

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 2

ФЕВРАЛЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Андреанова К. А., Амирова Л. М.</i> Функционально-градиентные материалы: получение, свойства, применение (обзор)	92
<i>Аликина Ю. А., Алексеев А. А., Голубева О. Ю.</i> Геополимерные материалы: проблемы, достижения и перспективы (обзор)	114

Водородные технологии

<i>Тверьянович Ю. С., Поволоцкий А. В., Луньков С. С.</i> Эффективность плазмохимического получения водорода из пропана под действием лазерного излучения. . .	132
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Терзиян Т. В., Никитина М. М., Лакиза Н. В., Сафронов А. П.</i> Сорбенты на основе альгината кальция и сшитого полиакриламида: получение, характеристика, сорбция ионов свинца	138
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Иванов Д. В., Глазунова М. Г., Калашиников А. А.</i> Структура и свойства фенолоформальдегидных смол, синтезированных при разных содержаниях щелочи в реакционной смеси	148
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Катализ

<i>Ягудин Д. И., Каралин Э. А., Бочков М. А., Елиманова Г. Г., Харлампиди Х. Э.</i> Палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия: физико-химические и каталитические свойства	161
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Меджидзаде В. А., Алиев Г. С., Джавадова С. П., Джафарова С. Ф., Шыхалиев Н. И., Исмаилова Р. А., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б.</i> Математическое моделирование процесса электрохимического синтеза тонких пленок Sb_2S_3	170
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ (обзор)

© К. А. Андрианова, Л. М. Амирова

Казанский национальный исследовательский технический университет
им. А. Н. Туполева — КАИ,
420111, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 10
E-mail: KAAndrianova@kai.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2023 г.

После доработки 7 июня 2024 г.

Принята к публикации 23 июля 2024 г.

В обзоре обсуждается современное состояние исследований функционально-градиентных материалов. Приведена классификация функционально-градиентных материалов по составу компонентов, по направлению и уровню изменения градиента, по форме частиц наполнителя, по степени непрерывности состава или структуры. Выбор метода получения функционально-градиентного материала зависит от природы материала, исходного агрегатного состояния компонентов, величины градиента (в объеме или тонких пленках). Функционально-градиентные полимерные материалы могут быть получены последовательным отверждением полимерных смесей и взаимопроникающих сеток, диффузией мономера в недоотвержденную полимерную матрицу либо расслоением смесей ограниченно-совместимых олигомеров или полимеров. Рассмотрены функционально-градиентные композиционные материалы, в которых градиент состава формируется за счет распределения наполнителя, в основном дисперсного, что позволяет добиться сочетания характеристик жесткости и ударной прочности. Отдельное внимание уделено аддитивным технологиям, преимуществом которых перед другими методами является возможность формирования изделия по заранее заданной компьютерной модели и управления составом материала по траектории любой формы. Ограничением применения аддитивных методов для создания градиентных материалов является ограниченные возможности компьютерных программ и отсутствие методических рекомендаций по совместимости используемых материалов. Рассмотрены методы исследования градиентных материалов, применяемые для изучения и визуализации распределения состава образцов. Показана необходимость введения дополнительных этапов пробоподготовки в методики изучения физико-химических свойств градиентных материалов по сравнению со стандартными методиками. Методики также должны быть адаптированы с учетом градиентного изменения свойств по объему материала. Рассмотрены особенности применения таких материалов, как градиентные пены, покрытия, клеи, оптические материалы, композиты, показаны их преимущества перед материалами постоянного состава и структуры. Отмечена перспективность использования градиентных материалов в конструкциях для аккумуляции энергии, в которых использование градиента позволяет улучшить электрохимические характеристики аккумуляторов, а также решить задачи снижения механических напряжений, стабилизации структуры, увеличения срока службы.

Ключевые слова: функционально-градиентный материал; функционально-градиентный композит; функционально-градиентное покрытие; гибридный композит; градиентные пеноматериалы; градиентное полимерное покрытие; градиентные взаимопроникающие сетки; градиентные гидрогели; градиентные твердотельные батареи

DOI: 10.31857/S0044461824020014; EDN: EKSQHD

Введение

Для создания сложных материалов, свойства которых на поверхности и в объеме должны различаться, используют технологии послойного ламинирования, нанесения покрытий, т. е. формирования материала из разных фаз. Такие технологии позволяют получить материалы с меняющимися в направлении от поверхности в глубину объема свойствами. Серьезным недостатком таких технологий является то, в конечном материале присутствуют явно выраженные фазы, на границе раздела которых могут возникать дополнительные термические, механические напряжения, происходит скачкообразное изменение оптических свойств и т. д.

Устранение указанных недостатков возможно при переходе к градиентным материалам. Функционально-градиентные материалы — это материалы, в объеме которых свойства изменяются в одном или нескольких направлениях за счет изменения состава или структуры [1–4]. Достоинством данных материалов является возможность сочетать взаимоисключающие свойства (например, жесткость и ударную вязкость, высокую и низкую теплопроводность, низкое светотражение и высокое светопоглощение, адгезионные и антиадгезионные свойства) в одном материале в отсутствие четкой границы раздела между его разнородными частями.

Хотя первые исследования, связанные с изучением свойств градиентных материалов, начались в 70-х годах XX столетия [5, 6], широко использоваться такие материалы начали лишь в последние годы. Анализ публикационной активности, выполненный по базе данных Scopus с использованием ключевых

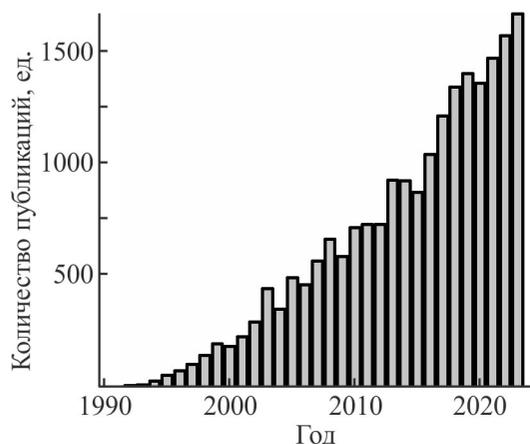


Рис. 1. Количество публикаций по функционально-градиентным материалам в период 1990–2023 гг. (по результатам поиска в Scopus).

слов *functionally graded materials*, показывает, что ежегодное число публикаций, в том числе монографий и обзорных статей, постоянно растет (рис. 1). Большой интерес к развитию этой области материаловедения из-за возможности создавать материалы с заранее заданными свойствами проявляют высокотехнологичные отрасли промышленности (аэрокосмическая и ядерная промышленность, биоинженерия) [7, 8].

Основополагающими задачами в технологиях материаловедения градиентных материалов являются предварительное математическое моделирование свойств и структуры (в том числе их объемного распределения), а также разработка конкретных методик и технологий, позволяющих реализовать задуманную структуру.

Цель работы — классификация функционально-градиентных материалов по различным признакам, выявление наиболее перспективных технологий получения материалов с градиентом состава и анализ новых направлений их применения.

Обзор отечественной и зарубежной литературы за последние 50 лет проводили по ключевым словам *functionally graded materials (composites, coatings)* с использованием баз данных Scopus и Web of Science.

Природные градиентные материалы

Градиент структуры является одним из примеров приспособления живых организмов к внешним условиям. Многие живые организмы включают твердую (биоминеральную) и мягкую (биополимерную) фазы. При этом некоторые органы и ткани живых существ, такие как раковины моллюсков, рыба чешуя, костная и зубная ткань, по свойствам могут превосходить искусственные материалы, схожие по химическому составу [9], что, в частности, может быть обусловлено их градиентной структурой и составом [10–13]. Так, например, рост колец древесных стволов характеризуется постепенным уменьшением пористости от ранней древесины к поздней. Более пористая сердцевина способствует снижению теплопроводности материала, а плотные верхние слои повышают его прочность и защитные свойства. Еще одним примером может служить распределение волокон, которые создают упрочняющий эффект, в стеблях растений. В бамбуковом стебле объемная доля сосудистых пучков целлюлозы увеличивается, а размер пучков уменьшается от внутренней поверхности стебля к внешней. За счет подобного распределения структурных элементов эффективный модуль упругости непрерывно изменяется в радиальном направлении,

обеспечивая оптимальное сочетание прочности и жесткости бамбукового стебля [14].

Градиент слоистой структуры, образующийся в природной керамике, способствует ее высокой прочности. Примером является спикула губки, структура которой состоит из центрального ядра из гидратированного диоксида кремния, окруженного чередующимися слоями диоксида кремния и белкового материала [15]. Толщина концентрических слоев диоксида кремния уменьшается от сердцевины к периферии. Благодаря наличию более толстых внутренних минеральных слоев общая механическая жесткость спикулы повышается. Если в результате механического воздействия в спикуле возникнет трещина, то она распространится по наружным промежуточным органическим слоям и не сможет проникнуть глубоко.

Еще одним примером градиента в биологических объектах является структура костной ткани, характеризующаяся переходом от плотной жесткой внешней структуры кортикальной кости к легкой и пористой губчатой кости во внутренней части.

Изменение формы многих биологических органов обусловлено анизотропными напряжениями градиентных структур, возникающими в ответ на внешние раздражители. Например, движение человека осуществляется за счет направленного сокращения скелетных мышц, состоящих из мышечных волокон разного типа, расположенных продольно. При создании в хирургии и ортопедии активных протезов (в первую очередь элементов конечностей) большое внимание уделяется конструкционным мягким приводам, выполненным на основе полимерных материалов, имитирующих градиентную структуру живых существ [16–18]. Благодаря плавному изменению молекулярной структуры, химического состава и макроскопических физических свойств мягкие приводы с градиентной структурой характеризуются гибкостью и простотой управления, быстрым процессом

срабатывание/восстановление и высокой износостойкостью при частых деформациях.

Таким образом, на примере биологических материалов можно показать, что образование градиента структуры позволяет обеспечить высокие конструкционные и функциональные свойства, сочетать высокую прочность и устойчивость к переменным нагрузкам.

Классификация функционально-градиентных материалов

Классифицировать функционально-градиентные материалы достаточно сложно из-за сочетания широкого спектра различных по природе компонентов, используемых для их получения, а также разнообразия получаемых градиентных структур. К параметрам, которые можно варьировать в градиентных материалах, относятся природа компонентов и их количественный состав, форма и размер частиц наполнителей, угол армирования, диаметр, ориентация волокон в градиентных композитах, размер и количество пор в градиентных пеноматериалах, форма ячеек в градиентных материалах, особенности свойств которых обусловлены иерархической ячеистой структурой [19–28] (рис. 2).

Градиентные материалы могут быть получены на основе материалов одной природы (металлы, керамика, полимеры), в которых природа связей в процессе совмещения компонентов не изменяется. В функционально-градиентных материалах, состоящих из разных по природе компонентов (металл–керамика, металл–полимер и др.), при переходе от одного компонента к другому характер связи между компонентами может изменяться, например, кроме химических связей (атомных, ковалентных, ионных) могут возникать связи иной природы (ван-дер-ваальсовы, физическая сорбция).

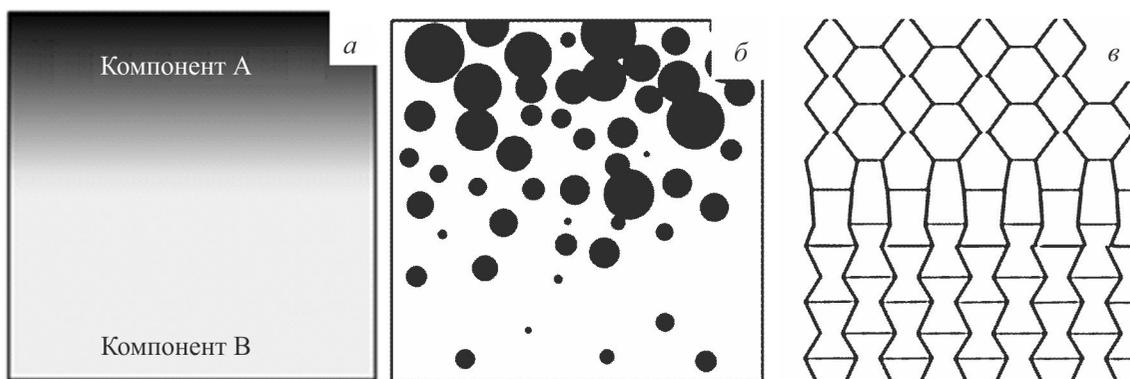


Рис. 2. Градиент объемной доли компонентов (а), содержания наполнителя в матрице (б), формы ячеек (в).

Предлагается множество видов классификаций функционально-градиентных материалов на основе их физических, структурных и технологических характеристик [29, 30] (см. схему). Классификацию можно проводить по природе компонентов и их комбинации: керамические [31–33], металлические [34], металлокерамические [35], полимерные [36–38], металлополимерные, полимерно-керамические функционально-градиентные материалы и др. Отдельно можно выделить наполненные градиентные материалы (градиентные композиционные материалы) [39–42].

В зависимости от характера изменения параметра (состава или структуры) функционально-градиентные материалы могут быть разделены на непрерывно-градиентные и ступенчато-градиентные. В непрерывных градиентных материалах состав и свойства изменяются плавно. Такие материалы могут быть получены с использованием технологий центробежного осаждения, гравитационного осаждения, электрофоретического осаждения, шликерного литья и т. д. [43–45]. Дискретные (ступенчато-градиентные) материалы характеризуются многослойной структурой с поверхностью раздела между дискретными слоями, при этом состав и свойства материала одинаковы в пределах каждого слоя [46]. К технологическим процессам, позволяющим получить дискретный градиент, относятся послойное нанесение покрытий, процессы ламинирования листов, погружение в суспензию [47].

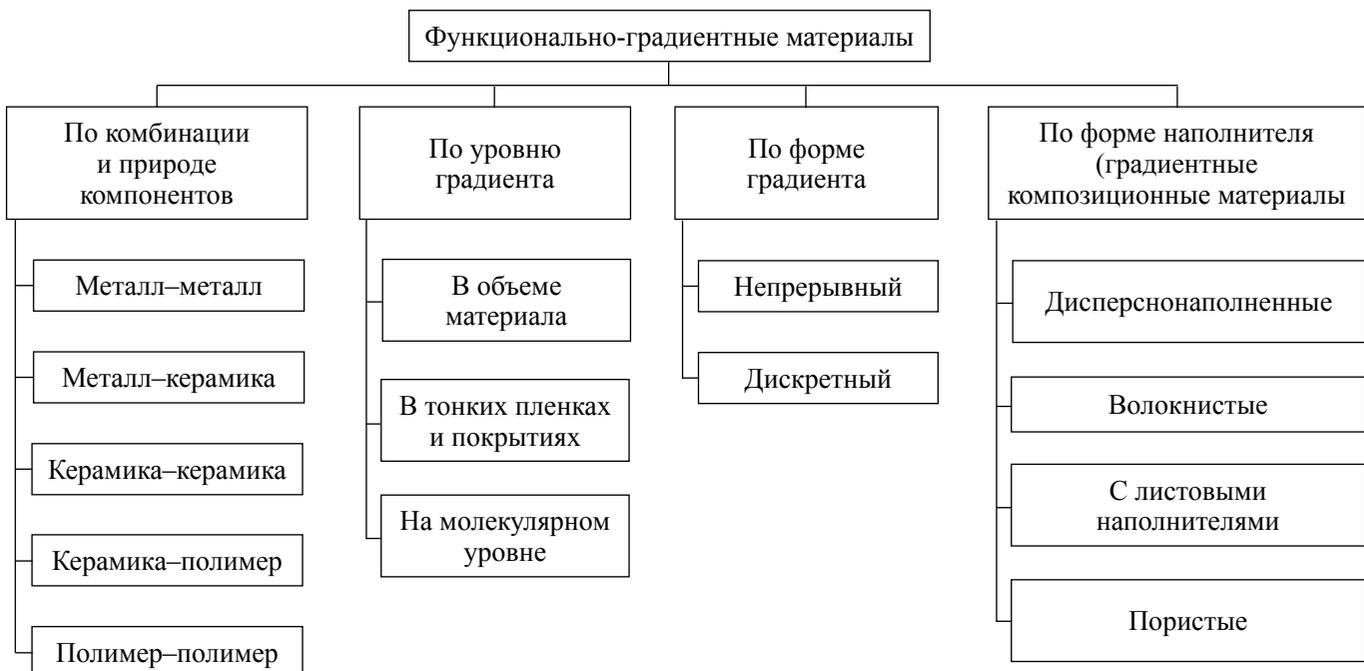
Достижение градиента возможно как за счет изменения состава связующего, так и за счет сочетания различных по природе армирующих наполнителей, их количества и типа переплетения [48–50]. Примером реализации градиентных структур, выполненных из волокнисто-наполненных композиционных материалов, являются функционально-градиентные материалы, изготовленные из трубчатых плетеных композитов с изменяющимися углами плетения преформы [51].

Технологии получения функционально-градиентных материалов

Методы получения функционально-градиентных материалов сложно классифицировать, поскольку технология изготовления во многом зависит от природы компонентов, их дисперсности или непрерывности, геометрических размеров изделий и т. д. [52–56].

В зависимости от технологии производства можно получать градиент либо в объемном материале (например, методами порошковой металлургии, центробежного литья и т. д.), либо в тонких пленках и покрытиях (например, методами физического или химического осаждения из газовой фазы) [57, 58]. Некоторые технологии позволяют изготавливать материалы с градиентом состава на молекулярном уровне, например, получать градиентные сополи-

Классификация функционально-градиентных материалов



меры с использованием технологии Ленгмюра–Блоджетт [59].

Процесс изготовления объемных функционально-градиентных материалов можно разделить на два основных этапа, которые могут осуществляться последовательно или параллельно друг другу: формирование градиента состава (или структуры) и консолидация слоев компонентов в объемный монолитный материал без нарушения достигнутой градиентности. Например, в процессе получения металлокерамических функционально-градиентных материалов стадия спекания или затвердевания материала следует за стадией формирования градиента состава, тогда как в процессе получения терморезистивных полимерных функционально-градиентных материалов отверждение полимерной матрицы может осуществляться во время формирования градиента состава. Формирование градиента состава (или структуры) материала проводят в три этапа: выбор и подготовка компонентов, их гомогенизация и разделение. Процесс разделения гомогенной структуры может осуществляться под действием внешнего поля — электрического [60], магнитного [61] или гравитационного [62].

По способу формирования градиента состава можно выделить технологии, в которых благодаря использованию слоев с разным содержанием компонентов возможно получение материала с послойным изменением состава и свойств. К этим способам можно отнести спекание, осаждение из газовой фазы и аддитивное производство. Другие способы получения градиентных материалов основываются на формировании градиента состава за счет процессов тепло- или массопереноса.

При создании функционально-градиентных материалов составляющие компоненты могут быть смешаны в твердом, жидком или газообразном состоянии, и соответственно существует классификация технологий изготовления градиентных материалов по агрегатному состоянию исходных фаз.

Метод осаждения из газовой фазы заключается в получении конечных продуктов путем конденсации физическими или химическими способами из исходных компонентов, находящихся в газообразном состоянии. К таким методам относятся: химическое осаждение, физическое осаждение, термическое напыление, химическая фильтрация из газовой фазы. Преимуществом данных методов является возможность получения очень тонких пленок с четко регулируемым градиентом состава, в том числе с улучшенными механическими свойствами и износостойкостью [63, 64], а также возможность исполь-

зования широкого спектра исходных соединений, используемых для осаждения. Одним из основных методов, на которых основаны технологии производства тонких градиентных покрытий, является метод термического напыления [65].

К жидкофазным технологиям относятся методы центрифугирования расплава, экструзионные методы и методы литья.

Метод центрифугирования расплава основан на формировании градиента при перемещении дисперсных частиц разной плотности в поле действия центробежных сил. Такой способ был применен, например, для получения градиентного материала на основе алюминия и дисперсных керамических частиц [66]. Метод может быть использован для получения непрерывного градиента состава в радиальном направлении. Однако с его использованием невозможно получить одинаковое распределение наполнителя по объему в изделии, имеющем, например, форму не цилиндра вращения, а эллиптического цилиндра.

Непрерывное производство наполненных функционально-градиентных материалов возможно посредством экструзии на традиционных установках для переработки полимерных материалов. Технологическая линия может быть выполнена двумя экструдерами, блоком распределения градиента и блоками смешения [67, 68]. Формирование градиента состава вдоль заготовки осуществляется в экструзионных методах путем дозировки компонентов, поперечный градиент состава формируется путем подачи материала из нескольких экструдеров. Так, например, методом экструзии получен функционально-градиентный композит на основе полиэфирэфиркетона с добавлением коротких стекло- и углеволокон, который имеет хорошие механические, трибологические и термические свойства [69].

При изготовлении функционально-градиентных металлических материалов традиционно применяют литьевую технологию [66]. В случае термопластов с этой целью используют многокомпонентное литье, когда градиент состава образуется путем последовательного впрыска расплавов различных по составу полимеров на разных стадиях процесса [55].

Порошковая технология до сих пор используется для получения металлических и керамических функционально-градиентных материалов, тогда как работ по получению полимерных градиентных материалов с применением такой технологии не удалось обнаружить. Технологический процесс состоит из следующих этапов: подготовка порошковых компонентов, укладка порошков в соответствии с заранее разработанным шаблоном пространственного рас-

пределения состава и последующее спекание для достижения полной консолидации компонентов [70]. Градиентные материалы, изготовленные с использованием порошковой технологии, практически всегда содержат конечное количество пор, возникающих вследствие наличия естественных пустот между частицами порошка даже при плотнейшей упаковке, что ухудшает тепловые, механические, физические, износостойкие, магнитные и коррозионные свойства [71]. Преимуществом метода напыления является возможность точно контролировать создаваемый градиент состава и свойств, регулируя состав и расход напыляемого порошка [72]. Изделия сложной формы могут быть изготовлены с использованием технологии селективного лазерного спекания в одном непрерывном технологическом цикле. В работе [73] по данной технологии пространственное изменение механических свойств достигается путем спекания порошков нейлона-11 с различными объемными долями наночастиц кремния.

Метод послойного ламинирования (листовой ламинации) позволяет формировать деталь из тонких листов материала путем термической или ультразвуковой сварки [74] или с использованием клеев [75, 76]. В качестве листовых материалов могут использоваться композиты или полимеры. Например, в работе [77] металлический функционально-градиентный материал был изготовлен путем ультразвуковой консолидации листов фольги.

Дополнительные возможности достижения плавного изменения состава материалов в различных направлениях дают аддитивные технологии, с использованием которых можно изготавливать изделия сложных геометрических форм с пространственно-изменяющимся распределением фаз. Градиент состава в таких изделиях можно заранее спроектировать для получения необходимого распределения механических и функциональных свойств [59, 78–85], а затем реализовать получение посредством разных видов 3D-печати: выдавливание материала, разбрызгивание материала, струйные технологии, разбрызгивание связующего, соединение листовых материалов, фотополимеризация в ванне, расплавление материала в заранее сформированном слое, прямой подвод энергии непосредственно в место построения [56, 79].

Достоинством аддитивных технологий при производстве функционально-градиентных материалов на полимерной основе является возможность использования широкого круга полимеров и наполнителей. В то же время аддитивные технологии создания функционально-градиентных материалов имеют ряд ограничений, препятствующих массовому производ-

ству. Хотя основным отличием аддитивных технологий от других методов является возможность формирования изделия по заранее заданной компьютерной модели и управления составом материала в каждой точке, возможности программного обеспечения для моделирования конструкции градиента весьма ограничены [86]. Например, Autodesk Monolith успешно использовалась для моделирования варьирования некоторых свойств градиентных материалов (например, цвета, прозрачности и жесткости), но оказалась малоэффективной для создания более сложных моделей, описывающих распределение свойств в градиентных материалах; моделирование ряда технологических процессов можно проводить в конечно-элементном коде, например, с использованием программы ABAQUS [87].

Методы получения градиентных полимерных материалов. Обсуждавшиеся выше методы в равной мере пригодны для получения градиентных материалов из металлов, керамик и полимеров. Ниже рассмотрен ряд методов, которые пригодны только для использования полимеров в качестве компонентов градиентных материалов.

Одним из способов получения градиентных полимерных материалов является последовательное отверждение полимерных смесей и взаимопроникающих сеток, которое состоит в том, что предварительно сформированный полимер (первый компонент) выдерживают в мономере, полимеризующемся в дальнейшем с образованием второго компонента. Набухание прерывают, не доводя до равновесия, затем проводят полимеризацию. В результате получают двухкомпонентную систему, в которой вследствие низкой скорости процессов набухания и диффузии в сетке-матрице концентрация второго полимера в матричном полимере изменяется в направлении, перпендикулярном к поверхности. Первые работы по получению и исследованию градиентных взаимопроникающих сеток были связаны с разработкой материалов для медицинских приложений [88–90]. Было продемонстрировано, что способные набухать термопластичные эластомеры поли(эфируретана) могут быть использованы при получении взаимопроникающих полимерных сеток с полиакриламидом, образующим гидрогель. Полученные взаимопроникающие полимерные сетки обладают свойствами термопластичного эластомера и гидрогеля и могут быть использованы, например, для изготовления биомедицинских имплантатов.

Градиентные взаимопроникающие сетки были получены набуханием полиуретановой сетки-матрицы в смеси бутилметакрилата и диметакрилаттриэтилен-

гликоля с инициатором фотополимеризации изобутиловым эфиром бензоина с последующей выдержкой набухшего образца в герметичном блоке для достижения равновесного распределения диффундирующих частиц и фотополимеризацией компонентов реакционной смеси [91]. Градиентные взаимопроникающие сетки формировали набуханием полиуретановой сетки-матрицы в течение определенного времени в реакционной смеси, являющейся исходным компонентом второй сетки, и проводили фотополимеризацию реагентов без достижения равновесного распределения диффузанта.

Другим методом получения градиентных полимерных материалов является диффузия мономера в недоотвержденную полимерную матрицу с последующей полимеризацией. В работе [92] градиентные полимерные материалы такого типа были получены путем диффузии акрилонитрила в полистирол, а также путем диффузии метилакрилата в полиметилметакрилат.

Технология фотополимеризации дает возможность синтезировать градиентные полимерные материалы из системы мономеров и наполнителей путем последовательного нанесения слоев разного состава [93] и (или) за счет снижения интенсивности УФ-излучения по толщине образца [94].

Градиентные полимерные материалы, разработанные в Институте элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, характеризуются плавным изменением модуля упругости в пределах одного образца, что достигается формированием полимерных сеток из объемистых узлов, соединенных короткими и гибкими полимерными цепочками [95–98]. Сетчатые градиентные полимерные материалы синтезировали полициклотримеризацией бифункционального мономера (диизоцианата) и олигомера с концевыми изоцианатными группами. В результате этой реакции были получены сетки с изоциануратными циклами, образованными взаимодействием трех изоцианатных групп.

Получение градиентных полимерных покрытий возможно за счет самопроизвольного расслаивания пленкообразователя, что достигается использованием растворов полимеров в смеси растворителя и осадителя с различной летучестью [99].

Градиентные полимерные пленки также могут быть получены путем расслоения смесей термодинамически несовместимых полимеров или олигомеров, например на основе смесей ограниченно совместимых эпоксидных олигомеров и фосфорсодержащих глицидиловых эфиров [100] или эпоксидных и акриловых полимеров [101]. Градиент структуры в таких

системах образуется в результате самопроизвольного расслоения компонентов за счет разности плотностей фаз. Степень расслоения зависит также от ряда других параметров (количественного состава, вязкости, межфазного натяжения смесей и др.), регулирование которых позволяет получать материалы с необходимыми свойствами.

Методы получения градиентных полимерных композитов. Классификация технологий изготовления функционально-градиентных материалов по агрегатному состоянию фаз не учитывает методы получения, где один из компонентов может находиться в жидкой фазе, а другой — в твердой. К комбинированным методам можно отнести и методы получения композиционных материалов, в которых могут изменяться как состав связующего, так и состав твердого наполнителя.

Получать полимерные композиты с градиентным распределением дисперсного наполнителя позволяет метод центробежного литья [102]. Техника центрифугирования использовалась, например, для создания равномерного распределения углеродных волокон в матрице из эпоксидной смолы [103]. Было показано, что создаваемой градиентной структурой можно управлять, изменяя скорость вращения, содержание волокон и соотношение размеров волокон.

Для получения градиентных армированных композиционных материалов могут использоваться такие традиционные технологии получения композиционных волокнистых материалов, как инфузионные, пултрузионные и др. В работах [104, 105] градиент структуры образуется за счет изменяющегося угла плетения волокнистой преформы. Градиентный композитный стержень получали путем изготовления плетеной преформы с последующей вакуумной пропиткой и пултрузией.

Изменение свойств изделий из композитов, армированных непрерывными волокнами, может осуществляться за счет сочетания волокон различной природы или, например, изменения степени искривления волокон [106]. Попытки сочетания в композите различных по своей природе армирующих волокнистых наполнителей (стеклянных, углеродных, органических) для оптимизации нагрузки при продольном изгибе предпринимались уже давно [107], однако на данный момент практически реализована только технология получения гибридных насосных штанг [108]. Насосные штанги эксплуатируются в сложных условиях, подвергаясь воздействию различных факторов (давление, влага, агрессивные среды). В связи с этим к внешнему слою конструкции предъявляются повышенные требования по износостойкости

и химической стойкости в разных средах, а также требования по высокой ударной вязкости. При этом внутренние слои должны характеризоваться высокой упругостью. Для выполнения данных требований хорошо подходят гибридные композиты, армированные стеклянными и углеродными волокнами. Гибридные композитные штанги в основном изготавливают по схеме ядро (углеволокна)—оболочка (стекловолокна), однако при нагружении конструкции может произойти расслоение по границе раздела между двумя типами волокон. Одним из путей решения данной проблемы является создание градиентного перехода от оболочки к ядру. В работе [42] описана математическая модель распределения модуля упругости и прочности в композитной насосной штанге на основе эпоксидной матрицы, включающей однонаправленные стеклянные и углеродные волокна с несколькими вариантами создания градиента их распределения, и проведено сравнение прогнозных значений модуля упругости и прочности с полученными в данной работе экспериментально для ряда образцов градиентной штанги. Примечательно, что получено хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений модуля упругости, но пока не найдено хорошего соответствия расчетных и экспериментальных значений предела прочности при разрушении.

Другим направлением создания градиента состава в волокнистых композиционных материалах является изменение состава матрицы. К примеру, с целью получения функционально-градиентных углепластиков применяли плавное изменение концентрации модификатора в эпоксидной матрице при переходе от внешней поверхности детали к внутренней. Градиентное распределение термоэластопласта позволило эффективно повысить ударную прочность углепластика при сохранении жесткости композиционного материала [109]. Градиент матрицы по толщине армированного кварцевой тканью композиционного материала был получен путем добавления в соответствующем соотношении порошка плавного кварца в силиконовую смолу в каждом слое [110].

Плавное изменение состава связующего по сечению композита можно использовать для регулирования процесса отверждения, например создавая фронт отверждения от центральных слоев композита к наружным. Это позволяет избежать перегрева материала и его термодеструкции, что особенно актуально при получении толстостенных изделий с низкой теплопроводностью компонентов [111]. Указанное исследование является практически единичным, хотя регулирование состава и свойств материала путем управления фронтом реакции представляется весьма

перспективным для создания новых градиентных полимерных композиционных материалов конструкционного назначения с плавно изменяющимся содержанием и природой армирующего наполнителя и матрицы в различных направлениях изделия.

Методы исследования и моделирования состава и свойств

Одной из задач при проектировании функционально-градиентных материалов является оценка распределения состава и свойств в реальных материалах. Точную информацию о распределении компонентов в образце из полимерного функционально-градиентного материала может дать послойный элементный анализ. В работе [92] в градиентной взаимопроникающей сетке на основе полистирола и полиакрилонитрила сеткой-матрицей служил полистирол, а полиакрилонитрил концентрировался в поверхностном слое полистирола с определенным градиентом концентрации. Для установления характера распределения полиакрилонитрила в полистироле снимали слои материала толщиной 0.05 мм и проводили количественный химический анализ на содержание азота. В работе [112] для количественного определения концентрации компонентов по сечению градиентного образца был проведен химический анализ на содержание фосфора, так как фосфор содержался только в одном из компонентов. Если элементный состав компонентов в градиентном материале является близким, то данная методика будет малоэффективна. В этом случае информацию о характере распределения компонентов может дать метод ИК-Фурье-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением [113]. В целом использование таких инструментов, как методы ИК-спектроскопии, протонного магнитного резонанса, рентгеноструктурного анализа, атомной силовой микроскопии, электронной микроскопии, электронно-зондового рентгеноспектрального анализа, в случае градиентных материалов позволяет не только определять распределение состава или структуры в них, но и оценивать совместимость полимерных материалов различной природы [114–116].

Заранее заданный по форме профиль градиента состава можно создавать, управляя процессом расслоения, например, в системе ограниченно совместимых олигомеров [117] или процессом седиментации дисперсного наполнителя в полимерной матрице [118]. Отдельной задачей является исследование пространственного распределения свойств в таких системах, что требует разработки экспериментальных и расчетных методик, как это сделано в работах [42, 117].

Анализ литературы показывает, что большинство исследователей сосредоточилось на исследовании механических, трибологических и термических характеристик функционально-градиентных материалов [119–123]. В литературе отмечалось, что при создании в полимерном материале градиента концентрации компонентов происходит улучшение его механических свойств [124]. Для объяснения этого факта предложена гипотеза, заключающаяся в том, что градиентный материал рассматривают как совокупность бесконечного множества слоев, состав и модули упругости которых монотонно изменяются при удалении от поверхности вглубь образца. При деформации образца все слои растягиваются в одинаковой степени, напряжение в каждом слое соответствует его модулю. Такое распределение напряжений способствует развитию пластической деформации, а не хрупкому разрушению и приводит к увеличению разрывных удлинений и энергии разрушения. Сложность прогнозирования поведения функционально-градиентных материалов обусловлена неоднородностью их состава, поэтому в этом случае не подходят стандартные методы моделирования и испытаний. Градиент может быть представлен как отдельный параметр, который можно оптимизировать с учетом особенностей поставленной конкретной задачи. Это приводит к ситуации, когда то или иное свойство материала полностью зависит от геометрических параметров, таких как форма изделия и профиль градиента. Таким образом, градиентный материал является сложной системой, и описание его свойств требует введения новых параметров (например, гомогенный изотропный материал характеризуется модулем упругости, а градиентный материал — усредненным модулем упругости с различной формой его распределения по сечению образца) и создания новых математических моделей описания распределения свойств и методик изучения такого распределения свойств.

Изначально функционально-градиентные материалы на основе металла и керамики были разработаны для обеспечения защиты от высоких температур в аэрокосмических конструкциях и термоядерных реакторах, поэтому интерес исследователей состоял в изучении термоупругого поведения функционально-градиентных металлокерамических материалов с целью разработки материалов, которые выдерживают перепады температур без разрушения конструкции. В результате начали проводиться исследования по моделированию термоупругих свойств конструкций из функционально-градиентных материалов. Большое количество работ посвящено моделированию механического поведения градиентных материалов в

различных условиях, например, в условиях статического изгиба и колебаний [125–128], в том числе с использованием метода конечных элементов [127], в условиях динамических нагружений, изменения температуры, термического разрушения, циклического воздействия [129–131].

Значительно меньше работ опубликовано по исследованию распределения свойств в градиентных полимерных материалах. В работе [132] был предложен теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах, что позволило на основе небольшой серии стандартных испытаний стержней на трехточечный поперечный изгиб, проведенных при специальной подготовке образцов (с послойным снятием материала с одной и другой стороны образца), получить распределение по сечению образца модуля упругости и коэффициента термического расширения.

Применение функционально-градиентных материалов

Градиентные пеноматериалы. Градиентные полимерные пеноматериалы (функционально-градиентные пены) — одна из новинок в технологии вспененных полимеров [133]. Подобные пены характеризуются плотной поверхностью и пористостью, возрастающей от поверхности вглубь, что приводит к улучшению их механических свойств по сравнению с пенами с однородной структурой пор. В настоящее время ведутся работы по получению вспененных материалов с градиентом плотности на основе полиэтилена [134], полистирола, полиметилметакрилата, акрилонитрилбутадиестирола [135], полиуретана [136]. В градиентных пенах низкая плотность может сочетаться с высокой ударной вязкостью, что позволяет применять их в качестве деталей конструкций в автомобильной промышленности, для создания звуко-, вибро- и ударопоглощающих конструкций, заполнителей для сэндвич-панелей. Пены с градиентной структурой могут применяться в составе изделий, устойчивых к ударным нагрузкам [137].

Градиентные покрытия и клеи. Функционально-градиентные материалы используются в качестве покрытий [138], сочетающих хорошую адгезию к подложке с функциональными свойствами поверхности материала, такими как высокая износостойкость, коррозионная и химическая стойкость, высокие барьерные свойства, тепло- и трещиностойкость.

В работах [139–141] был предложен технологический прием, позволяющий получить градиентное

распределение наполнителя в саморасплаивающихся олигомер-олигомерных системах. Для получения градиентного распределения наполнитель предварительно смешивали с тем олигомером, который в ходе расслоения будет концентрироваться на поверхности покрытия или, наоборот, у подложки. На основе наполненных градиентных полимерных материалов разработаны антифрикционные [139], антиадгезионные [140] и теплоизоляционные покрытия [141], характеризующиеся повышенными защитными, физико-механическими и специальными свойствами. Верхние слои получаемых покрытий содержат добавки с нужными функциональными свойствами (антифрикционными, теплоизоляционными, антиадгезионными), при этом нижние слои, полученные из низковязкого олигомера, характеризуются высокой адгезией к подложке.

Широко применяемые на практике вспучивающиеся огнезащитные покрытия имеют одинаковый состав по сечению покрытия [142–145]. Это приводит к тому, что процесс вспучивания начинается практически одновременно во всем объеме покрытия. При этом возникают большие напряжения, приводящие к растрескиванию и отслаиванию покрытия от подложки и снижению эффективности огнезащиты. Кроме того, компоненты, используемые для создания вспучивающихся огнезащитных покрытий, вводимые в достаточно большом количестве, снижают адгезию покрытий при нормальных условиях эксплуатации. Для повышения устойчивости вспучивающихся огнезащитных покрытий может быть создан градиент состава и соответственно свойств покрытия. Показано, что градиентное распределение компонентов огнезащитной композиции в ограниченно-совместимых олигомерах позволяет получать покрытия, устойчивые к высоким температурам [146].

Функционально-градиентные адгезивы увеличивают прочность склеивания конструкций, снижают ее вес. Градиент состава клея позволяет снизить концентрацию сдвиговых напряжений в клеевом соединении по сравнению с однородными клеями [147–149].

Функционально-градиентные композиты. Полимерные композиты хотя и обладают большими преимуществами перед металлами, керамикой, ненаполненными полимерами, не могут удовлетворить всем предъявляемым требованиям, например, сочетать высокую жесткость с ударо- и трещиностойкостью (жесткая матрица, как правило, хрупка). Одним из способов регулирования состава и соответственно свойств является получение гибридных композиционных материалов, в которых присутствуют разные по природе наполнители [150–153]. Еще более ши-

рокие возможности регулирования свойств композиционных материалов дает создание в них градиента матрицы и армирующего наполнителя [нескольких матриц и (или) наполнителей], что позволяет заранее задавать изменение свойств материала в требуемых направлениях.

В настоящее время крайне мало информации о градиентных армированных угле- и стеклопластиках, а в работах, связанных с созданием градиентных полимерных композитов, в основном используют дисперсные наполнители нано- и микрогабаритности [61–73]. Несмотря на существенный прогресс в разработке композиционных материалов, на практике применяемых в различных областях, недостаточно работ по целенаправленному созданию конструктивных волокнисто-армированных градиентных композитов [39–42]. Присущие последним такие функциональные свойства, как высокая жесткость, низкая плотность, химическая стойкость, являются хорошим стимулом для проведения работ по получению и изучению свойств градиентных композиционных материалов.

В работе [153] предложили новый класс многослойных функционально-градиентных композитов, армированных графеновыми пластинками, в которых массовая доля графена изменяется послойно по направлению толщины. Сообщается о возможности использования данных материалов для изготовления легких и прочных инженерных конструкций [154].

Функционально-градиентные материалы, армированные углеродными нанотрубками, имеют потенциально широкое применение, например, в качестве сорбентов для газов, механических приводов, носителей катализаторов, зондов, нанотруб, нанореакторов [155].

Впервые термин «функционально-градиентный материал» был использован в начале 1980-х годов в Японии, где такие материалы были предложены для увеличения адгезии и минимизации термических напряжений в металлокерамических композитах, разработанных для многоразовых ракетных двигателей [156]. Функционально-градиентные материалы в данной области перспективны для использования в системах тепловой защиты, для окислительно- и коррозионностойких барьерных покрытий, выдерживающих большие температурные перепады. В экстремальных условиях эксплуатации градиентных металл-керамических материалов керамика обеспечивает хорошую термическую и коррозионную стойкость и защищает металл от коррозии и окисления, в то время как металлическая часть обеспечивает высокие механические характеристики, высокую вязкость

разрушения и свариваемость, снижая возможность катастрофического разрушения. Также функционально-градиентные материалы могут применяться для компенсации разницы термического расширения соединяемых материалов. Так, например, при соединении керамики и металла через промежуточный градиентный слой с изменяющимся коэффициентом линейного термического расширения напряжения не концентрируются на границе раздела, а распределяются в промежуточном слое, предотвращая растрескивание детали.

В медицине перспективным направлением исследований является разработка пористых материалов для имплантатов с градиентом пористости, имитирующим структуру костной ткани [157, 158]. Для более длительного пребывания имплантата в физиологических условиях материал и структура имплантата должны обладать определенными физическими, механическими и биосовместимыми свойствами. Функционально-градиентные материалы для ортопедических протезов позволяют наиболее точно воспроизводить свойства исходной костной ткани, минимизировать внутренние напряжения и в то же время уменьшить напряжение сдвига между имплантатом и окружающей тканью, что значительно продлевает срок службы имплантата [159].

Возможности аддитивного производства в данной области позволяют проектировать и изготавливать функционально-градиентные структуры с меньшей плотностью в центре с постепенным ее увеличением к поверхности, с дизайном пористых градиентных каркасов, основанным на имитации костной ткани. В работе [160] методом 3D-печати из поликапролактона и гидроксиапатита были получены различные градиентные пористые структуры и установлено, что чем больше градиент пористости, тем лучше биологические свойства материалов (повышаются пролиферация и жизнеспособность контактирующих с материалом клеток), однако при этом снижается модуль упругости.

Традиционно в качестве оптических материалов в приборостроении используются прозрачные среды с постоянным распределением показателя преломления по сечению. Изменение направления луча в таких материалах происходит, как правило, за счет преломления (или отражения) на границе раздела со средой (воздухом, водой и т. п.) или другим материалом. В последние годы широкое применение находят граданы — оптические элементы с заданным пространственным распределением показателя преломления по сечению [161, 162]. Такие материалы успешно применяются в оптоэлектронике и волновой оптике

в качестве светофокусирующих элементов (согласующих устройств, делителей пучков света, «плоских линз») и волокон [163]. Использование материалов с распределением показателя преломления вдоль оптической оси линзы либо по ее радиусу позволяет значительно улучшить качество получаемого изображения, сократить количество элементов оптической схемы и соответственно снизить поглощение света системой. Применение граданов позволяет создавать оптические системы с большим углом зрения, характеризующиеся компактностью, прочностью и механической простотой.

Одним из интенсивно развивающихся разделов оптики является волоконная оптика. В данном направлении интерес представляют волокна с градиентным распределением показателя преломления по сечению (сельфоки). В центре такого волокна показатель преломления максимален, на внешней поверхности — минимален. Между ними показатель преломления изменяется по параболическому закону. Получение градиентных полимерных волокон возможно методом центрифугирования [164] или по схеме полимеризация–диффузия сомономера через гомополимер–сополимеризация [165].

Материалы строительных конструкций в процессе эксплуатации подвергаются воздействию разных факторов: агрессивных сред, перепадов температур. В связи с этим к защитным покрытиям для строительных конструкций также предъявляются особые требования. Различные защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств для строительного назначения (теплоизоляционные защитные покрытия и грунтовки-преобразователи ржавчины) представлены в статье [166]. Покрытия получали на основе фенол-новолачных и фосфорсодержащих эпоксидных олигомеров, в качестве наполнителей использовали стеклянные микросферы. В работе [167] показана возможность получения функционально-градиентных материалов на основе эпоксидных смол, применяемых в качестве защитных покрытий по бетонным и железобетонным конструкциям, подвергающихся интенсивному УФ-излучению. Авторы работы формируют такое распределение свойств по сечению образца, при котором наружный слой будет защищать полимер от окислительной деструкции, а внутренние слои — обладать повышенными прочностными и адгезионными характеристиками.

В строительстве принцип создания градиентной структуры используется, например, при получении функционально-градиентных бетонов. Показано, что послойное изменение состава геополимера позволяет повысить прочность и снизить трещиностойкость

бетонных конструкций, а постепенный переход от твердого внешнего слоя к пористому ядру приводит к высокой удельной прочности бетона [168].

Одним из новых направлений в области функционально-градиентных материалов являются градиентные материалы для энергетики (датчики, сенсоры, диэлектрические пленки для конденсаторов), в которых создание градиента состава, структуры и соответственно свойств является не только желательным, но и необходимым [169, 170]. Ярким примером служат конденсаторы, в которых создание градиентного переходного слоя в многослойной структуре позволяет одновременно достичь высокой плотности энергии разряда и повысить энергоэффективность [171, 172]. Градиентное распределение проводящих наночастиц (например, наночастиц графита, углеродных нанотрубок) существенно увеличивает диэлектрическую проницаемость без увеличения диэлектрических потерь, что позволяет избежать пробоя и разрушения конденсатора при высокой энергии разряда [173].

Другим примером служат высокомоощные аккумуляторы, в которых процессом переноса заряда можно управлять с помощью градиентной микроструктуры катода, анода и твердого электролита. Использование в батареях однородных по структуре электродов приводит к неоднородному использованию активного материала и градиентам перенапряжения и концентрации активного элемента, что отрицательно сказывается как на сохранении емкости при высоких скоростях заряда–разряда, так и на сроке службы батареи. По сравнению с обычными однородными электродами гетерогенная структура электрода со специальным градиентом распределения материала повышает скорость реакции восстановления кислорода и долгосрочные циклические характеристики батареи [174].

Производительность твердотельных батарей определяется микроструктурой катода, анода и твердотельного электролита. Градиентная их конструкция, включая градиент пористости и градиент состава, позволяет рационально управлять транспортом ионов и электронов внутри батареи и повышать эффективность работы батареи [175]. В натриевых батареях градиентная конструкция электродов позволяет также решать проблему их недолговечности, снизив возникающие внутренние механические напряжения, повысив стабильность структуры и снизив вероятность образования дендритов [176]. При этом идея градиента может реализовываться сразу в нескольких направлениях: градиентная структура пор, градиент электронной проводимости за счет градиентного распределения компонентов материала анода, а

также двойной градиент, т. е. сочетание градиентной структуры пор и градиентного распределения компонентов материала. Например, объединение градиента интеркаляционной емкости лития и градиента проводимости в литий-металлических батареях позволяет улучшить кинетику реакции за счет синергического регулирования динамики перемещения как ионов, так и электронов [177]. Плохой межфазный контакт между электролитом и электродами ограничивает практическое применение твердотельных батарей, поэтому стратегия градиентных электролитов открывает новый путь для достижения улучшенного межфазного контакта в высокопроизводительных твердотельных батареях. Градиентный состав электролита достигается путем использования асимметричного полимера, при этом каждый полимерный слой направлен на улучшение совместимости катода или анода с твердотельным электролитом [178].

Идея градиента успешно реализуется при разработке гибких суперконденсаторов, имеющих более высокую емкость и плотность энергии по сравнению с обычными конденсаторами [179]. Градиентная конфигурация твердого полимерного электролита способствует высокой ионной проводимости на границах раздела электрод–электролит, а также повышению механической прочности суперконденсатора [180].

Заключение

Увеличивающееся в последние годы количество публикаций, посвященных функционально-градиентным материалам, говорит о растущем интересе исследователей к данной теме. Функционально-градиентные материалы разнообразны и могут классифицироваться по следующим признакам: природе и объемной доле компонентов, форме, размеру и ориентации наполнителей, природе материала, форме градиента, способу получения материала и др.

Среди различных типов функционально-градиентных материалов наиболее перспективными представляются материалы с непрерывным градиентом по составу, поскольку благодаря этому создаются наиболее благоприятные условия достижения непрерывности изменения свойств по сечению. Из-за отсутствия выраженных границ между слоями с разными свойствами минимизирована вероятность межслойного разрушения материала.

При подборе метода получения градиентных материалов следует учитывать наличие двух основных технологических этапов, заключающихся в формировании градиента и его фиксации, которые могут протекать одновременно или последовательно. Выбор

метода получения будет определяться свойствами и природой компонентов материала. В полимерных градиентных материалах градиент состава может формироваться за счет процессов диффузии компонентов, расслоения олигомерных смесей или путем направленного формирования молекулярной структуры в процессе синтеза.

Наряду с традиционными технологическими процессами изготовления функционально-градиентных материалов большие перспективы имеют аддитивные методы, позволяющие создавать сложные градиентные структуры с высокой точностью. Интересным и пока малоизученным направлением является получение градиентных армированных композиционных материалов, в которых градиент состава может формироваться за счет плавного изменения состава матрицы, природы армирующего материала, степени наполнения или схемы армирования. Преимуществами аддитивных технологий при производстве функционально-градиентных материалов на полимерной основе являются использование широкого круга полимеров и наполнителей, а также возможность компьютерного моделирования градиента.

Отдельной задачей является исследование распределения состава и свойств функционально-градиентных материалов. Исследование распределения состава и структуры в градиентных материалах может проводиться рутинными физическими методами, однако требует специальных приемов подготовки и обработки образцов, например послойного снятия частей материала для анализа. Аналогичный подход используется для определения физико-механических и иных свойств градиентных материалов. Прогнозирование свойств функционально-градиентных материалов осложнено неоднородностью их состава, потому требуется создание новых математических моделей описания распределения свойств и методик изучения такого распределения свойств.

При изготовлении изделий из композитов, армированных различными по своей природе волокнистыми наполнителями, именно формирование градиента матрицы может приводить к необходимому распределению свойств между внешним слоем конструкции (износостойкость, химическая стойкость в разных средах, высокая ударная вязкость) и внутренними слоями, обладающими максимально возможным модулем упругости.

Важной областью применения функционально-градиентных материалов является энергетика: могут быть достигнуты высокая плотность энергии разряда и энергоэффективность конденсаторов, высокая скорость и долгосрочные циклические харак-

теристики аккумуляторных батарей, высокая ионная проводимость на границах раздела электрод–электролит и механическая прочность суперконденсаторов.

Финансирование работы

Обзор выполнен за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00133
<https://rscf.ru/project/23-23-00133/>

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Андреанова Кристина Александровна, к.т.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9011-6856>

Амирова Лилия Миниахмедовна, д.х.н., проф.

ORCID: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?id=117195

Список литературы

- [1] Functionally graded materials. Design, processing and applications / Eds Y. Miyamoto, W. A. Kaysser, B. H. Rabin, A. Kawasaki, René G. Ford. New York: Springer Sci., Business Media, 1999. P. 29–62.
- [2] Mahamood R. M., Akinlabi E. T. Functionally Graded Materials. Springer Int. Publ. AG, 2017. P. 4–10.
- [3] Functionally Graded Materials (FGMs). Fabrication, Properties, Applications, and Advancements / Eds P. M. Pandey, S. Rathee, M. Srivastava, P. K. Jain. CRC Press, 2022. P. 1–12.
- [4] Boggarapu V., Gujjala R., Ojha S., Acharya S., Venkateswara Babu P., Chowdary S., Kumar Gara D. State of the art in functionally graded materials // Compos. Struct. 2021. V. 262. ID 113596.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.113596>
- [5] Shen M., Bever M. B. Gradients in polymeric materials // J. Mater. Sci. 1972. V. 7. P. 741–746.
<https://doi.org/10.1007/BF00549902>
- [6] Bever M. B., Duwez P. E. Gradients in composite materials // Mater. Sci. Eng. 1972. V. 10. P. 1–8.
[https://doi.org/10.1016/0025-5416\(72\)90059-6](https://doi.org/10.1016/0025-5416(72)90059-6)
- [7] Kumar P., Sharma S. K., Singh R. K. R. Recent trends and future outlooks in manufacturing methods and applications of FGM: A comprehensive review // Mater. Manuf. Processes. 2023. V. 38. N 9. P. 1033–1067.
<https://doi.org/10.1080/10426914.2022.2075892>
- [8] Parihar R. S., Setti S. G., Sahu R. K. Recent advances in the manufacturing processes of functionally graded

- materials: A review // *Sci. Eng. Compos. Mater.* 2018. V. 25. N 2. P. 309–336.
<https://doi.org/10.1515/secm-2015-0395>
- [9] Meyers M. A., Chen Po-Yu, A. Lin Yu-Min, Seki Y. Biological materials: Structure and mechanical properties // *Prog. Mater. Sci.* 2008. V.53. N 1. P. 1–206. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2007.05.002>
- [10] Pragma A., Ghosh T. K. Soft functionally gradient materials and structures — natural and manmade: A review // *Adv. Mater.* 2023. ID. 2300912. <https://doi.org/10.1002/adma.202300912>
- [11] Liu Z., Meyers M. A., Zhang Z., Ritchie R. O. Functional gradients and heterogeneities in biological materials: Design principles, functions, and bioinspired applications // *Prog. Mater. Sci.* 2017. V. 88. P. 467–498. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.013>
- [12] Dong X., Zhao H., Li J., Tian Y., Zeng H., Ramos M. A., Xu Q. Progress in bioinspired dry and wet gradient materials from design principles to engineering applications // *iScience.* 2020. V. 23. N 11. ID 101749. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101749>
- [13] Pompe W., Worch H., Epple M., Friess W., Gelinsky M., Greil P., Hempel U., Scharnweber D., Schulte K. Functionally graded materials for biomedical applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 362. P. 40–60. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00580-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00580-X)
- [14] Silva E. C. N., Walters M. C., Paulino G. H. Modeling bamboo as a functionally graded material: Lessons for the analysis of affordable materials // *J. Mater. Sci.* 2006. V. 41. P. 6991–7004. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0232-3>
- [15] Miserez A., Weaver J. C., Thurner P. J., Aizenberg J., Dauphin Y., Fratzl P., Morse D. E., Zok F. W. Effects of laminate architecture on fracture resistance of sponge biosilica: Lessons from Nature // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. N 8. P. 1241–1248. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701135>
- [16] Kim H. N., Jiao A., Hwang N. S., Kim M. S., Kim D. H., Suh K. Y. Nanotopography-guided tissue engineering and regenerative medicine // *Adv. Drug Deliv. Rev.* 2013. V. 65. N 4. P. 536–558. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.07.014>
- [17] Liu H., Liu R., Chen K., Liu Y., Zhao Y., Cui X., Tian Y. Bioinspired gradient structured soft actuators: From fabrication to application // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 461. ID 141966. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141966>
- [18] Ren L., Li B., Song Z., Liu Q., Ren L., Zhou X. 3D printing of structural gradient soft actuators by variation of bioinspired architectures // *J. Mater. Sci.* 2019. V. 54. N 8. P. 6542–6551. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03344-8>
- [19] Xu Y., Tang L., Nok-Iangthong C., Wagner M., Baumann G., Feist F., Jiang Q. Functionally gradient macroporous polymers: Emulsion templating offers control over density, pore morphology, and composition // *ACS Appl. Polym. Mater.* 2024. V. 6. N 9. P. 5150–5162. <https://doi.org/10.1021/acsapm.4c00261>
- [20] Chen D., Gao K., Yang J., Zhang L. Functionally graded porous structures: Analyses, performances, and applications — a review // *Thin-Walled Structures.* 2023. V. 191. ID 111046. <https://doi.org/10.1016/j.tws.2023.111046>
- [21] Zhang H. T., Zhang T., Zhang X. Perspective and prospects for ordered functional materials // *Adv. Sci.* 2023. V. 10. N 13. ID 2300193. <https://doi.org/10.1002/advs.202300193>
- [22] Alkunte S., Fidan I., Naikwadi V., Gudavasov S., Ali M. A., Mahmudov M., Cheepu M. Advancements and challenges in additively manufactured functionally graded materials: A comprehensive review // *J. Manuf. Mater. Process.* 2024. V. 8. N 1. ID 23. <https://doi.org/10.3390/jmmp8010023>
- [23] Teacher M., Velu R. Additive manufacturing of functionally graded materials: A comprehensive review // *Int. J. Precision Eng. Manuf.* 2024. V. 25. N 1. P. 165–197. <https://doi.org/10.1007/s12541-023-00864-x>
- [24] Patel Y., Karsh P. K. A review on fabrication and application of functionally graded material // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2024. V. 3107. ID 110013. <https://doi.org/10.1063/5.0212271>
- [25] Kumar R., Agrawal A. Emerging functionally graded materials for bio-implant applications — design and manufacturing // *Additive manufacturing of bio-implants biomedical materials for multi-functional applications* / Eds A. Mahajan, S. Devgan, R. Zitoune. Springer, Singapore, 2024. P. 137–146. https://doi.org/10.1007/978-981-99-6972-2_9
- [26] Lang E., Milne Z., Adamczyk J., Barrick E., Delaney R., Firdosy S., Hattar K. Functionally graded magnetic materials: A perspective to advance charged particle optics through compositional engineering // *Mater. Res. Lett.* 2024. V. 12. N 5. P. 336–345. <https://doi.org/10.1080/21663831.2024.2329236>
- [27] Caliskan U., Sevim C., Demirbas M. D. Tensile behavior of functionally graded sandwich PLA-ABS produced via fused filament fabrication process // *Mech. Adv. Mater. Struct.* 2024. V. 31. N 1. P. 261–270. <http://dx.doi.org/10.1080/15376494.2023.2244943>
- [28] Nguyen-Van V., Peng C., Liu J., Tran P., Nguyen-Xuan H. Performance evaluations of functionally graded porous structures // *Machine Learning Aided Analysis Design and Additive Manufacturing of Functionally Graded Porous Composite Structures.* Woodhead Publ., 2024. P. 315–346.
- [29] Neubrand A. Functionally graded materials: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology.* Elsevier, Oxford, 2001. P. 3407–3413.
- [30] El-Galy I. M., Saleh B. I., Ahmed M. H. Functionally graded materials classifications and development

- trends from industrial point of view // *SN Appl. Sci.* 2019. V. 1. ID 1378.
<https://doi.org/10.1007/s42452-019-1413-4>
- [31] *Качаев А. А., Ваганова М. Л., Гращенков Д. В., Лебедева Ю. Е.* Керамические функционально-градиентные материалы (обзор) // *Перспектив. материалы.* 2016. № 9. С. 51–58.
<https://www.elibrary.ru/wmgjckf>
- [32] *Качаев А. А., Лебедева Ю. Е., Осин И. В., Ваганова М. Л.* Функционально-градиентный керамический материал, полученный методом искрового плазменного спекания (SPS) // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 7. С. 907–911. <https://www.elibrary.ru/zgoypk> [*Kachaev A. A., Lebedeva Y. E., Osin I. V., Vaganova M. L.* Functionally graded ceramic material prepared by spark plasma sintering (SPS) // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 7. P. 1117–1121. <https://doi.org/10.1134/S107042721707014X>].
- [33] *Petit C., Montanaro L., Palmero P.* Functionally graded ceramics for biomedical application: Concept, manufacturing, and properties // *Int. J. Appl. Ceram. Tech.* 2018. V. 15. N 4. P. 820–840.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12878>
- [34] *Sobczak J. J., Drenchev L.* Metallic functionally graded materials: A specific class of advanced composites // *J. Mater. Sci. Technol.* 2013. V. 29. N 4. P. 297–316.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.006>
- [35] *Chmielewski M., Pietrzak K.* Metal-ceramic functionally graded materials — manufacturing, characterization, application // *Bull. Polish Acad. Sci. Technical Sci.* 2016. V. 64. N 1. P. 151–160.
<http://dx.doi.org/10.1515%2Fbipasts-2016-0017>
- [36] *Almasi D., Sadeghi M., Lau W. J., Roozbahani F., Iqbal N.* Functionally graded polymeric materials: A brief review of current fabrication methods and introduction of a novel fabrication method // *Mater. Sci. Eng. C.* 2016. V. 64. P. 102–107.
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.03.053>
- [37] *Аскадский А. А., Голенева Л. М., Афанасьев Е. С., Петунова М. Д.* Градиентные полимерные материалы // *Обзор. журн. по химии.* 2012. Т. 2. № 2. С. 105–152. <https://www.elibrary.ru/owfcin> [*Askadskii A. A., Goleneva L. M., Afanas'ev E. S., Petunova M. D.* Gradient polymeric materials // *Rev. J. Chem.* 2012. V. 2. N 2. P. 105–152. <https://doi.org/10.1134/S207997801202001X>].
- [38] *Singh S., Dwivedi U. K., Shukla S. C.* Recent advances in polymer based functionally graded Composites // *Mater. Today: Proc.* 2021. V. 47. P. 3001–3005.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.324>
- [39] *Alhazmi W., Jazaa Y., Althahban S., Mousa S., Abu-Sinna A., Abd-Elhady A., Atta M.* Mechanical and tribological behavior of functionally graded unidirectional glass fiber-reinforced epoxy composites // *Polymers.* 2022. V. 14. N 10. ID 2057.
<https://doi.org/10.3390/polym14102057>
- [40] *Atta M., Abu-Sinna A., Mousa S., Sallam H. E. M., Abd-Elhady A. A.* Flexural behavior of functionally graded polymeric composite beams // *J. Ind. Textiles.* 2022. V. 51. N 3_Suppl. P. 4268S–4289S.
<https://doi.org/10.1177/15280837211000365>
- [41] *Selmy A. I., Abd El-baky M. A., Ghazy M. R., Kamel M.* Flexural fatigue performance of glass fiber/epoxy step-wise functionally and non-functionally graded composites of different structures // *Int. Polym. Process.* 2017. V. 32. N 3. P. 298–307.
<http://dx.doi.org/10.3139/217.3297>
- [42] *Sidorov I. N., Andrianova K. A., Gaifutdinov A. M., Usmonov R. S., Amirova L. M.* Modeling and experimental investigations of mechanical properties of hybrid composite rods with gradient composition // *Mater. Today Commun.* 2024. V. 39. ID 108738.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.108738>
- [43] *Karakoç H., Çinici H., Kumar M. S., Yılmaz T., Ovalı İ., Yang C. H., Arjunan A.* Influence of gradation in the reinforcement particles on the interfacial microstructure and mechanical properties of functionally graded composites // *Mater. Today Commun.* 2024. V. 38. ID 107601.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.107601>
- [44] *Madhusudan S., Mudunuri R., Bhargavi R., Kumar V. A.* Experimental studies on polyester-titanium functionally graded materials // *J. Phys.: Conf. Ser. IOP Publ.*, 2024. V. 2765. N 1. ID 012013.
<http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2765/1/012013>
- [45] *Oudah A. A., Hassan M. A., Almuramady N.* Materials manufacturing processes: Feature and trends // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2023. V. 2787. N 1.
<https://doi.org/10.1063/5.0148032>
- [46] *Parida S. P., Jena P. C.* An overview: Different manufacturing techniques used for fabricating functionally graded material // *Mater. Today: Proc.* 2019. V. 18. P. 2942–2951.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.164>
- [47] *Ostolaza M., Arrizubieta J. I., Lamikiz A., Plaza S., Ortega N.* Latest developments to manufacture metal matrix composites and functionally graded materials through AM: A state-of-the-art review // *Materials.* 2023. V. 16. N 4. ID 1746.
<https://doi.org/10.3390/ma16041746>
- [48] *Stabik J., Dybowska A.* Epoxy-copper composites with gradation of filler content // *Composites. Part B: Engineering.* 2017. V. 127. P. 36–43.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.06.025>
- [49] *Stabik J., Chomiak M.* Graded epoxy-hard coal composites: Analysis of filler particle distribution in the epoxy matrix // *J. Compos. Mater.* 2016. V. 50. N 26. P. 3663–3677. <https://doi.org/10.1177/0021998315623>
- [50] *Ahankari S. S., Kar K. K.* Functionally graded composites: Processing and applications // *Composite Materials: Processing, Applications, Characterizations*

- / Ed. K.K. Kar. Springer Berlin, Heidelberg, 2017. P. 119–168.
http://dx.doi.org/10.1007/978-3-662-49514-8_4
- [51] *Boss J. N., Ganesh V. K.* Fabrication and properties of graded composite rods for biomedical applications // *Compos. Struct.* 2006. V. 74. N 3. P. 289–293.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2005.04.030>
- [52] *Naebe M., Shirvanimoghaddam K.* Functionally graded materials: A review of fabrication and properties // *Appl. Mater. Today.* 2016. V. 5. P. 223–245.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2016.10.001>
- [53] *Saleh B., Jiang J., Fathi R., Al-hababi T., Xu Q., Wang L., Wang D., Song A. Ma.* 30 Years of functionally graded materials: An overview of manufacturing methods, applications and future challenges // *Composites. Part B: Engineering.* 2020. ID 108376.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108376>
- [54] *Pasha A., Rajaprakash B. M.* Functionally graded materials (FGM) fabrication and its potential challenges and applications // *Mater. Today: Proc.* 2022. V. 52. P. 413–418.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.077>
- [55] *Минько Д. В., Белявин К. Е., Шелег В. К.* Теория и практика получения функционально-градиентных материалов импульсными электрофизическими методами. Минск: БНТУ, 2020. С. 25–121.
- [56] *Рудской А. И., Попович А. А.* Функционально-градиентные материалы и аддитивные технологии их получения: монография. СПб: Политех-Пресс, 2021. С. 15–40.
- [57] *Zhang J., Wang L., Zhao K., Qi C., Shi B., Zhang Y., Zhan X.* Thermal analysis and microstructure evolution of TiC/Ti₆Al₄V functionally graded material by direct energy deposition // *Mater. Sci. Eng. A.* 2024. V. 893. ID 146136. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2024.146136>
- [58] *Grammes T., Mishra A. K., Battalov K., Purwitasari A., Emmerich T., Aktaa J.* Mechanical properties and quality of plasma sprayed, functionally graded tungsten/steel coatings after process upscaling // *Mater. Chem. Phys.* 2024. V.311. ID 128530.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128530>
- [59] *Замышляева О. Г., Ионычев Б. Н., Фролова А. И., Батенькин М. А., Симонова М. А., Копылова Н. А., Зайцев С. Д., Семчиков Ю. Д.* Контролируемый синтез и свойства на различных межфазных границах сополимеров метакриловой кислоты с метилакрилатом // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 6. С. 745–757. <https://doi.org/10.1134/S0044461819060070>
[Zamyshlyayeva O. G., Ionychev B. N., Frolova A. I., Kopylova N. A., Zaitsev S. D., Semchikov Y. D., Baten'kin M. A., Simonova M. A. Controlled synthesis of methacrylic acid-methyl acrylate copolymers and their properties at various interfaces // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 6. P. 775–786.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219060077>]
- [60] *Song C., Xu Z., Liu X., Liang G., Li J.* In situ multi-layer functionally graded materials by electromagnetic separation method // *Mater. Sci. Eng. A.* 2005. V. 393. N 1–2. P. 164–169.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.10.006>
- [61] *Solodov A. N., Balkaev D. A., Shayimova J. R., Vakhitov I. R., Gataullina R. M., Sukhov A. V., Amirov R. R.* Tribological properties of an epoxy polymer containing a magnetically oriented graphene oxide/iron oxide nanoparticle composite // *Diamond Relat. Mater.* 2023. ID 110211.
<https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110211>
- [62] *Amirova L. M., Andrianova K. A., Amirova L. R.* Processing method, properties and application of functionally graded polymer materials based on the mixtures of poorly compatible epoxy resins // *Polym. Polym. Compos.* 2021. V. 29. N 9_Suppl. P. S611–S621. <https://doi.org/10.1177/09673911211014763>
- [63] *Shakib S. E., Babakhani A., Torbati M. K.* Nanomechanical assessment of tribological behavior of TiN/TiCN multi-layer hard coatings deposited by Physical vapor deposition // *J. Mater. Res. Tech.* 2023. V. 25. P. 1344–1354.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.05.243>
- [64] *Abegunde O. O., Akinlabi E. T., Oladijo O. P., Akinlabi S., Ude A. U.* Overview of thin film deposition techniques // *AIMS Mater. Sci.* 2019. V. 6. N 2. P. 174–199. <https://doi.org/10.3934/matensci.2019.2.174>
- [65] *Guduri B., Batra R. C.* Adaptive control of the atmospheric plasma spray process for functionally graded thermal barrier coatings // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2022. V. 2022. ID 6852494.
<https://doi.org/10.1155/2022/6852494>
- [66] *Sam M., Radhika N., Saleh B.* Influence of boride, oxide, and carbide ceramics as secondary reinforcement in T6-A333 functionally graded hybrid composites // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. N 19. P. 28528–28547. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.167>
- [67] *Zhu Y. B., Ning N. Y., Sun Y., Zhang Q., Fu Q.* A new technique for preparing a filled type of polymeric gradient material // *Macromol. Mater. Eng.* 2006. V. 291. N 11. P. 1388–1396.
<https://doi.org/10.1002/mame.200600249>
- [68] *Hoffmann C., Rudloff J., Lang M., Hochrein T., Kretschmer K., Heidemeyer P., Bastian M.* New extrusion process for manufacturing radial functionally graded polymer materials // *AIP Conf. Proc. AIP Publ.*, 2016. V. 1779. N 1. ID 030001.
<https://doi.org/10.1063/1.4965471>
- [69] *Wang P., Zou B., Ding S., Zhuang Y., Liu J., Li L.* Functionally graded polyetheretherketone-based composites additively manufactured by material extrusion using a transition interface design method // *Composites. Part A: Appl. Sci. Manufacturing.* 2022. V. 158. ID 106977.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2022.106977>

- [70] *Nemat-Alla M., Ata M. H., Bayoumi M. R., Khair-Eldeen W.* Powder metallurgical fabrication and microstructural investigations of aluminum/steel functionally graded material // *Mater. Sci. Appl.* 2011. V. 2. N 12. P. 1708–1718. <http://dx.doi.org/10.4236/msa.2011.212228>
- [71] *Habeeb A. M., Salih N. A.* Fabrication and mechanical characterization of functionally graded NiTi/HA alloys // *J. Compos. Adv. Mater. / Revue des Composites et des Matériaux Avancés.* 2024. V. 34. N 1. P. 77–86. <https://doi.org/10.18280/rcma.340110>
- [72] *Du L., Bi S., Hu Y., Wang R., Zhu J., Zhang M., Niu Z.* A universal spray printing strategy to prepare gradient hybrid architectures // *Carbon Energy.* 2022. V. 4. N 4. P. 517–526. <https://doi.org/10.1002/cey2.181>
- [73] *Chung H., Das S.* Functionally graded Nylon-11/silica nanocomposites produced by selective laser sintering // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. V. 487. N 1–2. P. 251–257. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.10.082>
- [74] *Zhang W., Wang J., Zhu X., Lu X., Ling X.* A functionally graded material from stainless steel 304 to Fe–40Al fabricated by dual wire arc additive manufacturing // *J. Mater. Res. Technol.* 2024. V. 28. P. 3566–3572. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.12.268>
- [75] *Zhang Y., Wang J.* Fabrication of functionally graded porous polymer structures using thermal bonding lamination techniques // *Procedia Manuf.* 2017. V. 10. P. 866–875. <https://doi.org/10.1016/j.promfg.2017.07.073>
- [76] *Tagimalek H., Mahmoodi M.* Experimental evaluation of T-peel strength on functionally graded Al5083 and HDPE tri-laminated composites fabricated by colding-assisted friction stir additive manufacturing // *J. Adv. Joining Processes.* 2024. V. 9. ID 100174. <https://doi.org/10.1016/j.jajp.2023.100174>
- [77] *Kumar S.* Development of functionally graded materials by ultrasonic consolidation // *CIRP J. Manuf. Sci. Tech.* 2010. V. 3. N 1. P. 85–87. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2010.07.006>
- [78] *Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lavernia E. J.* Additive manufacturing of functionally graded materials: A review // *Mater. Sci. Eng. A.* 2019. V. 764. ID 138209. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138209>
- [79] *Loh G. H., Pei E., Harrison D., Monzón M. D.* An overview of functionally graded additive manufacturing // *Addit. Manuf.* 2018. V. 23. P. 34–44. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.06.023>
- [80] *Li Y., Feng Z., Hao L., Huang L., Xin C., Wang Y., Peijs T.* A review on functionally graded materials and structures via additive manufacturing: From multi-scale design to versatile functional properties // *Adv. Mater. Tech.* 2020. V. 5. N 6. ID 1900981. <https://doi.org/10.1002/admt.201900981>
- [81] *Leoni F., Dal Fabbro P., Rosso S., Grigolato L., Meneghello R., Concheri G., Savio G.* Functionally graded additive manufacturing: Bridging the gap between design and material extrusion // *Appl. Sci.* 2023. V. 13. N 3. ID 1467. <https://doi.org/10.3390/app13031467>
- [82] *Ituarte I. F., Boddeti N., Hassani V., Dunn M. L., Rosen D. W.* Design and additive manufacture of functionally graded structures based on digital materials // *Addit. Manuf.* 2019. V. 30. ID 100839. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100839>
- [83] *Zhang X., Wang J., Liu T.* 3D printing of polycaprolactone-based composites with diversely tunable mechanical gradients via multi-material fused deposition modeling // *Compos. Commun.* 2021. V. 23. ID 100600. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.100600>
- [84] *Wang J., Mubarak S., Dhamodharan D., Divakaran N., Wu L., Zhang X.* Fabrication of thermoplastic functionally gradient composite parts with anisotropic thermal conductive properties based on multicomponent fused deposition modeling 3D printing // *Compos. Commun.* 2020. V. 19. P. 142–146. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.03.012>
- [85] *Ren L., Song Z., Liu H., Han Q., Zhao C., Derby B., Ren L.* 3D printing of materials with spatially non-linearly varying properties // *Mater. Des.* 2018. V. 156. P. 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.07.012>
- [86] *Nohut S., Schwentenwein M.* Vat photopolymerization additive manufacturing of functionally graded materials: A review // *J. Manuf. Mater. Process.* 2022. V. 6. N 1. ID 17. <https://doi.org/10.3390/jmmp6010017>
- [87] *Kieback B., Neubrand A., Riedel H.* Processing techniques for functionally graded materials // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 362. N 1–2. P. 81–106. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00578-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00578-1)
- [88] *Dror M., Elzabee M. Z., Berry G. C.* Gradient interpenetrating polymer networks. I. Poly(ether urethane) and polyacrylamide IPN // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. N 6. P. 1741–1757. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070260601>
- [89] *Elzabee M. Z., Dror M., Berry G. C.* Gradient interpenetrating polymer networks. I. Polyacrylamide gradients in poly(ether urethane) // *J. Appl. Polym. Sci.* 1983. V. 28. N 7. P. 2151–2166. <https://doi.org/10.1002/app.1983.070280703>
- [90] *Shen M., Bever M. B.* Gradients in polymeric materials // *J. Mater. Sci.* 1972. V. 7. P. 741–746.
- [91] *Сергеева Л. М., Горбач Л. А.* Градиентные взаимопроницающие полимерные сетки: получение и свойства // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. № 4. С. 367–376. <https://doi.org/10.1070/RC1996v065n04ABEH000215>

- [108] Guo R., Xian G., Li C., Huang X., Xin M. Effect of fiber hybridization types on the mechanical properties of carbon/glass fiber reinforced polymer composite rod // *Mechanics Advanced Mater. Structures*. 2022. V. 29. N 27. P. 6288–6300. <https://doi.org/10.1080/15376494.2021.1974620>
- [109] Андреанова К. А., Халиков А. А., Беззаметнов О. Н., Амирова Л. М. Функционально-градиентный углепластик на основе эпоксидной матрицы, модифицированной термоэластопластом // *Вопр. материаловедения*. 2023. № 3 (115). С. 170–177. <https://doi.org/10.22349/1994-6716-2023-115-3-170-177>
- [110] Kumar S., Reddy K. M., Kumar A., Devi G. R. Development and characterization of polymer-ceramic continuous fiber reinforced functionally graded composites for aerospace application // *Aerospace Sci. Technol*. 2013. V. 26. N 1. P. 185–191. <https://doi.org/10.1016/j.ast.2012.04.002>
- [111] Protsenko A. E., Telesh V. V. Inhibition and catalysis as a method to improve the mechanical properties of a fiberglass-reinforced plastic // *Mech. Compos. Mater*. 2015. V. 51. P. 555–560. <https://doi.org/10.1007/s11029-015-9526-3>
- [112] Амирова Л. М., Андреанова К. А. Градиентные полимерные материалы на основе эпоксидных олигомеров. I. Исследование распределения состава по сечению // *Материаловедение*. 2007. № 9. С. 19–25. <https://www.elibrary.ru/iitnrx>
- [113] Амирова Л. М., Андреанова К. А., Бухараев А. А., Фомин В. П. Формирование полимерных пленок с градиентом состава и свойств по сечению на основе ограниченно совместимых эпоксиолигомеров // *ЖПХ*. 2002. Т. 75. № 9. С. 1505–1508. <https://www.elibrary.ru/zbxitq> [Amirova L. M., Andrianova K. A., Bukharaev A. A., Fomin V. P. Preparation of polymeric films with a gradient of composition and properties across the thickness from limitedly compatible epoxy oligomers // *Russ. J. Appl. Chem*. 2002. V. 75. N 9. P. 1473–1476. <https://doi.org/10.1023/A:1022245432707>].
- [114] Абдрахманова Л. А., Фахрутдинова В. Х., Хозин В. Г. Диффузионная модификация полиметилметакрилата олигоэфиракрилатами // *ЖПХ*. 2003. Т. 76. № 11. С. 1883–1885. <https://www.elibrary.ru/paysyx> [Abdrakhmanova L. A., Fakhrutdinova V. Kh., Khozin V. G. Diffusion modification of polymethyl methacrylate with oligoglycol acrylates // *Russ. J. Appl. Chem*. 2003. V. 76. N 11. P. 1832–1834. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000018694.53039.50>].
- [115] Чалых А. Е., Герасимов В. К., Никулова У. В., Ежова А. А., Грицкова И. А. Структура латексных частиц полистирола по данным электронной микроскопии // *Изв. АН. Сер. хим*. 2019. № 9. С. 1735–1740. <https://www.elibrary.ru/bknhgv>
- [Chalykh A. E., Gerasimov V. K., Nikulova U. V., Ezhova A. A., Gritskova I. A. Structure of polystyrene latex particles determined by electron microscopy // *Russ. Chem. Bull*. 2019. V. 68. N 9. P. 1735–1740. <https://doi.org/10.1007/s11172-019-2618-9>].
- [116] Чалых А. Е., Никулова У. В., Герасимов В. К., Хасбиуллин Р. Р. Фазовая структура блок- и градиентных сополимеров бутилакрилата и стирола // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А*. 2020. Т. 62. № 2. С. 89–97. <https://www.elibrary.ru/jlrtly> [Chalykh A. E., Nikulova U. V., Gerasimov V. K., Khasbiullin R. R. Phase structure of block and gradient copolymers of butyl acrylate and styrene // *Polym. Sci. Ser. A*. 2020. V. 62. N 2. P. 85–93. <https://doi.org/10.1134/S0965545X20010010>].
- [117] Андреанова К. А., Рыбаков В. В., Амирова Л. М., Сидоров И. Н. Изучение процесса расслоения ограниченно совместимых олигомеров при получении градиентных полимерных покрытий // *Материаловедение*. 2011. № 5. С. 12–17. <https://www.elibrary.ru/ntcjbpb>
- [118] Smoleń J., Olesik P., Jala J., Myalska-Głowacka H., Godzierz M., Koziol M. Application of mathematical and experimental approach in description of sedimentation of powder fillers in epoxy resin // *Materials*. 2021. V. 14. N 24. ID 7520. <https://doi.org/10.3390/ma14247520>
- [119] Majzoobi G. H., Rahmani K., Mohammadi M., Bakhtiari H., Das R. Tribological behaviour of Ti/HA and Ti/SiO₂ functionally graded materials fabricated at different strain rates // *Biotribology*. 2023. V. 35. ID 100233. <https://doi.org/10.1016/j.biotri.2022.100233>
- [120] Boggarapu V., Sreekanth P. S. R., Peddakondigalla V. B. Microstructure, mechanical and tribological properties of Al/Cu functionally graded material fabricated through powder metallurgy // *J. Eng. Res*. 2023. ID 100119. <https://doi.org/10.1016/j.jer.2023.100119>
- [121] Tayyebi M., Alizadeh M. Thermal and wear properties of Al/Cu functionally graded metal matrix composite produced by severe plastic deformation method // *J. Manuf. Process*. 2023. V. 85. P. 515–526. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.11.059>
- [122] Boggarapu V., Rama Sreekanth P. S., Peddakondigalla V. B., Parvathaneni P. P., Ojha S., Gujjala J., Gujjala R. Experimental study on tribological behavior of aluminum-copper functionally graded material // *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications*. 2023. V. 237. N 7. P. 1592–1601. <https://doi.org/10.1177/14644207221150095>
- [123] Prudhvidhar K., Vamshi K., Rohith Kumar B., Manjunath Y. M., Ojha S., Raja Narendar Reddy K., Gujjala R. A review on fabrication, mechanical and tribological behaviour of polymer functional

- graded material // Recent trends in product design and intelligent manufacturing systems. Lecture notes in mechanical engineering / Eds B. Deepak, M. R. Bahubalendruni, D. Parhi, B. B. Biswal. Springer, Singapore. P. 535–543.
https://doi.org/10.1007/978-981-19-4606-6_49
- [124] *Martin G. C., Enssani E., Shen M.* Mechanical behavior of gradient polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1981. V. 26. N 5. P. 1465–1473.
<https://doi.org/10.1002/app.1981.070260503>
- [125] *Thai S., Nguyen V. X., Lieu Q. X.* Bending and free vibration analyses of multi-directional functionally graded plates in thermal environment: A three-dimensional isogeometric analysis approach // *Compos. Struct.* 2022. ID 115797.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115797>
- [126] *Shen L., Wang J., Lu D., Chen W., Yang B.* A series of elasticity solutions for flexural responses of functionally graded annular sector plates // *Eng. Struct.* 2022. V. 256. ID 114070.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2022.114070>
- [127] *Zhou L.* Similitude analysis of free vibration of functionally graded material cylinders under thermal environment // *Mech. Sys. Signal Process.* 2022. V. 170. ID 108821.
<https://doi.org/10.1016/j.ymsp.2022.108821>
- [128] *Dogan A.* Quasi-static and dynamic response of functionally graded viscoelastic plates // *Compos. Struct.* 2022. V. 280. ID 114883.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114883>
- [129] *Yang W., Poursaghar A., Chen Z.* Non-fourier thermal fracture analysis of a griffith interface crack in orthotropic functionally graded coating/substrate structure // *Appl. Math. Model.* 2022. V. 104. P. 548–566. <https://doi.org/10.1016/j.apm.2021.12.006>
- [130] *Iqbal M. D., Birk C., Ooi E. T., Pramod A. L. N., Natarajan S., Gravenkamp H., Song C.* Thermoelastic fracture analysis of functionally graded materials using the scaled boundary finite element method // *Eng. Fract. Mech.* 2022. V. 264. ID 108305.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2022.108305>
- [131] *Gayen D.* Analysis of temperature, displacement, and stress in shafts made of functionally graded materials with various grading laws // *Adv. Eng. Mater.* 2022. V. 24. N 5. ID 2101328.
<https://doi.org/10.1002/adem.202101328>
- [132] *Сидоров И. Н., Андрианова К. А., Рыбаков В. В., Аморова Л. М.* Теоретико-экспериментальный метод определения модуля упругости и коэффициента температурного расширения в градиентных полимерных материалах // *Материаловедение.* 2011. № 7. С. 5–13.
<https://www.elibrary.ru/nxbacf>
- [133] *Suethao S., Shah D. U., Smithipong W.* Recent progress in processing functionally graded polymer foams // *Materials.* 2020. V. 13. N 18. ID 4060.
<https://doi.org/10.3390/ma13184060>
- [134] *Cusson E., Akbarzadeh A. H., Therriault D., Rodrigue D.* Density graded polyethylene foams: Effect of processing conditions on mechanical properties // *Cellular Polym.* 2019. V. 38. N 1–2. P. 3–14. <https://doi.org/10.1177/0262489319839632>
- [135] *Al Jahwari F., Huang Y., Naguib H. E., Lo J.* Relation of impact strength to the microstructure of functionally graded porous structures of acrylonitrile butadiene styrene (ABS) foamed by thermally activated microspheres // *Polymer.* 2016. V. 98. P. 270–281.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.045>
- [136] *Wang G., Liu J., Zhao J., Li S., Zhao G., Park C. B.* Structure-gradient thermoplastic polyurethane foams with enhanced resilience derived by microcellular foaming // *J. Supercritical Fluids.* 2022. V. 188. ID 105667.
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2022.105667>
- [137] *Tomin M., Török D., Pászthy T., Kmetty Á.* Deformation analysis in impact testing of functionally graded foams by the image processing of high-speed camera recordings // *Polym. Testing.* 2023. V. 122. ID 108014.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2023.108014>
- [138] *Fathi R., Wei H., Saleh B., Radhika N., Jiang J., Ma A., Ostrikov K. K.* Past and present of functionally graded coatings: Advancements and future challenges // *Appl. Mater. Today.* 2022. V. 26. ID 101373.
<https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101373>
- [139] Пат. РФ 2425080 (опубл. 2011). Способ получения антифрикционных градиентных покрытий.
- [140] Пат. РФ 2490292 (опубл. 2013). Способ получения антиадгезионных покрытий.
- [141] Пат. РФ 2424905 (опубл. 2011). Способ получения теплоизоляционного градиентного покрытия.
- [142] *Puri R. G., Khanna A. S.* Intumescent coatings: A review on recent progress // *J. Coat. Technol. Res.* 2017. V. 14. P. 1–20.
<https://doi.org/10.1007/s11998-016-9815-3>
- [143] *Zeng Y., Weinell C. E., Dam-Johansen K., Ring L., Kiil S.* Effects of coating ingredients on the thermal properties and morphological structures of hydrocarbon intumescent coating chars // *Prog. Org. Coat.* 2020. V. 143. ID 105626.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105626>
- [144] *Гаращенко А. Н., Берлин А. А., Кульков А. А.* Способы и средства обеспечения требуемых показателей пожаробезопасности конструкций из полимерных композитов (обзор) // *Пожаровзрывобезопасность.* 2019. Т. 28. № 2. С. 9–30. <https://www.elibrary.ru/flhrna>
- [145] *Халтуринский Н. А., Крупкин В. Г.* О механизме образования огнезащитных вспучивающихся по-

- крытий // Пожаровзрывобезопасность. 2011. Т. 20. № 10. С. 33–36.
<https://www.elibrary.ru/ohkwuv>
- [146] Пат. РФ 2425078 (опубл. 2011). Огнезащитная вспучивающаяся композиция.
- [147] *Panigrahi S. K., Nimje S. V.* Design and analysis of functionally graded adhesively bonded joints of FRP composites. CRC Press, 2022. P. 1–15.
- [148] *Dos Reis M. Q., Marques E. A. S., Carbas R. J. C., Da Silva L. F. M.* Functionally graded adherends in adhesive joints: An overview // *J. Adv. Joining Process.* 2020. V. 2. ID 100033.
<https://doi.org/10.1016/j.jajp.2020.100033>
- [149] *Marques E. A. S., Carbas R. J. C., Akhavan-Safar A., da Silva L. F.* Improving joint performance through graded materials and geometries // *Advances Structural Adhesive Bonding.* 2023. P. 1077–1104. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91214-3.00028-4>
- [150] *Safri S. N. A., Sultan M. T. H., Jawaid M., Jayakrishna K.* Impact behavior of hybrid composites for structural applications: A review // *Composites. Part B: Engineering.* 2018. V. 133. P. 112–121.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.09.008>
- [151] *Li S., Cheng P., Ahzi S., Peng Y., Wang K., Chinesta F., Correia J. P. M.* Advances in hybrid fibers reinforced polymer-based composites prepared by FDM: A review on mechanical properties and prospects // *Compos. Commun.* 2023. V. 40. ID 101592.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2023.101592>
- [152] *Swolfs Y., Verpoest I., Gorbatikh L.* Recent advances in fibre-hybrid composites: Materials selection, opportunities and applications // *Int. Mater. Rev.* 2019. V. 64. N 4. P. 181–215.
<https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1467365>
- [153] *Yang J., Wu H., Kitipornchai S.* Buckling and postbuckling of functionally graded multilayer graphene platelet-reinforced composite beams // *Compos. Struct.* 2017. V. 161. P. 111–118.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.11.048>
- [154] *Zhao S., Zhao Z., Yang Z., Ke L., Kitipornchai S., Yang J.* Functionally graded graphene reinforced composite structures: A review // *Eng. Struct.* 2020. V. 210. ID 110339.
<https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2020.110339>
- [155] *Soni S. K., Thomas B., Swain A., Roy T.* Functionally graded carbon nanotubes reinforced composite structures: An extensive review // *Compos. Struct.* 2022. V. 299. ID 116075.
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116075>
- [156] *Koizumi M., Niino M.* Overview of FGM research in Japan // *MRS Bull.* 1995. V. 20. P. 19–24.
<https://doi.org/10.1557/S0883769400048867>
- [157] *Muthutantri A., Huang J., Edirisinghe M.* Novel preparation of graded porous structures for medical engineering // *J. Royal Soc. Interface.* 2008. V. 5. N 29. P. 1459–1467.
<https://doi.org/10.1098/rsif.2008.0092>
- [158] *Dubey A., Jaiswal S., Lahiri D.* Promises of functionally graded material in bone regeneration: Current trends, properties, and challenges // *ACS Biomaterials Sci. Eng.* 2022. V. 8. N 3. P. 1001–1027.
<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.1c01416>
- [159] *Sola A., Bellucci D., Cannillo V.* Functionally graded materials for orthopedic applications — an update on design and manufacturing // *Biotechnol. Adv.* 2016. V. 34. N 5. P. 504–531.
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.12.013>
- [160] *Karimi M., Asadi-Eydivand M., Abolfathi N., Chehrehsaz Y., Solati-Hashjin M.* The effect of pore size and layout on mechanical and biological properties of 3D-printed bone scaffolds with gradient porosity // *Polym. Compos.* 2023. V. 44. N 2. P. 1343–1359. <https://doi.org/10.1002/pc.27174>
- [161] *Сперанская Т. А., Тарутина Л. И.* Оптические свойства полимеров. Л.: Химия, 1976. С. 112–113.
- [162] *Rashed A. N. Z., Satheesh Kumar S., Tabbour M. S. F., Sundararajan T. V. P., Maheswar R.* Different graded refractive index fiber profiles design for the control of losses and dispersion effects // *J. Opt. Commun.* 2022. V. 43. N 4. P. 555–562.
<https://doi.org/10.1515/joc-2019-0036>
- [163] *Попов Н. Н., Филонов А. С., Донцов Г. А., Ильин В. Г., Матвеев Д. С., Сагалаев Д. А.* Перспективные функциональные градиентные оптические среды для оптических модулей космических аппаратов // *Изв. вузов. Геодезия и аэрофотосъемка.* 2014. № 2. С. 127–133.
<https://www.elibrary.ru/smxxad>
- [164] *Liu J. H., Chen J. L., Wang H. Y., Tsai F. R.* Fabrication of a gradient refractive index (GRIN) plastic rod using the novel process of centrifugal diffusing polymerization // *Macromol. Chem. Phys.* 2000. V. 201. N 1. P. 126–131. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(2000101\)201:1<126::AID-MACP126>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(2000101)201:1<126::AID-MACP126>3.0.CO;2-S)
- [165] Пат. РФ 2222430 (опубл. 2004). Способ получения полимерных материалов с градиентом показателя преломления для светофокусирующих элементов.
- [166] *Андреанова К. А., Амирова Л. М.* Защитные полимерные покрытия с градиентом состава и свойств // *Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал.* 2018. № 1 (6). С. 37–49.
<https://www.elibrary.ru/jicndl>
- [167] *Селяев В. П., Низина Т. А., Лазарев А. Л., Ланкина Ю. А., Цыганов В. В.* Функционально-градиентные покрытия на основе полимерных связующих // *Изв. вузов. Строительство.* 2007. № 7. С. 36–40. <https://www.elibrary.ru/ibqaxl>

- [168] *Sahoo S. K., Mohapatra B. G., Patro S. K., Acharya P. K.* Performance of functionally graded concrete made of layered technique — a review // *Recent Developments in Sustainable Infrastructure (ICRDSI-2020) — Structure and construction management. Lecture notes in civil engineering / Eds B. B. Das, C. P. Gomez, B.G. Mohapatra.* V. 221. Springer, Singapore.
https://doi.org/10.1007/978-981-16-8433-3_52
- [169] *Mueller E., Drašar Č., Schilz J., & Kaysser W. A.* Functionally graded materials for sensor and energy applications // *Mater. Sci. Eng. A.* 2003. V. 362. N 1–2. P. 17–39.
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(03\)00581-1](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(03)00581-1)
- [170] *Mantese J. V., Alpay S. P.* Graded ferroelectrics, transpacitors and transponents. New York: Springer, 2006. P. 67–89.
- [171] *Song H. C., Zhou J. E., Maurya D., Yan Y., Wang Y. U., Priya S.* Compositionally graded multilayer ceramic capacitors // *Sci. Rep.* 2017. V. 7. N 1. ID 12353.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-12402-7>
- [172] *Liu Y., Luo H., Wang F., Xiao Z., Yang C., Li X., Zhang D.* Enhanced energy density and efficiency of all-organic composites by designing a multilayer gradient structure // *J. Mater. Chem. C.* 2023. N 11. P. 10985–10992.
<https://doi.org/10.1039/D3TC01845H>
- [173] *Ruiz V. M., Sirera R., Martínez J. M., González-Benito J.* Solution blow spun graded dielectrics based on poly (vinylidene fluoride)/multi-walled carbon nanotubes nanocomposites // *Eur. Polym. J.* 2020. V. 122. ID 109397.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109397>
- [174] *Gilmore P., Sundaresan V. B.* A functionally graded cathode architecture for extending the cycle-life of potassium-oxygen batteries // *Batteries & Supercaps.* 2019. V. 2. N 8. P. 678–687.
<https://doi.org/10.1002/batt.201900025>
- [175] *Wu J., Ju Z., Zhang X., Marschilok A. C., Takeuchi K. J., Wang H., Yu G.* Gradient design for high-energy and high-power batteries // *Adv. Mater.* 2022. V. 34. N 29. ID 2202780.
<https://doi.org/10.1002/adma.202202780>
- [176] *Wang Z., Ni J., Li L.* Gradient designs for efficient sodium batteries // *ACS Energy Lett.* 2022. V. 7. N 11. P. 4106–4117.
<https://doi.org/10.1002/adma.202202780>
- [177] *Liu Y., Sun C., Lu Y., Lin X., Chen M., Xie Y., Yan W.* Lamellar-structured anodes based on lithiophilic gradient enable dendrite-free lithium metal batteries with high capacity loading and fast-charging capability // *Chem. Eng. J.* 2023. V. 451. ID 138570.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138570>
- [178] *Deng C., Chen N., Hou C., Liu H., Zhou Z., Chen R.* Enhancing interfacial contact in solid-state batteries with a gradient composite solid electrolyte // *Small.* 2021. V. 17. N 18. ID 2006578.
<https://doi.org/10.1002/smll.202006578>
- [179] *Qin G., Liu Y., Zhang W., He W., Su X., Lv Q., Yang J.* Integrated supercapacitor with self-healing, arbitrary deformability and anti-freezing based on gradient interface structure from electrode to electrolyte // *J. Colloid Interface Sci.* 2023. V. 635. P. 427–440.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2022.12.164>
- [180] *Yao L., Zheng K., Koripally N., Eedugurala N., Azoulay J. D., Zhang X., Ng T. N.* Structural pseudocapacitors with reinforced interfaces to increase multifunctional efficiency // *Sci. Adv.* 2023. V. 9. N 25. ID eadh0069.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.adh0069>
-

ГЕОПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: ПРОБЛЕМЫ, ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ (обзор)

© Ю. А. Аликина, А. А. Алексеев, О. Ю. Голубева

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова,
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2
E-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в Редакцию 19 марта 2024 г.

После доработки 14 мая 2024 г.

Принята к публикации 23 мая 2024 г.

В обзоре проанализировано состояние исследований в области разработки геополлимерных материалов, представляющих собой продукты щелочной активации алюмосиликатного сырья. Рассмотрены химическая природа процесса формирования геополлимеров, основные стадии их получения, факторы, влияющие на прочностные характеристики, а также перспективные направления применения геополлимерных материалов. Оценено современное состояние исследований в Российской Федерации и перспективы развития данного направления с учетом имеющегося научно-технического задела и сырьевой базы. Выделены наиболее значимые направления развития работ по получению геополлимерных материалов.

Ключевые слова: геополлимеры; щелочная активация; каолин; метакаолин; зола уноса

DOI: 10.31857/S0044461824020026; EDN: DVMEGO

Введение

Геополлимеры являются бесцементными вяжущими материалами, которые в скором времени могут стать полноценным аналогом портландцементу и бетону, получаемому на его основе [1]. В настоящее время портландцемент является важным материалом, используемым в строительной промышленности во всем мире. Его широкое применение обусловлено относительно низкой ценой, долговечностью, доступностью сырья и способностью принимать любую форму [2]. Высокие темпы роста производства портландцемента представляют большую опасность для окружающей среды из-за значительного объема выбрасываемого в атмосферу CO_2 [3], составляющего ~7% [2, 4] от общего объема всех выбросов [3–6]. На каждую тонну произведенного цемента в зави-

симости от технологии приходится около 0.7–1.5 т CO_2 [7, 8]. В связи с этим поиск альтернативных минеральных вяжущих веществ, производство, использование и утилизация которых будет отвечать современным экологическим стандартам, является актуальной задачей. Кроме того, в настоящее время отмечаются активные темпы роста выработки твердых промышленных и бытовых отходов [9]. Существуют различные методы их утилизации, такие как разложение, механическое измельчение, сжигание и газификация, однако и они сопряжены с образованием остатков, которые вызывают вторичное загрязнение окружающей среды [10]. Некоторые из предлагаемых подходов снижения негативного воздействия производства портландцемента и бетона на окружающую среду заключаются в частичном или полном переходе на альтернативные вяжущие

материалы [9], для получения которых могут быть использованы различные твердые отходы.

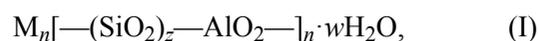
Геополимерные материалы в последнее время привлекли значительное внимание исследователей, так как процесс их получения характеризуется низкими выбросами CO_2 , невысокими температурами обжига сырья и возможностью использования промышленных отходов для их синтеза [10–13]. Кроме того, геополимерные материалы обладают следующими достоинствами: высокая прочность на сжатие и изгиб [14, 15], химическая стойкость (устойчивость к воздействию кислот, хлоридных и сульфатных сред) [16, 17], устойчивость к циклическому замораживанию и оттаиванию (что делает возможным применение данных материалов в условиях арктического и субарктического климата), огнестойкость [18], возможность варьирования модуля упругости и реологических свойств геополимерного материала (текучесть свежей суспензии, регулируемое время схватывания) [19], высокие гидроизоляционные характеристики [20], возможность получения пористых материалов. Применение геополимеров является также потенциальным решением проблемы утилизации таких промышленных отходов, как доменный шлак [21–24], зола уноса [25–28] и красный шлам [29].

В настоящее время геополимеры занимают малую долю рынка вяжущих веществ, однако в некоторых странах уже существуют успешно эксплуатируемые объекты, при строительстве которых были использованы геополимерные материалы [30]. Первое жилое здание из геополимерных материалов было построено в Липецке в 1989 г. [31]. В 2013 г. геополимеры были применены для создания несущих конструкций здания Института глобальных изменений Университета Квинсленда, Австралия [32]. В 2014 г. в Австралии геополимерный бетон был использован для строительства взлетно-посадочных полос аэропорта Брисбена. Многочисленные исследователи показали, что геополимер может быть использован в качестве материала для строительства дорожной инфраструктуры [33]. Другие возможные применения геополимерных материалов включают разработку материалов для 3D-печати, получение теплоизолирующих и огнеупорных материалов, химически стойких покрытий, катализаторов, адсорбентов, материалов для иммобилизации опасных и радиоактивных отходов, материалов медицинского назначения [34–35].

Цель обзора — анализ состояния исследований в области геополимерных материалов в мире и в Российской Федерации, а также формулировка основных наиболее перспективных направлений развития исследований данных материалов.

Химическая природа геополимеров

Геополимерами называются активированные щелочью неорганические материалы с высоким содержанием алюмосиликатов и низким содержанием соединений кальция [36–39]. Геополимеры представляют собой аморфные или полукристаллические материалы, состоящие из полимерных плоских и объемных алюмосиликатных сеток. Основными структурными единицами сеток являются тетраэдры $[\text{AlO}_4]$ и $[\text{SiO}_4]$, количество и порядок чередования которых определяет физико-химические свойства и область применения материала [1, 36]. Общая формула геополимера может быть представлена в виде



где M — катион (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}), n — степень поликонденсации, $z \geq 1$.

Данная структура по предложению J. Davidovits [1] названа полисиалатной сетью, а мономерное звено — сиалатом (сокращение от силоксоалюмината). Катионы, находящиеся в геополимере, компенсируют отрицательный заряд алюминатных тетраэдров. Количество кремниевых групп в мономерном звене геополимера влияет на пространственную размерность полисиалатной сети. При значениях z от 1 до 3 наблюдается образование преимущественно трехмерной структуры, при более высоких значениях данного параметра в структуре геополимера появляется значительное количество двумерных сеток. Геополимеры с трехмерной структурой применяются для получения керамики, вяжущих веществ и материалов, иммобилизирующих радиоактивные и токсичные отходы, двумерные структуры используются для получения покрытий и герметизирующих материалов [1, 36].

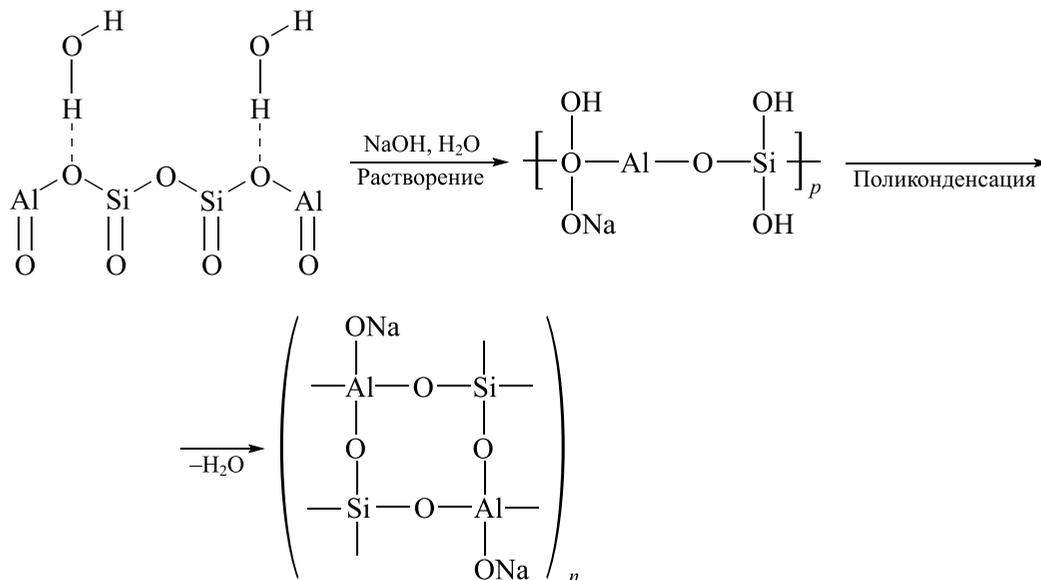
Механизмы образования твердой фазы геополимера и портландцемента различаются из-за разной физико-химической природы материалов-прекурсоров. Твердение цементной смеси осуществляется за счет реакций гидратации кальциевых силикатов различного состава [40, 41]. Образование геополимера происходит при взаимодействии исходного алюмосиликатного термоактивированного материала-прекурсора со щелочным активатором — раствором щелочи и (или) Na_2SiO_3 или K_2SiO_3 [42–45]. Реакция отверждения может протекать при различных температурах (до 90°C) в зависимости от состава исходной смеси [46–48]. Исследование физико-химических процессов, происходящих в материалах, активированных щелочью, было начато в 1950-е годы В. Д. Глуховским [49]. Дальнейшее развитие теорети-

ческих представлений о реакции геополиконденсации представлено в работах С. Shi [50], А. Fernandez-Jimenez [51], Р. Duxson и J. Provis [52].

На сегодняшний день исследователи сходятся во мнении, что процесс геополимеризации представляет собой совокупность последовательных стадий. На первой стадии происходит частичное растворение алюмосиликатного прекурсора. В результате разрыва связей Si—O—Si и Si—O—Al образуются силикатные и алюминатные мономеры, которые вступают в реакцию с образованием олигомеров [53, 54]. В момент достижения равновесного состояния раствор становится пересыщенным олигомерами, которые в свою очередь поликонденсируются в гель. Постепенно фрагменты полисиалатной сети конденсируются и теряют подвижность. Продолжительность стадий растворения и поликонденсации можно установить по изменению реологических характеристик геополимерной пасты [55]. При растворении алю-

мосиликатного прекурсора наблюдается незначительное изменение реологических параметров, что объясняется малым изменением структуры системы. На этапе геополиконденсации отмечается резкий рост значений эффективной вязкости и касательных напряжений сдвига раствора, что говорит об образовании в системе полимерной сети. После формирования крупных фрагментов геополимерной сети начинается их взаимная поликонденсация с образованием поверхности раздела фаз [56]. При протекании процесса геополиконденсации вода ведет себя как реакционноспособная среда, которая расходуется на стадии растворения и гидролиза и выделяется на стадии поликонденсации.

Стадии процесса геополиконденсации протекают параллельно, поэтому существуют определенные сложности при их дифференциации и изучении [42–44, 51]. На схеме (II) приведены основные стадии образования геополимерной матрицы.



(II)

Технология получения геополимерных материалов

Основными технологическими стадиями процесса получения геополимеров являются: термоактивация алюмосиликатного прекурсора (750–850°C), смешение термоактивированного материала и щелочного активатора, формование и отверждение полученной геополимерной пасты [43]. Для получения пористых геополимеров в реакционную смесь вводятся различные вспенивающие агенты (например, H₂O₂ или Al) [57] и поверхностно-активные вещества, варьирование концентраций которых приводит к получению

геополимеров с различным распределением пор по размерам.

В качестве сырья для получения геополимеров могут использоваться алюмосиликатные материалы природного и техногенного происхождения, такие как минералы подгруппы каолинита, бентонит (минерал группы смектита, в состав которого входит преимущественно монтмориллонит) [58, 59], зола уноса [60], красный шлам [61], доменные шлаки и другие промышленные отходы [62]. Основное требование к материалам-прекурсорах геополимеров — повышенное содержание Al₂O₃ и SiO₂, предпочтительно в реакционноспособной аморфной форме [29].

Прекурсоры геополимеров существенно различаются по морфологии частиц [39], химическому, гранулометрическому и фазовому составу, что существенно затрудняет изучение параметров и закономерностей процесса геополимеризации, а также прогнозирование свойств получаемых геополимеров, что в свою очередь лимитирует внедрение геополимерных материалов в технику и промышленность.

Наиболее широко используемыми прекурсорами для получения геополимеров являются минералы подгруппы каолинита [36, 62–64], которые обладают высокой пуццолановой активностью и простым химическим составом. К данным минералам относятся каолинит, галлуазит, диккит и накрит, имеющие общую формулу $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Некоторые исследователи сообщают о возможности использования в качестве сырья для получения геополимеров и других алюмосиликатных минералов [65–69] — цеолитов, диатомитов, опоки и др. Внешний вид образцов геополимеров, синтезированных из различных алюмосиликатных прекурсоров, представлен на рис. 1.

Среди описанных в литературе методик синтеза геополимеров достаточно сложно выделить единую стандартизированную технологию получения геополимерного материала с заданными свойствами даже для наиболее часто используемых прекурсоров. В каждом случае выбор технологических параметров при использовании того или иного сырья осуществляется опытным путем и требует проведения значительного количества экспериментов. В

настоящее время отсутствуют научно обоснованные подходы к подбору технологических параметров при получении геополимерных материалов — соотношения исходных компонентов, температуры и продолжительности термообработок, количества добавок и т. д. В свою очередь недостаточная изученность процесса формирования геополимеров усложняет прогнозирование эксплуатационных свойств геополимерных материалов, что лимитирует широкое внедрение геополимерных материалов в технику и промышленность.

Факторы, влияющие на прочность геополимеров

Механическая прочность геополимерного материала существенно зависит от соотношений компонентов в начальной смеси. Так, в работе [70] показано, что прочность геополимера зависит от следующих соотношений: Si/Al, жидкость:твердое (ж:т), Al/Na, H_2O/Na . Некоторые исследователи отмечают, что наилучшие результаты прочности на сжатие достигаются при Si/Al = 2 [44]. При отношениях Si/Al < 1 геополимеконденсация не наблюдается [71], а при Si/Al > 2 возрастает количество непрореагировавших частиц материала-прекурсора, что приводит к снижению прочности на сжатие [72]. Варьирование отношения Al/Na показало, что наибольшая прочность на сжатие может быть достигнута, когда его значение близко к 1. Отношение H_2O/Na не оказывает существенного влияния на развитие прочности на сжатие, однако обычно этот параметр поддерживается равным 11 [44].

При одинаковых значениях Si/Al может варьироваться соотношение ж:т, что существенно влияет на прочность получаемого материала. Соотношение ж:т значительно зависит от материала-прекурсора и определяет реологические свойства геополимерной пасты. Увеличение значения ж:т снижает прочность на сжатие, однако при недостаточном количестве жидкой фазы снижается степень конверсии исходного сырья и значительно увеличивается вязкость геополимерной суспензии [73]. Как указывается в работе [74], проведение синтеза геополимеров возможно при более низких значениях ж:т, чем для портландцемента.

В литературе описано большое количество методик получения геополимерных материалов с различными соотношениями компонентов в исходной смеси, однако наиболее механически прочные материалы получают при соблюдении указанных оптимальных соотношений. Так, в работе [75] описана технология получения геополимера на основе метакаолинита



Рис. 1. Геополимерные материалы, полученные на основе природного каолинита, бентонита, золы уноса и синтетического каолинита (материалы авторов).

с прочностью на сжатие ~ 75 МПа при отношениях $\text{Si}/\text{Al} = 1.90$, $\text{Na}/\text{Al} = 1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$. В качестве активатора авторы используют раствор Na_2SiO_3 . В работе [76] проведено исследование геополимеров на основе метакаолина в различном диапазоне мольных соотношений Si/Al . Установлено, что максимальная прочность на сжатие (37 МПа) достигается при отношении $\text{Si}/\text{Al} = 1.67$, а отношения Na/Al и $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ равны 1 и 12 соответственно. Авторы работ [77, 78] получили прочность на сжатие 61 и 48 МПа соответственно при молярном отношении $\text{Si}/\text{Al} \approx 2$.

Условия отверждения также значительно влияют на скорость и полноту протекания реакций геополиконденсации в геополимерной суспензии [79] и растворения алюмосиликатного прекурсора [80–82]. В целом большинство исследователей приходят к выводу, что повышение температуры и увеличение времени отверждения способствуют получению более однородных геополимеров, что в свою очередь благоприятно сказывается на механических свойствах [15, 79, 80]. Так, в работе [83] получены следующие основные выводы о влиянии температуры отверждения на микроструктуру геополимеров:

— при температуре 20°C в геополимере могут образовываться трещины, это может быть связано с низкой степенью конверсии материала-прекурсора и снижением количества геля $\text{Na}-\text{Al}-\text{Si}-\text{H}_2\text{O}$ в матрице геополимера;

— при температурах $60-80^\circ\text{C}$ геополимер обладает однородной структурой и характеризуется более высокими показателями прочности на сжатие;

— при температуре выше 100°C в объеме геополимера формируются трещины. Кроме того, при данных температурах на поверхности геополимера наблюдалось образование Na_2CO_3 , что, по мнению авторов, связано с увеличением скорости испарения воды и взаимодействия щелочного активатора с CO_2 . Карбонизация геополимера снижает щелочность среды и, как следствие, растворение материала-прекурсора, что негативно сказывается на механических свойствах геополимера. В работе [84] сообщается, что при повышении температуры отверждения уменьшается пористость геополимера.

Тип активатора также существенно влияет на механические характеристики геополимерных материалов. К наиболее часто применяемым щелочным активаторам можно отнести NaOH , Na_2SiO_3 , KOH и K_2SiO_3 [85, 86]. Было показано, что геополимеры, полученные в присутствии K_2SiO_3 и KOH , характеризуются более высокой механической прочностью, чем в случае применения Na_2SiO_3 и NaOH [87, 88]. Наиболее высокие значения прочности на сжатие

имеют геополимеры, полученные на основе смеси калий- и натрийсодержащих щелочных реагентов [89]. Присутствие в составе раствора силиката щелочного металла приводит к улучшению микроструктуры и прочностных свойств геополимера [90]. Некоторые исследователи (например, [91]) сообщают о возможности использования твердого щелочного активатора (Na_2SiO_3), применение которого более безопасно и позволяет получать цементобразную смесь, для активации которой необходимо добавить только воду.

Отдельный интерес также представляет возможность изменения вида активирующего раствора [92]. Для получения геополимеров в основном используется щелочная активация, однако существует отдельное направление исследований, посвященное получению кислотно-активированных геополимеров. Алюмосиликатно-фосфатные геополимеры — это цементные материалы, синтезированные из алюмосиликатных прекурсоров и кислотных активаторов (H_3PO_4 или фосфатов). Исследования [92–95] показывают, что алюмосиликатно-фосфатные геополимеры обладают хорошими механическими свойствами (прочность на сжатие таких материалов может достигать 146 МПа) и высокой термостойкостью (выдерживают температуру до 1500°C). Тем не менее большинство текущих исследований алюмосиликатно-фосфатных геополимеров все еще находится на лабораторной стадии [92, 96]. Оптимизация процесса синтеза, использование более экономичного сырья [97] и стандартизация методов испытаний и технических показателей будут способствовать промышленному применению данных геополимеров.

Помимо варьирования параметров процесса геополимеризации с целью получения функциональных материалов с заданной прочностью и физико-химическими характеристиками отдельное внимание в литературе уделяется введению различных армирующих и модифицирующих структуру материала добавок [44, 98–102], которые могут существенно увеличить его долговечность. Как сообщается в работе [100], добавление высокодисперсного SiO_2 в геополимер может повысить его прочность на сжатие. Этот эффект достигается за счет действия армирующих волокон и блокирования пор частицами кремнезема, которые предотвращают распространение трещин. Авторами [44, 101] сообщается, что увеличения прочности геополимерного материала можно достичь путем добавления определенных количеств MgO и CaO . Также известны исследования по синтезу композитных геополимерных материалов на основе алюмосиликатов и измельченной резины [102].

В связи с этим представляется актуальным изучить влияние различных добавок на механические свойства геополимера.

Таким образом, для синтеза материалов, характеризующихся высокой механической прочностью (прочность на сжатие), которая является наиболее важным свойством геополимеров как строительных материалов, можно выделить следующие основные условия проведения процесса [44, 103, 104]: отношение Si/Al 1.5–2; температура процесса отверждения геополимерной пасты 60–90°C; длительное время отверждения; низкое содержание воды; присутствие MgO и CaO.

Морфология частиц материала-прекурсора

Значительное влияние на свойства получаемых геополимерных материалов оказывает морфология частиц материала-прекурсора [11, 43, 99]. Большинство исследований, в которых рассматривается влияние морфологии на процесс синтеза геополимеров, сфокусировано на изучении сферических [105, 106] и пластинчатых частиц [99, 103, 105, 107]. Отличительной особенностью алюмосиликатных минералов является способность формировать частицы с различной морфологией — пластинчатой, сферической, трубчатой, губчатой, конусообразной и т. д. [101–103].

Структура каолинита, наиболее часто используемого минерала для получения геополимеров, представлена одной тетраэдрической кремнекислородной и одной алюминий-кислородно-гидроксильной октаэдрической сеткой (тип 1:1). Сетки, образуя слой, удерживаются вместе ван-дер-ваальсовыми связями между базальными атомами кислорода тетраэдрической и гидроксильными атомами кислорода октаэдрической сетки (рис. 2). Слои плотно скреплены водородными связями, что ограничивает расширение и реакционную площадь геополиконденсации [11, 99, 108–110]. Пластинчатая морфология каолинита является наиболее распространенной, однако при некоторых условиях возможно образование сферических частиц и галлузитовых трубок [58, 110].

Галлузит, имеющий трубчатую морфологию и схожий с каолинитом химический состав, также исследовался в качестве прекурсора геополимеров. Так, в работе [58] показано, что кальцинированный галлузит обладает большей реакционной способностью к геополимеризации, чем каолинит. Геополимеры на основе галлузита имеют большую плотность и прочность на сжатие, а также однородную микроструктуру. Это объясняется способностью нанотрубчатого галлузита высвобождать больше олигомерных силан-ионов при щелочной активации, чем пластинчатый каолинит [58, 110, 111].

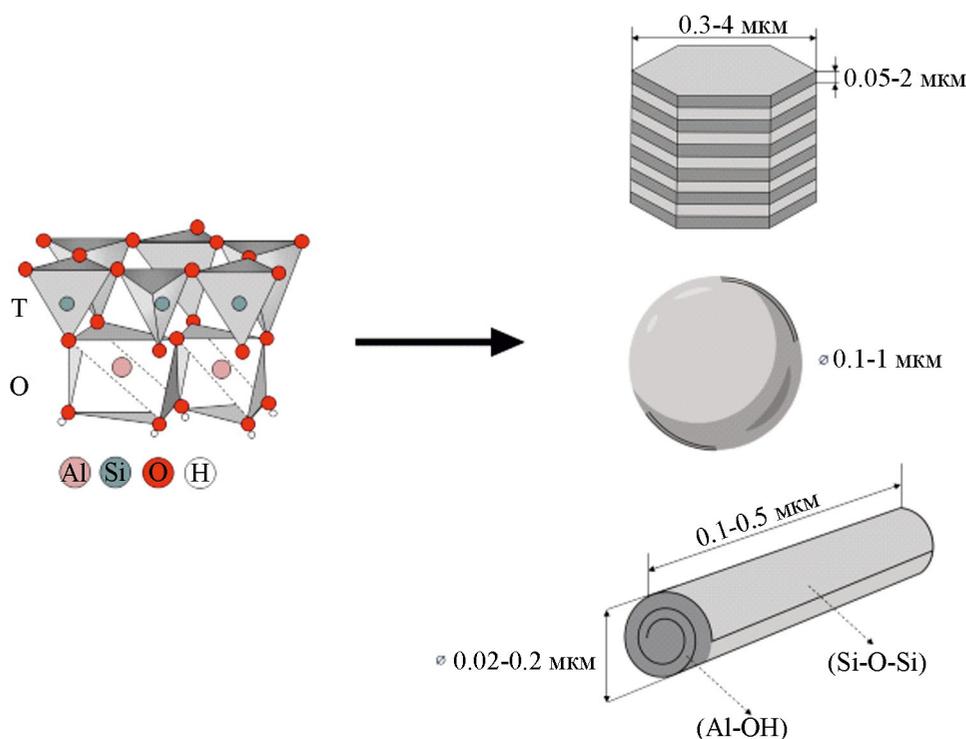


Рис. 2. Схематическое изображение формирования различных морфологий алюмосиликатов подгруппы каолинита.

Одной из важнейших характеристик частиц различной морфологии является фактор формы — параметр, характеризующий отношение наибольшего линейного размера частицы к наименьшему. Высокие значения фактора формы свойственны для отдельных эксфолиированных слоев (например, слоистых силикатов со структурой монтмориллонита), а также для частиц с нанотрубчатой морфологией. Теоретические и экспериментальные исследования показали, что частицы с высоким значением фактора формы оказывают положительное влияние на прочность керамических и полимерных композиционных материалов по сравнению с изодиаметрическими частицами [112]. Можно предполагать наличие таких же эффектов и при получении геополимерных материалов, несмотря на то что назвать данные ма-

териалы композиционными в чистом виде нельзя, так как наполнитель непосредственно вовлекается в химическую реакцию с образованием новых соединений [113].

В настоящее время существуют методы получения алюмосиликатов с заданными характеристиками, в том числе морфологией частиц [114]. В Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова были разработаны методики направленного гидротермального синтеза алюмосиликатов подгруппы каолинита и группы смектита с различной морфологией частиц (сферы, пластины, губки, слои) [115, 116]. Полученные объекты в дальнейшем могут быть использованы для исследования влияния морфологических характеристик частиц прекурсора на физико-химические свойства получаемых геополимерных материалов.

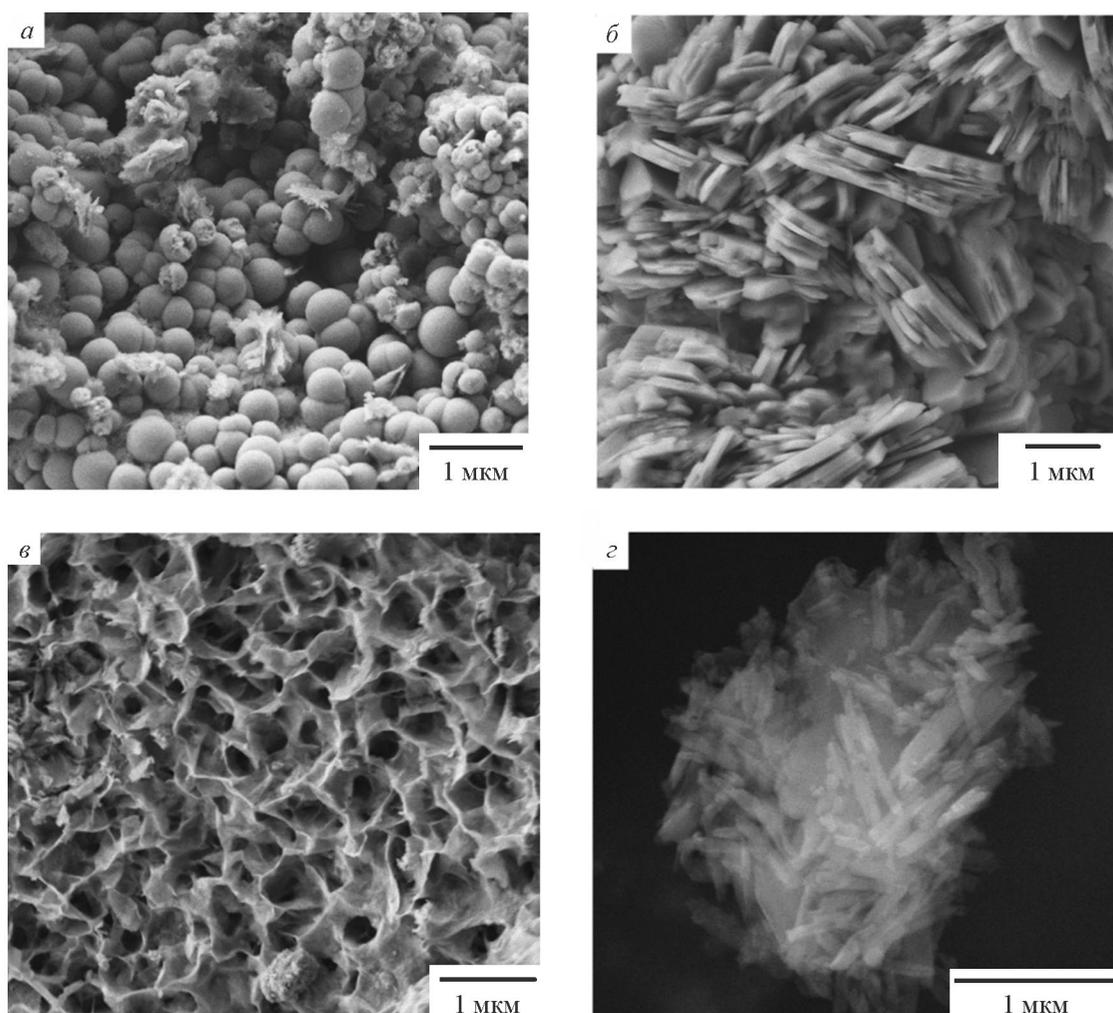


Рис. 3. Микрофотографии частиц каолинита с различной морфологией: *а* — сферы (материал авторов), *б* — пластины (материал авторов), *в* — губки [116],* *г* — трубки [117].**

* Перепечатано на основании лицензии Creative Commons Attribution (CC BY), Copyright: © 2022.

** Перепечатано на основании лицензии Creative Commons Attribution (CC BY), Copyright: © 2022.

Перспективные направления применения геополимерных материалов

Помимо применения в качестве альтернативных вяжущих веществ в строительной отрасли геополимеры являются перспективными материалами для получения покрытий, обладающих высокими химической и термической стойкостью, хорошими теплоизоляционными свойствами. Так, в работе [118] рассматривается возможность нанесения огнезащитных геополимерных покрытий на стальные конструкции. Установлено, что геополимеры в отличие от портландцемента обладают большей устойчивостью к химическому и термическому воздействию, обладают хорошей адгезией к поверхности металла [119, 120] и устойчивостью к растрескиванию при действии высоких температур [121]. Перспективным представляется получение геополимерных покрытий с добавлением частиц TiO_2 и ZnO , обладающих фотокаталитической активностью. Применение данных частиц для создания покрытия позволяет не только сделать его самоочищающимся, но также способствует снижению количества загрязняющих веществ в воздухе (углеводороды, NO_x , озонанты) [122]. Химическая стойкость покрытий на основе геополимеров в будущем позволит применять данные материалы для защиты бетонных конструкций, подвергающихся воздействию агрессивных сред, например, морских сооружений, которые подвержены хлоридной и сульфатной коррозии [123].

Область применения геополимеров может быть значительно расширена за счет возможности регулирования пористости данных материалов. Помимо классических направлений по созданию теплоизоляционных и звукоизоляционных материалов пористые геополимеры на сегодняшний день рассматриваются как перспективные материалы для получения адсорбентов, катализаторов и их носителей. Пористые геополимерные материалы также могут использоваться для удаления из сточных вод тяжелых металлов, красителей и фармацевтических препаратов [124]. Катализаторы на основе геополимеров могут использоваться в виде порошка и объемных структур, которые могут быть получены в том числе с использованием аддитивных технологий. Так, в работе [125] сообщается о получении катализатора на основе пористого геополимера для интенсификации синтеза биодизельного топлива. Пористые геополимеры исследовались в качестве носителей катализаторов процесса синтеза биотоплива [126], фотокаталитического разложения окрашенных загрязняющих веществ [127] и процессов окисления углеводов и NO_x [128].

Существует опыт успешного применения геополимеров для иммобилизации радиоактивных отходов. Геополимерные материалы обладают большим потенциалом в этой области применения, поскольку их структура позволяет предотвращать выщелачивание и последующую миграцию опасных веществ под действием различных агрессивных сред. Стоит отметить, что механизм иммобилизации заключается не в процессе адсорбции на поверхности материала, а в создании геополимерной матрицы, в которую на этапе синтеза вводятся шламы обогатительных процессов, цеолиты, соли, металлические сплавы, углеродные материалы, отходы экстракционных процессов, содержащие радиоактивные изотопы. Так, в Словакии для иммобилизации ^{137}Cs и ^{90}Sr используется геополимер на основе метакаолинита [129].

Отдельный интерес представляет возможность использования геополимерных материалов в медицине. Как сообщается авторами [130, 131], геополимеры с добавлением различных соединений кальция [$CaCl_2$, $Ca(OH)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$] обладают биологической активностью и биосовместимостью. Благодаря высокой механической прочности и термической устойчивости геополимеры могут использоваться в создании систем для пролонгированного действия лекарств, что является важным в условиях применения сильнодействующих препаратов [132, 133]. Биосовместимость и возможность варьирования распределения размеров пор делает геополимерные материалы пригодными для создания каркасных структур, предназначенных для регенерации костной ткани [134, 135], в хирургии и стоматологии.

Основным стимулом развития аддитивных технологий в строительной отрасли является повышение производительности работ, сокращение количества строительных отходов, создание сооружений, обладающих сложной формой. Применение геополимерных материалов для осуществления таких строительных работ представляется особенно актуальным, так как данные материалы являются экологичными и обладают необходимыми механическими свойствами. За рубежом технология 3D-печати из геополимерных материалов используется не только для создания отдельных изделий в лабораторных масштабах, но и для промышленного и гражданского строительства элементов зданий и сооружений [91, 136, 137]. Основными методами получения 3D-конструкций из геополимеров являются экструзия [138] и порошковая печать (щелочная активация материала-прекурсора в сухом слое) [91].

При использовании метода экструзии большое влияние на точность размеров и механические свой-

ства готовой конструкции оказывают реологические свойства геополимерного вяжущего. В зарубежной литературе уделено большое внимание исследованию возможности применения геополимеров для печати методом экструзии [139, 140]. Основными требованиями к реологии геополимерного материала для 3D-печати являются вязкостные характеристики пасты, время схватывания геополимера и возможность наращивания и сохранения формы конструкции [141–143]. Отдельную проблему для геополимерной 3D-печати представляет сложность использования стального армирования напечатанной конструкции, поэтому активно изучается армирование геополимеров различными волокнами [144, 145].

Порошковая 3D-печать из геополимеров изучена в меньшей степени, однако некоторыми исследователями сообщается об успешном применении данной технологии [20, 91]. Так, авторы [91] исследовали возможность использования геополимеров для порошковой 3D-печати и показали, что разработанный материал отвечает требованиям коммерчески доступных 3D-принтеров. Все напечатанные образцы демонстрировали хорошую воспроизводимость размеров и механических свойств. В исследовании также был предложен новый метод постобработки — погружение в раствор Na_2SiO_3 , повышающий прочность изделия на сжатие.

Геополимерный бетон, содержащий в качестве наполнителей различные материалы (песок, металлургические шлаки и шламы, синтетические и природные волокна, измельченную резину и др.), является прочным и экологичным материалом для аддитивного производства. На данный момент физико-химические закономерности взаимодействия полисиалатной матрицы геополимерного вяжущего и различных частиц-наполнителей недостаточно изучены, что значительно усложняет прогнозирование механических свойств и долговечности геополимерного материала [136].

Исследования геополимеров в России

В последнее десятилетие стало появляться все больше отечественных работ, посвященных данной проблематике. В работе Н. И. Кожуховой [146] проведен анализ имеющегося опыта получения и применения пористых геополимерных материалов. Группой исследователей под руководством Г. М. Лазоренко [147] достаточно подробно проанализированы возможности и экологические преимущества производства и использования геополимеров на основе промышленных отходов рудных месторожде-

ний. Этой же научной группой рассмотрены аспекты проектирования, изготовления, физико-химических свойств и применения геополимерных материалов в аддитивных технологиях [148], что на сегодняшний день представляется особенно актуальным. Отечественными исследователями Н. А. Ерошкиной и М. О. Коровкиным написана монография [149], в которой рассматриваются свойства строительных геополимерных вяжущих материалов и дается оценка их преимуществ и возможности внедрения в строительство. Существуют исследования, посвященные получению геополимерных материалов с заданными механическими характеристиками. Так, в работе группы исследователей Кольского научного центра РАН [101] изучается возможность синтеза геополимерных материалов из механоактивированной золы уноса с добавлением карбонатных минералов. В данной работе показано, что введение в состав геополимера CaO и MgO позволяет значительно увеличить прочность на сжатие. В работе Е. А. Яценко [150] изучена возможность переработки отходов сжигания угля во вспененные геополимеры, а также рассмотрены пути повышения их прочностных свойств за счет введения модифицирующих добавок — CaO , MgO , ZnO , TiO_2 , Al_2O_3 , SiC , ZrO_2 . Введение в систему MgO способствует получению геополимерных материалов с меньшей плотностью, а Al_2O_3 в свою очередь значительно повышает прочность на сжатие. Коллективом авторов во главе с Н. И. Кожуховой [151] получен геополимерный материал на основе перлита, активированного растворами Na_2CO_3 , Na_2SiO_3 , KOH и NaOH . Прочность на сжатие полученного геополимера оказалась наибольшей в случае применения NaOH . Также исследователями из данной научной группы описана методика получения вспененных геополимеров [152] и установлена эмпирическая зависимость прочности на сжатие геополимера на основе перлита от степени полимеризации стеклообразной фазы в нем [153].

Отечественными исследователями под руководством Г. М. Лазоренко достаточно подробно изучены механические свойства и процесс получения геополимерных материалов на основе золы уноса и метакаолинита, армированных льняными [154, 155] и целлюлозными волокнами [156]. В работе [154] сообщается, что при введении льняных волокон в геополимер прочность на изгиб увеличивается, однако при этом снижается прочность на сжатие. Этой же группой исследователей показано положительное влияние предварительной ультразвуковой обработки льняных волокон на механические свойства и микроструктуру геополимера [155]. В работе [156] установлено, что добавление в геополимер на основе

метакаолинита нановолокон целлюлозы увеличивает прочность на разрыв, при этом существенно возрастает вязкость геополимерной пасты, что требует применения пластификаторов или оптимизации соотношения ж:т. Также показана потенциальная перспективность использования геополимеров, армированных целлюлозным волокном, для стабилизации набухающих тяжелых (жирных) глинистых грунтов с целью улучшения их физико-механических свойств, что может позволить избежать замены непригодных местных грунтов привозными и уменьшить ресурсоемкость строительства [157]. Этими же авторами рассматривается возможность утилизации резины путем создания композиционного геополимерного материала [158]. В исследовании представлен подход к увеличению долговечности и улучшению механических характеристик данного материала.

Отечественные исследования в основном посвящены изучению процесса геополимеризации отдельных типов материалов-прекурсоров, в то время как общие физико-химические закономерности синтеза геополимеров из различных исходных материалов остаются невыявленными, что существенно замедляет внедрение этих перспективных материалов. В связи с этим изучение геополимерных систем и расширение опыта применения данных материалов представляется актуальным и необходимым для достижения отечественной промышленностью высоких экологических стандартов. Потенциал развития данных исследований значителен, если учитывать наличие в России собственных месторождений алюмосиликатного сырья — каолина (первичные каолины добываются на 7 месторождениях, вторичные — на 12), бентонитовых глин (22 месторождения), цеолитов (4 разрабатываемых месторождения), диатомита, а также имеющиеся значительные количества отходов техногенной природы в виде шламов, золы уноса и т. д. [159–162].

Заключение

Разработка геополимерных вяжущих — активно развивающееся направление ресурсо- и энергосберегающих технологий получения функциональных материалов. К наиболее перспективным областям использования таких материалов можно отнести получение строительных материалов и создание конструкций сложной геометрии с использованием аддитивных технологий, получение катализаторов, адсорбентов, покрытий, материалов медицинского назначения и материалов для иммобилизации радиоактивных отходов. Немаловажное значение для развития данного направления имеет возможность

использования отечественного дешевого природного и техногенного алюмосиликатного сырья.

Несмотря на довольно большое количество работ по получению геополимеров, на сегодняшний день отсутствует детальное понимание принципов формирования геополимеров и особенностей их структуры. В целом разработка геополимеров является относительно новой областью материаловедения, поэтому объем данных о связи между составом, структурой и свойствами этих материалов еще недостаточен для направленной разработки функциональных материалов с заданными свойствами. В существующих исследованиях по получению геополимеров многие данные являются разрозненными и неоднозначными, а задача получения материалов с высокими прочностными и другими характеристиками остается все еще нерешенной. В литературе практически не представлены работы по изучению влияния морфологии частиц, фазового и химического состава исходных алюмосиликатных прекурсоров на характеристики геополимеров. Отсутствие единых подходов к технологии их получения ограничивает развитие рынка данных материалов. В связи с этим важное значение имеет проведение комплексных фундаментальных исследований, направленных на установление физико-химических закономерностей, определяющих основные эксплуатационные характеристики и технологические параметры получения геополимерных материалов.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме государственного задания № 1023033000085-7-1.4.3.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Аликина Юлия Александровна, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1133-2951>
Алексеев Андрей Александрович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1582-3248>
Голубева Ольга Юрьевна, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4042-0718>

Список литературы

- [1] *Davidovits J.* Geopolymers: Ceramic-like inorganic polymers // *J. Ceram. Sci. Technol.* 2017. V. 8. N 3. P. 335–350. <http://dx.doi.org/10.4416/JCST2017-00038>

- [2] Zandifaez P., Nezhad A. A., Zhou H., Dias-da-Costa D. A systematic review on energy-efficient concrete: Indicators, performance metrics, strategies, and future trends // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2024. V. 194. ID 114306. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.114306>
- [3] Tamta S., Chaudhury R., Sharma U., Thapliyal P. C., Singh L. P. Low-CO₂ emission strategies to achieve net zero target in cement sector // *J. Clean. Prod.* 2023. ID 137466. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137466>
- [4] Farooq F., Jin X., Faisal Javed M., Akbar A., Izhar Shah M., Aslam F., Alyousef R. Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 306. ID 124762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124762>
- [5] Nehdi M. L., Marani A., Zhang L. Is net-zero feasible: Systematic review of cement and concrete decarbonization technologies // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2024. V. 191. ID 114169. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2023.114169>
- [6] Oh D. Y., Noguchi T., Kitagaki R., Park W. J. CO₂ emission reduction by reuse of building material waste in the Japanese cement industry // *Renew. Sust. Energy Rev.* 2014. V. 38. P. 796–810. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.036>
- [7] Chen C., Habert G., Bouzidi Y., Jullien A. Environmental impact of cement production: Detail of the different processes and cement plant variability evaluation // *J. Clean. Prod.* 2010. V. 18. P. 478–485. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2009.12.014>
- [8] Carreño-Gallardo C., Tejeda-Ochoa A., Perez-Ordóñez O. I., Ledezma-Sillas J. E., Lardizabal-Gutierrez D., Prieto-Gomez C., Valenzuela-Grado J. A., Hernandez F. R., Herrera-Ramirez J. M. In the CO₂ emission remediation by means of alternative geopolymers as substitutes for cements // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. V. 6. P. 4878–4884. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.033>
- [9] Jwaida Z., Dulaimi A., Mashaan N., Othuman Mydin M. A. Geopolymers: The green alternative to traditional materials for engineering applications // *Infrastructures.* 2023. V. 8. N 6. ID 98. <http://dx.doi.org/10.3390/infrastructures8060098>
- [10] Alam O., Qiao X. An in-depth review on municipal solid waste management, treatment and disposal in Bangladesh // *Sustain. Cities Soc.* 2020. V. 52. ID 101775. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scs.2019.101775>
- [11] Dahanni H., Ventura A., Le Guen L., Dauvergne M., Orcesi A., Cremona C. Life cycle assessment of cement: Are existing data and models relevant to assess the cement industry's climate change mitigation strategies? A literature review // *Constr. Build. Mater.* 2024. V. 411. ID 134415. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.134415>
- [12] Ochoa W. A. A., Málaga M. A. S., Tapia A. B., Calabokis O. P., Nuñez de la Rosa Y. E., Viscarra Chirinos G. E., Pinto Lavayén S. N. Evaluation of compressive and bending strength of a geopolymer based on lateritic clays as an alternative hydraulic binder // *Materials.* 2024. V. 17. N 2. ID 307. <https://doi.org/10.3390/ma17020307>
- [13] Mugahed Amran Y. H., Alyousef R., Alabduljabbar H., El-Zeadani M. Clean production and properties of geopolymer concrete: A review // *J. Clean. Prod.* 2019. V. 251. ID 119679. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119679>
- [14] Esparham A., Ghalatian F. The features of geopolymer concrete as a novel approach for utilization in green urban structures // *J. Compos. Compd.* 2022. V. 4. P. 89–96. <http://dx.doi.org/10.52547/jcc.4.2.4>
- [15] Lopes A., Lopes S., Pinto I. Influence of curing temperature on the strength of a metakaolin-based geopolymer // *Materials.* 2023. V. 16. N 23. ID 7460. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16237460>
- [16] Davidovits J. Geopolymer cement review 2013 // Geopolymer Institute: сайт. 2013. <https://www.geopolymer.org/library/technical-papers/21-geopolymer-cement-review-2013/>
- [17] Mostazid M. I. Acid resistance of geopolymer concrete — literature review, knowledge gaps, and future development // *J. Brilliant Eng.* 2023. V. 4. ID 4875. <http://dx.doi.org/10.36937/ben.2023.4875>
- [18] Albitar M., Mohamed A., Visintin P., Drechsler M. Durability evaluation of geopolymer and conventional concretes // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 136 P. 374–385. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.056>
- [19] Farooq F., Jin X., Faisal Javed M., Akbar A., Izhar Shah M., Aslam F. Alyousef R. Geopolymer concrete as sustainable material: A state of the art review // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 306. ID 124762. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124762>
- [20] Voney V., Odaglia P., Brumaud C., Dillenburger B., Habert G. From casting to 3D printing geopolymers: A proof of concept // *Cem. Concr. Res.* 2021. V. 143. ID 106374. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106374>
- [21] Huang G., Ji Y., Li J., Hou Z., Jin C. Use of slaked lime and Portland cement to improve the resistance of MSWI bottom ash-GBFS geopolymer concrete against carbonation // *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 166. P. 290–300. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.089>
- [22] Kurtoglu A. E., Alzebaree R., Aljumaili O., Nis A., Gulsan M. E., Humur G., Cevik A. Mechanical and durability properties of fly ash and slag based geopolymer concrete // *Adv. Concr. Constr.* 2018. V. 6. ID 345. <http://dx.doi.org/10.12989/acc.2018.6.4.345>
- [23] Mehta A., Siddique R. Sustainable geopolymer concrete using ground granulated blast furnace slag

- and rice husk ash: Strength and permeability properties // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 205. P. 49–57.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.313>
- [24] *Venkatesan R. P., Pazhani K. C.* Strength and durability properties of geopolymer concrete made with ground granulated blast furnace slag and black rice husk ash // *KSCE J. Civ. Eng.* 2016. V. 20. P. 2384–2391.
<http://dx.doi.org/10.1007/s12205-015-0564-0>
- [25] *Adak D., Sarkar M., Mandal S.* Structural performance of nano-silica modified fly-ash based geopolymer concrete // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 135. P. 430–439.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.111>
- [26] *Jiang X., Xiao R., Zhang M., Hu W., Bai Y., Huang B.* A laboratory investigation of steel to fly ash-based geopolymer paste bonding behavior after exposure to elevated temperatures // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 254. ID 119267.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119267>
- [27] *Mehta A., Siddique R.* Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete // *Constr. Build. Mater.* 2017. V. 146. P. 136–143.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.077>
- [28] *Nuaklong P., Sata V., Chindaprasirt P.* Properties of metakaolin-high calcium fly ash geopolymer concrete containing recycled aggregate from crushed concrete specimens // *Constr. Build. Mater.* 2018. V. 161. P. 365–373.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.152>
- [29] *Mucsi G., Szabó R., Ambrus M., Kovács B.* The development of fly ash-red mud based geopolymer // *Anal. Tech. Szeged.* 2018. V. 12. N 1. P. 30–38.
<http://dx.doi.org/10.14232/analecta.2018.1.30-38>
- [30] *Saba M., Perez G., Coma J., Polls M.* Geopolymer as an innovative material for green roofs — a state-of-the-art Review // *E3S Web Conf.* 2023. V. 436. ID 08017.
<http://dx.doi.org/10.1051/e3sconf/202343608017>
- [31] *Palomo A., Krivenko P., Garcia-Lodeiro I., Kavalerova E., Maltseva O., Fernández-Jiménez A.* A review on alkaline activation: New analytical perspectives // *Mater. De Construcción.* 2014. V. 64. ID e022. <https://dx.doi.org/10.3989/mc.2014.00314>
- [32] *Aldred J., Day J.* Is geopolymer concrete a suitable alternative to traditional concrete? // *Proceedings of the 37th conf. on our world in concrete & structures.* Singapore, 29–31 august 2012. P. 1–14.
- [33] *Almutairi A. L., Tayeh B. A., Adesina A., Isleem H. F., Zeyad A. M.* Potential applications of geopolymer concrete in construction: A review // *Case Stud. Constr. Mater.* 2021. V. 15. ID e00733.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00733>
- [34] *Sbahieh S., McKay G., Al-Ghamdi S. G.* Comprehensive analysis of geopolymer materials: Properties, environmental impacts, and applications // *Materials.* 2023. V. 16. ID 7363.
<http://dx.doi.org/10.3390/ma16237363>
- [35] *Imtiaz L., Rehman S. K. U., Ali Memon S., Khizar Khan M., Faisal Javed M.* A review of recent developments and advances in eco-friendly geopolymer concrete // *Appl. Sci.* 2020. V. 10. ID 7838. <http://dx.doi.org/10.3390/app10217838>
- [36] *Davidovits J.* Geopolymers and geopolymeric materials // *J. Therm. Anal.* 1989. V. 35. P. 429–441.
<http://dx.doi.org/10.1007/bf01904446>
- [37] *Provis J. L., Bernal S. A.* Geopolymers and related alkali-activated materials // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2014. V. 44. P. 299–327. <http://dx.doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113515>
- [38] *De Oliveira L. B., de Azevedo A. R. G., Marvila M. T., Pereira E. C., Fediuk R., Vieira C. M. F.* Durability of geopolymers with industrial waste // *Case Stud. Constr. Mater.* 2022. V. 16. ID e00839.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00839>
- [39] *Duxson P., Fernández-Jiménez A., Provis J. L., Lukey G. C., Palomo A., Van Deventer J. S. J.* Geopolymer technology: The current state of the art // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 2917–2933.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0637-z>
- [40] *Singh N. B., Middendorf B.* Geopolymers as an alternative to Portland cement: An overview // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 237. ID 117455.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117455>
- [41] *Garcia-Lodeiro I., Palomo A., Fernández-Jiménez A.* An overview of the chemistry of alkali-activated cement-based binders: Handbook of alkali-activated cements, Mortars and Concretes / Eds F. Pacheco-Torgal, J. A. Labrincha, C. Leonelli, A. Palomo, P. Chindaprasirt. Cambridge, UK: Elsevier, 2015. P. 19–47.
<http://dx.doi.org/10.1533/9781782422884.1.19>
- [42] *Wu Y., Lu B., Yi Z., Du F., Zhang Y.* The properties and latest application of geopolymers // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2019. V. 472. ID 012029.
<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/472/1/012029>
- [43] *Davidovits J.* Geopolymer chemistry and sustainable development. The polysialate terminology: A very useful and simple model // *The international workshop on geopolymer cements and concrete for the promotion and understanding of green-chemistry.* Australia, 2005. P. 9–15.
- [44] *Castillo H., Collado H., Droguett T., Sánchez S., Vesely M., Garrido P., Palma S.* Factors affecting the compressive strength of geopolymers: A review // *Minerals.* 2021. V. 11. ID 1317.
<https://doi.org/10.3390/min11121317>
- [45] *Negahban E., Bagheri A., Sanjayan J.* Investigation of abrasion resistance of geopolymer concrete cured in ambient temperature for pavement applications // *Road Materials and Pavement Design.* 2023. V. 24. N 11. P. 2641–2662.
<http://dx.doi.org/10.1080/14680629.2022.2161934>

- [46] *Petermann J. C., Saeed A., Hammons M. I.* Alkali-activated geopolymers: A literature review // *Eng. Mater. Sci.* 2010. ID. 99. <https://doi.org/10.21236/ada559113>
- [47] *Rangan B. V.* Engineering properties of geopolymer concrete (Geopolymers). Sawston, UK: Woodhead Publ., 2009. P. 211–226. <http://dx.doi.org/10.1533/9781845696382.2.211>
- [48] *Cheah C. B., Samsudin M. H., Ramli M., Part W. K., Tan L. E.* The use of high calcium wood ash in the preparation of ground granulated blast furnace slag and pulverized fly ash geopolymers: A complete microstructural and mechanical characterization // *J. Clean. Prod.* 2017. V. 156. P. 114–123. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.04.026>
- [49] *Глуховский В. Д.* Грунтосиликаты. Киев: Госстройиздат УССР, 1959. С. 127.
- [50] *Shi C., Jiménez A. F., Palomo A.* New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement // *Cem. Concr. Res.* 2011. V. 41. P. 750–763. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.016>
- [51] *Fernández-Jiménez A., Vallepu R., Terai T., Palomo A., Ikeda K.* Synthesis and thermal behavior of different aluminosilicate gels // *J. Non-Cryst. Solids.* V. 2006. N 352. P. 2061–2066. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.03.037>
- [52] *Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Van Deventer J. S.* The role of inorganic polymer technology in the development of «green concrete» // *Cem. Concr. Res.* 2007. V. 37. P. 1590–1597. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>
- [53] *Duxson P., Provis J. L., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W. M., Van Deventer J. S.* Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties // *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* 2005. V. 269. N 1–3. P. 47–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- [54] *Van Deventer J. S. J., Provis J. L., Duxson P., Lukey G. C.* Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 139. P. 506–513. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.044>
- [55] *Poulesquen A., Frizon F., Lambertin D.* Rheological behavior of alkali-activated metakaolin during geopolymerization // *J. Non-Cryst. Solids.* 2011. V. 357. N 21. P. 3565–3571. <https://doi.org/10.1016%2Fj.jnoncrysol.2011.07.013>
- [56] *Steins P., Poulesquen A., Diat O., Frizon F.* Structural evolution during geopolymerization from an early age to consolidated material // *Langmuir.* 2012. V. 28. N 22. P. 8502–8510. <https://doi.org/10.1021/la300868v>
- [57] *Yatsenko E. A., Goltsman B. M., Novikov Y. V., Trofimov S. V., Ryabova A. V., Smolij V. A., Klimova L. V.* Recycling of coal combustion waste through production of foamed geopolymers with improved strength // *Sustainability.* 2023. V. 15. ID 16296. <http://dx.doi.org/10.3390/su152316296>
- [58] *Zhang B., Yu T., Guo H., Chen J., Liu Y., Yuan P.* Effect of the SiO₂/Al₂O₃ molar ratio on the microstructure and properties of clay-based geopolymers: A comparative study of kaolinite-based and halloysite-based geopolymers // *Clays Clay Miner.* 2022. V. 70. P. 882–902. <http://dx.doi.org/10.1007/s42860-023-00223-x>
- [59] *Герасимов А. М., Устинов И. Д., Зырянова О. В.* Использование глинодержащих отходов в качестве пуццолановых добавок // *Зап. Горн. ин-та.* 2023. Т. 260. С. 313–320. <http://dx.doi.org/10.31897/PMI.2023.33> [*Gerasimov A. M., Ustinov I. D., Zyryanova O. V.* Use of clay-containing waste as pozzolanic additives // *J. Mining Inst.* 2023. N 260. P. 313–320. <http://dx.doi.org/10.31897/PMI.2023.33>].
- [60] *Khizar M. S., Reddy M., Kavuri N. C., Khed V. C.* Possibilities of bentonite based geopolymer concrete: A review // *AIP Conf. Proceedings.* 2023. V. 2759. N 1. <http://dx.doi.org/10.1063/5.0144106>
- [61] *Khawaji M.* Hydration, microstructure, and properties of fly ash-based geopolymer: A review // *Mater. Sci. Poland.* 2023. V. 41. N 2. P. 263–287. <http://dx.doi.org/10.2478/msp-2023-0006>
- [62] *Driouich A., El Hassani S. A., Sor N. H., Zmirli Z., Mydin M. A. O., Aziz A., Chaair H.* Mix design optimization of metakaolin-slag-based geopolymer concrete synthesis using RSM // *Results Eng.* 2023. V. 20. ID 101573. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101573>
- [63] *Freire C. B., dos Santos B. L. D., de Miranda I. L. F., Rodrigues M. A., Lameiras F. S.* Influence of the kaolinite calcination conditions on the compressive strength of geopolymer // *KnE Eng.* 2020. P. 1–10. <http://dx.doi.org/10.18502/keg.v5i4.6790>
- [64] *Kütük N., Çetinkaya S.* Alkaline activation synthesis by graphite/calcite mortar and the effect of experimental conditions on compressive strength // *J. Australas. Ceram. Soc.* 2023. V. 59. N 5. P. 1349–1359. <http://dx.doi.org/10.1007/s41779-023-00915-6>
- [65] *Slaný M., Kuzielová E., Žemlička M., Matejdes M., Struhárová A., Palou M. T.* Metabentonite and metakaolin-based geopolymers/zeolites: Relation between kind of clay, calcination temperature and concentration of alkaline activator // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2023. V. 148. P. 1–17. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-023-12267-1>
- [66] *Jaimés J. E., Montaño A. M., González C. P.* Geopolymer derived from bentonite: Structural characterization and evaluation as a potential sorbent of ammonium in waters // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2020. V. 1587. N 1. ID 012008. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1587/1/012008>

- [67] Baykara H., Mendoza Solorzano M. D. L., Delgado Echeverria J. J., Cornejo M. H., Tapia-Bastidas C. V. The use of zeolite-based geopolymers as adsorbent for copper removal from aqueous media // R. Soc. Open Sci. 2022. V. 9. N 3. ID 211644. <http://dx.doi.org/10.1098/rsos.211644>
- [68] Nikolov A., Rostovsky I., Nugteren H. Geopolymer materials based on natural zeolite // Case Stud. Constr. Mater. 2017. V. 6. P. 198–205. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2017.03.001>
- [69] Чекмарев А. С., Сео Д. К., Скорина Т. В., Чекмарева Г. Д. Получение геополимерных материалов с применением природных компонентов // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 20. С. 50–55. <https://www.elibrary.ru/pjexrb>
- [70] Lahoti M., Narang P., Tan K. H., Yang E.-H. Mix design factors and strength prediction of metakaolin-based geopolymer // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 11433–11441. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.006>
- [71] Chen X., Mondal P. Effects of NaOH amount on condensation mechanism to form aluminosilicate, case study of geopolymer gel synthesized via sol-gel method // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2020. V. 96. P. 589–603. <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-020-05360-6>
- [72] Duxson P., Lukey G. C., Separovic F., van Deventer J. S. J. Effect of alkali cations on aluminum incorporation in geopolymeric gels // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 832–839. <http://dx.doi.org/10.1021/ie0494216>
- [73] Lahoti M., Yang E.-H., Tan K. H. Influence of mix design parameters on geopolymer mechanical properties and microstructure // Advances in bioceramics and porous ceramics II. Wiley: Hoboken, NJ, USA, 2017. V. 37. P. 21–33. <http://dx.doi.org/10.1002/9781119321811.ch3>
- [74] Gado R. A., Hebda M., Łach M., Mikula J. Alkali activation of waste clay bricks: Influence of the silica modulus, SiO₂/Na₂O, H₂O/Na₂O molar ratio, and liquid/solid ratio // Materials. 2020. V. 13. ID 383. <http://dx.doi.org/10.3390/ma13020383>
- [75] Duxson P., Provis J., Lukey G. C., Mallicoat S. W., Kriven W. M., Van Deventer J. S. Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2005. V. 269. P. 47–58. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.060>
- [76] Wan Q., Rao F., Song S., Garcia R. E., Estrella R. M., Patiño C. A. L., Zhang Y. Geopolymerization reaction, microstructure and simulation of metakaolin-based geopolymers at extended Si/Al ratios // Cem. Concr. Compos. 2017. V. 79. P. 45–52. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.01.014>
- [77] Perera D. S., Uchida O., Vance E. R., Finnie K. S. Influence of curing schedule on the integrity of geopolymers // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 3099–3106. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-006-0533-6>
- [78] Steveson M., Sagoe-Crentsil K. Relationships between composition, structure and strength of inorganic polymers // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. P. 2023–2036. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-005-1226-2>
- [79] Zribi M., Samet B., Baklouti S. Effect of curing temperature on the synthesis, structure and mechanical properties of phosphatebased geopolymers // J. Non Cryst. Solids. 2019. V. 511. ID 62. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.01.032>
- [80] Heah C., Kamarudin H., Al Bakri A. M., Binhussain M., Luqman M., Nizar I. K., Ruzaidi C., Liew Y. M. Effect of curing profile on kaolin-based geopolymers // Phys. Procedia. 2011. V. 22. P. 305–311. <http://dx.doi.org/10.1016/j.phpro.2011.11.048>
- [81] Cheng H., Lin K.-L., Cui R., Hwang C.-L., Chang Y.-M., Cheng T.-W. The effects of SiO₂/Na₂O molar ratio on the characteristics of alkali-activated waste catalyst–metakaolin based geopolymers // Constr. Build. Mater. 2015. V. 95. P. 710–720. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.028>
- [82] Singh G. B., Subramaniam K. V. Evaluation of sodium content and sodium hydroxide molarity on compressive strength of alkali activated low-calcium fly ash // Cem. Concr. Compos. 2017. V. 81. P. 122–132. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.05.001>
- [83] Tian X., Xu W., Song S., Rao F., Xia L. Effects of curing temperature on the compressive strength and microstructure of copper tailing-based geopolymers // Chemosphere. 2020. V. 253. ID 126754. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126754>
- [84] Muñoz-Villarreal M. S., Manzano-Ramírez A., Sampieri-Bulbarela S., Gasca-Tirado J. R., Reyes-Araiza J. L., Rubio-Ávalos J. C., Pérez-Bueno J. J., Apatiga L. M., Zaldivar-Cadena A., Amigó V. The effect of temperature on the geopolymerization process of a metakaolin-based geopolymer // Mater. Lett. 2011. V. 65. P. 995–998. <https://doi.org/10.1016%2Fj.matlet.2010.12.049>
- [85] Ghafoor M. T., Khan Q. S., Qazi A. U., Sheikh M. N., Hadi M. Influence of alkaline activators on the mechanical properties of fly ash based geopolymer concrete cured at ambient temperature // Constr. Build. Mater. 2021. V. 273. ID 121752. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121752>
- [86] Al-Zboon K., Al-Harashsheh M., Hani F. B. Fly ash-based geopolymer for Pb removal from aqueous solution // J. Hazard. Mater. 2011. V. 188. P. 414–421. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.133>
- [87] Gharzouni A., Joussein E., Samet B., Baklouti S., Rossignol S. Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation // J. Non Cryst. Solids. 2015. V. 410. P. 127–134. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.12.021>

- [88] *Nematollahi B., Sanjayan J.* Effect of different superplasticizers and activator combinations on workability and strength of fly ash based geopolymer // *Mater. Des.* 2014. V. 57. P. 667–672. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2014.01.064>
- [89] *Duxson P., Mallicoat S., Lukey G., Kriven W., van Deventer J.* The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2007. V. 292. P. 8–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.05.044>
- [90] *Liew Y.-M., Heah C.-Y., Mustafa A. B. M., Kamarudin H.* Structure and properties of clay-based geopolymer cements: A review // *Prog. Mater. Sci.* 2016. V. 83. P. 595–629. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2016.08.002>
- [91] *Xia M., Sanjayan J.* Method of formulating geopolymer for 3D printing for construction applications // *Mater. Des.* 2016. V. 110. P. 382–390. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.07.136>
- [92] *Ma S., Zhang Z., Liu X.* Comprehensive understanding of aluminosilicate phosphate geopolymers: A critical review // *Materials.* 2022. V. 15. ID 5961. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15175961>
- [93] *Perera D. S., Hanna J. V., Davis J., Blackford M. G., Latella B. A., Sasaki Y., Vance E. R.* Relative strengths of phosphoric acid-reacted and alkali-reacted metakaolin materials // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 6562–6566. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-008-2913-6>
- [94] *Tchakouté H. K., Rüscher C. H.* Mechanical and microstructural properties of metakaolin-based geopolymer cements from sodium waterglass and phosphoric acid solution as hardeners: A comparative study // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 140. P. 81–87. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15082957>
- [95] *Lin H., Liu H., Li Y., Kong X.* Properties and reaction mechanism of phosphoric acid activated metakaolin geopolymer at varied curing temperatures // *Cem. Concr. Res.* 2021. V. 144. ID 106425. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106425>
- [96] *Zribi M., Baklouti S.* Phosphate-based geopolymers: A critical review // *Polym. Bull.* 2022. V. 79. N 9. P. 6827–6855. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03829-0>
- [97] *Cheremisina O. V., Gorbacheva A. A., Balandinsky D. A., Luo Yinzhou, Ponomareva M. A.* Synergistic effect of a mixture of ethoxyphosphoric esters and sodium oleate in aqueous solutions // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 2024. V. 685. ID 133314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.133314>
- [98] *Ranjbar N., Kuenzel C., Gundlach C., Kempen P., Mehrali M.* Halloysite reinforced 3D-printable geopolymers // *Cement and Concrete Composites.* 2023. V. 136. ID 104894. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104894>
- [99] *Kozub B., Plawecka K., Figiela B., Korniejewko K.* Geopolymer fly ash composites modified with cotton fibre // *Arch. Mater. Sci. Eng.* 2023. V. 121. N 2. P. 60–70. <https://doi.org/10.5604/01.3001.0053.8487>
- [100] *Wong L. S.* Durability performance of geopolymer concrete: A review // *Polymers.* 2022. V. 14. ID 868. <https://doi.org/10.3390/polym14050868>
- [101] *Калинкин А. М., Калинкина Е. В., Кругляк Е. А., Иванова А. Г.* Применение механоактивации для получения геополлимерных материалов на основе золоотходов сжигания угля с добавками карбонатных минералов // *Тр. Кольского науч. центра РАН. Сер.: Технические науки.* 2023. Т. 14. № 4. С. 168–174. <http://dx.doi.org/10.31241/FNS.2020.17.045>
- [102] *Azunna S. U., Aziz F. N., Al-Ghazali N. A., Rashid R. S., Bakar N. A.* Review on the mechanical properties of rubberized geopolymer concrete // *Clean. Mater.* 2024. ID 100225. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clema.2024.100225>
- [103] *Medri V., Fabbri S., Dedecek J., Sobalik Z., Tvaruzkova Z., Vaccari A.* Role of the morphology and the dehydroxylation of metakaolins on geopolymerization // *Appl. Clay Sci.* 2010. V. 50. N 4. P. 538–545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.10.010>
- [104] *Osman A. Y., Irshidat M. R.* Development of sustainable geopolymer composites for repair application: Workability and setting time evaluation // *Mater. Today: Proc.* 2023 (in press). <http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2023.03.683>
- [105] *Wan Q., Rao F., Song S., León-Patiño C. A.* Geothermal clay-based geopolymer binders: Synthesis and microstructural characterization // *Appl. Clay Sci.* 2017. V. 146. P. 223–229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2017.05.047>
- [106] *Chairunnisa N., Haryanti N. H., Nurwidayati R., Pratiwi A. Y., Arnandha Y., Saputra Y., Hazizah N.* Characteristics of fly ash as a constituent material for geopolymer // *J. Phys. Conf. Ser.* 2023. V. 2623. N 1. ID 012005. <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/2623/1/012005>
- [107] *Ma J., Zhang H., Wan D., Wang H., Chen G.* Rheological properties of cement paste containing ground fly ash based on particle morphology analysis // *Crystals.* 2022. V. 12. ID 524. <https://doi.org/10.3390/cryst12040524>
- [108] *Churchman G. J., Pasbakhsh P.* Natural mineral nanotubes: Properties and applications. 1st. Ed. Florida: CRC Press, 2015. P. 498. <https://doi.org/10.1201/b18107>
- [109] *Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B.* Halloysite clay minerals — a review // *Clay Miner.* 2005. V. 40. P. 383–426. <https://doi.org/10.1180/00098550504040180>
- [110] *Yuan P., Thill A., Bergaya F.* Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and imogolite. Amsterdam: Elsevier, 2016. P. 778.

- [111] Ouattara S., Sorgho B., Sawadogo M., Sawadogo Y., Seynou M., Blanchart P., Gomina M., Zerbo, L. Development and characterization of geopolymers based on kaolinitic clay // *Sci. J. Chem.* 2021. V. 9. ID 160. <http://dx.doi.org/10.11648/j.sjc.20210906.15>
- [112] Ghosh M., Karmakar D., Basu S., Jha S. N., Bhattacharyya D., Gadkari S. C., Gupta S. K. Effect of size and aspect ratio on structural parameters and evidence of shape transition in zinc oxide nanostructures // *J. Phys. Chem. Solids.* 2014. V. 75. P. 543–549. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.11.007>
- [113] Liu J., Doh J., Dinh H. L., Ong D. E. L., Zi G., You I. Effect of Si/Al molar ratio on the strength behavior of geopolymer derived from various industrial waste: A current state of the art review // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 329. ID 127134. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127134>
- [114] Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Kalashnikova T. A. Influence of hydrothermal synthesis conditions on the morphology and sorption properties of porous aluminosilicates with kaolinite and halloysite structures // *Appl. Clay Sci.* 2020. V. 199. ID 105879. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2020.105879>
- [115] Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Khamova T. V., Vladimirova E. V., Shamova O. V. Aluminosilicate nanospheres: Synthesis, properties, and application prospects // *Inorg. Chem.* 2021. V. 60. N 22. P. 17008–17018. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02122>
- [116] Golubeva O. Yu., Alikina Yu. A., Brazovskaya E. Yu., Vasilenko N. M. Adsorption properties and hemolytic activity of porous aluminosilicates in a simulated body fluid // *ChemEng.* 2022. V. 6. ID 78. <https://doi.org/10.3390/chemengineering6050078>
- [117] Golubeva O. Y., Alikina Y. A., Brazovskaya E. Y. Particles morphology impact on cytotoxicity, hemolytic activity and sorption properties of porous aluminosilicates of kaolinite group // *Nanomaterials.* 2022. V. 12. ID 2559. <https://doi.org/10.3390/nano12152559>
- [118] Wang K., Le H. The development of cement-based, intumescent and geopolymer fire-retardation coatings for metal structures: A review // *Coatings.* 2023. V. 13. ID 495. <https://doi.org/10.3390/coatings13030495>
- [119] Łach M., Róg G., Ochman K., Plawecka K., Bąk A., Korniejewski K. Assessment of adhesion of geopolymer and varnished coatings by the pull-off method // *Eng.* 2022. V. 3. P. 42–59. <http://dx.doi.org/10.3390/eng3010005>
- [120] Novotný J., Jaskevič M., Mamoň F., Mareš J., Horký R., Houška P. Manufacture and characterization of geopolymer coatings deposited from suspensions on aluminium substrates // *Coatings.* 2022. V. 12. ID 1695. <https://doi.org/10.3390/coatings12111695>
- [121] Łach M., Bąk A., Plawecka K., Hebdowska-Krupa M. Possibility of using a geopolymer containing phase change materials as a sprayed insulating coating — Preliminary results // *Emerg. Sci. Innovation.* 2024. V. 2. P. 1–8. <https://doi.org/10.46604/emsi.2023.11989>
- [122] Jamaludin L., Razak R. A., Abdullah M. M. A. B., Vizureanu P., Bras A., Imjai, T., Sandu A. V., Rahim S. Z. B. A., Yong H. C. The suitability of photocatalyst precursor materials in geopolymer coating applications: A review // *Coatings.* 2022. V. 12. ID 1348. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings12091348>
- [123] Jamaludin L., Razak R. A., Al Bakri Abdullah M. M., Vizureanu P., Sandu A. V., Abd Rahim S. Z., Ahmad R. Solid-to-liquid ratio influenced on adhesion strength of metakaolin geopolymer coating paste added photocatalyst materials // *Coatings.* 2023. V. 13. ID 236. <http://dx.doi.org/10.3390/coatings13020236>
- [124] Ettahiri Y., Bouargane B., Fritah K., Akhsassi B., Pérez-Villarejo L., Aziz A., Bouna L., Benlhachemi A., Novais R. M. A state-of-the-art review of recent advances in porous geopolymer: Applications in adsorption of inorganic and organic contaminants in water // *Constr. Build. Mater.* 2023. V. 395. ID 132269. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132269>
- [125] Innocentini M. D., Botti R. F., Bassi P. M., Paschoalato C. F., Flumignan D. L., Franchin G., Colombo P. Lattice-shaped geopolymer catalyst for biodiesel synthesis fabricated by additive manufacturing // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 1443–1446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.239>
- [126] Sharma S., Medpelli D., Chen S., Seo D. K. Calcium-modified hierarchically porous aluminosilicate geopolymer as a highly efficient regenerable catalyst for biodiesel production // *RSC Adv.* 2015. V. 5. P. 65454–65461. <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA01823D>
- [127] Falah M., MacKenzie K. J. D. Synthesis and properties of novel photoactive composites of P25 titanium dioxide and copper (I) oxide with inorganic polymers // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 13702–13708. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.198>
- [128] Szama P., Bortnovsky O., Dědeček J., Tvarůžková Z., Sobalík Z. Geopolymer based catalysts — new group of catalytic materials // *Catal. Today.* 2011. V. 164. P. 92–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.09.008>
- [129] Cantarel V., Motooka T., Yamagishi I. Geopolymers and their potential applications in the nuclear waste management field—a bibliographical study // *JAEA Rev.* 2017. V. 14. P. 1–35. <https://doi.org/10.11484/jaea-review-2017-014>

- [130] Kudlacik-Kramarczyk S., Drabczyk A., Figiela B., Korniejenko K. Geopolymers: Advanced materials in medicine, energy, anticorrosion and environmental protection // *Materials*. 2023. V. 16. ID 7416. <http://dx.doi.org/10.3390/ma16237416>
- [131] Pangdaeng S., Sata V., Aguiar J. B., Pacheco-Torgal F., Chindaprasirt J., Chindaprasirt P. Bioactivity enhancement of calcined kaolin geopolymer with CaCl₂ treatment // *Sci. Asia*. 2016. V. 42. P. 407–414. <http://dx.doi.org/10.2306/scienceasia1513-1874.2016.42.407>
- [132] Forsgren J., Pedersen C., Strømme M., Engqvist H. Synthetic geopolymers for controlled delivery of oxycodone: Adjustable and nanostructured porosity enables tunable and sustained drug release // *PLoS ONE*. 2011. V. 6. ID e17759. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pone.0017759>
- [133] Jämstorp E., Strømme M., Frenning G. Modeling structure–function relationships for diffusive drug transport in inert porous geopolymer matrices // *J. Pharm. Sci.* 2011. V. 100. P. 4338–4348. <https://doi.org/10.1002/jps.22636>
- [134] Radhi H. A. A., Ahmad M. A. Biological test of porous geopolymer as a bone substitute // *J. Med. Chem. Sci.* 2023. V. 6. P. 710–719. <https://doi.org/10.26655/JMCHEMSCI.2023.4.2>
- [135] Faza Y., Harmaji A., Takarini V., Hasratiningsih Z., Cahyanto A. Synthesis of porous metakaolin geopolymer as bone substitute materials // *Key Eng. Mater.* 2019. V. 829. P. 182–187. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.829.182>
- [136] Ngo T. D., Kashani A., Imbalzano G., Nguyen K. T., Hui D. Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges // *Composites. Part B*. 2018. V. 143. P. 172–196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- [137] Archez J., Texier-Mandoki N., Bourbon X., Caron J. F., Rossignol S. Shaping of geopolymer composites by 3D printing // *J. Build. Eng.* 2021. V. 34. ID 101894. <https://doi.org/10.1016/j.job.2020.101894>
- [138] Zhong H., Zhang M. 3D printing geopolymers: A review // *Cem. Concr. Compos.* 2022. V. 128. ID 104455. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104455>
- [139] Panda B., Unluer C., Tan M. J. Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing // *Cem. Concr. Compos.* 2018. V. 94. P. 307–314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2018.10.002>
- [140] Bong S. H., Xia M., Nematollahi B., Shi C. Ambient temperature cured «just-add-water» geopolymer for 3D concrete printing applications // *Cem. Concr. Compos.* 2021. V. 121. ID 104060. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104060>
- [141] Buswell R. A., De Silva W. L., Jones S. Z., Dirrenberger J. 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research // *Cem. Concr. Res.* 2018. V. 112. P. 37–49. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006>
- [142] Li V. C., Bos F. P., Yu K., McGee W., Ng T. Y., Figueiredo S. C., Nefsb K., Mechtcherined V., Nerellad V. N., Pane J., van Zijlf G. P. A. G., Kruger P. J. On the emergence of 3D printable engineered, strain hardening cementitious composites (ECC/SHCC) // *Cem. Concr. Res.* 2020. V. 132. ID 106038. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106038>
- [143] Le T. T., Austin S. A., Lim S., Buswell R. A., Gibb A. G., Thorpe T. Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete // *Mater. Struct.* 2012. V. 45. P. 1221–1232. <http://dx.doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
- [144] Lv C., Shen H., Liu J., Wu D., Qu E., Liu S. Properties of 3D printing fiber-reinforced geopolymers based on interlayer bonding and anisotropy // *Materials*. 2022. V. 15. ID 8032. <http://dx.doi.org/10.3390/ma15228032>
- [145] Łach M., Kluska B., Janus D., Kabat D., Pławecka K., Korniejenko K., Guigou M. D., Choińska M. Effect of fiber reinforcement on the compression and flexural strength of fiber-reinforced geopolymers // *Appl. Sci.* 2021. V. 11. ID 10443. <https://doi.org/10.3390/app112110443>
- [146] Кожухова Н. И. Опыт производства ячеистых бетонов на основе геополимерных вяжущих // *Вестн. БГТУ им. В. Г. Шухова*. 2023. № 4. С. 8–23. <http://dx.doi.org/10.34031/2071-7318-2023-8-4-8-23>
- [147] Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Shaikh F., Krishna R. S., Mishra J. Utilization potential of mine tailings in geopolymers: Physicochemical and environmental aspects // *Process Saf. Environ. Prot.* 2021. V. 147. P. 559–577. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.12.028>
- [148] Lazorenko G., Kasprzhitskii A. Geopolymer additive manufacturing: A review // *Addit. Manuf.* 2022. V. 55. ID 102782. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102782>
- [149] Ерошкина Н. А., Коровкин М. О. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов: моногр. Пенза: ПГУАС, 2014. С. 128.
- [150] Yatsenko E. A., Goltsman B. M., Novikov Y. V., Trofimov S. V., Ryabova A. V., Smolij V. A., Klimova L. V. Recycling of coal combustion waste through production of foamed geopolymers with improved strength // *Sustainability*. 2023. V. 15. N 23. ID 16296. <https://doi.org/10.3390/su152316296>
- [151] Kozhukhova N. I., Chizhov R. V., Zhernovsky I. V., Strokova V. V. Structure formation of geopolymer perlite binder vs. type of alkali activating agent // *Int.*

- J. Pharm. Technol. 2016. V. 8. N. 3. P. 15338–15348. <https://www.elibrary.ru/xfpghn>
- [152] *Kozhukhova N., Kozhukhova M., Teslya A., Nikulin I.* The effect of different modifying methods on physical, mechanical and thermal performance of cellular geopolymers as thermal insulation materials for building structures // *Buildings*. 2022. V. 12. N 2. ID 241. <https://doi.org/10.3390/buildings12020241>
- [153] *Kozhukhova N., Zhernovsky I., Fomina E., Bondareva E.* Effect of phase and nano-sized heterogeneity of vitreous phase in low-calcium aluminosilicates on strength properties of geopolymer binders // 5th Int. symp. on nanotechnology in construction NICOM5. Chicago, USA, 2015. P. 24–25.
- [154] *Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Kruglikov A., Mischinenko V., Yavna V.* Sustainable geopolymer composites reinforced with flax tows // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. N 8. P. 12870–12875. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.184>
- [155] *Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Yavna V., Mischinenko V., Kukharskii A., Kruglikov A., Yalovega G.* Effect of pre-treatment of flax tows on mechanical properties and microstructure of natural fiber reinforced geopolymer composites // *Environ. Technol. Innovation*. 2020. V. 20. ID 101105. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101105>
- [156] *Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Mischinenko V., Kruglikov A.* Fabrication and characterization of metakaolin-based geopolymer composites reinforced with cellulose nanofibrils // *Mater. Lett.* 2022. V. 308. ID 131146. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.131146>
- [157] *Лазоренко Г. И.* Технологии стабилизация глинистых грунтов с применением наноматериалов // *Инж. вестн. Дона*. 2018. № 1. С. 107–120. <https://www.elibrary.ru/utlawm>
- [158] *Lazorenko G., Kasprzhitskii A., Mischinenko V.* Rubberized geopolymer composites: Effect of filler surface treatment // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 4. ID 105601. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105601>
- [159] *Белюсов П. Е., Крупская В. В.* Бентонитовые глины России и стран ближнего зарубежья // *Георесурсы*. 2019. Т. 21. № 3. С. 79–90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>. [*Belousov P. E., Krupskaya V. V.* Bentonite clays of Russia and neighboring countries // *Georesursy = Georesources*. 2019. V. 21. N 3. P. 79–90. <https://doi.org/10.18599/grs.2019.3.79-90>].
- [160] *Ситнова М.* Обзор рынка каолина в СНГ // *Горный информационно-аналитический бюллетень (науч.-техн. журн)*. 2007. № 10. С. 375–380. <https://www.elibrary.ru/ibzyyh>
- [161] *Смирнов П. В.* Результаты комплексных исследований вещественного состава диатомитов Ирбитского месторождения // *Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 6. С. 93–104.
- [162] *Парфенова Л. М., Бозылев В. В., Шведов А. П., Высоцкая М. Н.* Режимы и способы активации золошлаковых отходов теплоэлектростанций // *Вестн. Полоцкого ГУ. Сер. Ф. Строительство. Прикл. науки*. 2016. №. 8. С. 57–60. <https://www.elibrary.ru/xhndgr>
-

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ПРОПАНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© Ю. С. Тверьянович, А. В. Поволоцкий, С. С. Луньков

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,
198504, г. Санкт-Петербург, Университетский пр., д. 26
E-mail: tys@bk.ru

Поступила в Редакцию 15 января 2024 г.
После доработки 29 мая 2024 г.
Принята к публикации 29 мая 2024 г.

Изучен плазмохимический процесс получения водорода из пропана под действием лазерного излучения. Исследование проведено с использованием фемтосекундного (35 фс) и наносекундного (7 нс) импульсных источников лазерного излучения. Построены экспериментальные зависимости объемного содержания водорода на выходе из реактора в зависимости от скорости подачи пропана. Предложены уравнения, описывающие количество получаемого водорода с учетом скорости подачи пропана и эффекта его смешения с образующимся водородом. Полученные уравнения могут быть применены к плазмохимическому разложению других углеводородов. В рамках проведенного исследования они позволили рассчитать максимально возможную эффективность получения водорода при данных характеристиках лазерного излучения. Даны рекомендации по изменению параметров лазерного излучения с целью повышения эффективности плазмохимического получения водорода.

Ключевые слова: плазмохимия; получение водорода; пиролиз пропана; эффективность химического процесса, лазерная плазма

DOI: 10.31857/S0044461824020038; EDN: KEMZLF

Задача получения водородного топлива из природного газа приобретает все большую актуальность. Ее решение позволит продолжить эксплуатацию месторождений газа в условиях ужесточения экологических требований. Одним из способов получения водорода из природного газа, не сопровождающихся выбросами парниковых газов, является плазмохимическое разложение. Его достоинством является возможность получения водорода по мере необходимости. Благодаря этому отпадает необходимость в создании хранилищ водорода. Располагая плазмохимические установки в конце газотранспортной

системы, непосредственно рядом с потребителем, можно избежать проблем, связанных с транспортировкой водорода.

Для создания плазмы используется, в частности, лазерное излучение. Инициированные лазером плазмохимические процессы диссоциации углеводородов являются предметом пристального внимания исследователей [1–6]. Рассматриваются процессы, инициируемые как наносекундными [4, 6], так и фемтосекундными импульсами [1–3, 5].

Цель работы — сравнительное изучение получения водорода плазмохимическим разложением

пропана с использованием фемтосекундных и наносекундных лазерных импульсов с сопоставимыми плотностями мощности светового потока.

Экспериментальная часть

Для разложения в лазерной плазме использовался пропан 3.0, поставляемый ООО «БК Групп». Блок-схема приборного комплекса, использовавшегося для проведения исследования, приведена на рис. 1.

Пропан пропускали через проточную оптическую кювету с заданной скоростью в интервале 1–16 л·ч⁻¹. Измерение количества поступающего в кювету пропана происходило на ротаметре VAF-G2-01m-1-0 (Swagelok), позволяющем измерять поток газа с точностью 0.15 см³·с⁻¹. Объемная концентрация водорода после проточной кюветы регистрировалась при помощи анализатора водорода АВП-01Г (ООО «НПП «ГазоАналит») с точностью до 0.001% от общего объем газовой смеси.

Для инициации лазерной плазмы ультракороткими импульсами применяли оригинальную установку на основе фемтосекундного усилителя Astrella (Coherent). В качестве источника наносекундных лазерных импульсов использовался лазер SpitLight-High-Power 2000-50 (Innolas). Параметры фемтосе-

кундного и наносекундного излучений указаны в таблице. Импульсы фемтосекундной накачки фокусируются в объеме проточной газовой кюветы при помощи 40-кратного зеркального объектива, площадь фокального пятна около 4 мкм². Наносекундные лазерные импульсы фокусируются в объеме проточной газовой кюветы при помощи линзы с фокусным расстоянием 15 см, что обеспечивает такую же плотность мощности, как и при фокусировке фемтосекундных импульсов 40-кратным объективом. Излучение плазмы при помощи конденсора направлялось в одинарный монохроматор M-266 (Standa) и регистрировалось фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H9305-03. При регистрации спектров излучения сигнал фотоэлектронного умножителя направлялся в аналого-цифровой преобразователь. Параметры двух использовавшихся для инициации лазерной плазмы типов лазерных импульсов приведены в таблице.

Состав выходящей из кюветы смеси определяется количеством поступающего в нее за единицу времени пропана X (см³·с⁻¹) и количеством генерируемого за единицу времени водорода h (см³·с⁻¹). Энергия лазерных импульсов постоянна, поэтому и величина h в первом приближении постоянна. Считаем, что компоненты перемешиваются до полной однородности и

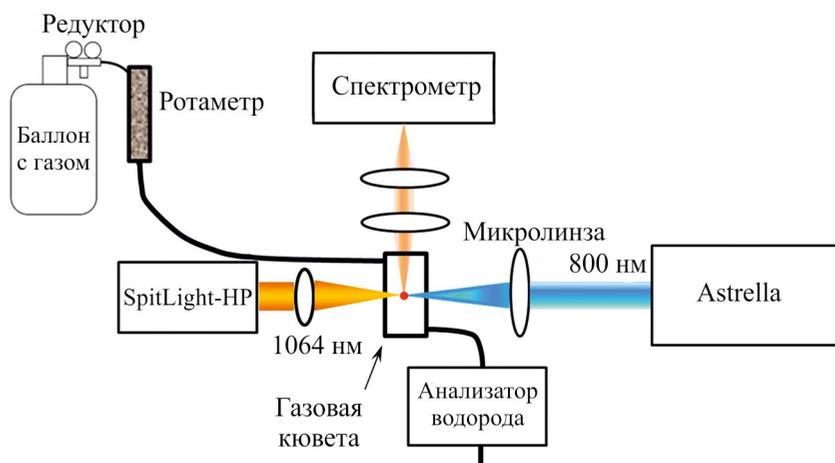


Рис. 1. Блок-схема установки.

SpitLight-HP — источник наносекундного излучения; Astrella — источник фемтосекундного излучения; «Спектрометр» — комплекс, включающий монохроматор, фотоэлектронный умножитель, аналого-цифровой преобразователь.

Параметры фемтосекундных и наносекундных лазерных импульсов

Тип импульса	Длина волны, нм	Частота следования, Гц	Энергия импульсов, мкДж	Длительность импульсов, пс	Мощность импульсов, ГВт	Средняя мощность излучения, Вт
Фемто	800	1000	60	0.035	1.7	0.060
Нано	1064	10	106	7000	0.143	10

система в момент регистрации достигает динамического равновесия. Для этого после каждого изменения X перед измерением h система выдерживалась при постоянной скорости подачи пропана в течение времени, достаточного по крайней мере для семикратной смены газовой смеси в кювете.

Состав выходящей смеси с учетом разложения части пропана в мольных или объемных долях равен

$$(X - 0.25h)_{\text{проп}} + h_{\text{hydr}}. \quad (1)$$

Средняя по объему кюветы доля водорода:

$$y = \frac{h}{X + 0.75h}. \quad (2)$$

Опишем генерацию водорода в газовой смеси пропан–водород. При повышении концентрации водорода в кювете скорость его генерации падает пропорционально его объемной доле за счет снижения концентрации пропана:

$$h = h_0(1 - y), \quad (3)$$

где h_0 — скорость генерации водорода в чистом пропане.

Из уравнений (2) и (3), пренебрегая y^2 в сравнении с y , получим

$$y = \frac{h_0}{X + 0.75h_0}. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

Экспериментальные результаты по генерации водорода фемтосекундными импульсами представлены на рис. 2.

Чтобы учесть возможные ошибки определения нулевой концентрации водорода при аппроксимации экспериментальной зависимости (рис. 2, а), к правой части уравнения (4) было добавлено постоянное слагаемое a . Уравнение приобрело следующий вид:

$$y = a + \frac{h_0}{X + 0.75h_0}. \quad (5)$$

По результатам аппроксимации $a = 0.000039$. Параметр h_0 , рассчитанный из зависимости, приведенной на рис. 2, а, составляет $0.167 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Из экспериментальной зависимости $y(X)$ рассчитана зависимость $h(X)$ (рис. 2, б). Величина h не зависит от X и близка к h_0 (две выпавшие из общей закономерности экспериментальные точки отклоняются от значения h_0 не более чем на 10%). Это означает, что за короткое время действия импульса количество образующегося водорода мало, и эффективность его генерации существенно не снижается. Следовательно, выбранное приближение корректно.

Иная ситуация складывается при генерации водорода под действием импульсов длительностью 7 нс, которая больше длительности фемтосекундных импульсов в $2 \cdot 10^6$ раз. Возможность накопления водорода в зоне плазмы значительно выше. Сказанное подтверждают спектры свечения плазмы при ее возбуждении фемтосекундными и наносекундными импульсами (рис. 3).

Отнесение полос спектров проведено на основании данных литературы [7–10]. Полоса вблизи 445 нм относится к метилидиновому радикалу С—Н. Полосы при 515, 560, 590 и 615 нм относятся к двухатомному нестабильному углероду С=C. На приведенных спектрах полоса вблизи 656.3 нм относится

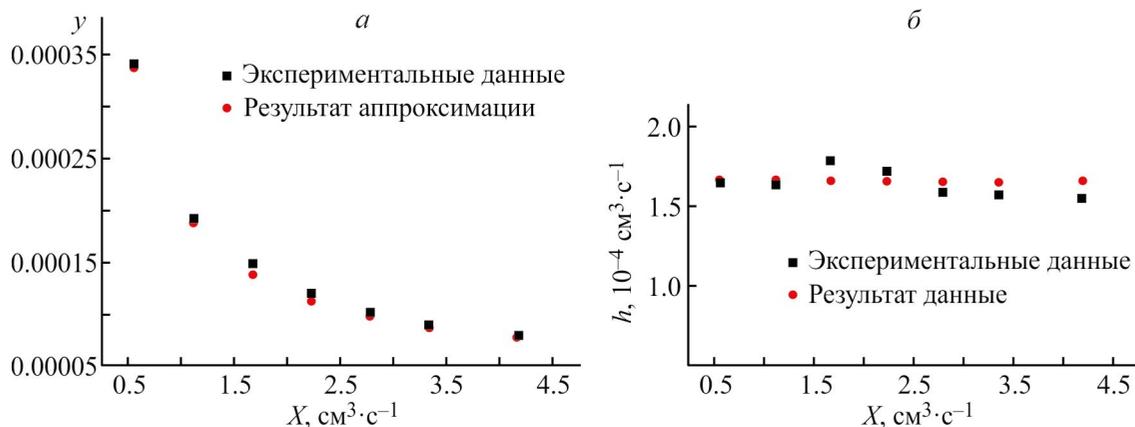


Рис. 2. Генерация водорода импульсами длительностью 35 фс.

a — зависимость объемной доли водорода в выходящей из реактора газовой смеси от скорости прокачки пропана; b — зависимость количества водорода, генерируемого за единицу времени, от скорости прокачки пропана.

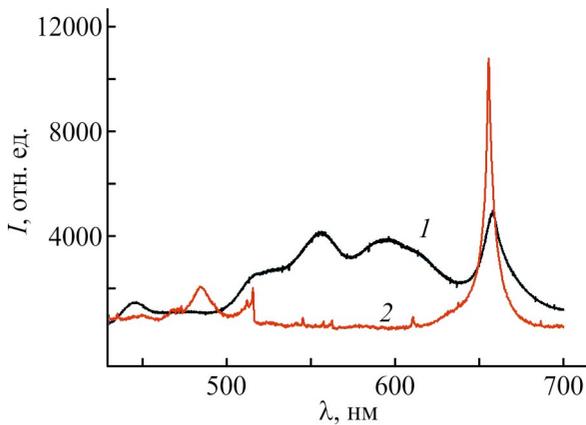


Рис. 3. Зависимости интенсивности свечения плазмы под действием импульсов длительностью 35 фс (1) и 7 нс (2) от длины волны ее излучения.

к α -переходу в серии Бальмера (см. например, [11]) для одиночных атомов водорода — переходу между вторым и первым возбужденными состояниями. β -Переход в серии Бальмера находится при 486.1 нм. При переходе от спектра плазмы, возбужденной импульсом длительностью 35 фс, к спектру плазмы, возбужденной импульсом длительностью 7 нс, наблюдается значительное, на порядок, возрастание вклада спектральных линий, связанных с водородом, в суммарную интенсивность свечения плазмы. Это подтверждает предположение о том, что увеличение длительности импульса ведет к накоплению водорода в области существования плазмы.

Так как однородное распределение водорода по объему не успевает установиться, то будем считать, что эффективная концентрация водорода, вытесня-

ющего пропан в зоне плазмохимической реакции, больше средней концентрации по объему на коэффициент C . Тогда в уравнении (3) перед y появится коэффициент C . Решив систему уравнений (3) и (4) с учетом коэффициента C , получим

$$y = \frac{h_0}{X + h_0(0.75h_0 + C)}. \quad (6)$$

При этом $(Cy) \leq 1$. Аналогично случаю импульсов длительностью 35 фс в правую часть уравнения (6) также была введена константа a . Используем это уравнение для описания зависимости доли водорода в газовой смеси, выходящей из реактора, от скорости прокачки пропана для случая лазерных импульсов длительностью 7 нс.

Аппроксимацией экспериментальных данных (рис. 4, а) с помощью уравнения (6) получены следующие результаты: $a = -0.004$, $h_0 = 0.056 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, что в 30 раз выше, чем в случае возбуждения импульсами длительностью 35 фс. Параметр C равен 57, т. е. концентрация водорода в области плазмы в 57 раз выше его средней концентрацией по объему реактора. Тем не менее условие $(Cy) \leq 1$ выполняется.

С использованием найденных параметров рассчитана зависимость количества водорода, выходящего из реактора за единицу времени, от скорости подачи пропана, которая представлена на рис. 4. Описание этой зависимости с помощью уравнения (6) и найденных параметров позволяет путем экстраполяции найти скорость прокачки пропана, при которой количество получаемого водорода будет отличаться от предельного значения ($h_0 = 0.056 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$) не более чем на

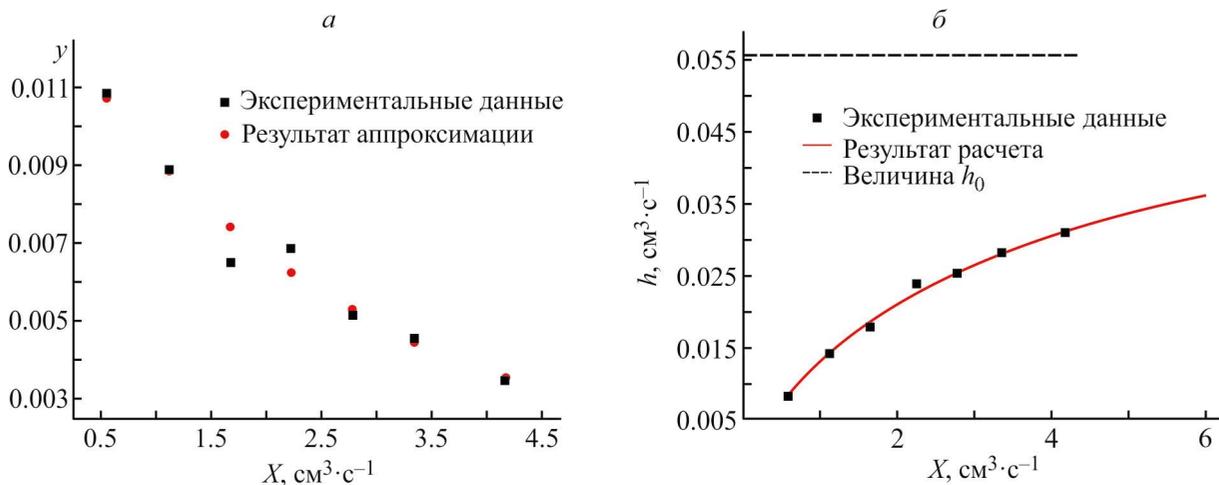


Рис. 4. Генерация водорода импульсами длительностью 7 нс.

а — зависимость объемной доли водорода в выходящей из реактора газовой смеси от скорости прокачки пропана; б — зависимость количества водорода, генерируемого за единицу времени, от скорости прокачки пропана.

5%. Эта скорость $X_c = 60 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$. Столь большое значение X_c является результатом накопления водорода в области плазмы за время импульса длительностью 7 нс и необходимости его выноса из указанной области за время между импульсами. В случае импульсов длительностью 35 фс (рис. 1) $X_c < 0.5 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, так как во всем исследованном диапазоне скоростей подачи пропана $h \approx h_0 = 0.167 \cdot 10^{-3} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

В ряде работ [12, 13] для анализа энергетической эффективности производства, хранения и транспортировки водорода используется критерий энергетической рентабельности. Он рассчитывается по формуле $f = \frac{E_n}{E_3}$, где E_n — количество энергии, полученной при использовании энергоресурса; E_3 — количество энергии, израсходованной для получения, хранения и транспортировки энергоресурса. В нашем случае интерес представляет максимально возможная энергетическая эффективность процесса получения водорода в результате разложения углеводорода в лазерной плазме при данном режиме работы лазера. Критерий энергетической рентабельности можно записать следующим образом:

$$f = \frac{h_0 T}{W}, \quad (7)$$

где T — теплотворная способность единицы количества водорода* ($\text{Дж} \cdot \text{см}^{-3}$), W — мощность использованного для его получения светового потока (Вт). С помощью уравнения (7) находим, что для фемтосекундного излучения $f = 3.6\%$, а для наносекундного излучения — 7.3% соответственно.

Выводы

Исходя из полученных результатов, можно предположить, что для повышения эффективности преобразования энергии лазерного излучения в энергию сгорания в кислороде получаемого водорода следует переходить к использованию лазерных импульсов, имеющих меньшую плотность мощности. По-видимому, достаточно полное плазмохимическое разложение может быть достигнуто при меньших плотностях мощности, а избыток энергии рассеивается, снижая эффективность процесса. Кроме того, следует учитывать, что уменьшение скважности импульсов потребует увеличения скорости прокачки углеводородов. Предложены уравнения, позволяющие определить максимально возможное количество

получаемого водорода при данных параметрах лазерного излучения и необходимую для этого скорость прокачки углеводородов через реактор.

Благодарности

Измерения выполнены в Научном парке СПбГУ (Ресурсный центр «Оптические и лазерные методы исследования вещества»).

Финансирование работы

Исследования выполнены за счет совместного гранта Российского научного фонда № 22-23-20038 <https://rscf.ru/project/22-23-20038/> и Санкт-Петербургского научного фонда в соответствии с соглашением от 14 апреля 2022 г. № 34/2022.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Ю. С. Тверьянович — постановка задачи, разработка модели; А. В. Поволоцкий — разработка и создание измерительного комплекса, обсуждение результатов; С. С. Луньков — проведение измерений, обработка результатов.

Информация об авторах

Тверьянович Юрий Станиславович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4343-9817>

Поволоцкий Алексей Валерьевич, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7931-9572>

Луньков Святослав Сергеевич
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-5897-4455>

Список литературы

- [1] Kong F., Luo Q., Xu H., Sharifi M., Song D., Chin S. L. Explosive photodissociation of methane induced by ultrafast intense laser // J. Chem. Phys. 2006. V. 125 (13). 133320. <https://doi.org/10.1063/1.2204919>
- [2] Song D., Liu K., Kong F., Xia A. Neutral dissociation of methane in the ultra-fast laser pulse // Sci. Bull. 2008. V. 53. P. 1946–1950. <https://doi.org/10.1007/s11434-008-0232-6>
- [3] Wu Z., Wu C., Liang Q., Wang S., Liu M., Deng Y., Gong Q. Fragmentation dynamics of methane by few-

* https://www.engineeringtoolbox.com/fuels-higher-calorific-values-d_169.html

- cycle femtosecond laser pulses // *J. Chem. Phys.* 2007. V. 126 (7). 074311. <https://doi.org/10.1063/1.2472341>
- [4] *Ghorbani Z., Parvin P., Reyhani A., Mortazavi S. Z., Moosakhani A., Maleki M., Kiani S.* Methane decomposition using metal-assisted nanosecond laser-induced plasma at atmospheric pressure // *J. Phys. Chem. C*. 2014. V. 118. P. 29822–29835. <https://doi.org/10.1021/jp508634d>
- [5] *Wang S., Tang X., Gao L., Elshakre M.E., Kong F.* Dissociation of methane in intense laser fields // *J. Phys. Chem. A*. 2003. V. 107. N 32. P. 6123–6129. <https://doi.org/10.1021/jp022243e>
- [6] *Guo Y. Q., Bhattacharya A., Bernstein E. R.* Photodissociation dynamics of nitromethane at 226 and 271 nm at both nanosecond and femtosecond time scales // *J. Phys. Chem. A*. 2009. V. 113. N 1. P. 85–96. <https://doi.org/10.1021/jp806230p>
- [7] *Rezaei F., Gorbanev Y., Chys M., Nikiforov A., Van Hulle S. W. H., Cos P., Bogaerts A., De Geyter N.* Investigation of plasma-induced chemistry in organic solutions for enhanced electrospun PLA nanofibers. // *Plasma Process. Polym.* 2018. V. 15. N 6. 1700226. <https://doi.org/10.1002/ppap.201700226>
- [8] *Hamann S., Rond C., Pipa A. V., Wartel M., Lombardi G., Gicquel A., Röpcke J.* Spectroscopic study CH₄ and B₂H₆ used for doped diamond deposition // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2014. V. 23. N 4. 045015. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/23/4/045015>
- [9] *Abdelli-Messaci S., Kerdja T., Bendib A., Malek S.* CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment // *Spectrochim. Acta. Part B: At. Spectrosc.* 2005. V. 60. N 7–8. P. 955. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2005.07.002>
- [10] *Morgan N. N., ElSabbagh M.* Hydrogen production from methane through pulsed DC plasma // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. N 5. P. 1375–1392. <https://doi.org/10.1007/s11090-017-9829-3>
- [11] *Bokor J., Freeman R. R., White J. C., Storz R. H.* Two-photon excitation of the $n = 3$ level in H and D atoms // *Phys. Rev. A*. 1981. V. 24. P. 612–614. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.24.612>
- [12] *Петун С. Н.* Энергетическая эффективность производства и потребления водорода // *Вестн. МЭИ*. 2019. № 2. С. 29–36. <https://doi.org/10.24160/1993-6982-2019-2-29-36>
- [13] *Hall C. A. S., Balogh S., Murphy D. J. R.* What is the minimum EROI that a sustainable society must have? // *Energies*. 2009. V. 2. N 1. P. 25–47. <https://doi.org/10.3390/en20100025>

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ И СШИТОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА: ПОЛУЧЕНИЕ, ХАРАКТЕРИСТИКА, СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА

© Т. В. Терзиян, М. М. Никитина, Н. В. Лакиза, А. П. Сафронов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
E-mail: Tatiana.Terzian@urfu.ru

Поступила в Редакцию 27 февраля 2024 г.
После доработки 15 мая 2024 г.
Принята к публикации 14 июня 2024 г.

Синтезированы сорбенты со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида. Координационное сшивание полисахаридных цепей проводили в ходе ионного обмена в фазе гидратированного геля или лиофильно-высушенного криогеля. Гидрофильность полученных сорбентов характеризовали величиной степени набухания в воде. Показано, что лиофилизация приводит к уменьшению гидрофильности материалов со структурой двойной сетки. Установлено, что сорбционная способность синтезированных сорбентов по отношению к ионам Pb^{2+} зависит от плотности химической сетки полиакриламида и распределения сшивок координационной сетки альгината кальция.

Ключевые слова: альгинат кальция; полиакриламид; двойная полимерная сетка; лиофилизация; ионообменная сорбция; ионы Pb^{2+}

DOI: 10.31857/S004446182402004X; EDN: LILHAU

Утилизация сточных вод представляет собой одну из основных проблем, с которыми сталкиваются такие отрасли промышленности, как металлургия, горнодобывающая индустрия, производство удобрений, пестицидов, бумаги, выделка кожи. Промышленные стоки могут содержать тяжелые металлы, которые, попадая в окружающую среду, представляют угрозу для здоровья человека и оказывают пагубное воздействие на водную экосистему. В связи с этим очистка загрязненной воды от тяжелых металлов является актуальной задачей.

Среди всех методов очистки воды наиболее эффективным является сорбционный метод. Его характеризует низкая стоимость, техническая осуществимость и экологическая безопасность. Сорбционные матери-

алы должны отвечать требованиям доступности компонентов для их производства, биосовместимости, безопасной утилизации и наличия функциональных групп связывания ионов тяжелых металлов. Для синтеза сорбентов предлагаются различные биополимеры, в частности, альгинат натрия, как водорастворимый полисахарид, получаемый из возобновляемого природного сырья (бурых водорослей *Macrocystis pyrifera*, *Sargassum* и *Ascophyllum nodosum*) [1–3].

Полимерные цепи альгината натрия линейного строения состоят из чередующихся блоков β -D-маннуроновой и α -L-гулурановой кислот [4, 5]. В растворе альгината натрия под действием двухвалентных катионов происходит образование нерастворимого в воде геля, где полимерные цепи скоординированы

ионами через карбоксильные группы в структуре альгиновой кислоты. Общепринятым представлением о конформации макромолекул альгината в координационно сшитом состоянии является структура, где ионы металла, в частности Ca^{2+} , взаимодействуют с фрагментами гулуруновой кислоты, образуя трехмерную сеть [6, 7]. Центрами сорбции в структуре сорбентов на основе альгината кальция являются координационные шивки ионами Ca^{2+} , а также большое количество гидроксильных и карбоксильных групп несшитых фрагментов цепей биополимера. В работе [8] приведен ряд ионов металлов $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$, где сродство к альгинату убывает. Различие в сродстве ионов к альгинату определяет селективность сорбентов на его основе. Таким образом, сорбенты, содержащие альгинат кальция, могут использоваться для очистки объектов окружающей среды от токсичных ионов тяжелых металлов путем обмена на биоконплементарные ионы Ca^{2+} .

Практическое использование биополимеров ограничивается недостаточной механической прочностью материалов на их основе. Значительное улучшение механических свойств может быть достигнуто сочетанием биополимеров с синтетическими полимерами и структурированием по типу двойной сетки [9]. Двойные сетки состоят из двух взаимопроникающих сетчатых полимеров, где один полимер сшит физическими, водородными или координационными связями, а другой — химическими шивками. Координационно сшитый альгинат кальция рассматривается как компонент двойной сетки с химически сшитым полиакриламидом в работах [10, 11]. Сшитые двойные сетки обладают свойством диссипации механической энергии и демонстрируют повышение механической прочности, что необходимо для практического применения сорбентов.

Использование сорбентов предпочтительно в высушенном состоянии. Сухой материал имеет меньший удельный вес, удобен при транспортировке и хранении. Условия высушивания гелей значительно влияют на структуру и свойства получаемых материалов. Воздушно-высушенные ксерогели значительно отличаются от криогелей, получаемых лиофильным высушиванием, которое реализуется с помощью вакуумирования замороженного геля при температуре жидкого азота. Различия наблюдаются в морфологии, плотности, величине удельной поверхности и размере пор [12]. Кроме того, на примере гелей полиакриламида показано увеличение доли метастабильных вакансий в стеклообразной структуре лиофильно-высушенных образцов по сравнению с воздушно-высушенными ксерогелями [13]. В рабо-

те [14] лиофильное высушивание было использовано как дополнительный структурирующий фактор при координационном сшивании альгината кальция. Для этого замещение ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} проводили в фазе лиофильно-высушенного криогеля, помещенного в раствор CaCl_2 , где сшивание сопровождалось процессами набухания образца в воде и диффузией ионов Ca^{2+} к центрам координирования. Показано, что сшитые таким образом гели альгината кальция имеют градиентное распределение плотности как следствие градиентного распределения шивок. Так, от внешней поверхности к центру геля плотность полимера уменьшается [15]. Таким образом, лиофилизация используется не только как способ дегидратации биологических объектов, растворов, гелей полимеров, фармацевтических препаратов [16], но и как метод структурирования и изменения свойств материалов.

Цель работы — изучение влияния состава сорбентов со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида, а также способов проведения координационного сшивания на сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} .

Экспериментальная часть

На первом этапе получения всех сорбентов проводили химическую реакцию синтеза и сшивания сетки полиакриламида в водном растворе альгината натрия. Смешивали альгинат натрия (ч.д.а., Sigma-Aldrich, кат. № 180947-100G) из расчета его содержания в реакционной смеси 1, 3 или 5 мас%, акриламид (х.ч., Sigma-Aldrich, кат. № A8887-500G) в количестве 0.8, 1.6 или 3.2 моль · дм⁻³, сшивающее вещество — метиленакриламид (х.ч., Merck, кат. № 8.05968.0250) в мольном соотношении 1:100 к мономеру и инициатор радикальной полимеризации — $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8(\text{O}_2)$ (х.ч., Merck, кат. № 1.01201.5000). Концентрация инициатора в реакционной смеси составляла 0.05 моль · дм⁻³. Все компоненты растворяли в дистиллированной воде (водопроводную воду очищали аквадистиллятором АЭ-25 «ОАО ТЗМОИ») так, чтобы объем реакционной смеси составил 3 см³. Полученный раствор переливали в полиэтиленовую форму для синтеза. Полимеризацию проводили в течение 60 мин при температуре 70°C. Таким образом получали гели на основе химически сшитого полиакриламида и линейного альгината натрия, различающиеся относительным содержанием полимерных компонентов. Готовые гели в виде цилиндров извлекали, разрезали на тонкие диски и проводили их дальнейшую обра-

ботку. Ниже приведены три варианта дальнейшей обработки гелей.

1. Диски гелей помещали в 30 см^3 $0.2 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствора CaCl_2 (х.ч., АО «Вектон») на 72 ч и оставляли для обмена ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} и формирования координационной сетки альгината кальция. После обработки раствором CaCl_2 гидратированные гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене дистиллированной воды. Далее гели высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянной массы. Воздушно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе гидратированного геля маркировали как С1.

2. Сорбенты С2 были получены высушиванием гелей со структурой двойной сетки не на воздухе, а с использованием лиофилизатора FreeZone2.5 (Labconco). Для этого гели замораживали при температуре жидкого азота и вакуумировали (6 ч) при остаточном давлении 10^3 Па и температуре ловушки -86°C . Образцы, маркированные как С2, — лиофильно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе гидратированного геля.

3. В технологии получения сорбентов, маркированных как С3, процедуру лиофильного высушивания использовали дважды. Первый раз — на промежуточном этапе перед проведением координационного сшивания альгинатных цепей ионами Ca^{2+} . Для этого диски химически сшитых гелей лиофилизировали и затем помещали в раствор CaCl_2 на 72 ч, где криогели набухали и координационно сшивались. После этого гели промывали в течение двух недель при ежедневной смене воды, затем лиофильно высушивали второй раз. Так получали лиофильно-высушенные сорбенты с координационным сшиванием в фазе лиофильно-высушенного криогеля.

Оценку гидрофильности сорбентов проводили по величине степени набухания в воде (α), которую определяли гравиметрическим методом. Для этого высушенные сорбенты взвешивали (m_0), затем помещали в воду до достижения состояния равновесного набухания и измеряли массу гидратированного образца (m). Равновесие считали достигнутым, когда при двух последовательных взвешиваниях гидратированного образца получали одинаковые значения массы. Степень набухания рассчитывали по формуле

$$\alpha = \frac{m}{m_0}. \quad (1)$$

Сорбционные свойства синтезированных сорбентов по отношению к ионам Pb^{2+} изучали в статическом режиме методом ограниченного объема при рН 5. Определение концентрации ионов металла в

растворе до и после сорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией на спектрометре Solaar М6 (Thermo Electron). Экспериментальные результаты выражали в виде величины сорбции (a , $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$), рассчитанной по формуле

$$a = \frac{V(c_1 - c_2)}{m_0}, \quad (2)$$

где V — объем раствора, 50.0 см^3 ; c_1 и c_2 — концентрации ионов Pb^{2+} в водном растворе до и после сорбции соответственно ($\text{ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$); m_0 — масса сорбента (г).

Стандартный водный раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ готовили растворением в дистиллированной воде препарата (х.ч., АО «Вектон»). Рабочие растворы готовили разбавлением дистиллированной водой аликвотных частей исходного раствора. Значение рН 5 раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ устанавливали $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствором HNO_3 , приготовленным разбавлением концентрированного раствора (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ»), и корректировали при необходимости $0.1 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3}$ раствором NaOH , который готовили растворением препарата (х.ч., ООО «АО РЕАХИМ») в дистиллированной воде. Кислотность растворов контролировали с помощью анализатора жидкости Анион 4100 (ООО НПП «Инфраспек-Аналит»), оснащенного комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601 (ООО «Измерительная техника»). Для расчета относительного содержания ионных форм в растворах $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ при различных рН использовали программу Maple 18.

Обсуждение результатов

В работе были синтезированы сорбенты на основе химически сшитого полиакриламида и координационно сшитого альгината кальция, различающиеся соотношением полимерных сеток. Соотношение полимеров задавали на этапе синтеза введением в реакционную систему различных количеств акриламида и натриевой соли альгиновой кислоты. В ходе химического синтеза формировалась смесь полимеров со структурой полувзаимопроникающей сетки, где трехмерная сетка синтетического полиакриламида пронизывается обособленными цепями альгината натрия.

Содержание альгината натрия в полимерных смесях для всех сорбентов варьируется от 4.14 до 46.34 мас% (табл. 1). С увеличением содержания как акриламида, так и альгината натрия в реакционной системе увеличивается число цепей в едини-

Таблица 1
Рассчитанные количества альгината натрия в смеси с полиакриламидом

Концентрация акриламида в реакционной системе, моль·дм ⁻³	Концентрация альгината натрия в реакционной системе		
	1 мас%	3 мас%	5 мас%
0.8	14.73	34.13	46.34
1.6	7.95	20.58	30.16
3.2	4.14	11.47	17.56

це объема синтезируемого геля, т. е. увеличивается плотность полимерной сетки. Таким образом, гель с концентрацией альгината натрия в смеси полимеров 14.73 мас% наименее плотный из всех, а с концентрацией 17.56 мас%, наоборот, самый плотный, несмотря на близость составов этих смесей. Эту же закономерность подтверждает расчет плотности полимерной смеси в объеме реакционной системы по данным параметров синтеза. Так, для геля с концентрацией альгината натрия 14.73 мас% плотность смеси полимеров составила 0.07 г·см⁻³, а с концентрацией 17.56 мас% — 0.28 г·см⁻³. Остальные гели имеют промежуточные значения рассчитанной плотности полимерной смеси. Довольно низкие значения плотности смесей полимеров обусловлены тем, что в расчете использовался объем всей реакционной системы, куда входила вода как среда для проведения синтеза. Удаление воды с сохранением пространственной структуры полимеров реализуется в ходе лиофильного высушивания. Поэтому рассчитанные значения плотности полимерных смесей фактически относятся к плотности лиофилизированных ксерогелей тех же составов.

Кроме плотности упаковки цепей сетчатые полимеры характеризуются числом сшивок между полимерными цепями, которые могут иметь как химическую, так и физическую природу. Сорбенты были получены на основе химически сшитого полиакриламида с мольным соотношением количества сшивающего вещества и количества мономерных звеньев 1:100. Таким образом, количество химических сшивок, задаваемых в синтезе, во всех системах одинаковое. Количество физических сшивок сетки полиакриламида прямо пропорционально плотности упаковки цепей, так как с увеличением плотности сетки увеличивается вероятность физических контактов макромолекул и их запутывания в ходе полимеризации.

С увеличением содержания альгината натрия в реакционной смеси увеличивается число центров координирования ионами Ca²⁺, а значит, увеличивается число координационных сшивок сетки альги-

ната. Следует отметить, что в ходе сшивания цепей альгината изменяется молекулярная структура от полувзаимопроникающей сетки к структуре двойной сетки, где химически сшитый полиакриламид пронизывается координационно сшитыми цепями альгината кальция.

Координационное сшивание образцов С1 и С2 проводили в ходе обмена ионов Na⁺ на ионы Ca²⁺ в фазе гидратированного геля, а образцов С3 — в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля.

Процесс сшивания в фазе гидратированного геля сопровождается диффузией ионов кальция из водного раствора в гель, где происходит координирование цепей полисахарида. Очевидно, что химически сшитая сетка полиакриламида ограничивает подвижность цепей альгината натрия. Это может снижать вероятность формирования координационных сшивок. Таким образом, для сорбентов С1 и С2, сшитых в фазе гидратированного геля, сетка альгината кальция может быть представлена как координационными сшивками, так и некоторым количеством несшитых сегментов, нейтрализованных ионами Ca²⁺. Аналогичную структуру координационной сетки можно предположить и для образцов С3, сшивание которых проводили в фазе лиофильно-высушенного криогеля. Кроме того, в данных условиях координационные сшивки распределяются градиентно: по периферии образца плотность сшивки выше, чем в объеме [15].

Подготовка к проведению сорбционного эксперимента включала этап дегидратирования гидрогелей со структурой двойной сетки. Высушивание проводили либо на воздухе при комнатной температуре, либо с помощью лиофилизатора. Воздушно-высушенные ксерогели представляли собой плотные монолитные образцы белого цвета, сильно уменьшившиеся в объеме по сравнению с исходными гидрогелями. Криогели, наоборот, при высушивании практически не изменялись в объеме, что обеспечивалось выраженной пористостью получаемых образцов.

Сорбционные свойства полученных сорбентов изучали по отношению к ионам свинца, находящимся

Таблица 2

Степень набухания (α) в воде сорбентов, характеризующихся различными способами получения и концентрациями исходных компонентов для синтеза

Способ высушивания/способ проведения координационного сшивания	Концентрация акриламида, моль·дм ⁻³	Степень набухания α при концентрации альгината натрия, мас%			
		0	1	3	5
Воздушно-высушенные/в фазе гидратированного геля	0.8	31	47	47	38
	1.6	13	20	16	18
	3.2	8	8	8	8
Лиофильно-высушенные/в фазе гидратированного геля	0.8	20	23	21	18
	1.6	13	13	12	11
	3.2	9	9	8	8
Лиофильно-высушенные/в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля	0.8	16	15	13	10
	1.6	13	12	9	9
	3.2	8	8	7	8

в водной среде. В связи с этим представляло интерес оценить гидрофильность сорбентов по величине их степени набухания в воде.

На величину степени набухания существенно влияют как состав реакционной смеси, так и условия подготовки образцов сорбентов (табл. 2). Как было показано выше, состав реакционной смеси определяет плотность упаковки субцепей химической сетки полиакриламида и координационной сетки альгината кальция. В ходе синтеза сорбентов первой создается химическая сетка полиакриламида, которая задает пространственную структуру и определяет возможность координационного сшивания. Именно сетка полиакриламида, как гибкоцепного полимера, определяет отклик системы на возможное изменение объема в процессе набухания. В связи с этим представляло интерес проанализировать величины приведенной степени набухания сорбентов, пересчитанные из ве-

личин степени набухания на единицу массы сетки полиакриламида.

С ростом содержания полисахарида в реакционной смеси для синтеза сорбентов приведенная степень набухания увеличивается (рис. 1). По-видимому, жесткие цепи альгината оказывают распирающее действие на сетку полиакриламида, что приводит к повышению гидратации системы. Увеличение приведенной степени набухания более выражено для наименее плотных сеток полиакриламида (0.8 моль·дм⁻³), что подтверждает определяющую роль химической сетки в процессе набухания. В большей степени, чем химический состав, на приведенную степень набухания оказывает методика получения сорбента. Так, в случае сорбентов серии С1 (рис. 1, а) высушенных на воздухе, приведенная степень набухания максимальна. В меньшей степени набухают сорбенты серии С2 (рис. 1, б), для которых применяли

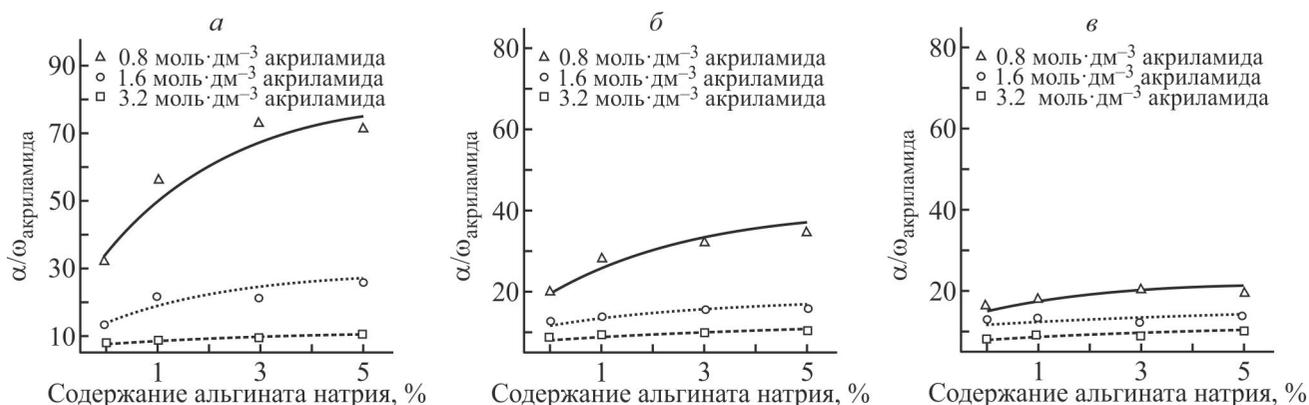


Рис. 1. Приведенные степени набухания в зависимости от содержания компонентов реакционной смеси для синтеза и способов получения сорбентов: высушивание на воздухе (а), лиофильное высушивание (б), сшивание в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля (в).

лиофильное высушивание. В технологии получения сорбентов серии СЗ (рис. 1, в) лиофильное высушивание использовали дважды, и для этих материалов наблюдаются минимальные значения приведенной степени набухания. Таким образом, лиофилизация приводит к уменьшению гидрофильности материалов на основе полиакриламида и альгината кальция со структурой двойной сетки. Этот вывод выглядит нетривиально с учетом того, что пористость материала, получаемая в ходе лиофилизации, традиционно рассматривается как фактор, повышающий поглощающую способность материала. Следует отметить, что поглощение воды сорбентами — это процесс, который реализуется не на поверхности, а в объеме материала сорбента. Степень набухания материала определяется его термодинамическим сродством к воде, в то время как пористость, повышающая удельную поверхность, может оказывать влияние на кинетику процесса.

Термодинамическое сродство высушенных сорбентов к воде зависит от баланса сил межмолекулярного взаимодействия. Сухие сорбенты состоят из двух компонентов — двух полимерных сеток. В процессе набухания в системе появляется третий компонент — вода. Устанавливается баланс взаимодействий полиакриламид/вода, альгинат кальция/вода, полиакриламид/альгинат кальция. В работе [11] изучена термодинамика взаимодействия полиакриламида и альгината кальция. Показано, что образование смесей полимеров термодинамически не выгодно и сопровождается положительными значениями энергии Гиббса смешения. При этом энтальпийный вклад в энергию Гиббса меньше нуля, что свидетельствует о возможности образования межмолекулярных связей. Отсутствие термодинамического сродства в системе определяется энтропийными потерями за счет локального структурирования взаимопроникающих субцепей. Возможно, образование подобных структур зависит от способа высушивания. Леофильное высушивание реализуется при низких температурах, где подвижность субцепей низкая и возможность образования локальных полимерных структур снижена, в отличие от образцов, высушенных при комнатной температуре. Тогда в процессе набухания лиофилизированных образцов выигрыш в энтропии ниже по сравнению с воздушно-высушенными, что приводит к понижению гидрофильности.

На величину сорбции тяжелых металлов альгинатными материалами влияют условия проведения эксперимента. Так, авторами [2] отмечается влияние начальной концентрации ионов металла, навески сорбента, времени достижения адсорбционного рав-

новесия, температуры, содержания сопутствующих ионов и pH среды. В рамках данного исследования представляло интерес установить влияние состава сорбента и параметров его сетчатой структуры на сорбционные характеристики по отношению к ионам свинца, поэтому исходная концентрация ионов металла и навеска сорбента во всех экспериментах оставались неизменными и составляли $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{дм}^{-3}$ и $0.02 \pm 0.01 \text{ г}$ соответственно. Время контакта сорбента с раствором ионов свинца для всех систем было одинаковым — 7 сут при комнатной температуре, что значительно превышает характерное время насыщения для подобных материалов, составляющее в среднем 6–8 ч. Продолжительное время проведения сорбции обеспечивало достижение сорбционного равновесия и моделировало условия длительного контакта сорбента с ионным раствором. Для выбора значения pH при адсорбции ионов свинца из раствора была построена и проанализирована диаграмма распределения свинецсодержащих частиц. При построении диаграммы учитывали общую концентрацию ионов металла и возможности протекания нескольких конкурирующих реакций, таких как гидролиз ионов металла и образование различных комплексов с компонентами раствора. Расчет состава смеси проводили путем решения системы алгебраических уравнений, включающей в себя уравнения трех типов: выражения констант равновесий, уравнения материального баланса и уравнения электронейтральности [17].

Свинец при различных значениях pH присутствует в растворе в различных ионных формах (рис. 2). В кислой среде формируются нитратные комплексы, а при pH больше 6 — гидроксокомплексы различного

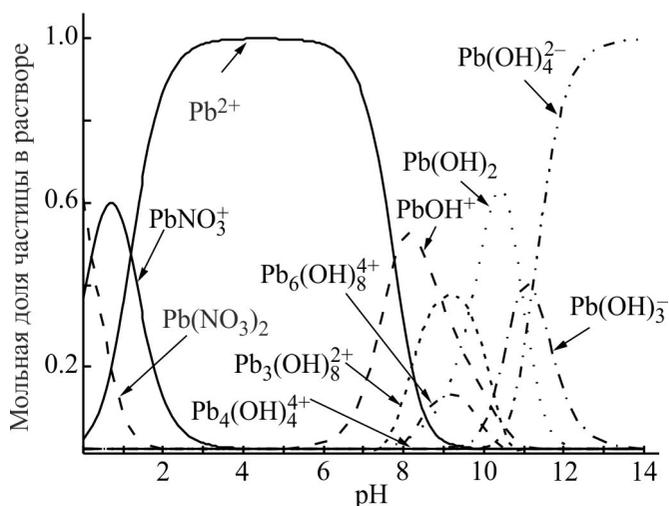


Рис. 2. Зависимость мольной доли свинецсодержащих частиц от pH раствора.

состава. При значениях рН 10–11 начинается осаждение гидроксида металла и формирование на его основе растворимых форм. В диапазоне рН 4–6 ионы Pb^{2+} присутствуют в растворе в виде самой оптимальной для сорбции формы аквакомплексов. Это отвечает данным литературы о том, что оптимальные значения рН [6] для адсорбции ионов металлов различными сорбентами на основе альгината находятся в пределах от 4 до 6. В связи с этим для проведения сорбционного эксперимента было выбрано значение рН 5.

Слабокислая среда растворов не только обеспечивала наличие в растворах аквакомплексов ионов Pb^{2+} , но и способствовала предотвращению возможного протонирования карбоксильных групп в структуре сорбента. Значения pK_a α -L-гулурановой и β -D-маннуроновой кислот в 0.1 моль·дм⁻³ растворе NaCl составляют 3.65 и 3.38 соответственно [18]. Известно [6], что pK_a гомополимера альгината отличается от pK_a остатков мономерных кислот и зависит от концентрации альгината, мономерного состава полимерной цепи и ионной силы раствора. Тем не менее, ориентируясь на значения pK_a мономерных кислот, можно предположить, что в ходе сорбционного эксперимента при рН 5 альгинатные цепи преимущественно существуют в солевой форме.

Увеличение сорбции Pb^{2+} с ростом содержания альгината натрия в реакционной системе связано с тем, что способность извлекать ионы тяжелых металлов из водных растворов обусловлена наличием в сорбентах полисахаридных цепей (рис. 3). Величина сорбции уменьшается с увеличением концентрации акриламида, взятого для синтеза сорбента. Так, наименьшие значения сорбции измерены для сорбентов, синтезированных на основе 3.2 моль·дм⁻³ раствора акриламида, а наибольшие — для сорбентов, где

концентрация акриламида 0.8 моль·дм⁻³. Вероятно, плотность сетки полиакриламида, определяемая концентрацией акриламида, влияет на доступ к центрам сорбции в структуре координационной сетки альгината кальция. Таким образом, величина сорбции существенно зависит от плотности сетки синтетического полимера, непосредственно не участвующего в связывании ионов металла. Кроме того, плотность синтетической сетки обеспечивает возможность проявления различий в способе синтеза сорбентов. На плотных сетках различия в способах получения сорбентов практически нивелируются. Так, для сорбентов, полученных на основе 3.2 моль·дм⁻³ раствора акриламида, сорбционные зависимости практически совпадают для образцов серий С1–С3. Для сеток средней плотности (концентрация акриламида 1.6 моль·дм⁻³) появляются различия в величинах сорбции для образцов разных серий, но остаются в пределах погрешности измерений. Для образцов, полученных на основе наименее плотных сеток (концентрация акриламида 0.8 моль·дм⁻³), сорбционные характеристики зависят от способа синтеза сорбента.

Наибольшие значения величины сорбции были измерены для образцов серий С1 и С2. Образцы серии С3 в наименьшей степени проявляют сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} . Таким образом, методика шивания, которой отличаются сорбенты серии С3, существенно снижает величину сорбции. В синтезе сорбентов серии С3 использовалась технология координационного шивания в фазе лиофильно-высушенного криогеля. При таком способе шивания формируется градиентное распределение координационных шивков, где наибольшее содержание шивков по периферии образца, а наименьшее — в центре. Сшитая полимерная структура

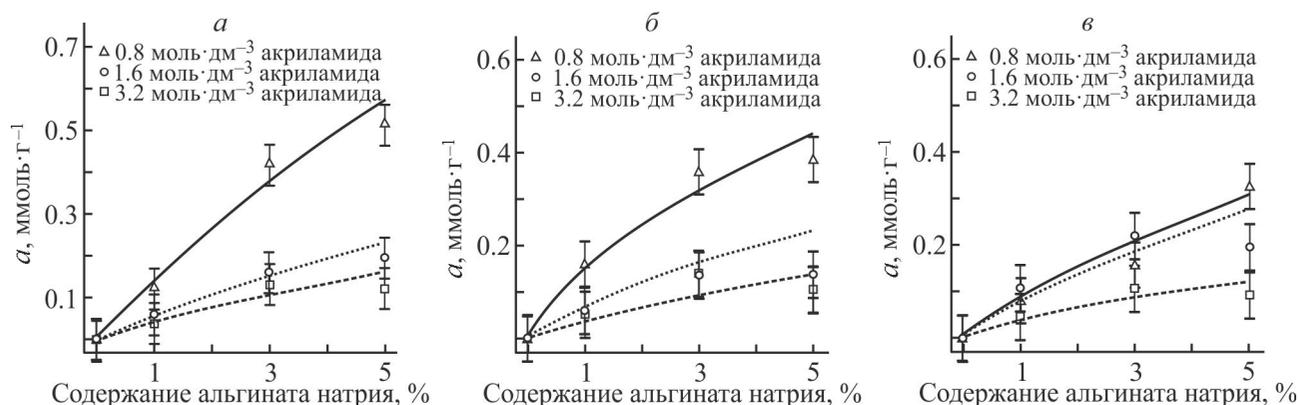


Рис. 3. Величина сорбции Pb^{2+} из водных растворов в зависимости от содержания компонентов реакционной смеси для синтеза и способов получения сорбентов: высушивание на воздухе (а), лиофильное высушивание (б), шивание в фазе лиофильно-высушенного ксерогеля (в).

может рассматриваться как преграда для свободной диффузии ионов Pb^{2+} в объем сорбента и реализации ионного обмена. Можно предположить, что участие самих координационных сшивков в ионном обмене несущественное. Действительно, высокая концентрация сшивков по периферии образца при их участии в ионном обмене должна способствовать высоким значениям сорбции, но для образцов серии С3 величина сорбции низкая. Возможно, большой размер ионов Pb^{2+} по сравнению с ионами Ca^{2+} препятствует их встраиванию в структуру координационной сшивки. Природа активных центров, участвующих в извлечении ионов тяжелых металлов альгинатсодержащими сорбентами, разнообразна и зависит как от природы сорбента, так и природы извлекаемого иона [2]. Так, кроме координационных сшивков центрами сорбции рассматриваются несшитые фрагменты цепей, которые связывают извлекаемые ионы посредством карбоксильных и гидроксильных групп альгината. По-видимому, именно несшитые участки цепей альгината кальция в большей степени задействованы в ионном обмене. Для образцов серии С3 доступ к несшитым участкам затруднен, поэтому сорбционные свойства этих образцов слабо выражены. Для образцов серий С1 и С2, сшитых в фазе гидратированного геля с равномерным распределением координационных сшивков, доступ к несшитым участкам реализуется в сравнимой степени. В этих условиях для сорбентов серий С1 и С2 наблюдаются хорошие сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} .

Представляет интерес сопоставить сорбционные характеристики полученных сорбентов и традиционных материалов, применяемых на практике для извлечения ионов свинца, в частности цеолитов. Согласно данным литературы, сорбируемость Pb^{2+} цеолитами составляет $0.1-0.3$ ммоль \cdot г⁻¹ [19]. Для тех же концентраций растворов величина извлечения ионов Pb^{2+} сорбентами на основе альгината кальция сопоставима или превышает приведенное значение (рис. 3). Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования сорбентов с двойной сеткой на основе альгината и синтетического полиакриламида. Существенным результатом является то, что в ионном обмене участвуют несшитые участки сетки альгината. Это обеспечивает возможность десорбции ионов тяжелых металлов при сохранении структуры сорбента, сформированной координационными сшивками, что предопределяет процесс регенерации сорбентов этого типа. В качестве десорбционного агента может быть использована ди-натриевая соль этилендиаминатетрауксусной кисло-

ты [20]. Сорбенты после десорбции, непригодные для последующего применения в силу механической деструкции, могут быть утилизированы посредством биodeградации, которой подвержены соли альгиновой кислоты, как природные полимеры.

Выводы

Состав сорбентов со структурой двойной сетки на основе координационно сшитого альгината кальция и химически сшитого полиакриламида, а также способ проведения координационного сшивания существенно влияют на сорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} . Сочетание координационного сшивания и лиофилизации негативно сказывается на сорбционных свойствах вследствие формирования градиентного распределения координационных сшивков. Градиентно-сшитая полимерная структура может рассматриваться как преграда для свободной диффузии ионов Pb^{2+} в объем сорбента и реализации ионного обмена. Этот результат в том числе позволяет сформулировать предположение о механизме сорбции ионов Pb^{2+} , где основными центрами сорбции выступают несшитые участки цепей альгината кальция. Применение лиофилизации в технологии получения сорбентов снижает их гидрофильность. Это можно рассматривать как благоприятный фактор для применения сорбентов, характеризующий стабильность свойств, а именно объема и массы сорбента в водной среде. Для улучшения сорбционных характеристик необходимо проводить координационное сшивание альгината кальция в фазе гидратированного геля, а также увеличивать его содержание в составе сорбента при оптимальном количестве химической сетки полиакриламида. Химическая сетка формирует структуру сорбента, характеризующуюся плотностью и влияющую на доступ к центрам адсорбции. Таким образом, химическая сетка полиакриламида не только обеспечивает необходимые механические свойства сорбентов, но и опосредованно влияет на их сорбционные характеристики.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 20-12-00031.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Терзиян Татьяна Вячеславовна, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7077-6208>
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=142744

Никитина Мария Михайловна
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=1208235

Лакиза Наталья Владимировна, к.х.н., доцент
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=151907

Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., проф.
РИНЦ: https://www.elibrary.ru/author_profile.asp?authorid=45214

Список литературы

- [1] Quesada H. B., de Araújo T. P., Vareschini D. T., de Barros M. A. S. D., Gomes R. G., Bergamasco R. Chitosan, alginate and other macromolecules as activated carbon immobilizing agents: A review on composite adsorbents for the removal of water contaminants // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 2535–2549. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.118>
- [2] Sutirman Z. A., Sanagi M. M., Wan Aini W. I. Alginate-based adsorbents for removal of metal ions and radionuclides from aqueous solutions: A review // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 174. P. 216–228. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.150>
- [3] Aguero L., Alpdagtas S., Ilhan E., Zaldivar-Silva D., Gunduz O. Functional role of crosslinking in alginate scaffold for drug delivery and tissue engineering: A review // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 160. ID 110807. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110807>
- [4] Esmat M., Farghali A. A., Khedr M. H., El-Sherbiny I. M. Alginate-based nanocomposites for efficient removal of heavy metal ions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. V. 102. P. 272–283. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.04.021>
- [5] Gao X., Guo C., Hao J., Zhao Z., Long H., Li M. Adsorption of heavy metal ions by sodium alginate based adsorbent—a review and new perspectives // *Int. J. Biol. Macromol.* 2020. V. 164. P. 4423–4434. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.09.046>
- [6] Hu C., Lu W., Mata A., Nishinari K., Fang Y. Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2021. V. 177. P. 578–588. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.086>
- [7] Brus J., Urbanova M., Czernek J., Pavelkova M., Kubova K., Vyslouzil J., Abbrent S., Konefal R., Horský J., Vetchy D., Vyslouzil J., Kulich P. Structure and dynamics of alginate gels cross-linked by polyvalent ions probed via solid state NMR spectroscopy // *Biomacromolecules.* 2017. V. 18. N 8. P. 2478–2488. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00627>
- [8] Papageorgiou S. K., Katsaros F. K., Kouvelos E. P., Nolan J. W., Le Deit H., Kanelloupolos N. K. Heavy metal sorption by calcium alginate beads from *Laminaria digitata* // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 137. N 3. P. 1765–1772. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>
- [9] Chen Q., Chen H., Zhu L., Zheng J. Engineering of tough double network hydrogels // *Macromol. Chem. & Phys.* 2016. V. 217. N 9. P. 1022–1036. <https://doi.org/10.1002/macp.201600038>
- [10] Xin H., Brown H. R., Naficy S., Spinks G. M. Mechanical recoverability and damage process of ionic-covalent PAAm-alginate hybrid hydrogels // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2016. V. 54. N 1. P. 53–63. <https://doi.org/10.1002/polb.23899>
- [11] Safronov A. P., Kurilova N. M., Adamova L. V., Shklyar T. F., Blyakhman F. A., Zubarev A. Yu. Hydrogels based on polyacrylamide and calcium alginate: Thermodynamic compatibility of interpenetrating networks, mechanical, and electrical properties // *Biomimetics.* 2023. V. 8. N 3. P. 279–297. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8030279>
- [12] Groult S., Buwalda S., Budtova T. Pectin hydrogels, aerogels, cryogels and xerogels: Influence of drying on structural and release properties // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 149. ID 110386. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110386>
- [13] Адамова Л. В., Сафронов А. П., Терзиян Т. В., Шабаров П. А., Ключкина А. В. Термодинамика набухания в воде лиофилизированных ксерогелей полиакриламида и полиметакриловой кислоты // *Высокомолекуляр. соединения.* 2018. А. Т. 60. № 2. С. 146–153. <https://doi.org/10.7868/S2308112018020086>
[Adamova L. V., Safronov A. P., Terziyan T. V., Shabardov P. A., Klyukina A. V. Thermodynamics of swelling of polyacrylamide and poly(methacrylic acid) lyophilized xerogels in water // *Polym. Sci. Ser. A.* 2018. V. 60. N 2. P. 190–197. <https://doi.org/10.1134/S0965545X18020013>].
- [14] Tang J., Huang J., Zhou G., Liu S. Versatile fabrication of ordered cellular structures double network composite hydrogel and application for cadmium removal // *J. Chem. Thermodyn.* 2020. V. 141. P. 105918–105926. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2019.105918>
- [15] Aston R., Sewell K., Klein T., Lawrie G., Grøndahl L. Evaluation of the impact of freezing preparation techniques on the characterisation of alginate hydrogels by cryo-SEM // *Eur. Polym. J.* 2016. V. 82. P. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.06.025>

- [16] *Kasper J. C., Winter G., Friess W.* Recent advances and further challenges in lyophilization // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 2013. V. 85. N 2. P. 162–169. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2013.05.019>
- [17] *Неудачина Л. К., Лакиза Н. В.* Комплексообразование ионов переходных металлов на поверхности карбоксиэтилированных аминополисилоксанов // *ЖНХ.* 2014. Т. 59. № 6. С. 814–819. <https://doi.org/10.7868/S0044457X14060154>
[*Neudachina L. K., Lakiza N. V.* Complexation of transition metal ions on the surface of carboxyethylated aminopolysiloxanes // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2014. V. 59. N 6. P. 632–636. <https://doi.org/10.1134/S0036023614060151>].
- [18] *Pawar S. N., Edgar K. J.* Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications // *Biomaterials.* 2012. V. 33. N 11. P. 3279–3305. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.01.007>
- [19] *Белова Т. П.* Адсорбция марганца и свинца натуральным цеолитом из водных растворов // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2015. Т. 15. № 5. С. 630–635. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2015.15/314>
- [20] *da Costa T. B., da Silva M. G. C., Vieira M. G. A.* Lanthanum biosorption using sericin/alginate particles crosslinked by poly (vinyl alcohol): Kinetic, cation exchange, and desorption studies // *J. Environ. Chem. Eng.* 2021. V. 9. N 4. P. 105551–105562. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105551>
-

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ РАЗНЫХ СОДЕРЖАНИЯХ ЩЕЛОЧИ В РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

© Д. В. Иванов¹, М. Г. Глазунова¹, А. А. Калашников²

¹ Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С. М. Кирова, 194021, г. Санкт-Петербург, Институтский пер., д. 5

² АО «Слотекс»,

195279, г. Санкт-Петербург, Индустриальный пр., д. 64

E-mail: ivanov.d.v.spb@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 ноября 2023 г.

После доработки 20 июня 2024 г.

Принята к публикации 20 июня 2024 г.

Изучены структура и свойства клеящих фенолоформальдегидных смол, синтезированных при снижении содержания NaOH в реакционной смеси относительно нормы, установленной для рецептуры производства смолы марки СФЖ-3014. Методом спектроскопии ЯМР ¹³C установлено, что смолы с высоким (мольное соотношение фенол:NaOH = 1:>0.50), средним [мольное соотношение фенол:NaOH = 1:(0.26–0.50)] и низким (мольное соотношение фенол:NaOH = 1:<0.26) содержанием NaOH в реакционной смеси различаются по строению фенолоформальдегидных олигомеров. Для реакционной смеси с высоким содержанием NaOH характерна высокая скорость образования фенолоспиртов и средняя скорость поликонденсации, что приводит к образованию олигомеров, состоящих преимущественно из трех остатков фенола. Для реакционной смеси со средним содержанием NaOH характерна средняя скорость образования фенолоспиртов и высокая скорость поликонденсации, что приводит к получению олигомеров, состоящих преимущественно из четырех остатков фенола. Для реакционной смеси с низким содержанием NaOH характерна низкая скорость образования фенолоспиртов и низкая скорость поликонденсации, что приводит к образованию олигомеров, состоящих преимущественно из двух остатков фенола. Смолы, синтезированные при высоком содержании NaOH в реакционной смеси, отличаются невысоким содержанием свободного формальдегида и средней реакционной способностью; фанера и древесностружечные плиты на основе таких смол характеризуются средними физико-механическими показателями. Смолы, синтезированные при среднем содержании NaOH в реакционной смеси, отличаются высокой реакционной способностью и повышенным содержанием формальдегида; фанера и древесностружечные плиты на основе таких смол характеризуются высокими физико-механическими показателями. Смолы с низким содержанием NaOH в реакционной смеси отличаются высоким содержанием свободного формальдегида и низкой реакционной способностью; фанера и древесностружечные плиты на основе таких смол не соответствуют требованиям стандартов по физико-механическим показателям.

Ключевые слова: фенолоформальдегидная смола; фенолоспирты; фенолоформальдегидные олигомеры; поликонденсация; щелочь; фенол; древесностружечные плиты; фанера

DOI: 10.31857/S0044461824020051; EDN: LUNYHM

Одной из самых востребованных в промышленности синтетических смол является фенолоформальдегидная смола, применяемая главным образом в качестве основного компонента клеев и связующих. К достоинствам фенолоформальдегидных смол относится возможность в широких пределах управлять их свойствами путем регулирования рецептуры и режимов синтеза. К рецептурным параметрам синтеза обычно относят мольное соотношение фенол:формальдегид, вид и содержание щелочного катализатора. Влияние соотношения количеств фенола и формальдегида в рецептуре на свойства готовых смол, строение фенолоспиртов и фенолоформальдегидных олигомеров изучено достаточно подробно [1, 2]. В то же время сведений о роли содержания щелочи (в основном NaOH) в реакционной смеси значительно меньше.

Образование фенолоформальдегидной смолы представляет собой двухступенчатый процесс. На первом этапе в результате взаимодействия фенола с формальдегидом образуются фенолоспирты, содержащие 1–3 метилольные (гидрокси- или оксиметильные) группы (в зависимости от мольного соотношения фенол:формальдегид). Реакционная смесь после первой стадии синтеза (фенолоформальдегидный преконденсат) помимо фенолоспиртов содержит незначительное количество фенолоформальдегидных олигомеров и продуктов, не участвовавших в синтезе (метанол и его производные, формиат натрия и т. п.). На втором этапе главным образом идет поликонденсация фенолоспиртов с образованием фенолоформальдегидных олигомеров — основного компонента фенолоформальдегидных смол. Помимо олигомеров в состав смол входят остаточные фенол и формальдегид, фенолоспирты и продукты, не участвовавшие в синтезе.

Каталитическое действие щелочи заключается в образовании фенолят-аниона с последующей карбанионной конденсацией с альдегидом по типу альдольной через *para*- и *ortho*-положение ароматического кольца. Увеличение содержания NaOH в реакционной смеси способствует увеличению выхода фенолоспиртов на первой стадии синтеза [3], однако скорость поликонденсации на второй стадии синтеза, как правило, уменьшается.¹ Интересные результаты представлены в публикации [4]: смолы с низким и средним содержанием NaOH в реакционной смеси имеют большую вязкость и быстрее отверждаются при 100°C, чем смолы с высоким содержанием NaOH

в реакционной смеси, что объясняется увеличением химической активности смолы. Авторы подтверждают, что при высоком содержании NaOH поликонденсация замедляется, а значит, следует отделять процесс образования фенолоформальдегидных олигомеров от процесса образования фенолоспиртов в контексте обсуждения влияния содержания NaOH в реакционной смеси на выход продуктов, образующихся при синтезе смолы.

Изменение мольного соотношения фенол:ОН⁻ с 1:0.09 до 1:0.13 не приводит к значительным изменениям в строении фенолоспиртов и фенолоформальдегидных олигомеров [5]. При этом изменение мольного соотношения фенол:NaOH с 1:0.37 до 1:0.64 ведет к уменьшению содержания остаточных фенола и формальдегида в составе готовых смол [6]. Снижение количества NaOH приводит к уменьшению содержания формальдегида в фенолоформальдегидной смоле и падению прочности клеевого соединения, образованного отвержденной смолой [7].

Цель работы — установить строение компонентов фенолоформальдегидных преконденсатов и готовых фенолоформальдегидных смол, полученных при разном содержании NaOH в реакционной смеси; оценить влияние содержания NaOH в реакционной смеси на свойства фенолоформальдегидных смол и изготовленных с их использованием древесностружечных плит и фанеры.

Экспериментальная часть

Для синтеза фенолоформальдегидных смол использовали фенол (ч.д.а., ООО «Октант»), формалин (технический марки ФМ высшего сорта, ПАО «Акрон»), NaOH (ч.д.а., ООО «Октант») в виде 40%-ного водного раствора. Дистиллированную воду получали путем перегонки водопроводной воды с использованием дистиллятора ДЭ-10М (ООО «Завод «Электромедоборудование»).

Синтезировали 6 образцов смол, различающихся содержанием NaOH в реакционной смеси (табл. 1).

Синтез вели в трехгорлой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником и термометром; нагрев вели с использованием водяной бани. В колбу последовательно загружали фенол, дистиллированную воду и 40%-ный водный раствор NaOH. Полученную смесь перемешивали в течение 10 мин и загружали формалин. Реакционную смесь нагревали до 45–50°C и выдерживали при этой температуре 90 мин (первая стадия синтеза). По окончании этого времени смесь доводили до кипения и выдерживали 30 мин (вторая стадия синтеза). После

¹ Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 56.

Таблица 1
Рецептура синтезированных фенолоформальдегидных смол

Показатель	Значение показателя					
	0.73	0.61	0.50	0.38	0.26	0.14
Обозначение смол	0.73	0.61	0.50	0.38	0.26	0.14
Мольное соотношение фенол:NaOH	1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Рецептура, мас. ч.:						
фенол	100	100	100	100	100	100
формальдегид	76.3	76.3	76.3	76.3	76.3	76.3
NaOH	31.1	26.1	21.1	16.1	11.1	6.1
дистиллированная вода	195.0	195.0	195.0	195.0	195.0	195.0
Содержание NaOH в реакционной смеси, %	7.5	6.6	5.4	4.1	2.9	1.6

кипячения реакционную смесь охлаждали до 80–85°C и выдерживали еще 5 мин. По окончании времени выдержки смолу охлаждали до температуры менее 30°C и сливали в приемную емкость.

Режим (условия) синтеза смол были идентичны условиям синтеза смолы марки СФЖ-3014. Рецептuru смолы 0.73 также соответствовала рецептуре смолы СФЖ-3014.¹

При анализе фенолоформальдегидных смол определяли массовую долю сухого остатка, условную вязкость с использованием вискозиметра ВЗ-4 (ООО НТЦ «Промтехнологии»), продолжительность желатинизации при 150°C.² Концентрацию водородных ионов (рН) определяли с использованием прибора рН-410 (АО «Аквилон»). Содержание свободного фенола определяли методом газовой хроматографии³ с использованием хроматографа GC-2010 (Shimadzu Corporation). Содержание свободного формальдегида определяли методом потенциометрического титрования⁴ с использованием прибора рН-410 (АО «Аквилон»).

Реакционную смесь на разных этапах синтеза изучали методом ЯМР ¹³C. Для анализа отбирали по 1 мл фенолоформальдегидного преконденсата (реакционная смесь после первой стадии синтеза до начала второй) и готовой смолы. В качестве растворителей при подготовке образцов к получению спектров

ЯМР ¹³C использовали дейтерированную воду (ООО «Сольвекс»). 300 мкл анализируемых смесей смешивали с 150 мкл растворителя. Измерения проводили на ЯМР-спектрометре Bruker при частоте 100 МГц, проводили 1024 измерения в течение 1 ч.

Отвержденные образцы фенолоформальдегидных смол исследовали с помощью ИК-спектроскопии. Для этого 5 г смолы переносили в стеклянный бюкс и подвергали термообработке в термостате при 120°C в течение 11 мин (таким образом воспроизводили режим горячего прессования фанеры). Полученный фенолоформальдегидный полимер измельчали и отбирали порошок, прошедший через сито с диаметром ячеек 0.5 мм и оставшийся на поддоне. ИК-спектры получали с использованием прибора ФСМ-1201 (ООО «Инфраспек»).

Синтезированные фенолоформальдегидные смолы использовали для изготовления однослойных древесностружечных плит размером 200 × 200 × 10 мм, расчетной плотностью 700 кг·м⁻³. В качестве наполнителя использовали березовую стружку с абсолютной влажностью 2%, длиной до 40 мм, шириной до 2 мм, толщиной 0.15–0.45 мм, полученную на лабораторном дисковом стружечном станке типа ЛС 100/27 (Kleinewefers GmbH). Для изготовления стружки использовали березовые карандаши (ОАО «Фанпласт» — отход, образующийся при лущении шпона в производстве фанеры и древесных слоистых пластиков. В ходе приготовления связующего смолы разбавляли до концентрации 38% для обеспечения одинаковой влажности осмоленной стружки. Осмоление стружки проводили путем пневматического распыления связующего. Расход синтезированных нами абсолютно сухих смол составил 8% от массы абсолютно сухой стружки. Горячее прессование проводили на лабораторном прессе марки НРА-500 × 500 × 1 × 160 (Kleinewefers GmbH); температура прессования

¹ Кондратьев В. П., Кондрашенко В. И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Науч. мир, 2004. С. 108. <https://www.elibrary.ru/QNJGGT>

² ГОСТ 20907–2016. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия.

³ ГОСТ 11235–2017. Смолы фенолоформальдегидные. Методы определения свободного фенола, метод 1.

⁴ ГОСТ 16704–2017. Смолы. Фенолоформальдегидные. Методы определения содержания свободного формальдегида, метод 1.

составляла 200°C, давление 2.8 МПа, продолжительность 0.7 мин·мм⁻¹ толщины готовой плиты.

В ходе испытаний древесностружечных плит определяли плотность¹, разбухание и водопоглощение в холодной воде за 24 ч, прочность при изгибе², прочность при растяжении³, содержание формальдегида модифицированным баночным методом⁴. Также определяли разбухание и водопоглощение в кипящей воде за 1 ч. Для этого образцы размером 50 × 35 мм помещали в стеклянный стакан объемом 500 см³; на дно стакана и в его верхнюю часть ставили ограничители в виде металлических сеток, чтобы образцы не могли всплыть на поверхность или опуститься на дно. Образцы заливали 400 см³ кипящей дистиллированной воды и ставили стакан на электрическую плитку. Кипячение продолжали в течение 1 ч, после чего образцы извлекали из воды. Разбухание и водопоглощение определяли так же, как при испытаниях в холодной воде.

На завершающем этапе работы изготавливали 11-слойную фанеру марки ФСФ из березового шпона (ОАО «Фанпласт») толщиной 1.15 мм, с относительной влажностью 6% с использованием синтезированных фенолоформальдегидных смол. Норма расхода клея составила 150 г·м⁻². Горячее прессование проводили на том же лабораторном прессе, что и при изготовлении древесностружечных плит. Температура прессования составляла 120°C, давление прессования 1.8 МПа, продолжительность прессования 11 мин.

Для приготовления клея использовали мел марки ММС2 (ООО «Химлайн») и пшеничную муку 2 сорта (ООО «Пионер»). Рецепт клея, мас. ч. по товарным продуктам, для всех образцов смол: фенолоформальдегидная смола — 100, мел — 11, мука — 8, дистиллированная вода — 7.

При испытаниях фанеры определяли толщину с использованием толщиномера ручного ТР 25-60Б (ООО «Научно-производственное объединение «КировИнструмент»), прочность при скалывании

по клеевому слою⁵ после кипячения в течение 1 ч, плотность, влажность⁶ и выделение формальдегида методом газового анализа⁷ с использованием прибора GA-3000-2 (Imalpal Group).

Обсуждение результатов

Физико-химические испытания синтезированных фенолоформальдегидных смол подтвердили значительное влияние содержания NaOH в реакционной смеси на свойства готовых образцов (табл. 2). Стандартная смола (смола 0.73) по всем измеренным показателям соответствует требованиям, предъявляемым к марке СФЖ-3014.⁸ Уменьшение содержания NaOH в реакционной смеси до 2.9% (смола 0.26) приводит к росту содержания свободного формальдегида и условной вязкости смолы, сокращению продолжительности желатинизации и содержания свободного фенола. Однако при дальнейшем снижении содержания NaOH в реакционной смеси (смола 0.14) условная вязкость смол резко падает, а содержание свободного фенола и время отверждения резко возрастают; содержание формальдегида при этом продолжает расти.

Таким образом, снижение содержания NaOH в реакционной смеси с 7.5 до 2.9% приводит к увеличению реакционной способности смолы (снижение продолжительности отверждения), росту содержания формальдегида и увеличению молекулярной массы фенолоформальдегидных олигомеров, о чем косвенно свидетельствует рост условной вязкости на фоне снижения массовой доли сухого остатка.

На спектрах ЯМР ¹³C преконденсатов смолы 0.73 (рис. 1, а) наблюдается наличие практически чистых фенолоспиртов; о незначительной поликонденсации свидетельствует только слабый сигнал в области 39.0–41.0 м. д., характерный для ядер углерода метиленовых связей *para-para'*. В спектрах преконденсатов 0.61 и 0.50 (рис. 1, в, д) появляются новые сигналы в области 81.0–83.0 и 85.0–87.0 м. д., соответствующие ядрам углерода производных свободного формальдегида — метандиола и параформальдегида. Дальнейшее снижение содержания NaOH в

¹ ГОСТ 10634–88. Плиты древесностружечные. Методы определения физических свойств.

² ГОСТ 10635–88. Плиты древесностружечные. Методы определения предела прочности и модуля упругости при изгибе.

³ ГОСТ 10636–2018. Плиты древесностружечные. Метод определения предела прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты.

⁴ Васильев В. В. Экспресс-метод определения содержания формальдегида в древесных плитах // Древесные материалы: требования и сертификация в Европе, России и США. Сборник научных трудов по итогам международного симпозиума. Балабаново: WKI «ООО ЦСЛ «Лессертика», 2016. С. 85–87.

⁵ ГОСТ 9624–2009. Древесина слоистая клееная. Метод определения предела прочности при скалывании.

⁶ ГОСТ 9621–72. Древесина слоистая клееная. Методы определения физических свойств.

⁷ ГОСТ 32155–2013. Плиты древесные и фанера. Определение выделения формальдегида методом газового анализа.

⁸ ГОСТ 20907–2016. Смолы фенолоформальдегидные жидкие. Технические условия.

Таблица 2
Физико-химические показатели фенолоформальдегидных смол

Показатель	Мольное соотношение фенол:NaOH					
	1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Массовая доля сухого остатка, %	46.9	47.1	44.6	45.2	42.6	42.6
Условная вязкость, с	20	22	29	50	51	23
Концентрация ионов водорода (рН)	11.7	11.4	11.2	10.8	10.4	9.7
Время желатинизации при 150°C, с	110	117	110	90	78	105
Содержание свободного фенола, %	0.09	0.07	0.03	Следы	Следы	0.15
Содержание свободного формальдегида, %	0.02	0.01	0.11	0.75	1.25	1.50

реакционной смеси (рис. 1, *ж, и, л*) приводит к появлению сигналов в области 54.0–57.0 и 89.0–92.0 м. д., соответствующих ядрам углерода соответственно метильных и метиленовых групп продуктов взаимодействия формальдегида с метанолом (метоксиметанол $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{OH}$), а также к появлению сигналов в области 65.0–70.6 и 69.0–73.0 м. д., характерных для эфирных фрагментов фенолоспиртов и фенолоформальдегидных олигомеров.

Увеличение содержания производных свободного формальдегида в преконденсатах, а также появление эфирных структур и метоксиметанола свидетельствуют о снижении реакционной способности системы фенол–формальдегид, возможно, по причине уменьшения концентрации фенолят-аниона как интермедиата, необходимого для реакции фенола и формальдегида. При снижении выхода фенолоспиртов — основного компонента, необходимого для образования фенолоформальдегидных олигомеров, можно предположить также снижение интенсивности поликонденсации на второй стадии синтеза. Однако в спектрах готовых смол качественные изменения относительно смолы 0.73 (рис. 1, *б*) наблюдаются только в случае образцов 0.38, 0.26, и 0.14 (рис. 1, *з, к, м*). При этом для спектров смол 0.38 и 0.26 характерно только наличие сигналов, относящихся к производным свободного формальдегида; на спектрах смолы 0.14 появляются сигналы, относящиеся к ядрам углерода метоксиметанола, сигналы, характерные для эфирных структур фенолоспиртов и фенолоформальдегидных олигомеров отсутствуют вовсе.

Данные количественного анализа преконденсатов и готовых смол, полученные методом ЯМР ^{13}C (табл. 3, 4), подтверждают противоположное влияние снижения содержания NaOH в реакционной смеси на образование фенолоспиртов и их поликонденсацию. О снижении химической активности фенола по отношению к формальдегиду при уменьшении

содержания NaOH в реакционной смеси свидетельствует сокращение содержания метилольных групп в преконденсатах. Причем если в преконденсате смолы 0.38 относительно преконденсата смолы 0.73 доля метилольных групп падает всего на 6.7%, то в преконденсате смолы 0.26 относительно преконденсата смолы 0.38 — на 18.0%, а в преконденсате смолы 0.14 относительно преконденсата смолы 0.26 — на 20.9%. Кроме того, преконденсаты смол 0.26 и 0.14 отличаются самым низким содержанием метиленовых связей и замещенных реакционных центров в ароматическом кольце, самым высоким содержанием свободного формальдегида, эфирных структур и свободных реакционных центров, в том числе свободных *para*-положений.

Снижение химической активности системы фенол–формальдегид не имеет негативного влияния на молекулярную массу фенолоформальдегидных олигомеров (для всех образцов, кроме смолы 0.14). Доля метиленовых связей в смоле 0.38 по сравнению со смолой 0.73 увеличивается на 15.5%; также увеличивается содержание замещенных и снижается количество свободных реакционных центров в ароматическом кольце. О высокой молекулярной массе олигомеров можно сказать и применительно к смоле 0.26; в ее спектрах отсутствуют сигналы, характерные для свободных *ortho*- и *para*-положений, кроме того, как и в спектре смолы 0.38, не наблюдается сигналов, относящихся к структуре *ortho*- CH_2OH . Однако смола 0.26 имеет сравнительно низкую долю метиленовых связей, что тем не менее можно объяснить появлением большого количества производных свободного формальдегида и нецелевых продуктов синтеза.

С уменьшением содержания NaOH в реакционной смеси в рассматриваемых смолах меняется соотношение разнотипных метиленовых связей. Если в образце 0.73 соотношение метиленовых связей *para*–*para'*:*ortho*–*para'* составляет 1:1.3, то в смолах

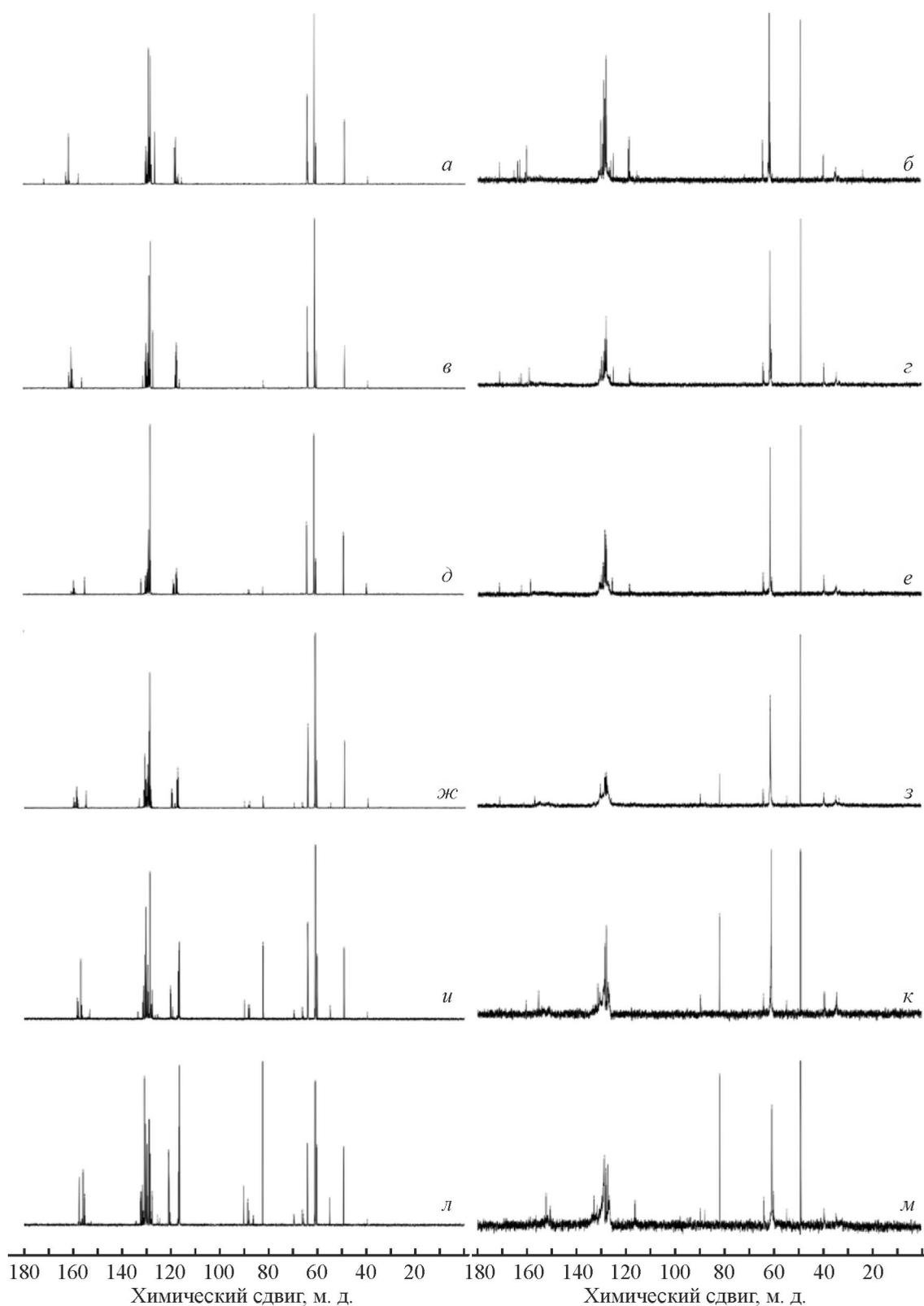


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C преконденсатов и готовых смол (1000 МГц, D_2O).

а, в, д, ж, и, л — преконденсат; *б, г, е, з, к, м* — смола.

Мольное соотношение фенол:NaOH: *а, б* — 1:0.73; *в, г* — 1:0.61; *д, е* — 1:0.50; *ж, з* — 1:0.38; *и, к* — 1:0.26; *л, м* — 1 : 0.14.

Таблица 3
Характеристики ЯМР-спектров фенолоформальдегидных преконденсатов

Структура	Химический сдвиг, м. д.	Мольное соотношение фенол:NaOH					
		1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Метиленовый углерод	—	100	100	100	100	100	100
Метиленовые связи	—	2.13	2.14	3.66	2.94	1.94	0.86
<i>para</i> —CH ₂ — <i>para</i> '	39.0–41.0	2.13	2.14	3.66	2.94	1.94	0.86
Эфирные фрагменты	—	—	—	—	1.02	9.15	13.15
Фенол—CH ₂ —O—CH ₂ —фенол'	69.0–72.0	—	—	—	0.40	2.29	3.21
Фенол—CH ₂ —O—CH ₂ OH	71.0–73.0	—	—	—	0.00	4.58	6.40
CH ₃ —O—CH ₂ OH	89.0–92.0	—	—	—	0.62	2.28	3.55
Метилольные группы	—	97.87	97.02	94.35	92.78	74.88	59.25
<i>орто</i> -CH ₂ OH	61.4–61.5	10.75	11.37	10.32	12.10	11.52	12.97
<i>диорто</i> -CH ₂ OH	61.6–62.3	54.66	52.95	55.25	79.21	38.04	25.21
<i>пара</i> -CH ₂ OH	63.0–66.0	32.46	32.70	28.78	1.47	25.32	21.07
Свободный формальдегид	—	—	0.84	1.99	3.26	14.03	26.73
HO—CH ₂ —OH	81.0–83.0	—	0.84	0.84	0.98	8.06	14.70
HO—CH ₂ —O—CH ₂ —OH	85.0–87.0	—	—	1.15	2.28	5.97	12.03
Ароматическое кольцо	—	100	100	100	100	100	100
Свободные позиции	—	14.98	15.83	14.41	16.12	24.24	30.55
Свободное <i>орто</i> -положение	115.0–119.0	14.98	15.83	14.41	16.12	22.57	28.91
Свободное <i>пара</i> -положение	120.0–124.0	—	—	—	—	1.67	1.64
C ₂ –C ₆	127.6–133.9	74.26	73.67	75.96	73.78	65.84	60.58
C ₁	155.0–164.0	10.76	10.50	9.63	10.10	9.92	8.87
Прочее	—	100	100	100	100	100	100
Метанол	49.0–50.0	98.36	98.16	100	97.39	85.24	75.33
CH ₃ —O—CH ₂ OH	54.0–57.0	—	—	—	2.61	14.76	24.67
Формиат-ион	170.0–172.0	1.64	1.84	—	—	—	—

Пр и м е ч а н и е: «—» — отсутствие сигнала в наблюдаемой области.

0.61, 0.50, 0.38, 0.26 и 0.14 — соответственно 1:1.3, 1:1.6, 1:2.1, 1:1.8 и 1:0.3. Таким образом, смолы 0.38 и 0.26 характеризуются наибольшим содержанием олигомеров с тремя метиленовыми связями, две из которых *орто-para*', что подтверждает предположение об относительно высокой молекулярной массе продуктов поликонденсации в случае этих образцов.

Низкую молекулярную массу имеют фенолоформальдегидные олигомеры смолы 0.14. Принимая во внимание результаты физико-химического анализа (высокое содержание свободных фенола и формальдегида, а также низкую условную вязкость), можно предположить, что содержание щелочи в смоле 0.14 настолько низкое, что затрудняется образование не только фенолоспиртов, но и фенолоформальдегидных олигомеров. Вероятно, то же самое имеют в виду ав-

торы работы [8], когда утверждают, что увеличение содержания NaOH в реакционной смеси свыше мольного соотношения фенол:NaOH = 1:0.10 способствует поликонденсации.

Сопоставляя результаты, полученные методом ЯМР ¹³C, с данными физико-химических анализов (табл. 2), можно предположить, что уменьшение содержания NaOH в реакционной смеси замедляет образование фенолоспиртов, но интенсифицирует поликонденсацию, что согласуется с результатами работы [4]. Пользуясь классификацией [4], образцы 0.73 и 0.61 можно отнести к смолам с высоким содержанием NaOH в реакционной смеси, образцы 0.50, 0.38 и 0.26 — смолам со средним содержанием NaOH в реакционной смеси, а образец 0.14 — смолам с низким содержанием NaOH в реакционной смеси.

Таблица 4
Характеристики ЯМР-спектров фенолоформальдегидных смол

Структура	Химический сдвиг, м. д.	Мольное соотношение фенол:NaOH					
		1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Метиленовый углерод	—	100	100	100	100	100	100
Метиленовые связи	—	23.69	25.35	24.82	27.35	23.99	7.17
<i>para</i> —CH ₂ — <i>para</i> '	—	13.31	14.26	15.38	18.65	15.38	1.76
<i>para</i> —CH ₂ — <i>para</i> '	39.0–41.0	10.38	11.09	9.44	8.70	8.61	5.41
Эфирные фрагменты	—	—	—	—	1.66	1.72	3.90
CH ₃ —O—CH ₂ OH	89.0–92.0	—	—	—	1.66	1.72	3.90
Метилольные группы	—	76.31	74.65	75.18	68.63	67.64	75.08
<i>орто</i> -CH ₂ OH	61.4–61.5	12.99	14.44	12.82	—	—	10.69
<i>диорто</i> -CH ₂ OH	61.6–62.3	54.37	52.80	58.12	65.41	65.01	58.59
<i>пара</i> -CH ₂ OH	63.0–66.0	8.94	7.41	4.24	3.22	2.63	5.80
Свободный формальдегид	—	—	—	—	2.36	6.65	13.85
HO—CH ₂ —OH	81.0–83.0	—	—	—	2.36	6.65	10.99
HO—CH ₂ —O—CH ₂ —OH	85.0–87.0	—	—	—	0.00	0.00	2.86
Ароматическое кольцо	—	100	100	100	100	100	100
Свободные позиции	—	5.76	3.64	1.04	—	—	4.17
Свободное <i>орто</i> -положение	115.0–119.0	5.76	3.64	1.04	—	—	4.17
C ₂ –C ₆	127.6–133.9	90.81	91.57	97.93	98.77	97.66	86.57
C ₁	155.0–164.0	3.43	4.79	1.03	1.23	2.34	9.26
Прочее	—	100	100	100	100	100	100
Метанол	49.0–50.0	91.15	97.56	86.67	86.28	91.81	88.77
CH ₃ —O—CH ₂ OH	54.0–57.0	—	—	—	11.15	8.19	11.23
Формиат-ион	170.0–172.0	8.85	2.44	13.33	2.57	—	—

Пр и м е ч а н и е: «—» — отсутствие сигнала в наблюдаемой области.

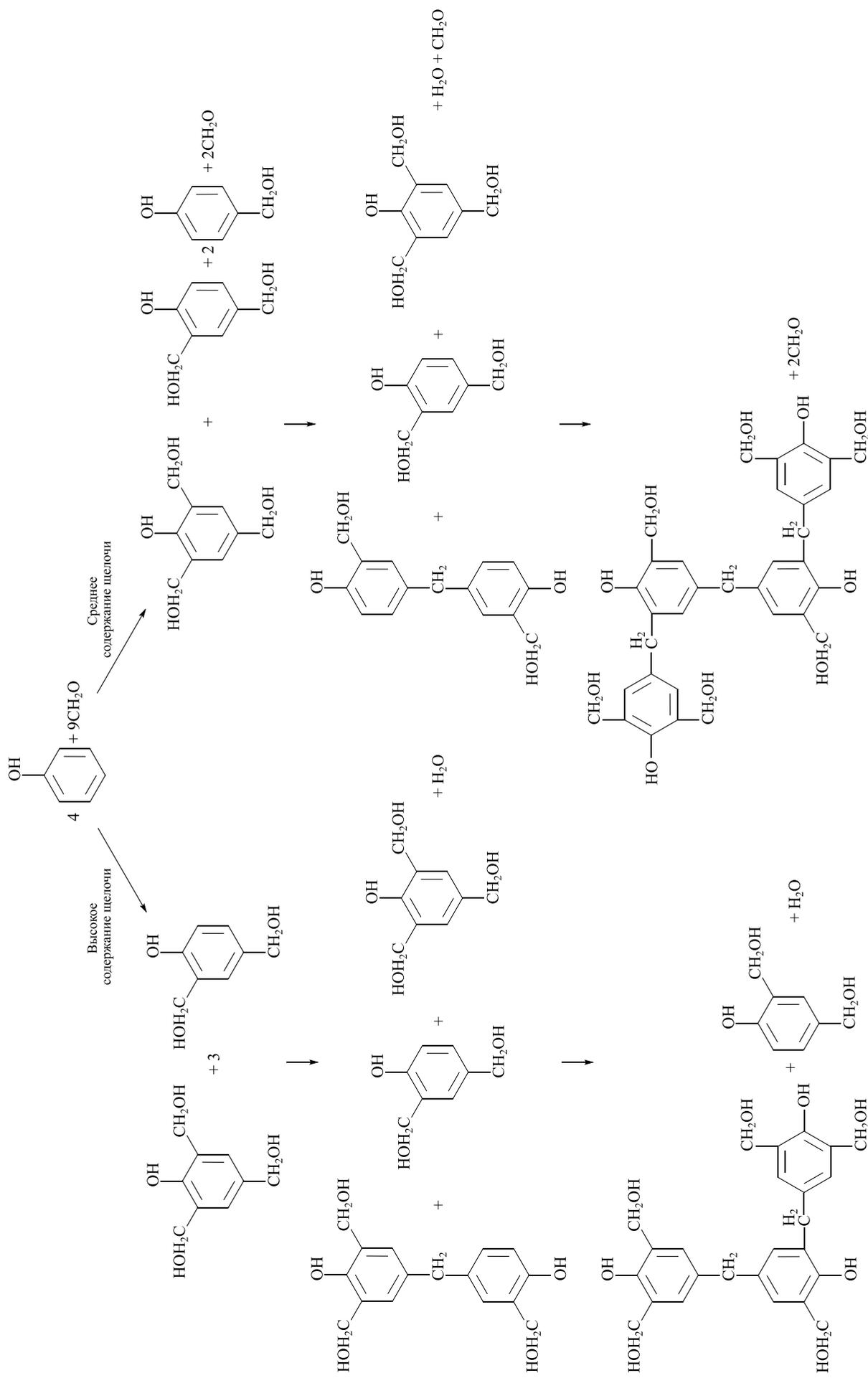
Образцы с низким содержанием NaOH в реакционной смеси по строению и свойствам больше похожи на пропиточные смолы и не представляют большого интереса при изучении образования клеящих фенолоформальдегидных смол, к которым относится смола СФЖ-3014 и которые пригодны для изготовления древесных плит и фанеры. Образование смол с высоким и средним содержанием NaOH в реакционной смеси можно описать с использованием схемы. Рассматривали взаимодействие 4 молекул фенола с 9 или 10 молекулами формальдегида (мольное соотношение фенол:формальдегид во всех принятых рецептурах составляет 1:2.4), поскольку в таком случае удобно построение фенолоформальдегидных олигомеров с подходящими молекулярной массой и соотношением разнотипных метиленовых связей.

В случае взаимодействия 4 молекул фенола с 9 молекулами формальдегида при мольном соотношении

фенол:NaOH = 1:0.73 и 1:0.61 (реакционная смесь с высоким содержанием NaOH) после образования фенолоспиртов и их поликонденсации образуются олигомеры, содержащие 3 остатка фенола и по одной метиленовой связи *орто-para*' и *пара-para*'; четвертая молекула фенола превращается в 2,4-диметиллолфенол. В случае взаимодействия 4 молекул фенола с 10 молекулами формальдегида десятая молекула формальдегида может присоединиться к свободному реакционному центру ароматического кольца фенолоспирта.

В случае взаимодействия 4 молекул фенола с 9 молекулами формальдегида при мольном соотношении фенол:NaOH = 1:0.50, 1:0.38 и 1:0.26 (реакционная смесь со средним содержанием NaOH) после образования фенолоспиртов и их поликонденсации образуются олигомеры, содержащие 4 остатка фенола, 2 метиленовые связи *орто-para*' и 1 метиленовую

Схема предполагаемых путей образования фенолоформальдегидных олигомеров при высоком и среднем содержании NaOH в реакционной смеси



связь *пара-пара'*. В случае взаимодействия 4 молекул фенола с 10 молекулами формальдегида десятая молекула формальдегида останется в реакционной смеси в виде метандиола из-за отсутствия свободных реакционных центров в ароматических кольцах.

Поскольку при снижении содержания NaOH в реакционной смеси уменьшается химическая активность системы фенол–формальдегид, в преконденсате после первой стадии синтеза остается больше реакционных центров ароматического кольца. Вероятно, на второй стадии синтеза реакции взаимодействия фенола с формальдегидом идут параллельно с поликонденсацией фенолоспиртов, т. е. с реакционными центрами ароматического кольца взаимодействует не только формальдегид, но и метилольные группы фенолоспиртов.

Содержание NaOH в реакционной смеси при синтезе фенолоформальдегидных смол оказывает существенное влияние на свойства изготовленных с их использованием древесностружечных плит (табл. 5) и фанеры (табл. 6). Худшими показателями характеризуются материалы, изготовленные с использованием образца 0.14, что подтверждает его низкую пригодность для использования в качестве клеящей смолы. Единственный показатель, по которому плиты на основе смолы 0.14 соответствуют требованиям стандарта,¹ предел прочности при статическом изгибе, определяющий глубину отверждения связующего в наружных слоях. Поскольку во время прессования температура наружных слоев плиты близка к температуре греющих плит пресса (180–200°C), высокая прочность при изгибе подтверждает необходимость больших затрат энергии на отверждение смолы 0.14. Кроме того, древесностружечные плиты и фанера, изготовленные с использованием смолы 0.14, отличаются самым высоким содержанием формальдегида и не соответствуют требованиям, предъявляемым даже к материалам класса эмиссии E1.²

Прочность наружных слоев древесностружечных плит на основе смол 0.73, 0.61, 0.50, 0.38 и 0.26 практически не меняется, однако прочность внутреннего слоя (предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти плиты) увеличивается с уменьшением содержания NaOH в реакционной смеси при синтезе фенолоформальдегидных смол. Поскольку во время горячего прессования температура внутреннего слоя

составляет 110–130°C, рост прочности при растяжении может быть связан с увеличением реакционной способности смолы. Водопоглощение плит, особенно при кипячении, в ряду смол 0.73–0.26 также снижается, по всей видимости, из-за снижения гидрофильности плит по причине уменьшения их щелочности. Тем не менее разбухание по толщине плиты на основе смолы 0.26 увеличивается по сравнению с плитой на основе смолы 0.73 на 18%, что указывает на снижение водостойкости отвержденной смолы.

Уменьшение содержания NaOH в реакционной смеси при синтезе фенолоформальдегидных смол значительно влияет на содержание формальдегида в древесностружечных плитах. Так, плиты на основе смол с высоким содержанием NaOH в реакционной смеси отличаются наименьшим содержанием формальдегида. Согласно данным, приведенным в работе [9], древесные плиты и фанера, содержащие формальдегид в количестве менее 1 мг/100 г, соответствуют требованиям класса эмиссии E0.5 по выделению формальдегида, определяемому камерным методом. Плиты на основе смол 0.50 и 0.38 содержат соответственно в 4.3 и 5.6 раза больше формальдегида, чем плиты на основе смолы 0.73, однако соответствуют требованиям к древесностружечным плитам класса эмиссии E0.5 согласно стандарту,³ но не по камерному методу. Плиты на основе смолы 0.26 по сравнению с плитами на основе смолы 0.73 содержат в 20 раз больше формальдегида, однако соответствуют требованиям класса эмиссии E1 согласно требованиям ГОСТ.⁴

Предел прочности при скалывании по клеевому слою характеризует и прочность, и водостойкость фенолоформальдегидных полимеров (из-за выдержки образцов фанеры в кипящей воде перед испытаниями на скалывание). Прочность клеевого слоя фанеры с клеем из смолы 0.50 относительно фанеры с клеем из смолы 0.73 увеличивается почти в 2 раза. Фанера на основе клеев из смол 0.38 и 0.26 характеризуется меньшей прочностью по сравнению с фанерой на основе клея со смолой 0.50 на 4.7 и 18.8% соответственно. Принимая во внимание, что смолы 0.38 и 0.26 отличаются большей реакционной способностью [по результатам определения продолжительности их желатинизации и прочности древесностружечных плит при растяжении (табл. 3, 5)], снижение прочности клеевого слоя фанеры при снижении содержания NaOH в реакционной смеси можно связать с ухудшением водостойкости отвержденных смол, что согла-

¹ ГОСТ 10632–2014. Плиты древесностружечные. Технические условия.

² ГОСТ 10632–2014. Плиты древесностружечные. Технические условия. ГОСТ 3916.1–2018. Фанера общего назначения с наружными слоями из шпона лиственных пород.

³ ГОСТ 10632–2014. Плиты древесностружечные. Технические условия.

⁴ Там же.

Таблица 5
Физико-механические показатели древесностружечных плит

Показатель	Мольное соотношение фенол:NaOH					
	1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Плотность, кг·м ⁻³	703	696	700	705	700	709
Прочность при изгибе, МПа	26.0	26.3	25.6	26.2	26.5	24.5
Прочность при растяжении, МПа	0.22	0.24	0.27	0.29	0.30	0.14
Разбухание по толщине, %, после выдержки образцов:						
в холодной воде в течение 24 ч	36	34	36	38	39	38
в кипящей воде в течение 1 ч	51	52	51	54	58	60
Водопоглощение, %, после выдержки образцов:						
в холодной воде в течение 24 ч	93	91	90	94	92	95
в кипящей воде в течение 1 ч	118	114	103	111	109	94
Содержание формальдегида, мг/100 г абс. сух. плиты	0.3	0.4	1.3	1.7	6.3	8.5

Таблица 6
Физико-механические показатели фанеры

Показатель	Мольное соотношение фенол:NaOH					
	1:0.73	1:0.61	1:0.50	1:0.38	1:0.26	1:0.14
Плотность, кг·м ⁻³	775	780	765	760	780	780
Прочность при скалывании по клеевому слою, МПа	1.01	1.13	2.13	2.03	1.73	0.85
Относительная влажность, %	9.6	9.6	9.3	9.2	9.7	8.9
Толщина, мм	11.1	11.2	11.2	11.4	11.3	11.4
Выделение формальдегида, мг·м ⁻² ·ч ⁻¹	1.1	1.2	1.5	2.3	3.4	5.1

Примечание. Прочность при скалывании определяли после кипячения образца в воде в течение 1 ч.

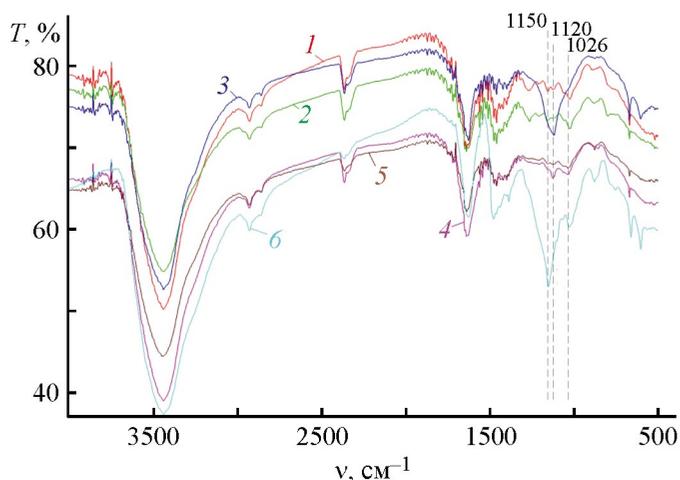


Рис. 2. ИК-спектры отвержденных фенолоформальдегидных смол, синтезированных при мольном соотношении фенол:NaOH: 1 — 1:0.73, 2 — 1:0.61, 3 — 1:0.50, 4 — 1:0.38, 5 — 1:0.26, 6 — 1:0.14.

суется с результатами, полученными при испытании разбухания древесностружечных плит.

Разница в водостойкости фанеры и древесностружечных плит объясняется различиями в структуре отвержденных смол. ИК-спектры отвержденных образцов (рис. 2) содержат все сигналы, типичные для резольных фенолоформальдегидных смол. Между собой спектры различаются главным образом сигналами в областях 1150, 1120 и 1026 см^{-1} . Спектры полимеров смол 0.73 и 0.61 характеризуются сравнительно слабыми полосами поглощения в области 1150 и 1120 см^{-1} (валентные колебания связи С—О диметиленэфирных связей¹) и полосой высокой интенсивности в области 1026 см^{-1} (валентные колебания связи С—О² и деформационные колебания связи С—Н [10] метилольных групп). В спектре полимера смолы 0.50 появляется очень интенсивная полоса поглощения в области 1120 см^{-1} и практически не определяется полоса поглощения 1026 см^{-1} , что свидетельствует о практически полном переходе метилольных групп в диметиленэфирные связи. В спектрах полимеров смол 0.38 и 0.26 полосы поглощения 1120 см^{-1} становятся менее отчетливы, и снова появляется широкая полоса поглощения 1020 см^{-1} , что свидетельствует о меньшем количестве поперечных связей в полимере, образованном смолами 0.38 и 0.26, по сравнению с полимером смолы 0.50.

По всей видимости, из-за небольшого содержания свободных реакционных центров в ароматическом кольце смолы 0.50 может отверждаться главным образом за счет взаимодействия метилольных групп между собой, что приводит к образованию большого количества диметиленэфирных связей. Таким образом, образуется полимер с густой сетчатой структурой, содержащий минимальное количество остаточных метилольных групп. В то же время смолы 0.38 и 0.26 хоть и отверждаются также за счет образования диметиленэфирных связей, не способны образовать плотную структуру, вероятно, из-за высокой молекулярной массы и низкой подвижности олигомеров³ либо из-за отсутствия пластифицирующего действия фенола.⁴ Поскольку остаточные метилольные группы являются одним из источников формальдегида в го-

товых изделиях,⁵ их наличие может быть причиной сравнительно высокого содержания формальдегида в фанере и древесностружечных плитах, изготовленных с использованием смол 0.38, 0.26 и 0.14.

Выводы

Снижение содержания NaOH в реакционной смеси приводит к уменьшению химической активности системы фенол–формальдегид и снижению выхода фенолоспиртов на первой стадии синтеза фенолоформальдегидных смол. Молекулярная масса фенолоформальдегидных олигомеров, образующихся при снижении содержания NaOH в реакционной смеси с 7.5 до 2.9%, увеличивается, но при снижении содержания NaOH в реакционной смеси ниже 2.9% резко падает. При высоком содержании NaOH в реакционной смеси (молярное соотношение фенол:NaOH = 1:>0.50) образуются олигомеры, состоящие преимущественно из трех остатков фенола, соединенных одной метиленовой связью *para-para'* и одной метиленовой связью *ortho-para'*, при среднем содержании NaOH [молярное соотношение фенол:NaOH = 1:(0.26–0.50)] — из четырех остатков фенола, соединенных одной метиленовой связью *para-para'* и двумя метиленовыми связями *ortho-para'*, при низком содержании NaOH (молярное соотношение фенол:NaOH = 1:<0.26) — из двух остатков фенола, соединенных одной метиленовой связью *para-para'*.

Древесностружечные плиты и фанера, изготовленные с использованием фенолоформальдегидных смол, синтезированных при среднем содержании NaOH в реакционной смеси, отличаются повышенными физико-механическими характеристиками, но содержат больше формальдегида по сравнению с древесностружечными плитами и фанерой, изготовленными с использованием смол, синтезированных при высоком содержании NaOH в реакционной смеси. Смолы, синтезированные при низком содержании NaOH в реакционной смеси, непригодны для изготовления древесных плит и фанеры из-за своей низкой реакционной способности.

Благодарности

Авторы выражают благодарность к.х.н. И. В. Кручине-Богданову за участие в обсуждении работы и помощь в подготовке статьи к публикации.

¹ Преч Э. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных / Э. Преч, Ф. Бюльманн, К. Аффольтер. М.: Мир; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2006. С. 271.

² Там же.

³ Кардашов Д. А., Петрова А. П. Полимерные клеи. Создание и применение. М., 1983. С. 43–44.

⁴ Петрова А. П. Термостойкие клеи. М., 1977. С. 56.

⁵ Ровфаэль Э. Выделение формальдегида из древесностружечных плит. М., 1991. С. 38.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Иванов Даниил Валерьевич, к.т.н., доцент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов СПбГЛТУ им. С. М. Кирова
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0001-2461>

Глазунова Маргарита Геннадиевна, ассистент кафедры технологии древесных и целлюлозных композиционных материалов СПбГЛТУ им. С. М. Кирова
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0778-6205>

Калашиников Алексей Алексеевич, технолог группы компаний «Слотекс»
ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-2185-5436>

Список литературы

- [1] Panamgama L. A., Pizzi A. P. A ^{13}C NMR analysis method for phenol-formaldehyde resin strength and formaldehyde emission // *J. Appl. Polym. Sci.* 1995. V. 55. N 7. P. 1007–1015.
<https://doi.org/10.1002/app.1995.070550705>
- [2] Bouajila J., Raffin G., Waton H., Sanglar C., Paissé J.-O., Grenier-Loustalot M.-F. Phenolic resins — characterizations and kinetic studies of different resols prepared with different catalysts and formaldehyde/phenol ratios (I) // *Polym. Polym. Compos.* 2002. V. 10 (5). P. 341–360.
<https://doi.org/10.1177/096739110201000502>
- [3] Luukko P., Alvila L., Holopainen T., Rainio J., Pakkanen T. Effect of alkalinity on the structure of phenol-formaldehyde resol resins // *J. Appl. Polym. Sci.* 2001. V. 82. N 1. P. 258–262.
<https://doi.org/10.1002/app.1846>
- [4] Paju J., Pehk T., Christjanson P. Structure of phenol-formaldehyde polycondensates // *Proc. Estonian Acad. Sci.* 2009. V. 58. P. 45–52.
<https://doi.org/10.3176/proc.2009.1.08>
- [5] Holopainen T., Alvila L., Savolainen P., Pakkanen T. Effect of F/P and OH/P molar ratios and condensation viscosity on the structure of phenol-formaldehyde resol resins for overlays — A statistical study // *J. Appl. Polym. Sci.* 2003. V. 91. N 5. P. 2942–2948.
<https://doi.org/10.1002/app.13511>
- [6] Christjanson P., Pehk T., Paju J. Structure and curing mechanism of resol phenol-formaldehyde prepolymer resins // *Proc. Estonian Acad. Sci.* 2010. V. 59. P. 225–232. <https://doi.org/10.3176/proc.2010.3.05>
- [7] Valiullina A. I., Valeeva A. R., Zabelkin S. A., Grachev A. N., Bikbulatova G. M., Bashkirov V. N. Effect of molar ratios of phenol, formaldehyde, and catalyst on the properties of phenol-formaldehyde resin with partial replacement of synthetic phenol with depolymerized lignocellulose biomass // *Biomass Conv. Bioref.* 2023. V. 13. P. 12225–12233.
<https://doi.org/10.1007/s13399-021-02071-y>
- [8] Christjanson P., Pehk T., Siimer K., Paju J. Structure of polycondensates from hydroxymethylphenols // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 107. P. 1226–1234.
<https://doi.org/10.1002/app.27171>
- [9] Бардонов В. А. Преимущества и недостатки методов определения миграции формальдегида из древесных плит и фанеры // *Древесные плиты и фанера: теория и практика: материалы XXIV Всерос науч.-практ. конф. 17–18 марта 2021 г. СПб: Изд-во Политех-пресс, 2021. С. 43–47.*
<https://www.elibrary.ru/WQBOSV>
- [10] Игонин Л. А., Мирахмедов М. М., Турчанинова К. И., Шабдаш А. Н. Исследование инфракрасных спектров поглощения в процессе отверждения резольной фенольно-формальдегидной смолы // *ДАН СССР.* 1961. Т. 141. № 6. С. 1366–1368.

ПАЛЛАДИЙ, НАНЕСЕННЫЙ НА ГИДРОТЕРМАЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ОКСИД АЛЮМИНИЯ: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

© Д. И. Ягудин, Э. А. Каралин*, М. А. Бочков, Г. Г. Елиманова, Х. Э. Харлампыди

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

* E-mail: karalin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 14 марта 2024 г.

После доработки 19 июля 2024 г.

Принята к публикации 19 июля 2024 г.

Синтезирован палладиевый катализатор корочкового типа с использованием в качестве носителя гидротермально модифицированного гранулированного оксида алюминия. Катализатор охарактеризован следующими методами: механическая прочность гранул на раздавливание, низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, атомно-эмиссионная спектроскопия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом. Проведена оценка активности катализатора в реакциях гидрирования двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, α -метилстирол) в интервале температур 28–270°C, гидрирования ароматического кольца (α -метилстирол) в интервале температур 170–270°C, дегидратации третичного спирта (трет-бутанол) в интервале температур 100–200°C. Установлено наличие у катализатора бифункциональной активности: гидрирующей и дегидратирующей.

Ключевые слова: катализатор; палладий; оксид алюминия; гидротермальная модификация; гидрирующая активность; дегидратирующая активность; двойная связь; ароматическое кольцо; третичный спирт

DOI: 10.31857/S0044461824020063; EDN: SGFALR

Гидрогенолиз (деструктивное гидрирование) — реакция расщепления связи C—X (X = C, N, S, O, P, Si, галогены) под действием H₂ с одновременным присоединением его по концам разорвавшейся связи — широко применяется в нефтепереработке и нефтехимии. Примером промышленной технологии, одна из стадий которой основана на реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола до изопропилбензола, является разработанная компанией Sumitomo Chemical Company кумольная технология получения оксида пропилена. Данная технология может быть интегрирована с реализованным в России процессом со-

вместного получения фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола.

Реакция гидрогенолиза диметилфенилкарбинола является последовательной двустадийной (дегидратация диметилфенилкарбинола с образованием α -метилстирола и H₂O с последующим присоединением H₂ к двойной связи олефина), где лимитирующей стадией является реакция дегидратации спирта [1]. В обзоре [2] оговариваются два подхода к осуществлению реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола (в первом случае реакции дегидратации и гидрирования протекают на разных катализаторах, во втором

используется один бифункциональный катализатор) и отмечается, что в качестве катализатора дегидратации или носителя бифункциональных катализаторов во многих случаях применяются низкотемпературные модификации Al_2O_3 . Гидрогенолиз осуществляется в гетерофазной системе (газ–жидкость), сырье — фракция с концентрацией диметилфенилкарбинола ~20–25 мас% (основной компонент — изопропилбензол), интервал рабочих температур 180–230°C, давлений 1–4 МПа, конверсия диметилфенилкарбинола ~100% [2, 3].

В условиях гидротермальной обработки (конденсированная H_2O , $T > 130^\circ C$, $P > 1$ атм) низкотемпературные модификации Al_2O_3 быстро переходят в $Al(OH)_3$ и $Al(OH)_2$ со значительным изменением не только фазового состава, но и морфологии, что в свою очередь приводит к резкому изменению пористой структуры [4]. Показано, что в случае нанесенных на Al_2O_3 катализаторов такая трансформация носителя сопровождается снижением активности [5, 6].

При содержании диметилфенилкарбинола в сырье ~1.5–1.8 моль·кг⁻¹ концентрация в реакционном потоке H_2O , выделяющейся в целевой реакции, может превышать 3 мас%. Ранее нами показано, что такого количества H_2O в преимущественно углеводородном растворе достаточно для быстрой гидратации $\gamma-Al_2O_3$, и предложен способ повышения гидротермальной стабильности коммерческих гранулированных образцов Al_2O_3 путем гидротермальной обработки в конденсированной H_2O при повышенных температурах и давлениях [7].

Катализаторы, синтезированные с использованием в качестве носителя гидротермально модифицированного Al_2O_3 , могут быть использованы для гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола. В качестве компонентов с гидрирующей функцией в патентах заявлены различные металлы: Cu, Ni, Co, Ru, Rh, Pt, Pd. Однако для селективного гидрирования α -метилстирола до изопропилбензола в промышленности используют только катализаторы на основе Pd, например, палладиевый алюмооксидный катализатор 0.5% Pd/Al 5637 E 1/12 компании BASF SE.*

Цель работы — оценка гидрирующей и дегидратирующей активности Pd, нанесенного на гидротермально модифицированный Al_2O_3 , по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, α -метилстирол), ароматическому кольцу (α -метилстирол), гидроксильной группе третичного спирта (*трет*-бутанол).

* URL: <https://catalysts.basf.com/> сайт BASF Catalysts, 2024 (дата обращения: 01.02.2024).

Экспериментальная часть

В качестве предшественника для синтеза носителя использовали гранулированный Al_2O_3 марки АОК-63-22К (СКТБ «Катализатор»), форма гранул — толстостенное кольцо (размер, мм: диаметр 7.5 ± 1.0 , длина 7.5 ± 2.5 , внутренний диаметр не менее 2.0). Гидротермально модифицированный Al_2O_3 синтезировали согласно способу [8]. Методика синтеза катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3): адсорбционное осаждение $Pd(CH_3COO)_2$ (методика синтеза ацетата палладия [9], $c_{Pd} = 0.023$ М), растворитель — хлористый метилен (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99.8%, воды не более 0.02%, АО «ЭКОС-1»), отделение избытка раствора, сушка на воздухе при 40°C в течение 2 ч, окислительная термообработка на воздухе при 290°C в течение 5 ч (скорость нагрева от комнатной температуры 10 град·мин⁻¹).

Механическую прочность гранул на раздавливание определяли путем измерения усилия разрушения отдельной гранулы при ее равномерном сжатии между двумя параллельными плоскостями при скорости вертикального перемещения прессы 3 мм·мин⁻¹ (универсальная испытательная машина серии AGS-X-AGS-5kN, Shimadzu). Количественное значение механической прочности рассчитывали как среднюю величину по выборке из 30 гранул.

Исследование текстурных характеристик объектов выполняли на основе анализа изотерм адсорбции–десорбции N_2 (высокой чистоты, марки 6.0, объемная доля азота не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ») при 77.4 К, полученных на автоматическом анализаторе удельной поверхности и размера пор NOVA 2200E (Quantachrome). Обработка результатов в программе NovaWin 11.04 (build 02). Расчет удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера; расчет общего объема пор — методом Гурвича; расчет удельной поверхности и объема микропор — *t*-методом; распределение объема и поверхности мезопор по их диаметрам определяли методом Баррета–Джойнера–Халенды по десорбционной ветви изотермы; для оценки совокупного распределения микропор по размерам использовалась расчетная модель NLDFT (N_2 , 77 К, SiO_2 , цилиндрические поры, адсорбционная ветвь изотермы).

Для определения содержания Pd в катализаторе использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (спектрометр Avio® 500, PerkinElmer).

Для оценки распределения каталитически активного компонента в объеме гранул катализа-

тора использовали метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (микроскоп Olympus LEXT OLS 4100, обработка изображений с помощью программы ImageJ) и метод энергодисперсионной спектроскопии (сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Auriga Crossbeam со встроенным энергодисперсионным спектрометром Inca X-Max).

Термопрограммируемое восстановление H_2 проводили в кварцевом реакторе на приборе AutoChem 2950 HP, совмещенном с масс-спектрометром Cigrus II (Micromeritics). Образец носителя с осажденным $Pd(CH_3COO)_2$ после окислительной термообработки (воздушная атмосфера, $290^\circ C$) восстанавливали в потоке газовой смеси 5 об% H_2 (особо чистый марки Б, объемная доля водорода в пересчете на сухой газ не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ») в аргоне Ar (высокой чистоты марка 6.0, объемная доля аргона не менее 99.9999%, ООО «НИИ КМ»), нагрев до $400^\circ C$ со скоростью $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке (реактор вытеснения с неподвижным слоем катализатора). В качестве сырья использовали: образец технического гексена-1 (ПАО «Нижекамскнефтехим»), образец этан-этиленовой фракции (ПАО «Казаньоргсинтез»), α -метилстирол (х.ч., массовая доля основного вещества не менее 99%, Sigma-Aldrich, кат. номер M80903), образец *трет*-бутанольной фракции (ПАО «Нижекамскнефтехим»). В изотермическую зону реактора загружали 0.4 мл катализатора (фракция 0.5–1.0 мм), после чего проводили активацию катализатора обработкой в атмосфере H_2 при температуре $100^\circ C$ в течение 2 ч.

Условия каталитических испытаний: соотношение H_2 :реагент = 10:1 моль; объемная скорость подачи этан-этиленовой фракции 1080 ч^{-1} , гексена-1 — 1.5 и 15 ч^{-1} , *трет*-бутанольной фракции — 13.5 ч^{-1} , α -метилстирола — 15.5 ч^{-1} ; температура 28 – $58^\circ C$ (гидрирование этан-этиленовой фракции), 70 – $150^\circ C$ (гидрирование гексена-1), 100 – $200^\circ C$ (дегидратация *трет*-бутанольной фракции), 170 – $270^\circ C$ (гидрирование α -метилстирола).

Для качественного и количественного (метод внутренней нормализации) анализа сырья и реакционной смеси использовали метод газожидкостной хроматографии, хроматограф Хроматэк-Кристалл 5000 (ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК») с масс-спектрометрическим (электронная ионизация, температура источников ионов $200^\circ C$, ток эмиссии 20 мкА , усиление $40\,000$, диапазон детектируемых масс 18 – 250 а.е.м. , разрешение 1 а.е.м. , скорость сканирования $20\,000 \text{ а.е.м.} \cdot \text{с}^{-1}$) и пламенно-ионизационными детекторами. Капиллярная неполярная колонка DB-1, $L = 100 \text{ м}$, $d = 0.25 \text{ мм}$,

толщина фазы — 0.5 мкм . Газ-носитель — He; термостат колонки: начальная температура $50^\circ C$, нагрев со скоростью $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ до $250^\circ C$, изотерма $250^\circ C$ в течение 10 мин (при анализе этан-этиленовой фракции и продуктов ее гидрирования изотерма $0^\circ C$); объем жидкой пробы 0.5 мкл , газообразной пробы 0.5 мл (деление потока 1:100). Температура испарителя $250^\circ C$, пламенно-ионизационного детектора $275^\circ C$.

Константы равновесия реакции гидрирования *n*-пропилбензола в *n*-пропилциклогексан рассчитывали по величине энергии Гиббса реакции; значения энтальпии и энтропии для стандартной температуры рассчитывали по данным NIST Chemistry WebBook, SRD 69;* для оценки температурной зависимости энергии Гиббса использовали первое приближение Улиха.**

Обсуждение результатов

Механическая прочность гранул является важнейшей эксплуатационной характеристикой промышленных катализаторов неподвижного слоя. Значение механической прочности гранул гидротермально модифицированного Al_2O_3 составляет $\sim 86\%$ от механической прочности гранул Al_2O_3 (6.3 и 6.8 – $7.3 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-1}$ соответственно), что существенно выше, чем механическая прочность этого же Al_2O_3 после 8000 ч промышленной эксплуатации ($5.1 \text{ Н} \cdot \text{мм}^{-1}$) в качестве катализатора на стадии газофазной дегидратации в процессе совместного получения оксида пропилена и стирола (ПАО «Нижекамскнефтехим») [10].

Изотерма низкотемпературной адсорбции–десорбции азота Al_2O_3 относится к IV типу с H петлей гистерезиса (IUPAC),*** что свидетельствует о выраженной мезопористой структуре порового пространства, сформированного глобулярными частицами (рис. 1). Изотермы гидротермально модифицированного Al_2O_3 и катализатора относятся к III типу с H петлей гистерезиса (IUPAC) соответственно, мезопористая структура их порового пространства в основном формируется щелевидными порами между плоскопараллельными частицами (рис. 1).

* <https://webbook.nist.gov/chemistry/> The National Institute of Standards and Technology (NIST) U.S. Department of Commerce, 2024.

** Липович В. Г., Полубенцева М. Ф. Алкилирование ароматических углеводородов. М.: Химия, 1985. С. 13–14.

*** Фенелонов В. Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. С. 160–161.

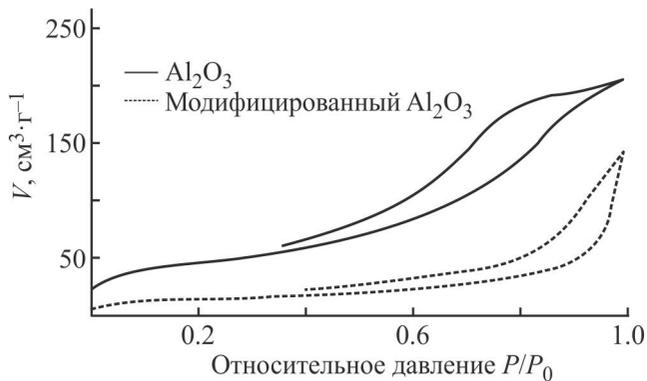


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота Al_2O_3 и гидротермально модифицированного Al_2O_3 .

Гидротермальная модификация Al_2O_3 сопровождается снижением удельной поверхности и общего объема пор, а также появлением некоторого (незначительного) количества микропор. Удельная поверхность, как и поверхность микропор, гидротермально модифицированного Al_2O_3 и катализатора практи-

чески не различаются, однако общий объем пор по азоту у катализатора по сравнению с гидротермально модифицированным Al_2O_3 снижается в ~ 1.3 раза, а объем микропор, наоборот, увеличивается в ~ 1.6 раза (табл. 1).

Объем (более 85%) и удельная поверхность (более 94%) Al_2O_3 в основном формируются порами диаметром менее 10 нм, в то время как у гидротермально модифицированного Al_2O_3 и катализатора основной объем (70–80%) мезопор обусловлен порами диаметром свыше 10 нм, вклад которых в удельную поверхность составляет 35–45%.

Трансформация пористой структуры катализатора по сравнению с гидротермально модифицированным Al_2O_3 характеризуется снижением объема мезопор диаметром свыше 10 нм при увеличении объема мезопор в области диаметров 2–5 и 5–10 нм (табл. 2). Вероятная причина — частичное заполнение пор диаметром более 10 нм каталитически активным компонентом.

Микропористая составляющая гидротермально модифицированного Al_2O_3 и катализатора форми-

Таблица 1
Поверхность и объем пор

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	t-Метод		NLDFT		Общий объем пор (по азоту), $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм
		удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	объем микропор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	суммарная удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	объем микро- и мезопор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$		
Al_2O_3	163.3	0	0	0	0	0.3169	7.8
Гидротермально модифицированный Al_2O_3	51.1	1.9	0.0003	50.0	0.1940	0.2120	17.1
Катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)	49.9	2.2	0.0005	49.7	0.1340	0.1571	12.2

Таблица 2
Распределение объема и поверхности мезопор по диаметрам пор

Диапазон диаметров пор, нм	Доля, %					
	объем			удельная поверхность		
	Al_2O_3	гидротермально модифицированный Al_2O_3	катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)	Al_2O_3	гидротермально модифицированный Al_2O_3	катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)
2–5	26.0	7.0	11.2	40.2	24.6	32.8
5–10	60.0	15.1	19.4	54.7	28.2	30.9
10–20	8.7	34.2	31.3	4.2	31.3	24.5
Свыше 20	5.3	43.7	38.1	0.9	15.9	11.8

руется порами диаметром 1.5–2.0 нм (рис. 2), увеличение суммарного объема микропор у катализатора можно связать с частичным заполнением каталитически активным компонентом мезопор малого диаметра (менее 5 нм).

По данным атомно-эмиссионной спектроскопии, интегральное содержание Pd в составе катализатора составляет 0.29 мас% [расчетное содержание исходя из навесок соли $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и носителя 0.30 мас%]. Глубина проникновения каталитически активного компонента в объем гранулы, по данным конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (замер в перпендикулярном направлении от поверхности кольца в объем гранулы), в среднем составляет 180–230 мкм для внутренней и наружной поверхности кольца соответственно (рис. 3). Оценочно, объем приповерхностных областей гранулы, в которых локализован каталитически активный компонент, составляет ~14% от общего объема гранулы.

Для сравнения Pd/Al₂O₃ катализатор G-58E (Süd-Chemie), используемый для селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этан-этиленовой фракции, с удельной поверхностью 154 м²·г⁻¹ и содержанием Pd 0.03 мас% характеризуется локализацией каталитически активного компонента на расстоянии 300–400 мкм от наружной поверхности сферической гранулы диаметром 3 мм [11, 12]. Соответственно объем приповерхностной области гранулы G-58E, в которой локализован Pd, составляет ~55% от ее общего объема.

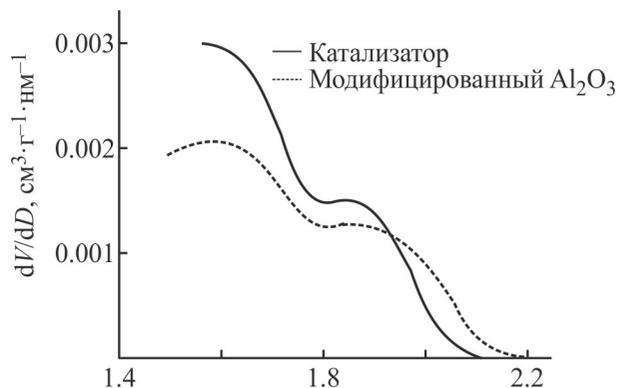


Рис. 2. Распределение объема микропор по размерам пор гидротермально модифицированного Al₂O₃ и катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al₂O₃).

На качественном уровне соизмеримые значения глубины проникновения Pd в объем гранулы катализатора 160–200 мкм получены по результатам локального энергодисперсионного спектрометрического анализа (рис. 4). Количественно независимо от глубины проникновения каталитически активного компонента со стороны наружной и внутренней поверхности кольца гранулы концентрация Pd в приповерхностной области гранулы в ~3 раза выше, чем на границе его проникновения в объем гранулы.

Таким образом, по характеру распределения каталитически активного компонента в объеме гранулы катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально мо-

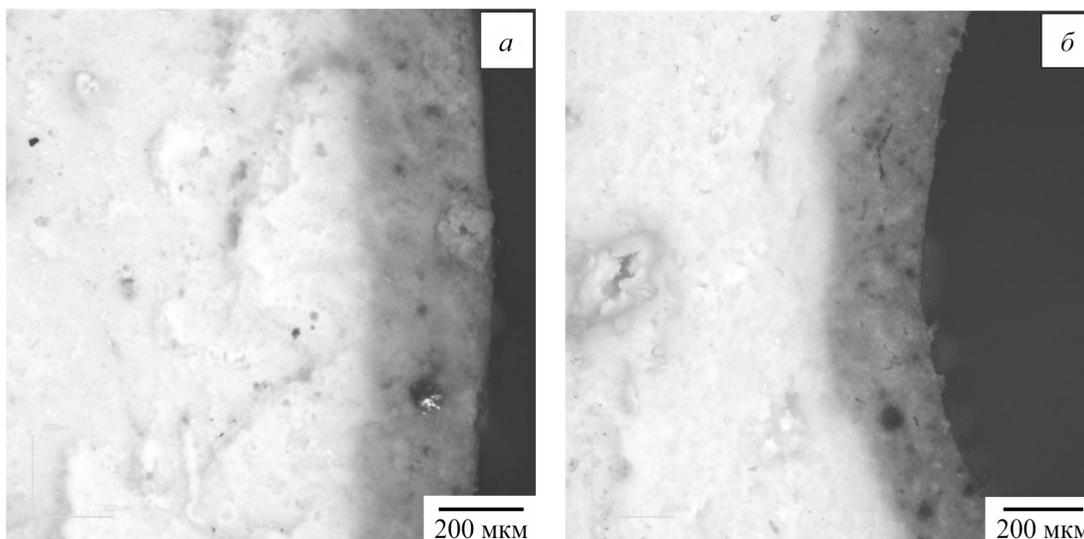


Рис. 3. Глубина проникновения каталитически активного компонента в гранулу катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al₂O₃).

а — от наружной поверхности кольца гранулы, *б* — от внутренней поверхности кольца гранулы.

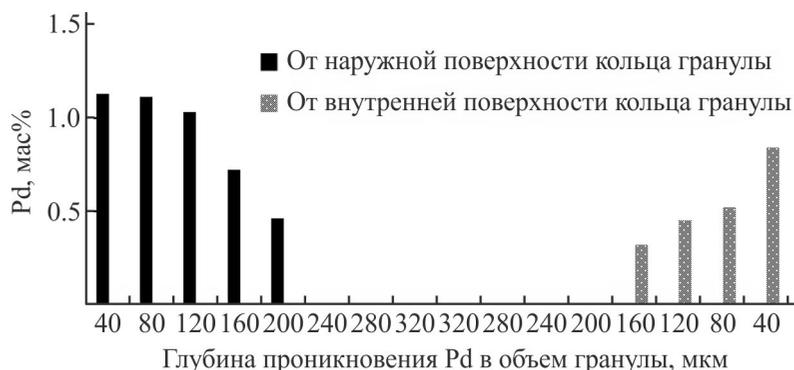


Рис. 4. Локальная концентрация Pd по сечению гранулы катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3).

дифицированный Al_2O_3) можно отнести к катализаторам с «корочковым» распределением [13].

Первый узкий пик с высокой интенсивностью в области температур 50–100°C (рис. 5) характерен для восстановления частиц PdO [14]. Наличие обратного пика десорбции H_2 (область температур ~154°C) связывают с разрушением гидридной фазы в структуре крупных частиц Pd (более 35 нм) [15]. Широкий сигнал поглощения с низкой интенсивностью в интервале температур 300–350°C может свидетельствовать либо о прочносвязанных с поверхностью носителя катионов Pd(II), либо о наличии на поверхности носителя моноядерного комплекса $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ [16]. Исходя из того что, по данным термопрограммируемого восстановления водородом, PdO, образующийся при разложении $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, легко восстанавливается в температурном интервале ~50–100°C, для активации катализатора была выбрана температура 100°C.

Высокая гидрирующая активность катализатора по отношению к двойной связи этилена проявляется уже при температуре 28°C (табл. 3).

Эксперименты, в которых в качестве реагента использовался линейный α -олефин (гексен-1), показали

Таблица 3

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование этан-этиленовой фракции в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)

Компонент	Содержание, мас%		
	сырье	катализат	
		28°C	58°C
Этилен	56.49	1.02	0.97
Этан	43.28	98.75	98.76
Пропилен	0.21	0.04	0.02
Пропан	0.02	0.19	0.25

наличие у катализатора высокой изомеризирующей активности по отношению к положению двойной связи (табл. 4).

Присутствие в продуктах реакции 3-метилпентана можно связать с наличием у катализатора незначительной активности в реакции скелетной изомеризации парафиновых углеводородов [17].

Таблица 4

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование гексена-1 в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)

Компонент	Содержание, мас%			
	сырье	катализат		
		70°C	130°C	150°C
Гексен-1	96.72	13.73	0	0
н-Гексан	1.97	41.77	97.66	97.55
<i>цис</i> -Гексен-3	0.88	32.05	0.02	0
<i>транс</i> -Гексен-3	0.44	12.25	0.01	0
3-Метилпентан	0	0.20	2.31	2.45

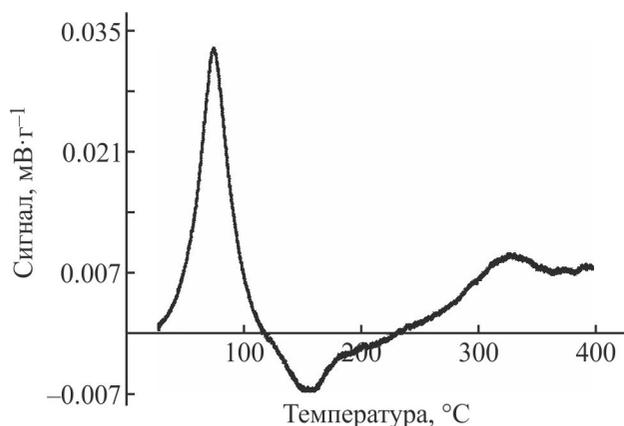


Рис. 5. Профиль термопрограммируемого восстановления водородом катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3).

Во всем интервале исследованных температур 170–270°C катализатор проявляет высокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи α -метилстирола и низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу (табл. 5).

По виду температурных зависимостей расчетной константы равновесия (K_p) *n*-пропилциклогексана и концентрации (*c*) изопропилциклогексана можно полагать, что снижение выхода циклоалкана с ростом температуры связано с достижением положения равновесия (рис. 6).

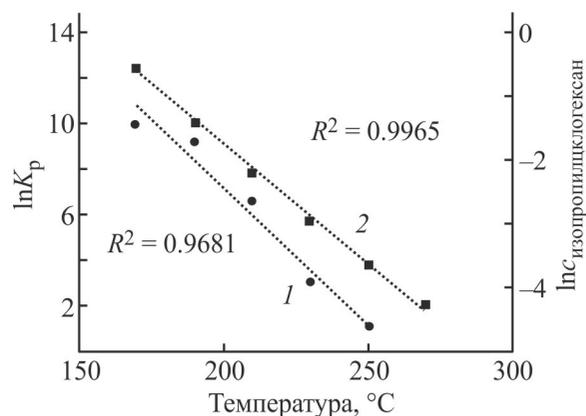


Рис. 6. Температурная зависимость константы равновесия (1) и концентрации изопропилциклогексана (2).

Поскольку Al_2O_3 проявляет высокую дегидратирующую активность по отношению к спиртовой группе изомерных первичного и вторичного фенолэтанола [18], представляло интерес сравнить дегидратирующую активность по отношению к третичному алифатическому спирту (*трет*-бутанол) исходного Al_2O_3 , гидротермально модифицированного Al_2O_3 и катализатора.

Все образцы обладают дегидратирующей активностью, в заметной степени проявляющейся при температуре ~160°C, при этом активность снижается в ряду $\text{Al}_2\text{O}_3 \gg$ катализатор > гидротермально модифицированный Al_2O_3 (табл. 6).

Таблица 5

Состав сырья и продуктов реакции: гидрирование α -метилстирола в присутствии катализатора (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)

Компонент	Содержание, мас%						
	сырье	катализат					
		170°C	190°C	210°C	230°C	240°C	270°C
α -Метилстирол	99.99	12.32	13.33	6.35	2.31	0.93	0.47
Изопропилбензол	0	87.44	86.49	93.59	97.68	99.06	99.53
Изопропилциклогексан	0	0.24	0.18	0.07	0.02	0.01	Следы

Таблица 6

Содержание изобутилена в реакционном потоке

Катализатор	Содержание, мас%					
	100°C	120°C	140°C	160°C	180°C	200°C
Al_2O_3	0	Следы	0.01	0.05	0.48	5.63
Гидротермально модифицированный Al_2O_3	0	»	Следы	0.01	0.02	0.15
Катализатор (Pd, нанесенный на гидротермально модифицированный Al_2O_3)*	0	»	0.02	0.10	0.25	0.84

* Суммарное содержание изобутилена и изобутана.

Изменение активности в случае Al_2O_3 и гидротермально модифицированного Al_2O_3 можно связать с уменьшением концентрации поверхностных кислотных центров вследствие изменения фазового состава и снижения удельной поверхности при гидротермальной обработке Al_2O_3 [19]. В случае катализатора и гидротермально модифицированного Al_2O_3 — с тем, что на металлическом Pd некоторое количество H_2 хемосорбируется гетеролитически с образованием протонных кислотных центров [20].

Выводы

Синтезирован палладиевый катализатор корочкового типа с содержанием Pd в 1.7 раза ниже по сравнению с катализатором гидрирования α -метилстирола 0.5% Pd/Al 5637 E 1/12 (BASF).

Верхняя граница температур при активации катализатора не превышает 290°C на стадии окислительной обработки и 100°C на стадии восстановительной обработки. Катализатор характеризуется высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов различной структуры (этилен, гексен-1, α -метилстирол), низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу (изопропилбензол), относительно высокой (на уровне 15% по сравнению с исходным Al_2O_3) дегидратирующей активностью по отношению к третичному спирту (*трет*-бутанол).

Наличие у катализатора бифункциональных свойств позволяет рассматривать его как перспективную каталитическую систему для реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола.

Благодарности

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ЦКП «Прикладные нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ-КАИ».

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Студенческий стартап» (договор № 582ГССС15-L/78439).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Э. А. Каралин, Х. Э. Харлампиدي — постановка задач исследования; Э. А. Каралин, Д. И. Ягудин — синтез носителя и катализатора; Д. И. Ягудин, М. А. Бочков — монтаж экспериментальной установки, планирование и проведение каталитических экспериментов; М. А. Бочков, Г. Г. Елиманова — хроматографический анализ; Д. И. Ягудин, Э. А. Каралин, Г. Г. Елиманова — подготовка рукописи статьи; все авторы участвовали в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Ягудин Дамир Ильшатович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-7591-8540>

Каралин Эрнест Александрович, д.т.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4718-8608>

Бочков Максим Александрович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0000-6433-3566>

Елиманова Галина Геннадьевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0328-8164>

Харлампиди Харламтий Эвклидович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3157-873X>

Список литературы

- [1] Kwak B.-S., Kim T.-J., Lee S.-I. Hydrogenolysis of α -methylbenzyl alcohol over bifunctional catalysts // Appl. Catal. A. 2003. V. 238. P. 141–148. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(02\)00347-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(02)00347-2)
- [2] Опаркин А. В., Каралин Э. А., Муртазин Н. Ф., Харлампиди Х. Э. Переработка диметилфенилкарбинола в рамках технологии СНО // Вестн. Технол. ун-та. 2015. Т. 18. № 10. С. 118–120. <https://www.elibrary.ru/ucbpgp>
- [3] Ягудин Д. И., Каралин Э. А., Елкин Н. С., Бочков М. А., Елиманова Г. Г., Харлампиди Х. Э. Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпоксицирования в кумольной технологии получения оксида пропилена // Вестн. Технол. ун-та. 2023. Т. 26. № 12. С. 78–84. <https://www.elibrary.ru/ornbbq>
- [4] Альмяшева О. В., Корыткова Э. Н., Маслов А. В., Гусаров В. В. Получение нанокристаллов оксида алюминия в гидротермальных условиях // Неорган. материалы. 2005. Т. 41. № 5. С. 540–547. <https://www.elibrary.ru/hshfnt>
[Al'myasheva O. V., Korytkova E. N., Maslov A. V., Gusarov V. V. Preparation of nanocrystalline alumina under hydrothermal conditions // Inorg. Mater. 2005. V. 41. N 5. P. 460–467. <https://doi.org/10.1007/s10789-005-0152-7>].
- [5] Mironenko R. M., Belskaya O. B., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Kazakov M. O., Nizovskii A. I.,

- Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I., Lavrenov A. V., Likholobov V. A.* Effect of γ -Al₂O₃ hydrothermal treatment on the formation and properties of platinum sites in Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts // *Appl. Catal. A*. 2014. V. 469. P. 472–482.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.10.027>
- [6] *Jiajie H., Jean-Philippe T., Brent H. S.* Improving hydrothermal stability of supported metal catalysts for biomass conversions: A review // *ACS Catal.* 2021. V. 11. N 9. P. 5248–5270.
<https://doi.org/10.1021/acscatal.1c00197>
- [7] Пат. РФ 2705589 (опубл. 2019). Способ получения катализатора для жидкофазного гидрирования смесей, содержащих карбонильные и гидроксильные производные ароматических углеводородов.
- [8] Пат. РФ 2817112 (опубл. 2024). Способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью.
- [9] *Столяров И. П., Демина Л. И., Черкашина Н. В.* Препаративный синтез ацетата палладия(II): реакции, промежуточные и побочные продукты // *Журн. неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 10. С. 1611–1616. <https://www.elibrary.ru/ofrlhp>
[*Stolyarov I. P., Demina L. I., Cherkashina N. V.* Preparative synthesis of palladium(II) acetate: Reactions, intermediates, and by-products // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 56. N 10. P. 1532–1537.
<https://doi.org/10.1134/S003602361110024X>].
- [10] *Васильев В. А., Каралин Э. А., Галямова К. Н., Опаркин А. В., Гарифуллин А. Р.* Изменение механической прочности алюмооксидного катализатора дегидратации 1-фенилэтанола в условиях промышленного процесса // *Вестн. Технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 4. С. 115–116.
<https://www.elibrary.ru/tmyyhd>
- [11] *Бурганов Б. Т., Каралин Э. А., Васильев В. А., Харлампиди Х. Э.* Катализатор селективного гидрирования ацетилена на основе оксида алюминия А-64 // *Вестн. Казан. технол. ун-та*. 2014. Т. 17. № 23. С. 53–55. <https://www.elibrary.ru/tccvup>
- [12] *Васильев В. А., Михтахов И. С., Опаркин А. В., Каралин Э. А.* Исследование поверхности гетерогенных катализаторов методом конфокальной оптической микроскопии // *Вестн. Технол. ун-та*. 2015. Т. 18. № 10. С. 95–97.
<https://www.elibrary.ru/ucbpdn>
- [13] *Zhuang Y. Q., Claeys M., van Steen E.* Novel synthesis route for egg-shell, egg-white and egg-yolk type of cobalt on silica catalysts // *Appl. Catal. A*. 2006. V. 301. P. 138–142.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.029>
- [14] *Laskin A., Il'yasov I., Lamberov A.* Transformation of the active component during oxidative and reductive activation of the palladium hydrogenation catalyst // *New J. Chem.* 2020. V. 44. P. 1719–1732.
<https://doi.org/10.1039/C9NJ05578A>
- [15] *Liu R.-J., Crozier P. A., Smith C. M., Hucul D. A., Blackson J., Salaita G.* Metal sintering mechanisms and regeneration of palladium/alumina hydrogenation catalysts // *Appl. Catal. A*. 2005. V. 282. P. 111–121.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.12.015>
- [16] *Мулагалеев Р. Ф., Кирик С. Д., Головнёв Н. Н.* Ацетаты палладия: молекулярная схема взаимного превращения // *Журн. Сиб. Федер. ун-та. Химия*. 2008. Т. 1. № 3. С. 249–259.
<https://www.elibrary.ru/jvyazf>
- [17] *Льву Кам Л., Нгуен Т., Дао Ти Ким Т., Гайдай Н. А., Агафонов Ю. А., Ха Кам А., Хоанг Тиен К., Лapidус А. Л.* Кинетика изомеризации n-гексана на нанесенных палладиевых катализаторах // *Кинетика и катализ*. 2017. Т. 58. № 3. С. 327–337.
<https://doi.org/10.7868/80453881117030108>
<https://www.elibrary.ru/yspkcz>
[*Luu Cam L., Nguyen T., Dao Thi Kim T., Gaidai N. A., Agafonov Yu. A., Ha Cam A., Hoang Tien C., Lapidus A. L.* Kinetics of n-hexane isomerization over supported palladium catalysts // *Kinet. Catal.* 2017. V. 58. N 3. P. 311–320.
<https://doi.org/10.1134/S0023158417030090>].
- [18] *Каралин Э. А., Васильев В. А., Малямов А. С., Опаркин А. В.* Межмолекулярная каталитическая дегидратация изомерных фенилэтанолов в газовой фазе // *Вестн. Технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 17. С. 23–24. <https://www.elibrary.ru/wxbugr>
- [19] *Ravenelle R. M., Copeland J. R., Kim W. G., Crittenden J. C., Sievers C.* Structural changes of γ -Al₂O₃-supported catalysts in hot liquid water // *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 5. P. 552–561.
<https://doi.org/10.1021/cs1001515>
- [20] Пат. РФ 2236437 (опубл. 2004). Способ каталитической гидрогенизационной обработки легкой фракции пиролизной смолы.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ТОНКИХ ПЛЕНОК Sb_2S_3

© В. А. Меджидзаде¹, Г. С. Алиев^{1,2}, С. П. Джавадова¹, С. Ф. Джафарова¹,
Н. И. Шыхалиев³, Р. А. Исмаилова³, А. Ш. Алиев¹, Д. Б. Тагиев¹

¹ Институт катализа и неорганической химии им. акад. М. Нагиева Министерства науки и образования Азербайджана,

AZ 1143, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 113

² Западно-Каспийский Университет,

AZ 1001, Азербайджан, г. Баку, ул. Истиглалият, д. 31

³ Азербайджанский технический университет,

AZ 1073, Азербайджан, г. Баку, пр. Г. Джавида, д. 25

E-mail: vuska_80@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 сентября 2023 г.

После доработки 5 июня 2024 г.

Принята к публикации 10 июля 2024 г.

Проведено математическое моделирование и оптимизация технологического процесса электрохимического осаждения тонких пленок Sb_2S_3 гальваностатическим методом в различных условиях на никелевых электродах. На основании изучения влияния различных факторов (концентрация исходных компонентов, температура, плотность тока и т. д.) выбраны оптимальный режим электролиза и состав электролита для процесса совместного осаждения. Проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии, вычислена средняя ошибка аппроксимации, оценено среднеквадратичное отклонение. Для оценки построенного уравнения множественной регрессии вычислен критерий Фишера и оценены коэффициенты регрессии. Полученное уравнение регрессии определяет содержание электролита и условия электролиза, позволяющие осадить сплав $Sb-S$, содержащий в составе необходимое количество Sb . Математические расчеты были выполнены в программном пакете с использованием специально разработанного для этого процесса программного обеспечения.

Ключевые слова: математическое моделирование; средняя ошибка аппроксимации; критерий Фишера; тонкие пленки Sb_2S_3 ; уравнение регрессии

DOI: 10.31857/S0044461824020075; EDN: VUYQWO

В последние годы халькогениды металлов привлекли большое внимание благодаря своим уникальным электрическим и оптическим свойствам [1–8]. Среди этих материалов сульфид сурьмы (Sb_2S_3) — важный полупроводниковый материал с хорошо известными квантовыми эффектами, фото чувстви-

тельностью, термоэлектрическими свойствами и т. д. [9–12].

Сульфид сурьмы (Sb_2S_3) имеет уникальную параллельную цепочечную структуру, в которой один атом Sb координирован в плоскости сильными ковалентными связями с тремя атомами S , а другой атом

Sb координирован с пятью атомами S , из которых три атома связаны прочными ковалентными связями внутри одной цепи, а два других атома S связаны слабой ван-дер-ваальсовой связью с соседней параллельной цепью [13]. Из-за такой структуры Sb_2S_3 отличается сильным поглощением фотонов и электропроводностью, необходимыми для фотоанодов [14, 15].

Цель исследования — разработка уравнения регрессии процесса электроосаждения Sb_2S_3 . Тонкие пленки Sb_2S_3 синтезированы электрохимическим методом [16, 17]. При электроосаждении происходит так называемая самосборка частиц, т. е. предварительно сформированные дисперсные частицы из источников катионов и анионов, смешанных с электролитом, послойно прикрепляются к растущей поверхности. В этом случае качество пленки зависит от свойств используемых наночастиц, а также от условий эксперимента, включая контроль величин тока или потенциала. При этом для получения тонких пленок определение оптимального режима синтеза требует проведения многочисленных экспериментов, отнимающих много времени. Во избежание этого на основе полученных результатов составляется математическая модель процесса электроосаждения, что сокращает число проводимых экспериментов и время, затраченное на исследования [18–21].

Математическое моделирование — мощный инструмент для вычисления максимальной рентабельности и решения различных проблем, возникающих при синтезе тонких пленок. Построение математической модели электрохимического процесса и выбор основных параметров, выраженных в виде математических функций, позволяет увеличить выход вещества и снизить его себестоимость [22]. При этом математическая модель должна не только точно описывать фактический процесс, но и обеспечивать точность расчетов, будучи достаточно простой. Используя методы математической статистики результатов процесса, можно легко определить влияние важных параметров (концентрация исходных компонентов, температура, плотность тока) на процесс и его протекание. На основе полученных экспериментальных результатов электроосаждения и для их подтверждения было составлено уравнение регрессии, вычислен критерий значимости и адекватности [23–27].

Экспериментальная часть

Исследование фазового состава, морфологии, рельефа и определение элементного состава (энергодисперсионная спектроскопия, ЭДС) электроосажденных

образцов Sb_2S_3 проводили с помощью рентгенофазового (РФА) анализатора D2 Phaser (Bruker; фильтр $Cu_{K\alpha}$, Ni-электрод) и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Carel Zeiss Sigma, а также фотокалориметрическим методом.

Для приготовления электролитов химические чистые исходные вещества $SbOCl$ (2A Pharmachem) и Na_2SO_3 (ООО «АО Реахим») по отдельности растворяли в бидистиллированной воде, содержащей 0.007 М винной кислоты (х.ч.) (IndiaMART).

Вычислительный эксперимент. Для подтверждения экспериментальных данных исследуемого процесса на их основе было составлено регрессионное уравнение

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3, \quad (1)$$

где b_i — эмпирические коэффициенты, X_i — факторы процесса, Y — количество Sb в пленке Sb_2S_3 , а также рассчитаны критерии значимости и адекватности [23–27].

Вычисления выполнены с помощью специально разработанного для этого процесса программного обеспечения. При планировании полного факторного эксперимента (ПФЭ) данного процесса реализуются все возможные комбинации факторов на всех выбранных для исследования уровнях (табл. 1).

Уравнение регрессии для данного процесса составлено и оценено методом множественной регрессии. В частности, полученный вектор оценок коэффициентов регрессии имеет вид

$$Y(X) = \begin{matrix} \begin{matrix} 1.154 & -0.0556 & -9.299 & -10.641 \\ - & 0.0112 & 0.0359 & 0.132 \\ -9.299 & 0.0359 & 374.08 & -168.714 \\ -10.641 & 0.132 & -168.714 & 410.012 \end{matrix} \times \\ \begin{matrix} 946.6 & 43.04 \\ 3664.15 & -4.679 \\ 43.868 & 794.987 \\ 41.158 & -113.973 \end{matrix} \end{matrix}.$$

Отсюда следует, что уравнение регрессии (оценка уравнения регрессии) имеет следующий вид:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 = 43.0397 - 4.6794X_1 + 794.9869X_2 - 113.9731X_3, \quad (2)$$

где X_1 — плотность тока ($mA \cdot cm^{-2}$), X_2 и X_3 — исходные концентрации $SbOCl$ и Na_2SO_3 соответственно, Y — конечное количество Sb_2S_3 (%).

Таблица 1
Результаты проведенных экспериментов процесса электроосаждения Sb_2S_3

N	Плотность тока, $mA \cdot cm^{-2}$	Концентрация $SbOCl$, M	Концентрация Na_2SO_3 , M	Количество Sb в пленке Sb_2S_3 , %		Относительная погрешность $[Y_3 - Y_p]/Y_3$
				Y_3 эксперимент	Y_p расчет	
1	1.5	0.025	0.025	42.3	53.04595	0.202578
2	2.5	0.025	0.025	45.0	48.36655	0.069605
3	5.0	0.025	0.025	47.8	36.66805	0.303587
4	6.0	0.025	0.025	42.5	31.98865	0.328596
5	8.0	0.025	0.025	15.1	22.62985	0.33274
6	1.5	0.05	0.05	69.8	70.07129	0.003872
7	2.5	0.05	0.05	67.7	65.39189	0.035297
8	5.0	0.05	0.05	62.5	53.69339	0.164017
9	7.0	0.05	0.05	37.6	44.33459	0.151904
10	1.5	0.06	0.04	74.2	79.16089	0.062668
11	2.5	0.06	0.04	72.5	74.48149	0.026604
12	5.0	0.06	0.04	69.8	64.78299	0.07187
13	6.0	0.06	0.04	61.9	58.10359	0.065339
14	7.0	0.06	0.04	47.5	53.42419	0.11089
15	1.5	0.04	0.06	62.1	60.98169	0.018338
16	2.5	0.04	0.06	60.1	56.30229	0.067452
17	6.0	0.04	0.06	42.5	39.92439	0.064512
18	7.0	0.04	0.06	25.7	35.24499	0.270818

Таблица 2
Результаты вычислений несмещенной дисперсии

Y	$Y(x)$	$\varepsilon = Y - Y(x)$	ε^2	$(Y - Y_{cp})^2$	$ \varepsilon: Y $
42.3	53.046	-10.746	115.477	105.861	0.154
45	48.367	-3.367	11.334	57.591	0.0748
47.8	36.668	11.132	123.916	22.933	0.233
42.5	31.989	10.511	110.483	101.786	0.247
15.1	22.63	-7.53	56.703	1405.417	0.329
69.8	70.071	-0.271	0.0736	296.222	0.00389
67.7	65.392	2.308	5.327	228.346	0.0341
62.5	53.694	8.806	77.553	98.23	0.141
37.6	44.335	-6.735	45.359	224.667	0.119
74.2	79.161	-4.961	24.611	467.04	0.0669
72.5	74.482	-1.982	3.927	396.452	0.0273
69.8	62.783	7.017	49.236	296.222	0.101
61.9	58.104	3.796	14.411	86.697	0.0613
47.5	53.424	-5.924	35.099	25.897	0.125
62.1	60.982	1.118	1.25	90.461	0.018
60.1	56.302	3.798	14.422	56.417	0.0632
42.5	39.925	2.575	6.633	101.786	0.0606
25.7	35.245	-9.545	91.112	723.012	0.371
—	—	—	786.926	4785.038	1.56

Также проведен статистический анализ полученного уравнения регрессии: проверка значимости уравнения и его коэффициентов, исследование абсолютных и относительных ошибок аппроксимации. Для нахождения несмещенной оценки дисперсии были осуществлены следующие вычисления (табл. 2).

Средняя ошибка аппроксимации была рассчитана по формуле

$$A = \frac{\sum|\varepsilon:Y|}{n} \cdot 100\% = \frac{1.56}{18} \cdot 100\% = 8.67\% \quad (3)$$

и оценено среднеквадратичное отклонение:

$$S = \sqrt{S^2} = \sqrt{34.24} = 5.85. \quad (4)$$

Обсуждение результатов

В выражении (2) коэффициент b_1 показывает, что с увеличением плотности тока на $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ количество Sb_2S_3 уменьшается на 0.046%; коэффициенты b_2 и b_3 свидетельствуют о том, что с увеличением концентраций $SbOCl$ и Na_2SO_3 на $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ количество осажденного Sb_2S_3 увеличивается на 7.94 и 1.14% соответственно. Это показывает, что самым чувствительным параметром, влияющим на выход Sb_2S_3 , является исходная концентрация $SbOCl$. Из рис. 1 видно, что максимальному выходу Sb соответствует плотность тока $4.5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

На рис. 2 показана зависимость выхода Sb от концентрации $SbOCl$; видно, что с увеличением концентрации $SbOCl$ выход Sb в пленке Sb_2S_3 тоже повышается.

Рис. 3 показывает, что максимальному выходу Sb в пленке соответствует исходная концентрация Na_2SO_3 $0.042 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

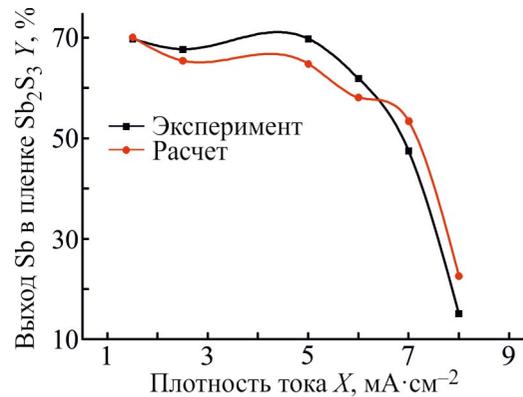


Рис. 1. Зависимость выхода Sb от плотности тока в пленке Sb_2S_3 .

Если факторные признаки различны по своей сущности и имеют различные единицы измерения, то коэффициенты регрессии b_i при разных факторах являются несопоставимыми. Поэтому уравнение регрессии дополняют соизмеримыми показателями тесноты связи фактора с результатом, позволяющими ранжировать факторы по силе влияния на результат.

Далее была проведена проверка значимости параметров множественного уравнения регрессии (2).

Число степеней свободы системы равно $\nu = n - m - 1$, где n — количество экспериментов, m — число оцениваемых параметров.

Считается, что при оценке множественной линейной регрессии для обеспечения статистической надежности необходимо, чтобы число наблюдений по крайней мере в 3 раза превосходило число оцениваемых параметров. Проверка общего качества уравнения множественной регрессии проведена с помощью критерия Фишера [26].

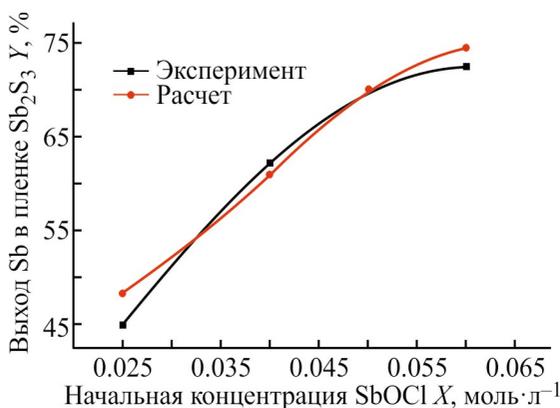


Рис. 2. Зависимость выхода Sb от концентрации $SbOCl$ в пленке Sb_2S_3 .

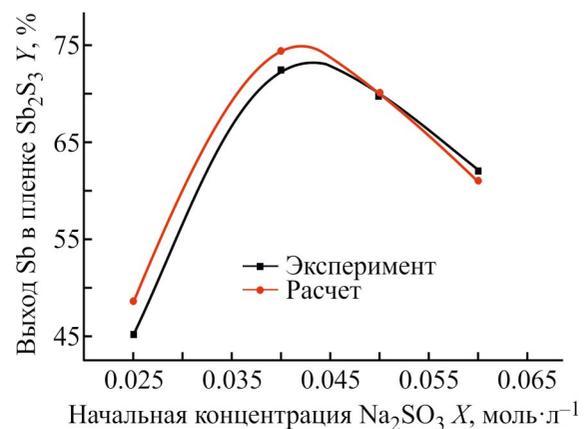


Рис. 3. Зависимость выхода Sb от исходной концентрации Na_2SO_3 в пленке Sb_2S_3 .

$$R^2 = 1 - \frac{s^2}{\sum(y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{786.926}{4785.04} = 0.8355, \quad (5)$$

$$F = \frac{R^2}{1 - R^2} \cdot \frac{n - m - 1}{m} = \frac{0.8355}{1 - 0.8355} \cdot \frac{18 - 3 - 1}{3} = 23.71, \quad (6)$$

где F — критерий Фишера, R — множественный коэффициент корреляции.

При степенях свободы $k_1 = 3$ и $k_2 = n - m - 1 = 18 - 3 - 1 = 14$ табличное значение критерия Фишера $F_{кр}(k_1; k_2) = F_{кр}(3; 14) = 5.56$ [26].

Поскольку фактическое значение $F > F_{кр}$, коэффициент детерминации статистически значим и уравнение регрессии статистически надежно.

Выводы

В результате расчетов получено уравнение множественной регрессии: $Y = 43.0397 - 4.6794X_1 + 794.9869X_2 - 113.9731X_3$. Анализ данного уравнения показывает, что с увеличением плотности тока на $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ количество Sb_2S_3 уменьшается на 0.046%, с увеличением начальной концентрации SbOCl на $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ количество Sb_2S_3 увеличивается на 7.94%, а с увеличением начальной концентрации Na_2SO_3 на $0.1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ количество Sb_2S_3 увеличивается на 1.14%. Это означает, что самым чувствительным параметром, влияющим на выход Sb_2S_3 , является начальная концентрация SbOCl . Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. Установлено, что в исследуемой ситуации 83.55% общей вариабельности выходного количества Sb-S объясняется изменением плотности тока и начальных концентраций SbOCl и Na_2SO_3 .

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. А. Меджидзаде написала и оформила статью; Г. С. Алиев построил графики и интерпретировал их; С. П. Джавадова проводила электрохимическое осаждение тонких пленок; С. Ф. Джафарова проводила термический отжиг осажденных тонких пленок; Н. И. Шыхалиев и Р. А. Исмаилова изучили математическое моделирование и оптимизацию техно-

логического процесса полученных тонких пленок; А. Ш. Алиев предложил метод электрохимического получения тонких пленок и помог в обсуждении полученных результатов; Д. Б. Тагиев интерпретировал полученные результаты анализов.

Информация об авторах

Меджидзаде Вюсала Асим кызы, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5639-3104>
SCOPUS: Author ID: 57193275482
<https://scholar.google.com/citations?hl=ru&user=owW OjdIAAAAJ>
Web of Science ResearcherID P-9196-2019

Алиев Гошгар Сейфулла оглы, к.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2237-3444>
SCOPUS: Author ID: 55646110800
<https://scholar.google.com/citations?user=6i6cuMwAA AAJ&hl=ru>
Web of Science ResearcherID AAA-1293-2019

Джавадова Севиндж Пири кызы
ORCID: <https://sandbox.orcid.org/0000-0001-7974-6072>
<https://scholar.google.com/citations?hl=en&user=Wcp1 x1oAAAAJ>
SCOPUS: Author ID: 57221292178
Web of Science ResearcherID CXU-8057-2022

Джафарова Самира Фикрет кызы, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-3928-2960>
Web of Science ResearcherID CWN-4046-2022
https://scholar.google.com/citations?user=DBy_VG4AAAAJ&hl=en

Шыхалиев Низами Исмаил оглы, к.ф.-м.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-4474-1855>

Исмаилова Рена Ашраф кызы, к.м.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5841-3420>

Алиев Акиф Шихан оглы, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0560-5263>
SCOPUS: Author ID: 56385376400
<https://scholar.google.com/citations?user=22Sn7vcAAA AJ&hl=ru&authuser=2>
Web of Science ResearcherID W-7967-2019

Тагиев Дильгам Бабир оглы, акад.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8312-2980>
SCOPUS: Author ID: 6508009961
<https://scholar.google.com/citations?hl=ru&authuser=1 &user=UlbDnIwAAAAJ>
Web of Science ResearcherID HTP-0119-2023

Список литературы

- [1] *Chen J.-H., Chiu S.-K., Luo J.-D., Huang S.-Y., Ting H.-A., Hofmann M., Hsieh Y.-P., Ting C.-C.* Robust

- formation of amorphous Sb_2S_3 on functionalized graphene for high-performance optoelectronic devices in the cyan-gap // *Sci. Reports*. 2020. V. 10. Article number: 14873.
<https://doi.org/10.1038/s41598-020-70879-1>
- [2] Lee J., Kim D., Park J., Oh J.-W., Kang Y.-C. Tailoring the surface characteristics of CuSe thin films by adjusting the compositional ratio // *Phys. Status Solidi A*. 2021. 218. 2100148.
<https://doi.org/10.1002/pssa.202100148>
- [3] Park J., Seo J., Lim J.-H., Yoo B. Synthesis of copper telluride thin films by electrodeposition and their electrical and thermoelectric properties // *Front Chem*. 2022. V. 10. 799305.
<https://doi.org/10.3389/fchem.2022.799305>
- [4] Hossain M. I., Siddiquee K. A. M. H., Islam O., Gafur M. A., Qadir M. R., Ahmed N. A. Characterization of electrodeposited ZnTe thin films // *J. Opt*. 2019. V. 48. P. 295–301.
<https://doi.org/10.1007/s12596-019-00550-0>
- [5] Bala M., Bhogra A., Khan S. A., Tripathi T. S., Tripathi S. K., Avasthi D. K., Asokan K. Enhancement of thermoelectric power of PbTe thin films by Ag-ion implantation // *J. Appl. Phys*. 2017. V. 121. 215301.
<https://doi.org/10.1063/1.4984050>
- [6] Khadir A. Performance investigation of Sb_2S_3 and Sb_2Se_3 earth abundant based thin film solar cells // *Opt. Mater*. 2022. V. 127. 112281.
<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2022.112281>
- [7] Jing Y., Jie W. H., Jia S. W., Liang X. X. Superamphiphobic, light-trapping $FeSe_2$ particles with a micro-nano hierarchical structure obtained by an improved solvothermal method // *Chin. Phys. B*. 2014. V. 23. 016803.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/23/1/016803>
- [8] Zeynalova A. O., Javadova S. P., Majidzade V. A., Aliyev A. Sh. Electrochemical synthesis of iron monoselenide thin films // *Chem. Problems*. 2021. V. 19. N 4. P. 262–271.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-4-262-271>
- [9] Wallace A. G., King R. P., Zhelev N., Jaafar A. H., Levason W., Huang R., Reid G., Bartlett P. N. Anodic Sb_2S_3 electrodeposition from a single source precursor for resistive random-access memory devices // *Electrochim. Acta*. 2022. V. 432. 141162.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.141162>
- [10] de Araújo Moisés A., Lucas Francisco W. S., Mascaro Lucia H. Effect of the electrodeposition potential on the photoelectroactivity of the SnS/Sb_2S_3 thin films // *J. Solid State Electrochem*. 2020. V. 24. P. 389–399.
<https://doi.org/10.1007/s10008-020-04508-2>
- [11] Avilez Garcia R. G., Meza Avendaño C. A., Pal Mou, Paraguay Delgado F., Mathews N. R. Antimony sulfide (Sb_2S_3) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties // *Mater. Sci. Semicond. Process*. 2016. V. 44. P. 91–100.
<https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.018>
- [12] Zhou B., Hayashi T., Hachiya K., Sagawa T. Preparation of Sb_2S_3 nanorod arrays by hydrothermal method as light absorbing layer for Sb_2S_3 -based solar cells // *Thin Solid Films*. 2022. V. 757. 139389.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139389>
- [13] Sharma V., Das T. K., Ilaiyaraja P., Dakshinamurthy A. C., Sudakar C. Growth of Sb_2S_3 semiconductor thin film on different morphologies of TiO_2 nanostructures // *Mater. Res. Bull*. 2020. V. 131. ID 110980.
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110980>
- [14] Zakaznova-Herzog V. P., Harmer S. L., Nesbitt H. W., Bancroft G. M., Flemming R., Pratt A. R. High resolution XPS study of the large-band-gap semiconductor stibnite (Sb_2S_3): Structural contributions and surface reconstruction // *Surf. Sci*. 2006. V. 600. N 2. P. 348–356.
<https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.10.034>
- [15] Park Y. S., Jin X., Tan J., Lee H., Yun J., Ma S., Jang G., Kim T., Shim S. G., Kim K., Lee J., Lee Ch. U., Hwang S.-J., Moon J. High-performance Sb_2S_3 photoanode enabling iodide oxidation reaction for unbiased photoelectrochemical solar fuel production // *Energy Environ. Sci*. 2022. N 15. P. 4725–4737.
<https://doi.org/10.1039/d1ee02940a>
- [16] Меджидзаде В. А., Джавадова С. П., Джафарова С. Ф., Алиев А. Ш., Тагиев Д. Б. Электрохимическое осаждение тонких пленок Sb_2S_3 // *ЖПХ*. 2022. Т. 95. № 10. С. 1329–1336.
<https://doi.org/10.31857/S0044461822100127>
[Majidzade V. A., Javadova S. P., Jafarova S. F., Aliyev A. Sh., Tagiyev D. B. Electrochemical deposition of Sb_2S_3 thin films // *Russ. J. Appl. Chem*. 2022. V. 95. N 10. P. 1627–1633.
<https://doi.org/10.1134/S1070427222100147>]
- [17] Majidzade V. A., Jafarova S. F., Javadova S. P., Aliyev A. Sh., Tagiyev D. B. The latest progress on synthesis and investigation of Sb_2S_3 -based thin films // *Chem. Problems*. 2023. V. 21. N 2. P. 99–122.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2023-2-99-122>
- [18] Javadova S. P., Majidzade V. A., Aliyev Q. S., Aliyev A. Sh., Tagiyev D. B. Mathematical modeling of the electrodeposition process of bismuth-selenium system // *Chem. Problems*. 2021. V. 19. N 1. P. 47–55.
<https://doi.org/10.32737/2221-8688-2021-1-47-55>
- [19] Majidzade V. A., Aliyev G. S., Aliyev A. Sh., Huseynova R. H., Mammadova Z. M. Mathematical modeling and optimization of the electrodeposition process of antimony-selenium system // *Azerb. Chem. J*. 2021. N 1. P. 30–36.
<https://doi.org/10.32737/0005-2531-2021-1-30-36>

- [20] *Jafarova S. F.* Mathematical modeling for the electrochemical deposition process of molybdenum-sulfur system // *Processes of Petrochem. and Oil Refining*. 2019. V. 20. N 2. P. 138–144.
- [21] *Majidzade V. A., Javadova S. P., Aliyev G. S., Aliyev A. Sh., Tagiyev D. B.* Electrodeposition of Sb–Se thin films from organic electrolyte // *Chem. Africa*. 2022. V. 5. P. 2085–2094.
<https://doi.org/10.1007/s42250-022-00480-8>
- [22] *Меджидзаде В. А., Алиев Г. С., Джавадова С. П., Алиев А. Ш., Дадашова С. Д., Тагиев Д. Б.* Математическое моделирование и оптимизация процесса формирования функциональных тонких пленок // *Математическое моделирование*. 2022. Т. 34. № 6. С. 111–119.
<https://doi.org/10.20948/mm-2022-06-07>
[*Majidzade V. A., Aliyev G. S., Javadova S. P., Aliyev A. Sh., Dadashova S. D., Tagiyev D. B.* Mathematical modeling and optimization of the process of formation of functional thin MoSe₂ films // *Math. Models. Comput. Simul.* 2023. V. 15. P. 73–78.
<https://doi.org/10.1134/S2070048223010118>
- [23] *Самарский А. А.* Введение в численные методы. М.: Лань, 2005. 288 с.
- [24] *Самарский А. А., Михайлов А. П.* Математическое моделирование. Идеи. Методы. Примеры. М.: Физматгиз, 1997. 320 с.
- [25] *Быков В. И., Журавлев В. М.* Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. Красноярск: ИПЦ КГТУ, 2002. 298 с.
- [26] *Ахназарова С. Л., Кафаров В. В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высш. шк., 1985. 327 с.
- [27] *Кафаров В. В.* Методы кибернетики в химии и химической технологии. Л.: Химия, 1971. 190 с.