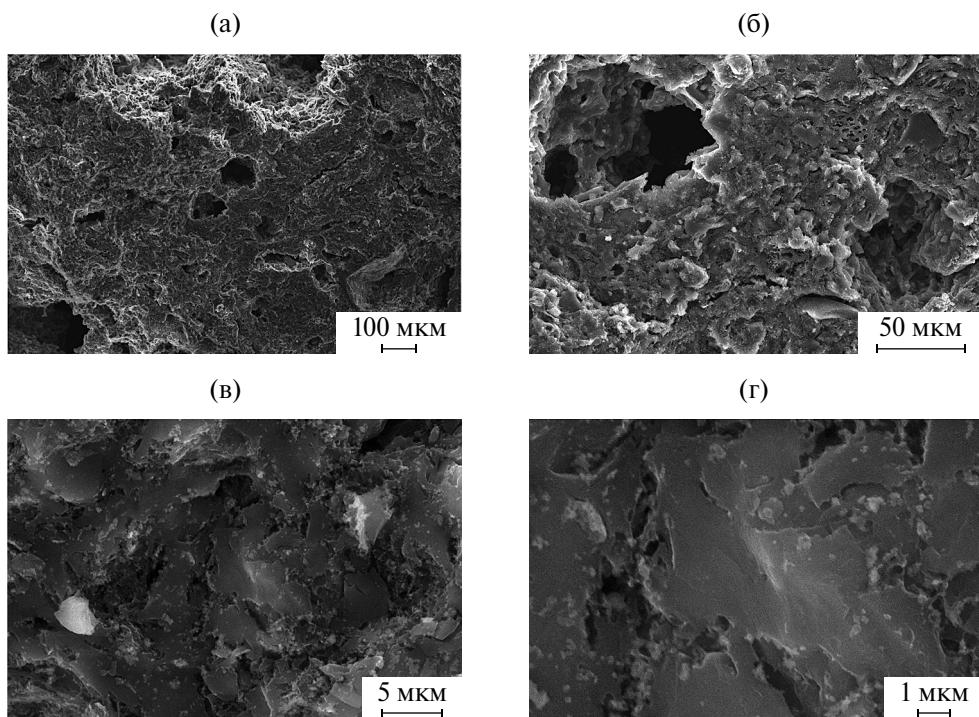


Рис. 2. Снимки СЭМ поверхности образца РАС-3, полученного из торфа, при различных увеличениях, масштабные линейки: 100 мкм (а), 50 мкм (б), 5 мкм (в) и 1 мкм (г).

Таблица 1. Элементный состав поверхности гранул углеродного адсорбента PAC-3

Единицы	Элементы										
	C	O	Общее содержание примесей	Al	Si	S	K	Ca	Fe	Co	Ti
ат.%	75.62	18.29	6.09	1.87	2.85	0.69	0.24	0.18	0.2	0.02	0.06
мас.%	65.60	21.13	13.27	3.64	5.78	1.60	0.67	0.51	0.79	0.07	0.2

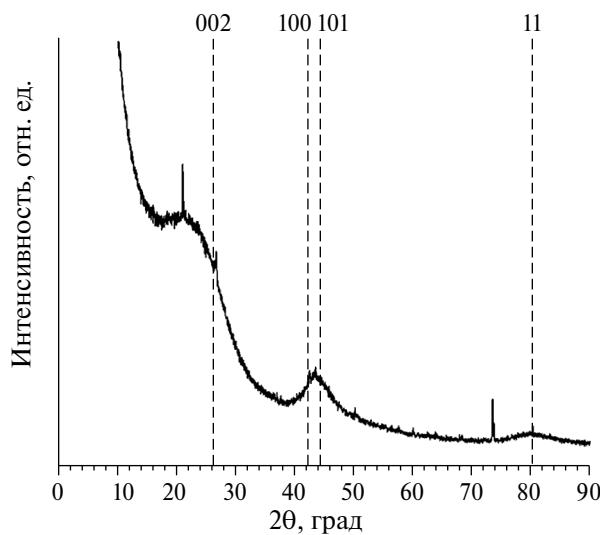


Рис. 3. Дифрактограмма рентгеновского рассеяния на адсорбенте PAC-3. Вертикальными пунктирными линиями обозначены характерные для графита рефлексы (002), (100), (101) и (11).

могут быть отнесены к минеральным примесям, в частности SiO_2 , которые “унаследованы” от торфяного сырья [57, 58].

Отметим, что форма кривой рентгеновской дифракции для PAC-3 подобна тем, что наблюдалась для большинства АУ [59–61], что согласуется с представлением об АУ как совокупности разупорядоченных кристаллитов графита, вкрапленных в аморфную углеродную матрицу [60, 61].

На рис. 4а представлены изотермы низкотемпературной адсорбции/десорбции азота в линейных и полулогарифмических координатах, которые использовались для расчета параметров пористой структуры PAC-3, включая функцию распределения пор по размерам, представленную на рис. 4б.

Согласно классификации ИЮПАК [62] изотерма адсорбции азота при 77 К близка к типу I(b) с характерным подъемом в начальной области изотермы до $0.3P/P_0$, свидетельствующем

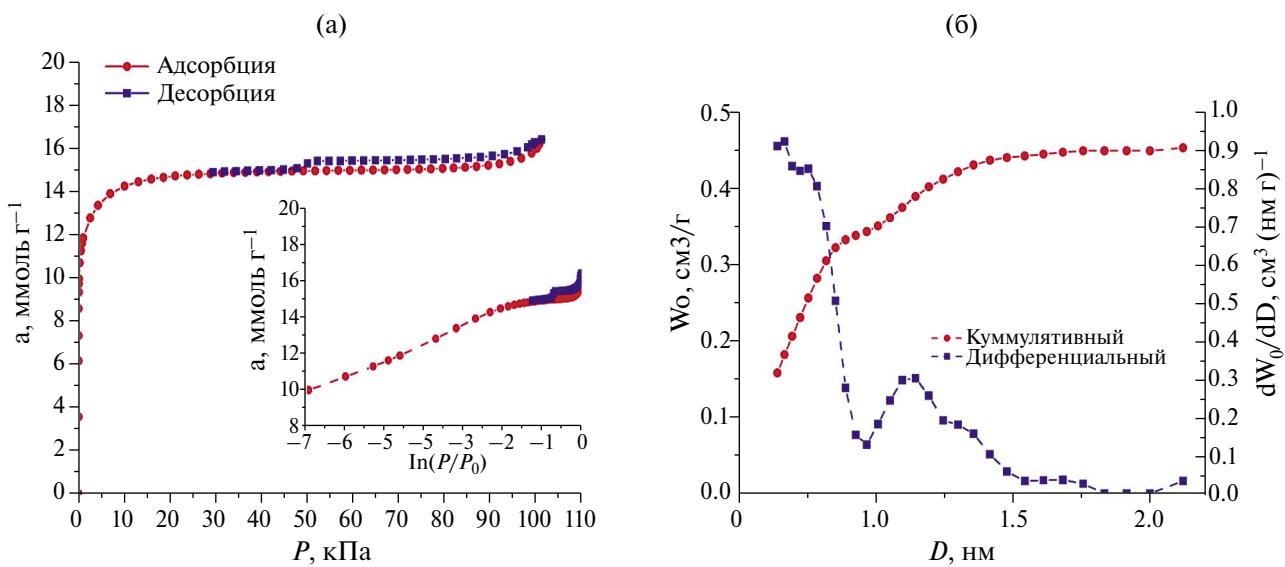


Рис. 4. Изотермы адсорбции паров азота при 77 К в порах адсорбента PAC-3 (а) в линейных и полулогарифмических координатах (вставка) и расчетная функция распределения пор по размерам (б), полученная методом NLDFT для модели смешанных щелевидных и цилиндрических пор.

о наличии развитого объема микропор в пористой структуре адсорбента. В области относительных давлений выше $0.3P/P_0$ наблюдается капиллярно-конденсационный гистерезис типа Н4, что указывает на присутствие определенного количества мезопор [62]. В табл. 2 представлены результаты расчета структурно-энергетических параметров микро- и мезопористой структуры исследуемого углеродного адсорбента в соответствии с методиками, описанными в разделе 2.3.

Как видно из рис. 4б, функция распределения пор по размерам углеродного адсорбента описывается бимодальной кривой с максимумами при 0.67 и 1.1 нм. Эти значения попадают в диапазон размеров пор, которые представляются оптимальными для достижения максимальной адсорбционной способности адсорбента по метану для использования в АПГ системах автомобиля [63]. Так как рассчитанное по уравнению Д-Р значение ширины микропор $2x_0 = 1.4$ нм является усредненным по всем микропорам в PAC-3, то не следует ожидать точного совпадения между этим значением и результатами расчета NLDFT.

3.2. Адсорбция метана в PAC-3

Значения величины адсорбции метана на PAC-3 в интервале температур от 213 до 393 К представлены на рис. 5, включая данные измерений (закрашенные символы) и расчетов с использованием свойства линейности изостер (незаполненные символы), а также ур. (1)–(7) (сплошные линии). Очевидное совпадение экспериментальных данных и результатов расчета указывает на корректность подхода, использованного для определения равновесной адсорбции метана в углеродном адсорбенте во всем интервале исследуемых температур и давлений.

Из рис. 5 следует, что с ростом температуры кривые изотермы адсорбции смещаются вправо без значительного изменения угла наклона. При этом максимальная величина адсорбции метана увеличивается от 6 до 11 $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ вместе с понижением температуры от 393 до 213 К соответственно, что в целом соответствует закономерностям, обнаруженным при исследовании адсорбции в микропористых углеродных адсорбентах со схожими параметрами пористой структуры [17, 64, 65].

Данные адсорбции метана в PAC-3 были использованы для определения полной удельной объемной емкости системы АПГ, V_F , в интервале давлений вплоть до 20 МПа при разных температурах:

$$V_F = \frac{a \cdot M_g \cdot V_b \cdot \rho_{\text{bulk}} + \varepsilon \cdot V_b \cdot \rho_g}{V_b \cdot \rho_g}. \quad (27)$$

На рис. 6 представлены результаты вычислений V_F для АПГ системы, загруженной адсорбентом PAC-3, при температурах от 213 до 393 К вместе со значениями емкости баллона КПГ того же объема.

Из рис. 6 следует, что адсорбент PAC-3 демонстрирует адсорбционную емкость $V_F \sim 200 \text{ м}^3 (\text{НТД}) \cdot \text{м}^{-3}$ при 273 К и давлениях заправки вплоть до 10 МПа, что сопоставимо со значениями, полученными для углей с подобными характеристиками пористости [17, 64, 65]. При этом одним из ключевых факторов, обеспечивающих достаточно высокую адсорбционную емкость PAC-3, является его высокая насыпная плотность: $\rho_{\text{bulk}} = 0.504 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ (см. табл. 2). Также необходимо отметить, что преимущество в емкости системы АПГ перед КПГ сильно зависит от температуры. Так, при температурах, равных 243 и 333 К, интервал давлений, в котором АПГ система демонстрирует большую эффективность по сравнению с КПГ, составляет соответственно 0–10 и 0–20 МПа, однако при

Таблица 2. Текстурные характеристики углеродного адсорбента PAC-3: параметры пористой структуры, определенные из данных низкотемпературной адсорбции паров азота, плотность скелета и насыпная плотность, а также теплопроводность при 293 К

Д-Р			NLDFT	БЭТ	Мезопоры		Плотность скелета	Насыпная плотность	Теплопроводность
W_0 , $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	x_0 , нм	E_0 , $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	$D_{\text{MAX}}^{\text{NLDFT}}$, нм	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$W_{\text{МЕ}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{МЕ}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	ρ_a , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	ρ_{bulk} , $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	C_s , $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$
0.48	0.52	23.1	0.67/1.1	1180	0.09	20	2.366	0.504	790

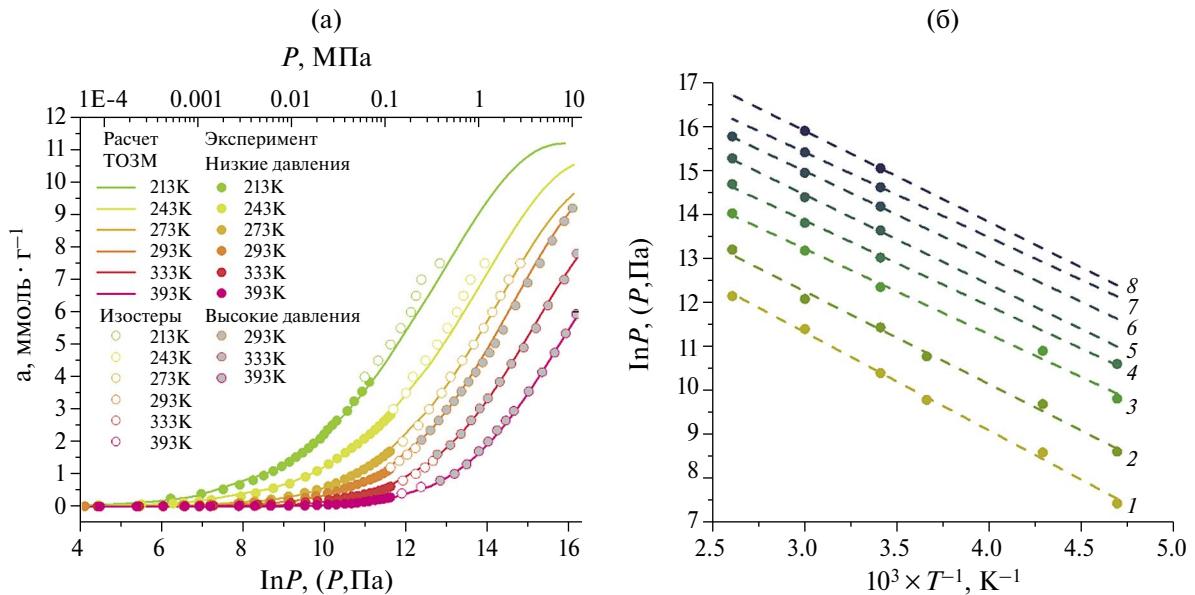


Рис. 5. Зависимость адсорбции метана на микропористом углеродном адсорбенте PAC-3 от давления в полулогарифмических координатах при различных температурах (а). Экспериментальные изостеры адсорбции метана на PAC-3 (б) при величинах адсорбции метана, ммоль г⁻¹: 0.5 (1); 1 (2); 2 (3), 3 (4), 4 (5), 5 (6), 6 (7), 7 (8). Символы – экспериментальные данные, пунктирные линии – линейная аппроксимация.

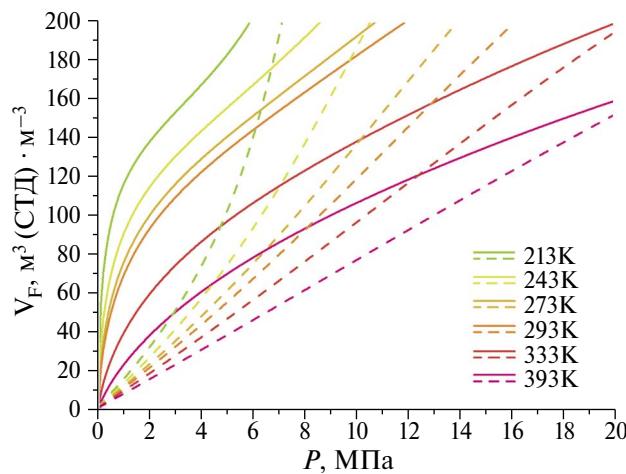


Рис. 6. Зависимость полной удельной объемной емкости V_F адсорбера АПГ, загруженного PAC-3 (сплошные линии), и емкости баллона КПГ того же объема (пунктирные линии) при различных температурах.

этом преимущество в емкости, определяемое отношением $V_F^{\text{ANG}}/V_F^{\text{CNG}}$ в области наибольшей эффективности снижается с 3 при 3 МПа до 2 раз при 5.5 МПа. Данный факт указывает на то, что режим заправки АПГ систем при пониженных температурах с принудительным терморегулированием более выгоден, т.к. обеспечивает более высокую емкость при низких давлениях.

3.3. Адсорбционно-стимулированная деформация углеродного адсорбента

В процессе эксплуатации адсорбент подвергается механическому, адсорбционному и термическому воздействию. Поэтому не менее важно учитывать влияние деформации адсорбента, стимулированной адсорбцией и температурой [66], на эксплуатационные характеристики АПГ, особенно с учетом нетипичных условий работы адсорбентов, таких как высокие давления и температуры [67]. Имея эти данные, можно определить оптимальные условия заправки / выдачи газа и эксплуатации системы АПГ, при которых снижается вероятность разрушения адсорбента из-за деформационных эффектов.

На рис. 7 приведены результаты экспериментального измерения деформации образца PAC-3, стимулированной адсорбцией метана в интервале давлений от 10^{-6} до 10 МПа в диапазоне температур от 213 до 393 К.

Анализ рис. 7 показывает, что при увеличении адсорбции метана величина АСД также возрастает (адсорбент расширяется), достигая максимального значения 0.45% при предельной адсорбции метана 11 ммоль · г⁻¹ при 213 К. Из рисунка также видно, что поведение деформационных изотерм сильно зависит от температуры.

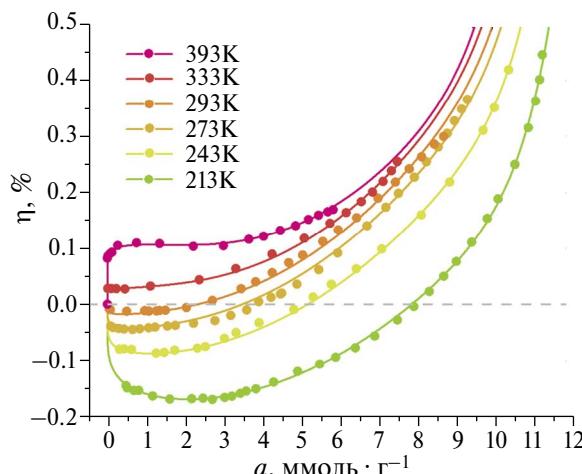


Рис. 7. Экспериментальные данные АСД для РАС-3 в зависимости от величины адсорбции метана при различных температурах. Символами обозначены экспериментальные данные, а сплошными линиями — результаты сплайн-аппроксимации. Пунктирная линия соответствует нулевой деформации адсорбента.

Например, в диапазоне температур 213–293 К адсорбент сжимается при низком и среднем заполнении пор, что проявляется в отрицательных значениях деформации. По мере увеличения адсорбции сжатие адсорбента постепенно переходит в его расширение. Следует отметить, что интервал заполнения пор, при котором адсорбент сжимается, увеличивается с понижением температуры, например с 0–3 $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ при 293 К до 0–8 $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ при 213 К. Максимальное сжатие адсорбента на 0.17% наблюдалось при минимальной температуре эксперимента 213 К, и этот эффект, очевидно, является проявлением межмолекулярного притяжения между стенками пор и первыми адсорбированными молекулами метана. Недавно подобное поведение АСД отмечалось и для других углеродных адсорбентов [66, 68]. По мере того как микропоры РАС-3 все больше заполняются молекулами метана, среднее межмолекулярное расстояние становится меньше, что приводит к усилиению отталкивания и проявляется в макроскопическом расширении адсорбента.

С ростом температуры диапазон значений адсорбции метана, вызывающих сжатие РАС-3 сужается, и при 300 К во всем диапазоне давлений (заполнений пор) адсорбент только расширяется. Более того, при температурах 333 и 393 К наблюдается первоначальное резкое

расширение адсорбента на 0.04 и 0.08%, соответственно. Дальнейшее расширение РАС-3 с ростом адсорбции метана при высоких температурах вероятно является результатом изменения баланса межмолекулярных сил, связанного с увеличением как внутреннего давления адсорбата, так и сжимаемости адсорбента. Подобное поведение деформационных зависимостей в области сравнительно высоких температур наблюдалось ранее при адсорбции в микропористых адсорбентах, включая АУ [69–71] и цеолиты [72]. Вероятно, такие изменения в характере зависимостей АСД от величины адсорбции при увеличении температуры в углеродных адсорбентах вызвано ослаблением связей между гексагональными слоями углерода, составляющими стенки щелевидных пор. В результате взаимодействия между первыми молекулами метана, попавшими в пору, и атомами углерода в слоях, составляющих стенки пор, нарушают баланс сил в каркасе адсорбента. Как следствие, расстояния между последующими слоями углерода в твердом теле увеличиваются, что проявляется в макроскопическом расширении всего образца.

Заметные величины деформации в области предельных заполнений пор метаном могут повлиять на эффективность работы масштабированных АПГ систем. Например, при температуре 213 К суммарная амплитуда линейной деформации РАС-3, включая абсолютные значения сжатия и расширения, составляет 0.62%, что соответствует изменению объема адсорбента на ~1.85%. Следовательно, суммарные колебания объема адсорбента, полностью заполняющего и сосуд объемом 65 или 150 л, достигают ~1.2 или 2.8 л, соответственно. Таким образом, для предотвращения механического разрушения системы АПГ и последующего ухудшения ее эксплуатационных характеристик, необходимо учитывать эффекты АСД при выработке соответствующих конструкций адсорбера и режимов его эксплуатации.

3.4. Термодинамика адсорбции метана в РАС-3

На рис. 8а и б показано, как изменяются значения дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции метана в порах РАС-3 (а) и дифференциальной мольной изостерической энтропии S_1 адсорбционной системы РАС-3-метан (б) в процессе адсорбции метана при температурах от 213 до 393 К. Представленные на рис. 8а функции $q_{st}(a)$ рассчитывались по формуле Бакаева (ур. (9)), а также по формуле

Клапейрона–Клаузиуса (ур. (10)) с учетом и без учета фактора сжимаемости: $Z \neq 1$ и $Z = 1$, соответственно. Дифференциальная мольная изостерическая энтропия S_1 адсорбционной системы определена с использованием значений q_{st} , рассчитанных по ур. (9):

$$S_1 = s_g - \frac{q_{st}}{T}, \quad (28)$$

здесь s_g – энтропия в равновесной газовой фазе метана.

Как следует из рис. 8а, начальное значение q_{st} составляло около 20–22 кДж, что характерно для физической адсорбции метана на углеродных адсорбентах [73]. Поскольку теплота адсорбции является количественной мерой взаимодействий между адсорбатом и адсорбентом, резкое падение ее значения в диапазоне от 0 до 0.5 моль \cdot г $^{-1}$ отражает заполнение адсорбционных центров молекулами метана, начиная с тех, что характеризуются наибольшей энергией взаимодействия CH_4 –PAC-3 (в основном, это самые узкие микропоры). Обнаруженный эффект коррелирует с резким уменьшением функции $S_1(a)$ в том же диапазоне величин адсорбции, что может быть объяснено уменьшением степеней свободы молекул метана, адсорбированных в микропорах.

Когда величина адсорбции достигает значения ~ 1 моль \cdot г $^{-1}$, проявляется зависимость теплоты адсорбции от температуры, что обусловлено влиянием фактора сжимаемости и крутизной

начального наклона изотермы $(\partial P / \partial a)_T$ в ур. (9). В диапазоне средних значений заполнения пор, т.е. 1–6 моль \cdot г $^{-1}$, спад функции $q_{st}(a)_T$ замедляется из-за возрастающего влияния взаимодействий между молекулами адсорбата. По мере адсорбции метана вклад притяжения между молекулами адсорбата становится все более значительным. В результате происходит ассоциация молекул метана в кластеры (или ассоциаты), что проявляется в увеличении теплоты адсорбции, наблюдаемом при 213 К [64]. Однако при более высоких температурах теплоты адсорбции ведут себя противоположным образом. Например, при 243 К, когда величина адсорбции достигает 10.5 моль \cdot г $^{-1}$, рост значений функции $q_{st}(a)_T$ сменяется резким снижением. Более того, при $T > 243$ К в процессе адсорбции функция $q_{st}(a)_T$ только уменьшается. Исходя из ур. (9) увеличение расходления кривых $q_{st}(a)_T$, соответствующих разным температурам, можно объяснить температурной зависимостью вкладов от неидеальности газовой фазы метана, перегруппировки молекул адсорбата в порах из-за усиления сил отталкивания и неинертности адсорбента. Подобные особенности поведения теплоты адсорбции метана, проявляющиеся в процессе адсорбции, наблюдались для многих адсорбционных систем, включая, например, при адсорбции метана и диоксида углерода в промышленном углеродном адсорбенте Sorbonorit 4, также произведенным из торфа [66, 72], и в цеолитах типа NaX [73], а также ксенона в АУ из карбида кремния [74].

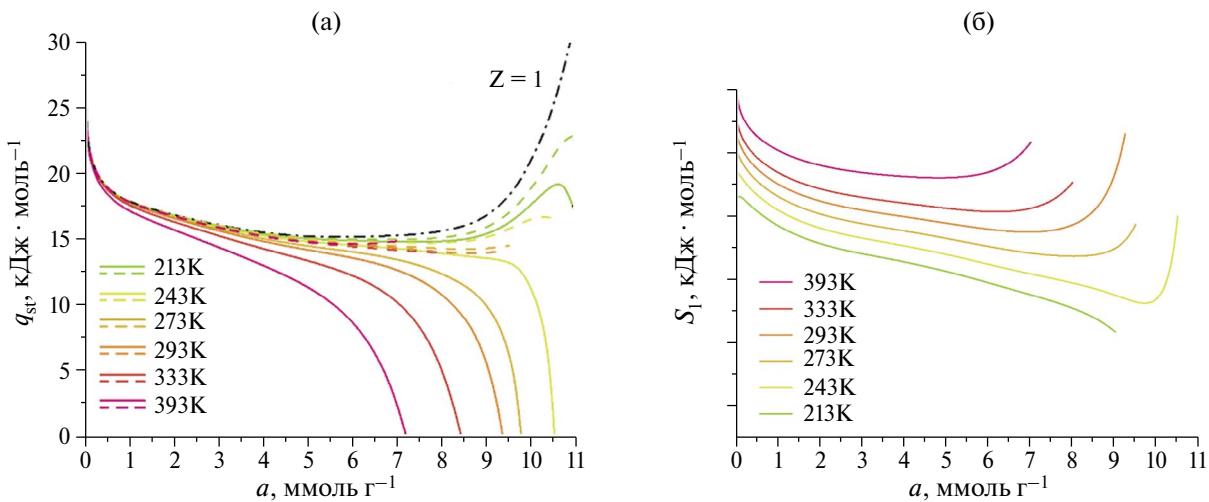


Рис. 8. (а) Дифференциальная мольная изостерическая теплота адсорбции метана в PAC-3, рассчитанная по ур. (9) (сплошные линии) и по ур. (10) для $Z \neq 1$ (пунктирные линии) и $Z = 1$ (черная пунктирная линия), в зависимости от величины адсорбции метана для различных температур. (б) Дифференциальная мольная изостерическая энтропия адсорбционной системы PAC-3–метан в зависимости от величины адсорбции метана для различных температур.

Сравнение поведения кривых $q_{st}(a)_T$, рассчитанных по ур. (9) и (10), показало, что, особенно при высоких давлениях и температурах, выбор формулы для расчета теплоты адсорбции имеет решающее значение для оценки тепловых эффектов в адсорбционной системе.

Следует отметить, что изменение соотношения взаимодействий адсорбат–адсорбент и адсорбат–адсорбат в процессе постепенного заполнения микропор PAC-3 молекулами метана определяет поведение функции $S_1(a)$. На начальной стадии адсорбции энтропия адсорбционной системы уменьшается из-за снижения подвижности первых молекул метана, адсорбированных в самых узких микропорах, вследствие притяжения между ними и атомами углерода, составляющими стенку поры. Однако при заполнении пор в PAC-3 молекулами метана, т.е. при значениях адсорбции, близких к 10.5–11.0 $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$, возрастающий эффект сил притяжения между молекулами адсорбата приводит к образованию кластеров молекул метана, что проявляется в росте функции $S_1(a)$. С ростом температуры этот эффект наблюдается при более низких значениях адсорбции. Подобное поведение энтропии адсорбции характерно для адсорбции газов на микропористых адсорбентах, включая углеродные адсорбенты [74] и цеолиты NaX [75].

Значения $q_{st}(a)$ были использованы для расчета дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционной системы при постоянном значении адсорбции метана $C_a(T)_a$ с помощью уравнения Кирхгофа:

$$C_a(T)_a = \left(\frac{\partial H_1}{\partial T} \right)_a = \left(\frac{\partial h_g}{\partial T} \right)_a - \left(\frac{\partial q_{st}}{\partial T} \right)_a. \quad (29)$$

Результаты расчетов $C_a(T)_a$ для адсорбционной системы CH_4 –PAC-3 при различных величинах адсорбции метана представлены на рис. 9, на котором также приведены температурные зависимости изохорной теплоемкости газообразного метана.

Как следует из рисунка, при повышении температуры зависимость $C_a(T)_a$ демонстрирует рост, который становится все более выраженным с увеличением величины адсорбции метана и достигает значения 0.2 $\text{кДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$ при температуре 330 К и $a = 8 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. В тех же условиях изохорная теплоемкость газообразного метана также растет с температурой и величиной адсорбции, однако абсолютное значение не превышает 0.04 $\text{кДж} \cdot (\text{моль} \cdot \text{К})^{-1}$. Наблюдаемый эффект указывает на то, что молекулы метана, адсорбированные в микропорах, находятся

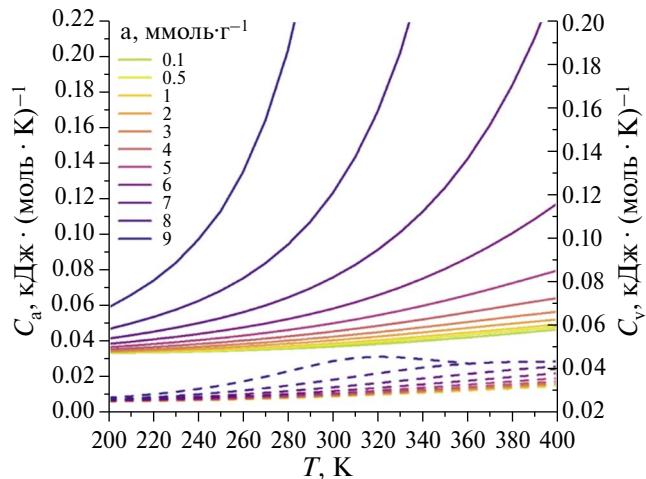


Рис. 9. Температурная зависимость дифференциальной мольной изостерической теплоемкости адсорбционной системы метан–PAC-3 (сплошные линии) и изохорной теплоемкости метана (пунктирные линии) для различных величин адсорбции метана.

в поле адсорбционных сил, создаваемых противоположными стенками пор [37, 64], и это состояние характеризуется особыми термодинамическими свойствами.

3.5. Моделирование циклической работы системы АПГ

3.5.1. Заправка адсорбера

Одним из способов ускорить внедрение АПГ является возможность использования существующей газозаправочной инфраструктуры для КПГ высокого давления (19.6 МПа) [76]. Поэтому моделирование процесса заправки системы АПГ для оценки термодинамических параметров заправки адсорбера проводилось в широком интервале возможных рабочих давлений (вплоть до 19.6 МПа) для различных значений расходов газа в интервале от 5 до 5000 л/мин. Расходы газа в диапазоне 5–300 л/мин (т.е. до 18 м³/час) соответствуют малорасходным компрессорам для локальной заправки, а расходы газа, достигающие 5000 л/мин и более (300 м³/час), типичны для промышленных “быстрых” заправок. Рассмотрены оба варианта терморегулирования адсорбера в процессе заправки: в условиях естественной конвекции и с использованием системы терморегулирования (охлаждение жидкостью).

Сначала выясним, как учет всех факторов, которые вносят вклад в изостерическую

дифференциальную теплоту адсорбции метана, влияет на значение температуры адсорбента, достигаемой в конце процесса заправки: T_q . Для этого рассмотрим разность конечных температур в адсорбере, $T_q^{(1)}$ и $T_q^{(2)}$, значения которых были вычислены по теплоте адсорбции метана в модельном углеродном адсорбенте – аналоге PAC-3, рассчитанной с помощью уравнений Клайперона–Клаузиуса и Бакаева соответственно:

$$\Delta T_q = T_q^{(1)} - T_q^{(2)}. \quad (30)$$

С помощью рис. 10а и б можно оценить, как режим терморегулирования и расход газа влияют на зависимость ΔT_q от давления заправки для адсорбиров объемом 65 и 150 л, соответственно.

Зависимости на 10а и б наглядно демонстрируют существенный рост величины ΔT_q , особенно при увеличении давления заправки. Так, погрешность ΔT_q достигает значения ~13 К при расходе 5000 л · мин⁻¹ для режима естественной конвекции в процессе заправки до давления 19.6 МПа. При этом следует отметить, что данный параметр практически не зависит от объема АПГ системы, если она работает в режиме естественной конвекции. Наличие системы терморегулирования в целом приводит к снижению абсолютной погрешности на величину 2–4 К по сравнению со значением, определенным для системы АПГ, заполняющейся газом в режиме естественной конвекции. Если значение расхода

газа при заправке варьируется в диапазоне от 10 до 100 л · мин⁻¹, то наблюдается заметное снижение величины ΔT_q , которая не превышает 5–6 К в интервале давлений заправки до 10 МПа.

Таким образом, очевидно, что использование упрощенного уравнения (10) для расчета q_{st} может привести к существенной переоценке температуры, до которой нагревается адсорбер в процессе заправки в полноразмерной системе АПГ. При относительно низких расходах газа эта переоценка минимальна для 150-литровой системы АПГ, оснащенной оборудованием для терморегулирования, позволяющим отводить тепло.

На рис. 11а и б продемонстрировано, как расход газа и выбор режима терморегулирования влияют на изменение во времени давления заправки $P(t)$, рассчитанного для адсорбиров объемом 65 л (а) и 150 л (б), в условиях естественной конвекции и принудительного термоконтроля.

Как следует из рисунков, использование терморегулирования практически не влияет на длительность заправки системы АПГ, особенно в случае “быстрой” коммерческой заправки с расходом более 300 л · мин⁻¹. Небольшое уменьшение продолжительности заправки наблюдается только при низких расходах газа.

На рис. 12а и б продемонстрирована динамика изменения во времени средней температуры адсорбента внутри адсорбера объемом 65 л (а) и 150 л (б) при различных расходах газа в условиях естественной конвекции и терморегулирования.

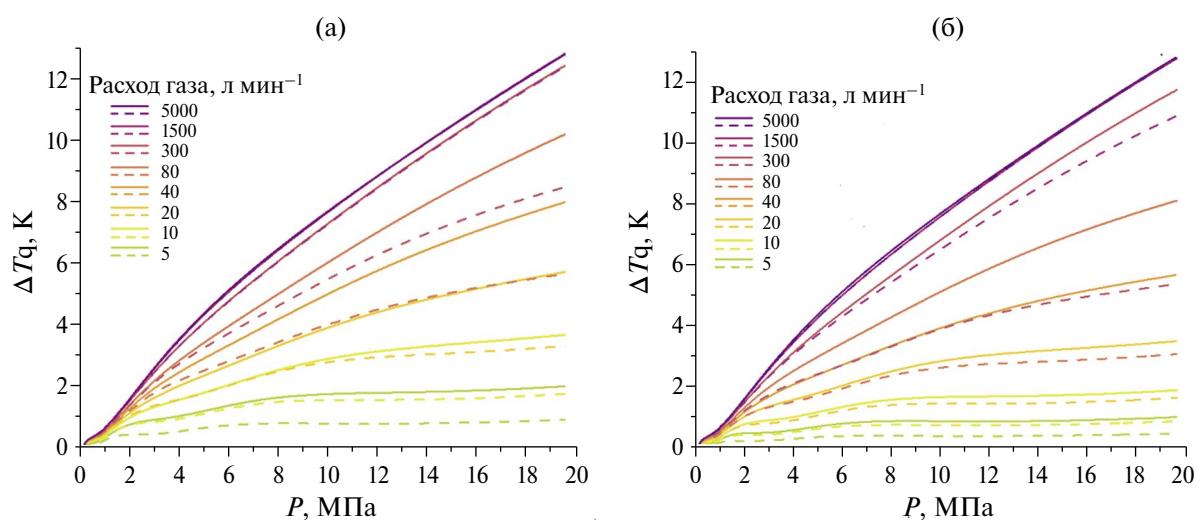


Рис. 10. Разница между температурами адсорбента, достигнутыми в конце заправки адсорбера объемом 65 (а) и 150 л (б), рассчитанными по ур. 9 и 10, в зависимости от давления заправки для условий естественной конвекции (сплошные линии) и принудительной терморегуляции (пунктирные линии) при различных расходах газа.

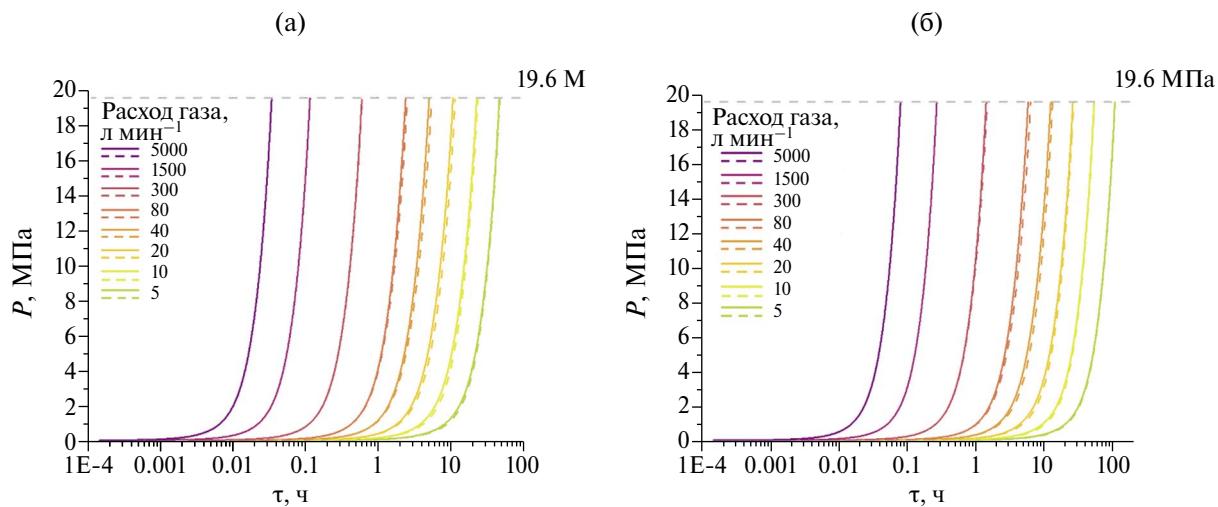


Рис. 11. Изменение во времени давления заправки в системе АПГ объемом 65 л (а) и 150 л (б) в процессе заправки с различными скоростями подачи газа в условиях естественной конвекции (сплошные линии) и принудительной терморегуляции (пунктирные линии).

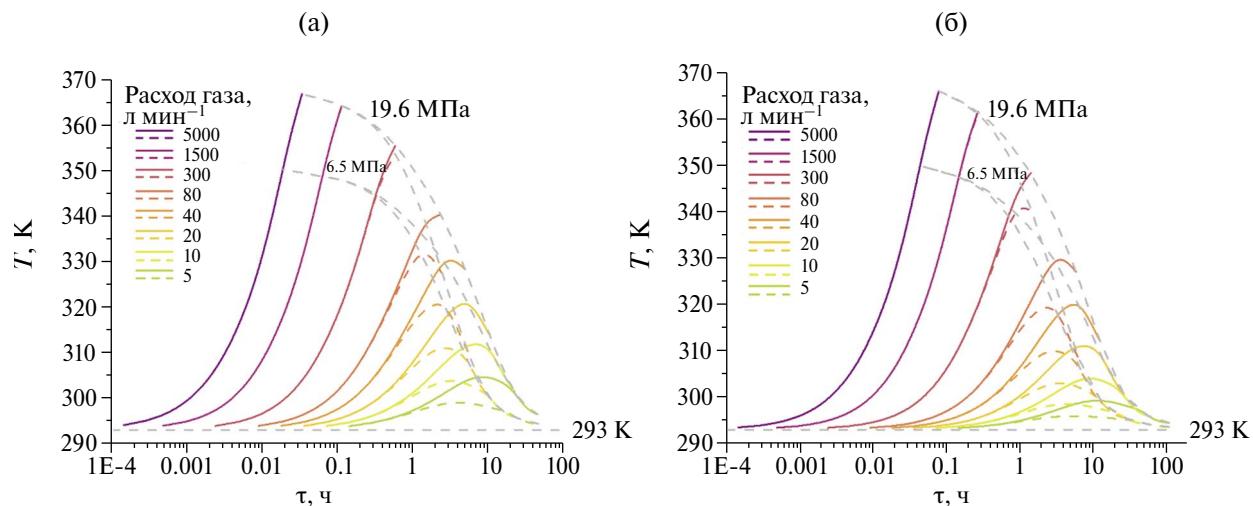


Рис. 12. Изменение во времени средней температуры адсорбента в процессе заправки адсорбера объемом 65 л (а) и 150 л (б) для различных расходов газа в условиях естественной конвекции (сплошные линии) и принудительной терморегуляции (пунктирные линии). Серыми пунктирными линиями обозначены состояния системы при постоянном значении давления.

В результате анализа обоих рисунков обнаружено, что использование системы терморегулирования наиболее эффективно при высоких давлениях и расходах газа в диапазоне от 5 до $80 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$. Этот эффект обусловлен увеличением как времени взаимодействия теплоносителя с терmostатируемым объектом, так и возрастающей эффективностью теплообмена в газовой фазе с повышением давления. При скорости подачи топлива более $300 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$ увеличение средней температуры адсорбента в адсорбере

практически не зависит от условий охлаждения. Эффективность использования системы терморегулирования можно оценить по разнице между максимальными температурами адсорбента в адсорбере, достижимыми в процессе заправки при двух вариантах терморегулирования. Обнаружено, что при постоянном расходе газа, подаваемого в систему с заправочной станции, максимальная эффективность терморегулирования достигается при большем объеме адсорбера и при более высоких давлениях (см. данные $T(\tau)$)

для адсорбера объемом 65 и 150 л, заправляемых при расходах газа менее 300 л · мин⁻¹). Наблюдаемый эффект свидетельствует о том, что при наличии средств терморегулирования и одинаковой производительности компрессоров выгоднее заправлять адсорбера большего объема.

Анализ зависимости средней температуры адсорбента, достигаемой в конце заправки, от продолжительности процесса позволяет получить практически применимые диаграммы для оценки эффективности режима терморегулирования и определения оптимальной длительности заправки. На рис. 13а и б в качестве иллюстрации показано, на какую величину уменьшается средняя температура адсорбента ΔT_{fin} в конце заправки до давлений 19.6 и 6.5 МПа при использовании принудительного охлаждения адсорбера объемом 65 (а) и 150 л (б) в зависимости от времени заправки и при различных расходах газа:

$$\Delta T_{fin} = T_{fin}^{NC} - T_{fin}^{TC}. \quad (31)$$

Здесь T_{fin}^{NC} и T_{fin}^{TC} – средние значения температуры адсорбента, достигаемой в конце процесса заправки в условиях естественной конвекции (NC) и принудительного термоконтроля (TC), соответственно. Приведенные на рисунках диаграммы позволяют провести сравнительную оценку влияния давления заправки и объема адсорбера на поведение функции $\Delta T_{fin}(\tau)$.

Как следует из рисунков, для обоих значений объемов адсорбера применение системы терморегулирования наиболее эффективно при расходах газа в диапазоне от 10 до 300 л · мин⁻¹ (область очерчена пунктирными линиями и выделена серым фоном), с максимумом при длительности заправки $t \approx 6$ ч. В этих условиях для обеих систем АПГ максимальный перепад температур достигает значений 18–19 К и 14–15 К при давлении заправки 19.6 МПа и 6.5 МПа, соответственно. При расходе менее 10 л · мин⁻¹ разница между средними температурами адсорбента в конце заправки адсорбера в условиях терморегулирования и естественной конвекции стремится к нулю за счет увеличения длительности процесса.

3.5.2. Моделирование процесса стабилизации термодинамических параметров системы АПГ после заправки газом

Тепловые эффекты в АПГ системах проявляются в большей степени по сравнению с КПГ из-за существенного вклада теплоты адсорбции. Очевидно, что по этой причине стабилизация термодинамических характеристик АПГ системы после заправки занимает большее время, чем в системе КПГ. Этот процесс требует детального анализа, особенно для системы без активного терморегулирования.

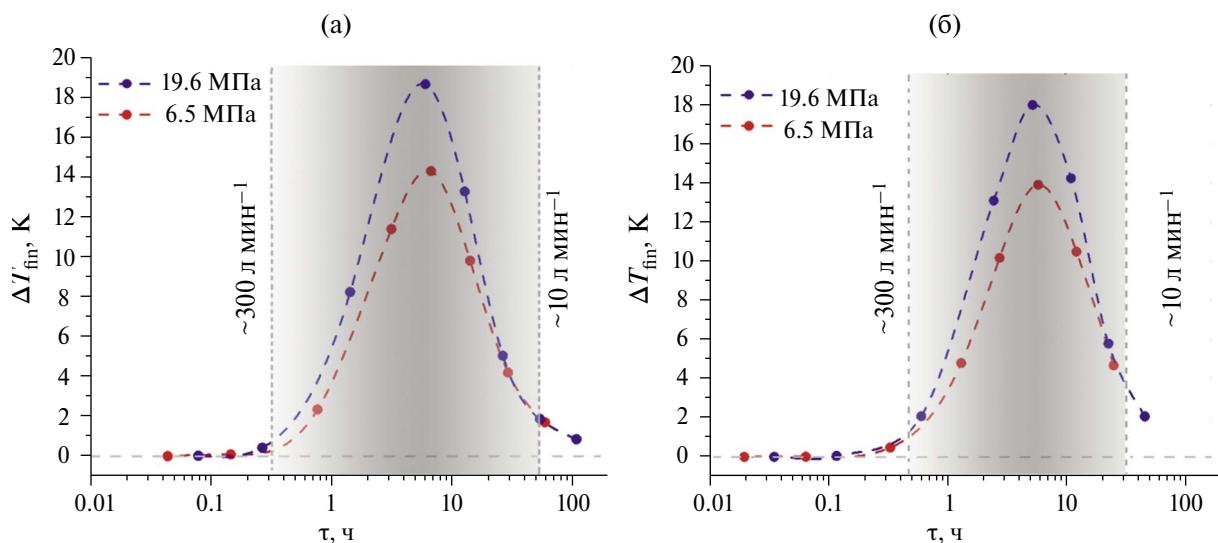


Рис. 13. Разница между средними температурами адсорбента, ΔT_{fin} , достигнутыми в адсорбере объемом 65 л (а) и 150 л (б) при заправке до давления 19.6 и 6.5 МПа при естественной конвекции и в условиях принудительной терморегуляции, в зависимости от длительности заправки (скорости заправки). Серыми пунктирными линиями обозначены границы наибольшей эффективности терморегулирования.

Моделирование процесса P, T -стабилизации давления и температуры в системе АПГ проводилось с использованием ур. (6)–(8) без учета условий, описываемых ур. (13)–(19) в режиме естественной конвекции ($\alpha = 6 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}$, 293 К). На рис. 14 представлено изменение во времени расчетной средней температуры адсорбента и давления в системе АПГ в течение периода стабилизации (простоя) для различных конечных давлений заправки.

Согласно данным, представленным на рис. 14а, скорость охлаждения адсорбента, а также снижение давления в системе АПГ в значительной степени зависят от объема адсорбера. В условиях естественной конвекции скорость охлаждения адсорбера объемом 65 л изменяется от 16 до $4 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$ (в течение первых трех часов), тогда как во время простоя системы более 10 ч скорость охлаждения не превышает $2 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$. Для адсорбера объемом 150 л эти показатели изменяются от 11 до $3 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$ (в течение первых двух часов) и не превышают $2 \text{ К} \cdot \text{ч}^{-1}$, если время простоя больше 10 ч. Следует отметить, что в процессе стабилизации (простоя), продолжающейся в течение почти 15 ч, давление газа в адсорбере объемом 65 л значительно снижается с 10 до 6 МПа.

Полученные результаты интересны для оценки начального состояния системы перед эксплуатацией автомобиля, что актуально для сменных режимов “выдачи–заправки”, например, “день–ночь”.

3.5.3. Влияние периода стабилизации термодинамических параметров системы АПГ на активную емкость и выдачу газа

Результаты, полученные в разделе 3.5.2, были использованы при моделировании процесса выдачи газа из системы АПГ в режимах естественной конвекции и принудительного терморегулирования. При этом температура охлаждающей жидкости в системе терморегулирования принималась равной температуре антифриза в контуре охлаждения двигателя автомобиля ($\sim 363 \text{ К}$). Расход газа принимали равным $100 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$, что соответствует эксплуатации легкового автомобиля В-класса. Результаты моделирования использовались для расчета двух практически значимых параметров, а именно: количества метана, выдаваемого из адсорбера, $V_d [\text{м}^3(\text{СТД})]$, и длины пробега автомобиля за счет одной заправки из адсорбера или запаса хода автомобиля, $M [\text{км}]$. В расчетах пробега автомобиля расход газа принимался равным 10 м^3 на 100 км.

На рис. 15а продемонстрировано, как длительность стабилизации термодинамических параметров в системе АПГ влияет на значения параметров V_d и M , рассчитанные для адсорбера объемом 65 и 150 л в режимах естественной конвекции и принудительного теплового контроля.

Мы также рассчитали выигрыш в количестве выдаваемого газа из адсорбера при работе в условиях принудительного терморегулирования

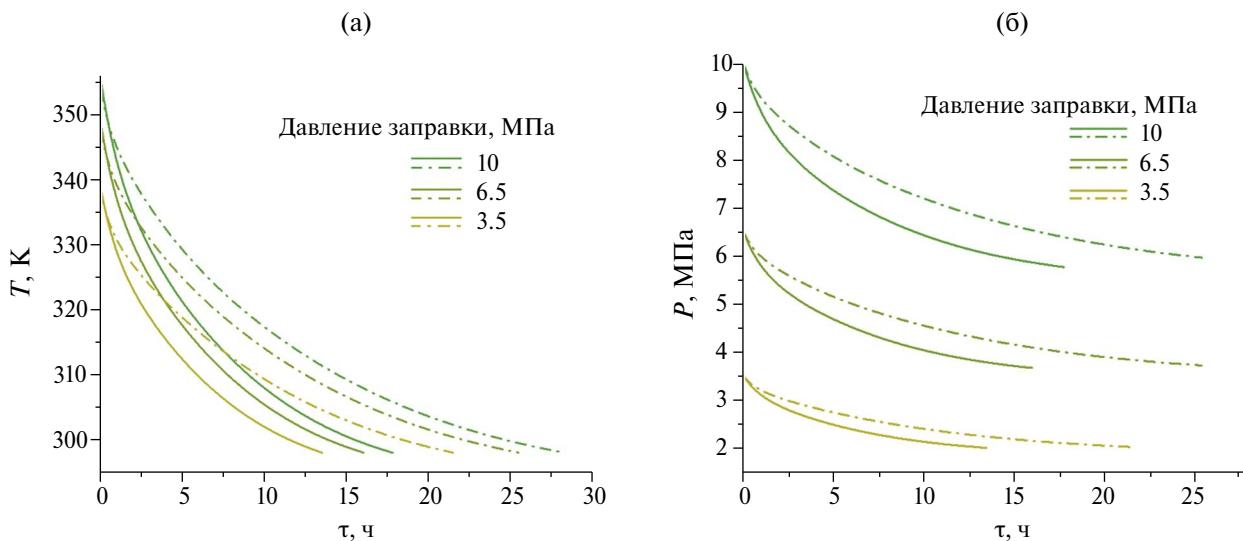


Рис. 14. Динамика изменения во времени средней температуры адсорбента (а) и давления (б) в адсорбере АПГ объемом 65 (сплошные линии) и 150 л (пунктирные линии) в процессе стабилизации (простоя), происходящем после заправки до давления 3.5, 6.5 и 10 МПа.

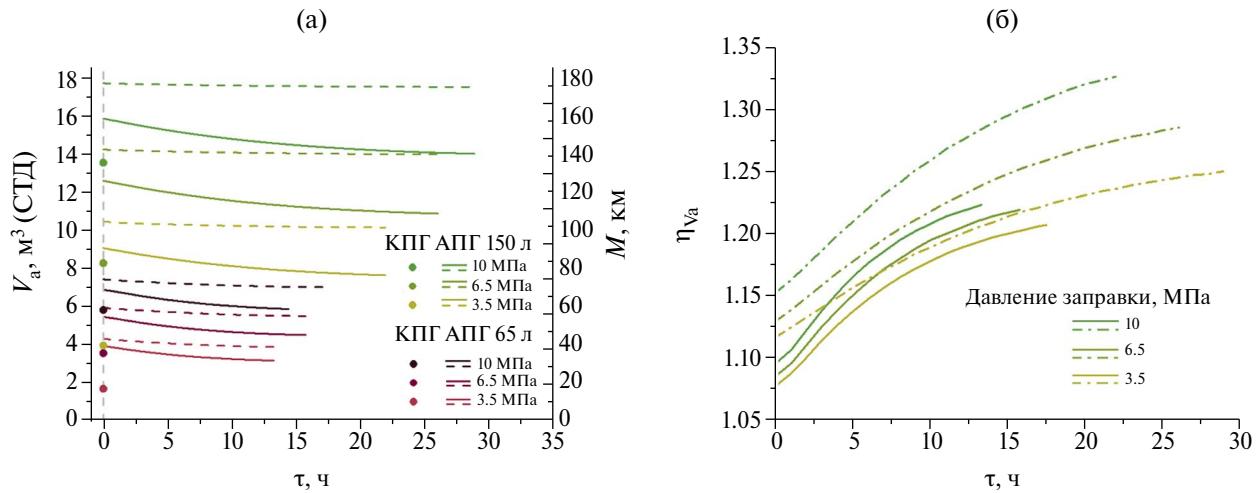


Рис. 15. (а) Объем выдаваемого газа (левая ось) и соответствующий пробег автомобиля (правая ось) в зависимости от длительности стабилизации термодинамических параметров (времени простоя) адсорбера объемом 65 л и 150 л (линии) и баллона КПГ того же объема (кружки) после заправки до давления 3.5, 6.5 и 10 МПа в условиях естественной конвекции (сплошные линии) и принудительной терморегуляции (пунктирные линии). (б) Прирост количества газа, поданного из адсорбера объемом 65 л (сплошные линии) и 150 л (пунктирные линии), за счет использования принудительного терморегулирования в зависимости от длительности стабилизации после заправки до давления 3.5, 6.5 и 10 МПа.

по сравнению с работой в условиях естественной конвекции:

$$\eta_{Vd} = \frac{V_d^{TC}}{V_d^{NC}}. \quad (32)$$

Здесь V_d^{TC} и V_d^{NC} – количество газа, выдаваемого системой АПГ, которая эксплуатируется в режимах принудительного терморегулирования (TC) и естественной конвекции (NC), соответственно.

На рис. 15б представлены значения параметра η_{Vd} в зависимости от длительности стабилизационного периода (или времени простоя) системы АПГ объемом 65 и 150 л, заправленных до давления 3.5, 6.5 и 10 МПа.

Как следует из рис. 15а, применение средств терморегулирования в системе АПГ обеспечивает практически полную независимость от длительности периода стабилизации, что положительно влияет на эксплуатационные характеристики. Однако при отсутствии терморегулирования адсорбера его активная емкость значительно снижается при увеличении периода стабилизации. Поэтому целесообразно использовать такую систему сразу после заправки. Этот эффект можно объяснить эндотермическим характером процесса выдачи газа, сопровождающимся снижением температуры адсорбента относительно окружающей среды, а также увеличением объема неутилизируемого газа.

Как следует из рис. 15б, независимо от объема адсорбера при низких давлениях заправки относительный прирост активной емкости за счет принудительного терморегулирования больше, чем при высоких давлениях заправки.

В целом анализ рис. 15а и б показал, что эксплуатация систем АПГ больших объемов в условиях терморегулирования позволяет выиграть в дальности хода автомобиля как в абсолютной (V_d), так и относительной (η_{Vd}) величинах.

4. ВЫВОДЫ

Проведено комплексное исследование полноразмерной системы АПГ, заполненной микромезопористым углеродным адсорбентом, для оценки влияния тепловых эффектов, сопровождающих физическую адсорбцию, на характеристики процесса заправки. Проведено экспериментальное исследование адсорбции метана на промышенном углеродном адсорбенте из торфа в широком диапазоне температур и давлений. Полученные результаты были использованы для моделирования процессов заправки / выдачи газа при двух вариантах режима теплового контроля системы АПГ: естественной конвекции и принудительного терморегулирования с помощью внешнего теплообменника.

Экспериментальные измерения показали, что текстурные свойства и адсорбционная емкость по метану выбранного АУ позволяют рассматривать его в качестве адсорбента в системах АПГ. Величины равновесной адсорбции метана на выбранном АУ в диапазоне температур от 213 до 393 К и при давлениях вплоть до 20 МПа представлялись как суммарная адсорбция метана в микропорах и в слое на поверхности мезопор. Свойство линейности изотерм адсорбции метана, указывающее на особое состояние молекул метана в микропорах, было также использовано для расчета изотерм адсорбции при сверхкритических температурах и давлениях.

Измерения, проведенные методом дилатометрии, показали, что адсорбция метана приводит к изменениям линейных и объемных размеров адсорбента, проявляющихся в его сжатии и расширении. Суммарная величина относительной линейной и объемной деформации адсорбента, включая сжатие и расширение, достигает 0.62 и 1.85% соответственно. Таким образом, в процессе заправки газом полноразмерной системы АПГ суммарные колебания объема углеродного адсорбента, полностью заполняющего адсорбер объемом 65 или 150 л, могут достигать значений 1.2 или 2.8 л, соответственно. Очевидно, что при проектировании полномасштабной системы АПГ необходимо учитывать эффект адсорбционно-стимулированной деформации, чтобы предотвратить разрушение адсорбента и(или) адсорбера и последующее ухудшение эксплуатационных характеристик. Кроме того, при расчетах изостерической дифференциальной молярной теплоты адсорбции метана, особенно при высоких температурах и давлениях, необходимо учитывать неинертность адсорбента под действием адсорбции метана, а также неидеальность газообразной фазы. В противном случае расчеты приведут к завышению значений температуры, до которой нагревается адсорбент при заправке адсорбера.

Применение модели с сосредоточенными параметрами для моделирования работы системы АПГ в двух вариантах терморегулирования позволило исследовать процессы заправки / выдачи газа в адсорберах объемом 65 и 150 л при разных расходах газа. В результате проведенного моделирования было показано, что:

- в условиях естественной конвекции при заправке ошибка в расчетах температуры в адсорбере становится значительнее

при увеличении расхода газа и давления и достигает максимального значения 13 К при расходе 5000 л · мин⁻¹ при давлении 19.6 МПа. Применение системы принудительного терморегулирования позволило снизить погрешность до 3 К;

- длительность заправки практически не зависит от условий теплового контроля, особенно когда расход газа превышает 300 л · мин⁻¹;
- применение системы принудительного терморегулирования в системе АПГ обеспечивает наименьший нагрев адсорбента в процессе заправки при малых расходах газа от 10 до 300 л · мин⁻¹ и при высоких давлениях. Увеличение объема адсорбера усиливает этот эффект;
- в режиме естественной конвекции увеличение как объема адсорбера, так и давления заправки приводит к удлинению периода стабилизации, в течение которого температура и давление в системе снижаются до постоянных значений;
- принудительное терморегулирование в системе АПГ позволяет увеличить объем выдаваемого газа, а также максимальный пробег автомобиля, обеспечиваемый одной заправкой. Время стабилизации не влияет на эти параметры;
- принудительное терморегулирование в системе АПГ большего объема позволяет достичь преимущества в пробеге автомобиля как в абсолютных, так и в относительных величинах.

Таким образом, в результате проведенных исследований выявлены особенности циклической работы полноразмерной системы АПГ, заполненной промышленным углеродным адсорбентом, при использовании терморегулирования в реальных условиях эксплуатации автомобиля. Полученные результаты представляются практически значимыми при разработке бортовой системы хранения АПГ для автомобилей, работающих на газомоторном топливе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.А. Ширяеву за помощь в проведении экспериментов рентгеновской дифракции и конструктивные предложения. Эксперименты проводились с использованием оборудования Центра физических методов исследования Института

физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. Финансирующие организации не принимали участия в разработке схемы исследования, сборе, анализе и интерпретации данных, написании рукописи и принятии решения о публикации результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sustainable Development Goals
<https://www.un.org/sustainabledevelopment/development-agenda/> Дата обращения: 15 июня 2024 г.
2. Opening Remarks at Global Sustainable Transport Forum 2023. Department of Economic and Social Affairs. United Nations.
<https://www.un.org/en/desa-en/opening-remarks-global-sustainable-transport-forum-2023>
Дата обращения: 3 сентября 2024 г.
3. Marmiroli B., Venditti M., Dotelli G. et al. // Appl. Energy. 2020. V. 260. P. 114236.
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.114236>
4. International Energy Agency. Data and statistics.
<https://www.iea.org/data-and-statistics/?country%CHINAREG&fuel%CO2%20emissions&indicator%CO2%20emissions%20by%20sector>. Дата обращения: 3 августа 2024 г.
5. Liu F., Mauzerall D.L., Zhao F. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021. V. 1. 46. P. 17982.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.198>
6. Ogden J., Jaffe A.M., Scheitrum D. et al. // Energy Policy. 2018. V. 115. P. 317.
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2017.12.049>
7. Abdullah N.N., Anwar G. // IJELSS. 2021. V. 6. P. 479.
<https://doi.org/10.22161/ijels.61.64>
8. Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Романов К.В., Тернеревлев Р.В. // Газовая промышленность. 2018. № 11. Т. 777.
URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/meta-no-vodorodnaya-energiya-dlya-nizkoemissionno-go-razvitiya>
9. Bolzonella D., Battista F., Cavinato C. et al. // Biohythane Production From Food Wastes. In: Biomass, Biofuels, Biochemicals, Biohydrogen (2-d Edition). Elsevier. 2019. P. 347–368.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64203-5.00013-7>
10. Hassan Q., Azzawi I.D.J., Sameen A.Z. et al. // Sustainability. 2023. V. 15. P. 11501.
<https://doi.org/10.3390/su151511501>
11. Li F., Mauzerall D.L., Zhao F. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2021 V. 46. P. 17982.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.198>
12. Chala G.T., Abd Aziz A.R., Hagos F.Y. // Energies. 2018. VI. 11. P. 2934.
<https://doi.org/10.3390/en11112934>
13. Eswara A.K., Misr S.C., Ramesh U.S. // Proceeding of Annual Meeting of Society of Naval Architects & Marine Engineers Society of Naval Architects & Marine Engineers, Washington, USA. November 8. 2013. P. 1–23.
<https://doi.org/10.5957/SMC-2013-T22>
14. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г. и др. // Успехи хим., 2018. Т. 87. № 10. С. 950.
<https://doi.org/10.1070/RCR4807>.
15. Ohba T., Vallejos-Burgos F., Kaneko K. Fundamental Science of Gas Storage. In: Kaneko K., Rodríguez-Reinoso F. (eds) Nanoporous Materials for Gas Storage. Green Energy and Technology. Singapore: Springer. 2019.
https://doi.org/10.1007/978-981-13-3504-4_3
16. Wu Z., Wee V., Ma X. et al. // Adv. Sustainable Syst. 2021. V. 5. P. 2000200.
<https://doi.org/10.1002/adsu.202000200>
17. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E. et al. // Adsorption. 2019. V. 25. P. 1559.
<https://doi.org/10.1007/s10450-019-00135-0>
18. Prajwal B.P., Ayappa G.K. // Adsorption. 2014. V. 20. P. 769.
<https://doi.org/10.1007/s10450-014-9620-1>
19. Simon C.M., Kim J., Gomez-Gualdrón D.A. et al. // Energy Environ. Sci.. 2015. V. 10. P. 1190.
<https://doi.org/10.1039/C4EE03515A>
20. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. 2243.
<https://doi.org/10.3390/nano10112243>
21. Prosniewski M., Rash T., Romanos. J. et al. // Fuel. 2019. V. 244. P. 447.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.02.022>
22. Chang K. J. and Talu O. // Appl. Therm. Eng. 1996. VI. 16. P. 359.
[https://doi.org/10.1016/1359-4311\(95\)00017-8](https://doi.org/10.1016/1359-4311(95)00017-8)
23. Mota J.P.B., Saatdjian E., Tondeur D. et al. // Adsorption. 1995. V. 1. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/BF00704143>
24. Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Tsitovich A.P. // Int. J. Therm. Sci.. 2017. V. 120. P. 252.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2017.06.005>

25. Feroldi M., Neves A.C., Borba C.E. et al. // J. Clean. Prod. 2018. V. 172. P. 921.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.247>
26. Patil K.H., Sahoo S. // J. Nat. Gas Sci. Eng. 2018 V. 52. P. 267.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2018.01.008>
27. Strizhenov E.M., Chugaev. S.S., Men'shchikov I.E. et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. 3274.
<https://doi.org/10.3390/nano11123274>
28. Mirzaei S., Shahsavand A., Ahmadpour A. et al. // Appl. Therm. Eng. 2022. V. 206. P. 118067.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2022.118067>
29. Strizhenov E.M., Chugaev S.S., Shelyakin I.D. et al. // Heat Mass Transf. 2022.
<https://doi.org/10.1007/s00231-022-03272-5>
30. Nie Z., Lin Y., Jin X. // Front. Mech. Eng. 2016. V. 11. P. 258.
<https://doi.org/10.1007/s11465-016-0381-2>
31. Bergna D., Hu T., Prokkola H. et al. // Waste & Biomass Valor. 2020 . V. 11. P. 2837.
<https://doi.org/10.1007/s12649-019-00584-2>
32. Aziz Md.A., Shah S.S., Abu Nayem S.M. et al. // J. Energy Storage. 2022. V. 50. P. 104278.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2022.104278>
33. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina E.V. et al. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1379.
<https://doi.org/10.3390/nano10071379>
34. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клашин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
35. Bell I.H., Wronski J., Quoilin S., et al. // Ind. Eng. Chem. Res.. 2014. V. 53. P. 2498.
<https://doi.org/10.1021/ie4033999>
36. <https://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C74828&Units=SI&Mask=4#Thermo-Phase>. Дата обращения: 12 сентября 2022 г.
37. Дубинин М.М., Радушкевич Л.В. // Доклады Академии Наук СССР. 1947. Т. LV. № 4. С. 331.
38. Dubinin M.M. // Progr. Surf. Membr. Sci. 1975. V. 9. P. 1.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-571809-7.50006-1>
39. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. P. 309.
<https://doi.org/10.1021/ja01269a023>
40. Rouquerol J., Llewellyn P., Rouquerol F. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2007. V. 160. P. 49.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5)
41. Gregg S.J., Sing K.S.W. Adsorption, surface area, and porosity. London: Academic press (Inc), 1982, 303 p.
42. Olivier J.P., Conklin W.B., Szombathely M.V. // Stud. Surf. Sci. Cat. 1994. V. 87. P. 81.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63067-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63067-0)
43. ISO 787-11:1981. General methods of test for pigments and extenders. Part 11: Determination of tamped volume and apparent density after tamping.
44. Школин А.В., Фомкин А.А. // Измер. Техника. 2018. Т. 61. С. 395.
<https://doi.org/10.1007/s11018-018-1440-3>
45. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е. и др. / Патент № 2732199 // Б.И. № 26, 2020.
46. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008. Часть 3. Неопределенность измерения. Руководство по выражению неопределенности измерения.
<https://files.stroyinf.ru/Data/651/65118.pdf>. Дата обращения: 18 июня 2020 г.
47. Solovtsova O.V., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V. et al. // Adsorpt. Sci. Techn. 2022. V. 2022. Article ID 4855466.
<https://doi.org/10.1155/2022/4855466>
48. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina E.V. et al. // Adsorption. 2023. V. 29. P. 255.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00411-0>
49. Дубинин М.М., Астахов В.А. // Изв. АН. СССР. 1971. Т. 20. С. 5.
50. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A. // Российские нанотехнологии. 2022. Т. 17. С. 858.
<https://doi.org/10.1134/S2635167622040231>
51. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньшиков И.Е. и др. / Патент № 2766188 / Б.И. 4. 2022.
52. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V. et al. // Adsorption. 2023. V. 29. P. 237.
<https://doi.org/10.1007/s10450-022-00370-y>
53. Бакаев В.А. / Дис. ... д-ра хим. наук: 01.06.1989. М.: МГУ.
54. Myers A.L. // AIChE Journal. 2002. V. 48. P. 145.
<https://doi.org/10.1002/aic.690480115>
55. Кутателадзе С.С., Боришанский В.М. Справочник по теплопередаче. /Л: Госэнергоиздат, 1959. С.414.
56. Wiśniewska M., Nowicki P. // Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2020. V. 585. P. 124179.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124179>
57. Sutcu H. // Korean J. Chem. Eng. 2007. V. 24. P. 736.
<https://doi.org/10.1007/s11814-007-0035-5>
58. Uraki Y., Tamai Y., Ogawa M. // BioResources. 2009. V. 4. P. 205.
<https://doi.org/10.15376/biores.4.1.205-213>
59. Shiryaev A.A., Voloshchuk A.M., Volkov V.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 2017. V. 848. P. 012009.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/848/1/012009>
60. Men'shchikov I., Shiryaev A., Shkolin A. et al. // Korean J. Chem. Eng. 2021 V. 38. P. 276.
<https://doi.org/10.1007/s11814-020-0683-2>
61. Shiryaev A.A., Pré P., Pardanaud C. et al. // Adsorption. 2023. V. 29. P. 275.
<https://doi.org/10.1007/s10450-023-00406-x>
62. Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V. et al. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>

63. Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В. и др. // Изв. АН. Сер. Хим. 2018. Т. 67. № 10. С. 1814. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2294-1>
64. Школин А.В., Фомкин А.А., Цивадзе А.Ю. и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 563.
65. Policicchio A., Filosa R., Abate S. et al. // *J. Porous. Mater.* 2017. V. 24. P. 905. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0330-9>
66. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V. et al. // *J. Chem. Eng. Data*. 2022 V. 67. P. 1699. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00904>
67. Casco E.M., Martínez-Escandell M., Gadea-Ramos E. // *Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 959. <https://doi.org/10.1021/cm5042524>
68. Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. Т. 60. С. 18. <https://doi.org/10.1134/S2070205124701417>
69. Folman M., Yates D.J.C. // *Trans. Faraday Soc.* 1958. V. 54. P. 429. <https://doi.org/10.1039/TF9585400429>
70. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A. et al. // *Adsorption*. 2021. V. 27. P. 1095. <https://doi.org/10.1007/s10450-021-00338-4>
71. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovski A.V. // *J. Coll. Inter. Sci.* 2003. V. 268. P. 33. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00696-9](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00696-9)
72. Shkolin A., Men'shchikov I., Khozina E. et al. // *Colloids and Interfaces*. 2023. V. 7. P. 46. <https://doi.org/10.3390/colloids7020046>
73. Kim K.H., Kim M.H. // *Sustainability*. 2023. V. 15. P. 11574. <https://doi.org/10.3390/su151511574>
74. Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E. et al. // *Nanomaterials*. 2021. V. 11. 971. <https://doi.org/10.3390/nano11040971>
75. Пулин А.Л., Фомкин А.А., Синицын В.А. и др. // Изв. АН. Сер. Хим.. 2001. № 1. С.57. <https://doi.org/10.1023/A:1009568916792>
76. Khamforoush M., Moosavi R., Hatami T. // *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 2014. V. 20. P. 121. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2014.06.009>

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ФАКТОРОВ НА РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ АКРИЛАТНЫХ ПОЛИМЕРОВ

© 2025 г. В. А. Ломовской, Т. Р. Асламазова*, В. А. Котенев

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,

Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия

*e-mail: t.aslamazova@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.09.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 14.03.2025 г.

Проанализированы экспериментальные данные, получаемые с применением метода динамической механической релаксационной спектроскопии и спектроскопии внутреннего трения при получении температурно-частотных зависимостей колебательного процесса в статистических латексных полиакрилатах в сопоставлении с полиакрилатаами свободно-радикального типа. Обобщены результаты исследований релаксационного поведения латексных акрилатных полимеров, используемых в качестве связующего в композиционных покрытиях на поверхностях различной химической природы, строения и структуры, с целью выяснения температурных областей реализации их упругих и неупругих (диссипативных) свойств при температурах от -150 до +200°C. Показана перспективность использования метода для описания физико-механических свойств акрилатных сополимеров различного мономерного состава.

Ключевые слова: релаксационное поведение; структура; спектр внутреннего трения; температурно-частотная зависимость; динамическая релаксационная спектроскопия; латексный полиакрилат

DOI: 10.31857/S0044185625010042 EDN: LDTVPG

ВВЕДЕНИЕ

Общие представления о методе динамической механической релаксационной спектроскопии диссипативных процессов в полимерах

Методика динамической релаксационной спектроскопии диссипативных явлений по реакции структурных элементов исследуемого материала на внешнее механическое воздействие основана на обработке параметров переходных процессов от термодинамически и механически неравновесного к равновесному состоянию [1, 2].

Тип переходного процесса зависит от типа внешнего воздействия, выводящего структуру материала из состояния равновесия. Для

статистических методов в качестве переходной функции процесса используются кинетические зависимости напряжения или деформации. При динамических периодических синусоидальных воздействиях анализируется зависимость логарифмического декремента колебательного процесса от температуры или от частоты внешнего воздействия с последующим пересчетом последнего в тангенс угла механических потерь и построением спектра внутреннего трения [3].

Исследование диссипативных явлений по анализу спектров внутреннего трения в различных по химическому составу материалах показывает, что на температурной зависимости тангенса угла механических потерь может наблюдаться как монотонно возрастающий

фон диссипативных потерь (при повышении температуры), так и пики потерь, проявляющиеся на возрастающем фоне.

Для полимерных стеклообразующих материалов в области температуры перехода из твердого в высокоэластичное состояние (т.е. при температуре выше температуры стеклования) наблюдается не возрастающий фон внутреннего трения, а пик потерь. Возрастающий фон в этом случае наблюдается при температурах, лежащих в области выше температуры стеклования и ниже температуры перехода материала из высокоэластичного состояния стеклообразующей системы в вязкотекучее состояние.

Для высокомолекулярных полимерных материалов в области температуры стеклования также наблюдается снижение величины модуля упругости до значения модуля упругости высокоэластичного состояния, что отражается на его температурной зависимости в виде излома. Этот излом соответствует разности модулей упругости твердого агрегатного и высокоэластичного состояния. Дальнейшее повышение температуры до температуры перехода в вязкотекучее состояние приводит ко второй температурной зоне интенсивного снижения модуля упругости.

Подвижность одних структурных элементов системы относительно других является диссипативным процессом, т.е. сопровождается расщеплением части энергии внешнего воздействия в данной системе. Поэтому ее можно использовать как характеристику диссипативного процесса. Для конденсированных систем наиболее интенсивными диссипативными процессами являются процессы, наблюдаемые в интервалах температур перехода системы из одного агрегатного состояния в другое, и основной характеристикой которых является время. Для релаксационных процессов это время релаксации.

Методика динамической релаксационной спектроскопии диссипативных явлений при проявлении реакций структурных элементов исследуемого полимерного материала является высокоинформационной, так как позволяет отслеживать релаксационное поведение макроцепей и макрозвеньев на внешнее механическое воздействие различных факторов¹.

¹ Следует отметить, что применение метода динамической механической релаксационной спектроскопии, используемого авторами для полимерных систем, для изучения структуры твердых тел и их поверхностных слоев также является весьма информативным [см., напр., 37].

В данной части обзора представлена перспектива использования методики динамической релаксационной спектроскопии для анализа релаксационной структуры и морфологии латексных полимеров, полученных с применением гомогенной (статистической) эмульсионной полимеризации, на основе изучения протекания диссипативных процессов в широком температурном режиме от -150 до $+100^{\circ}\text{C}$.

Интерес к латексным полимерам обусловлен тем, что латексы широко используются для приготовления водно-дисперсионных полимерных покрытий различного назначения, в которых полимер выступает в качестве полимерного связующего компонентов композиционного материала (в т.ч. пигментов, наполнителей, модификаторов, функциональных добавок). Основное достоинство водно-дисперсионных полимерных покрытий – отсутствие в них органических растворителей, что обуславливает нетоксичность, взрыво- и пожаробезопасность процессов их приготовления, нанесения, относительно невысокую стоимость. Распространенными латексными полимерными связующими, используемыми в водно-дисперсионных полимерных покрытий, являются сополимеры алкил(мет)акрилатов со стиролом, метакриловой кислотой и другими мономерами [4–7].

Основным показателем, характеризующим область применения латексного полимера, является минимальная температура пленкообразования (МТП). Ниже МТП латекс не образует монолитных пленок. Водно-полимерная дисперсия с участием такого латексного полимера не образует покрытий с высокой твердостью, адгезией и износостойкостью. Хотя латексные пленки и покрытия формируются при минимальной температуре пленкообразования, равной $\sim 5^{\circ}\text{C}$, для получения водно-дисперсионных латексных покрытий используют дисперсии с более высокой МТП [4–7].

Требуемые характеристики пленок и покрытий определяют ассортимент используемых при приготовлении водно-дисперсионных полимерных покрытий пигментов, модификаторов и функциональных добавок. В связи с чем в данном обзоре представлены данные об изменении релаксационного поведения латексных полимеров при их модификации разнообразными соединениями, в т.ч. водорастворимыми фталоцианинами, красителями, низкомолекулярными поликарбонатами, твердыми металлическими порошками, а также при воздействии радиационного излучения.

1. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ

Морфология и структура полимерных частиц (50–500 нм) формируется в процессе латексной полимеризации, когда образующиеся макромолекулы подвижны ввиду наличия в них мономера, концентрация которого определяется условиями термодинамического равновесия и содержанием мономера в реакционной системе. Граница раздела фаз, на которой образуются макромолекулы в частицах, и далее сами частицы, является важным фактором для конформации полимерных молекул, их упаковки и топографического распределения под влиянием сил, действующих на этой границе (дисперсионных, полярных, химических).

Латексная полимеризация начинается с зарождения полимерно-мономерных частиц в водной фазе, обычно в эмульсии мономера в воде с содержанием мономера в реакционной массе 15–30%. Зонами их зарождения могут быть мицеллы эмульгатора [7]; молекулярный раствор мономера в воде [8, 9]; микрокапли мономера [10]. Это зависит от молекулярной растворимости мономера, ее соотношения с коллоидной растворимостью в мицеллах эмульгатора, типа эмульгатора и инициатора, интенсивности гидродинамического воздействия на реакционную систему. По мере роста полимерно-мономерных частиц в зависимости от природы мономера, рецептуры и способа проведения процесса, в них могут происходить различные физико-химические изменения в ориентации макромолекул; разделение и обращение фаз, образование между ними переходных слоев, флуктуация первых частиц, гетерофлуктуация, коалесценция. В результате таких изменений имеет место формирование структуры частиц конечного латекса.

Формирование первичных частиц дисперсии зависит от гидрофильно-гидрофобных свойств мономера/полимера. Эти вопросы особенно актуальны в случае алкил(мет)акриловых мономеров, которые характеризуются относительной растворимостью в водной фазе, что и определяет зарождение полимерно-мономерных частиц в водной фазе и механизм процесса полимеризации в зависимости от ее величины. Так, растворимость одного из распространенных акриловых мономеров (метилметакрилата) составляет 1.5%, а такие акрилаты, как (мет)акриловые кислоты, полностью растворяются в теплой воде.

Процесс эмульсионной полимеризации акриловых мономеров в водной фазе осуществляется образованием полимерных частиц в ходе присоединения на первой стадии молекул мономера к радикальной молекуле водорастворимого инициатора процесса и затем к радикальному концу макроцепи в водной фазе или уже с участием в объеме полимерной частицы.

Для повышения устойчивости эмульсий мономеров к ним добавляют поверхностно-активные вещества. Поскольку реакционной средой служит вода, применяют водорастворимые инициаторы. Концентрация инициатора и поверхностно-активных веществ, используемых в процессе полимеризации, определяют размер частиц, с одной стороны, и с другой, устойчивость образующихся полимерных латексных частиц.

Количественное описание латексной полимеризации, основанное на теории Смита–Юэрта [39], относится к “последицеллярной” стадии, когда в системе уже нет неактивных мицелл, а содержание полимерно-мономерных частиц постоянно. Основное положение теории заключается в том, что в полимерно-мономерной частице может происходить образование только одного макрорадикала. Проникающий в частицу второй радикал сразу или после присоединения небольшого числа молекул мономера взаимодействует с макрорадикалом, что приводит к обрыву цепи. Полимеризация в частице возобновляется после попадания в нее следующего свободного радикала. Такой механизм полимеризации обусловливает выполнение определенного требования к гидрофильности мономера, участвующего в латексном процессе в водной фазе. К высокогидрофильным мономерам относятся алкил(мет)акрилаты в комбинации с другими сомономерами, которые могут обеспечить разнообразие свойств полимера на их основе.

В соответствии с радикальным механизмом эмульсионной (в том числе безэмульгаторной) полимеризации, осуществляющейся в присутствии радикального инициатора [8–10], синтезированные латексные сополимеры характеризуются высокой молекулярной массой ($\sim 10^6$). Принимая во внимание радикальный механизм полимеризации алкил(мет)акрилатов в присутствии персульфатного инициатора без участия каких-либо сшивающих агентов, на основании химического строения полимерной цепи можно предсказывать и анализировать физические релаксационные переходы в линейном полимере.

Структура полимера определяется реакционной способностью выбранных мономеров и их относительной растворимостью в воде [11, 12]. Обычно метод эмульсионной полимеризации приводит к образованию статистического сополимера. Однако, используя своеобразие процесса образования макромолекул в латексных системах, можно регулировать структуру полимера и морфологию частиц и, таким образом, влиять на свойства латексных пленок, не изменяя состава исходных компонентов. Этого можно достичь варьированием последовательности введения в реакцию мономеров или их сочетаний, одной из которых является полимеризация мономеров на уже сформированных частицах затравочного латекса, так называемый затравочный метод эмульсионной полимеризации.

Большие площади поверхности и большее отношение поверхности к объему, что характерно при полимеризации с участием латексных частиц, обычно повышают скорость процесса из-за большей реакционной поверхности, а также приводят к значительному влиянию свойств поверхности на их структуру [7–10]. Дисперсность материалов является ключевым фактором для поверхностных эффектов¹.

Эффект мономерного состава латексного полимера определяет температуру его пленкообразования и размер латексных частиц в процессе их формирования. Повышенный интерес к алкил(мет)акриловым латексам вызван низкими температурами их пленкообразования. Для получения латексов используются композиции, состоящие из нескольких мономеров. Состав композиций определяет физико-химические, адгезионные, эксплуатационные, декоративные свойства латексных полимеров.

2. РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ УПРУГОСТИ: ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУРЫ СТЕКЛОВАНИЯ

Рассмотрение релаксационного поведения полимеров, в частности латексных полиакрилатов, основывается на общих представлениях о релаксационной структуре полимера.

¹ Большое влияние на структуру и свойства латексного полимера также оказывают поверхностные эффекты, связанные с полимеризацией на поверхностях разного состава и структуры (например, при формировании пленки на металлической подложке) [34–36].

Известно, что особенность строения полимера обусловлена наличием двух видов структурных элементов (звеньев цепей и самих цепей), значительно отличающихся подвижностью. В случае высокоэластичных полимеров, к которым относятся полиакрилаты, это проявляется в перегруппировке звеньев, т.е. изменении конформации цепей при изменении температуры. Анализ релаксационной подвижности звеньев цепей и/или самих цепей с привлечением метода релаксационной спектроскопии, основанного на анализе реакции отдельных структурно-кинетических элементов полимерных систем на внешнее воздействие, выводящее их или всю систему из состояния механического и термодинамического равновесия [14–16], может дать представление о структуре образующихся частиц и полимера. Вследствие больших размеров подвижность полимерной цепи невелика. Поэтому изменение температуры вызывает в случае высокоэластичного полимера главным образом перегруппировку звеньев, т.е. изменение конформации цепей. Отсюда следует, что введение активных к функциональным группам полимера ингредиентов композиционной системы может вызвать изменение конформации полимерных цепей.

На рис. 1 представлен анализ спектров внутреннего трения λ (а, в) и температурной зависимости частоты v (б, г) колебательного процесса, возбужденного в статистических сополимерах стирол Ст-метилметакрилат MMA – бутилакрилат БА – метакриловая кислота МАК с температурой стеклования 5° и 15°C (далее именуемых АК1₅ и АК2₁₅ соответственно). Экспериментальные данные были получены с привлечением метода ДМРС [14, 16–19].

Зависимости $\lambda = f(T)$ и $v = f(T)$ свидетельствуют о существенной структурной микронеоднородности эластомера АК1₅ в сопоставлении с аналогичными зависимостями для эластомера АК2₁₅ (рис. 1). Подстрочник в обозначении полимера соответствует его температуре стеклования.

Каждый пик локальных диссипативных потерь ($\lambda_{i\max}$), выявленный на спектрах $\lambda = f(T)$, характеризует температурную область локальной свободы смещения того или иного структурного элемента возле положения локального механического и термодинамического равновесия без разрыва основной химической связи структуры в целом.

Спектр $\lambda = f(T)$ эластомера АК1₅ представляет собой совокупность двух локальных диссипативных процессов: α - и β -процессы.

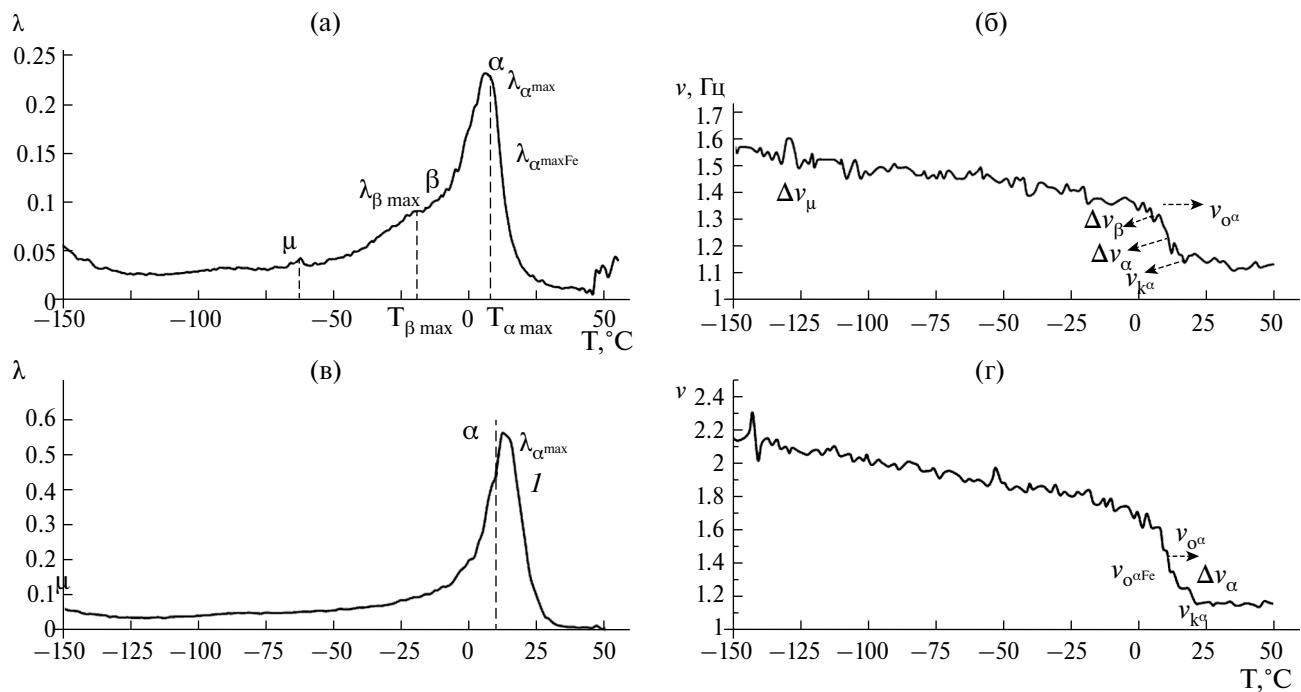


Рис. 1. Спектры внутреннего трения λ (а, в) и температурная зависимость частоты ν (б, г) колебательного процесса, возбужденного в эластомерах AK1 (а, б) и AK2 (в, г) [20].

Одновременно с этим усложняется температурная зависимость частоты $\nu = f(T)$ свободных затухающих колебаний внешнего динамического воздействия, выводящего структурные элементы всех структурно-кинетических подсистем, образующих систему, из состояния механического и термодинамического равновесия.

В табл. 1 представлены физико-механические и физико-химические характеристики систем AK1₅ и AK2₁₅ соответственно.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что интенсивность α -диссипативного процесса в системе AK2₁₅ значительно выше, чем в системе AK1₅.

Таблица 1. Физико-механические и физико-химические характеристики эластомеров AK1₅ и AK2₁₅ [14, 20]

Полимер	Процесс	λ_{\max}	T_{\max} , (°C)	U , кДж/моль	ΔG	Механизм диссипации	Структурная природа процесса
AK1 ₅	α	0.23	5	54	0.30	Релаксационный	Подвижность сегментов
	β	0.09	-20	39	0.38		Подвижность звеньев цепи макромолекул
	C	0.10	-12	-	0.06	Фазовый	Подвижность элементов локально-упорядоченной структуры
	μ	0.05	-120	24	-0.1		Распад и преобразование кристаллических локальных образований молекулярных форм воды
AK2 ₁₅	α	0.58	7	43	0.90	Релаксационный	Подвижность сегментов
	μ	0.07	0	-	-	Фазовый	Распад и преобразование кристаллических локальных образований молекулярных форм воды

В эластомерной системе АК1₅ наблюдается β -диссипативный процесс. Этот процесс имеет отличный от α -процесса механизм внутреннего трения, что следует из теоретического анализа температурной зависимости частоты.

Кроме того, в системе АК1₅ проявляется слабо выраженный μ -диссипативный процесс при отрицательных температурах.

Эластомерная система АК2₁₅ более структурно однородна и характеризуется одним лишь диссипативным α -процессом и крайне слабо выраженным μ -процессом в области температур -150°C .

Из рис. 1 следует существенное различие в интенсивности процесса α -релаксации АК1₅ и АК2₁₅, коррелирующей с их температурой стеклования, и спада частотной зависимости, ответственного за их дефект модуля и упругие свойства полимеров. Также на спектре АК1₅ имеется температурная область от -12 до -4°C , ответственная за β -процесс релаксации, который характеризует подвижность звеньев макрочепей полимера.

Из характера температурных зависимостей частоты $\nu = f(T)$ свободных затухающих колебаний внешнего динамического воздействия, выводящих структурные элементы всех структурно-кинетических подсистем, образующих систему, из состояния механического и термодинамического равновесия (рис. 1б, г), следует релаксационный механизм диссипативных процессов, протекающих в АК1₅ и АК2₁₅.

В статье [21, 22] предложен теоретический подход к описанию диссипативных процессов, протекающих в полиакрилатах при возбуждении динамической механической нагрузке в зависимости от температуры, который основывается на следующем их рассмотрении.

Согласно работам [21, 22] сопоставление непрерывных спектров времен релаксации в латексных полимерах основывается на выборе феноменологической модели стандартного линейного тела для подтверждения экспериментальных данных по дефекту модуля, соответствующему проявлениям диссипативных потерь на спектрах их температурной зависимости и характеризующего неупругие свойства полимерного материала. Наличие дефекта модуля проявляется в виде резкого скачкообразного снижения модуля упругости при повышении температуры исследуемой латексной полимерной системы.

В температурной области спектра внутреннего трения при свободных затухающих колебаниях наблюдается пик потерь α -релаксации,

а на соответствующей температурно-частотной зависимости наблюдается резкое снижение частоты свободных колебаний ν_i : от $\nu_{i\max}$ до $\nu_{i\min}$.

Для релаксационного процесса, описываемого с привлечением модельных представлений стандартного линейного тела [14], дефект модуля ΔG представляется в виде:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2}) / G_{T_1}, \quad (1),$$

где G_{T_1} и G_{T_2} – величина модуля сдвига при температуре соответственно. Соблюдается неравенство $G_{T_2} < G_{T_1}$, так как $T_2 > T_1$.

Из литературы известно [23, 24], что в полимере, рассматриваемом как твердая конденсированная система, возможно распространение двух типов волн механического напряжения: продольная C_p и поперечная C_s , где $C_p > C_s$.

И тот и другой тип волны связаны с модулем сдвига. Их взаимосвязь с частотой колебательного процесса ν является одинаковой, что позволяет рассмотреть частотную зависимость дефекта модуля ΔG на примере поперечной сдвигаемой волны, где

$$C_s = \sqrt{G/\rho} = > G = \rho C_s^2, \quad (2),$$

где G – модуль сдвига, ρ – плотность исследуемой системы.

Для линейных волн имеет место взаимосвязь:

$$\nu = C_s / l, \quad (3),$$

где l – длина волны и внутреннее $\lambda = \nu\Theta = \nu/f = 2\pi\nu/\omega$; Θ – период колебаний процесса, ν – линейная скорость, ω – угловая скорость.

Учитывая уравнения (1–3), получаем:

$$\nu l = \sqrt{G/\rho} = > G = \rho \nu^2 l^2. \quad (4).$$

Учитывая, что в интервале температур проявления процесса α -релаксации можно пренебречь незначительными изменениями ρ и λ , то из уравнения (4) следует:

$$\Delta G = (G_{T_1} - G_{T_2}) / G_{T_1} \approx \rho l^2 (\nu_{T_1} - \nu_{T_2}) / \rho l^2 \nu_{T_1} = \\ = (\nu_{T_1} - \nu_{T_2}) / \nu_{T_1}. \quad (5).$$

Основываясь на соотношении (5), авторы делают вывод о том, что дефект модуля, характеризующий релаксационные явления в полимере и его упругие свойства, может быть описан изменением частоты колебательного процесса, который экспериментально контролируется в методе

динамической механической релаксационной спектроскопии (ДМРС).

С учетом соотношения между модулем упругости материала и частотой колебаний затухающего процесса возврата системы к равновесному положению [14, 17–19] для теоретического анализа ширины непрерывного спектра времен релаксации используется корреляционная зависимость “модуль упругости – частота колебательного процесса”.

Теоретический дефект модуля внутреннего трения рассчитывается как разность частот в точках пересечения касательных к линейным участкам экспериментально установленных температурных зависимостей частоты колебательного процесса.

В работе [20] оценка дефекта модуля, характеризующего неупругость полимерного материала, проведена на основе анализа температурно-частотной зависимости в температурном интервале от -100 до $+100^{\circ}\text{C}$ в режиме свободных затухающих крутильных колебаний при частоте v на горизонтальном крутильном маятнике

Резкое снижение модуля сдвига в обоих случаях указывает на разрушение сшивки релаксационной структуры и существенное изменение дефекта модуля ΔG , который оценивается по отрезку, отсекаемому касательными к кривой температурной зависимости частоты колебательного процесса. Величина ΔG пропорциональна соотношению $(v_2 - v_1) / (T_2 - T_1) = \Delta v / \Delta T$, где v_1, v_2 – значения частоты колебательного процесса, соответствующие окончанию и началу спада кривых зависимости при температурах T_1 и T_2 [14, 20].

На основании экспериментальных данных о спектрах внутреннего трения в полиакрилатах (рис. 1а, в) проведен расчет энергии активации диссипативных α -, β -, μ -процессов, на основании чего был сделан вывод о механизме диссипации и их структурной природы (табл.).

С учетом представленных теоретических представлений и экспериментальных кривых температурно-частотных зависимостей (рис. 2б, г), были рассчитаны значения дефекта модуля полимеров, соответствующих локальным диссипативным процессам (табл. 1).

На основании вышеизложенного авторы [14, 20] приходят к выводу о том, что полученные с привлечением метода ДМРС данные дают достаточно полную информацию о релаксационной структуре полимеров.

С учетом такого теоретического подхода можно описать релаксационное поведение

полиакрилатов и его изменение под влиянием различных факторов.

Представляло интерес сопоставить структурно-морфологические характеристики исследуемых статистических латексных полиакрилатов со статистическим полиакрилатом, полученным методом свободно-радикальной гомогенной полимеризации. В качестве последнего был выбран наиболее известный полимер метилметакрилата (ПММА), исследования которого показали его аморфную и доменную структуру, связанную с конформациями цепей его макромолекул [23].

На рис. 2а представлен спектр внутреннего трения $\lambda = f(T)$ статистического ПММА свободно-радикального типа, который свидетельствует о проявлении трех наиболее выраженных локальных пиков диссипативных потерь в интервале температур от -200 до $+200^{\circ}\text{C}$ [19, 23, 24].

Наиболее интенсивным из всех обнаруженных на спектре релаксационных переходов ПММА является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной подвижности его структурной подсистемы на внешнее силовое периодическое воздействие, что коррелирует с данными спектров внутреннего трения латексных полиакрилатов AK1_{15} и AK2_{15} на рис. 1а.

Очевидно, что область температуры стеклования высокоэластичных латексных полимеров лежит в гораздо более низкотемпературном интервале, тогда как область температуры стеклования отвечает общепринятой для ПММА температуре стеклования, равной $\sim 100^{\circ}\text{C}$. При этом обнаруживается гораздо более высокая интенсивность диссипативного процесса, указывающая на гораздо более высокую сегментальную подвижность структурной подсистемы ПММА по сравнению с высокоэластичными латексными полимерами.

В отличие от латексных полимеров на спектрах ПММА (наряду с α -максимумом) наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь β диссипативного процесса. В работах [19, 24] этот максимум связывают с локальной подвижностью мономерных звеньев цепи макромолекулы, однако химическая природа этого звена значительно сложнее, так как включает в себя две структурные группы: группу $-\text{CH}_2$ (β_{CH_2} -процесс) и группу состоящую из метильной и эфирной структурных составляющих $-\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$ (γ -процесс): т.е. $\beta = \beta_{\text{CH}_2} + \gamma$.

Основываясь на результатах теоретического расчета непрерывных спектров

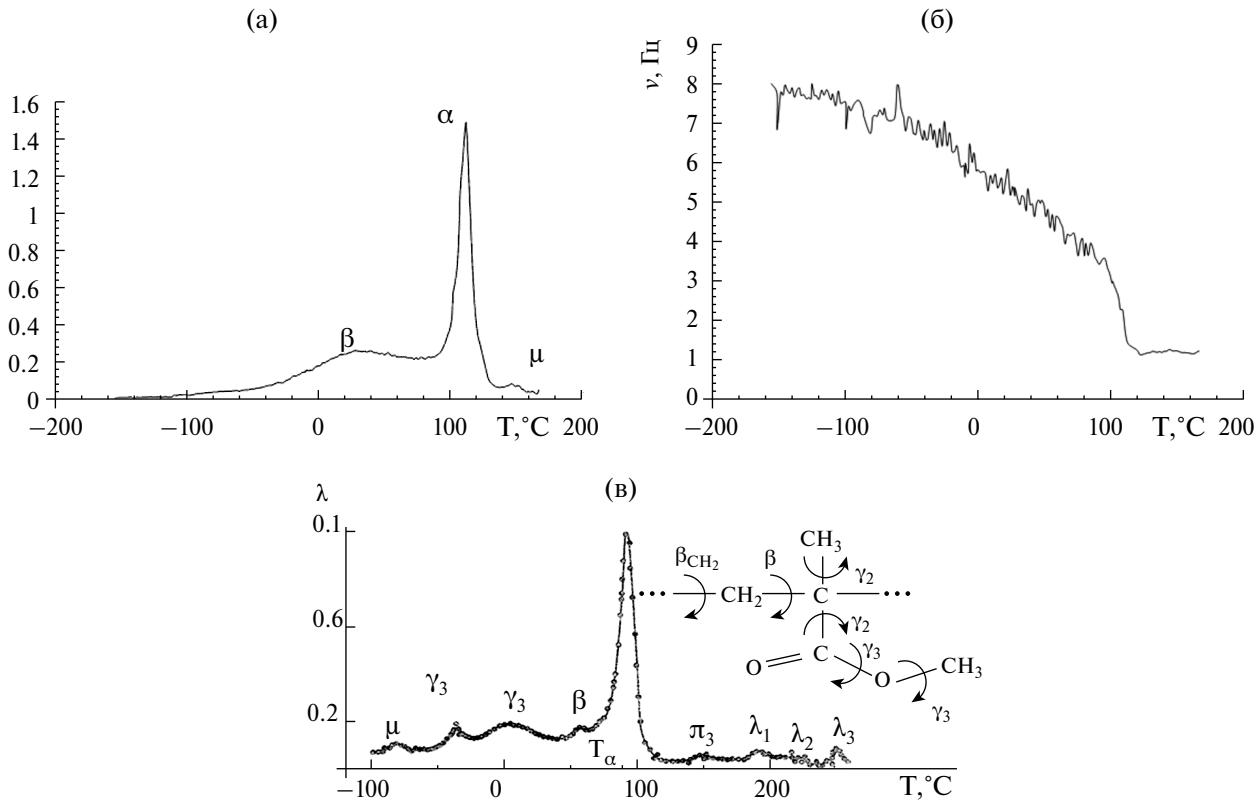


Рис. 2. Экспериментальные данные по спектру внутреннего трения (а) и температурно-частотной зависимости затухающего колебательного процесса (б) для ПММА ($MM = 1.8 \times 10^5$) (а, б) [23]; теоретически рассчитанные непрерывные спектры времен релаксации ПММА ($MM = 5 \times 10^6$) с учетом спектров внутреннего трения (в) [19, 24].

времен релаксации и структуры макромолекулы ПММА, авторы работы [24] объясняют достаточно большой температурный интервал проявления β диссипативного процесса на его спектре $\lambda = f(T)$ включением в него пяти аддитивных составляющих диссипативных процессов: γ_1 ; γ_2 ; γ_3 ; $\gamma_{\text{Э}}$; β_{CH_2} (где γ_1 – подвижность метильной группы CH_3 в эфирной боковой группе; γ_2 – подвижности метильной боковой группы CH_3 в цепи макромолекулы; γ_3 – подвижность группы OCH_3 ; $\gamma_{\text{Э}}$ – подвижность эфирной группы $COOCH_3$; т.е. β_{CH_2} – подвижность метиленовых групп CH_2 в цепи макромолекулы). Результаты расчета представлены на рис. 2в.

Как следует из рис. 1а, на спектре $\lambda = f(T)$ латексных полимеров обнаруживается крайне слабо выраженный и практически незаметный на восходящей ветке кривых максимум механических потерь β диссипативного процесса, соответствующего локальной подвижности мономерных звеньев цепи макромолекул латексных полимеров, что связано с их высокой эластичностью.

На рис. 2б представлена температурная зависимость частоты свободно-затухающего

колебательного процесса ПММА, на которой наблюдается резкий излом кривых в области температуры стеклования при $\sim 100^{\circ}\text{C}$, указывающий на высокую упругость полимера, синтезированного при свободно-радикальной полимеризации. При сопоставлении этой зависимости с температурно-частотной зависимостью затухающего колебательного процесса, протекающего в латексных полимерах (рис. 1б), можно отметить более низкие значения частоты затухающего колебательного процесса в последних, что также указывает на гораздо меньшую сегментальную подвижность цепей в латексных полимерах.

Таким образом, при сопоставлении спектров внутреннего трения и температурной зависимости частоты затухающего колебательного процесса, полученных с привлечением метода ДМРС при исследовании статистических полимеров латексного полиакрилата и полиметиметакрилата свободно-радикального типа, можно обнаружить достаточно близкий характер по форме проявления зависимостей. Однако при сравнении интенсивности протекающих в них диссипативных

процессов обнаруживается существенное различие в сегментальной подвижности макроцепей в полимерах различной неупругости.

В работах [19, 24] проведен расчет энергии активации всех диссипативных процессов, протекающих в ПММА, с учетом менее интенсивных диссипативных процессов (в том числе β -диссипативный процесс), представленный в табл. 2.

Как следует из табл. 1 и 2, значение энергии активации самого интенсивного диссипативного процесса α -релаксации, представленное для латексных акрилатных полимеров с температурой стеклования 5 и 15°C и полиметилметакрилата свободно-радикального типа с температурой стеклования ~ 100 °C, составляет 54 и 43°C в латексных системах и 92°C для ПММА. Это

теоретически подтверждает гораздо более высокую интенсивность сегментальной подвижности полимера большей упругости.

В связи с возможностями метода ДМРС в обзоре (часть 1.2.) будут рассмотрены результаты исследований релаксационного поведения полиакрилатов в зависимости от метода их получения с применением гомогенной (статистической) или микрогетерогенной (затравочной) эмульсионной полимеризации.

Для наглядности различий в релаксационном и морфологическом поведении полимеров латексных полиакрилатов в статьях [20, 25, 26, 38] приводятся результаты исследований в модифицированных и наполненных латексных полиакрилатах с учетом эффекта модификаторов и наполнителей.

Таблица 2. Физико-механические и физико-химические характеристики ПММА свободно-радикального типа [23]

Процесс	$T_{i_{\max}}, ^\circ\text{C}$	$U_i, \text{кДж/моль}$	Кинетическая единица ответственная за процесс
α	140	92	сегмент
γ_1	-188	7,1	Метильная группа CH_3 в эфирной боковой группе
γ_2	-109	22	Метильная боковая группа CH_3 в главной цепи
γ_3	-17	57	Группа OCH_3
γ_9	20	50	Эфирная группа COOCH_3
β	115	69	Звено полимерной цепи $\text{CH}_3-\text{C}-\text{COOH}_3$
β_{CH_2}	-142	30	Метиленовая группа CH_2 в главной цепи
μ^*	-80	48	Водородная связь (адсорбированная вода)
π^*	~ 190	~ 110	Диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки
λ_1^*	250	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_2^*	250	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки
λ_3^*	335	80	Микрообъемные физические узлы молекулярной сетки

*Диссипативные μ -, π -, λ_1 -, λ_2 - и λ_3 -процессы, соответствующие ответственной за процесс кинетической единице (водородная связь; диполь-дипольный физический узел молекулярной сетки; адсорбированная вода; микрообъемные физические узлы молекулярной сетки), на рис. 2 не представлены, но упоминаются в работе [19, 24].

3. РЕЛАКСАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ: ЛОКАЛЬНЫЕ ДИССИПАТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В работах [27, 28] проведена математическая обработка кривых спектров внутреннего трения латексных акрилатных сополимеров Ст-ММ-БА-МАК (далее именуемых АК1₅ и АК2₁₅), а также температурно-частотных зависимостей процесса диссипации с привлечением дифференциального аппарата с целью получения детального представления об этих процессах. Математическая обработка спектральных кривых позволила авторам получить более ясное представление о локальных диссипативных процессах, протекающих в полиакрилатах при отрицательных температурах.

Данные рис. 1 дают лишь общее представление о характере изменения спектра внутреннего трения в полимерах при отрицательных температурах. Можно говорить о том только, что локальные процессы при отрицательных температурах слабо выражены.

Анализ диссипативных процессов, протекающих в различных полимерах, основывался на дифференциальной обработке спектров внутреннего трения во всей области температур от -150 до +50°C.

На рис. 3 представлено дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в полимерах, различающихся температурой стеклования, что наглядно свидетельствует о существенном различии в релаксационном поведении эластомеров.

Данные рис. 3 (а) показывают также то, что в области температуры стеклования интенсивность процесса α -релаксации существенно зависит от значения T_{ct} полимера, которое возрастает в случае полимера АК2₁₅. Интенсивность диссипативных процессов, протекающих в полимере АК1₅, гораздо ниже, чем АК2₁₅, и объясняется низкой температурой стеклования, обуславливающей высокие адгезионные свойства полимера [1, 2].

Учитывая данные рис. 1б, касающиеся области отрицательных температур, для которых невозможно идентифицировать какие-либо эффекты, особый интерес представляет дифференциальный анализ спектров внутреннего трения для этих условий (рис. 3б).

Имеются работы, указывающие на взаимосвязь проявления локальных диссипативных процессов μ -релаксации с образованием тех или иных форм воды в ходе понижения температуры до -150°C [29-31].

На рис. 3б дано дифференциальное изображение спектров внутреннего трения полимеров

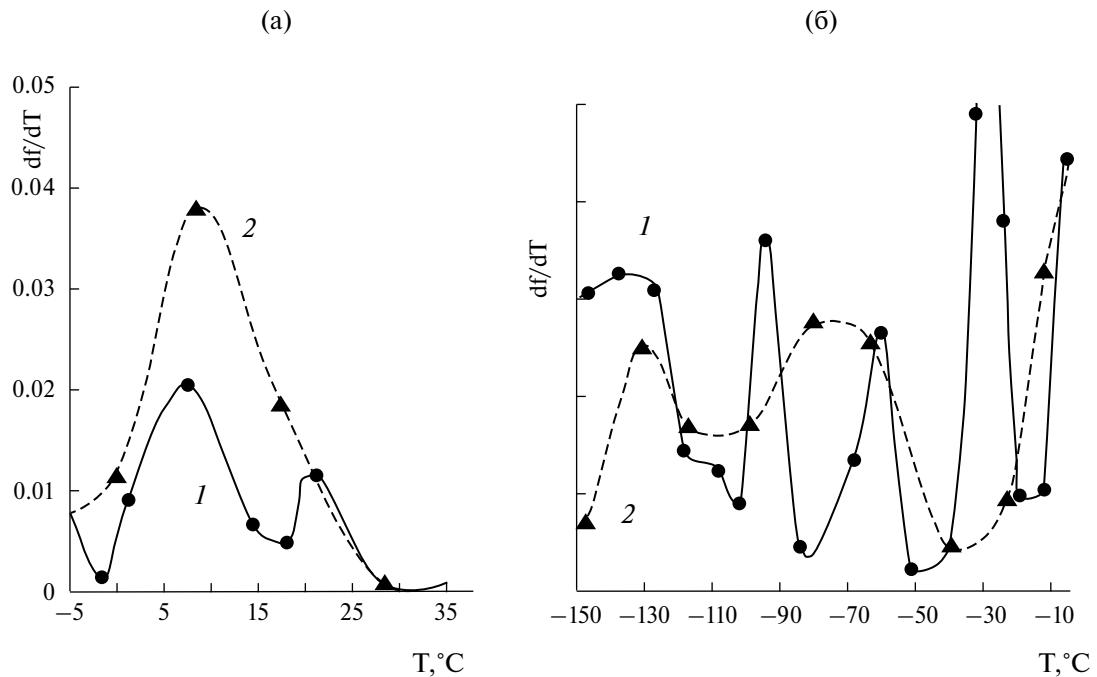


Рис. 3. Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в области температуры стеклования (а) и при отрицательных температурах (б): кривые 1 – АК1₅; кривые 2 – АК2₁₅ [27, 28].

в области отрицательных температур, которое позволяет получить информацию о температурных интервалах протекании локальных диссипативных процессов при отрицательных температурах.

Возникновение данных диссипативных процессов может быть связано с наличием в структуре латексного полимера определенного количества связанной молекулярной воды [29–31].

Самый низкотемпературный процесс имеет слабую интенсивность потерю μ_c -процесса и проявляется в области температур от -140 до -120°C . Этому локальному диссипативному μ_c -процессу соответствует возрастание частоты колебательного процесса v , возбужденного в полимере (рис. 1б, г).

В интервале температур от -110 до -80°C на спектре $\lambda = f(T)$ наблюдается еще один мелкомасштабный диссипативный μ_{LDA} -процесс, которому также соответствует повышение частоты v свободных затухающих крутильных колебаний, возбужденных в исследуемой системе и переводящих систему из равновесного состояния в неравновесное механическое и термодинамическое состояние.

Дальнейшее повышение температуры приводит к появлению на спектре внутреннего трения $\lambda = f(T)$ локального диссипативного μ_h -процесса в интервале температур от -80 до -50°C , чему также соответствует повышение частоты v .

Наличие воды в структуре различных полимеров подтверждается данными оптических и диэлектрических потерь, а также исследованиями ИК-спектров воды при нормальном давлении [28, 29].

Исследование возможных кластерных форм воды показало, что при температуре ниже 273 K вода может присутствовать в структуре полимера в воде нескольких форм: гексагональной кристаллической формы J_h ; кубической кристаллической формы J_c и аморфной или стеклообразной фазы J_{LDA} .

Согласно выводам работы [30], только кристаллическая кластерная J_h -форма является относительно термостабильной системой воды. Системы J_c и J_{LDA} характеризуются термодинамической нестабильностью. При пониженных температурах их трансформация в более термодинамически стабильную фазу кинетически затруднено. Кубический лед J_c образуется при температурах от -140 до -120°C и при повышении температуры до интервала от -120 до -70°C J_c -фаза трансформируется в гексагональную кристаллическую J_h -фазу.

Кроме J_c -фазы в J_h -фазу превращается и аморфная J_{LDA} -фаза в области температур от -120 до -110°C .

Для всех трех локальных диссипативных процессов характерен положительный дефект модуля, т.е. $\Delta G_{J_c} > 0$; $\Delta G_{J_h} > 0$; $\Delta G_{J_{\text{LDA}}} > 0$ [31], что определяет механизм диссипативных потерь как фазовый, связанный с определенными кристаллическими структурно-кинетическими подсистемами, подвижность элементов которых и определяет появление пика потерь на спектре внутреннего трения.

Как указывают авторы работы [27], на основании дифференциальной обработки спектров внутреннего трения можно выделить области подвижности при отрицательных температурах.

Как следует из рис. 3б, значения df/dT указывают на существенное отличие в проявлении локальных диссипативных процессов в исследованных полиакрилатах, отличающихся эластичными свойствами, которые подтверждаются температурной локализацией максимумов на рис. 2а, в, а также дифференциальным изображением рис. 3а. Видно, что в области температур от -110 до -40°C в полимере AK1_5 проявляются два максимума локальной релаксации, тогда как в менее эластичном полимере AK2_{15} имеется только один широкий пик. Этот различие можно связать с большей гидрофильностью AK1_5 по сравнению с AK2_{15} , в связи с чем в AK1_{15} содержится повышенное количество воды. Поэтому ее замерзание при отрицательных температурах оказывает больший эффект на разрушение релаксационной структуры.

Такой подход свидетельствует о возможности проведения детального анализа диссипативных процессов в латексных акриловых полимерах, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах на основе дифференциальной обработки спектров внутреннего трения.

На основании данных математической обработки спектров внутреннего трения удается установить и сопоставить области релаксационной активности в широком диапазоне температур от -150 до $+50^\circ\text{C}$.

На основании дифференциальной обработки спектров при отрицательных температурах обнаружены диссипативные процессы, соответствующие μ -релаксации.

Для систем различного химического строения и структур, в том числе латексных систем, феноменологический механизм локальных

диссипативных потерь достаточно хорошо описывается характером температурно-частотной зависимости колебательного процесса. Отрицательный наклон кривой этой зависимости характеризует диссипативный процесс как релаксационный, а положительный – как фазовый. В связи с этим наблюдаемые экспериментальные данные рис. 3 свидетельствуют о том, что локальные диссипативные процессы μ_c , μ_{LDA} , μ_h характеризуются фазовым механизмом внутреннего трения.

Процессы μ_c , μ_{LDA} , μ_h соответствуют формированию различных форм льда в процессе замораживания полимера при температурах от -150 до 0°C , что сопровождается разрушением полимерной структуры и проявляется в виде локальных диссипативных μ -процессов [32, 33].

Дифференциальное изображение спектров внутреннего трения в акриловых полимерах, различающихся температурой стеклования, показывает, что даже при достаточной близости их химического состава удается уловить различие в проявлении диссипативных процессов как при T_{cr} , так и при отрицательных температурах. В данном случае различие обусловливается адгезионными свойствами высокоэластичного полимера при положительных температурах. При отрицательных температурах различие в проявлении локальных диссипативных μ -процессов можно связать также с большей гидрофильностью высокоэластичного полимера и, в связи с этим, с повышенным содержанием в нем следов воды. Поэтому ее замерзания при отрицательных температурах проявляет больший эффект на разрушение релаксационной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье (часть 1.1.) обобщены результаты исследований, проведенных с применением метода ДМРС, релаксационного поведения латексных акрилатных полимеров, получаемых в ходе процессов гомогенной (статистической) эмульсионной полимеризации.

На основании спектров внутреннего трения установлены температурные области наибольшей сегментальной подвижности макроцепей полиакрилатов, как при низких отрицательных температурах (от -150 до 0°C), так и в интервале температуры стеклования полимера (от 0 до 50°C).

Сегментальная подвижность макроцепей при температуре стеклования является следствием

мономерного состава сополимера, соответствующего проявлению минимальной температуры пленкообразования и локальных диссипативных процессов в области температуры T_{cr} .

Локальные диссипативные процессы при отрицательных температурах удается обнаружить посредством математической дифференциальной обработки спектральных кривых. Их проявление может быть следствием эффекта следов воды в гидрофильных полиакрилатах, испытывающих динамическую нагрузку при отрицательных температурах.

На основании исследования температурно-частотных зависимостей колебательного процесса показана возможность оценки упругих свойств акрилатных полимеров посредством математической графической обработки температурно-частотной зависимости затухающего колебательного процесса.

В результате анализа исследований, проведенных с использованием метода ДМРС, обнаружено существенное различие в релаксационной структуре статистических полимеров различной эластичности, как в области температуры стеклования, так и при отрицательных температурах.

При сравнении статистических полимеров, полученных латексной и свободно-радикальной полимеризацией, с привлечением метода ДМРС описать сегментальную подвижности макроцепей, наиболее выраженную в случае упругого полиметилметакрилата.

Установлен и теоретически обоснован тот факт, что непрерывные спектры времен релаксации существенно различаются для полимеров различной химической структуры, о чем свидетельствуют протекание локальных диссипативных процессов в различных температурных областях.

Анонсируя следующий раздел обзора (раздел 1.2.), посвященный сопоставлению химической и релаксационной структуры полиакрилатов, синтезированных с применением методов статистической (гомогенной) и затравочной (микрогетерогенной) эмульсионной сополимеризации, в области их температуры стеклования и при отрицательных температурах от -150 до 0°C можно отметить следующее. Для уточнения различия в релаксационных структурах обоих полимеров в указанных областях рассматривается эффект водорастворимого модификатора на основной и локальные диссипативные процессы, протекающие в его присутствии.

Проведено определение релаксационной микронеоднородности статистического и затравочного полимеров также с учетом влияния модификатора на спектры внутреннего трения латексных полимеров различной полимеризационной структуры. Предложен теоретический подход к оценке релаксационной микронеоднородности латексных полимеров гомогенной и микрогетерогенной химической структуры, основанный на выборе функции для описания диссипативных процессов, протекающих в латексных полимерах, и ее корреляция с экспериментальными данными.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
2. *Ломовской В.А.* Методика и устройства для исследования вязкоупругих характеристик стеклянных волокон в динамических режимах. Деп. В ВИНИТИ. 1985. № 5687-85.
3. *Ломовской В.А., Бартенев Г.М., Синицына Г.М.* Устройство для определения релаксационных характеристик материалов. А. с. 1778627 Россия // Б.И. 1992. № 44. С. 18.
4. *Берлин А.А., Пахомова Л.К.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
5. *Кербер М.Л.* Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб.: Профессия, 2008.
6. *Яковлев А.Д.* Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
7. *Елисеева В.И.* Полимеризационные пленкообразователи. М.: Химия, 1971. 214 с.
8. *Harkins W.D.* // J. Amer. Chem. Soc. 1947. V. 69. P. 5222
9. *Alexander A.E.* // J. Oil. Col. Chem. Assoc. 1966. 1966. V. 49. P. 187.
10. *Fitch R.H., Tsai Ch.-N.* // J. Pol. Sci. 1970. Pt. B. V. 8. № 10. P. 703.
11. *Ugelstad J.* // Macromol. Chem. 1978. Bd. 179. P. 815.
12. *Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В.* Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности / М.: Химия, 1976. 239 с.
13. *Елисеева В.И.* // Полимерные дисперсии. М.: Химия. 1980. 296 с.
14. *Ломовской В.А.* // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1125.
15. *Ломовской В.А.* Проблемы структурообразования в дисперсных системах. Научное издание: Современные проблемы физической химии. М.: Граница. 2005. С. 193–209.
16. *Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
17. *Горшков А.А., Ломовской В.А., Фомкина З.И.* // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 5. С. 62.
18. *Горшков А.А., Ломовской В.А.* // Известия РАН. Механика твердого тела. 2009. № 4. С. 183.
19. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карапанова Н.Ю.* // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 9. С. 45.
20. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю.* // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 256.
21. *Ржаницын А.Р.* Теория ползучести. М.: Литература по строительству. 1968. 416 с.
22. *Работнов Ю.Н.* Ползучесть элементов конструкций. М.: Наука. 1966. 752 с.
23. *Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карапанова Н.Ю., Тулинова В.В.* // Высокомол. Соед., сер. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1659.
24. *Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шнейzman В.В.* Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л.: Наука. 1984.
25. *Тагер А.А.* Физикохимия полимеров (Физическая химия полимеров). М.: Научный мир. 2007. 545 с.
26. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.В.* // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
27. *Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Соколова Н.П., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 398.
28. *Асламазова Т.Р., Высотский В.В., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Цивадзе А.Ю.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 6. С. 620–625.
29. *Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю.* // Измерительная техника. 2019. № 8. С. 20. <https://doi.org/10.32446/0368-1025it-2019-8-20-23>
30. *Warren S.G.* // Appl. Optic. 1984. № 23. P. 1206.
31. *Murray B.J., Ablan K.* // Phys. chem. 2006. № 110. P. 136.
32. *Gillon M.Y., Alfay D., Bartok A.P., Csany G.* // J. Chem. Phys. 2013. V. 139. P. 244.

33. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 295–298.
34. Асламазова Т.Р., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 2. С. 207–215.
35. Асламазова Т.Р., Высоцкий В.В., Графов О.Ю., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 4. С. 371–379.
36. Асламазова Т.Р., Графов О.Д., Котенев В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 6. С. 600–608.
37. Ломовской В.А., Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 3. С. 277–284.
38. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Morphology of Phthalocyanine Nanostructures Localized in the Structure of a Latex Polymer. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2023. Т. 59. № 5. С. 559–568.
39. Smith W.V., Ewart R.H. // Kinetics of Emulsion Polymerization. The Journal of Chemical Physics. 1948. V. 16 6. P. 592–599.
<https://doi.org/10.1063/1.1746951>

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК: 541.64:547.551

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИАНИЛИНА С СУЛЬФИРОВАННЫМ ПОЛИСУЛЬФОНОМ, ИХ СТРУКТУРА И СЕНСОРНЫЕ СВОЙСТВА

© 2025 г. В. А. Кабанова^{a,*}, О. Л. Грибкова^a, С. И. Позин^a,
В. А. Тверской^b, А. А. Некрасов^a

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

^b МИРЭА – Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: kabanovavar@gmail.com

Поступила в редакцию 19.02.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2025 г.

Химическую полимеризацию анилина проводили в водных растворах сульфирированного полисульфона (СПС) при различных соотношениях концентраций анилина и сульфогрупп СПС. Ход полимеризации был исследован методом *in situ* спектроскопии в УФ-видимой-ближней ИК-областях. Показано, что при увеличении концентрации СПС скорость полимеризации увеличивается. Пленки вододиспергируемых комплексов полианилина (ПАНИ) с СПС были получены методом пульверизации. Впервые изучены электронная и химическая структура, морфология и сенсорные (аммиак) свойства пленок комплексов ПАНИ-СПС.

Ключевые слова: полианилин, сульфирированный полисульфон, спектроскопия, атомно-силовая микроскопия, сенсорные свойства на аммиак

DOI: 10.31857/S0044185625010058 EDN: LDKKWF

ВВЕДЕНИЕ

Полианилин (ПАНИ) один из широко используемых проводящих полимеров благодаря таким его свойствам, как широкий диапазон изменения электрических и спектральных свойств в зависимости от степени окисленности, наличие ионной проводимости. Его отличает высокая термическая и химическая стабильность, а также низкая себестоимость. Слои ПАНИ находят применение в качестве антикоррозионных и проводящих покрытий, для экранирования электромагнитного излучения, при создании электрохромных, электролюминесцентных, и фотовoltaических устройств, суперконденсаторов, био- и химических сенсоров и др. [1].

Для улучшения комплекса свойств ПАНИ его синтез проводят в присутствии различных донаторов, в частности полимерных кислот.

Получаемый таким образом интерполимерный комплекс является водорастворимым (вододиспергируемым), что значительно облегчает нанесение слоев ПАНИ для различных применений. Полимерные сульфокислоты выполняют одновременно функцию донорирующей кислоты и стабилизатора дисперсии ПАНИ. Установлено, что структура поликислоты влияет на процесс синтеза ПАНИ, строение и свойства его интерполимерных комплексов [2].

Для улучшения механических свойств ПАНИ получают его композиты на полимерных материалах, таких как полиэтилен, полипропилен, ацетат целлюлозы, сшитый полистирол, поликарбонат и полиамид-6, где полимерная подложка обеспечивает высокие механические свойства, а ПАНИ выступает в качестве активного компонента [3]. Ряд работ посвящены синтезу ПАНИ на мембранных, содержащих сульфокислотные

группы, например Нафион или МФ-4СК [3–7], в сульфокатионитовых мембранах из полиэтилена с привитой полистиролсульфокислотой [8].

Среди полимерных материалов термопластичные полисульфоны (СП) имеют преимущества благодаря своей высокой термической, механической и химической стабильности, большой устойчивости и стабильным эксплуатационным характеристикам в течение длительного времени [9]. Для повышения гидрофильности и проницаемости мембран при их использовании для разделения белков проводили полимеризацию анилина на поверхности полисульфоновых мембран [10]. Для улучшения гидрофильности мембранны формировали из раствора смеси комплекса ПАНИ с полисульфокислотой с полисульфоном [11]. Были разработаны биосенсоры для определения глюкозы и холестерина из композитов ПАНИ с наночастицами платины на полой полисульфоновой мемbrane с градиентной пористой структурой [12]. Гибкие оптические pH-сенсоры были получены полимеризацией анилина на полисульфоновой мемbrane [13].

Для увеличения гидрофильности мембран проводят их сульфирование. С другой стороны, мембранны с высокой степенью сульфирования набухают и растворяются в воде, что ограничивает их применение. Используя в качестве матрицы пористые пленки из сульфированного полисульфона (СПС) с различной степенью сульфирования в качестве матрицы, были получены композитные пленки ПАНИ путем химической окислительной полимеризации анилина [14]. Результаты показали, что пленка СПС играла роль матрицы при формировании композитной пленки ПАНИ-СПС с пористой электропроводящей поверхностью.

В настоящей работе мы использовали СПС с высокой степенью сульфирования в виде водного раствора в качестве допиравющей кислоты при синтезе ПАНИ. В результате получалась водная дисперсия интерполимерного комплекса ПАНИ и сульфированного полисульфона. Было изучено влияние соотношения концентраций мономера к мономерному звену СПС на характер синтеза, структуру и сенсорные свойства получаемых комплексов ПАНИ-СПС.

Обнаружение газообразного аммиака как одного из наиболее распространенных промышленных загрязнителей представляет постоянный интерес. Большинство сенсоров на аммиак на основе проводящих полимеров работают по резистивному механизму детектирования [15]. В то же

время оптические сенсоры могут обеспечивать высокую чувствительность [16–18], короткое время отклика и простую регенерацию [16], при этом на их отклик меньше влияют такие внешние факторы, как электромагнитные помехи, влажность и температура [15–20]. В основном ПАНИ для таких сенсоров получают химической полимеризацией анилина в присутствии неорганических кислот и наносят его на различные виды подложек [17, 18, 21], такие как стекло, полиэтилен и ткани, методом спрей-распыления [18, 21] или погружения подложки непосредственно в синтез [17]. Для применения в оптических сенсорах может быть пригодна тонкая пленка ПАНИ, нанесенная на стекло (или ИТО-стекло), поскольку спектральные изменения в УФ-видимой-ближней ИК-области спектра, которые отражают изменения электронной структуры ПАНИ при воздействии газообразного аммиака, легко регистрируются с помощью коммерческих спектрометров [15] или обнаруживаются с помощью одноволновых оптоэлектронных пар. Другим преимуществом таких сенсоров является возможность передавать аналитический сигнал без искажений на большие расстояния [15, 20]. Ранее была показана перспективность создания оптических сенсоров на основе электрохимически полученных слоев комплексов ПАНИ с полимерными сульфокислотами [22].

В настоящей работе разработанные вододиспергируемые композиции ПАНИ-СПС наносили методом пульверизации на стеклянные подложки и тестировали полученные слои в качестве оптических сенсоров на аммиак.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные вещества и их подготовка

Используемый для получения ПАНИ анилин (Sigma Aldrich, США) перегоняли под вакуумом в атмосфере азота, отбирались фракция, кипящая при температуре 82–84°C (20 мм рт. ст.), $n_D^{20} = 1.253$. Использовался свежеперегнанный продукт.

Сульфирование полисульфона проводили хлорсульфоновой кислотой по аналогии с методикой, приведенной в [23, 24]. Использовали полисульфон "Udel 3500 LCD MB7", характеристическая вязкость – 0.46 дL/g (N,N-диметилацетамид, 25°C). Сульфирование проводили в атмосфере азота при температуре 0°C в колбе, снабженной механической мешалкой и капельной воронкой. Для этого к раствору 42.1 г (95.24 ммоль-звено) ПС

в 400 мл осущенного 1,2-дихлорэтана при интенсивном перемешивании в течение 1 ч при капали 13.26 мл (201.55 ммоль) хлорсульфоновой кислоты в 20 мл 1,2-дихлорэтане. Практически сразу из раствора выделяется осадок СПС. По окончании прибавления хлорсульфоновой кислоты реакционную массу перемешивали еще в течение 1 ч, после чего выделившийся СПС отделяли от 1,2-дихлорэтана, промывали свежей порцией 1,2-дихлорэтана, переносили в изопропиловый спирт и промывали свежей порцией изопропилового спирта. Затем СПС сушили в вакууме при температуре 55°C до постоянной массы. Анализ ¹Н ЯМР-спектров показал сульфирование всех звеньев СП (степень сульфирования – 1.03). На рис. 1 показана структурная формула полученного СПС.

Полимеризацию анилина проводили в водном растворе СПС. Предварительно СПС в течение 7 дней набухал в воде при комнатной температуре. Для получения 0.05 М водного раствора СПС нагревали до 80–100°C на глицериновой бане до полного растворения.

В качестве окислителя использовали персульфат аммония без дополнительной очистки.

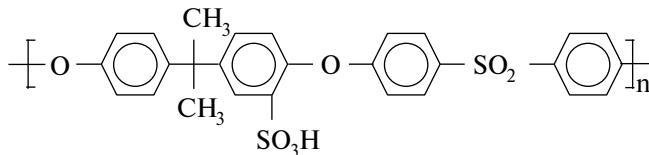


Рис. 1. Структурная формула сульфированного полисульфона.

Методика полимеризации анилина

Полимеризацию анилина проводили методом окислительной химической полимеризации при различных соотношениях концентраций анилина к сульфокислотным группам СПС: 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 и 1 : 6 моль/г-экв. Предварительно были приготовлены водные растворы СПС нужной концентрации. Затем анилин растворяли в растворах СПС в течение 2 часов. Концентрация анилина во всех растворах была одинаковой – 0.005 М.

Перед началом полимеризации окислитель в количестве, необходимом чтобы обеспечить мольное соотношение 1 : 1 к анилину, растворяли в 1 мл дистиллированной воды. Затем раствор окислителя добавляли к раствору анилина

в СПС и интенсивно перемешивали в течение полутора минут. В процессе синтеза регистрировали электронные спектры поглощения растворов. Для этого в кварцевую кювету толщиной 1 мм переносили 0.4 мл раствора. Среднее время полимеризации составляло 30–60 мин.

После полимеризации растворы комплексов ПАНИ с СПС очищали диализом против дистиллированной воды (диализная целлюлозная мембрана ZelluTrans, MWCO 8000–10000, (Carl Roth, Германия) в течение 3 сут. для удаления олигомеров и остатков окислителя.

Пленки полученных комплексов ПАНИ с СПС наносили из их растворов на стеклянные подложки 9 × 40 мм методом пульверизации при помощи аэрографа на разогретую (~70°C) горизонтально-выравненную стеклянную подложку с расстояния 20 см.

Методы исследования

Измерения pH растворов СПС до и после добавления анилина проводили с помощью pH-метра OP-208/1 (Radelkis, Венгрия), точность измерения составляла ±0.05.

Электронные спектры поглощения реакционного раствора во время полимеризации анилина регистрировали в области 350–950 нм при помощи однолучевого оптоволоконного спектрофотометра Avantes 2048 (Avantes B.V., Нидерланды). Регистрацию спектров электронного поглощения в УФ-видимой и ближней ИК-областях пленок, полученных комплексов ПАНИ проводили с помощью двухлучевого спектрофотометра Shimadzu UV-3101PC (Shimadzu GmbH, Германия).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали с помощью оптоволоконного спектрофотометра Sunshine TG-Raman (CNI, Китай), оборудованного соответствующей дифракционной решеткой, под управлением фирменной программы Spectral Analysis 5.0 Firmware, полупроводникового лазера SSP-FC-LD-785-350 (CNI, Китай), с длиной волны 785 нм мощностью 10 мВт и оптоволоконного зонда RIP-RPB-785 (InPhotonics, США), который обеспечивает сбор рассеиваемого в исследуемом образце излучения в направлении обратном лучу лазера, возбуждающего КР (“back scattering”).

Исследование морфологии поверхности пленок и измерение их толщины проводили на атомно-силовом микроскопе (АСМ) Enviroscope с контроллером Nanoscope V (Bruker,

США) в полуконтактном режиме. Толщина исследованных пленок составляла 400–500 нм.

Исследование сенсорных свойств было проведено в соответствии с методикой, описанной в [25]. В кварцевую кювету с длиной оптического пути 5 см и шириной 10 см помещали растворы аммиака различной концентрации, приготовленные путем разбавления 30%-го раствора (“Химмед” (Россия), квалификация “ч.д.а.”). Концентрации аммиака в воздухе рассчитывали с использованием калибровочной кривой на основе значений парциального давления аммиака над его водными растворами, представленных в [26].

Пленку ПАНИ-СПС, нанесенную на стеклянную подложку, через специальное отверстие в крышке помещали в закрытую спектрофотометрическую кювету с парами аммиака. На скоростном сканирующем однолучевом спектрофотометре Avantes 2048 проводили регистрацию спектров поглощения пленок комплексов ПАНИ при их взаимодействии с аммиаком. Спектры пленок регистрировали каждые 2 с.

Амплитуду отклика сенсора (ΔA) рассчитывали по формуле:

$$\Delta A_t = \left(\frac{|A_t - A_0|}{A_0} \right) \times 100\%,$$

где A_0 и A_t – оптическая плотность на длине волны 810 нм в спектре пленки до и после воздействия аммиака соответственно.

Время отклика ($t_{\text{от}}$) определяли как время, необходимое для достижения 90% относительного изменения поглощения (ΔA), измеренного на длине волны 810 нм.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полимеризация анилина в присутствии сульфированного полисульфона

В табл. 1 представлены значения pH водных растворов СПС до и после добавления анилина. Видно, что начальные значения pH убывают по мере увеличения концентрации СПС в водном растворе. При добавлении в раствор СПС анилина pH возрастает, так как анилин представляет собой слабое основание. Высокое значение pH при соотношении концентраций анилина и сульфокислотных групп в СПС, равном 1 : 1 моль/г-экв. говорит о том, что не весь анилин протонируется. В остальных случаях значения pH после добавления анилина меньше 3 и меняются незначительно.

Для исследования полимеризации анилина в присутствии СПС рассматривали соотношения концентраций анилина и сульфокислотных групп в СПС, равные 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4, 1 : 6 моль/г-экв. Для этого в процессе синтеза ПАНИ регистрировали изменения электронных спектров поглощения растворов (рис. 2). На рис. 3 представлены кривые изменения оптического поглощения на характерных длинах волн.

При [Анилин]/[-SO₃H] в диапазоне от 1 : 2 до 1 : 6 моль/г-экв. характер синтеза схож между собой. В начале виден рост поглощения в областях 370 и 690 нм, связанный с увеличением концентрации аминной и хинониминной форм ПАНИ [27]. Следует отметить, что при сравнении с синтезом в присутствии полисульфокислот другого строения [2] видно, что максимум поглощения хинониминных фрагментов смещен в длинноволновую область, так же, как и в случае полимеризации анилина в присутствии жесткоцепных поликислот. В процессе синтеза за счет образования серной кислоты pH снижается и происходит рост высокомолекулярных цепей с регулярной структурой. Затем происходит сдвиг максимума к 800 нм и одновременное появлении плача на длине волны 430 нм, соответствующих формированию полуокисленной формы ПАНИ (рис. 2). На данном этапе, благодаря межмолекулярным донорно-акцепторным взаимодействиям хинониминных и аминных структур ПАНИ, образуются локализованные поляроны и катион-радикалы и окончательно формируется структура ПАНИ с переходом окрашивания растворов от синего к темно-зеленому.

При [Анилин]/[-SO₃H], равном 1 : 1 моль/г-экв., изначально наблюдается рост полосы поглощения на длине волны 420 нм, что происходит из-за образования N-фенил-1,4-бензохинондимина [28], и раствор приобретает желтый оттенок. Кроме того, при pH выше 3 может происходить образование смешанных структур (орт-, мета- и параолигомеров) [29]. Синтез идет намного медленнее, чем при более высоком содержании СПС. Затем наблюдается рост поглощения на длинах волн 370 и 690 нм, и окраска реакционной смеси меняется с желтой на зеленую и затем на синюю. Активный рост поглощения раствора наблюдается спустя 40 минут после начала синтеза. Далее наблюдается сдвиг максимума полосы поглощения 690 нм в длинноволновую область вблизи 800 нм и одновременное появлении плача на 430 нм, что соответствует образованию локализованных поляронов и катион-радикалов.

Таблица 1. pH водных растворов СПС до и после добавления анилина и индукционные периоды при синтезе ПАНИ, рассчитанные по кинетике изменений оптической плотности полосы на 690 нм

[Анилин]/[СПС], моль/г-экв.	pH растворов СПС		Индукционный период, с
	до добавления анилина	после добавления анилина	
1:1	2.19	4.15	3050
1:2	1.90	2.32	1150
1:3	1.72	2.36	1100
1:4	1.70	1.87	950
1:6	1.43	1.56	950

Кривые изменения поглощения, приведенные на рис. 3б, дают возможность оценить скорость полимеризации. В табл. 1 представлены данные о продолжительности индукционного периода в зависимости от концентрации СПС. За продолжительность индукционного периода принимали отрезок, отсекаемый на оси абсцисс, касательной к прямолинейному участку зависимости изменения оптического поглощения на длине волны 690 нм от времени. Самый длительный индукционный период наблюдается для соотношения анилина к СПС 1 : 1 моль/моль-звено. При увеличении концентрации СПС в растворах индукционный период уменьшается. А при соотношениях 1 : 4 и 1 : 6 моль/моль-звено имеет одинаковые значения.

Характеризация пленок комплексов ПАНИ-СПС, полученных методом пульверизации

Электронная спектроскопия в УФ-видимой и ближней ИК-областиах

На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения пленок, нанесенных методом пульверизации водных дисперсий ПАНИ-СПС, полученных при различных соотношениях анилина к СПС в полимеризационном растворе. Форма всех спектров схожа – наблюдается плечо длины волны 450 нм, соответствующее поглощению катион-радикалов. Интенсивность полосы поглощения локализованных поляронов в области 810 нм по мере увеличения содержания СПС заметно увеличивается. Плечо, наблюдаемое при

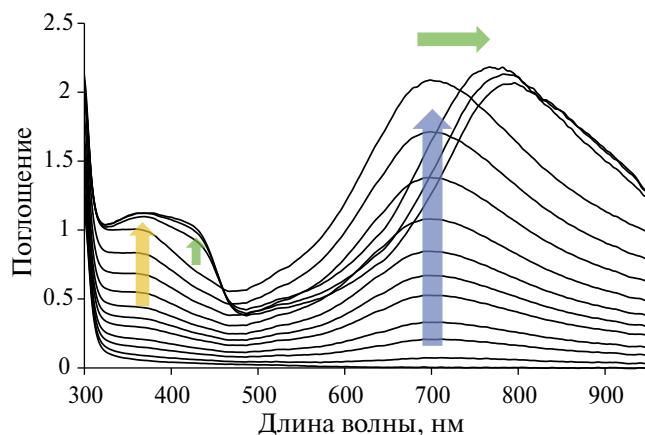


Рис. 2. Изменение электронных спектров поглощения в процессе полимеризации анилина в присутствии СПС при $[Анилин]/[-SO_3H] = 1/3$ моль/г-экв. Стрелки показывают изменение поглощения раствора в областях характеристических длин волн.

$[Анилин]/[-SO_3H]$, равном 1 : 1 моль/г-экв. на длине волны 550 нм, по-видимому, можно отнести к поглощению хиноидных фрагментов цепи. Можно предположить, что в условиях нехватки допиравшей кислоты при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равном 1 : 1 моль/г-экв., ПАНИ получается в более окисленной форме.

Видно, что положения максимумов поглощения локализованных поляронов практически одинаковы для пленок, полученных при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равных 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 и 1 : 4 моль/г-экв. Гипсохромное смещение максимума (784 нм) наблюдается для соотношения

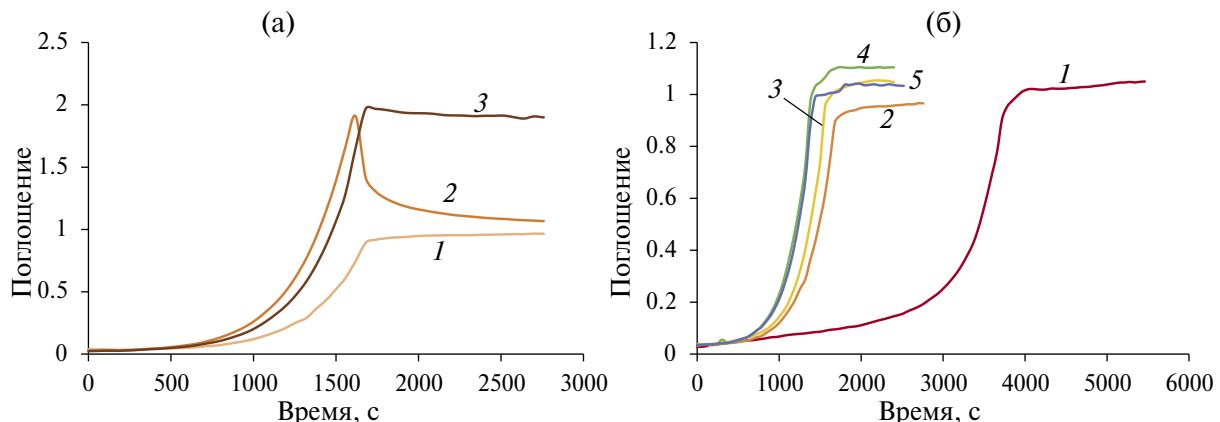


Рис. 3. Кривые изменения оптического поглощения, полученные при полимеризации анилина в присутствии СПС: при $[Анилин]/[-SO_3H] = 1 : 2$ моль/г-экв., на длинах волн 370 (1), 690 (2) и 800 нм (3) (а) и при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равных 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 3 (3), 1 : 4 (4), 1 : 6 (5) на длине волны 690 нм (б).

1 : 6 моль/г-экв. Аналогичный сдвиг спектра поглощения ПАНИ при увеличении концентрации полимерной кислоты в реакционной смеси наблюдали в работах [30, 31]. Это явление авторы связывали с уменьшением размера образующихся частиц, подтвержденное микроскопическими методами, в результате уменьшения агрегации комплексов ПАНИ–поликислота. Кроме того, можно заметить на спектрах (рис. 4), что при уменьшении содержания СПС растет рассеяние. Это, по-видимому, связано с тем, что содержания СПС недостаточно для получения более мелкой гидрофильной дисперсии ПАНИ–СПС. Только при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равном 1 : 6 моль/г-экв., наблюдается спектр пленки, характерный для допированного и хорошо стабилизированного ПАНИ.

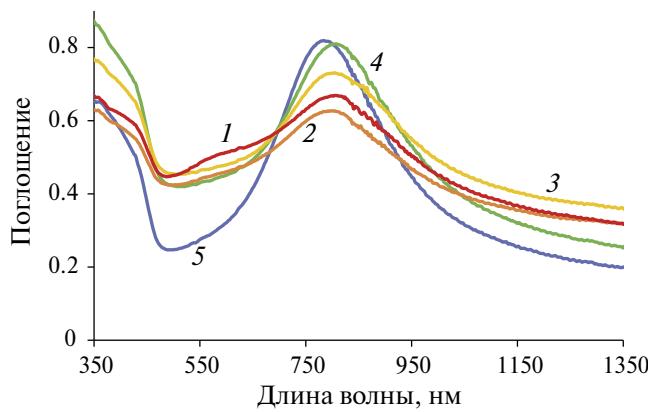


Рис. 4. Электронные спектры поглощения пленок комплексов ПАНИ–СПС, полученных при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равных 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 3 (3), 1 : 4 (4), 1 : 6 (5) моль/г-экв.

Спектроскопия комбинационного рассеяния

Химическая структура пленок ПАНИ–СПС была исследована методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Для облегчения сравнения мы использовали нормировку спектров комбинационного рассеяния света на амплитуду полосы копланарных деформационных колебаний связей С–Н в ароматических кольцах на частоте 1156 cm^{-1} [32]. Такая нормировка представляется адекватной, поскольку число этих связей практически не зависит от степени окисленности ПАНИ. На рис. 5 видны характерные полосы КР ПАНИ, соответствующие валентным колебаниям связей С–Н в аминных фрагментах соседствующих с хиноидными – 1225 cm^{-1} [32]. Для комплексов ПАНИ–СПС с соотношениями 1 : 3 и 1 : 6 моль/г-экв. характерен максимум на 1333 cm^{-1} , который приписывается валентным колебаниям в делокализованных катион-радикальных фрагментах $C \sim N^{+*}$, а для соотношения 1 : 1 моль/г-экв. он смещен на 1347 cm^{-1} , что свидетельствует о наличии коротких локализованных катион-радикальных фрагментов [33]. Колебания на частотах 1580 и 1489 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям двойных связей С=С в хиноидном кольце и валентным колебаниям двойных связей С=N в иминной форме ПАНИ, соответственно [34]. Плечо на 1610 cm^{-1} , которое практически не наблюдается для комплекса ПАНИ–СПС (1 : 1), приписывается С–С связям в бензольных кольцах восстановленной формы ПАНИ. Это свидетельствует о том, что комплекс ПАНИ–СПС (1 : 1) находится в более окисленном состоянии, что коррелирует с данными оптической спектроскопии.

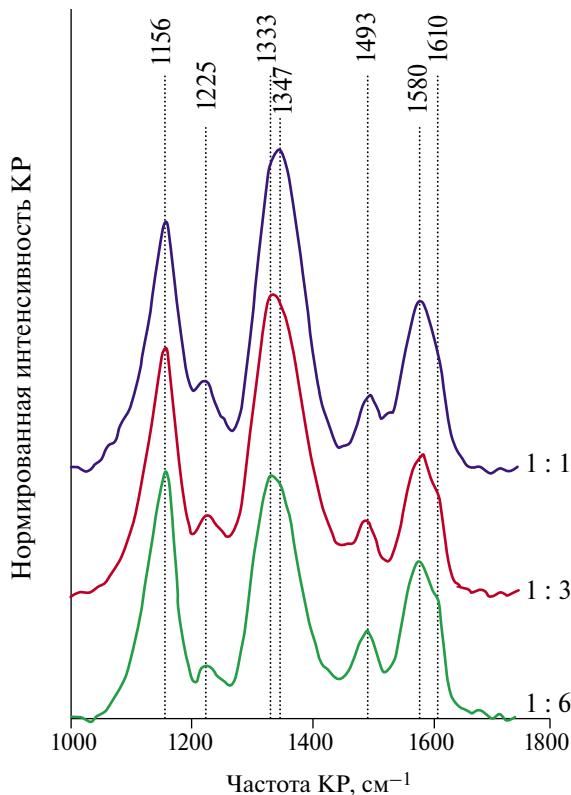


Рис. 5. Нормированные (интенсивность линии 1156 см^{-1} – копланарные деформационные колебания связей С–Н в ароматических кольцах ПАНИ) спектры КР при возбуждении лазером 785 нм пленок ПАНИ-СПС, нанесенных на стеклянные подложки методом пульверизации.

Морфология

Методом атомно-силовой микроскопии была изучена морфология поверхности пленок комплексов ПАНИ-СПС. Исследования проводили в двух масштабах: кадры $2 \times 2\text{ мкм}$ для анализа тонкой структуры ПАНИ и кадры $50 \times 50\text{ мкм}$ для анализа пространственного распределения ПАНИ при пульверизации его водного раствора. Пленки также были рассмотрены в оптический микроскоп на просвет при ширине кадра 400 мкм .

На рис. 6а видно, что ПАНИ состоит из нитей, которые формируют характерную глобулярную структуру. Все исследованные комплексы имеют похожую тонкую структуру. При рассмотрении кадров $50 \times 50\text{ мкм}$ видны следы капель, образующиеся при напылении (рис. 6б–г). Следы имеют кольцеобразную форму: латеральный размер $10\text{--}20\text{ мкм}$, высота валиков $10\text{--}60\text{ нм}$ относительно окружающего фона. Подобная характерная форма следов объясняется

образованием ударных кратеров при распылении и “эффектом кофейного пятна”, при котором происходит концентрирование коллоидных частиц и более быстрое высыхание по краям капли. Для рассмотренных образцов особенно хорошо эти следы можно наблюдать в оптический микроскоп на просвет при наведении фокуса вглубь пленок. По-видимому, эти эффекты заметно проявляют себя в начале нанесения пленок, далее происходит преимущественно постепенное “заращение” уже имеющихся колец.

Соотношение компонентов существенно влияет на морфологию пленок в масштабе сотен микрон. Для рассмотренного ряда комплексов ПАНИ-СПС от $1 : 6$ к $1 : 1$ возрастает склонность к растрескиванию пленок при высыхании, при этом образуется характерный полигональный узор типа такыр (рис. 6е). Причем при приближении к соотношению $1 : 1$ полигоны становятся разделенными хребтами высотой $\sim 1\text{ мкм}$. Это становится возможным, когда трещины закрываются отслаивающимся и загибающимся вверх верхним слоем пленки по периметру полигонов из-за неравномерного высыхания по толщине. Как показывает анализ АСМ-изображений для кадров $50 \times 50\text{ мкм}$, плавные перепады высот внутри полигонов составляют сотни нм. При соотношении $1 : 6$ поверхность пленки наиболее однородна: растрескивания не происходит, в масштабе 50 мкм пленка также более гладкая (рис. 6в, д).

Исследование сенсорных свойств пленок комплексов полианилина с сульфированным полисульфоном

Возможность использования того или иного материала в качестве сенсора определяется такими параметрами, как чувствительность (предел обнаружения) и время срабатывания, концентрационная зависимость амплитуды отклика и обратимость изменения измеряемого параметра. В данной работе основным критерием сравнения была выбрана оптическая плотность на длине волны с максимальной амплитудой изменения. Кроме того, выбранная длина волны должна быть близка к стандартной длине волны светодиода, который на практике может использоваться в оптических сенсорах вместо спектрофотометра.

На рис. 7 показано изменение электронного спектра поглощения пленки ПАНИ при воздействии паров аммиака с концентрацией в воздухе 263 ppm. Видно, что на длине волны 810 нм поглощение уменьшается и одновременно происходит увеличение поглощения в области 600 нм .

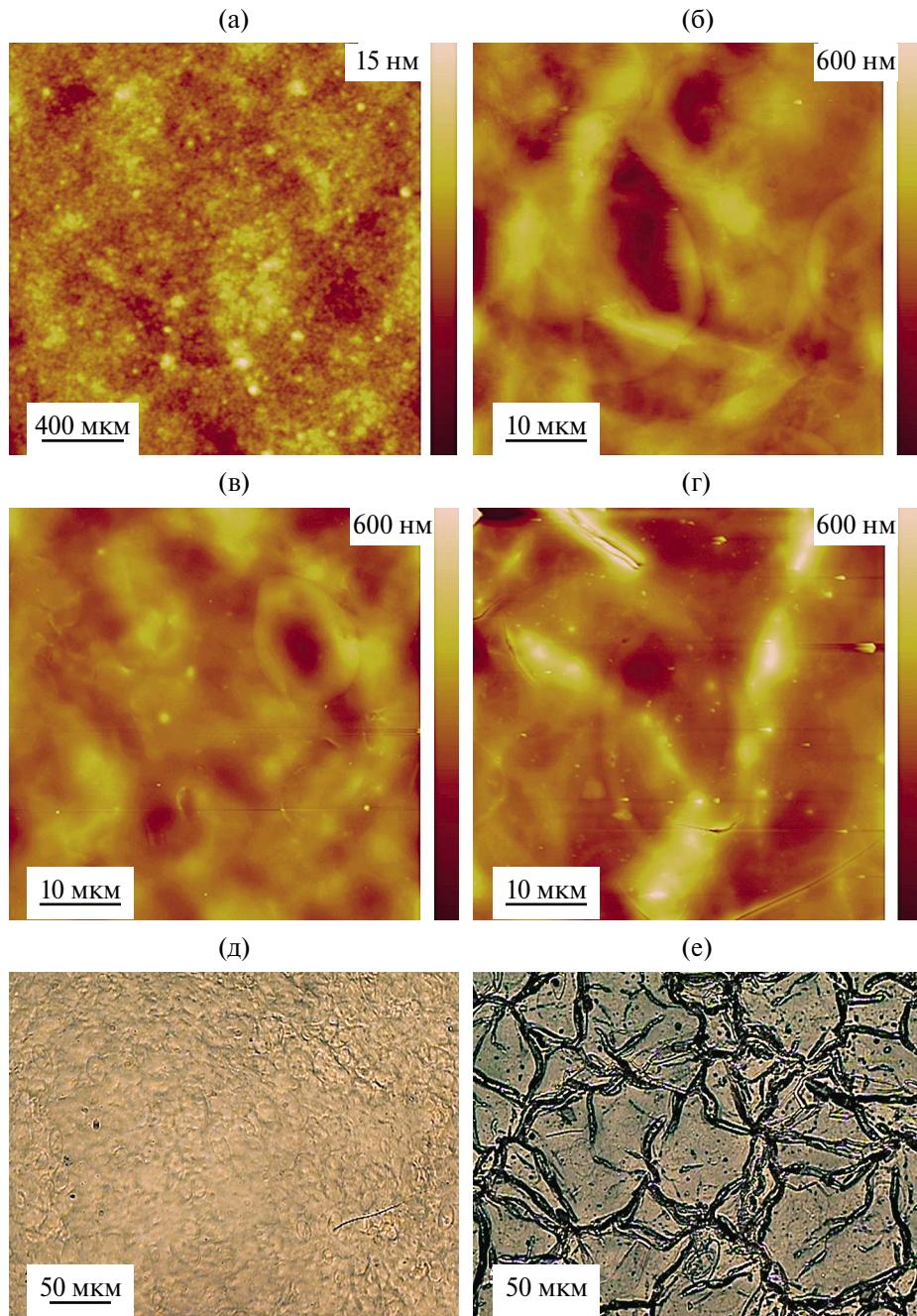


Рис. 6. Изображения поверхности пленок ПАНИ, нанесенных методом пульверизации на стекло: АСМ (а–г), оптическая микроскопия (д–е). Соотношение компонентов 1 : 3 (а, б), 1 : 6 (в, д) и 1 : 1 (г, е).

Происходит депротонирование ПАНИ, то есть переход в основание из солевой формы, в результате переноса протона ПАНИ на аммиак. Поскольку на длине волны 810 нм амплитуда изменения поглощения более выражена, для дальнейших исследований сенсорных свойств была выбрана именно эта длина волны.

На рис. 8а представлено относительное изменение во времени оптического поглощения

на длине волны 810 нм для пленок комплексов ПАНИ-СПС с различным содержанием СПС при воздействии аммиака. На основе этих кривых были рассчитаны времена отклика, представленные в табл. 2, и концентрационные зависимости амплитуды отклика (рис. 8б).

Наименьшее время отклика демонстрируют пленки ПАНИ-СПС (1 : 1). При этом для ПАНИ-СПС, синтезированных при [Анилин]/

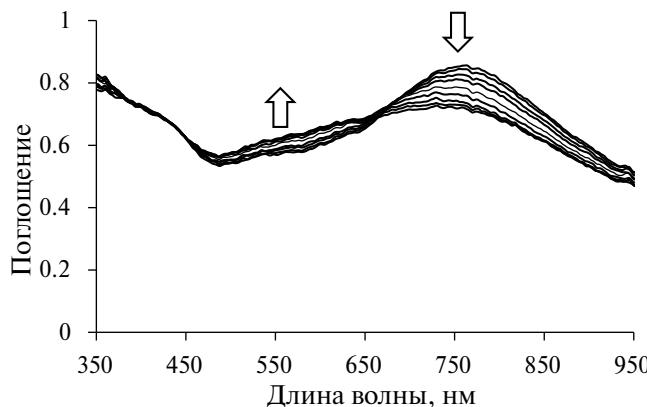


Рис. 7. Изменение электронных спектров поглощения пленки, полученной при $[\text{Анилин}]/[-\text{SO}_3\text{H}] = 1 : 6$ моль/г-экв. на воздухе с концентрацией аммиака 263 ppm. Стрелки указывают на ход изменения в областях характеристических длин волн.

$[-\text{SO}_3\text{H}]$, равных 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 3 моль/г-экв., наблюдается некоторая невоспроизводимость результатов, объясняющаяся их неравномерностью, наличием на их поверхности на микроуровне трещин (рис. 6г, е). В случае пленок ПАНИ-СПС, синтезированных при $[\text{Анилин}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$, равных 1 : 4 и 1 : 6 моль/г-экв., видно, что время отклика тем меньше, чем больше концентрация аммиака.

На рис. 8а видно, что на кривых отклика пленок можно выделить области быстрого (основная часть амплитуды отклика) и медленного изменения ΔA . Линейный характер основной части изменения ΔA свидетельствует о том, что при контакте с аммиаком работает в основном поверхность пленок комплексов ПАНИ-СПС. Наибольшую чувствительность при концентрации аммиака 263 ppm демонстрирует образец, полученный при $[\text{Анилин}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$, равном 1 : 6 моль/г-экв. Однако время отклика в этом случае является самым

Таблица 2. Значения времени отклика пленок комплексов ПАНИ-СПС при воздействии аммиака с различными концентрациями в воздухе

[Анилин]/[- SO_3H], моль/г-экв.	t _{от} , с				
	25 ppm	50 ppm	131 ppm	263 ppm	529 ppm
1 : 1	250	124	95	92	82
1 : 2	287	152	128	118	106
1 : 3	363	146	105	81	69
1 : 4	269	182	105	94	66
1 : 6	794	590	294	214	208

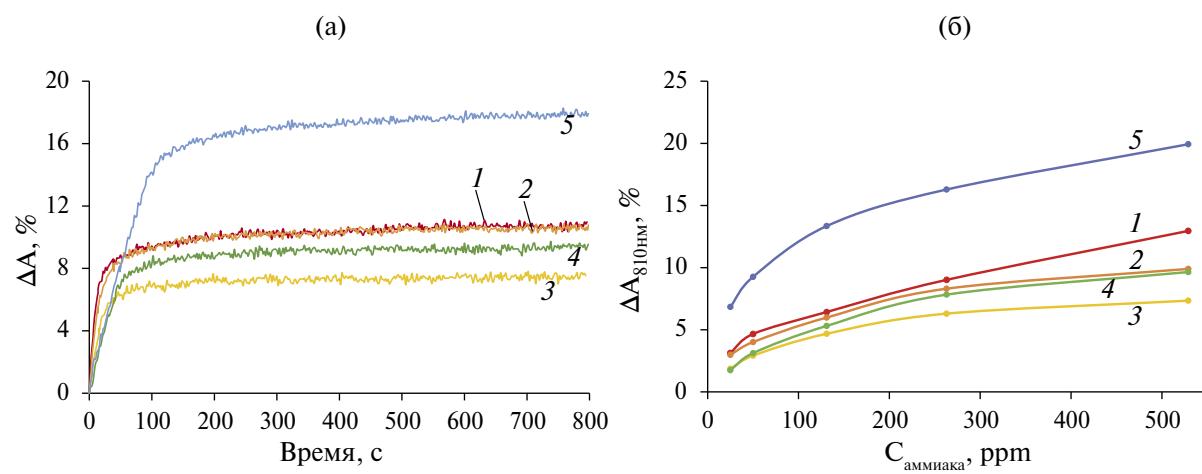


Рис. 8. Относительное изменение во времени оптического поглощения на длине волн 810 nm при воздействии паров аммиака с концентрацией 263 ppm (а) и зависимости максимальной амплитуды отклика (ΔA) от концентрации аммиака (б) для пленок комплексов ПАНИ-СПС, синтезированных при $[\text{Анилин}]/[-\text{SO}_3\text{H}]$, равных 1 : 1 (1), 1 : 2 (2), 1 : 3 (3), 1 : 4 (4), 1 : 6 (5) моль/г-экв.

большим. При меньших концентрациях СПС наблюдаются меньшие значения чувствительности.

На рис. 8б представлены зависимости максимальной амплитуды отклика (ΔA) на длине волны 810 нм от концентрации аммиака в воздухе. Нелинейные зависимости наблюдались для всех комплексов ПАНИ-СПС при низких концентрациях аммиака (<131 ppm). В диапазоне концентраций больше 131 ppm ΔA изменяется в меньшей степени. По-видимому, в этих случаях происходит насыщение пленок аммиаком. Из рисунка также видно, что все исследованные слои надежно детектируют аммиак в диапазоне концентраций 25–52 ppm (ПДК рабочей зоны и предел органолептического обнаружения аммиака соответственно). Благодаря большой амплитуде отклика слои на основе ПАНИ-СПС 1 : 6 могут быть успешно использованы в качестве сигнал-детектора (alarm-detector) с временем отклика менее 100 с (при достижении половины максимальной амплитуды).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые синтезирован вододиспергируемый комплекс полианилина с сульфирированным полисульфоном. Показано, что скорость полимеризации растет с увеличением содержания СПС. При $[Анилин]/[-SO_3H]$, равном 1 : 1 моль/г-экв., синтез идет с длительным индукционным периодом, во время которого наблюдается формирование N-фенил-1,4-бензохинондиимина.

Методами УФ-видимой-ближней ИК-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что при недостатке СПС комплекс ПАНИ-СПС (1 : 1) находится в более окисленном состоянии и в его структуре наблюдаются короткие локализованные катион-радикальные фрагменты. А при избытке СПС при $[Анилин]/[-SO_3H]$, равном 1 : 6 моль/г-экв., образуется допированный полуокисленный полианилин, имеющий в своей структуре делокализованные катион-радикальные фрагменты. Методом АСМ показано, что при соотношении 1 : 6 поверхность пленки наиболее однородна.

Пленки комплексов ПАНИ-СПС, нанесенные на стеклянные подложки методом пульверизации, были протестированы в качестве чувствительных слоев в оптических сенсорах на содержание паров аммиака. Показано, что они могут обнаруживать аммиак в диапазоне концентраций 25–52 ppm (ПДК рабочей зоны и предел органолептического обнаружения аммиака соответственно). Наибольшую чувствительность к аммиаку в воздухе показали пленки комплекса ПАНИ-СПС (1 : 6).

БЛАГОДАРНОСТИ

Электронные спектры поглощения в УФ-видимой-ближней ИК-областях и АСМ-изображения поверхности пленок регистрировали на оборудовании ЦКП ФМИ ИФХЭ РАН.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ciric-Marjanovic G.* Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications // Synthetic Metals. 2013. Vol. 177. P. 1–47.
2. *Gribkova O.L., Nekrasov A.A., Trchova M., et al.* Chemical synthesis of polyaniline in the presence of poly(amidosulfonic acids) with different rigidity of the polymer chain // Polymer. 2011. Vol. 52, № 12. P. 2474–2484.
3. *Boeva Z.A., Sergeyev V.G.* Polyaniline: Synthesis, properties, and application // Polymer Science – Series C. 2014. Vol. 56, № 1. P. 144–153.
4. *Sapurina I.Y., Kompan M.E., Malyshkin V.V., et al.* Properties of proton-conducting nafion-type membranes with nanometer-thick polyaniline surface layers // Russian Journal of Electrochemistry. 2009. Vol. 45, № 6. P. 697–706.
5. *Berezina N.P., Shkirskaya S.A., Kolechko M.V., et al.* Barrier effects of polyaniline layer in surface modified MF-4SK/Polyaniline membranes // Russian Journal of Electrochemistry. 2011. Vol. 47, № 9. P. 995–1005.
6. *Berezina N.P., Kononenko N.A., Sytcheva A.A.R., et al.* Perfluorinated nanocomposite membranes modified by polyaniline: Electrotransport phenomena and morphology // Electrochimica Acta. 2009. Vol. 54, № 8. P. 2342–2352.
7. *Lysova A.A., Stenina I.A., Dolgopolov S.V., et al.* Asymmetric ion transport in perfluorinated membranes MF-4SC doped with polyaniline // Doklady Physical Chemistry. 2009. Vol. 427, № 2. P. 142–145.
8. *Исакова А.А., Грибкова О.Л., Алиев А.Д. и др.* Синтез полианилина в пленках полистирола с привитым сульфирированным полистиролом и свойства этих пленок // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2020. Vol. 56, № 4. P. 406–415.

9. *Dizman C., Tasdelen M.A., Yagci Y.* Recent advances in the preparation of functionalized polysulfones // *Polymer International*. 2013. Vol. 62, № 7. P. 991–1007.
10. *Goel V., Tanwar R., Mandal U.* Performance enhancement of commercial ultrafiltration polysulfone membrane via in situ polymerization of aniline using copper chloride as a catalyst // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2021. Vol. 96, № 2. P. 502–513.
11. *Sarihan A.* Development of high-permeable PSf/ PANI-PAMPSA composite membranes with superior rejection performance // *Materials Today Communications*. 2020. Vol. 24. P. 101104.
12. *Wu H., Shi C., Zhu Q., et al.* Capillary-driven blood separation and in-situ electrochemical detection based on 3D conductive gradient hollow fiber membrane // *Biosensors and Bioelectronics*. 2021. Vol. 171. P. 112722.
13. *Abu-Thabit N., Umar Y., Ratemi E., et al.* A Flexible Optical pH Sensor Based on Polysulfone Membranes Coated with pH-Responsive Polyaniline Nanofibers// *Sensors*. 2016. Vol. 16, № 7. P. 986.
14. *Lu Y., Wang L., Zhao B., et al.* Fabrication of conducting polyaniline composite film using honeycomb ordered sulfonated polysulfone film as template // *Thin Solid Films*. 2008. Vol. 516, № 18. P. 6365–6370.
15. *Bai H., Shi G.* Gas sensors based on conducting polymers // *Sensors*. 2007. Vol. 7, № 3. P. 267–307.
16. *Jin Z., Su Y., Duan Y.* Development of a polyaniline-based optical ammonia sensor // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2001. Vol. 72, № 1. P. 75–79.
17. *Kebiche H., Debarnot D., Merzouki A., et al.* Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods // *Analytica Chimica Acta*. 2012. Vol. 737. P. 64–71.
18. *Li D.Y., Liu L.X., Wang Q.W., et al.* Functional Polyaniline/MXene/Cotton Fabrics with Acid/Alkali-Responsive and Tunable Electromagnetic Interference Shielding Performances // *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2022. Vol. 14, № 10. P. 12703–12712.
19. *Duboriz I., Pud A.* Polyaniline/poly(ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material // *Sensors and Actuators, B: Chemical*. 2014. Vol. 190. P. 398–407.
20. *Christie S., Scorsone E., Persaud K., et al.* Remote detection of gaseous ammonia using the near infrared transmission properties of polyaniline // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2003. Vol. 90, № 1–3. P. 163–169.
21. *Mohammed H.A., Rahman N.A., Ahmad M.Z., et al.* Sensing Performance of Modified Single Mode Optical Fiber Coated with Nanomaterials-Based Ammonia Sensors Operated in the C-Band // *IEEE Access*. 2019. Vol. 7. P. 5467–5476.
22. *Gribkova O., Kabanova V., Tverskoy V., et al.* Comparison of Optical Ammonia-Sensing Properties of Conducting Polymer Complexes with Polysulfonic Acids // *Chemosensors*. 2021. Vol. 9, № 8. P. 206.
23. *Komkova E.N., Wessling M., Krol J., et al.* Influence of the nature of polymer matrix and the degree of sulfonation on physicochemical properties of membranes // *Vysokomolekularnye Soedineniya. Ser.A Ser.B Ser.C – Kratkie Soobshcheniya*. 2001. Vol. 43, № 3. P. 486–495.
24. *Brousse C., Chapurlat R., Quentin J.P.* New membranes for reverse osmosis I. Characteristics of the base polymer: sulphonated polysulphones // *Desalination*. 1976. Vol. 18, № 2. P. 137–153.
25. *Gribkova O.L., Kabanova V.A., Nekrasov A.A.* Electrodeposition of thin films of polypyrrole-polyelectrolyte complexes and their ammonia-sensing properties // *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2020. Vol. 24, № 11–12. P. 3091–3103.
26. *Rabinovich V.A., Yakovlevich K.Z.* Kratkiy khimicheskii spravochnik (Short chemical handbook). Khimiya. Moscow: Khimiya, 1977. 376 p.
27. *Stejskal J., Kratochvíl P., Radhakrishnan N.* Polyaniline dispersions 2. UV–Vis absorption spectra // *Synthetic Metals*. 1993. Vol. 61, № 3. P. 225–231.
28. *Gospodinova N., Terlemezyan L.* Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: Polyaniline // *Progress in Polymer Science (Oxford)*. 1998. Vol. 23, № 8. P. 1443–1484.
29. *Sapurina I.Y., Stejskal J.* The effect of pH on the oxidative polymerization of aniline and the morphology and properties of products // *Russian Chemical Reviews*. 2011. Vol. 79, № 12. P. 1123–1143.
30. *Kuo C.W., Wen T.C.* Dispersible polyaniline nanoparticles in aqueous poly(styrenesulfonic acid) via the interfacial polymerization route // *European Polymer Journal*. 2008. Vol. 44, № 11. P. 3393–3401.
31. *Iakobson O.D., Gribkova O.L., Nekrasov A.A., et al.* A stable aqueous dispersion of polyaniline and polymeric acid // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2016. Vol. 52, № 6. P. 1005–1011.
32. *Nekrasov A.A., Gribkova O.L., Iakobson O.D., et al.* Raman spectroelectrochemical study of electrodeposited polyaniline doped with polymeric sulfonic acids of different structures // *Chemical Papers*. 2017. Vol. 71, № 2. P. 449–458.
33. *Morávková Z., Dmitrieva E.* Structural changes in polyaniline near the middle oxidation peak studied by in situ Raman spectroelectrochemistry // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2017. Vol. 48, № 9. P. 1229–1234.
34. *Trchová M., Morávková Z., Bláha M., et al.* Raman spectroscopy of polyaniline and oligoaniline thin films // *Electrochimica Acta*. 2014. Vol. 122. P. 28–38.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО
СПЛАВА (MoTaNbZrHf)SiB С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ
КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО
РАСПЫЛЕНИЯ

© 2025 г. Ф. В. Кирюханцев-Корнеев, А. Д. Чертова,
Н. В. Швындина, Е. А. Левашов

Университет науки и технологий “МИСИС”,
Ленинский проспект, 4с1, Москва, 119049, Россия
*e-mail: kiryuhansev.fy@misis.ru

Поступила в редакцию 07.10.2023 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2025 г.

В настоящей работе при магнетронном распылении мишеней (MoTaNbZrHf)SiB и SiBC были получены: однослойные (MoTaNbZrHf)-Si-B, двух- и многослойные (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C, а также нанокомпозитные покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B-C. Особое внимание было уделено исследованию влияния повышенного содержания кремния на структуру и жаростойкость разработанных покрытий. Результаты показали, что однослойные и нанокомпозитные покрытия обладают однородной структурой с равномерным распределением элементов по толщине. Двух- и многослойные покрытия содержали слои (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C толщиной 9.1/3.9 и 1.7/0.6 мкм соответственно. Введение в состав покрытий (MoTaNbZrHf)-Si-B дополнительных кремний-содержащих фаз привело к снижению удельного изменения массы с -3.1 до 0.15 – 0.20 мг/см 2 при температуре 1000°C . Отжиги при температуре 1500°C показали, что двухслойные покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B-C обладают минимальными толщиной оксидного слоя 9.2 мкм и удельной потерей массы 0.95 мг/см 2 , что в 1.5 и 1.8 раза ниже значений, полученных для однослойного покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B. При 1600°C однослойное покрытие (MoTaNbZrHf)-Si-B полностью окислялись, в то время как двух- и многослойное покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B/Si-B-C фрагментарно сохранялись, что связано с высоким содержанием кремния в их составе.

Ключевые слова: покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B, жаростойкость, высокое содержание кремния, магнетронное распыление

DOI: 10.31857/S0044185625010064 EDN: LDJXUZ

ВВЕДЕНИЕ

В области материаловедения в настоящее время повышенное внимание уделяется исследованию высокоэнтропийных сплавов (ВЭС или НЕА, high entropy alloys), представляющих собой сплавы, в состав которых входит от 5 до 10 и более элементов примерно в эквиатомном

или эквимолярном соотношении [1–8]. Сплавы интересны своими уникальными свойствами, проявляющимися из-за четырех эффектов, связанных с высокой энтропией, искажениями кристаллической решетки, замедленной диффузией компонентов сплава, “коктейльным” (синергетическим) эффектом [9]. ВЭС по сравнению с простыми системами демонстрируют

повышенные механические характеристики, такие как твердость, предел прочности при сжатии [10], имеют высокие износо- и коррозионную стойкость [11,12], стойкость к окислению и термическую стабильность [13, 14], высокую намагниченность насыщения и низкую коэрцитивную силу [15], специфические электрофизические свойства [16, 17].

Среди распространенных групп НЕА выделяются материалы а) на основе 3d переходных металлов (Fe, Co, Cr, Ni, Mn, Al, Ti, Cu, V), например сплав Кантора [18], б) на основе 4f переходных металлов (Gd, Dy, Lu, Tm, Tb, Y) [19], в) легкоплавкие сплавы (Al, Ti, Mg, Li, Be) [20], г) на основе тугоплавких металлов (Ta, Nb, Zr, Hf, W, V, Ti, Cr) [21,22] и др. Современные исследования все чаще посвящены разработке керамических (объемных) материалов, в которых роль металла играет ВЭС. Известны оксидные [23], карбидные [24], нитридные [25], реже – боридные [26] системы на основе ВЭС. Данные по силицидам ВЭС к настоящему времени сильно ограничены. Ближе к 2020 году появились первые результаты по созданию материалов на основе силицидов НЕА (MoNbTaTiW)Si₂ [27], (NbMoTaWV)Si₂ [28], (MoWCrTaNb)Si₂ [29], (MoWReCrV)Si₂ [30]. Причем исследуются как небольшие добавки Si (2–17 ат.%) [31, 32] к ВЭС, так и силицидные системы со стехиометрическим соотношением Si/HEA = 2 [27–30, 33]. Перспективным направлением является создание жаростойкой керамики типа НЕА-Si-B, которая может прийти на замену материалов системы Mo-Si-B, предельные свойства которых уже достигнуты [34].

Ранее в нашей лаборатории с применением СВС-катодов были получены покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B, обладающие твердостью до 14 ГПа, упругим восстановлением 39%, хорошими трибологическими свойствами и жаростойкостью до 1500°C [35]. Данное исследование направлено на повышение жаростойкости указанных покрытий.

Известно, что повышение содержания кремния в покрытиях увеличивает их стойкость к высокотемпературному окислению, что было ранее показано на примере систем TiBSiN [36], MoSiBN [37], ZrMoSiB [38]. Повышение жаростойкости в этом случае связано с образованием на поверхности покрытий плотных защитных оксидных слоев на основе Si-O, препятствующих дальнейшей диффузии кислорода вглубь материала.

Еще одним из способов повышения жаростойкости покрытий является формирование

многослойных структур, содержащих помимо слоев основного материала дополнительные слои Si или его соединений (SiC, SiCN, Si₃N₄). Известны многослойные покрытия, такие как ZrB₂/SiC [39], которые устойчивы к окислению в течение более 300 ч при 900°C и 217 ч при 1500°C. В работе [40] магнетронным напылением были изготовлены многослойные покрытия BCx/SiC с высокой жаростойкостью до 1200°C, в то время как однослойные BCx полностью окислялись уже при 700°C. Механизм повышения жаростойкости покрытий при добавлении кремнийсодержащих слоев тот же, что и при легировании их кремнием. Введение дополнительных кремнийсодержащих слоев позволяет повысить термическую стабильность и жаростойкость покрытий, что было показано нами ранее при исследовании многослойных покрытий ZrSiB/SiBC [41], MoSiB/SiBC [42], TiAlSiCN/SiBCN [43]. В настоящей работе в качестве кремнийсодержащего слоя были выбраны ранее полученные покрытия в системе Si-B-C-(N) [44], характеризующиеся твердостью до 20 ГПа, упругим восстановлением до 53%, а также жаростойкостью выше 1200°C.

Целью данной работы является исследование структуры и определение жаростойкости покрытий с повышенным содержанием кремния, полученных при магнетронном распылении мишней (MoTaNbZrHf)SiB и SiBC. Исследовалось четыре типа покрытий: однослойные (SL, single-layer) основного состава (MoTaNbZrHf)-Si-B, двухслойные (DL, double-layer), нанесенные при последовательном распылении мишней, многослойные (ML, multilayer), нанесенные при циклически повторяющемся распылении мишней, и нанокомпозитные (NC, nanocomposite), нанесенные при одновременном распылении мишней.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Мишень для магнетронного распыления (Ø120 × 10 мм) была изготовлена сочетанием методов механического легирования, само-распространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и горячего прессования (ГП). Для получения порошковых гранул твердого раствора проводили механическое легирование (МЛ) смеси из металлических порошков Mo (ПМ-99,95), Nb (НБП-3а), Hf (ГФМ-2), Ta (TaПМ) и Zr (ПЦрК-1) при эквиатомном соотношении компонентов в планетарной центробежной мельнице “Активатор-2SL” (ООО

“Завод химического машиностроения”, Россия). Процесс проводился в герметичных барабанах из нержавеющей стали в среде Ag при скорости вращения 700 об/мин, соотношении масс компонентов смеси и размольных тел 1 : 15 и времени 30 мин. Далее в той же мельнице по аналогичным режимам готовились реакционные смеси полученных гранул с порошками: 60 ат.% Si (менее 63 мкм) и 5 ат.% В (Б-99А). СВС проводился в Ar (99.9995%). Продукты синтеза измельчали в шаровой вращающейся мельнице с использованием твердосплавных футеровки и размольных тел в течение 8 ч. ГП проводили на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch Sondermaschinen GmbH, Германия) в графитовой пресс-форме диаметром 120 мм при температуре 1300°C, давлении 35 МПа и времени 10 мин. Вторая мишень SiBC (70%Si-25%В-5%С) диаметром 120 мм и толщиной 10 мм была получена по технологии горячего прессования на установке DSP-515 SA (Dr. Fritsch, Германия) [44].

Покрытия осаждались на установке типа УВН-2М, оснащенной дисковым магнетроном и источником газовых ионов [45]. Применялись подложки в форме дисков Ø30 мм (никелевый сплав ХН65ВМТЮ) и подложки прямоугольной формы (поликристаллический оксид алюминия ВК-100-1, монокристаллический кремний КДВ (111)). Осаждение на разные подложки велось в едином технологическом цикле. Перед нанесением покрытий металлические подложки шлифовались и полировались на автоматической машине Struers Rotopol. Ультразвуковая очистка проводилась на установке УЗДН-2Т в среде изопропилового спирта в течение 5 мин. Непосредственно перед нанесением покрытий поверхность подложек подвергалась ионной очистке с использованием ионного источника (напряжение составляло 2.5 кВ, ток 60 мА, время очистки 40 мин). Осаждение покрытий в режиме постоянного тока было реализовано с использованием двухканального блока питания с системой дугогашения марки Pinnacle Plus 5 × 5 (Advanced Energy). Мощность, подаваемая на мишень (MoTaNbZrHf)SiB составляла 1 кВт, на SiBC – 500 Вт. Давление и расход Ar (99.9995%) составляли 0.1–0.2 Па и 37.5 мл/мин соответственно. Дистанция напыления слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C фиксировалась на уровне 10 и 8 см соответственно. Дистанция и мощность при распылении мишени SiBC определялись ее относительно низкой электропроводностью и сниженной скоростью распыления. При нанесении двухслойных

покрытий (DL) длительность позиционирования подложек последовательно над каждым из магнетронов составляла 1 ч, суммарное время осаждения 2 ч. В случае многослойных покрытий (ML) суммарное время осаждения также составило 2 ч, время циклического позиционирования подложек над каждым из магнетронов 10 мин, количество циклов: 6. Нанокомпозитные покрытия (NC) наносились в течение 1 ч при позиционировании подложек между магнетронами.

Химический состав покрытий определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (ОЭСТР) на приборе Profiler 2 (Horiba Jobin Yvon, Франция) [46]. Структура изучалась методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе S-3400 (Hitachi, Япония), оснащенном энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) Noran 7 Thermo. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на приборе Phaser D2 (Bruker, США) с использованием излучения CuKa. Для исследования кинетики окисления покрытий были проведены изотермические отжиги в печи SNOL 7,2/1200 при температуре 1000°C и выдержках в течение 10, 30, 60 и 180 мин. Образцы в индивидуальных алюндовых тиглях помещались в заранее нагретую до установленной температуры печь. По истечении времени выдержки образцы извлекались и охлаждались до комнатной температуры на воздухе, проводилась фотосъемка образцов. Были рассчитаны значения удельного изменения массы $\Delta m/S$ (Δm – изменение массы, S – площадь образца) покрытий в зависимости от времени выдержки. Для исследования жаростойкости покрытий (MoTaNbZrHf)-Si-B при более высоких температурах проводились неизотермические (нагрев и охлаждение образцов вместе с печью) отжиги в муфельной печи ТК 15.1800.ДМ.1Ф производства ООО “Термокерамика” (Россия) при температурах 1500°C и 1600°C, выдержка при каждой температуре составляла 10 мин. Нагрев образцов осуществлялся со скоростью 5 град./мин. Структура покрытий после испытаний изучалась методами РЭМ, ЭДС и РФА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны РЭМ-микрофотографии изломов покрытий. Согласно данным РЭМ, однослойное (SL) покрытие (MoTaNbZrHf)-Si-B имело толщину 12.0 мкм. Для двухслойного покрытия (DL), толщины

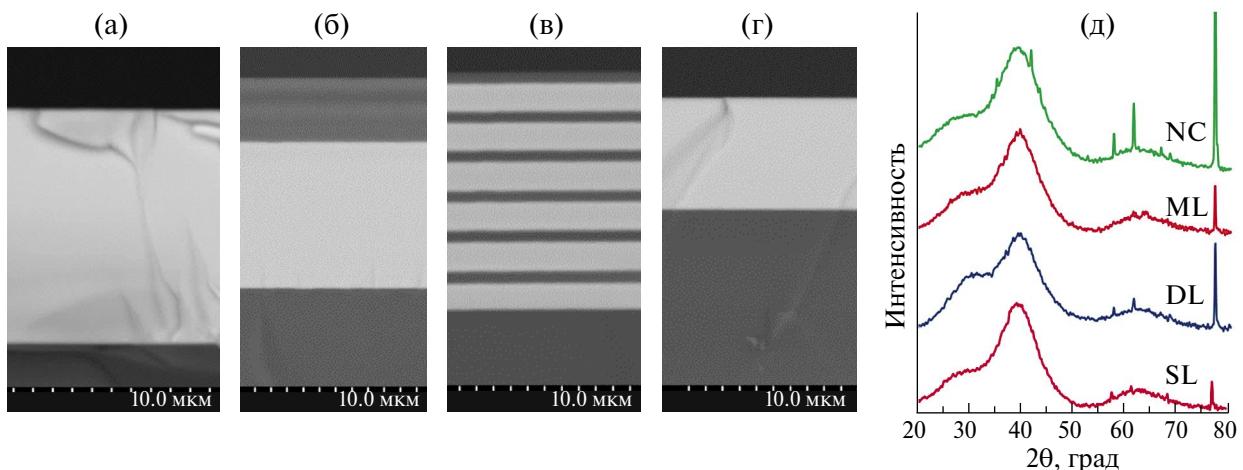


Рис. 1. РЭМ-микрофотографии изломов покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г). Дифрактограммы покрытий (д).

слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C составляли 9.1 и 3.9 мкм соответственно. Более светлый слой на микрофотографии соответствует (MoTaNbZrHf)-Si-B, более темный – Si-B-C. Суммарная толщина многослойного покрытия (ML) составляла 13.9 мкм, причем толщины индивидуальных слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C составляли 1.7 и 0.6 мкм соответственно. В случае NC покрытия снижение значений толщины до 6.7 мкм объясняется увеличением дистанции напыления при расположении столика с подложками в положении между магнетронами. Согласно результатам РЭМ-исследований, все образцы характеризовались плотной мало-дефектной структурой с отсутствием выраженных границ зерен. Подавление формирования столбчатой структуры выгодно отличает полученные покрытия от известных двух- и трехкомпонентных ионно-плазменных покрытий, в которых реакционная диффузия атомов кислорода по границам зерен, как правило, приводит к катастрофическому окислению при высокотемпературном нагреве на воздухе [47, 48].

Результаты РФА покрытий представлены на рис. 1 д. Помимо узких рефлексов, соответствующих подложке из Al_2O_3 , на рентгенограммах присутствуют гало в положениях 2θ : $\sim 27^\circ$, $\sim 40^\circ$ и $\sim 62^\circ$, типичные для аморфных покрытий. Таким образом, вследствие конкурирующего роста различных силицидных фаз в процессе формирования покрытий, введения в состав одновременно нескольких аморфизирующих элементов (Si и B) [49, 50], а также прерывания роста кристаллитов при послойном осаждении [51], все покрытия имели аморфную

структурку. Незначительные отличия по интенсивности рентгенограмм объясняются разными толщинами покрытий. РФА-исследования, выполненные для покрытий на металлических подложках, также установили аморфное строение покрытий.

Типичные элементные профили покрытий представлены на рис. 2. Исследования методом ОЭСТР показали, что SL покрытие содержит, ат.-%: 51 Si, 7 B, 7 Zr, 7 Nb, 8 Mo, 10 Ta, 10 Nb. В покрытиях были обнаружены незначительные примеси кислорода и железа. Металлические примеси можно объяснить натиранием материала размольных тел в процессе изготовления мишени для распыления [52, 53]. Все элементы были равномерно распределены по толщине покрытий. Близкий состав имел нижний слой в двухслойном покрытии DL. Верхний слой DL покрытия содержал, ат.-%: 78 Si, 13 B, 9 C. Таким образом, на поверхности DL покрытия достигалась повышенная концентрация кремния. Слои в ML покрытиях имели состав близкий к составу соответствующих слоев в DL покрытиях. NC покрытия имели следующий состав, ат.-%: 61 Si, 12 B, 9 C, 3 Zr, 3 Nb, 3 Mo, 4 Ta, 5 Hf. По сравнению с базовым SL покрытием наблюдался рост концентрации кремния на 10 ат.-% и бора на 5 ат.-% при общем снижении концентраций металлов.

Результаты изотермических отжигов при 1000°C показали, что для SL покрытия наблюдалось резкое снижение $\Delta m/S$ до 3.1 мг/см² при выдержке в течение 10 мин (рис. 3а), что связано с отслоением покрытия (рис. 3б) вследствие его низкой адгезионной прочности

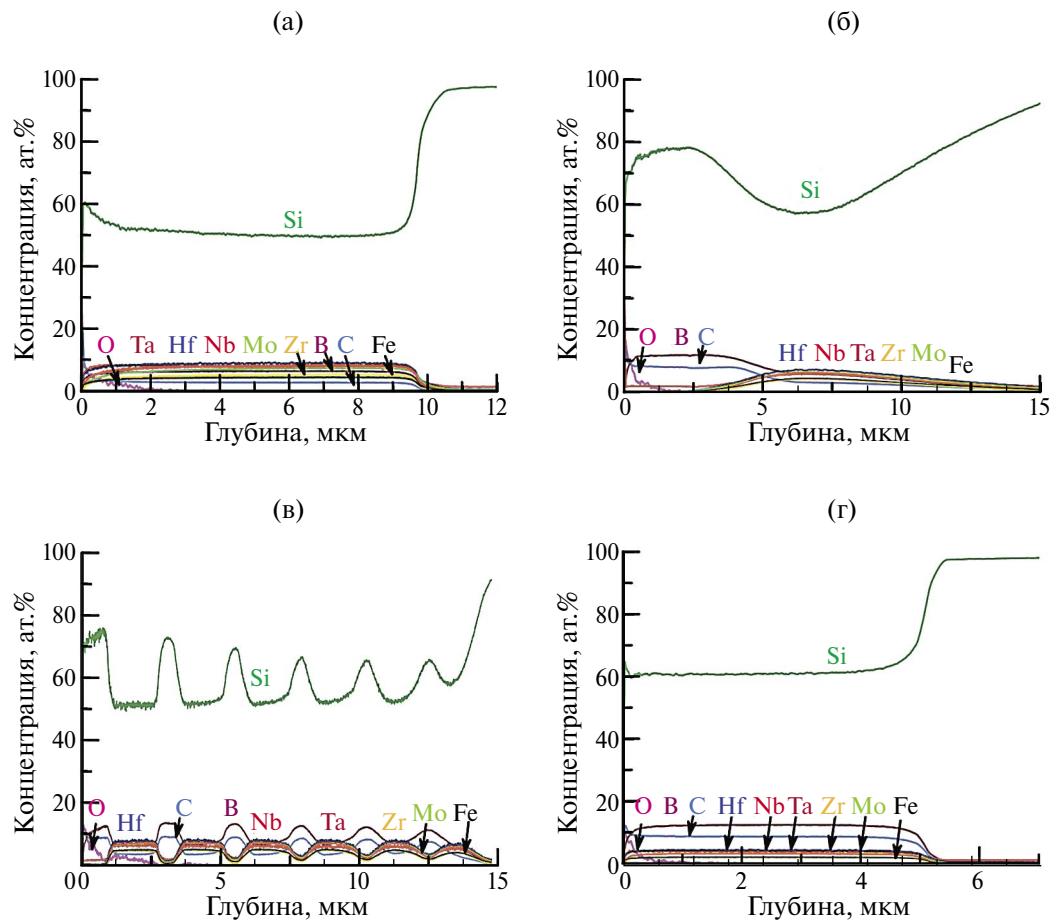


Рис. 2. Элементные ОЭСТР-профили покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г).

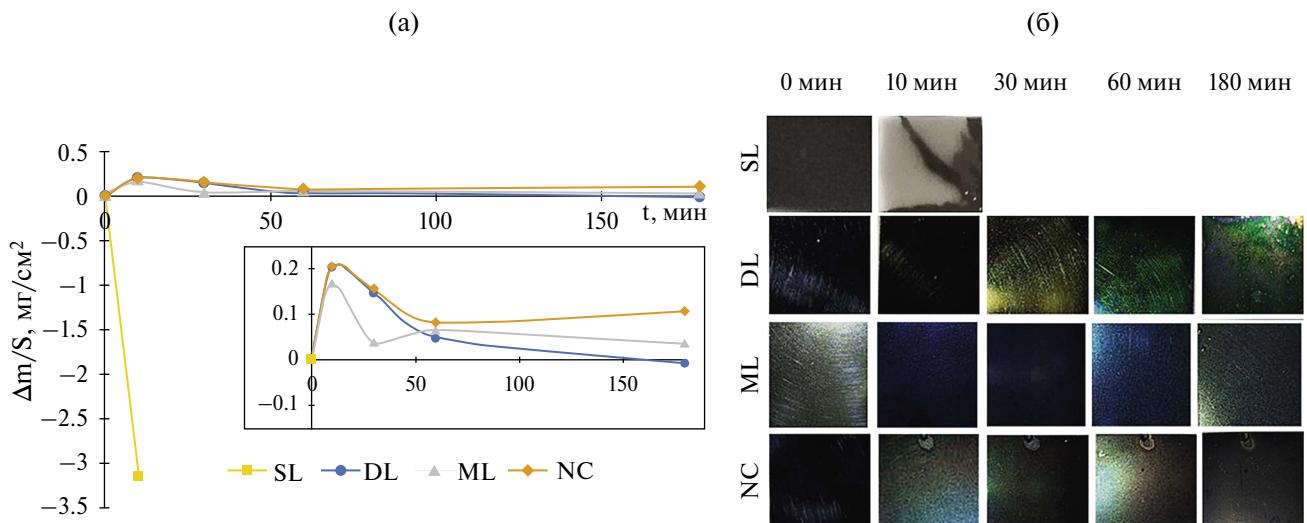


Рис. 3. Зависимость $\Delta m/S$ от времени выдержки (а) и внешний вид (б) покрытий в процессе отжигов при температуре 1000°C и выдержках от 0 до 180 мин.

и трещиностойкости, а также возможных структурных превращений, сопровождающихся изменением объема фазовых составляющих [45]. В случае DL-, ML-, NC-покрытий внешний вид образцов после различных временных выдержек менялся незначительно, выраженных отслоений, вспучиваний, трещин и других дефектов на поверхности заметно не было. Закономерности изменения параметра $\Delta m/S$ от времени выдержки для покрытий DL, ML, NC были близкими (рис. 3а). Рост $\Delta m/S$ до 0.15–0.21 мг/см² в течение 10 мин связан с образованием на поверхности этих покрытия плотной защитной оксидной пленки. При последующих нагревах и выдержках данная пленка препятствует интенсивному окислению покрытий. При выдержках в диапазоне от 60 до 180 мин параметр либо снижался (ML, DL), либо оставался стабильным (NC).

На рис. 4 приведены РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий после отжигов при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин. На поверхности покрытий SL, DL, ML, NC образуется слой, состоящий преимущественно из боросиликатного стекла Si:B:O (серые области без выраженных структурных особенностей на РЭМ-изображениях). Площадь, занятая данной фазой заметно увеличивается при переходе от SL к DL, ML, NC, что свидетельствует о справедливости предположения, связывающего защитные свойства поверхностного

оксида с концентрацией кремния в покрытиях. В слоях a-Si:B:O содержатся зерна кристаллических кислородсодержащих фаз: (Hf, Zr)SiO_x (покрытия SL, DL, ML), (Ta, Hf, Zr)SiO_x и HfSiO_x (покрытия NC). Размеры отдельных зерен и их агломератов этих фаз снижаются с 5–20 мкм до 0.5–4.5 мкм при переходе от SL к покрытиям DL, ML, NC.

РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты распределения элементов покрытий SL, DL, ML и NC после отжигов при температуре 1500°C представлены на рис. 5. На поверхности SL покрытия сформировалась защитная пленка на основе a-Si:B:O, содержащая преимущественно кристаллиты (Hf, Zr, Nb, Ta) SiO_x размером 0.6–1.6 мкм в приповерхностном слое и кристаллиты (Hf, Zr)SiO_x размером 100–500 нм внутри пленки. Для покрытия DL наблюдалось формирование защитной пленки на основе a-Si:B:O с частицами (Hf, Zr)SiO_x размером 0.2–1.2 мкм, расположенных на поверхности образца и на границе “защитная пленка–неокисленное покрытие”. Пленка, образовавшаяся в процессе отжигов на поверхности покрытия

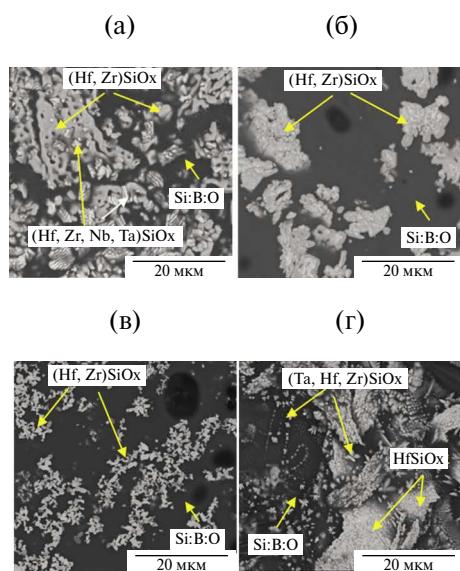


Рис. 4. РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

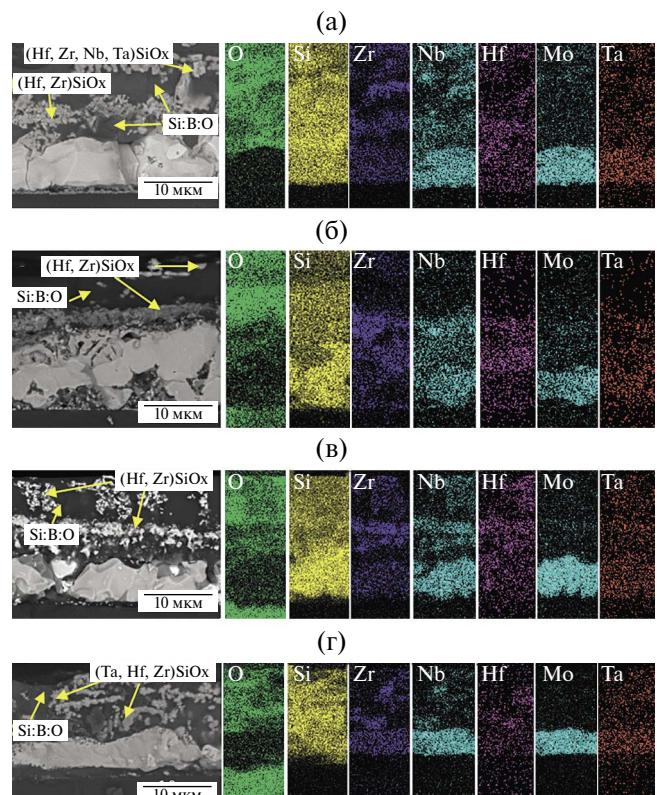


Рис. 5. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C.

ML, состояла из нескольких слоев: а) верхний слой на основе a-Si:B:O с локально расположенным кристаллитами (Hf,Zr)SiO_x размером 150–700 нм; б) средний слой, содержащий более крупные частицы (Hf,Zr)SiO_x размером от 0.8 до 1.7 мкм; в) нижний слой, состоящий из a-Si:B:O+(Hf,Zr)SiO_x. На поверхности покрытия NC сформировалась защитная пленка, состоящая из аморфной матрицы a-Si:B:O и кристаллитов (Ta,Hf,Zr)SiO_x размером от 0.2 до 2.0 мкм.

Толщины защитных пленок для покрытий SL, DL, ML и NC, отожженных при 1500°C, составили 13.3, 9.2, 12.7 и 10.7 мкм (рис. 6а) соответственно. Также были определены удельное изменение массы покрытий (рис. 6б) и разница между толщиной исходного покрытия и толщиной неокисленного слоя, характеризующие степень выгорания покрытий (потерю массы) в процессе отжигов (рис. 6а). Минимальными толщиной кислородсодержащего слоя и потерей массы характеризовалось покрытие DL. Этот факт может быть связан с большой толщиной верхнего слоя SiBC, характеризующегося повышенным содержанием кремния, что в свою очередь ускоряет формирование защитного слоя Si:B:O на поверхности.

Таким образом, отжиг на воздухе при 1500°C показал, что наблюдается корреляция между площадью поверхности отожженных покрытий, занятой фазой Si:B:O, и их защитными свойствами. Увеличение площади Si:B:O, а также

снижение размера кристаллитов кислородсодержащих фаз приводят к росту жаростойкости покрытий.

На рис. 7 приведены РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий после отжигов при температуре 1600°C с выдержкой 10 мин. На поверхности покрытий SL, DL, ML, NC образуется слой, состоящий из боросиликатного стекла Si:B:O и зерен кристаллических кислородсодержащих фаз: (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO_x (покрытия SL и NC), (Hf,Zr)SiO_x (покрытия DL и ML). Для всех покрытий зерна кислородсодержащих фаз имеют преимущественно дендритную форму. Причем минимальный размер частиц 0.5–5.0 мкм наблюдается для покрытия ML.

РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты распределения элементов покрытий SL, DL, ML и NC после отжигов при температуре 1600°C представлены на рис. 8. Покрытие SL полностью окислилось в процессе отжигов с образованием слоя толщиной 90 мкм на основе a-Si:B:O с частицами (Hf,Zr,Nb,Ta)SiO_x. При исследовании поперечного излома покрытия DL 90% исследованной площади образца соответствовали полному окислению покрытия с формированием слоя a-Si:B:O+(Hf,Zr)SiO_x толщиной 60 мкм. На 10% исследованной площади выявлялись участки неокисленного покрытия DL толщиной 12 мкм (рис. 8б). Увеличение толщины неокисленного слоя покрытия при повышении температуры отжигов может быть связано с изменением объема фазовых составляющих

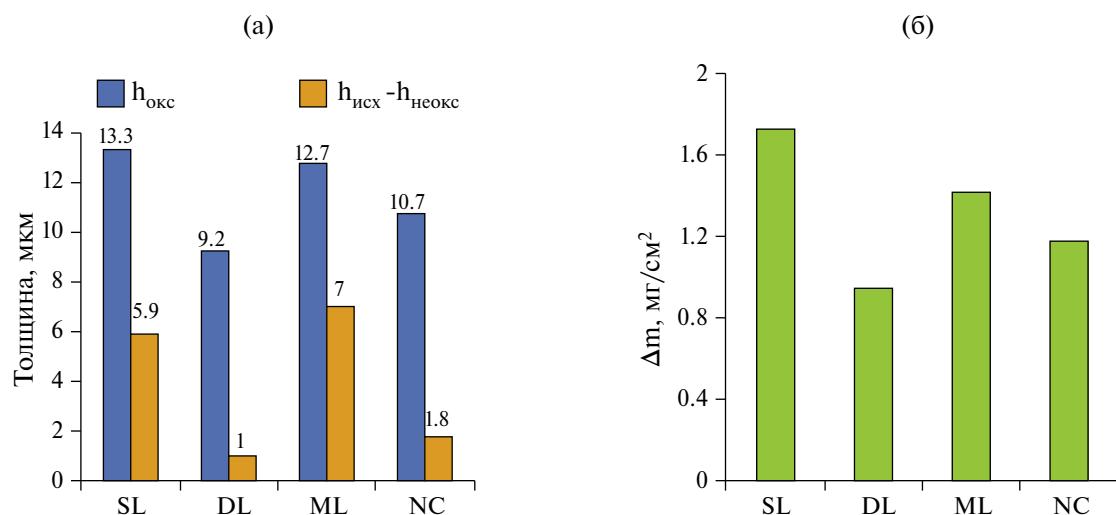


Рис. 6. Толщина окисленного слоя ($h_{\text{окс}}$) и разница между толщиной исходного покрытия и толщиной неокисленного слоя после отжига (а) и удельное изменение массы ($\Delta m/S$) (б) при температуре 1500°C ($h_{\text{окс}} - h_{\text{неокс}}$) для покрытий SL, DL, ML, NC.

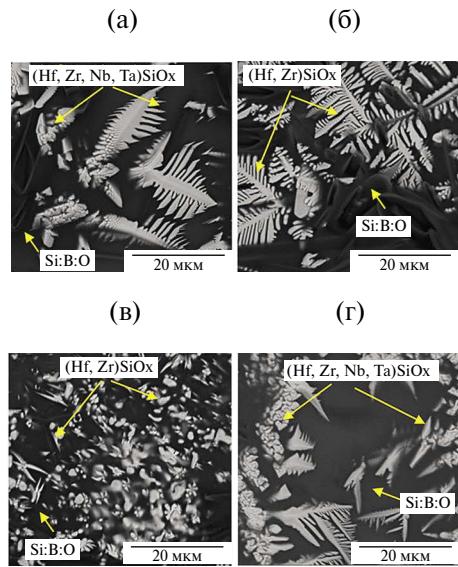


Рис. 7. РЭМ-микрофотографии поверхности покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1500°C с выдержкой 10 мин.

в результате структурных превращений [54]. Толщина кислородсодержащего слоя для покрытия DL составила 13 мкм. В случае покрытия ML участки сохранившегося неокисленного покрытия занимали 25% от исследованной площади излома образца (рис. 8в). Состав и структура защитной пленки были идентичны данным, полученным при температуре 1500°C. Толщины защитной пленки и неокисленного слоя для покрытия ML составили 17 и 13 мкм соответственно. Покрытие NC сохранилось фрагментарно (рис. 8г). Сохранившиеся участки покрытия были окружены кислородсодержащей пленкой на основе Si:B:O.

Согласно данным РФА, для всех покрытий после отжига при температуре 1500°C наблюдается образование следующих фаз: силицидов $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ (ICDD 82-9452) и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ (ICDD 79-4988), соответствующих неокисленному слою покрытия, а также силиката гафния $t\text{-HfSiO}_4$ (ICDD 77-1759), оксидов $\alpha\text{-Ta}_2\text{O}_5$ (ICDD 25-0922) и $m\text{-HfO}_2$ (ICDD 34-0104), относящихся к защитной пленке (рис. 9а). Также нельзя исключать образование оксида $m\text{-ZrO}_2$, положение линий которого совпадает с положением пиков $m\text{-HfO}_2$. Для покрытий SL, DL и NC пики с максимальной интенсивностью соответствовали фазе $t\text{-HfSiO}_4$, для покрытия ML максимальной интенсивностью обладали пики $m\text{-HfO}_2$. Основные пики $t\text{-HfSiO}_4$ были обнаружены в положениях $2\theta = 20.1^\circ, 27.2^\circ, 35.7^\circ, 47.6^\circ$.

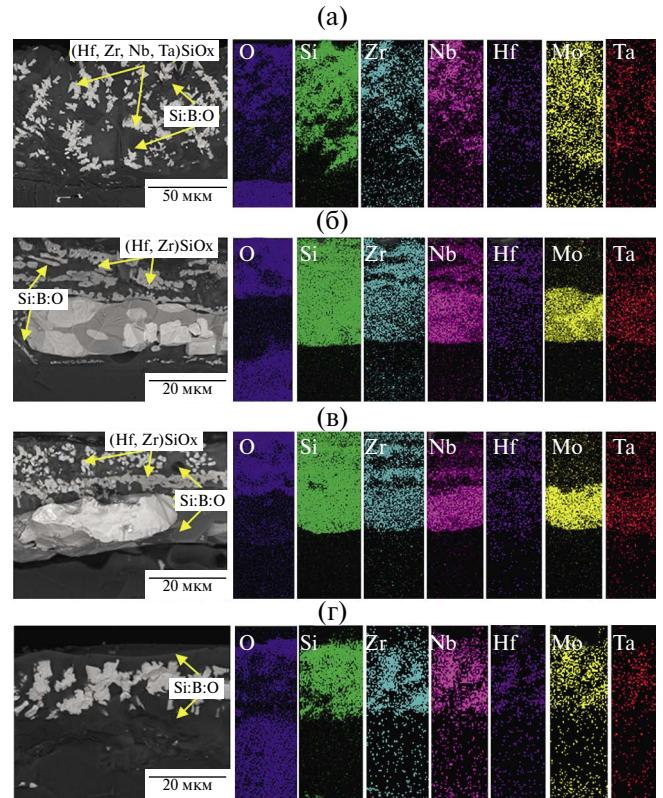


Рис. 8. РЭМ-изображения поперечных изломов и ЭДС-карты для покрытий SL (а), DL (б), ML (в), NC (г) после отжигов при температуре 1600°C.

Размеры кристаллитов этой фазы, определенные по формуле Дебая–Шеррера для неперекрывающегося пика при $2\theta = 20.1^\circ$, составил ~ 50 нм для покрытий SL, NC и ~ 30 нм для покрытий DL и ML. Стоит отметить, что для покрытия ML аморфное гало, наблюдаемое в исходном состоянии, сохранялось после отжигов при температуре 1500°C.

Рентгенограммы покрытий, отожженных при температуре 1600°C, представлены на рис. 9б. Наблюдалось образование новых оксидных фаз $h\text{-MoO}_3$ (ICDD 77-1759) (SL, DL, ML, NC), $m\text{-Nb}_2\text{O}_5$ (ICDD 68-0148) (SL), $t\text{-NbO}_2$ (ICDD 74-2387) (DL, ML, NC). Стоит отметить отсутствие пиков от фаз $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$ для покрытий SL и DL, что связано с их значительным окислением (рис. 8а, б). Для покрытия ML наблюдался рост интенсивности пиков фазы $t\text{-HfSiO}_4$ по сравнению с отжигами при 1500°C. Пики от силицидов $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$, соответствующие неокисленному слою покрытия, сохранились, однако их интенсивность снизилась в ~ 2.5 раза по сравнению с 1500°C. Для образца NC общая интенсивность пиков снизилась

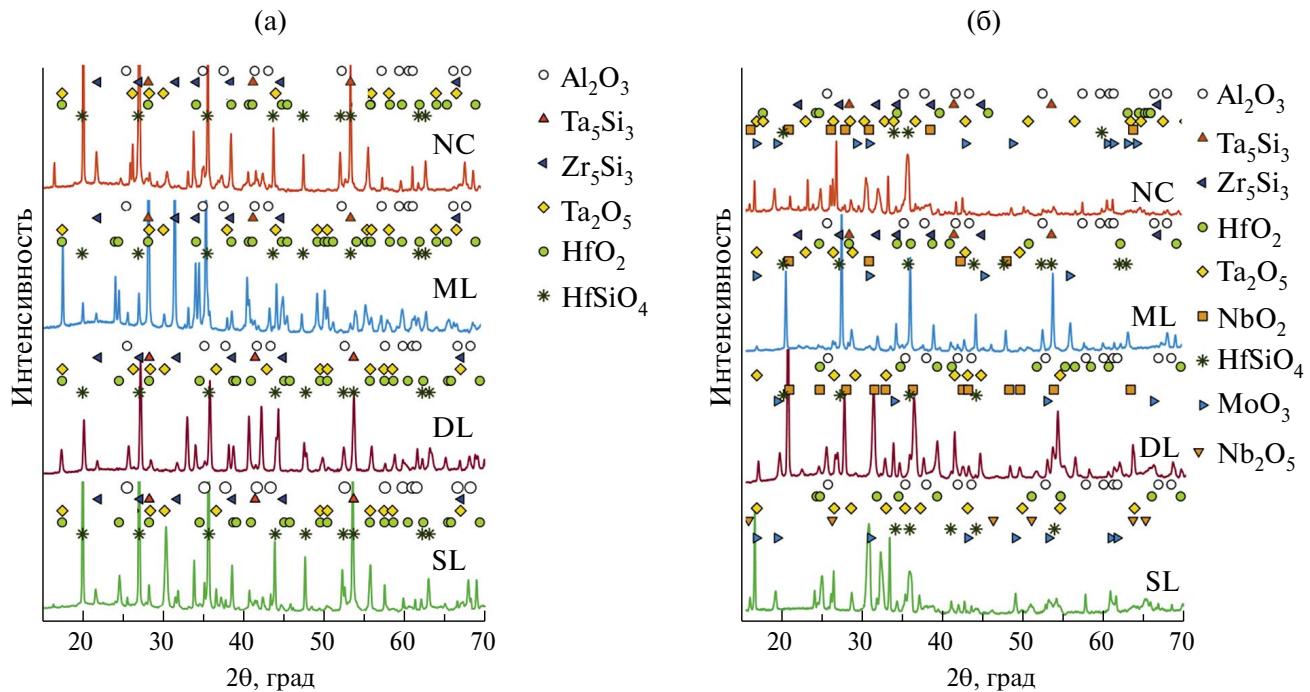


Рис. 9. Рентгенограммы покрытий после отжигов при 1500 (а) и 1600°C (б).

в 5 раз, при этом выявлялись низкоинтенсивные пики от фаз $t\text{-Ta}_5\text{Si}_3$ и $h\text{-Zr}_5\text{Si}_3$.

Таким образом, отжиг на воздухе при 1600°C показал, что лучшей стойкостью к окислению характеризуется покрытие ML. Схожий положительный эффект от использования в архитектуре покрытий слоев кремнийсодержащих фаз наблюдался в работах [43, 55], посвященных исследованию покрытий TiAlSiCN/SiBCN. Высокие диффузионно-барьерные характеристики слоев SiBCN обеспечивали рост жаростойкости за счет подавления диффузии компонентов к поверхности из слоев основного состава, TiAlSiCN.

ВЫВОДЫ

Методом магнетронного распыления были получены однослойные (SL) покрытия (MoTaNbZrHf)-Si-B, а также одно- (NC), двух- (DL) и многослойные (ML) покрытия с повышенной концентрацией кремния, осажденные при последовательном или одновременном распылении мишней (MoTaNbZrHf)SiB и SiBC.

Покрытия SL и NC толщиной 12.0 и 6.7 мкм, характеризовались однородной структурой и равномерным распределением элементов по толщине. Для двухслойного покрытия, толщины слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C составляли 9.1 и 3.9 мкм соответственно. Многослойное

покрытие толщиной 13.9 мкм состояло из индивидуальных слоев (MoTaNbZrHf)-Si-B и Si-B-C толщиной 1.7 и 0.6 мкм соответственно.

Результаты изотермических отжигов показали, что покрытия DL, ML и NC, полученные с использованием мишени SiBC характеризуются минимальным удельным изменением массы $\Delta m/S = 0.15\text{--}0.21 \text{ мг}/\text{см}^2$ и по стойкости к окислению при температуре 1000°C превосходят однослойные покрытия SL, имеющие $\Delta m/S = -3.1 \text{ мг}/\text{см}^2$.

Неизотермические отжиги показали, что все покрытия сохраняют свои защитные свойства при температуре 1500°C. Удельное изменение массы покрытий снижалось в 1.2–2.0 раза при переходе от однослойного покрытия SL к покрытиям DL, ML и NC. При температуре 1600°C покрытия SL и NC полностью окислились, в то время как покрытия DL и ML фрагментарно сохранились, что связано с положительным влиянием добавки SiBC, характеризующийся повышенным содержанием кремния.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № 0718-2020-0034).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ren J., Zhang Y., Zhao D., Chen Y., Guan S., Liu Y. et al.* // *Nature*. 2022. V. 608. P. 62–68.
<https://doi.org/10.1038/s41586-022-04914-8>
2. *Pan Q., Zhang L., Feng R., Lu Q., An K., Chuang A.C. et al.* // *Science*. 2021. V. 374. P. 984–989.
3. *George E.P., Raabe D., Ritchie R.O.* // *Nature Reviews Materials*. 2019. V. 4. P. 515–534.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
4. *Tsai M.H., Yeh J.W.* // *Materials Research Letters*. 2014. V. 2. P. 107–123.
<https://doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>
5. *Li J., Huang Y., Meng X., Xie Y.* // *Advanced Engineering Materials*. 2019. V. 21. 1900343.
<https://doi.org/10.1002/ADEM.201900343>
6. *Gao M.C., Liaw P.K., Yeh J.W., Zhang Y.* // *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*. 2016. P. 1–516.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5/COVER>
7. *Gromov V.E., Konovalov S. V., Ivanov Y.F., Osintsev K.A.* // *Structure and Properties of High-Entropy Alloys*. 2021. V. 107.
<https://doi.org/10.1007/978-3-030-78364-8>
8. *Rogachev A.S.* // *Physics of Metals and Metallography*. 2020. V. 121. P. 733–764.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X20080098>
9. *Dewangan S.K., Mangish A., Kumar S., Sharma A., Ahn B., Kumar V.* // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. 2022. V. 35. P. 101211.
<https://doi.org/10.1016/J.JESTCH.2022.101211>
10. *Wang M., Wen Z., Ma B., Liu J., Zou Z., Zhao Y.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 893. P. 162242.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.162242>
11. *Wu M., Setiawan R.C., Li D.Y.* // *Wear*. 2022. V. 492–493. P. 204231.
<https://doi.org/10.1016/J.WEAR.2021.204231>
12. *Gao S., Cao J., Qiu Z., Yan X.* // *Materials Letters*. 2022. V. 321.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2022.132393>
13. *Ji F., Wang Z., Wu L.* // *Materials Today Communications*. 2022. V. 32. P. 104063.
<https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104063>
14. *Zhang Y., Liu M., Sun J., Li G., Zheng R., Xiao W., et al.* // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. V. 835. P. 142670.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2022.142670>
15. *Kumari P., Mishra R.K., Gupta A.K., Mohapatra S., Shahi R.R.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2023. V. 931. P. 167451.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.167451>
16. *Kitagawa J.* // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2022. V. 563. P. 170024.
<https://doi.org/10.1016/J.JMMM.2022.170024>
17. *Poliakov M., Kovalev D., Vadchenko S., Moskovskikh D., Kiryukhantsev-Korneev P., Volkova L., et al.* // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. art. № 2004.
<https://doi.org/10.3390/nano13132004>
18. *Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B.* // *Materials Science and Engineering: A*. 2004. V. 375–377. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/J.MSEA.2003.10.257>
19. *Xue L., Shao L., Zhang B., Li Z., Cheng J., Shen B.* // *Journal of Rare Earths*. 2024. V. 42. P. 129–136.
<https://doi.org/10.1016/J.JRE.2022.12.001>
20. *Wang Z., Chen S., Yang S., Luo Q., Jin Y., Xie W., et al.* // *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. V. 151. P. 41–65.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.11.054>
21. *Fan X.J., Qu R.T., Zhang Z.F.* // *Journal of Materials Science & Technology*. 2022. V. 123. P. 70–77.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.01.017>
22. *Zhu C., Li Z., Hong C., Dai P., Chen J.* // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 2020. V. 93.
<https://doi.org/10.1016/J.IJRMHM.2020.105357>
23. *Lin M.I., Tsai M.H., Shen W.J., Yeh J.W.* // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 2732–2737.
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2009.10.142>
24. *Tunes M.A., Fritze S., Osinger B., Willenshofer P., Alvarado A.M., Martinez E., et al.* // *Acta Materialia*. 2023. V. 250. P. 118856.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2023.118856>
25. *Wang B., Wang Q., Sun B., Mo J., Guo Y., Liang X., et al.* // *Journal of Materials Science & Technology*. 2023. V. 149. P. 31–41.
<https://doi.org/10.1016/J.JMST.2022.12.010>
26. *Dong S., Zhou H., Hu X., Zhang J., Li Y., Shang W., et al.* // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2023. V. 48. P. 18233–18244.
<https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2023.01.305>
27. *Gild J., Braun J., Kaufmann K., Marin E., Harrington T., Hopkins P., et al.* // *Journal of Materomics*. 2019. V. 5. P. 337–343.
<https://doi.org/10.1016/J.JMAT.2019.03.002>
28. *Yi G., Ding Y., Cheng Y., Zhang P., Wang X., Liang X.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 916. P. 165384.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2022.165384>
29. *Liu D., Huang Y., Liu L., Zhang L.* // *Materials Letters*. 2020. V. 268. P. 127629.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2020.127629>
30. *Guo Z., Zhang L., Qiao Y., Gao Q., Xiao Z.* // *Scripta Materialia*. 2022. V. 218. P. 114798.
<https://doi.org/10.1016/J.SCRIPTAMAT.2022.114798>

31. *Chen Y., Gao X., Qin G., Chen R., Guo J.* // *Materials Letters*. 2023. V. 335. P. 133832.
<https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2023.133832>
32. *Xu Z.Q., Ma Z.L., Tan Y., Wang M., Zhao Y., Cheng X.W.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2022. V. 900. P. 163517.
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.163517>
33. *Xiao Z., Zhang L., Guo Z.* // *Computational Materials Science*. 2022. V. 203. P. 111116.
<https://doi.org/10.1016/J.COMMATSCL.2021.111116>
34. *Galetz M.C., Ulrich A.S., Hasemann G., Krüger M.* // *Intermetallics*. 2022. V. 148. P. 107620.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2022.107620>
35. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Chertova A.D., Chudarin F.I., Patsera E.I., Levashov E.A.* // *Surface and Coating Technology*. 2024. (in press)
36. *Fabrizi A., Cecchini R., Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N., Spigarelli S., Cabibbo M.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2017. V. 53. P. 452–459.
<https://doi.org/10.1134/S2070205117030066>
37. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Andreev S.O., Shvynidina N.V., Levashov E.A., Timofeev A.N., Shtansky D.V.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2014. V. 55. P. 645–651.
<https://doi.org/10.3103/S106782121406011X>
38. *Kiryukhantsev-Korneev P., Sytchenko A., Pogozhev Y., Vorotilo S., Orekhov A., Loginov P. et al.* // *Materials*. 2021. V. 14.
<https://doi.org/10.3390/MA14081932>
39. *Yao X.Y., Li H.J., Zhang Y.L., Ren J.J., Yao D.J., Tao J.* // *Corrosion Science*. 2012. V. 57. P. 148–153.
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2011.12.023>
40. *Bae K.E., Chae K.W., Park J.K., Lee W.S., Baik Y.J.* // *Surface and Coatings Technology*. 2015. V. 276. P. 55–58.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2015.06.053>
41. *Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvynidina N.V., Levashov E.A., Potanin A.Y.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2018. V. 54. P. 1147–1156.
<https://doi.org/10.1134/S207020511806014X/FIGURES/10>
42. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Potanin A.Y.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2019. V. 59. P. 698–708.
<https://doi.org/10.3103/S106782121806010X>
43. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Kuptsov K.A., Tabachkova N.Y., Andreev N.V., Sagalova T.B., Golizadeh M. et al.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2021. V. 57. P. 1008–1024.
<https://doi.org/10.1134/S2070205121050130/FIGURES/11>
44. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sheveyko A.N., Levashov E.A., Shtansky D.V.* // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2015. V. 56. P. 540–547.
<https://doi.org/10.3103/S1067821215050077/METRICS>
45. *Kiryukhantsev-Korneev P.V., Sytchenko A.D., Sviridova T.A., Sidorenko D.A., Andreev N.V., Klechkovskaya V. V. et al.* // *Surface and Coatings Technology*. 2022. P. 128141.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2022.128141>
46. *Kiryukhantsev-Korneev P.V.* // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. 2012. V. 48. P. 585–590.
<https://doi.org/10.1134/S207020511205005X>
47. *Lange A., Braun R., Heilmayer M.* // *Intermetallics*. 2014. V. 48. P. 19–27.
<https://doi.org/10.1016/J.INTERMET.2013.09.007>
48. *Choi Y.J., Yoon J.K., Kim G.H., Yoon W.Y., Doh J.M., Hong K.T.* // *Corrosion Science*. 2017. V. 129. P. 102–114.
<https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2017.10.002>
49. *Asempah I., Xu J., Yu L., Wang L.* // *Ceramics International*. 2019. V. 45. P. 19395–19403.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.06.192>
50. *Xie Z.W., Wang L.P., Wang X.F., Huang L., Lu Y., Yan J.C.* // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. 2011. V. 21.
[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)61628-2](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)61628-2)
51. *Shi X., Zhao Y., Gao X., Li J., Chen J., You Y. et al.* // *Ceramics International*. 2024. V. 50. P. 1166–1178.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2023.10.209>
52. *Lapshin O.V., Boldyreva E.V., Boldyrev V.V.* // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2021. V. 66. P. 433–453.
<https://doi.org/10.1134/S0036023621030116>
53. *Kovalev D.Y., Potanin A.Y., Levashov E.A., Shkodich N.F.* // *Ceramics International*. 2016. V. 42. P. 2951–2959.
<https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2015.10.078>
54. *Rakhadilov B., Kakimzhanov D., Buitkenov D., Abdulla S., Zhurerova L., Sagdoldina Z.* // *Crystals*. 2022. V. 12, Page 1388.
<https://doi.org/10.3390/CRYST12101388>
55. *Golizadeh M., Kuptsov K.A., Shvyndina N.V., Shtansky D.V.* // *Surface and Coatings Technology*. 2017. V. 319. P. 277–285.
<https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2017.04.016>

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 661.882.22-14.022.1

ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ИЗ ИЛЬМЕНИТА
АРИАДНЕНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИМОРСКОГО КРАЯ¹

© 2025 г. П. С. Гордиенко^a, Д. В. Достовалов^a, С. Б. Ярусова^{a,*}, Д. П. Опра^a,
Д. В. Андросов^b, И. Г. Жевтун^a, В. В. Суховей^a, С. И. Иванников^a

^a Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук,
пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022 Россия

^b Дальневосточный геологический институт ДВО РАН,
пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022 Россия

*e-mail: yarusova_10@mail.ru

Поступила в редакцию 25.08.2024 г.

После доработки 29.11.2024 г.

Принята к публикации 17.02.2025 г.

В работе представлены результаты исследований по получению из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (Приморский край) диоксида титана гидрофторидным способом. Получены данные по элементному, фазовому составу, диоксида титана при пирогидролизе оксопентатитаната аммония из ильменитового концентрата, в том числе при совместном пирогидролизе с аморфным диоксидом кремния. Проведен сравнительный анализ по величинам коэффициентов белизны полученных образцов диоксида титана с образцами широко применяемых марок пигментов, выпускаемых известными мировыми производителями. Установлено, что по сравнению с коммерческими аналогами образцы, полученные из ильменитового концентрата, сопоставимы по белизне или превышают ее значения.

Ключевые слова: диоксид титана, пигменты, ильменитовый концентрат, Ариадненское месторождение, гидрофторидный способ, пирогидролиз, коэффициент отражения, белизна

DOI: 10.31857/S0044185625010076 EDN: LDHKRC

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что 90–95% титанового сырья в мире ежегодно используются для получения пигментного диоксида титана, главным потребителем которого является лакокрасочная промышленность (получение белил, эмалей, красок). В меньшем количестве диоксид титана используется в качестве белого наполнителя в резиновой

и бумажной промышленности, в производстве линолеума, пластмасс, огнеупоров, керамических изделий, волокнистого стекла и в полиграфии [1].

В настоящее время спрос на диоксид титана в РФ составляет примерно 160–180 тыс. т/год, а по прогнозам к 2030 г. эта цифра составит 220–260 тыс. т/год. Рынок диоксида титана в России остается импортозависимым, и многие предприятия испытывают дефицит диоксида титана, особенно остро после введения санкций и разрыва логистических цепочек, что говорит о необходимости разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем для последующей организации нового производства, работающего на отечественной сырьевой базе [2, 3].

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, № 0205-2025-0002, тема 2, раздел 3. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Дальневосточный центр структурных исследований ИХ ДВО РАН” и на оборудовании ЦКП “Приморский центр локального, элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН”.

В настоящее время производство диоксида титана осуществляется двумя основными способами – сернокислотным (сульфатным) и хлоридным, масштабы применения которых в мире примерно одинаковы. Достоинства и недостатки данных способов производства пигментной двуокиси титана достаточно давно и подробно описаны в научно-технической литературе [4–6]. Внимание уделяется и фторидным способам получения диоксида титана из различного титансодержащего исходного сырья [7, 8].

В Институте химии ДВО РАН разработаны физико-химические основы и обоснована технологическая схема экологически приемлемого безотходного гидрофторидного способа переработки ильменитовых концентратов с получением пигментов на основе диоксида титана и оксидов железа с возвратом в технологическом цикле реагентов вскрытия (фтораммонийных солей) и с минимальным водопотреблением. Гидрофторидный метод апробирован в лабораторных условиях на многих образцах ильменитовых концентратов из различных месторождений РФ, Украины, Новой Зеландии, Китая, а также на концентрате первовскита [9].

Качество пигментного диоксида титана (по таким техническим показателям, как белизна, дисперсность, укрывистость) значительно влияет на качество конечной продукции и ее конкурентоспособность на потребительском рынке. Так, к титановым пигментам для лакокрасочной промышленности, используемым в красочных составах на основе различных пленкообразующих компонентов, предъявляются определенные требования по сочетанию хороших оптических свойств и продолжительного срока службы [10].

Химические, фотохимические и физические характеристики в основном определяются размером частиц и химическим составом его поверхности. Поэтому для улучшения таких важнейших характеристик, как диспергируемость в воде и органических средах, укрывающая способность, сопротивление тепловой и фотоокислительной деструкции, большинство выпускаемых марок диоксида титана имеют поверхностную обработку неорганическими (оксиды алюминия, циркония, кремния) или органическими соединениями. В [11] проведено сравнительное исследование технических характеристик диоксида титана различных марок с учетом поверхностной обработки и сравнительный анализ белизны разметочных эмалей, полученных на основе TiO_2 .

Авторы [12] при исследовании параметров дисперсности двух марок пигментного диоксида

титана из дорогого и доступного ценовых диапазонов методом лазерной дифракции отмечают, что производители лакокрасочных материалов при выборе белого пигмента принимают во внимание само наличие технической документации на него, а не на значения перечисленных технических параметров, так как уровень их близок у разных производителей. Решение о выборе того или иного пигмента в большинстве случаев основывается на балансе между стоимостью, брендом и степенью доверия к нему, а также сложившимися отношениями между производителями пигмента и краски. Однако необходимы критерии, позволяющие оценить качество пигмента, помимо доверия к бренду и вере на слово производителю. В качестве такого критерия авторы указывают на преимущество развернутой характеристики дисперсности пигмента, т.к. именно она во многом определяет и реологию композиции, и укрывистость краски, и декоративные свойства и долговечность покрытия.

Однако сравнительные исследования пигментного диоксида титана по основным техническим параметрам, в зависимости от способа и технологии его получения, режимов и способов поверхностной обработки, в современной литературе встречаются в ограниченном количестве.

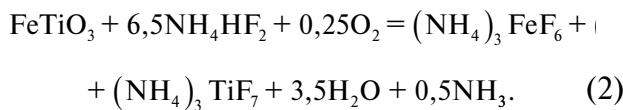
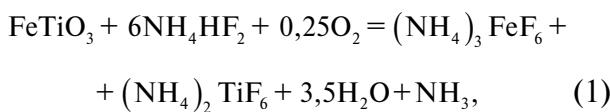
В данной работе проведен сравнительный анализ по величинам коэффициентов белизны образцов диоксида титана, полученных по гидрофторидной технологии из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (Приморский край РФ), с образцами широко применяемых марок пигментов, выпускаемых известными мировыми производителями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного сырья для получения диоксида титана был использован ильменитовый концентрат с Ариадненского месторождения (Приморский край, РФ), представляющий собой сыпучий материал черного цвета с размером частиц не более 0.5 мм.

Химический состав ильменитового концентрата Ариадненского месторождения определяли с использованием следующего оборудования: атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связанный плазмой Optima-4300 DV (Perkin-Elmer, США); рентгенофлуоресцентный волновой спектрометр MagiX PRO (PANalytical, Голландия); спектрофотометр ПЭ-5400В (ПромЭкоЛаб, Россия); анализатор углерода и серы SC-144DR (Leco, США).

Для получения фтораммонийных солей титана и железа с целью их последующего пирогидролиза и получения оксидов, пригодных в качестве пигментов, ильменитовый концентрат профторирован кислой фтораммонийной солью NH_4HF_2 (марка “ч.”, ГОСТ 9546-75, производитель АО “АМК-групп”, г. Санкт-Петербург). Соотношение (весовое) ильменита и соли составляло 1 : 2.4, согласно стехиометрическому соотношению уравнения (1) или (2) (с некоторым увеличением реагента вскрытия при наличии примесей в концентрате):



Фторирование проведено в закрытом реакторе при температуре 140°C с утилизацией газовых продуктов реакции. Время фторирования 4 ч.

Выделенную из спека при выщелачивании раствором NH_4F фтораммонийную соль $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ с примесью соли железа $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ очищали при аммиачном гидролизе от солей железа путем выщаливания соли железа и образующейся при аммиачном гидролизе соли $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ соли $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, которая изоструктурна соли $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$ [13].

Полученную соль титана $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$ из ильменитового концентрата с Ариадненского месторождения подвергали пирогидролизу при различных режимах и температурах.

Конечными продуктами пирогидролиза являются диоксид титана, аммиак и гидрофторид. Аммиак и гидрофторид необходимо собирать в абсорбере для последующего использования в технологическом процессе.

Также проводили совместный пирогидролиз с диоксидом кремния (РА). Мольное соотношение титана и кремния в исходной шихте с небольшим избытком кремния $\text{Ti/Si} = 1 : (1.1-1.2)$. Диоксид кремния (РА) с удельной поверхностью 57 $\text{m}^2/\text{г}$ синтезирован при аммиачном гидролизе соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Гексафторсиликат аммония, в свою очередь, синтезирован с использованием окиси кремния (IV) вод., ч., ГОСТ 4214-78 и аммония фтористого кислого. Диоксид кремния (РА), используемый в экспериментах в составе шихты, представляет собой рентгеноаморфный

нанодисперсный порошок из сферических частиц диаметром до 250 нм.

В качестве образцов сравнения по коэффициенту белизны исследованы марки титановых пигментов следующих производителей: KRONOS 2190 (сульфатная технология, рутильная модификация оксида, производство Германия); P-02 (сульфатная технология, рутильная модификация оксида, ГОСТ 9808-84, производство “Крымский титан”, Россия); TIKON TR-33 (сульфатная технология, рутильная модификация оксида, производитель фирма Jiangxi Tikon Titanium Products Co., Ltd., КНР); ТИОКСИД ® TR90 (рутильная модификация оксида, производство США); TIOXIDE R-TC30, R-TC-90 (хлоридная технология, рутильная модификация оксида, Venator (бывш. Huntsman P&A), производство Великобритания). Все образцы пигментов представляют собой мелкодисперсные порошки диоксида титана, обработанные солями алюминия, циркония или кремния. Данные о производителях, модификации, технологиях получения взяты из сопроводительных документов и сертификатов к пигментам.

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в CuK_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Определение активности природных радионуклидов в концентрате проводилось методом гамма-спектрометрии на полупроводниковом германиевом детекторе GC2018 (Canberra, США).

Для количественного определения элементного состава образцов применен энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Анализ проводили в порошках без запрессовки в таблетки.

Изучение морфологических характеристик и подтверждение локального элементного состава выполнено на электронном микроскопе высокого разрешения Hitachi S5500 (Япония).

Оптические характеристики образцов изучали с помощью метода спектрофотометрии на спектрофотометре Shimadzu 2600 (Япония) с приставкой ISR-2600Plus для работы в режиме диффузного отражения при комнатной температуре в диапазоне длин волн 200–800 нм со спектральной шириной щели 1 нм и шагом сканирования 1 нм. В роли непоглощающего стандарта задействовали сульфат бария (ос.ч., Nacalai Tesque, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные по химическому составу концентрата Ариадненского месторождения.

Согласно данным РФА, фазовый состав ильменита Ариадненского месторождения характеризуется наличием ильменита FeTiO_3 , следов кварца SiO_2 , рутила TiO_2 и следов неизвестной фазы. Согласно данным гамма-спектрометрического анализа, рассчитанная величина удельной эффективной активности естественных радионуклидов (^{40}K , ^{226}Ra , ^{232}Th) для исследуемого ильменитового концентрата составляет 32.1 $\text{Бк}/\text{кг}$, что позволяет применять данный материал в любых строительных, химических, технологических процессах и изделиях.

Элементный состав исходного концентрата (A_i) и продуктов, полученных после фторирования (A_ϕ), приведен в табл. 2.

Таблица 1. Химический состав ильменитового концентрата Ариадненского месторождения

Компонент	Содержание, мас.%
MgO	2.93
Al_2O_3	0.31
SiO_2	2.18
K_2O	0.08
CaO	0.62
TiO_2	53.07
V	0.21
Cr_2O_3	0.22
MnO_2	0.68
$\text{Fe}_{\text{общ}}$	34.73
$\text{S}_{\text{общ}}$	0.02
P_2O_5	<0.01
Zr	0.02
Nb	0.02

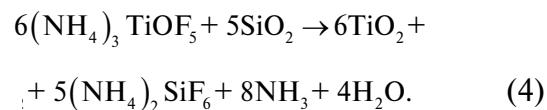
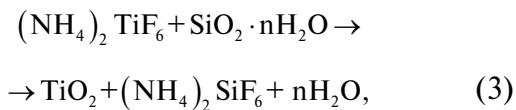
Таблица 2. Элементный состав образцов ильменитового концентрата Ариадненского месторождения до и после фторирования

Образец	Содержание элемента, мас.%										
	Ti	Fe	Nb	Mg	Mn	Si	Ca	Cr	Al	K	Zr
A_ϕ	35.3	59.9	0.05	2.13	0.93	0.78	0.28	0.25	0.17	0.08	0.08
A_i	41.1	52.9	0.04	2.09	0.97	1.63	0.58	0.26	0.34	0.03	0.05

По данным РФА, в составе спека (профторированного ильменитового концентрата) имеются кристаллические фазы: гексафтороферрат аммония $(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$; гексафторотитанат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$; смешанная соль $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6 \cdot \text{NH}_4\text{F}$.

Для очистки фтораммонийной соли титана от соли железа использовали их различие в величинах растворимости в водных растворах фторида аммония. В [14, 15] было установлено, что растворимость гексафторотитаната аммония в водных растворах фторида аммония значительно больше, чем соли железа и зависит от концентрации солевого фона по NH_4F . При pH раствора 7–7.5 выпадает осадок с концентрацией железа по отношению к титану в десятки раз выше, чем в растворе. При увеличении концентрации NH_4F в растворе до 18–20% отношение титана к железу увеличивается до нескольких тысяч. Из раствора, очищенного от железа до заданной концентрации, выделяли соль $(\text{NH}_4)_3\text{TiOF}_5$, которую использовали для получения диоксида титана.

В [16] было показано, что диоксид кремния связывает продукты пирогидролиза (NH_3 , HF) с образованием соли $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, которая конденсируется при температуре в пределах 250–300°C, согласно уравнениям (3), (4):



Согласно данным термогравиметрического анализа, диоксид кремния (РА) влияет на кинетику процесса пирогидролиза солей, снижая конечную температуру процесса замещения фтора кислородом, и снижает коррозионную активность продуктов пирогидролиза на материалы внутренней футеровки пирогидролизной печи.

В табл. 3 приведены данные по элементному составу образцов диоксида титана, полученных при пирогидролизе оксопентафторотитаната аммония из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения, в том числе при совместном пирогидролизе с аморфным диоксикремния (РА).

Из анализа элементного состава следует, что в составе образцов мелкодисперсных порошков диоксида титана из оксопентафторотитаната аммония присутствуют элементы, окислы которых должны влиять на коэффициенты отражения электромагнитного излучения солнца в области длин волн видимого спектра. Установлено некоторое отличие в величинах примесных элементов в образцах диоксида титана (табл. 3). По предварительным данным, это следует отнести к различным условиям получения образцов оксопентафторотитаната аммония № 1 и 2, 4, 5, 6 из водных растворов NH_4F с концентрацией 7.5 и 13% соответственно, при выщелачивании профторированного ильменита при $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 5$, и образца № 3 из раствора с $\text{T} : \text{Ж} = 1 : 3$ с концентрацией NH_4F 13%. Образец № 6 получен при пирогидролизе смеси оксопентафторотитаната

аммония и диоксида кремния взятого с избытком более 15% от необходимого по стехиометрии в соответствии с уравнением (4).

Белизна диоксида титана

Одним из основных параметров, предъявляемых к диоксиду титана, как к пигментному материалу, является белизна. Согласно принятым представлениям, белизна материала определяется соотношением коэффициентов отражения на определенных участках спектрофотометрического спектра. В [4] приведены наиболее распространенные формулы расчета относительной белизны пигментов по разности коэффициентов отражения в двух участках спектра:

$$W = R_{430} - (R_{670} - R_{430}) = 2R_{430} - R_{670}, \quad (I)$$

$$\text{или} \quad W = 100 - (\rho_{670} - \rho_{430}), \quad (II)$$

где W – белизна; R_{430} и R_{670} – коэффициенты отражения для $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 670$ нм соответственно.

Таблица 3. Элементный состав образцов диоксида титана из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения

№ п/п	Название образца и режим получения (температура пирогидролиза)	Ti	Fe	Si	Nb	Cu	S	K	Zr	Mn
1	С дошихтовкой РА, 700°C	99.84	0.04	0.03	0.03	–	–	–	–	–
2	Без дошихтовки, 700°C	99.47	0.2	0.27	0.03	–	–	–	0.03	–
3	Без дошихтовки	98.13	0.08	1.56	0.08	0.03	0.09	–	0.02	–
4	Без дошихтовки	98.59	0.04	0.6	0.01	–	0.53	0.19	0.01	0.03
5	Без дошихтовки	99.1	0.04	0.5	0.02	–	0.3	–	0.01	–
6	С дошихтовкой РА, 700°C, 3 ч	83.8	0.08	15.3	0.08	–	0.6	–	0.02	0.09

В табл. 4 приведены данные элементного состава образцов сравнения (титановых пигментов различных производителей), с использованием метода РФА порошков (не спрессованных, а помещенных в кювету).

Известно, что наличие незначительного количества примесей окислов в диоксиде титана, особенно окислов переходных металлов и ванадия, приводит к изменению его окраски, но на окраску пигментных материалов влияют не только примеси, но и их химический состав, структура, морфология и дисперсность материала. Очистка исходного состава вещества от примесей (Cr_2O_3 , CoO , CeO_2 , CuO , Fe_2O_3 , MnO , V_2O_5 , PbO), из которого получают диоксид титана, по имеющимся литературным данным, должна быть до сотых и тысячных долей процентов, в зависимости от элемента.

В образцах сравнения (табл. 4) пигментов не обнаружены элементы вышеуказанных примесей, но в образцах пигментов P-02 присутствует сурьма, ниобий, а в KRONOS-2190, TIKON TR-33, ТИОКСИД ® TR90 – ниобий. Валентность этих элементов неизвестна, но если она больше четырех, то такие примеси в диоксиде титана должны придавать пигменту синеватый оттенок. Такое же влияние на изменение окраски диоксида титана оказывают и другие ионы с валентностью более 4 (Sb^{5+} , Ta^{5+} , W^{5+} , Mo^{5+}), внедряемые в решетку диоксида титана и приводящие к образованию ионов трехвалентного титана [4]. В табл. 3 приведены данные по элементному составу полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения образцов диоксида титана. Как следует из табл. 3, в составе образцов присутствуют примесные элементы, которые, согласно литературным

данным, влияют на белизну, но как это проявится на образцах пигmenta, полученных из фторидных систем, предстоит изучить.

В табл. 5 приведены данные по коэффициентам отражения для длин волн $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 670$ нм и рассчитанная, согласно формулам (I) и (II), белизна образцов сравнения и образцов диоксида титана, полученных пирогидролизом из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения.

По литературным данным, величина белизны, рассчитанная по уравнению (I), дает лучшее совпадение с визуальной оценкой, и в данной работе сравнительный анализ величин белизны проведен по этим значениям. Согласно представленным результатам, величина белизны эталонов изменяется от 68.43% для P-02 до 73.65% для TIOXIDE R-TC30. Для образцов из ильменитового концентрата более высокие значения белизны от 81.96 до 84.25% имеют образцы № 7 и № 12, полученные из шихты “оксопентафтоританат аммония + диоксид кремния РА” при нагреве до 700°C и при выдержке 3 ч. Увеличение времени пирогидролиза при температуре 700°C (образец № 6) до 6 ч приводит к уменьшению величины белизны. Можно сделать предположение, что это связано с раскристаллизацией частиц диоксида титана анатазной модификации и зарождением рутильной фазы.

На рис. 1 и 2 приведены оптические спектры отражения образцов сравнения и образцов диоксида титана, полученных пирогидролизом из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения.

Во всем видимом спектре коэффициент отражения образцов, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения,

Таблица 4. Элементный состав титановых пигментов различных производителей

Образец	TiO_2	Al	Zr	P	Ca	S	Si	Zn	Nb	Sb
KRONOS-2190	96.58	2.53	0.44	0.18	0.08	0.08	0.06	0.03	0.02	
P-02	97.3	1.48	0.01			0.15	0.43	0.17	0.24	0.22
TIKON TR-33	96.74	2.43	0.29	0.21		0.07		0.09	0.17	
ТИОКСИД ® TR90	96.5	2.08	0.56	0.32		0.1	0.05		0.39	
TIOXIDE R-TC30	95.82	3.23	0.03	0.02	0.06	0.08	0.76			
TIOXIDE R-TC90	96.34	2.81	0.05	0.05		0.16	0.59			

Таблица 5. Данные по коэффициентам отражения для длин волн $\lambda = 430$ нм и $\lambda = 670$ нм и рассчитанная белизна образцов диоксида титана, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения

№ п/п	Образцы	Коэффициент отражения ρ для длины волны λ , нм		$W = 2\rho_{430} - \rho_{670}$	$W = 100 - (\rho_{670} - \rho_{430})$
		430	670		
1	KRONOS-2190	70.42	71.96	68.88	98.46
2	P-02	71.63	74.83	68.43	96.80
3	TIKON TR-33	72.04	72.04	72.04	100
4	ТИОКСИД ® TR90	71.56	72.19	70.93	99.37
5	TIOXIDE R-TC30	73.31	72.97	73.65	99.66
6	С дошихтовкой РА (двойной нагрев до 700°C)	77.48	83.05	71.91	94.43
7	С дошихтовкой РА, 700°C (образец № 1 в табл. 3)	84.20	86.44	81.96	97.76
8	С дошихтовкой РА, 800°C	78.19	79.50	76.88	98.69
9	С дошихтовкой РА, 700°C	82.16	84.52	79.80	97.64
10	Без дошихтовки, 800°C	80.54	82.34	78.74	98.20
11	Без дошихтовки, 700°C (образец № 2 в табл. 3)	78.19	79.50	76.88	98.69
12	С дошихтовкой РА, 700°C, 3 ч (образец № 6 в табл. 3)	83.10	81.95	84.25	98.85
13	Без дошихтовки (образец № 5 в табл. 3)	79.40	82.40	76.40	97.00
16	BaSO ₄ (запрессован)	102.00	102.00	102.00	100*
17	BaSO ₄ (кувета)	82.69	79.69	85.69	103*
18	MgO (реактив 1)	86.09	85.11	87.07	100.98*
19	MgO (ч.д.а.)	83.16	83.32	83.00	99.84

превышает значения, полученные для образцов сравнения в виде коммерческих аналогов (рис. 1, 2). По сравнению с коммерческими аналогами образцы, полученные из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения, в некоторых случаях сопоставимы по белизне

или же несколько превышают ее значения (как в случае с образцом Р-02). Максимальные значения белизны зарегистрированы для образцов 7 (81.96%), 9 (79.8%), 12 (84.25%). Для образцов, полученных при температурах пирогидролиза выше 700°C, значения белизны снижаются.

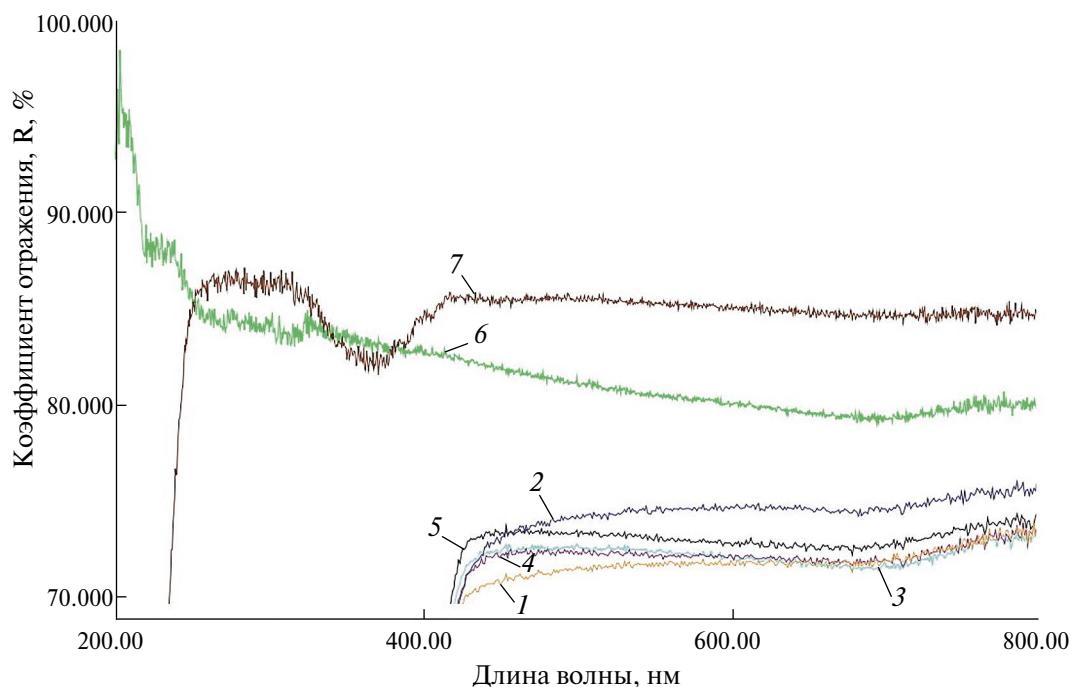


Рис. 1. Оптические спектры отражения образцов сравнения (комерческих образцов диоксида титана): 1 – KRONOS-2190, 2 – P-02, 3 – TIKON TR-33, 4 – ТИОКСИД ® TR90, 5 – TIOXIDE R-TC30, 6 – BaSO_4 в кювете, 7 – MgO ч (реактив 1).

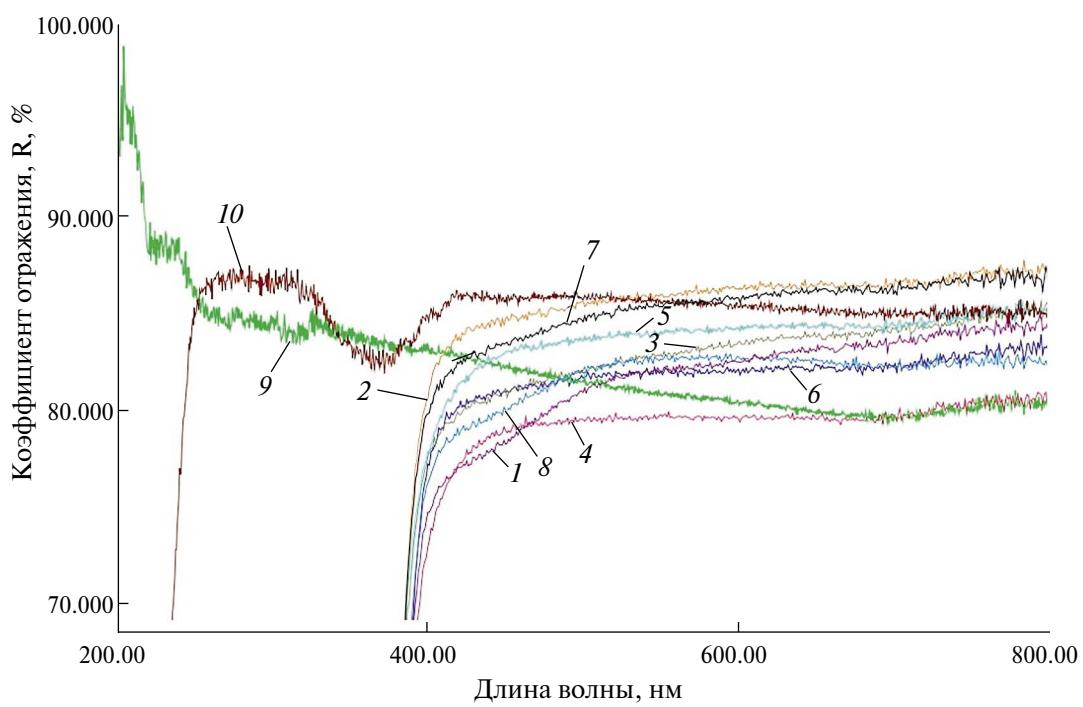


Рис. 2. Оптические спектры отражения образцов диоксида титана, полученных из ильменитового концентрата Ариадненского месторождения (нумерация образцов в соответствии с табл. 5): 1 – образец 6, 2 – образец 7, 3 – образец 8, 4 – образец 11, 5 – образец 9, 6 – образец 10, 7 – образец 12, 8 – образец 13, 9 – BaSO_4 в кювете, 10 – MgO ч (реактив 1).

ВЫВОДЫ

Таким образом, при различных временных и температурных режимах получена серия образцов диоксида титана из ильменитовых концентратов Ариадненского месторождения. Получены данные по элементному и фазовому составу образцов диоксида титана при пирогидролизе оксопентафторотитаната аммония из ильменитового концентрата, в том числе при совместном пирогидролизе с аморфным диоксидом кремния. Из полученных данных следует, что белизна диоксида титана полученного по гидрофторидной технологии, несмотря на наличие обнаруженных некоторых красящих примесей в пределах сотых долей процентов, превышает подобный параметр образцов сравнения.

В дальнейших исследованиях планируется провести более детальный сравнительный анализ образцов диоксида титана, полученных по гидрофторидной технологии из ильменитовых концентратов Ариадненского месторождения с дошихтовкой и без дошихтовки аморфным диоксидом кремния, и из модельной системы (в виде реактива фтораммонийной соли титана $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$, не содержащей красящих примесей) при пирогидролизе при различных временных и температурных режимах, в том числе при дискретном нагреве, и с исследованием влияния морфологии, дисперсности и фазового состава образцов на изучаемые свойства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Архипов Г.И. Минеральные ресурсы горнорудной промышленности Дальнего Востока. Обзор состояния и возможности развития. М.: Издательство “Горная книга”, 2011. 830 с.
2. Николаева О.А. // Север и рынок: формирование экономического порядка. 2019. № 4 (66). С.129–145.
<https://doi.org/10.25702/KSC.2220-802X-4-2019-66-129-145>
3. В Крыму возобновил работу завод по производству диоксида титана: [сайт].
URL: <https://ria.ru/20220419/titan-1784301878.html> (дата обращения: 10.07.2024)
4. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов. Л.: Химия, 1974. 656 с.
5. Добровольский И.П. Химия и технология оксидных соединений титана. Свердловск: УрО АН СССР, 1988. 178 с.
6. Хазин Л. Г. Двуокись титана. Л.: Химия, 1970. 176 с.
7. Гордиенко П.С., Щека С.А., Бакеева Н.Г. и др. // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). Отдельный выпуск. 2010. ОВ № 4. С. 278–288.
8. Дмитриев А.Н., Смороков А.А., Кантаев А.С. и др. // Известия вузов. Черная металлургия. 2021. Т.64. № 3. С. 178–183.
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-178-183>
9. Gordienko P.S., Yarusova S.B., Pashnina E.V. et al. // Process Engineering Journal. 2017. Vol. 1. P. 31–34.
10. Павлуненко Л.Е., Губа Л.Н. // Строительство и техногенная безопасность. 2013. № 46. С. 56–62.
11. Тур Э.А., Голуб Н.М., Басов С.В. // Вестник Брестского государственного технического университета. 2015. № 2. С. 96–98.
12. Фомина Н.Н., Исмагилов А.Р., Фомин В.Г. // Строительные материалы и технологии. 2020. № 2. Т. 88. С. 136–142.
<https://doi.org/10.33979/2073-7416-2020-88-2-136-142>.
13. Lapash N.M., Maslennikova I.G., Kaidalova T.A. // Journal of Fluorine Chemistry. 1999. V. 99. №. 2. P. 133–137.
14. Бакеева Н.Г., Гордиенко П.С., Пашнина Е.В. // Химическая технология. 2007. С. 389–391.
15. Бакеева Н.Г., Гордиенко П.С., Пашнина Е.В. // Журнал общей химии. 2009. Т. 79. № 1. С. 3–8. [Bakeeva N.G., Gordienko P.S., Pashnina E.V. // Russian journal of general chemistry. 2009. Vol. 79. P. 1–6.
[https://doi.org/10.1134/S1070363209010010\]](https://doi.org/10.1134/S1070363209010010)
16. Гордиенко П.С., Пашнина Е.В., Буланова С.Б. и др. // Химическая технология. 2021. Т. 22. № 12. С. 530–542.
<https://doi.org/10.31044/1684-5811-2021-22-12-530-542>
[Gordienko P.S., Pashnina E.V., Bulanova S.B. et al. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56, № 5. P. 819–829.
[https://doi.org/10.1134/S0040579522050062\]](https://doi.org/10.1134/S0040579522050062)

НОВЫЕ ВЕЩЕСТВА,
МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 541

СТРУКТУРА И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ПОРИСТОГО ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ

© 2025 г. В. А. Ломовской*, Н. А. Абатурова, А. А. Акимова, Н. Ю. Ломовская,
И. Д. Симонов-Емельянов, В. А. Котенев, О. А. Хлебникова

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН
Ленинский проспект, 31, стр. 4, Москва, 119071 Россия
*e-mail: lomovskoy@phyche.ac.ru

Поступила в редакцию 15.09.2024 г.

После доработки 28.11.2024 г.

Принята к публикации 14.02.2025 г.

Пористый поливинилформаль – один из наиболее перспективных полимерных материалов, используемых в качестве фильтров и сорбентов жидкостей.

Ключевые слова: пористый поливинилформаль, дисперсно-наполненные пластические массы

DOI: 10.31857/S0044185625010087 EDN: LDEHBN

ВВЕДЕНИЕ

Дисперсно-наполненные пластические массы представляют собой полимерные композиционные материалы (ПКМ), гетерогенная гетерофазная структура которых образуется путем введения в непрерывную полимерную фазу (матрицу) дискретных твердых, жидких или газообразных частиц. В последнем случае такие системы называются газонаполненными и условно могут быть разделены по структурному признаку на три типа:

1 – пористые полимеры с жесткой структурой, которые применяются в качестве различных защитных каркасов или для снижения массы конструкции;

2 – полимеры с закрытой пористостью (теплоизоляторы и звукоизоляторы);

3 – полимеры с открытой пористостью, используемые в качестве различных фильтров для разделения и поглощения жидкостей и газов.

Использование этих полимерных систем в качестве фильтрующих элементов диктуется их свойствами, характерными для полимеров

и очень редко встречающимися у неорганических абсорбентов. Это большая впитывающая способность (полимерные абсорбенты способны впитывать до 2000% от собственной массы), способность сохранять структуру после набухания (неорганические прессованные абсорбенты при намокании рассыпаются), возможность высушивания и повторного (многократного) использования (неорганические абсорбенты помимо высушивания требуют повторной прессовки).

Одним из наиболее перспективных полимерных материалов, используемых в качестве фильтров и сорбентов жидкостей, является пористый поливинилформаль (ППВФ), имеющий ряд преимуществ перед другими полимерными сорбционными материалами.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Область применения ППВФ распространяется на следующие направления:

1. **Медицина:** микрохирургия, офтальмология, гнойная и ожоговая хирургия, дренирование гнойных ран, пролежни, полевая

хирургия – создание безворсовых перевязочных средств. Безворсовые перевязочные средства, созданные на базе ППВФ, обладают высокой сорбционной способностью из-за развитой пористой структуры и гидрофильтральности полимерного каркаса. Водопоглощающая способность данных перевязочных средств регулируется в интервале от 10 до 30 г/г. Капиллярный подъем (“капиллярность”) воды в структуре ППВФ наблюдается в интервале от 100 до 220 мм, обладает хорошей дренирующей способностью – объем, занимаемый открытыми порами в них, составляет 94–97% – и высокой стойкостью к старению. Кроме того, перевязочные средства, изготовленные из ППВФ, имеют хорошую устойчивость к ворсоотделению, так как полимерная и газовая фазы в материале образуют непрерывные взаимопроникающие трехмерные сетки. Во влажном состоянии образцы, изготовленные из ППВФ, обладают высокой эластичностью. При сушке эти образцы уменьшаются в объеме и теряют эластичность. В сухом состоянии материал обладает жесткостью, легко прессуется с уменьшением его объема в 2.5–10 раз. Прессованные изделия из ППВФ легко вводятся в полости, в которых этот материал при поглощении биологических жидкостей может увеличиваться примерно в 25 раз и становится эластичным.

2. Машиностроение: экологически чистые полировальные и пористые абразивные круги для сухой шлифовки и полировки гладких и фасонных поверхностей изделий с фасонной шлифующей поверхностью и с различным абразивом.

3. Промышленность и транспорт: регенерируемые фильтры для очистки топлив от механических примесей и воды и многоразовые патронные фильтрующие элементы из ППВФ для моторных топлив, масел и других нефтепродуктов. Данный материал имеет развитую пористую структуру, состоящую из множества открытых взаимопроникающих пор, размеры которых могут поддерживаться в интервале от 10 мкм до 1 мм и обладает большой степенью фильтрации механических и грязевых примесей с одновременной сорбцией воды из фильтруемых органических жидкостей. В обычном состоянии, а также в среде углеводородов (жидких топлив) и других неполярных жидкостях фильтрующий материал находится в стеклообразном (жестком) состоянии. При фильтрации и поглощении из углеводородных топлив воды материал фильтра набухает и становится эластичным, поэтому фильтроэлементы легко многократно

регенерируются путем ополаскивания и отжатия в чистой и теплой воде, дальнейшей сушки и прессования. В табл. 1 представлены технические характеристики фильтрующих элементов, изготовленных из ППВФ.

Анализ образцов углеводородного топлива, проведенный в лаборатории методов скрининга и канцерогенов НИИ канцерогенеза ОНЦ РАМН, показал, что после фильтрации на данном материале наблюдается суммарное снижение содержания канцерогенных (по индикатору бенз- α -пирену) и неканцерогенных поверхностно активных углеводородов. Анализ проводился по пирену – предшественнику образования высококанцерогенных и мутагенных

Таблица 1. Технические характеристики фильтрующих элементов, изготовленных из ППВФ

Характеристики фильтруемой среды	
1.	Вязкость фильтруемой среды (при 50°C)
	Содержание воды
Характеристики фильтроэлемента	
2.	Плотность в сухом состоянии
	Максимальная пропускная способность
	Тонкость фильтрации
	Коэффициент полноты отсева механических примесей
	Масса удерживаемой воды от массы фильтроэлемента в потоке
	Водопоглощение в статике за 2 часа (на грамм материала фильтроэлемента)
	Эксплуатационные параметры
3.	Максимальное давление на входе в фильтр
	Максимальная температура фильтруемого продукта
	Срок службы
	Регенерация фильтроэлемента при перепаде давления

нитропроизводных пирена, и после полного цикла фильтрации данное снижение составило 51.5 и 52.6% соответственно (табл. 2).

4. Радиоэлектроника, оптика, полиграфия: салфетки и осушающие валики для протирки поверхностей насухо без следов и остаточных ворсовых включений.

Таблица 2. Контроль содержания канцерогенных (по индикатору бенз- α -пирену) и неканцерогенных поверхностно активных углеводородов в структуре ППВФ

Образец	Содержание бенз- α -пирена, мкг/кг	Содержание пирена, мкг/кг
Исходное топливо	22.8	2323
Топливо после сепарации	17.6	1616

5. Полиграфическое и офисное оборудование: штемпельные подушки и красящие валики.

Пористый поливинилформаль (ППВФ) представляет собой газонаполненный полимерный материал, имеющий в своей структуре развитую поверхность сообщающихся пор и большое количество гидрофильных полярных групп на этой поверхности. ППВФ способен поглощать воду из углеводородных топлив в достаточно большом количестве, при этом оставаясь инертным к углеводородам, входящим в состав топлива (парафиновые, нафталевые и ароматические углеводороды) и нерастворимым в абсорбируемой воде.

Структура ППВФ является конденсационной, состоящей из сросшихся в ажурную пространственную сетку полимерных глобул, образующихся в процессе синтеза (рис. 1), которая является основой образования пор [1, 2]. Конденсационные структуры в дисперсных системах возникают из метастабильных гомогенных сред в процессе образования новой дисперсной фазы.

Получение дисперсных структур конденсационными методами включает в себя три типа процессов, схематично представленных на рис. 2:

1) возникновение частиц новой фазы в исходных метастабильных гомогенных системах,

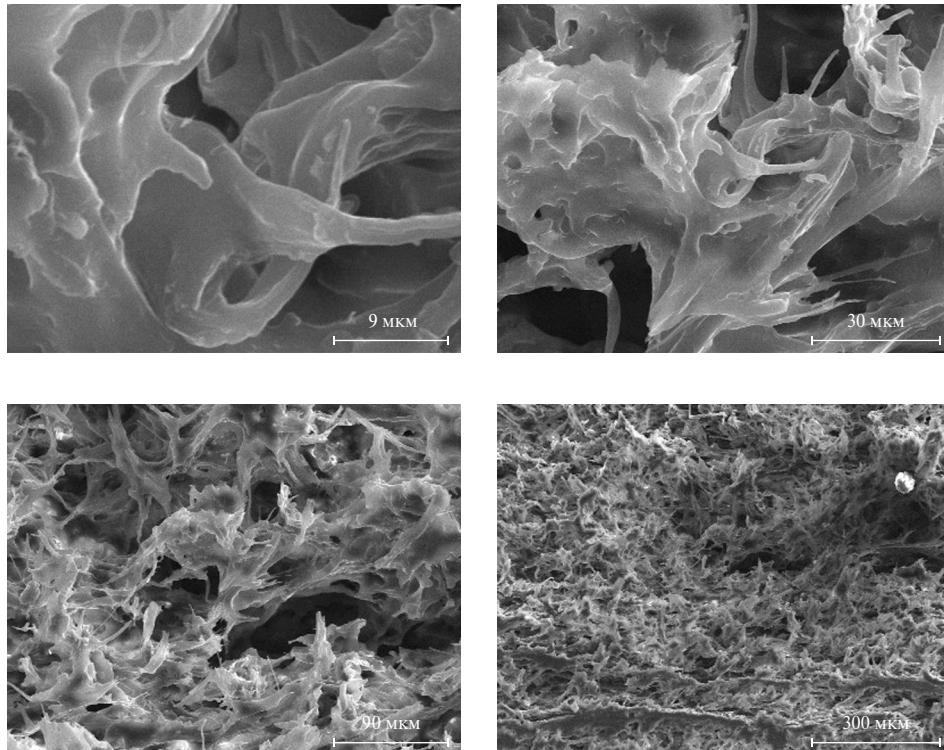


Рис. 1. Конденсационная структура поливинилформала (ППВФ), синтезированная из поливинилового спирта (ПВС 16/1 ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой $M_w = 4.74 \times 10^4$ и степенью гидролиза $\mathcal{G} \approx 85\%$. Содержание ацетатных групп составляло 2.0%. Различная степень увеличения.

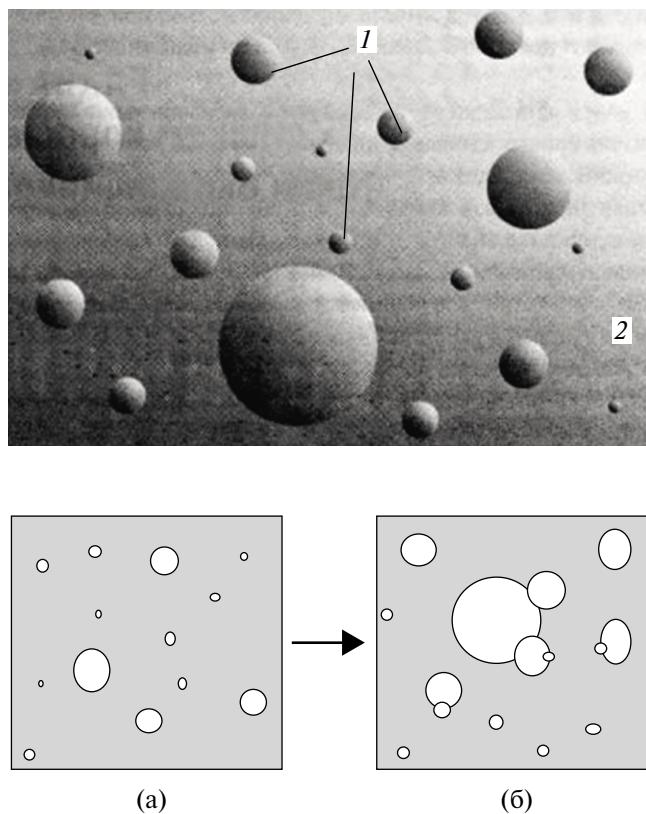


Рис. 2. Схематическое изображение процесса образования конденсационных структур: 1 – зародыши ППВФ; 2 – водный раствор ПВС; (а) – зародыши новой фазы ППВФ и образование глобул в среде нерастворителя; (б) – увеличение размеров глобул и их коалесценция.

- 2) рост этих частиц,
- 3) взаимодействие этих частиц и их срастание.

Неполная коалесценция и отверждение выделившихся фаз приводят к возникновению сетчатых высокомолекулярных конденсационных структур первого рода, состоящих из сросшихся частиц концентрированной полимерной фазы, или ячеистых конденсационных структур второго рода, представляющих собой непрерывную концентрированную полимерную фазу, содержащую систему микроскопических полостей, заполненных разбавленным раствором.

Конденсационные структуры первого рода образованы глобулами поливинилформаля диаметром в несколько микрон, слипшимися в цепочки, образующие ажурную пространственную сетку. При повышении концентрации полимера в исходной реакционной смеси

приводит к постепенному переходу от сетчатых структур первого рода к ячеистым структурам второго рода [3].

Технологический процесс синтеза ППВФ конденсационным методом сводится к следующим этапам:

1. Создание исходного метастабильного пересыщенного раствора исходной полимерной системы.

Пересыщенные растворы могут быть созданы изменением температуры (охлаждением или нагреванием) стабильных растворов; изменением состава среды путем обогащения ее нерастворителем при испарении летучих компонентов или при диффузионном разбавлении, происходящем в результате достаточно длительного контакта слоя вязкого раствора со слоем нерастворимого вещества из компонентов раствора.

2. Разделение гомогенной метастабильной системы на две фазы.

Разделение гомогенной метастабильной системы на две фазы приводит к выделению частиц концентрированной полимерной фазы в количестве, достаточном для образования пространственной полимерной сетки, или к выделению капель разбавленного раствора из концентрированного раствора в таких условиях, чтобы быстро твердеющая полимерная фаза образовала прочный каркас.

3. Формирование пространственной фазовой полимерной структуры в процессе приближения системы к равновесию.

4. Фиксация пористой структуры.

5. Удаление дисперсионной среды (замещение ее воздухом).

Условия проведения каждого из этих этапов оказывают значительное влияние на структуру и физико-химические свойства синтезированной системы ППВФ.

В данной работе рассмотрены физико-химические характеристики нерастворимой глобулярной структуры ППВФ, полученной методом конденсационного структурообразования из дисперсионной водной реакционной среды, куда входят:

а – водный раствор поливинилового спирта (базовый компонент реакции);

б – формальдегид (CH_2O или HCHO) для проведения реакции ацеталирования;

в – минеральная кислота (H_2SO_4) – катализатор реакции ацеталирования.

Формальдегид при взаимодействии с ПВС образует ацетали. При протекании реакции

ацетилирования ПВС с формальдегидом происходят следующие процессы:

- отверждение дисперсной системы;
- формирование макропористой структуры из дисперсной фазы;
- образование микропористой структуры в дисперсионной среде в результате конденсационного структурообразования.

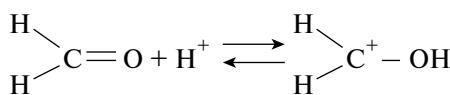
Реакция ацетилирования протекает в присутствии кислотных катализаторов по трем направлениям:

- 1) внутримолекулярное ацетилирование 1,3-гликолевых групп с образованием прочных шестичленных ацетальных колец;
- 2) внутримолекулярное ацетилирование 1,2-гликолевых групп с образованием пятичленных колец;
- 3) межмолекулярное ацетилирование, при котором ацетальные мостики сшивают две молекулы полимера.

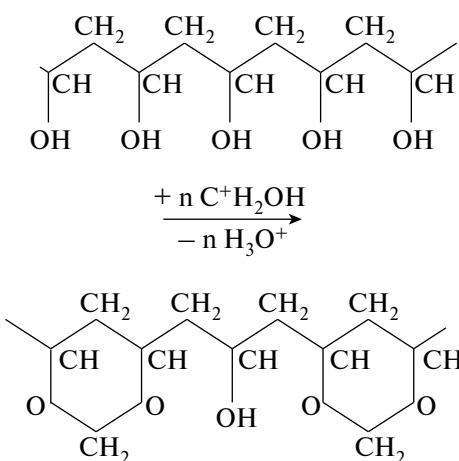
Первое из этих направлений преобладает над остальными.

В качестве катализаторов реакции ацетилирования применяют сильные минеральные и органические кислоты.

В растворах альдегидов в присутствии веществ, отщепляющих протон, быстро устанавливается равновесие:



Ацетилирование ПВС протекает в одну стадию: протонированный альдегид $\text{C}^+\text{H}_2\text{OH}$ реагирует одновременно с парой смежных гидроксилов участка цепи ПВС, замыкая ацетальное кольцо:



Кинетика начального этапа этого процесса с достаточной точностью описывается уравнением [4–9]:

$$-\frac{dC_a}{dt} = k_a h_0 C_a C_p, \quad (2)$$

где C_p – концентрация гидроксильных групп полимера, способных вступать в реакцию ацетилирования; C_a – концентрация альдегида; h_0 – функция кислотности Гамметта – $\frac{\gamma_B \alpha_{H^+}}{\gamma_B H^+}$ (α_{H^+} – активность ионов водорода, γ_B – коэффициент активности нейтрального основания, $\gamma_B H^+$ – коэффициент активности протонированного основания в данной среде); $k_a = k k_0$ (k – константа скорости прямой реакции; k_0 – термодинамическая константа равновесия взаимодействия альдегида с ионом водорода, равная $\frac{[C + \text{H}_2\text{OH}]}{h_0 C_a}$); t – время.

Кинетика начального этапа процесса ацетилирования ПВС может быть также описана соотношением вида:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) (1 - \alpha_p), \quad (3)$$

где α_p – степень замещения гидроксильных групп ацетальными; C_p^0 и C_a^0 – начальные концентрации соответствующих концентраций.

Каждая энергия активации реакции ацетилирования при взаимодействии ПВС с формальдегидом равна 72.9 кДж/моль.

Если концентрация альдегида в системе достаточно мала, может оказываться обратная реакция гидролиза ацетала.

Другим существенным фактором, влияющим на процесс, является постепенное образование неспособных к дальнейшему замещению уединенных гидроксильных групп при беспорядочном попарном замещении гидроксильных групп ацетальными [4–9]. Это явление приводит к тому, что, как показал Флори, максимальная степень замещения не может превышать значения, равного:

$$\alpha_\infty = 1 - \beta_\infty = 1 - e^{-2} = 0.8647. \quad (4)$$

Расчеты показывают, что доля уединенных функциональных групп β при процессах попарного замещения функциональных групп цепных макромолекул является функцией общей степени замещения α_p , т.е. доли общего числа

функциональных групп, замещенной к данному моменту времени:

$$\beta = \frac{1 - \alpha_p}{4} \ln^2(1 - \alpha_p). \quad (5)$$

Поправка на образование уединенных гидроксильных групп, которую необходимо ввести в уравнения кинетики ацеталирования, сводится к замене выражения для действующей концентрации гидроксильных групп:

$$C_p = C_p^0 (1 - \alpha_p) \quad (6)$$

соотношением:

$$C_p = C_p^0 (1 - \alpha_p - \beta) = \\ = C_p^0 (1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2 (1 - \alpha_p) \right] \quad (7)$$

или

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 C_p^0 \left(\frac{2C_a^0}{C_p^0} - \alpha_p \right) \left(1 - \alpha_p \right) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2 \left(1 - \alpha_p \right) \right]. \quad (8)$$

Решение последнего дифференциального уравнения целесообразно отыскивать в форме равенств:

$$V(\alpha_p, b) = k_a h_0 C_p^0 t \quad (9)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = 2k_q h_0 C_q^0 t. \quad (10)$$

где $V(\alpha_p, b)$ – функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$, определяемая интегралом:

$$V(\alpha_p, b) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha_p}{(b - \alpha_p)(1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2(1 - \alpha_p) \right]}. \quad (11)$$

Рассчитанная зависимость степени превращения α_p от величины, пропорциональной времени взаимодействия $V(\alpha_p, b) = k_0 h_0 C_p^0 t$, представлена графически на рис. 3.

Анализ полученных зависимостей показывает, что с ростом величины параметра b в процесс ацеталирования проходит быстрее и до большей степени превращения. Поскольку

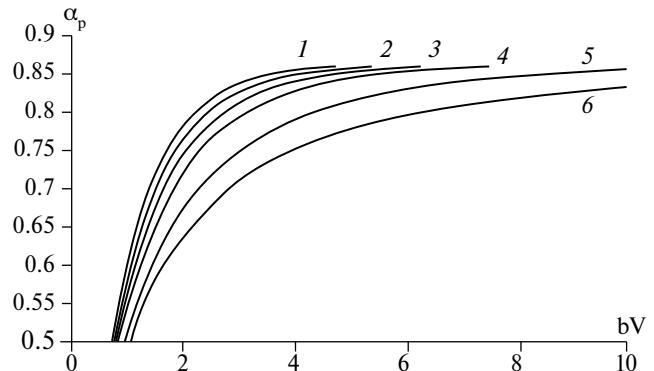


Рис. 3. Зависимость степени замещения функциональных групп полимера α_p от величины $bV(\alpha_p, b) = 2k_a h_0 C_a^0 t$ при различных значениях параметра $b = \frac{C_a^0}{C_b^0}$: (1) – 1.00; (2) – 1.25; (3) – 2.00; (4) – 3.00; (5) – 6.00; (6) – ∞ .

параметр b характеризует отношение начальной концентрации альдегида к начальной концентрации функциональных групп полимера, можно утверждать, что избыток альдегида является положительным фактором при синтезе ППВФ.

Дальнейшая реакция ацеталирования проходит в гетерогенных условиях, и ее кинетика описывается уравнением [10]:

$$\frac{d\alpha_p}{dt} = k_a h_0 \chi (b - \alpha_p) (1 - \alpha_p) \left[1 - \frac{1}{4} \ln^2 (1 - \alpha_p) \right] \quad (12)$$

Уравнение (12) отличается от уравнения гомогенной системы (уравнение 3) только наличием параметра $\chi = \frac{\lambda}{[1 - v(1 - \lambda)]}$, где λ – коэффициент распределения, не изменяющийся в ходе реакции ацетилирования, v – объемная доля полимерной фазы в первоначальном общем объеме полимерного раствора.

Аналогично, как и для гомогенной реакции, функция от степени замещения гидроксильных групп полимера α_p и от параметра $b = \frac{2C_a^0}{C_p^0}$ (соотношения 9–11) будет определяться в виде:

$$V(\alpha_p, b) = V(\alpha_{p1}, b) + k_a h_0 \chi C_p^0(t - t_1), \quad 13)$$

или

$$bV(\alpha_p, b) = bV(\alpha_{p1}, b) + 2k_a h_0 \chi C_a^0(t - t_1), \quad (14)$$

где t_1 – время реакции, при котором достигается “критическая” степень ацетилирования α_{p1} .

При этом следует отметить тот экспериментально подтверждаемый факт, что гомогенный процесс ацетилирования при синтезе ППВФ конденсационным методом проходит гораздо быстрее гетерогенного. Кроме того, было установлено, что исходная концентрация полимера, при прочих равных условиях, слабо влияет на кинетику гетерогенного ацетилирования ПВС [4–7] (рис. 4).

Влияние концентрации формальдегида C_a^0 на кинетику реакции ацеталирования водного раствора ПВС представлено на рис. 5.

Как уже отмечалось, высокая концентрация альдегида способствует высокой и быстрой конверсии реагентов при синтезе.

Влияние начальной концентрации серной кислоты на кинетику ацетилирования водного раствора ПВС представлено на рис. 6.

Как видно из графической зависимости, повышенная концентрация кислоты способствует ускорению реакции ацеталирования и увеличивает степень ее завершенности.

Влияние температуры на кинетику ацеталирования ПВС представлено на рис. 7.

Повышение температуры конверсии способствует ускорению процесса и повышению степени превращения.

На рис. 8 представлено изменение структуры ПВФ в зависимости от времени процесса

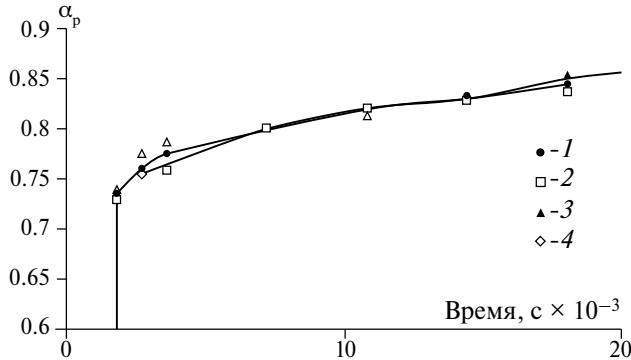


Рис. 4. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия водного раствора ПВС с формальдегидом при различных начальных концентрациях ПВС C_p^0 , г-экв/л: (1) – 0.98; (2) – 1.77; (3) – 1.97; (4) – 2.41; $C_a^0 = 2.62$ моль/л; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2.52$ моль/л; $T = 40^\circ\text{C}$. Сплошная линия соответствует $C_p^0 = 0.98$ г-экв/л, пунктирная линия $C_p^0 = 2.41$ г-экв/л.

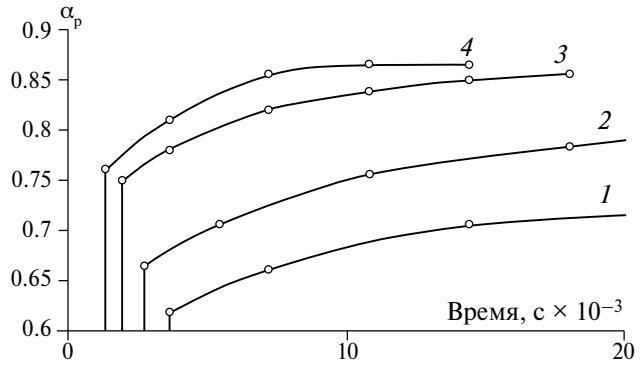


Рис. 5. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных начальных концентрациях альдегида C_p^0 (моль/л): (1) – 1.00; (2) – 2.00, (3) – 2.62; (4) – 3.30; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2.52$ моль/л; $T = 40^\circ\text{C}$.

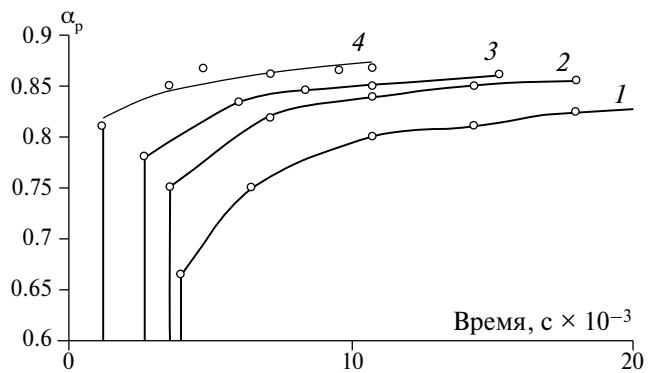


Рис. 6. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных концентрациях кислоты $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0$ (моль/л): (1) – 2.00; (2) – 2.52; (3) – 2.80; (4) – 3.50; $C_p^0 = 1.83$ г-экв/л; $C_a^0 = 2.62$ моль/л; $T = 40^\circ\text{C}$.

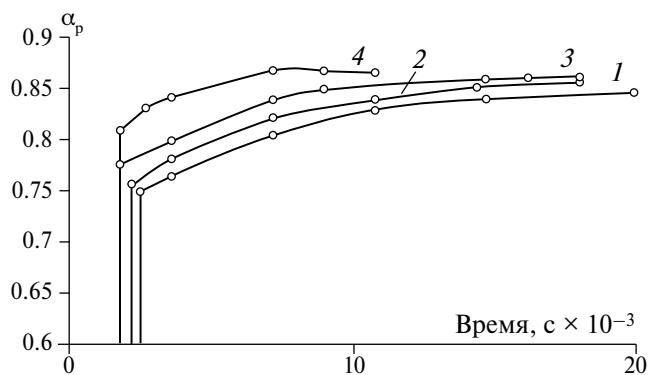


Рис. 7. Зависимость степени ацетилирования α_p от продолжительности взаимодействия с формальдегидом при различных температурах $T^\circ\text{C}$: (1) – 40; (2) – 45; (3) – 50; (4) – 55. $C_p^0 = 1.83 \text{ г-экв/л}$; $C_a^0 = 2.62 \text{ моль/л}$; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}^0 = 2.52 \text{ моль/л}$.

ацеталирования водного раствора ПВС с формальдегидом [4].

При некоторой “критической” степени замещения гидроксильных групп поливинилового спирта ацетальными (вероятно, соответствующей определенной стадии образования разветвленных макромолекул) полимер делается нерастворимым. Стабильный раствор превращается в метастабильный, пересыщенный, и гомогенная система разделяется на две фазы, в результате чего мутность ее резко возрастает. Практически весь полимер оказывается сконцентрированным в одной из возникших фаз, представляющей собой глобулы размером порядка 10^{-4} – 10^5 см, сросшиеся в пространственную сетку, простирающуюся во всем объеме, ранее занятом жидким раствором.

Таким образом, при достижении некоторой критической степени ацеталирования

раствор полимера в смеси кислоты и формалина становится пересыщенным, метастабильным, что приводит к выделению частиц новой фазы и к формированию конденсационных структур.

Следует подчеркнуть, что в данном исследовании при получении образцов ППВФ концентрация ПВС в водном растворе была высокой, и в результате ацеталирования получались только концентрированные метастабильные растворы полимера. Проведение данного синтеза, когда из концентрированных метастабильных растворов могут выделяться только капельки разбавленных растворов полимера, позволяет проводить формирование ячеистых, целлюлярных структур II рода. С того момента, когда кинетический процесс реакции ацеталирования приобретает гетерогенный характер, дальнейшая реакция происходит в концентрированной высокоэластической фазе, где концентрации реагирующих компонентов значительно отличаются от начальных.

Таким образом, ацеталирование водного раствора ПВС формальдегидом на определенной стадии приводит к утрате полимером растворимости и образованию поверхностей раздела двух фаз. Истолкование этого факта требует привлечения сведений о фазовых равновесиях в системах ПВС–вода и ПВФ–вода.

Диаграммы состояний (изображены только бинодали) представлены на рис. 9.

Система ПВС–вода обладает верхней критической точкой (кривая 1). Растворы, фигурационные точки которых лежат внутри бинодали (кривая 1), являются метастабильными или лабильными, их мутность нарастает во времени. При температуре $T \approx 25^\circ\text{C}$ равновесными фазами являются концентрированный (около 50%) и разбавленный (около 3%) растворы ПВС. Критическая температура системы ПВС–вода лежит около 75°C . Ацеталирование полимера приводит к значительным изменениям диаграмм состояния даже при невысоких степенях замещения.

В отличие от ПВС растворимость ПВФ снижается при повышении температуры. По мере повышения степени замещения растворимость ПВФ (концентрация стабильных разбавленных растворов) снижается.

Важно отметить, что в достаточно концентрированных растворах кислот (серной, соляной) ПВС дает гомогенные растворы, устойчивые при любых концентрациях и температурах от 0 до 100°C .

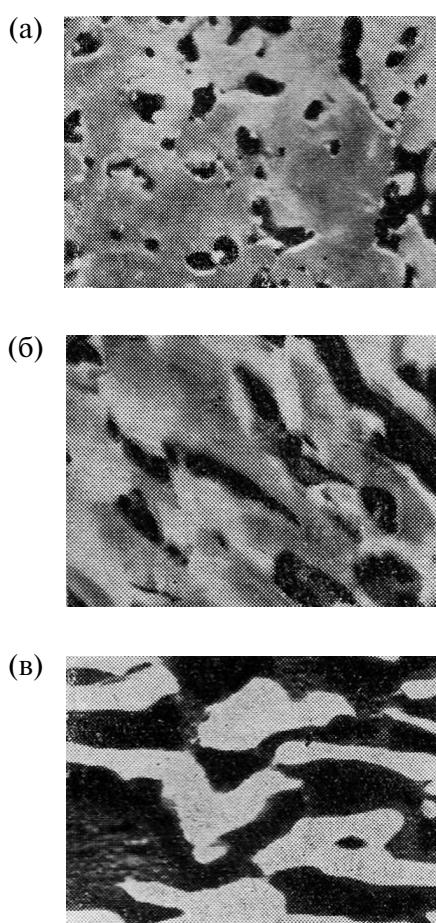


Рис. 8. Изменение структуры ПВФ в зависимости от времени ацеталирования водного раствора ПВС: (а) – 24 ч; (б) – 48 ч; (в) – 120 ч [4].

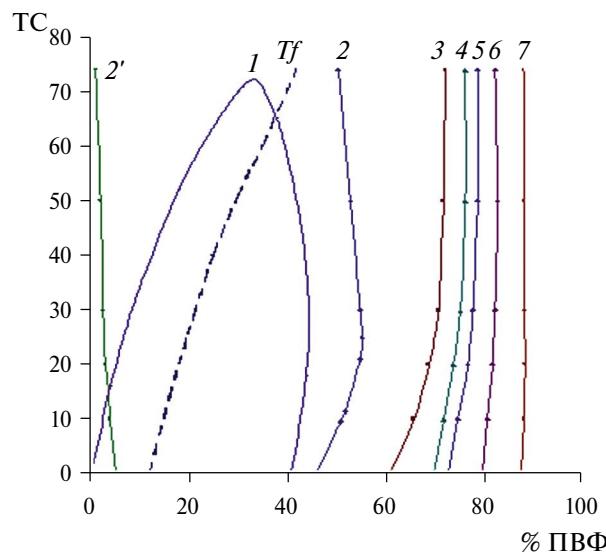


Рис. 9. Диаграммы состояний систем полимер – вода: (1) – ПВС, (2) – ПВФ ($\alpha_p = 0.30$), (3) – ПВФ ($\alpha_p = 0.69$), (4) – ПВФ ($\alpha_p = 0.76$), (5) – ПВФ ($\alpha_p = 0.79$), (6) – ПВФ ($\alpha_p = 0.82$), (7) – ПВФ ($\alpha_p = 0.86$); T_f – температура текучести системы ПВС – вода, кривая отделяет область вязкотекучего состояния растворов от области высокоэластичного состояния.

“Критическая степень ацетилирования” α_p , при которой раствор полимера теряет гомогенность, составляет 86.47%. α_p приблизительно линейно возрастает с повышением концентрации кислоты и формальдегида. Таким образом, кислоты повышают растворимость не только ПВС, но и ПВФ.

Конденсационные структуры, сформировавшиеся из метастабильных растворов поливинилформаля, независимо от исходной концентрации полимера в растворе всегда являются пористыми. Объем, занимаемый полимером в исходном растворе, составляет от 1.5 до 12%. Такой же объем (в пересчете на сухое вещество) занимает полимер в только что сформировавшейся конденсационной структуре.

Синерезис, происходящий в ходе последующего ацетилирования, приводит к некоторому уменьшению объема, но и после отмычки от кислоты и формалина общий объем, занимаемый оводненной структурой, в несколько раз превышает объем полимера.

В промытом и влажном состоянии все образцы только что сформировавшихся конденсационных структур устойчиво сохраняют признаки микрогетерогенности:

1 – они непрозрачны, имеют молочно-белый цвет;

2 – при деформировании поверхность образцов (за исключением ячеистых конденсационных структур с закрытыми порами) покрывается капельками выступающей влаги;

3 – при достаточном перепаде давлений через них сравнительно легко фильтруется вода;

4 – образцы отличаются большой эластичностью и легкой деформируемостью.

При высушивании на воздухе пористость и гетерогенность не всегда сохраняются.

Образцы структур поливинилформаля низкой степени ацетилирования, полученные из растворов, содержащих значительные количества полимеров (не ниже 3.6%), при обезвоживании утрачивают признаки микрогетерогенности, становятся почти прозрачными, стекловидными, одновременно они теряют эластичность, делаются жесткими и хрупкими. Если такую прозрачную хрупкую пластинку поместить в воду, она вновь набухает и восстанавливает гетерогенную структуру, превращаясь в непрозрачный белый пористый эластичный материал. Повторное высушивание снова переводит образец в стеклообразное, непористое состояние. Такие изменения при высушивании и увлажнении могут повторяться много-кратно.

Утрата пористости при высушивании с сохранением способности к восстановлению при увлажнении была названа переходом гетерогенного полимерного материала в криптогетерогенное состояние.

Формирование структуры ППВФ осуществляется в результате сочетания ряда физико-химических процессов, а именно:

1. Добавление порообразователя (крахмальная технология синтеза) к массе вязкого раствора ПВС.

2. Процесс ацетилирования ПВС – попарное замещение гидроксильных групп полимера ацетальными кольцами. Этот процесс подчиняется кинетике реакции 1-го порядка по поливиниловому спирту. Он приводит к некоторому (небольшому) повышению молекулярной массы и к существенному изменению растворимости полимера – к превращению исходного стабильного раствора в метастабильный.

3. Процесс выделения новых дисперсных фаз и формирования конденсационных структур из полученных метастабильных растворов (при получении ППВФ используются концентрированные метастабильные растворы полимера

и формируются целлюлярные конденсационные структуры II рода).

4. Наряду с основной реакцией попарного замещения гидроксильных групп протекает реакция образования ацетальных мостиков, “сшивающих” удаленные друг от друга участки одной макромолекулы или двух макромолекул при их случайном сближении. Кинетика этой реакции подчиняется уравнению II порядка по концентрации ПВС (т.е. незамещенных гидроксильных групп). На начальных стадиях процесса ацеталирования скорость этой реакции значительно ниже скорости попарного замещения гидроксильных групп. Следует иметь в виду, что каждый акт образования мостика между двумя молекулами приводит к возникновению новой макромолекулы, обладающей значительно более высокой молекулярной массой. Поэтому процесс ацеталирования ПВС в достаточно концентрированных растворах с самого начала сопровождается практически линейным возрастанием вязкости, отражающим практически линейное нарастание средней молекулярной массы. Выделение новой фазы концентрированного раствора ППВФ и формирование из него конденсационной структуры резко снижает скорость основного процесса ацеталирования. В дальнейшем скорость этого процесса снижается еще больше, по мере исчерпания оставшихся незамещенных пар гидроксильных групп.

По достижении предельной степени попарного замещения 86.47% эта реакция прекращается. Образование же межмолекулярных мостиков при взаимодействии с протонированным альдегидом уединенных гидроксилов может продолжаться и далее. ПВФ высокой степени замещения (достигаемой в условиях гетерогенного ацеталирования конденсационных структур), как правило, представляют собой пространственные сетчатые полимеры. При взаимодействии таких ППВФ с диметилформамидом они поглощают несколько тысяч процентов к собственной массе растворителя, утрачивают признаки пористости – становятся совершенно прозрачными и, несмотря на легкую деформируемость, сохраняют признаки твердого тела (упругость и прочность); они неспособны к вязкому течению.

Все это свидетельствует о наличии у ППВФ высокой степени замещения непрерывных молекулярных пространственных сеток.

ППВФ низкой степени замещения, в которых процесс образования межмолекулярных мостиков не дошел до стадии образования

пространственной сетки, хорошо растворяются в диметилформамиде, образуя текучие растворы.

Таким образом, процессы получения ППВФ приводят к возникновению достаточно сложных пористых структур, в которых можно выделить три резко отличающихся по характеру типа пор (рис. 1):

- 1) поры, отражающие структуру исходного раствора ПВС с введенным порообразователем – макропоры диаметром от 10 до 1000 мкм,
- 2) поры целлюлярной конденсационной структуры 0.1–10 мкм,
- 3) микропоры – ячейки сетки пространственного полимера размером 1–100 нм. Эти микропоры возникают только при достаточно высоких степенях ацеталирования.

При больших увеличениях отчетливо видно, что стенки макропор пронизаны мелкими порами конденсационной структуры, которое при высоких степенях ацеталирования практически полностью сохраняется, не подвергаясь капиллярной контракции.

Что касается микропор – ячеек сетки пространственного полимера, – то метод сканирующей электронной микроскопии (рис. 1) не позволяет судить о их наличии. Как уже упоминалось, такая молекулярная сетка обнаруживается по отсутствию текучести образцов, поглощающих диметилформамид.

Таким образом, основной процесс синтеза нерастворимого вещества ППВФ происходит в процессе образования метастабильного раствора из водного раствора ПВС. Именно физико-химические и физико-механические характеристики ПВС оказывают решающее влияние на синтезируемую структуру и свойства ППВФ, поэтому в данной статье будут (помимо основных характеристик ППВФ) рассматриваться и основные свойства водных растворов ПВС, отвечающие требованиям целенаправленного получения дисперсной системы ППВФ.

Пенообразование водных растворов ПВС различной концентрации и различной молекулярной массы

Целью данного исследования влияния на процесс пенообразования водных растворов ПВС с различной молекулярной массой M_W (Mowiol 5–88 с $M_w = 22000$; Mowiol 18–88 с $M_w = 55000$; Mowiol 26–88 с $M_w = 68000$; Mowiol 47–88 с $M_w = 81000$ с долей основного вещества 99.95%) и различной концентрацией

$C \leq 24\%$ [11]. Использование ПВС для получения пористого ППВФ с $M_w > 8.1 \times 10^4$ является нецелесообразным, так как в процессе его растворения в воде происходит процесс частичной флокуляции растворенных частиц ПВС и образование крупных ассоциатов, не поддающихся разделению [12, 13]. Пены получены механическим вспениванием при разных температурах.

Анализ растворения и гетерогенности водных растворов ПВС разной концентрации проводился экспериментальным результатам динамического светорассеяния, полученным на фотонном анализаторе частиц Zetasizer Nano (Malvern Instruments, США). Диапазон измерения частиц составлял от 0.3 до 10000 нм, рабочий интервал температур 2–120°C, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света используется гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Метод анализа основан на регистрации флуктуаций рассеянного света от частиц, находящихся в непрерывном броуновском движении, что позволяет определить скорость броуновского движения и рассчитать размер частиц по уравнению Стокса–Эйнштейна [14]. Зависимость интенсивности светорассеяния позволила найти распределения ассоциатов по размерам в 4 об.% водных растворах ПВС с разной молекулярной массой (рис. 10).

Полученные зависимости позволили предположить, что водный раствор ПВС представляет собой коллоидную дисперсную систему,

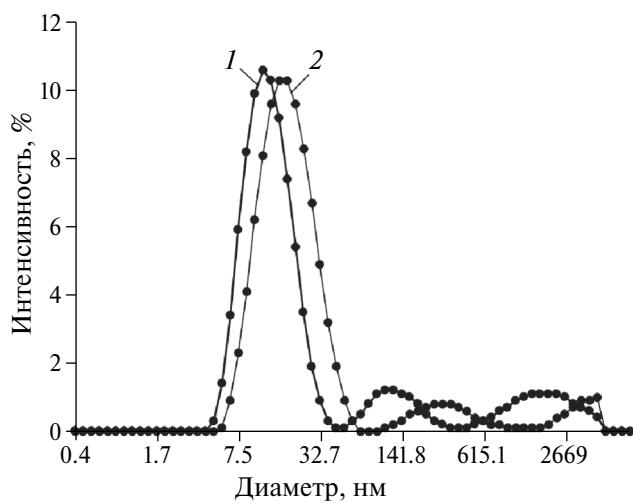


Рис. 10. Распределение ассоциатов по размерам в 4 об.% водных растворах ПВС с разной M_w : (1) – 2.2×10^4 ; (2) – 8.1×10^4 .

состоящую из ассоциатов ПВС в воде, причем средний диаметр ассоциатов зависит от молекулярной массы и для $M_w = 2.2 \times 10^4$ изменяется от 4.8 до 50.8 нм, а для $M_w = 8.1 \times 10^4$ – от 5.6 до 68.1 нм.

Ассоциативная структура водных растворов ПВС будет оказывать влияние на процессы пенообразования и в конечном результате на устойчивость структуры ППВФ от скорости прохождения через поры фильтрующейся жидкой смеси.

Зависимости кратности вспенивания (β) водных растворов ПВС от концентрации $\beta = [f(C, \%)]_{M_w}$, молекулярной массы $\beta = [f(M_w)]_{C,=12\%}$ представлены на рис. 11а, б, и температуры вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ – на рис. 12. Из полученных экспериментальных зависимостей следует, что при увеличении концентрации $C, \%$ в диапазоне от $4.4 \leq C, \% \leq 24$ в водных растворах ПВС с разной молекулярной массой кратность вспенивания β снижается с 6.4 до 3.7 для ПВС с $M_w = 8.1 \times 10^4$ (рис. 11, кривая 4) и от 4.9 до 1.8 для ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ (рис. 11, кривая 1).

Таким образом, увеличение M_w ПВС в водном растворе при $C, \% = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приводит к увеличению кратности вспенивания (β), а увеличение концентрации $C, \%$ в водном растворе при $M_w = \text{const}$ и $T = \text{const}$ приводит к обратному эффекту, т.е. снижению кратности вспенивания (β) водного раствора ПВС. И тот и другой эффекты влияют на размеры поверхности образующихся пор в дальнейшей реакции ацеталирования и получения структуры ППВФ. Такая зависимость пенообразования дисперсионной системы связывается с вязкостными свойствами водных растворов ПВС.

Температурная зависимость кратности вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ водных растворов ПВС имеет максимальное экстремальное значение $\beta = \beta_{\max}$ для ПВС всех молекулярных масс M_w при температуре $T = 30^\circ\text{C}$ (рис. 12б).

Таким образом, установлено, что с увеличением молекулярной массы от $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$ кратность вспенивания β водных растворов ПВС возрастает практически при всех температурах (10–60°C) приблизительно в 2 раза (рис. 12а). Однако следует отметить, что зависимости кратности вспенивания $\beta = [f(M_w)]_{C,=4\%}$ водных растворов ПВС с концентрацией 4 об.% от молекулярной массы M_w при температурах $T = 10^\circ\text{C}$ и $T = 60^\circ\text{C}$ находятся близко друг к другу (рис. 12б), при самой низкой кратности вспенивания, а также наблюдается резкий спад кратности вспенивания при $T > 30^\circ$.

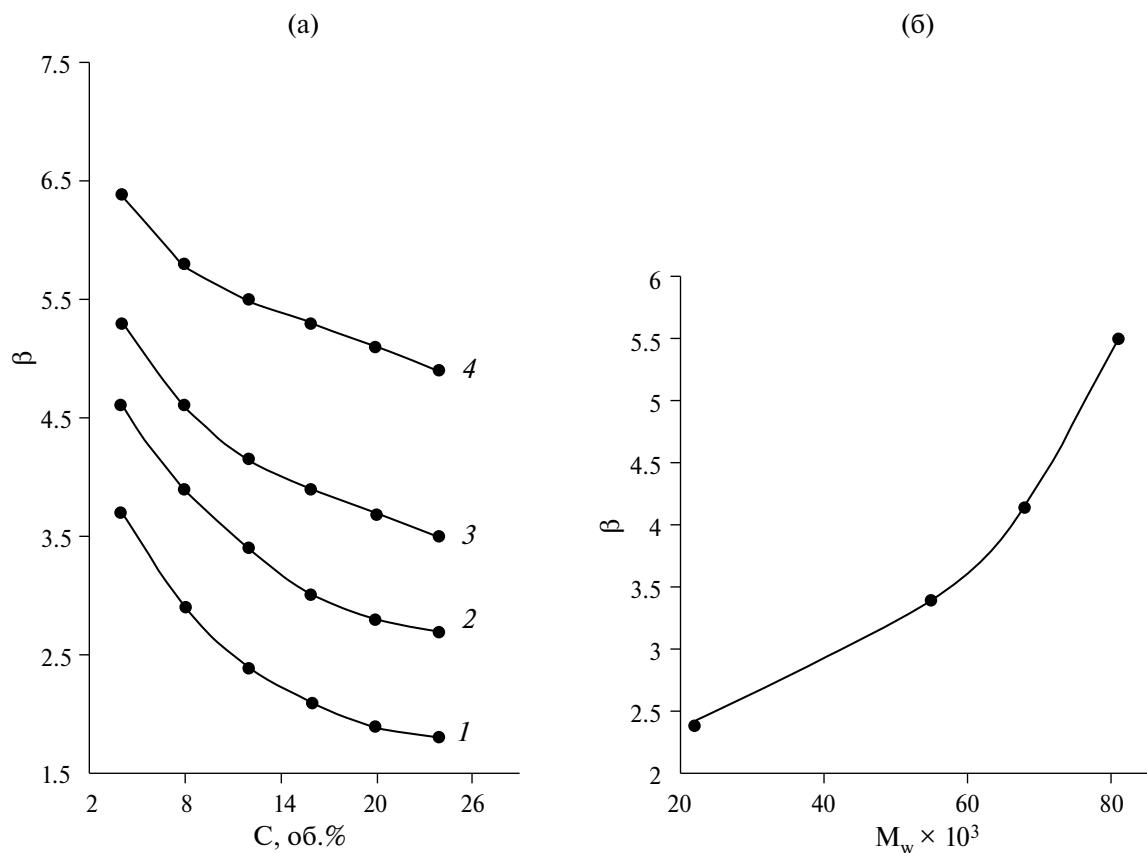


Рис. 11. Изотермическая ($T = 20^\circ\text{C}$) концентрационная зависимость кратности вспенивания $\beta = [f(C, \%)]_{M_w}$ – (а) водных растворов ПВС различной M_w : (1) – 2.2×10^4 ; (2) – 5.5×10^4 ; (3) – 6.8×10^4 ; (4) – 8.1×10^4 и от молекулярной массы $\beta = [f(M_w)]_{C, \%}$ – (б) при концентрации $C, \% = 12$ об. %.

Проведенные эксперименты позволяют сделать следующие выводы:

1) максимальной пенообразующей способностью обладают растворы ПВС с молекулярной массой $M_w = 8.1 \times 10^4$ и концентрацией $C = 12$ об. %.;

2) увеличение концентрации ПВС в водных растворах приводит к получению более устойчивых пен как структурированных дисперсных систем;

3) оптимальной температурой вспенивания, при которой достигается максимальная кратность вспенивания водного раствора ПВС любых M_w , является температура $T = 30^\circ\text{C}$;

4) установлено, что водный раствор ПВС представляет собой коллоидную дисперсную систему, состоящую из ассоциатов ПВС в воде, причем средний диаметр ассоциатов зависит от молекулярной массы и для $M_w = 2.2 \times 10^4$ изменяется от 4.8 до 50.8 нм, а для $M_w = 8.1 \times 10^4$ – от 5.6 до 68.1 нм. Это должно отражаться на температурных зависимостях вязкости $\eta = f(T)$.

и отчетливо проявляется на температурной зависимости кратности вспенивания $\beta = f(T)_{M_w}$ в виде максимального экстремума $\beta = \beta_{\max}$ для ПВС всех молекулярных масс M_w при температуре $T = 30^\circ\text{C}$;

5) применение ПВС для получения пористого ППВФ с $M_w > 8.1 \times 10^4$ является нецелесообразным, так как в процессе его растворения в воде происходит процесс частичной флокуляции растворенных частиц ПВС и образование крупных ассоциатов, не поддающихся разделению.

Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой

Для создания высокопористых регенерируемых фильтров с целью разделения углеводородных топлив (керосин, бензин и др.) от воды в качестве исходного компонента используется ПВС, который избирательно поглощает воду из данной органической углеводородной системы [15].

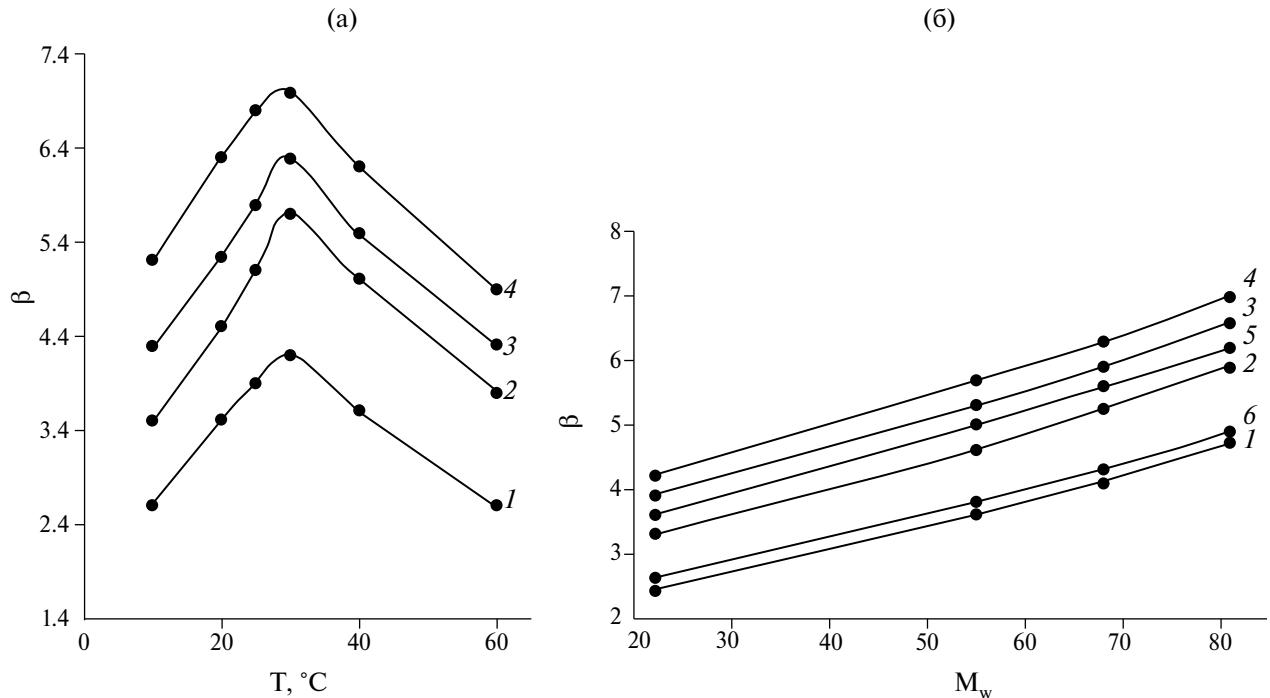


Рис. 12. Зависимость кратности вспенивания β водных растворов ПВС с концентрацией 4 об.% от молекулярной массы при различных температурах вспенивания, $^\circ\text{C}$: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 25, 4 – 30, 5 – 40 и 6 – 60 (а) и от температуры вспенивания при разных M_w : 1 – 22000, 2 – 55000, 3 – 68000, 4 – 81000 (б).

Технология получения фильтрующих материалов на первом этапе, включает стадию получения пены из водных растворов ПВС различной концентрации, что было рассмотрено выше. Для проведения последующих стадий процесса получения фильтров необходимо определенное время, при котором пена, полученная из водных растворов ПВС, должна быть стабильной и устойчивой [16].

Устойчивость пены характеризуется сохранением своей структуры, геометрической формы и объема во времени. Количественно устойчивость пены можно оценить по скорости ее разрушения, т.е. изменению начального объема образованной двухфазной гетерогенной вспененной системы. Структура и параметры образующихся пен, кратность вспенивания, их устойчивость во времени определяются в первую очередь молекулярной массой M_w и концентрацией $C, \%$ водных растворов ПВС [17, 18], а также их вязкостью η . В научно-технической литературе (за исключением работ [19, 20]) практически отсутствуют данные по влиянию этих характеристик на устойчивость вспененных систем, получаемых из водных растворов ПВС.

На рис. 13 представлены зависимости коэффициента устойчивости пен во времени, полученных из $C = 4$ об.% водных растворов ПВС с разной молекулярной массой M_w .

Полученные экспериментальные результаты показывают, что (рис. 13), что коэффициент устойчивости пен у всех растворов в начальный момент времени ($t < \sim 1$ мин) снижается практически с одинаковой скоростью $\gamma = \frac{dH_i}{dt} = \text{const}$. В дальнейшем при $t > 1$ мин, скорость снижения устойчивости пены будет существенно зависеть от молекулярной массы ПВС, т.е. $\gamma = f(M_w)$. С увеличением M_w устойчивость пен возрастает. Для пен, полученных из водных растворов ПВС с низкой молекулярной массой ($M_w = 2.2 \times 10^4$), характерна низкая устойчивость сохранения объема данной дисперсной системы. В течение $t = 5$ мин дисперсная пенообразная система, полученная из водного раствора ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ (рис. 13, кривая 1), полностью разрушается. Высота образованного вначале пенообразного столба дисперсной системы снижается до уровня однофазной жидкой системы водного раствора ПВС ($H_{H_i} \rightarrow H_i$ и скорость снижения устойчивости пены стремится к нулю $\gamma \rightarrow 0$), что позволяет

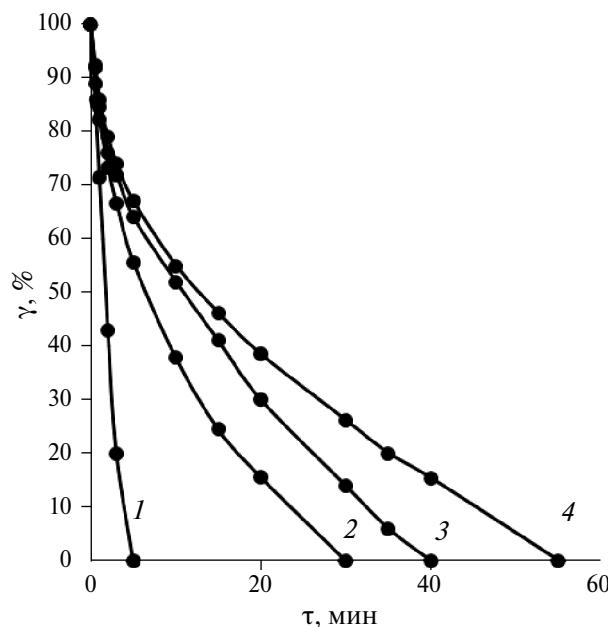


Рис. 13. Кинетическая зависимость коэффициента устойчивости двухфазной гетерогенной пенообразной системы водного раствора $C = 4$ об.% ПВС различной M_w : (1) 2.2×10^4 ; (2) 5.5×10^4 ; (3) 6.8×10^4 ; (4) 8.1×10^4 .

получать стабильные фильтрующие материалы из такой пены ПВС.

В табл. 3 приведены значения параметров устойчивости пен, рассчитанные для $C = 4$ об.%

водных растворов ПВС с различной молекулярной массой.

Проведенные исследования по устойчивости пен во времени в изотермическом режиме при температуре проведения синтеза ППВФ при $T = 30^\circ\text{C}$ показали, что наибольшей устойчивостью во времени обладает пена, полученная при концентрации $C = 4$ об.% водного раствора ПВС с $M_w = 8.1 \times 10^4$ (рис. 13, кривая 4). В этом случае пена полностью разрушается в течение 55 мин, что полностью удовлетворяет условиям получения фильтров из пен на основе ПВС.

Синтез фильтров из пен на основе ПВС проходит в течение ~ 20 мин. В связи с этим пены, полученные при концентрации $C = 4$ об.% водных растворов ПВС с молекулярными массами от $M_w = 5.5 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$, характеризуются достаточным временем устойчивости, которое значительно превышает 20 мин. Однако пены из раствора ПВС с $M_w = 5.5 \times 10^4$ имеют коэффициент устойчивости в ~ 2 раза ниже, чем у ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$. С увеличением M_w ПВС до 8.1×10^4 практически не приводит к росту коэффициента устойчивости пен. Таким образом, для синтеза фильтров с использованием пен рекомендовано использовать ПВС с молекулярной массой $\sim M_w = 6.8 \times 10^4$.

Влияние концентрации водных растворов ПВС на устойчивость пен изучали при экспериментально определенной оптимальной молекулярной массе ПВС, т.е. $M_w = 6.8 \times 10^4$.

Таблица 3. Параметры устойчивости пены, полученные при концентрации $C = 4$ об.% водного раствора ПВС с разной молекулярной массой

Параметры устойчивости пен	Водный $C = 4$ об.% раствор ПВС с разной M_w			
	2.2×10^4	5.5×10^4	6.8×10^4	8.1×10^4
Время полного разрушения пены, мин.	5	30	40	55
Средняя скорость оседания пены, γ , %/мин	20.0	3.3	2.5	1.8
Коэффициент устойчивости пены (γ) ₂₀ , % после $t = 20$ мин оседания	—	15.6	30	38.5
Кратность вспенивания (β)	3.9	5.3	5.9	6.6

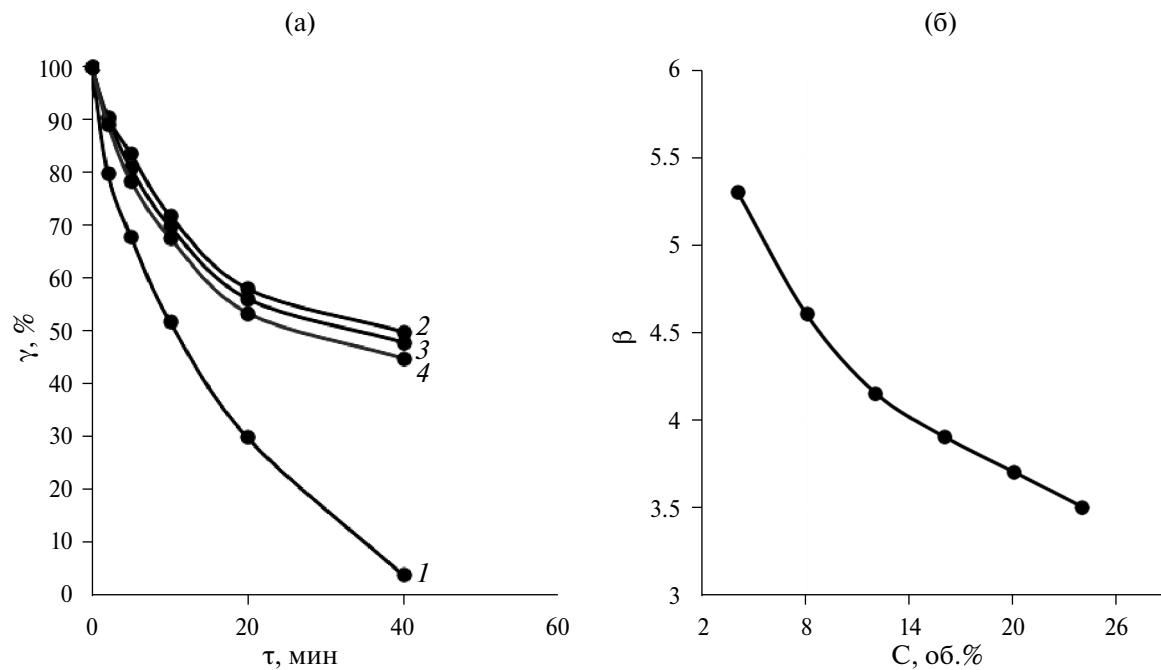


Рис. 14. Кинетическая зависимость коэффициента устойчивости пен $\gamma = f(t)$ при разных концентрациях водного раствора ПВС C = об.-%: (а) 1 – 4 об.-%, 2 – 8 об.-%, 3 – 16 об.-%, 4 – 20 об.-%; (б) – концентрационная зависимость кратности вспенивания $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ для водного раствора ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$.

На рис. 14 представлена зависимость коэффициента устойчивости пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$, во времени и кратность вспенивания от концентрации.

Из полученных экспериментальных результатов следует, что (рис. 14а, кривая 1) водный раствор ПВС с концентрацией 4 об.-% обладает низкой устойчивостью пены, при этом имеет высокую кратность вспенивания $\beta = 5.3$. (табл. 4). При этом на концентрационной зависимости кратности вспенивания $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ (рис. 14б) наблюдается эффект снижения кратности вспенивания при повышении концентрации раствора и при $C = 10$ об.-%, а на зависимости $\beta = f(C, \text{об.}\%)$ наблюдается перегиб.

Кинетические зависимости коэффициента устойчивости пен от времени $\gamma = f(t)$ (рис. 14а, кривые 2, 3, 4) показывают, что с увеличением концентрации раствора ПВС в воде с 8 до 20 об.-% устойчивость пены γ практически не изменяется (при t более 40 мин), а кратность вспенивания β снижается с 4.5 до 3.5 (рис. 14б, табл. 4).

Как следует из полученных экспериментальных результатов, и концентрация раствора C , об.-%, и молекулярная масса M_w оказывают влияние на кратность вспенивания β и на устойчивость пен γ . Таким образом, для получения фильтрующих двухфазных дисперсных систем из пен на основе ПВС рекомендуется

Таблица 4. Параметры устойчивости пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$, но с разной концентрацией C , об.-%

Параметры устойчивости пен	Концентрация водного раствора ПВС, об.-%			
	4	8	16	20
Средняя скорость оседания пены, %/мин	2.9	3.0	2.1	1.8
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	30	58.1	56.3	53.6
Кратность вспенивания (β)	5.3	4.6	3.9	3.7

использовать 8–10 об.% водные растворы концентрации $C \approx 8$ –10 об.% ПВС с молекулярной массой $\sim M_w = 6.8 \times 10^4$.

Известно [21, 22], что введение поверхностно активных веществ (ПАВ) в водные растворы ПВС с разной M_w приводит к снижению их поверхностного натяжения, что способствует повышению устойчивости пен γ .

В качестве ПАВ использован (сульфанол) марки ОП-10, который вводился в состав водных растворов ПВС в количестве $C_{\text{ПАВ}}$ от 0.5 до 2.0 об.%.

Исследование влияния ПАВ на кратность вспенивания (β) и коэффициент устойчивости (γ) пен из водных растворов ПВС проведено на водных растворах ПВС с постоянной молекулярной массой $M_w = 6.8 \times 10^4$ при двух концентрациях раствора $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% и $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.%.

На рис. 15 представлены кинетические зависимости коэффициента устойчивости (γ) пен для $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.% и $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.% водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$ с разной концентрацией $C_{\text{ПАВ}}$.

Из полученных экспериментальных результатов следует (рис. 15а), что введение ПАВ до концентрации $C_{\text{ПАВ}} = 2$ об.% в водные растворы ПВС приводит к резкому повышению устойчивости пен γ (~ в 3 раза) и практически

не оказывает влияния на кратность вспенивания (β) (табл. 5).

Аналогичные зависимости коэффициента устойчивости пен, полученных из 8%-го раствора ПВС в воде с разным содержанием ПАВ приведены на рис. 15б и в табл. 6.

Полученные результаты показывают, что введение ПАВ до $C_{\text{ПАВ}} = 2$ об.% в водные растворы ПВС приводит к повышению кратности вспенивания (β) и практически не оказывает влияния на устойчивость пен. Наиболее оптимальной величиной, вводимой ПАВ для получения устойчивых гетерогенных двухфазных дисперсных систем ПВС, является $C_{\text{ПАВ}} = 1$ –2 об.%.

В процессе синтеза пены формируется комбинированная открыто-закрытая (рис. 1) пористая структура. Существенный интерес представляет исследование влияния M_w и концентрации водного раствора ПВС на структуру, содержание газовой фазы и размер пор в пенах.

Изучение пористой структуры пен проводили с помощью оптического микроскопа Carl ZEISS Primo Star с объективом 100 X и регистрирующей камерой OLYMPUS EP50 с программным обеспечением EPview для операционной системы Windows.

Пена из водного раствора ПВС представляет собой дисперсную систему, состоящую

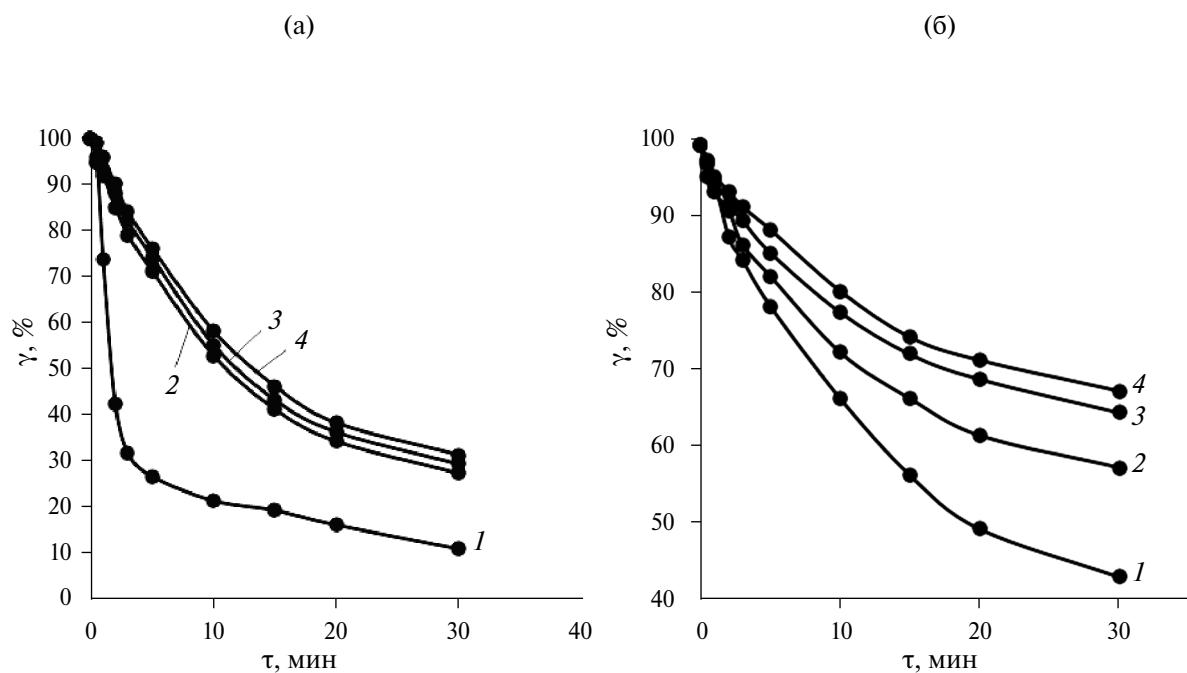


Рис. 15. Кинетические зависимости коэффициента устойчивости $\gamma = f(t)$ пен, полученных из водных растворов ПВС ($M_w = 6.8 \times 10^4$): (а) – $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%; (б) – $C_{\text{ПВС}} = 8$ об.%; $C_{\text{ПВС}} = 6.8 \times 10^4$ – (1) при разном содержании ПАВ: $C_{\text{ПАВ}}$ (об.%) – 0 – (1); 0.5 – (2), 1.0 – (3) и 2.0 – (4).

Таблица 5. Параметры устойчивости пены при $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ об. \%}$ водного раствора ПВС с различной концентрацией $C_{\text{ПАВ}}$, об. %

Параметры устойчивости пен	Концентрация ПАВ, об. %			
	0	0.5	1	2
Скорость разрушения пены, %/мин	1.40	0.50	0.50	0.50
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	15.8	34	36	38
Кратность вспенивания (β)	9.5	9.7	10	10.1

Таблица 6. Параметры устойчивости пены из 8 об. % водного раствора ПВС с ПАВ

Параметры устойчивости пен	Концентрация ПАВ, об. %			
	0	0.5	1	2
Скорость разрушения пены, %/мин	0.8	0.8	0.9	1.0
Коэффициент устойчивости пены (γ_{20}) после 20 мин оседания, %	50	62.2	69.6	72
Кратность вспенивания (β)	4.6	4.8	5.8	5.9

из газовых включений — ячеек, разделенных пленками жидкой фазы.

Структура пен определяется соотношением объемов газовой фазы и матрицы, а также размером пор. В зависимости от соотношения компонентов образующиеся ячейки пены могут иметь сферическую или полиэдрическую форму.

Плотность раствора ρ_p и пены ρ_p были рассчитаны по соотношениям:

$$\rho_p = \rho_v \times (1 - \varphi_{\text{ПВС}}) + \varphi_{\text{ПВС}} \times \rho_{\text{ПВС}}$$

$$\rho_p = \rho_v \times \left(1 - \frac{1}{\beta}\right) + \rho_p \times \frac{1}{\beta}, \quad (15)$$

где ρ_p — плотность раствора; ρ_v — плотность воды; ρ_v — плотность воздуха; $\rho_{\text{ПВС}}$ — плотность ПВС; $\varphi_{\text{ПВС}}$ — массовая доля ПВС; β — кратность вспенивания.

На рис. 16а показана зависимость среднего диаметра пор пен от молекулярной массы ПВС при концентрации раствора 8 об. %.

При увеличении молекулярной массы ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 6.8 \times 10^4$ диаметр пор d_{cp} в дисперсной пенообразующей системе практически не изменяется и составляет $d_{cp} \approx 1.1\text{--}1.15 \text{ мм}$, а затем при увеличении $M_w = 8.1 \times 10^4$ диаметр снижается до $d_{cp} \approx 0.9 \text{ мм}$ (на $\approx 20\%$).

На рис. 16б приведена зависимость диаметра пор d_{cp} пены от концентрации $C_{\text{ПВС}}$ водных растворов ПВС для $M_w = 6.8 \times 10^4$. Из полученных

данных следует, что размер пор d_{cp} в пенах существенно зависит от концентрации $C_{\text{ПВС}}$ водного раствора ПВС и при $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ об. \%}$ диаметр пор составляет $d_{cp} \approx 1.1 \text{ мм}$, а при $C_{\text{ПВС}} = 8 \text{ об. \%}$. d_{cp} снижается примерно в 2 раза ($d_{cp} \approx 0.5 \text{ мм}$). Последующее увеличение концентрации раствора ПВС до 16—24 об. % приводит к снижению диаметра пор примерно в 2.8 раза.

По размерам пор были рассчитаны значения удельной геометрической поверхности ($S_{\text{уд}}$) пен и установлено, что увеличение молекулярной массы ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$ до $M_w = 8.1 \times 10^4$ приводит к небольшому увеличению удельной поверхности пор в пенах — с 24 до 30 $\text{см}^2/\text{г}$.

Изменение концентрации водного раствора ПВС в большей степени оказывает влияние на размер и удельную поверхность пор. Так, $S_{\text{уд}}$ пен, полученных из водных растворов ПВС с $M_w = 6.8 \times 10^4$ при концентрации 4 об. %, составляет — 29 $\text{см}^2/\text{г}$, а при 8 об. % — 55 $\text{см}^2/\text{г}$ (~ 2 раза).

С ростом концентрации водного раствора ПВС содержание газа в пене снижается: для $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ об. \%}$ раствора содержание газа составляет — 81%, для $C_{\text{ПВС}} = 8 \text{ об. \%}$ — 78% и для $C_{\text{ПВС}} = 16 \text{ об. \%}$ — 73%.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее оптимальными характеристиками и режимами синтеза гетерогенной двухфазной пористой дисперсной системы для

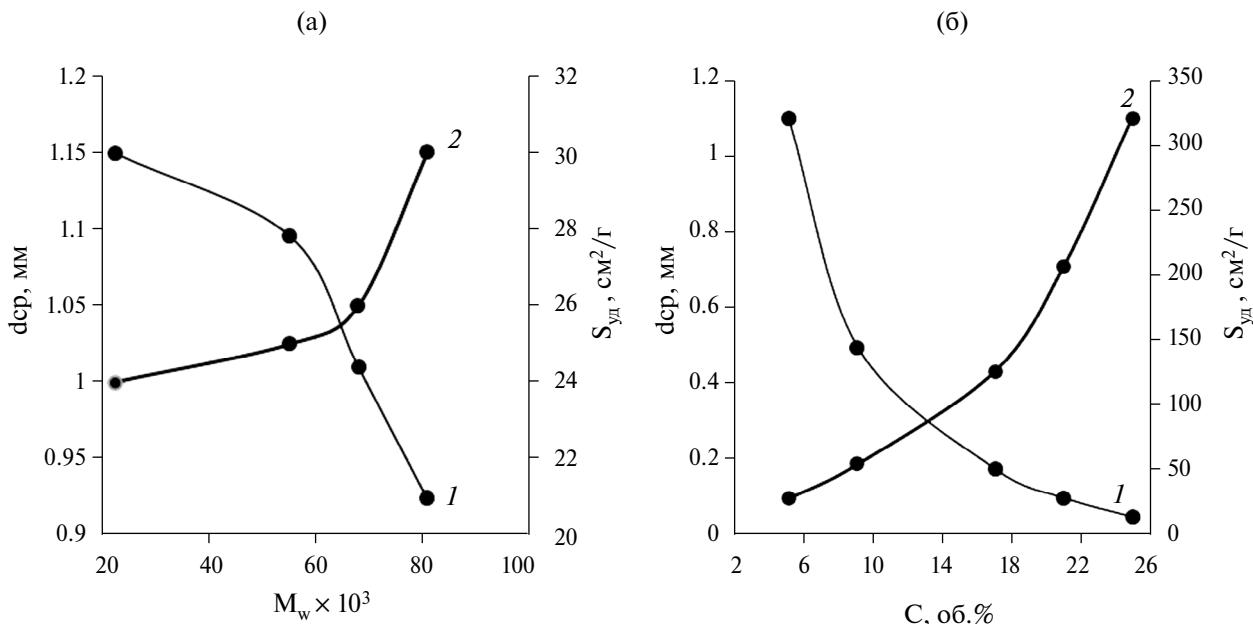


Рис. 16. Зависимость среднего диаметра d_{cp} пор вспененной дисперсии ПВС – (1) и удельной поверхности $S_{y\ddot{d}}$ – (2), полученных из $C_{\text{PBC}} = 8$ об.-% водного раствора ПВС от молекул ярной массы M_W – (а) и от концентрации C_{PBC} водных растворов ПВС с $M_W = 6.8 \times 10^4$ – (б).

получения фильтрующих материалов из водных растворов ПВС рекомендуется $M_W = 6.8 \times 10^4$ и его концентрация $C_{\text{PBC}} = 8$ об.-% и концентрация ПАВ равная $C_{\text{ПАВ}} = 1\text{--}2$ об.-%.

Отработка технологического процесса синтеза пористого сорбирующего материала на основе ПВС требует определения оптимальных параметров проведения этого процесса для получения сорбционного материала с заданными физико-механическими и физико-химическими характеристиками:

1 – температуры синтеза, т.е. такие области температур, в которых водные растворы ПВС имеют простые реологические кривые течения, соответствующие ньютоновским жидкостям, что позволяет прогнозировать получение требуемых физико-механических характеристик ППВФ;

2 – интервала концентраций ПВС в водных растворах для получения требуемых размеров поры формирующейся структуры ППВФ;

3 – температурно-частотной зависимости всей реологической кривой водной системы ПВС для определения интервалов ньютоновского и неньютоновского течения этой жидкой системы;

4 – теоретического анализа взаимосвязи “структура полученной системы – ее физико-механические и физико-химические характеристики” и ее реакции на внешние воздействия

(статические и динамические) воздействия для определения температурно-частотных областей работоспособности как исходного компонента получения – ПВС, так и жесткого сорбционного материала ППВФ.

Первые три требования определяются вискозиметрическими методами, а последний – методом динамического механического анализа в статическом и динамическом (метод внутреннего трения) режимах внешнего воздействия.

Температурные зависимости вязкости водных растворов ПВС различной концентрации и различной молекулярной массы

Проведенные исследования вязкостных характеристик водных растворов ПВС показали, что данная коллоидная система ведет себя как неньютоновская жидкость. Данные исследования проведены на ротационном реометре Physica MSR 501 (Anton Paar) с рабочими узлами “конус–плоскость” и “плоскость–плоскость” в диапазоне постоянных скоростей сдвига от $\dot{\gamma} = \text{const}$ в интервале $10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 10^3$, с^{-1} двух режимах течения:

1 – односторонняя постоянная скорость сдвига от $\dot{\gamma} = \text{const}$;

2 – колебательный периодический процесс сдвига $\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$ при частоте $\omega = \text{const}$ в интервале $10^{-2} \leq \omega \leq 10^3$, с^{-1} .

Полученные реологические кривые течения для водных растворов ПВС граничных молекулярных масс M_W , используемых в технологическом режиме синтеза ППВФ, представлены на рис. 17, 18.

Исследования реологических температурно-частотных зависимостей водных растворов ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) с $M_W = 2.1 \times 10^4$ (рис. 17) и $M_W = 8.1 \times 10^4$ (рис. 18) показали, что полученные экспериментальные зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ качественно, в самом общем виде, аналогичны друг другу. Эти реологические зависимости

могут быть условно разделены на три частотных интервала, в которых наблюдается существенное различие по вязкостным характеристикам всех исследованных систем и их изменения при изменении скорости сдвига.

Первый частотный интервал $10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 3 \times 10^{-2}$, с^{-1} (рис. 17, 18) характеризуется аномальным повышением вязкости при повышении скорости сдвига в изотермическом режиме $T = \text{const}$ и достигает максимального значения $\eta_{I_{\text{max}}}$ при скорости сдвига $\dot{\gamma} \approx 1.5 \times 10^{-2}$, с^{-1} . Эта аномальность присутствует у всех исследованных водных

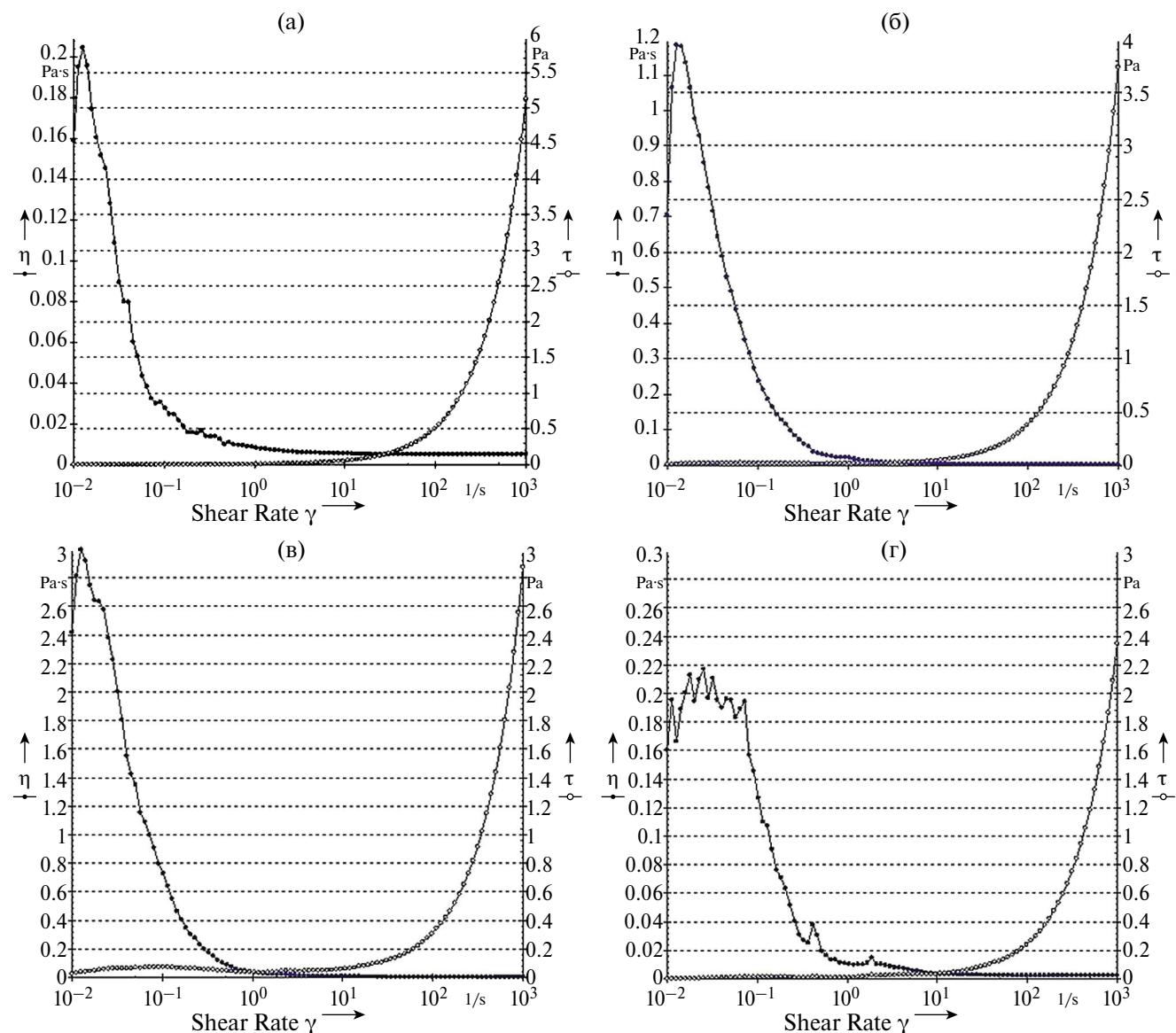


Рис. 17. Реологические зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ водного раствора ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) ПВС $M_W = 2.2 \times 10^4$ и частотные зависимости напряжения сдвига $\tau_{ij} = f(\dot{\gamma})$ при различных температурах T : 20°C – (а); 30°C – (б); 40°C – (в); 60°C – (г).

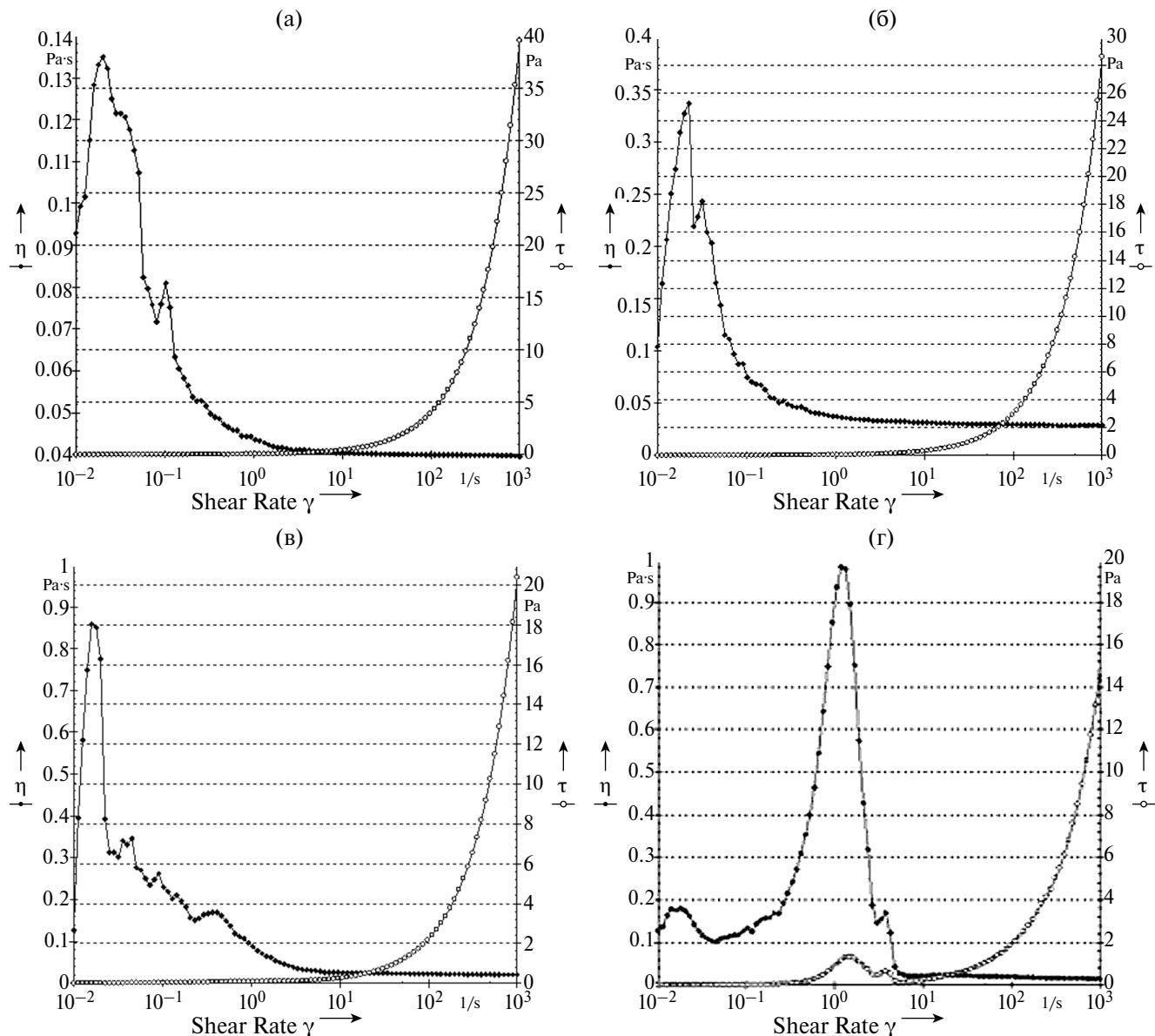


Рис. 18. Реологические зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$ водного раствора ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) ПВС $M_w = 8.1 \times 10^{-4}$ и частотные зависимости напряжения сдвига $\tau_{\dot{\gamma}} = f(\dot{\gamma})$ при различных температурах T : 20°C – (а); 30°C – (б); 40°C – (в); 60°C – (г).

растворов ПВС в интервале значений молекулярной массы $2.2 \times 10^4 \leq M_w \leq 8.1 \times 10^4$ в интервале температур $20^\circ\text{C} \leq T \leq 60^\circ\text{C}$. Следует отметить, что максимальное значение вязкости $\eta_{I_{\max}}$, достигаемое в I частотном интервале, сложным образом зависит как от температуры водного ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) раствора, так и от M_w ПВС (рис. 19).

Для данной коллоидной системы максимальное значение вязкости $\eta_{I_{\max}}$ на частотно-скоростном участке I достигается при температуре

раствора $T \approx 40^\circ\text{C}$ как для ПВС с $M_w = 2.2 \times 10^4$, так и для $M_w = 8.1 \times 10^4$.

Второй частотно-скоростной участок II (интервал $3 \times 10^{-2} \leq \dot{\gamma} \leq 1 \times 10^0$, с^{-1}) реологической кривой $\eta = f(\dot{\gamma})$, в отличие от участка I, характеризуется резко снижающимся неньютоновским поведением водного раствора ПВС (рис. 17 и 18). Для этого участка наблюдается различная зависимость вязкости от молекулярной массы ПВС, т.е. имеет место зависимость $\eta = f(\dot{\gamma}, M_w)$. Повышение M_w ПВС в водном

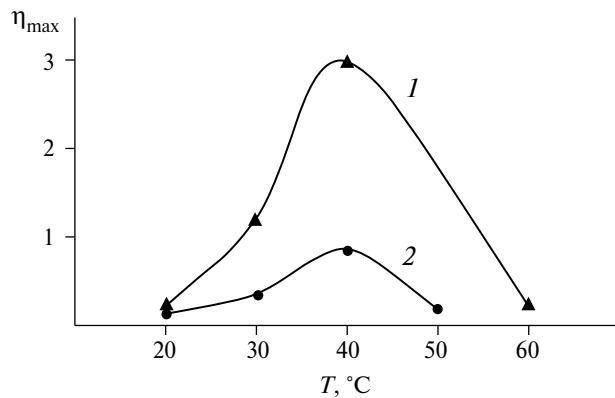


Рис. 19. Температурная зависимость максимально-го значения вязкости $\eta_{I_{\max}}$ водного раствора ПВС ($C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) 1. $M_w = 22000$, 2. $M_w = 81000$.

растворе приводит к появлению локальных частотно-скоростных участков реологической зависимости $\eta = f(\dot{\gamma})$, на которых наблюдаются резкие отклонения и “всплески” при повышении скорости сдвига (рис. 18). Такая реологическая зависимость $\eta = f(\dot{\gamma})$ позволяет предположить наличие в структуре раствора некоторой совокупности структурно-кинетических подсистем, различающихся по строению и физико-механическим

характеристикам. Однако это является темой других исследований, и для синтеза ППВФ требуется выбор таких участков реологической кривой, которые отвечают ньютоновской зависимости вязкости, которая наблюдается при температурах $T > 40^\circ\text{C}$ и скоростях сдвига $\dot{\gamma} > 1 \times 10^0$, с^{-1} .

Этим требованиям отвечает третий частотно-скоростной участок III (интервал $\dot{\gamma} > 1 \times 10^0$ – 10^1 , с^{-1}). Именно на этом участке отсутствуют различные структурно-кинетические аномальности в вязком поведении водных растворов ПВС различных молекулярных масс. Система представляет собой ньютоновскую жидкость с постоянным значением вязкости при изменении скорости сдвига $\dot{\gamma}$ и напряжения τ_{ij} (рис. 17, 18).

Таким образом, исследование реологических характеристик водных растворов ПВС различной молекулярной массы показало, что реологические кривые течения образуют область неньютоновского поведения в диапазоне скоростей сдвига от 10^{-2} с^{-1} до 10^1 с^{-1} . Использование метода динамического светорассеивания (Zetasizer Nano ZS) в интервале температур 10–70°C, что соответствует области метастабильности на диаграмме состояния, показало, что в водном растворе ПВС могут присутствовать структуры

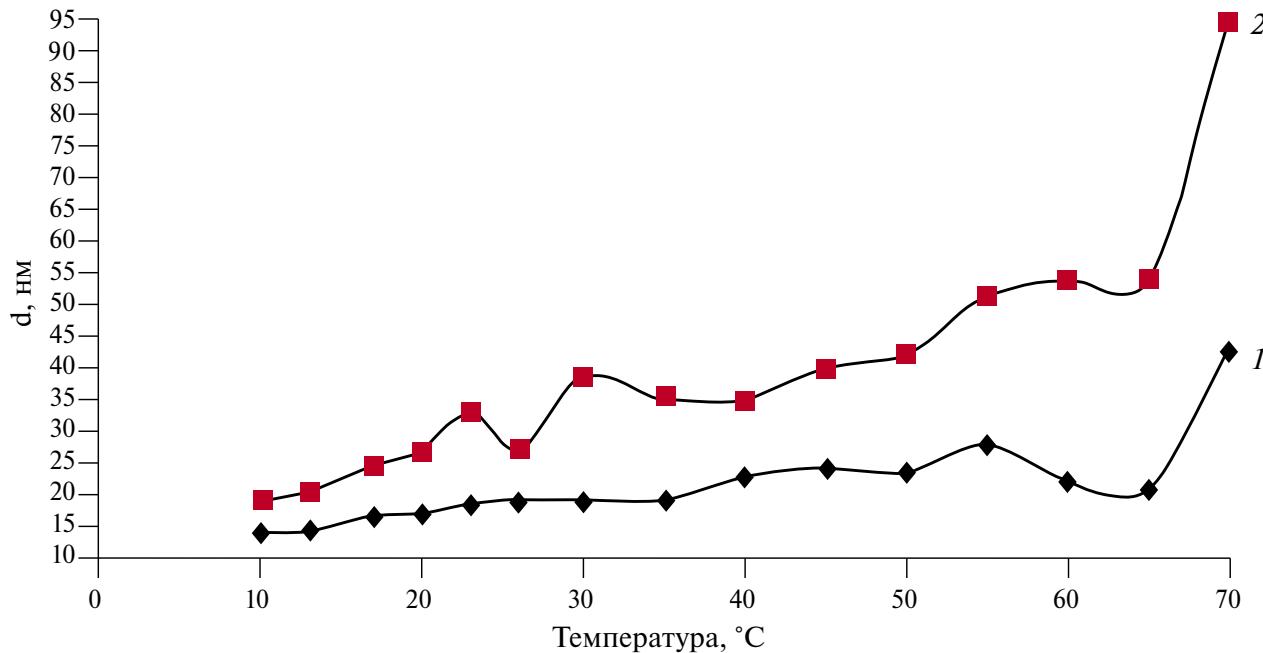


Рис. 20. Температурная зависимость размера структурных частиц в водных растворах ПВС (область метастабильного состояния $C_{\text{ПВС}} = 4$ об.%) различной молекулярной массы: 1 – $M_w = 2.2 \times 10^4$; 2 – $M_w = 8.1 \times 10^4$.

ПВС, которые изменяют свой размер при изменении температуры (рис. 20).

Полученные результаты показывают определенную зависимость размера структурных частиц в водных растворах ПВС (область метастабильного состояния $C_{\text{ПВС}} = 4 \text{ об. \%}$) не только от температуры, но и от молекулярной массы M_W ПВС: чем выше молекулярная масса, тем большего размера частицы обнаруживаются в дисперсной системе. Можно предположить, что увеличение размера дисперсных частиц связано с набуханием макромолекулы поливинилового спирта и как следствие этого, увеличение в размере молекулярного клубка.

Теоретический анализ диффузионного уравнения перемещения многосегментной макромолекулы ПВС, проведенный в работах [24–28] с использованием феноменологических модельных представлений, вводящих в рассмотрение внутреннюю вязкость макромолекулы, позволяет в данном случае принять следующую причину выявленного эффекта. Как известно, наличие внутренней вязкости в цепи макромолекулы, (или ее кинетическая жесткость) и вязкость растворителя должны оказывать существенное влияние на угол ориентации сегментов макромолекулы в растворе при течении [23–27]. Кроме того, величина угла ориентации зависит не только от вязкости растворителя, молекулярной массы, температуры, но и от внутренней вязкости полимерной цепи. В дисперсной системе, наряду с внутренней вязкостью цепи макромолекулы, не свернутой в клубок или глобулу, необходимо учитывать вклад в общий дисипативный процесс течения еще и внутреннюю вязкость внутри глобулы и сопротивление течению глобулы в общем потоке. При рассмотрении диффузионного уравнения перемещения гибкой макромолекулы в растворе проводилось последовательное введение сил внутреннего трения как при растяжении цепи макромолекулы, так и при возможной заторможенности вращения каждой отдельной цепи макромолекулы относительно соседних цепей макромолекул. Это позволяет предположить, что для плоской многосегментной цепи должна проявляться квадратичная зависимость силы сопротивления течению как от скорости растяжения цепи макромолекулы по направлению течения, так и от угла ориентации сегмента по отношению к направлению течения, что может привести к аномальным областям на температурной зависимости кажущегося увеличения размеров дисперсных частиц в растворе (рис. 20). Если

не учитывать влияния внутренней вязкости глобулы и ее размеров относительно объема, занимаемого отдельным сегментом макромолекулы (в модельном приближении бусинок, распределенных по цепи), то в этом случае можно рассматривать процесс только с учетом возможности гидродинамической проницаемости клубка. И в том и в другом случаях проведенные расчеты, основанные на данном модельном представлении, устанавливают возможность локальных изменений сил сопротивления (вязкости) течению за счет влияния внутренней вязкости, но не за счет увеличения размеров дисперсных частиц по массе. Для цепи не входящей в клубок макромолекулы в растворе внутренняя вязкость пропорциональна молекулярной массе полимера, а для цепи, входящей в клубок, внутренняя вязкость имеет степенную зависимость с показателем степени меньше единицы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезируемый фильтрующий материал ППВФ используется в твердом агрегатном состоянии, поэтому одной из основных целей в задаче взаимосвязи “химическая природа, строение, структура – физико-механические и физико-химические характеристики – синтез материалов с требуемыми свойствами” является исследование проявления возможных процессов неупругости в широком температурно-частотном диапазоне внешнего воздействия на исследуемый материал. Именно эти исследования дают возможность определить режимы работоспособности синтезированного ППВФ. В этом случае требуется проведение исследований как ПВС, так и ППВФ твердого агрегатного состояния в двух режимах внешнего воздействия:

1 – статический режим исследования деформационных зависимостей “напряжение σ – деформация ε ” в изотермическом режиме, т.е. $\sigma = f(\varepsilon)_T$;

2 – динамический режим исследования локальных температурных областей проявления неупругости в интервале частот $10^{-1} \text{ Гц} \leq \nu \leq 10 \text{ Гц}$, что соответствует интервалу скоростей сдвига для водных растворов ПВС $10^{-1} \leq \nu \leq 10, \text{ с}^{-1}$, в котором вязкость раствора ПВС при температурах $T \geq 30^\circ\text{C}$ представляет собой ньютоновскую жидкую систему.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН при финансовой поддержке Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ребиндер П.А.. Успехи коллоидной химии. М.: Наука, 1973.
2. Сегалова Е.Е., Ребиндер П.А. // Коллоидный журнал. 1948. Т. 10. С. 223.
3. Ребиндер П.А., Кормановская Г.Н., Влодавец И.Н. // Исследование процессов образования новой фазы из водных растворов поливинилового спирта. Доклады АН СССР. 1968. Т. 183. № 2. С. 348–351.
4. Синицына Г.М., Влодавец И.Н. // Кинетика гомогенного взаимодействия поливинилового спирта с формальдегидом в водных растворах. Известия АН СССР. 1963.
5. Влодавец И.Н. // Влияние образования уединенных групп на кинетику попарного замещения функциональных групп линейного полимера. ВМС. Т. А(IX). № 12. 1967.
6. Синицына Г.М., Влодавец И.Н. // Кинетика гетерогенного ацеталирования конденсационных структур поливинилформала. ВМС. Т. А(X). № 6. 1968.
7. Синицина Г.М., Самарина Л.В., Тараканова Е.Е., Тараканов О.Г., Влодавец И.Н. // Влияние различных видов модифицирующей обработки на сохранение пористости конденсационных структур поливинилформала при удалении влаги испарением. Коллоидный журнал. Т. XXXIV. № 1. 1972.
8. Влодавец И.Н. Макромолекулы на границе раздела фаз. Киев: Наук. Думка. 1971.
9. Тараканова-Шорих Е.Е. Исследование физико-химических особенностей получения пенополивинилформалей. Автореферат. Москва. изд-во АН СССР, 1971.
10. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия. 1987.
11. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симонов-Емельянов И.Д. Пенообразование растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой в воде. // Тонкие химические технологии. 2021. Т. 16. № 4. С. 337–344.
<https://doi.org/10.32362/2410.6593>
12. Nagarkar R., Patel J. Polyvinyl Alcohol: A Comprehensive Study. // Acta Scientific Pharmaceutical Sciences. 2019. V.3. № 4. Р. 34–44.
13. Muppalaneni S., Omidian H. Polyvinyl Alcohol in Medicine and Pharmacy: A Perspective. // J. Develop. Drugs. 2013. № 2. Р. 112.
<http://dx.doi.org/10.4172.2329.6631.1000112>
14. Хлебцов Б.Н., Ханадеев В.А., Пылаев Т.Е., Хлебцов Н.Г. Метод динамического рассеяния света в исследованиях силикатных и золотых наночастиц // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер.: Физика. 2017. Т. 17. № 2. С. 71–84.
<https://doi.org/10.18500.1817.3020.2017.17.2.71.84>
15. Ушаков С.Н. // Поливиниловый спирт и его производные. М.Л.: Изд. АН СССР. 1960. Т 1. 552 с.
16. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения: монография. / Владимир. Ред.-издат. комплекс ВлГУ. 2003. 176 с. ISBN 5.89368.379.X.
17. Вилкова Н.Г., Еланева С.И. // Журн. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 11. С. 36–40.
18. Баран А.А. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 7. С. 1100–1102.
19. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симогов-Емельянов И.Д. // Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой. Материаловедение. 2022.
20. Акимова А.А., Ломовской В.А., Симогов-Емельянов И.Д. // Кинетика устойчивости пен из водных растворов поливинилового спирта с разной молекулярной массой. Материаловедение. 2023.
21. Эмелло Г.Г., Бондаренко Ж.В., Черная Н.В. // Масложировая промышленность. 2013. № 4. С. 32–34.
22. Безденежных А.А. // Химическая промышленность. 2010. № 5. С. 245–253.
23. Будтов В.П., Готлиб Ю.А. // ВМС. 1965. Т.7. № 3. С. 478.
24. Готлиб Ю.А., Будтов В.П. // Вестник ЛГУ. 1964. № 16. С. 88.
25. Готлиб Ю.А., Светлов Ю.Е. // ВМС. 1964. Т.6. С. 771.
26. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. // ДАН СССР. 1948. Т.62. С. 239.
27. Цветков В.Н., Будтов В.П. // ВМС. 1964. № 6. С. 1209.

Свидетельство о регистрации средства массовой информации № 0110259 от 8 февраля 1993 г.,
выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати . Дата выхода в свет . Формат 60 × 88 $\frac{1}{8}$.
Усл. печ. л. Уч.-изд. л.
Тираж экз. Заказ . Цена свободная.

Учредители: Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии РАН

Издатель: Российская академия наук, 119991 Москва, Ленинский просп., 14
Исполнитель по контракту № 4У-ЕП-039-24 ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»
121099, Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1

◆◆◆◆ РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ◆◆◆◆

Журналы РАН, выходящие в свет на русском языке

- | | |
|--|---|
| Автоматика и телемеханика | Лёд и Снег |
| Агрохимия | Лесоведение |
| Азия и Африка сегодня | Литология и полезные ископаемые |
| Акустический журнал | Мембранные технологии |
| Астрономический вестник. Исследования Солнечной системы | Металлы |
| Астрономический журнал | Микология и фитопатология |
| Биологические мембранны | Микробиология |
| Биология внутренних вод | Микроэлектроника / Russian Microelectronics |
| Биология моря | Молекулярная биология |
| Биоорганическая химия | Нейрохимия |
| Биофизика | Неорганические материалы |
| Биохимия | Нефтехимия |
| Ботанический журнал | Новая и новейшая история |
| Вестник Дальневосточного отделения Российской академии наук | Общественные науки и современность |
| Вестник древней истории | Общество и экономика |
| Вестник Российской академии наук | Океанология |
| Вестник Российской сельскохозяйственной науки | Онтогенез |
| Водные ресурсы | Палеонтологический журнал |
| Вопросы истории естествознания и техники | Паразитология |
| Вопросы ихтиологии | Петрология |
| Вопросы языкоznания | Письма в Астрономический журнал |
| Вулканология и сейсмология | Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики |
| Высокомолекулярные соединения. Серия А | Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования |
| Высокомолекулярные соединения. Серия Б | Почвоведение |
| Высокомолекулярные соединения. Серия С | Приборы и техника эксперимента |
| Генетика | Прикладная биохимия и микробиология |
| Геология рудных месторождений | Прикладная математика и механика |
| Геомагнетизм и аэрономия | Проблемы Дальнего Востока |
| Геоморфология и палеогеография | Проблемы машиностроения и надежности машин |
| Геотектоника | Проблемы передачи информации |
| Геохимия | Программирование |
| Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология | Психологический журнал |
| Государство и право | Радиационная биология. Радиоэкология |
| Дефектоскопия | Радиотехника и электроника |
| Дифференциальные уравнения | Радиохимия |
| Доклады Российской академии наук. Математика, информатика, процессы управления | Расплывы |
| Доклады Российской академии наук. Науки о жизни | Растительные ресурсы |
| Доклады Российской академии наук. Науки о Земле | Российская археология |
| Доклады Российской академии наук. Физика, технические науки | Российская история |
| Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах | Российская сельскохозяйственная наука |
| Журнал аналитической химии | Российский физиологический журнал им. И.М. Сеченова |
| Журнал высшей нервной деятельности им. И.П. Павлова | Русская литература |
| Журнал вычислительной математики и математической физики | Русская речь |
| Журнал неорганической химии | Сенсорные системы |
| Журнал общей биологии | Славяноведение |
| Журнал общей химии | Современная Европа |
| Журнал органической химии | Социологические исследования |
| Журнал прикладной химии | Стратиграфия. Геологическая корреляция |
| Журнал физической химии | США & Канада: экономика, политика, культура |
| Журнал эволюционной биохимии и физиологии | Теоретические основы химической технологии |
| Журнал экспериментальной и теоретической физики | Теплофизика высоких температур |
| Записки Российской минералогического общества | Успехи современной биологии |
| Зоологический журнал | Успехи физиологических наук |
| Известия Российской академии наук. Механика жидкости и газа | Физика Земли |
| Известия Российской академии наук. Механика твердого тела | Физика и химия стекла |
| Известия Российской академии наук. Серия биологическая | Физика металлов и металловедение |
| Известия Российской академии наук. Серия географическая | Физика плазмы |
| Известия Российской академии наук. Серия литературы и языка | Физикохимия поверхности и защита материалов |
| Известия Российской академии наук. Серия физическая | Физиология растений |
| Известия Российской академии наук. Теория и системы управления | Физиология человека |
| Известия Российской академии наук. Физика атмосферы и океана | Химическая физика |
| Известия Российской академии наук. Энергетика | Химия высоких энергий |
| Известия Русского географического общества | Химия твердого топлива |
| Исследование Земли из космоса | Цитология |
| Кинетика и катализ | Человек |
| Коллоидный журнал | Экология |
| Координационная химия | Экономика и математические методы |
| Космические исследования | Электрохимия |
| Кристаллография | Энтомологическое обозрение |
| Латинская Америка | Этнографическое обозрение |
| | Ядерная физика |