

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 96

ВЫПУСК 1

ЯНВАРЬ

2023



РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

**ЖУРНАЛ
ПРИКЛАДНОЙ
ХИМИИ**

ТОМ 96

ВЫПУСК 1–12

2023

СОДЕРЖАНИЕ

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Архипова Е. А., Иванов А. С., Николенко С. К., Маслаков К. И., Савилов С. В., Алдошин С. М.</i> Восстановительная обработка δ -MnO ₂ боргидридом натрия: способ повышения емкости электродного материала	4
<i>Мячина М. А., Гаврилова Н. Н., Дьяконов В. А., Назаров В. В.</i> Синтез молибденсодержащего композиционного Mo ₂ C/C-материала с использованием функционализированных углеродных нанотрубок	12
<i>Марков М. А., Вихман С. В., Беляков А. Н., Дюскина Д. А., Кашистанов А. Д., Перевислов С. Н., Чекуряев А. Г., Быкова А. Д.</i> Высокотемпературные испытания на изгиб реакционно-спеченных керамических материалов на основе карбида кремния	21
<i>Калиновская И. В.</i> Люминесцирующие соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой	27

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

<i>Шайдарова Л. Г., Поздняк А. А., Гедмина А. В., Челнокова И. А., Мурдасова Д. А., Будников Г. К.</i> Электрохимическое определение стрептомицина на электроде, модифицированном композитом из оксида графена и бинарной системы золото–никель	34
--	----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Борисов С. В., Кувшинова Д. Р., Кудрявцева Д. А., Каменев Ю. Н., Соломатина А. А., Кочетков В. Г., Ваниев М. А., Кочнов А. Б., Новаков И. А.</i> Связующие на основе растворов поливинилбутираля в ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонате и 2-гидроксиэтилметакрилате для трудногорючих стеклопластиков	43
<i>Чурилина Е. В., Никулин С. С., Вережников В. Н., Шаталов Г. В., Сергеев М. В.</i> Коагулирующая способность сополимеров на основе N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида в процессах выделения каучуков разных марок	53
<i>Карпов Г. О., Моронцев А. А., Ильин С. О., Султанова М. У., Самойлов В. О., Бермешев М. В.</i> Синтез сополимеров этилена с винилацетатом путем радикальной полимеризации с обратной передачей цепи	60
<i>Шиповская А. Б., Гегель Н. О., Бабичева Т. С., Голядкина А. А.</i> Получение, структура и свойства микротрубок хитозана	69
<i>Моронцев А. А., Карпов Г. О., Ильин С. О., Дементьев К. И., Бермешев М. В.</i> Микроструктура, термические и реологические свойства низкомолекулярного сополимера этилена и винилацетата	84

Органический синтез и технология органических производств

<i>Костыро Я. А.</i> Оптимизация реакции сульфатирования арабиногалактана при масштабировании процесса	95
<i>Савельев Е. А., Черепанова А. Д., Сапунов В. Н.</i> Образование муравьиной кислоты и ее эфиров при окислении метиловых эфиров жирных кислот	104

Особые технологические решения

<i>Топталов В. С., Чесноков Ю. Г., Флисюк О. М., Марицлевич Н. А., Лихачев И. Г.</i> Анализ гидродинамики закрученных потоков в прямоточных циклонах	112
---	-----

ВОССТАНОВИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА δ -MnO₂ БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ: СПОСОБ ПОВЫШЕНИЯ ЕМКОСТИ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА

© Е. А. Архипова, А. С. Иванов, С. К. Николенко, К. И. Маслаков,
С. В. Савилов, С. М. Алдошин

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, д. 1, стр. 3
E-mail: ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

Поступила в Редакцию 20 января 2023 г.

После доработки 3 марта 2023 г.

Принята к публикации 15 марта 2023 г.

Изучено влияние восстановительной обработки на фазовый состав, морфологию и электрохимические параметры δ -MnO₂, полученного гидротермальным методом из KMnO₄ при температуре 160°C в присутствии HNO₃. Обработка δ -MnO₂ 3 М водным раствором NaBH₄ приводит к частичному восстановлению Mn(IV) до Mn(III) и Mn(II). Электрохимические характеристики полученных электродных материалов изучены методом циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда–разряда и спектроскопии импеданса. Восстановительная обработка увеличивает удельную емкость δ -MnO₂ в 1 М Na₂SO₄ вплоть до 204 Ф·г⁻¹ при плотности тока 0.1 А·г⁻¹, а также снижает диффузионные ограничения при циклировании за счет увеличения удельной площади поверхности. Потеря удельной емкости после 2000 циклов заряда–разряда не превышает 2.6%, что подтверждает высокую электрохимическую стабильность полученных электродных материалов.

Ключевые слова: δ -MnO₂; гидротермальный синтез; восстановительная модификация NaBH₄; удельная емкость; псевдоемкость

DOI: 10.31857/S0044461823010012; EDN: HUASTW

Развитие беспилотного транспорта, электроавтомобилей, электробусов, а также возрастающие требования к экологичности энергетической инфраструктуры требуют разработки новых и оптимизации существующих устройств хранения и преобразования энергии. Электрохимические суперконденсаторы быстро заряжаются, обладают практически неограниченной циклируемостью, широким интервалом рабочих температур, безопасностью, а также способностью практически мгновенно выдавать требуемую мощность, что особенно важно при работе с импульсной нагрузкой. Механизм накопления заряда в суперконденсаторах основан на электростатической адсорбции ионов электролита на поверхности раздела

фаз электрод/электролит, а также на протекании обратимых окислительно-восстановительных электрохимических реакций, обеспечивающих формирование псевдоемкости [1]. Эксплуатационные характеристики суперконденсаторов напрямую определяются типом электродного материала и электролита.

Оксиды переходных металлов рассматривают как наиболее перспективные электродные материалы, обладающие псевдоемкостью, которая значительно превышает емкость материалов, механизм накопления заряда которых основан лишь на образовании двойного электрического слоя. Кроме того, такие материалы в основном широко доступны и их синтез не требует использования сложного оборудо-

вания. Благодаря высокой теоретической емкости ($\sim 1370 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$), широкому рабочему потенциалу в нейтральных растворах электролитов [2] MnO₂ находит применение в составе электродов суперконденсаторов. Электрохимические характеристики электродов на основе MnO₂ зависят от фазового состава, массы нанесенного вещества на токоъемник, проводимости, морфологических особенностей материала [3]. В частности, в работе [4] показано, что удельная емкость MnO₂ зависит от кристаллической структуры и уменьшается в ряду $\alpha\text{-MnO}_2 > \delta\text{-MnO}_2 > \beta\text{-MnO}_2$. Также Y. Yang и соавторы [5] установили, что удельная емкость композита на основе MnO₂, нанесенного на углеродное волокно, увеличивается при уменьшении массы активного вещества. В работе [6] показано, что удельная емкость MnO₂ трубчатой морфологии уменьшается при увеличении диаметра трубок за счет снижения удельной площади поверхности и соответственно количества активных состояний, принимающих участие в накоплении заряда. Тем не менее низкая электропроводность MnO₂ (10^{-5} – $10^{-6} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$) и высокая насыпная плотность [7] зачастую ухудшают емкостные характеристики электродов на его основе. Использование токопроводящих добавок, а также введение кислородных вакансий позволяет преодолеть существующие ограничения [2, 7–9]. Декорирование MnO₂ углеродными нанотрубками [7], создание кислород-дефицитных состояний в структуре MnO₂ [8] способствует увеличению удельной емкости материала. Также термическая обработка MnO₂ в атмосфере азота значительно улучшает электропроводность и удельную емкость материала [10].

Цель работы — изучение влияния длительности восстановительной обработки на фазовый состав, морфологические и электрохимические свойства δ -MnO₂, полученного гидротермальным методом.

Экспериментальная часть

Синтез δ -MnO₂ проводили гидротермальным методом в автоклаве в присутствии HNO₃. К 75 мл 0.2 М HNO₃ (ос.ч., ООО «Компонент-Реактив») добавляли двукратный избыток 25 ммоль перманганата калия (х.ч., ООО «Русхим», артикул 4129), раствор перемешивали до полного растворения KMnO₄, переносили в тефлоновый вкладыш автоклава, автоклав нагревали в муфельной печи и выдерживали при температуре 160°C в течение 2 ч, затем вынимали и охлаждали до комнатной температуры, содержимое тефлонового вкладыша переносили на фильтр и промывали последовательно дистиллированной водой, полученной с использованием дистиллятора ДЭ-4-02-«ЭМО» тип 2

(ООО «Завод «ЭМО»)), до проводимости фильтрата, равной проводимости чистого дистиллята, а затем этиловым спиртом (95%, ООО «МРАБ»), далее полученный порошок сушили до постоянной массы в вакуумном шкафу при температуре 75°C в течение 24 ч. Восстановление δ -MnO₂ проводили путем его обработки 3 М водным раствором NaBH₄ (марка А, АО «Вектон») в течение 2, 6 и 12 ч при комнатной температуре при постоянном перемешивании с последующей промывкой дистиллированной водой и сушкой до постоянной массы. δ -MnO₂ и NaBH₄ были взяты в массовом соотношении 1:10. Для восстановленных образцов использовали обозначение $\delta\text{-MnO}_2\text{-}t$, где t — длительность восстановительной обработки δ -MnO₂. В отличие от методов, предполагающих обработку в атмосфере водорода или азота, предложенный в настоящей работе подход не требует использования высоких температур и достаточно прост в исполнении.

Морфологию материалов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с использованием микроскопа JEOL JSM-6390LA (JEOL). Микрофотографии получали при ускоряющем напряжении 20–25 кВ и фокусном расстоянии 8–12 мм. Фазовый состав анализировали с использованием рентгенофазового анализа. Рентгенограммы образцов регистрировали в диапазоне углов 2θ 10°–70° на порошковом дифрактометре Stoe Stadi P (STOE GmbH) с рентгеновской трубкой CuK _{α 1}. Анализ текстурных характеристик проводили методом низкотемпературной физисорбции азота на анализаторе Autosorb-1C/MS/TPR (Quantachrome). Образцы предварительно дегазировали в вакууме в течение 3 ч при температуре 300°C. Удельную площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$) рассчитывали в интервале относительных давлений $p/p_0 = 0.02$ – 0.13 . Поверхностный состав материалов анализировали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на спектрометре Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd) с использованием монохроматического рентгеновского излучения AlK _{α} (1486.7 эВ, 150 Вт). Энергии пропускания анализатора составляли 160 эВ для обзорных спектров и 40 эВ для спектров высокого разрешения. Образцы в виде порошков наносили на двухстороннюю непроводящую адгезионную ленту Scotch® 136-NA (3M Company). При регистрации спектров использовали нейтритизатор, а энергетическую калибровку спектров для устранения зарядки проводили по компоненте O1s спектра, отвечающей решеточному кислороду в MnO₂. Энергия связи этой компоненты была принята равной 529.9 эВ.

Электрохимическую характеристику материалов проводили методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда–разряда с использованием 1 М водного раствора Na_2SO_4 (ч., ООО «Русхим», артикул 4538) в качестве электролита на потенциостате-гальваностате Biologic VSP (Bio-Logic Science Instruments SAS). Материалы изучали в электрохимической ячейке трехэлектродной конфигурации (Pt и Ag/AgCl — противозлектрод и электрод сравнения соответственно). Подготовку рабочего электрода проводили путем нанесения электродной пасты, полученной при перемешивании исследуемого материала, связующего поливинилиденфторида (PVDF) (MTI Corporation), токопроводящей сажи (Super C) (MTI Corporation), взятых в массовом соотношении 8:1:1, в N-метилпирролидоне (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), на никелевую пену (MTI Corporation), выступающую в качестве токосъемника, с последующей сушкой в вакуумном шкафу при 75°C в течение 24 ч и прокаткой в термовальцах. Удельная масса вещества, нанесенного на токосъемник, составила $3\text{--}4\text{ мг}\cdot\text{см}^{-2}$. Зарядно-разрядные кривые были получены при плотностях тока 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 5, 7 и $10\text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$. Удельную емкость $C_{\text{ГЗР}}$ определяли по наклону кривой разряда:

$$C_{\text{ГЗР}} = \frac{I\Delta t}{m\Delta V},$$

где Δt — время разряда (с); ΔV — разность потенциалов (В); I — ток (А); m — масса активного вещества, нанесенного на токосъемник (г).

Импедансные кривые (кривые Найквиста) регистрировали в интервале частот $400\text{ кГц--}0.1\text{ Гц}$ с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ .

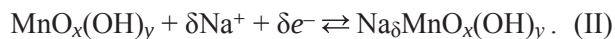
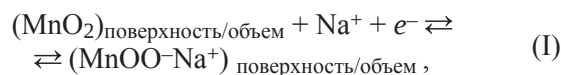
Обсуждение результатов

Наблюдаемые положения рефлексов (рис. 1, а) в исходном образце подтверждают образование $\delta\text{-MnO}_2$ со структурой К-бирнессита.* Наличие в структуре щелочного катиона K^+ способствует стабилизации нанолитов и формированию слоистой структуры [11]. Действительно, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, полученный гидро-термальным методом $\delta\text{-MnO}_2$ состоит из пористых объемных частиц, образованных произвольно ориентированными наностенками (рис. 1, б). В процессе обработки $\delta\text{-MnO}_2$ 3 М NaBH_4 поверхность наностенок покрывается сферическими частицами — восстановленными формами оксида марганца, содержа-

щими Mn в низших степенях окисления (рис. 1, в–д). Анализ дифрактограмм восстановленных образцов (рис. 1, а) свидетельствует о том, что эти частицы соответствуют Mn_3O_4 .**

Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры материалов (рис. 2, а) содержат линии Mn, O, K и C. Форма $\text{Mn}2p$ спектра $\delta\text{-MnO}_2$ (рис. 2, б) близка к форме спектра MnO_2 [12]. С увеличением времени обработки форма $\text{Mn}2p$ спектра приближается к форме, характерной для Mn_2O_3 [13]. Аналогичным образом изменяются параметры $\text{Mn}2p$ и $\text{Mn}3s$ спектров (см. таблицу), что подтверждает частичное восстановление Mn^{4+} до Mn^{3+} при обработке $\delta\text{-MnO}_2$ раствором NaBH_4 . При большой длительности обработки в образцах, возможно, также образуется двухвалентный марганец, о чем свидетельствует плечо в $\text{Mn}2p$ спектре при энергии связи около 640 эВ [14]. По мультиплетному расщеплению $\text{Mn}3s$ спектра (ΔE_{3s}) с использованием эмпирического выражения $\vartheta_{\text{Mn}} = 9.67 - 1.27\Delta E_{3s}$ [15] рассчитано значение средней валентности марганца в исследуемых материалах (ϑ_{Mn}). Уменьшение ϑ_{Mn} с 3.57 ($\delta\text{-MnO}_2$) до 2.67 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-12}$) (см. таблицу) также подтверждает образование восстановленных оксидных форм марганца в процессе обработки $\delta\text{-MnO}_2$ раствором 3 М NaBH_4 .

Отклонение формы вольт-амперных кривых (рис. 3, а) от прямоугольной и наличие обратимых редокс-пиков свидетельствует о протекании фарадеевских реакций, обусловленных обратимыми процессами адсорбции–десорбции, интеркаляции–деинтеркаляции ионов электролита на поверхности и в объеме электродного материала, которые протекают с участием Mn(IV) и его восстановленных форм [17, 18]:



Профили кривых гальваностатического заряда–разряда (рис. 3, б), отличные от формы равнобедренного треугольника, также подтверждают протекание фарадеевских реакций. Установлено, что восстановление в 3 М водном растворе NaBH_4 приводит к увеличению емкостных характеристик $\delta\text{-MnO}_2$. Так, при увеличении времени обработки удельная емкость $\delta\text{-MnO}_2$, рассчитанная при плотности тока $0.1\text{ А}\cdot\text{г}^{-1}$, растет с 142 до 163 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-2}$), 187 ($\delta\text{-MnO}_2\text{-6}$) и $204\text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ ($\delta\text{-MnO}_2\text{-12}$) (рис. 3, в). При этом обработка

* JCPDS PDF-2 Data Base, Card # 80-1098.

** JCPDS PDF-2 Data Base, Card # 24-734.

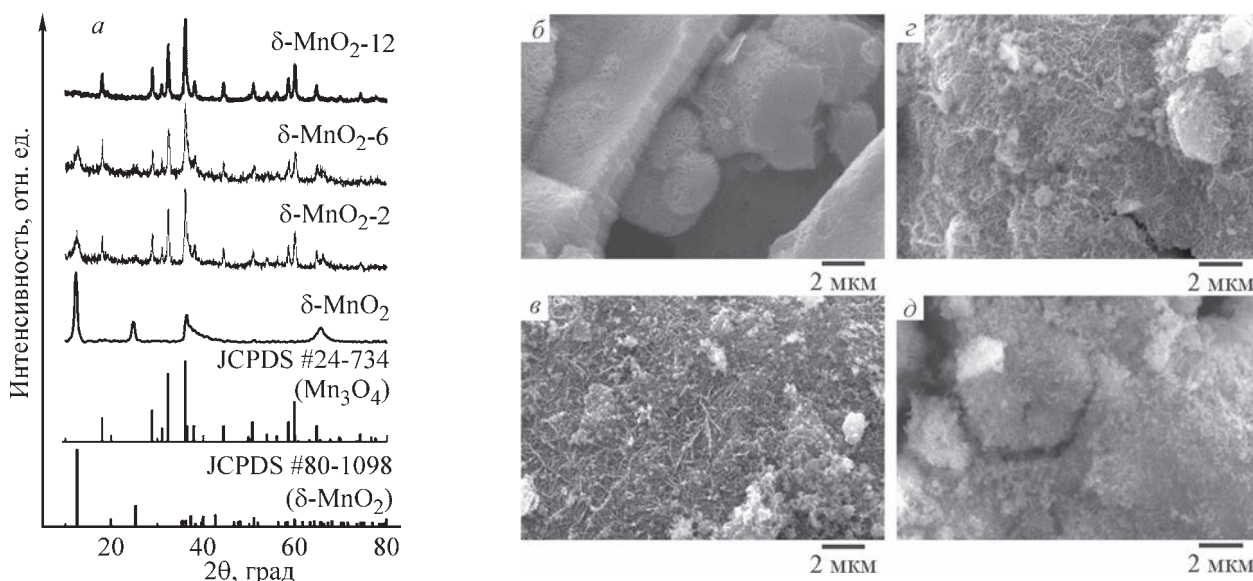


Рис. 1. Дифрактограммы образцов δ -MnO₂ (а); микрофотографии образцов δ -MnO₂ (б), δ -MnO₂-2 (в), δ -MnO₂-6 (г) и δ -MnO₂-12 (д), полученные методом сканирующей электронной микроскопии.

приводит к значительному снижению диффузионных ограничений, которые наблюдаются при высоких плотностях тока, за счет развития пористости. Действительно, в процессе обработки поверхность δ -MnO₂ покрывается сферическими частицами восстановленных оксидных форм марганца (рис. 1), наличие которых приводит к увеличению площади, доступной для накопления заряда. При увеличении плотности тока до 10 А·г⁻¹ удельная емкость образцов после модификации 3 М NaBH₄ остается высокой и составляет 83 (δ -MnO₂-2), 89 (δ -MnO₂-6) и 92 Ф·г⁻¹ (δ -MnO₂-12), в то время как удельная емкость δ -MnO₂ не превышает 7 Ф·г⁻¹. Однако следует отметить, что значения удельной емкости, рассчитанные для δ -MnO₂-6 и δ -MnO₂-12, при высоких

плотностях тока практически одинаковы (рис. 3, в). Согласно данным низкотемпературной азотной порометрии, при длительной обработке в течение 12 ч наблюдается заметное снижение удельной площади S_{ВЕТ} (см. таблицу), связанное с существенной блокировкой пор материала восстановленными формами оксида марганца, которая приводит к уменьшению доли поверхности, участвующей в накоплении заряда. Похожую зависимость наблюдали ранее в работе [19], где удельная емкость композитов на основе α -MnO₂ и углеродной ткани повышалась при обработке материала 3 М NaBH₄ в течение 1–3 ч, достигая 189 Ф·г⁻¹ при 1 А·г⁻¹ в Na₂SO₄, а затем уменьшалась вследствие полного покрытия поверхности композита восстановленными частицами Mn₃O₄, которые

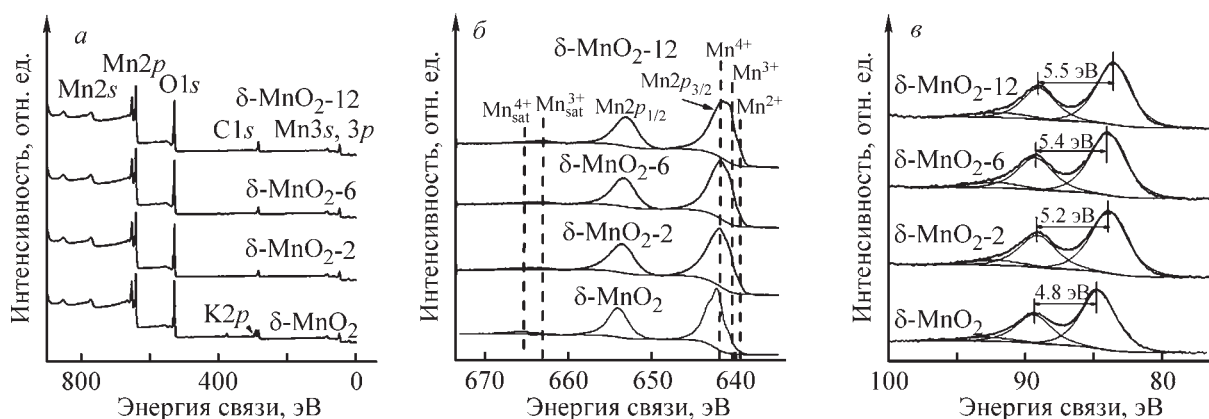


Рис. 2. Обзорные (а), Mn2p (б) и Mn3s (в) рентгеновские фотоэлектронные спектры δ -MnO₂, δ -MnO₂-2, δ -MnO₂-6 и δ -MnO₂-12.

Физико-химические и структурные характеристики оксидов марганца

Образец	Элементный состав, ат%				Энергия связи $Mn2p_{3/2}$, эВ	Относительное положение спутника $D2p_{sat}$, эВ	Расщепление $Mn3s$ спектра ΔE_{3s} , эВ	Средняя валентность $\bar{\nu}_{Mn}$	Удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}^*$, $m^2 \cdot g^{-1}$	Удельная площадь поверхности микропор $S_{микро}^{**}$, $m^2 \cdot g^{-1}$
	Mn	O	K	C						
δ - MnO_2	23.6	45.1	4.8	26.5	642.4	11.4	4.7	3.57	19	10
δ - MnO_2 -2	27.8	50.0	0.3	21.9	642.1	10.9	5.2	3.07	81	4
δ - MnO_2 -6	25.9	49.9	0.2	24.0	641.9	10.6	5.3	2.81	115	0
δ - MnO_2 -12	25.5	46.3	0.1	28.1	641.9	10.1	5.5	2.67	42	0
MnO [14, 16]	—	—	—	—	640.8	~6.0	6.1	—	—	—
Mn_2O_3 [13]	—	—	—	—	641.8	10.1	5.4	—	—	—
MnO_2 [12]	—	—	—	—	642.4	11.8	4.4	—	—	—

* Рассчитано методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

** Рассчитано методом t-plot.

Пр и м е ч а н и е. «—» — данные в литературных источниках не приводятся.

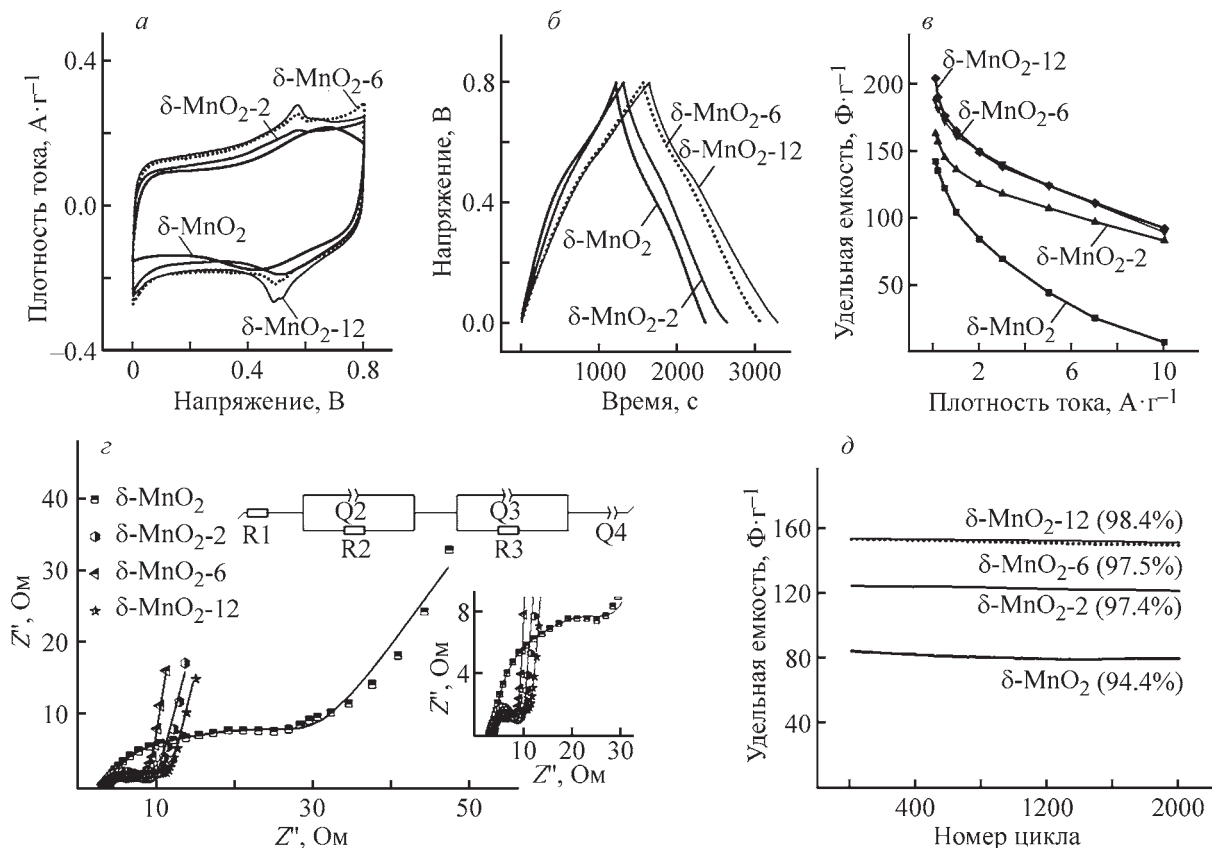


Рис. 3. Профили вольт-амперных кривых при скорости развертки $1 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ (а), гальваностатические зарядно-разрядные кривые, зарегистрированные при плотности тока $0.1 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ (б), удельная емкость от плотности тока (в), кривые Найквиста (г) (непрерывными линиями показаны кривые аппроксимации), ресурсные испытания электродных материалов при плотности тока $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 2000 циклов в $1 \text{ М Na}_2\text{SO}_4$ (д).

препятствовали участию α -MnO₂ в обратимых окислительно-восстановительных процессах, вносящих вклад в формирование псевдоемкости. В настоящей работе, несмотря на заметное снижение площади поверхности, при длительной обработке δ -MnO₂ в течение 12 ч удельная емкость сохраняет высокие значения. Действительно, восстановление δ -MnO₂ раствором NaBH₄ приводит к изменению фазового состава материала, в результате чего полученный образец можно рассматривать как композит, состоящий из восстановленных форм оксида марганца различной валентности, что подтверждается данными рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Наличие большого числа разновалентных состояний способствует образованию активных редокс-центров на поверхности электрода, которые участвуют в обратимых окислительно-восстановительных взаимодействиях. В этом случае высокие значения емкости δ -MnO₂-12 могут быть обусловлены большим (в отличие от δ -MnO₂-2 и δ -MnO₂-6) вкладом в общее значение емкости от разновалентных оксидных форм марганца, наличие которых нивелирует негативное влияние от уменьшения удельной площади поверхности материала. Таким образом, увеличение вклада фарадеевских процессов в псевдоемкость за счет изменения фазового состава материала компенсирует снижение двойнослойной емкости из-за уменьшения удельной площади поверхности.

Влияние восстановительной обработки на сопротивление изучено методом электрохимического импеданса. Годограф импеданса (рис. 3, з), зарегистрированный для изучаемых образцов, в области высоких частот имеет вид полуокружности, пересечение которой с действительной осью Z' дает внутреннее сопротивление системы (R_1), включающее сопротивление электродного материала, сопротивление электролита и контактное сопротивление на границе раздела электродный материал/токосъемник, в то время как диаметр полуокружности ($R_2 + R_3$) соответствует сопротивлению переноса заряда [20]. Установлено, что восстановительная обработка повышает электропроводность и облегчает миграцию носителей заряда в пористой структуре электрода. Действительно, диаметр полуокружности годографа (рис. 3, з) уменьшается с 25.0 (δ -MnO₂) до 6.6 (δ -MnO₂-2), 6.1 (δ -MnO₂-6) и 7.9 Ом (δ -MnO₂-12), а близкие к вертикальным линии в области низких частот свидетельствуют о низком диффузионном ограничении между электролитом и модифицированным электродом. Незначительное увеличение сопротивления стадии переноса заряда, наблюдаемое для обработанного в

течение 12 ч образца, может быть обусловлено изменением химического состава поверхности в результате восстановления, а также снижением удельной площади поверхности вследствие частичной блокировки пор материала восстановленными оксидными формами марганца, которая ухудшает пути миграции ионов электролита. При проведении ресурсных испытаний показано, что восстановительная обработка приводит к улучшению стабильности электродов. В результате длительного тестирования при $2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ установлено, что потеря удельной емкости модифицированных образцов не превышает 2.6% от исходной величины после 2000 циклов заряда–разряда (рис. 3, д).

Выводы

Показана возможность частичного восстановления Mn(IV) до Mn(III) и Mn(II) при взаимодействии полученного гидротермальным методом δ -MnO₂ с 3 М водным раствором NaBH₄. Удельная площадь поверхности δ -MnO₂ растет при увеличении времени обработки до 6 ч, а затем уменьшается вследствие блокировки пор восстановленными формами оксида марганца. Частичное восстановление δ -MnO₂ приводит к росту удельной емкости электродного материала, а также снижает диффузионные ограничения, возникающие в процессе заряда–разряда. Потеря емкости после 2000 циклов не превышает 2.6% от исходной величины, подтверждая высокие эксплуатационные характеристики материалов, модифицированных 3 М NaBH₄.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023) с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета. Авторы благодарят научного сотрудника Д. Н. Столбова за исследование материалов методом сканирующей электронной микроскопии.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Е. А. Архипова — проведение электрохимических исследований, анализ и обработка экспериментальных данных; А. С. Иванов — проведение электрохи-

мических исследований; С. К. Николенко — гидро-термальный синтез, проведение восстановительной модификации материалов; К. И. Маслаков — исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и интерпретация экспериментальных данных; С. В. Савилов — анализ материалов методом рентгенофазового анализа и обработка экспериментальных данных; С. М. Алдошин — концепция работы, формулирование целей и задач исследования, подбор условий эксперимента.

Информация об авторах

Архипова Екатерина Анатольевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1710-2041>

Иванов Антон Сергеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1719-0106>

Николенко Станислав Константинович

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7655-3643>

Маслаков Константин Игоревич, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0672-2683>

Савилов Сергей Вячеславович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5827-3912>

Алдошин Сергей Михайлович, д.х.н., акад. РАН, вице-президент РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3555-7442>

Список литературы

- [1] Frackowiak E., Abbas Q., Béguin F. Carbon/carbon supercapacitors // *J. Energy Chem.* 2013. V. 22. N 2. P. 226–240. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60028-5](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60028-5)
- [2] Чернявина В. В., Бережная А. Г., Ленёшкин И. О., Дышловая Я. А. Композитные электроды C/MnO₂ для электрохимических конденсаторов на водном электролите // *Электрохим. энергетика.* 2021. Т. 21. № 3. С. 156–163. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2021-21-3-156-163>
- [3] Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y. X., Zhang L. L. MnO₂-based nanostructures for high-performance supercapacitors // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 21380–21423. <https://doi.org/10.1039/c5ta05523g>
- [4] Yin B., Zhang S., Jiang H., Qu F., Wu X. Phase-controlled synthesis of polymorphic MnO₂ structures for electrochemical energy storage // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. P. 5722–5729. <https://doi.org/10.1039/C4TA06943A>
- [5] Wang J. G., Yang Y., Huang Z. H., Kang F. Coaxial carbon nanofibers/MnO₂ nanocomposites as freestanding electrodes for high-performance electrochemical capacitors // *Electrochim. Acta.* 2011. V. 56. N 25. P. 9240–9247. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.140>
- [6] Wu M. S. Electrochemical capacitance from manganese oxide nanowire structure synthesized by cyclic voltammetric electrodeposition // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. N 15. P. 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.2089169>
- [7] Arkhipova E. A., Ivanov A. S., Isaikina O. Ya., Novotortsev R. Yu., Stolbov D. N., Xia H., Savilov S. V. Application of MnO₂/MWCNT composite in supercapacitors // *Mater. Today Proc.* 2022. V. 60. P. 1008–1011. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.408>
- [8] Zhai T., Xie S., Yu M., Fang P., Liang C., Lu X., Tong Y. Oxygen vacancies enhancing capacitive properties of MnO₂ nanorods for wearable asymmetric supercapacitors // *Nano Energy.* 2014. V. 8. P. 255–263. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.06.013>
- [9] Kumar J., Jung H. J., Neiber R. R., Soomro R. A., Kwon Y. J., Hassan N. U., Shon M., Lee J. H., Baek K., Cho K. Y. Recent advances in oxygen deficient metal oxides: Opportunities as supercapacitor electrodes // *Int. J. Energy Res.* 2022. V. 46. N 6. P. 1–27. <https://doi.org/10.1002/er.7675>
- [10] Sun Y., Huang N., Sun X., Wang D., Zhang J., Qiao S., Gao Z. An improvement on capacitive properties of clew-like MnO₂ by thermal treatment under nitrogen // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017. V. 42. N 31. P. 20016–20025. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.234>
- [11] Wang X., Li Y. Synthesis and formation mechanism of manganese dioxide nanowires/nanorods // *Chem. Eur. J.* 2003. V. 9. N 1. P. 300–306. <https://doi.org/10.1002/chem.200390024>
- [12] Stranick M. A. MnO₂ by XPS // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. N 1. P. 31–38. <https://doi.org/10.1116/1.1247888>
- [13] Stranick M. A. Mn₂O₃ by XPS // *Surf. Sci. Spectra.* 1999. V. 6. N 1. P. 47–54. <https://doi.org/10.1116/1.1247889>
- [14] Soares E. A., Paniago R., Carvalho V. E., Lopes E. L., Abreu G. J. P., Pfannes H. D. Quantitative low-energy electron diffraction analysis of MnO(100) films grown on Ag(100) // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. N 3. ID 035419. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.035419>
- [15] Beyreuther E., Grafström S., Eng L. M., Thiele C., Dörr K. XPS investigation of Mn valence in lanthanum manganite thin films under variation of oxygen content // *Phys. Rev. B.* 2006. V. 73. N 15. ID 155425. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.155425>
- [16] Langell M. A., Hutchings C. W., Carson G. A., Nassir M. H. High resolution electron energy loss spectroscopy of MnO(100) and oxidized MnO(100) // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. V. 14. N 3. P. 1656–1661. <https://doi.org/10.1116/1.580314>
- [17] Benhaddad L., Makhloufi L., Messaoudi B., Rahmouni K., Takenouti H. Reactivity of nanostructured MnO₂ in alkaline medium studied with a microcavity electrode: Effect of oxidizing agent //

- J. Mater. Sci. Technol. 2011. V. 27. N 7. P. 585–593.
[https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(11\)60112-6](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(11)60112-6)
- [18] *Xiong T., Lee W. S. V., Huang X., Xue J. M.* Mn₃O₄/reduced graphene oxide based supercapacitor with ultra-long cycling performance // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 12762–12768.
<https://doi.org/10.1039/c7ta03319b>
- [19] *Jia J., Lian X., Wu M., Zheng F., Gao Y., Niu H.* Self-assembly of α -MnO₂/Mn₃O₄ hierarchical structure on carbon cloth for asymmetric supercapacitors // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 3246–3255.
<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05475-9>
- [20] *Gong Y., Li D., Fu Q., Pan C.* Influence of graphene microstructures on electrochemical performance for supercapacitors // Prog. Nat. Sci. 2015. V. 25. N 5. P. 379–385.
<https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2015.10.004>
-

СИНТЕЗ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИЦИОННОГО $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ -МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

© М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова, В. А. Дьяконов, В. В. Назаров

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: miachina.m.a@muctr.ru

Поступила в Редакцию 7 марта 2023 г.
После доработки 13 апреля 2023 г.
Принята к публикации 7 июня 2023 г.

Синтезирован композиционный материал $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ с использованием дисперсий молибденовых синей золь-гель методом. Углеродным носителем служат углеродные нанотрубки, обработанные HCl (кислотная обработка) и смесью H_2SO_4 и HNO_3 (жидкофазное окисление). Образцы готовых носителей и композиционных материалов были охарактеризованы с использованием рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, инфракрасной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота для установления фазового состава, морфологии поверхности и пористых характеристик. Установлено, что на содержание карбида молибдена в композиционном материале оказывают влияние электроповерхностные свойства углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки; карбид молибдена; золь-гель метод; молибденовые сини
DOI: 10.31857/S0044461823010024; EDN: HUCJMH

Для низкотемпературных твердополимерных топливных элементов промышленным катализатором является платина, нанесенная на высокодисперсную сажу. Однако такой катализатор слишком дорог. Аналогом его могут выступить катализаторы на основе карбида молибдена, нанесенного на углеродные нанотрубки. Карбид Mo обладает высокой каталитической активностью в реакциях с участием водорода, в том числе в реакции электрохимического восстановления водорода [1–3]; кроме того, его преимуществом является низкая стоимость [4, 5].

Используемым методом синтеза высокодисперсного карбида молибдена наиболее часто служит газофазное восстановление его прекурсоров — высокодисперсного MoO_3 [6, 7] или высокодисперсных полиоксометаллатных комплексов молибдена (молибденооксидных нанокластеров), размер которых не превышает 5 нм [8]. Так, в работе [9] была показана возможность получения карбида молибдена из тороидального полиоксометаллатного комплекса на поверхности углеродной нанотрубки: при темпера-

турном воздействии на такой комплекс в присутствии источника углерода удастся получить карбид молибдена с размером частиц не более 3 нм.

Одним из перспективных методов нанесения материала на основе карбида молибдена на нанотрубки является золь-гель метод. Среди его преимуществ можно выделить возможность варьирования содержания активного компонента и отсутствие необходимости в многократных циклах нанесение–прокаливание. Для получения материала золь-гель методом используются стабильные дисперсии молибденовых синей, дисперсная фаза которых представлена тороидальными полиоксометаллатными комплексами. Использование органических соединений в качестве восстановителей при синтезе молибденовой сини решает проблему источника углерода [10, 11].

Углеродные нанотрубки — одни из распространенных носителей для катализаторов топливных элементов. В большинстве случаев для гидрофиллизации их поверхности требуется предварительная функционализация применяемых углеродных нанотрубок.

Цель работы — синтез композиционных материалов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{углеродные нанотрубки}$ с использованием молибденооксидных нанокластеров и углеродных нанотрубок с различной степенью функционализации.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие материалы и реактивы: коммерческие углеродные нанотрубки (марка BAYTUBES C 150 P, Bayer AG), HCl (х.ч., ООО «Реахимприбор»), H_2SO_4 (х.ч., АО «Апатит»), HNO_3 (х.ч., АО «Апатит»), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (х.ч., ООО «ЦТ Лантан»), аскорбиновая кислота $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ (х.ч., ООО «Реахимприбор»), дистиллированная вода (дистиллятор ДЭ-4М, ООО «Завод ЭМО»).

В качестве прекурсора Mo_2C использовали дисперсии молибденовых синей, синтезированные по методике [10], синтез которых проводили при заданных мольных отношениях: $[\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6]:[\text{Mo}] = 1.0$ и $[\text{HCl}]:[\text{Mo}] = 0.6$. Данная методика позволяет получить стабильные дисперсии молибденовых синей, свойства которых сохраняются не менее 1 мес.

Функционализацию углеродных нанотрубок осуществляли двумя методами. В первом случае было проведено жидкофазное окисление по методике [12] смесью кислородсодержащих неорганических кислот HNO_3 или H_2SO_4 . Во втором случае при кислотной обработке исходные углеродные нанотрубки выдерживали в течение 5 сут в концентрированной HCl и затем промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH промывных вод.

Характеристики пористой структуры углеродного материала были определены по данным изотерм низкотемпературной адсорбции азота с использованием автоматического анализатора Gemini VII (Micromeritics). Расчет удельной поверхности проведен методом Брунауэра–Эммета–Теллера.

ИК-спектры углеродных нанотрубок снимали на ИК-Фурье-спектрометре Nicolet 380 (Thermo Fisher Scientific Inc.) в таблетках KBr в диапазоне $4000\text{--}350\text{ см}^{-1}$.

Размеры частиц углеродных нанотрубок определяли с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEM-1011 (JEOL Ltd) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Анализ микрофотографий и расчет размеров частиц проводили с использованием программы Image Tool V.3.00 (Image Tool Software).

Электроповерхностные свойства углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей (ζ -потенциал) определяли с помощью анализатора частиц Compact-Z (ООО «Фотокор»). Для разбавления образцов дисперсий молибденовых синей использо-

вали растворы HCl концентрацией $1\text{--}35\text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$. Погрешность при определении ζ -потенциала составила $\pm 2\text{ мВ}$. Величина ζ -потенциала была также рассчитана по уравнению Гельмгольца–Смолуховского.

Для получения образцов композиционных материалов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ использовали дисперсии молибденовых синей с концентрацией дисперсной фазы от 1 до 3.6 мас% и постоянным значением pH дисперсионной среды, равным 2.0. Углеродные нанотрубки помещали в дисперсию молибденовой сини, затем извлекали и высушивали на воздухе в течение 1 сут. Далее образцы прокаливали в трубчатой печи при 900°C в среде N_2 со скоростью нагрева $5\text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$. Содержание Mo_2C определяли по изменению массы углеродных нанотрубок после нанесения и прокаливания.

Для определения величины адсорбции частиц молибденовой сини на углеродном носителе был использован спектрофотометрический метод анализа на сканирующем спектрофотометре Leki SS2110 (MEDIORA OY). Оптическую плотность дисперсий молибденовой сини измеряли до и после адсорбции при длине волны 745 нм, разбавляя каждую пробу в 50 раз раствором HCl концентрацией $10\text{ моль}\cdot\text{м}^{-3}$. Для построения калибровочных графиков в пяти емкостях готовили образцы растворов молибденовой сини концентрациями 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 мас% (здесь и далее в пересчете на MoO_3) с постоянным значением pH 2.0. При определении величины адсорбции в эти емкости помещали углеродные нанотрубки массой 0.03 г и вводили по 10 мл дисперсий молибденовых синей.

Гиббсовскую (избыточную) адсорбцию (Γ) рассчитывали по формуле

$$\Gamma = \frac{c_0 - c}{m \cdot 100\%} \rho V, \quad (1)$$

где c_0 и c — концентрация молибденовой сини до адсорбции и после адсорбции соответственно (мас%), m — масса адсорбента (кг), ρ — плотность молибденовой сини ($\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$), V — объем пробы молибденовой сини (м^3).

Расчет величины емкости монослоя (A_∞) проводили по уравнению Ленгмюра.

Для установления фазового состава образцов использовался рентгенофазовый анализ. Дифрактограммы регистрировали в диапазоне сканирования (2θ) $10^\circ\text{--}100^\circ$ с шагом 0.05° на дифрактометре Empyrean (PANalytical B.V.). Фазы, присутствующие в образцах, были идентифицированы с использованием данных JCPDS Powder Diffraction File.

Оценка величины удельной поверхности ($\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) частиц Mo_2C в составе композиционного материала

проведена с использованием соотношения, связывающего удельную поверхность с диаметром сферических частиц:

$$S_{\text{уд}} = \frac{6}{d\rho}, \quad (2)$$

где d — размер частиц карбида молибдена (м), ρ — плотность карбида молибдена ($\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$).

Обсуждение результатов

Исходный углеродный материал представлен многостенными углеродными нанотрубками, изображения которых в просвечивающем электронном микроскопе приведены на рис. 1, а. Преобладающий

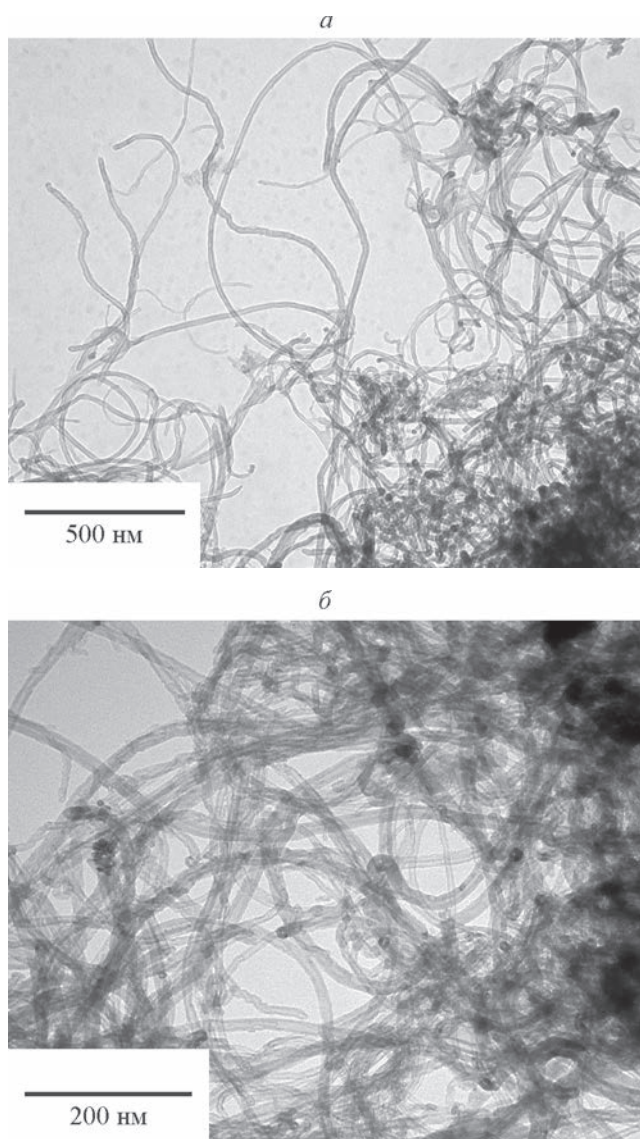


Рис. 1. Изображение исходных (а) и окисленных (б) углеродных нанотрубок, полученное методом просвечивающей электронной микроскопии.

диаметр исходных углеродных нанотрубок составляет ~ 20 нм; их удельная поверхность сравнительно невелика и составляет $215 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что является характерным значением для коммерческих многостенных углеродных нанотрубок. Их обработка путем жидкофазного окисления H_2SO_4 и HNO_3 не привела к значительным изменениям размера и морфологии углеродного материала (рис. 1, б). Жидкофазное окисление привело лишь к незначительному увеличению удельной поверхности (до $238 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), в то время как обработка HCl вызвала даже ее снижение до величины $187 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В исходных углеродных нанотрубках из кислородсодержащих функциональных групп присутствуют только группы $\text{R}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{R}'$ с полосой в ИК-спектре $1100-1150 \text{ см}^{-1}$ (рис. 2; табл. 1). Обработка углеродных нанотрубок концентрированной HCl приводит к появлению полос, соответствующих карбонильной и гидроксильной функциональных групп.

Как видно, жидкофазное окисление оказывает более сильное влияние на функционализацию углеродных нанотрубок по сравнению с обработкой HCl , поскольку помимо основной полосы поглощения при 3400 см^{-1} в области $3600-3700 \text{ см}^{-1}$ появляются несколько дополнительных пиков поглощения, соответствующих гидроксильной группе (рис. 2; табл. 1), что может быть связано с образованием водородных связей между гидроксильными группами на поверхности углеродного материала [13].

Для оценки характера взаимодействия между наночастицами молибденовых синей и поверхностью углеродных нанотрубок были проведены адсорбционные измерения. Все полученные изотермы адсорбции наночастиц молибденовых синей (рис. 3) относятся

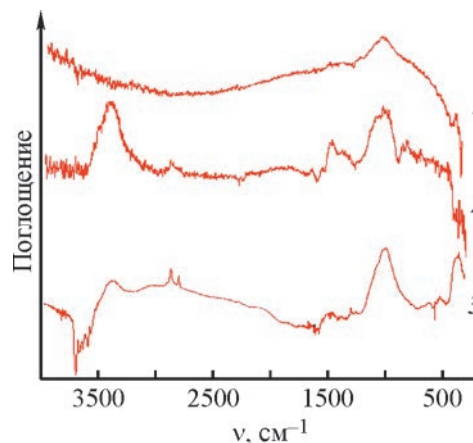


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения углеродных нанотрубок: 1 — исходных, 2 — функционализированных HCl , 3 — окисленных.

Таблица 1
ИК-полосы поглощения углеродных нанотрубок

Углеродные нанотрубки	Положение полос ИК-спектра, см^{-1}	Интерпретация
Исходные	430–470	—Me—O
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
Обработанные в HCl	430–470	—Me—O
	800–900	—C=C—
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
	2800–2900; 1500–1700	>C=O
Окисленные	3400–3450	—O—H
	430–470	—Me—O
	1100–1150	R—C—O—C—R'
	1300–1400	—C—H
	2850–2920; 1600–1650; 1400–1500	>C=O
	3600–3750; 3400–3450	—O—H

к типу I, что свидетельствует о преобладании взаимодействия адсорбент (углеродные нанотрубки)–адсорбат (наночастица молибденовых синей). Емкости моно слоя A_∞ , определенные в граммах MoO_3 на 1 г углеродных нанотрубок, пересчитаны с учетом удельной поверхности каждого типа углеродного материала, а также в предположении, что на поверхности нанотрубок адсорбируются тороидальные молибден-оксидные нанокластеры $\{\text{Mo}_{154}\}$ (табл. 2).

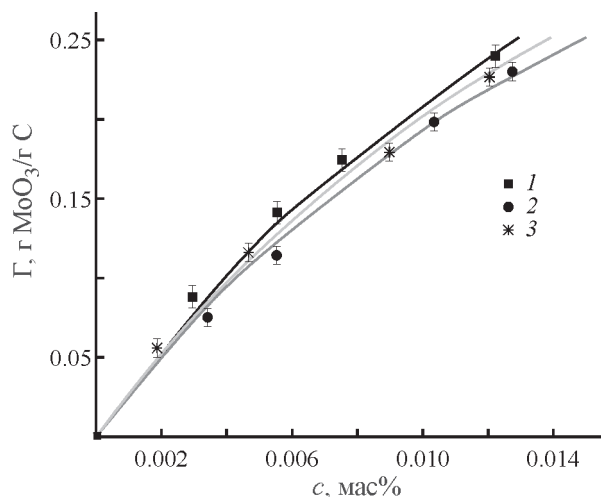


Рис. 3. Изотермы гиббсовской адсорбции наночастиц молибденовых синей для образцов углеродных нанотрубок: 1 — исходных, 2 — обработанных HCl, 3 — окисленных смесью H_2SO_4 и HNO_3 .

Величины предельной адсорбции у различных типов углеродных нанотрубок незначительно различаются и составляют $\sim 0.6\text{--}0.7$ г $\text{MoO}_3/\text{г}$ углеродных нанотрубок. Исходя из значений площади, занимаемой одним тороидальным нанокластером $\{\text{Mo}_{154}\}$, можно предположить, что адсорбция нанокластеров на поверхности углеродных нанотрубок является монослойной.

Исходные углеродные нанотрубки в области pH от 1.5 до 2.8 заряжены положительно, переход в область более высоких значений pH сопровождается сменой знака заряда, изоэлектрическая точка наблюдается при значении pH 2.8 (рис. 4, а). Таким же образом ведут себя углеродные нанотрубки, выдержанные в HCl. Максимальное значение потенциала порядка 18 мВ наблюдается при значении pH 2.2. Жидкофазное окисление приводит к появлению кислородсодержащих функциональных групп и к изменению электрических свойств поверхности — происходит смещение максимального значения электрокинетического потенциала к значению pH 3.8. Изоэлектрическая точка фиксируется при величине pH 4.4. В области pH от 4.4 и до 6 окисленные углеродные нанотрубки заряжены отрицательно (рис. 4, а).

Наночастицы молибденовых синей могут существовать только в кислой области значений pH [9], поэтому измерения ζ -потенциала проводились при значениях pH от 0.5 до 3.0 (рис. 4, б). Наночастицы молибденовых синей обладают отрицательным заря-

Таблица 2
Адсорбционные параметры углеродных нанотрубок

Параметр	Углеродные нанотрубки		
	исходные	обработанные HCl	окисленные H ₂ SO ₄ и HNO ₃
Емкость монослоя (A_{∞}), г MoO ₃ /г углеродных нанотрубок	0.73	0.61	0.66
Константа адсорбционного равновесия (K), 1/мас%	41	47	45
Емкость монослоя (A_{∞}), г MoO ₃ /м ² углеродных нанотрубок	0.0034	0.0033	0.0028
Емкость монослоя (A_{∞}), моль {Mo ₁₅₄ }/г углеродных нанотрубок	$3.3 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
Емкость монослоя (A_{∞}), моль {Mo ₁₅₄ }/м ² углеродных нанотрубок	$0.15 \cdot 10^{-6}$	$0.14 \cdot 10^{-6}$	$0.12 \cdot 10^{-6}$
Площадь, занимаемая одним нанокластером {Mo ₁₅₄ }, S_0 , нм ²	10.8	11.3	13.3

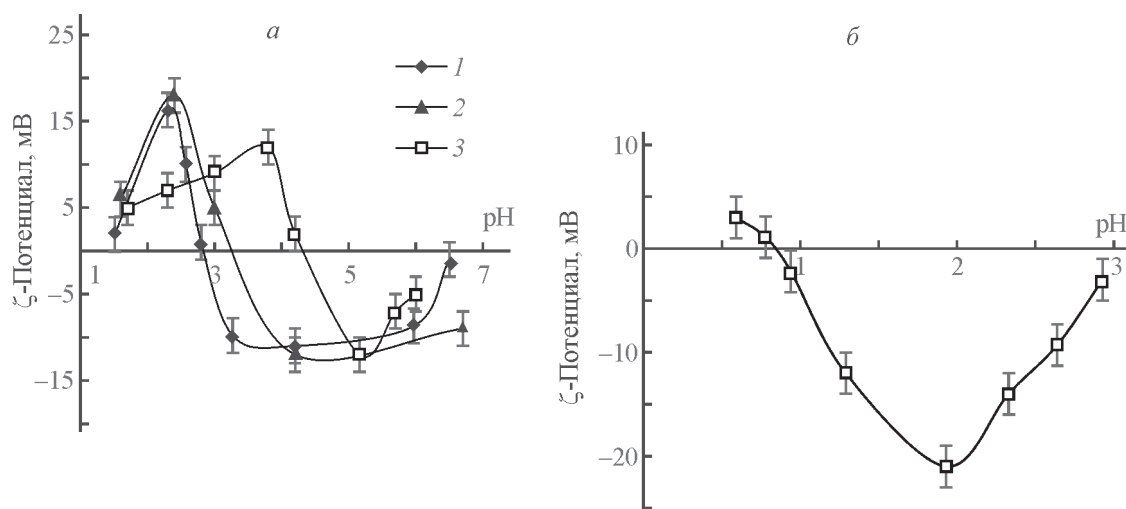


Рис. 4. Зависимость электрокинетического потенциала от величины pH дисперсионной среды: а — углеродных нанотрубок (1 — исходные, 2 — обработанные HCl, 3 — окисленные смесью H₂SO₄ и HNO₃), б — наночастиц молибденовых синей.

дом в области агрегативной устойчивости (pH от 1.5 до 2.5) за счет преобладания анионных форм полимолибдатов [9]. Перезарядка частиц происходит только при значении pH 0.8.

Исходя из полученных данных об электроповерхностных свойствах углеродных нанотрубок и наночастиц молибденовых синей, а также по результатам адсорбционных исследований, проведенных при значении pH 2.0, можно предположить, что при адсорбции частиц молибденовой сини на поверхности нанотрубок происходит образование монослоя наночастиц за счет электростатического взаимодействия (углеродные нанотрубки и частицы молибденовой сини имеют противоположные по знаку заряды). Это ведет к последующему образованию частиц Mo₂C на поверхности нанотрубок всех синтезированных образцов, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (рис. 5).

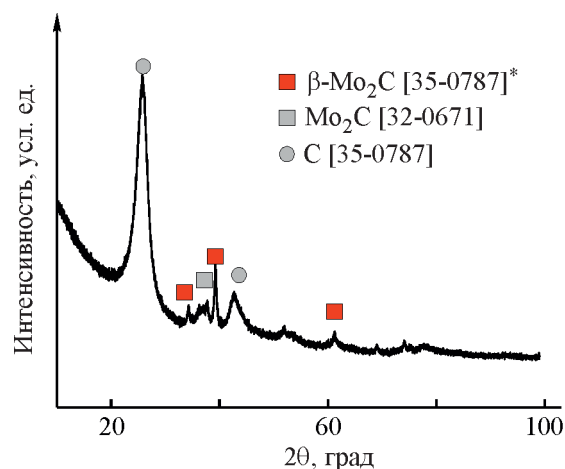


Рис. 5. Дифрактограмма образца Mo₂C/C, полученного с использованием различных углеродных нанотрубок.

* Цифры в квадратных скобках на вставке означают номера соединений в соответствии с базой Jcpds Powder Diffraction File.

Наиболее интенсивно адсорбция наночастиц молибденовых синей происходила на поверхности углеродных нанотрубок, предварительно обработанных

HCl (табл. 3), о чем свидетельствует и величина константы адсорбционного равновесия (табл. 2). В этом случае максимальное содержание Mo_2C составило

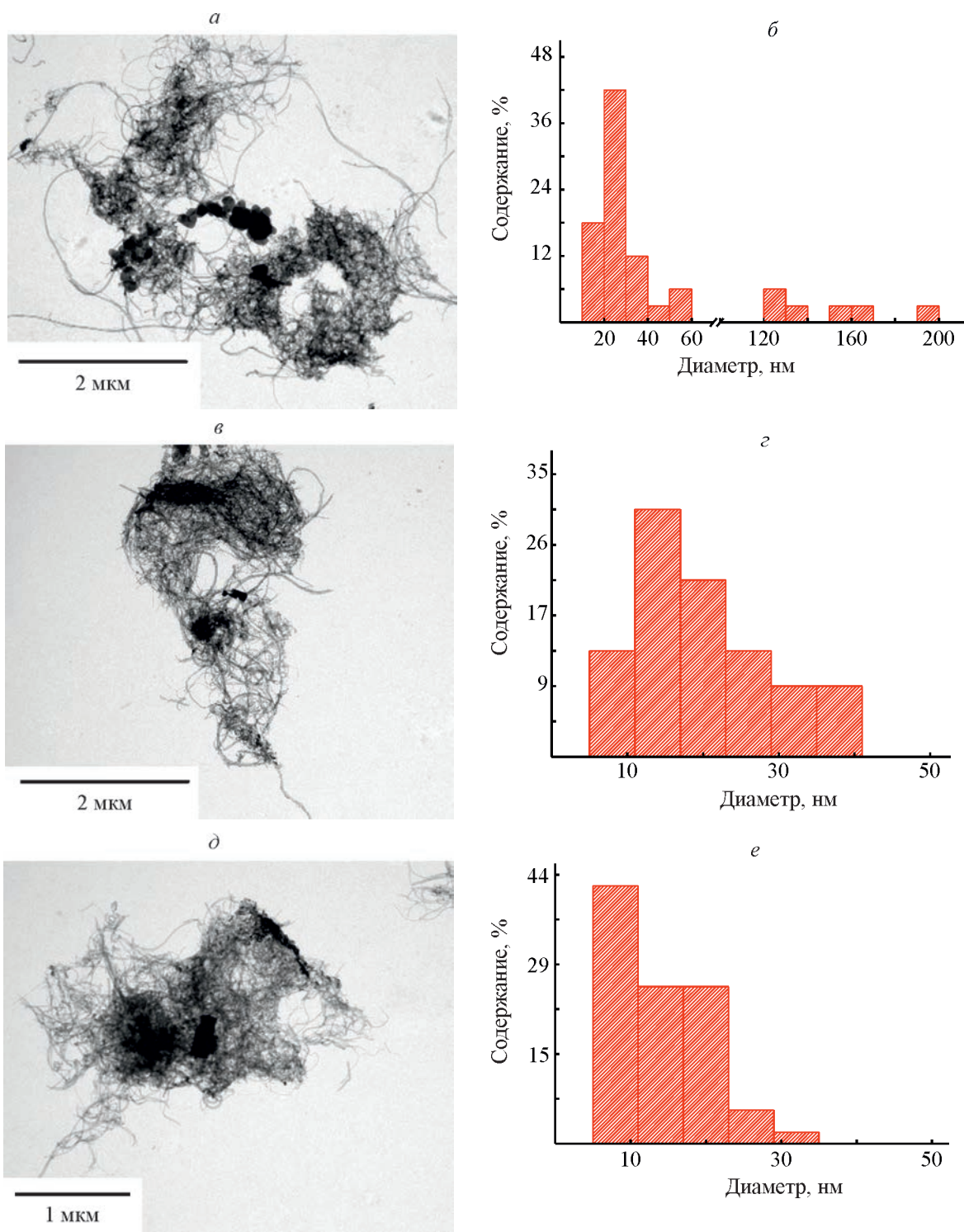


Рис. 6. Изображения Mo_2C /углеродные нанотрубки (*a*, *в*, *д*), полученные методом просвечивающей электронной микроскопии, и гистограммы распределения частиц Mo_2C по размерам (*б*, *г*, *е*) в случае использования: *a*, *б* — исходных углеродных нанотрубок; *в*, *г* — углеродных нанотрубок, обработанных HCl ; *д*, *е* — углеродных нанотрубок, окисленных смесью H_2SO_4 и HNO_3 .

Таблица 3

Содержание Mo_2C в составе образцов материала Mo_2C /углеродные нанотрубки и значения их удельной поверхности

Концентрация дисперсии, мас%	Исходные углеродные нанотрубки		Обработанные HCl углеродные нанотрубки		Окисленные смесью H_2SO_4 и HNO_3 углеродные нанотрубки	
	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Mo_2C , мас%	удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$
1.0	18.9	150	24.7	142	8.9	167
1.6	20.8	146	26.9	134	9.8	165
3.6	22.1	145	27.4	131	10	142

~27 мас%. Использование исходных углеродных нанотрубок дало возможность получить материал с содержанием Mo_2C только 19–22 мас%. Наименьшее же содержание Mo_2C (9–10 мас%) наблюдается в образцах на основе окисленных нанотрубок (табл. 3). Полученные результаты согласуются с результатами адсорбционных измерений.

Из данных табл. 3 видно, что значения удельной поверхности композиционных материалов несколько ниже по сравнению с удельной поверхностью исходных углеродных нанотрубок. Такая закономерность может быть связана с тем, что в объеме пористого углеродного материала формируется Mo_2C , удельная поверхность которого составляет $\sim 3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [11]. Это не может не привести к падению удельной поверхности при ее расчете на единицу массы композиционного материала (плотность карбида молибдена существенно выше плотности углеродных трубок). Другой причиной снижения удельной поверхности может быть частичная блокировка внутренней поверхности нанотрубок.

В объеме материала, приготовленного на основе исходных нанотрубок, встречаются частицы Mo_2C , размер которых намного превышает диаметр углеродных нанотрубок, а также присутствуют частицы Mo_2C , размер которых сопоставим с размером самих нанотрубок (рис. 6, а). В рассматриваемом образце присутствуют частицы Mo_2C двух типов: одиночные частицы размером $\sim 20 \text{ нм}$ и крупные агрегаты размером более 100 нм (рис. 6, б). Оценочная величина удельной поверхности Mo_2C составляет $33 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ при размере наночастиц 20 нм и плотности Mo_2C $9.2 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$. * Полученное значение почти в 10 раз превышает величину удельной поверхности Mo_2C , полу-

чаемого таким же образом, но в отсутствие углеродных нанотрубок [10].

В материале на основе углеродных нанотрубок, обработанных HCl, наблюдаются области, в которых частицы Mo_2C распределены в объеме (рис. 6, в). Однако в отличие от образца, полученного на основе исходных углеродных нанотрубок, в этом случае присутствуют только наночастицы карбида молибдена, размер которых сопоставим с диаметром углеродных нанотрубок. Частицы располагаются на внешней поверхности нанотрубок и в межтрубном пространстве. Преобладающий диаметр наночастиц Mo_2C составляет $\sim 15 \text{ нм}$ (рис. 6, г).

В случае окисленных углеродных нанотрубок Mo_2C представлен преимущественно наночастицами, которые, вероятно, располагаются на внешней поверхности (рис. 6, д). В этом образце Mo_2C распределен довольно равномерно в объеме носителя, крупные агрегаты почти не встречаются. Размер наночастиц Mo_2C составляет $\sim 10 \text{ нм}$ (рис. 6, е).

Выводы

Композиционный материал Mo_2C /углеродные нанотрубки успешно синтезирован с использованием дисперсий молибденовых синей золь-гель методом. Предварительная функционализация нанотрубок с использованием различных неорганических кислот позволила частично гидрофилизировать поверхность углеродного материала для усиления адгезионного взаимодействия между наночастицами молибденовой сини и поверхностью нанотрубок. Функционализация углеродных нанотрубок влияет на их электроповерхностные свойства и удельную поверхность, что отражается и на свойствах финального композиционного материала в целом (содержание Mo_2C , удельная поверхность, размер наночастиц Mo_2C).

Установлено, что в исследованных условиях максимальное содержание Mo_2C (27 мас%) может быть

* Большой химический справочник / Под ред. А. И. Волкова, И. М. Жарского. Минск: Совр. школа, 2005. С. 170.

достигнуто в композиционном материале на основе углеродных нанотрубок, предварительно обработанных концентрированной HCl . При этом преобладающий размер наночастиц Mo_2C составляет порядка 15 нм.

Благодарности

Исследования свойств материалов (низкотемпературная адсорбция азота и инфракрасная спектроскопия) были проведены в Центре коллективного пользования Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 21-73-00303).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова и В. В. Назаров участвовали в планировании работы и постановке экспериментов; М. А. Мячина синтезировала образцы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{углеродные нанотрубки}$ и провела адсорбционные исследования; М. А. Мячина, Н. Н. Гаврилова и В. А. Дьяконов провели исследования методом низкотемпературной адсорбции азота, инфракрасной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа; все авторы участвовали в подготовке, обсуждении и написании текста статьи.

Информация об авторах

Мячина Мария Андреевна, к.х.н., ассистент кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3445-5495>

Гаврилова Наталья Николаевна, д.х.н., доцент, профессор кафедры коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9733-7130>

Дьяконов Виктор Александрович, к.т.н., вед. инженер кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов РХТУ им. Д. И. Менделеева
ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3277-2117>

Назаров Виктор Васильевич, д.х.н., проф., зав. кафедрой коллоидной химии РХТУ им. Д. И. Менделеева

ORCID: <https://orcid.org/000-0001-5347-0151>

Список литературы

- [1] Богдановская В. А., Радина М. В., Корчагин О. В., Казанский Л. П. Углеродные нанотрубки, модифицированные кислород- и азотсодержащими группами, — перспективные катализаторы электровосстановления кислорода // *Электрохимия*. 2020. Т. 56. № 10. С. 896–908. EDN: KUSCSW
<https://doi.org/10.31857/S0424857020100047>
[Bogdanovskaya V. A., Radina M. V., Korchagin O. V., Kapustina N. A., Kazanskii L. P. Carbon nanotubes modified with oxygen- and nitrogen-containing groups as a perspective catalyst for the oxygen electroreduction reaction // *Russ. J. Electrochem.* 2020. V. 56. N 10. P. 809–820.
<https://doi.org/10.1134/S1023193520100043>].
- [2] Ma R., Zhou Y., Chen Y., Li P., Liu Q., Wang J. Ultrafine molybdenum carbide nanoparticles composited with carbon as a highly active hydrogen-evolution electrocatalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 127. P. 14936–14940.
<https://doi.org/10.1002/ange.201506727>
- [3] Liu Y., Huang B., Hu X., Xie Z. Surfactant-assisted hydrothermal synthesis of nitrogen doped $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ composites as highly efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2019. V. 44. P. 3702–3710.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.096>
- [4] Alaba P., Abbas A., Huang J., Wan Daud W. M. A. Molybdenum carbide nanoparticle: Understanding the surface properties and reaction mechanism for energy production towards a sustainable future // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018. V. 91. P. 287–300.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.106>
- [5] Ouyang T., Ye Y., Wu C., Xiao K., Liu Z.-Q. Heterostructures composed of n-doped carbon nanotubes encapsulating cobalt and $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ nanoparticles as bifunctional electrodes for water splitting // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019. V. 58. N 15. P. 4923–4928.
<https://doi.org/10.1002/anie.201814262>
- [6] Wang C., Sun L., Zhang F., Wang X., Sun Q., Cheng Y., Wang L. Formation of Mo–polydopamine hollow spheres and their conversions to MoO_2/C and $\text{Mo}_2\text{C}/\text{C}$ for efficient electrochemical energy storage and catalyst // *Small*. 2017. V. 13. N 32. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1002/smll.201701246>
- [7] Song Y. J., Ren J. T., Yuan G., Yao Y., Liu X., Yuan Z.-Y. Facile synthesis of Mo_2C nanoparticles on N-doped carbon nanotubes with enhanced electrocatalytic

- activity for hydrogen evolution and oxygen reduction reactions // *J. Energy Chem.* 2019. V. 38. P. 68–77. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.01.002>
- [8] Long D. L., Burkholder E., Cronin L. Polyoxometalate clusters, nanostructures and materials: From self-assembly to designer materials and devices // *Chem. Soc. Rev.* 2007. V. 36. P. 105–121. <https://doi.org/10.1039/B502666K>
- [9] Zheng Z., Yuan Z., Li S., Li H., Chen J., Wang Y., Huang Q., Karahan H. E., Henkelman G., Liao X., Wei L., Chen Y. Big to small: Ultrafine Mo₂C particles derived from giant polyoxomolybdate clusters for hydrogen evolution reaction // *Small.* 2019. V. 15. P. 1–11. <https://doi.org/10.1002/sml.201900358>
- [10] Gavrilova N., Myachina M., Harlamova D., Nazarov V. Synthesis of molybdenum blue dispersions using ascorbic acid as reducing agent // *Colloids Interfaces.* 2020. V. 4. N 2. ID 24. <https://doi.org/10.3390/colloids4020024>
- [11] Gavrilova N., Dyakonov V., Myachina M., Nazarov V., Skudin V. Synthesis of Mo₂C by thermal decomposition of molybdenum blue nanoparticles // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. N 10. ID 2053. <https://doi.org/10.3390/nano10102053>
- [12] Мячина М. А., Полякова Ю. А., Гаврилова Н. Н., Назаров В. В., Колесников В. А. Композиционный адсорбент ZrO₂–углеродные нанотрубки для очистки водных растворов от бора // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 6. С. 740–745. EDN: ZGFUEJ [Myachina M. A., Polyakova Y. A., Gavrilova N. N., Nazarov V. V., Kolesnikov V. A. ZrO₂–carbon nanotubes composite sorbent for treatment of aqueous solutions for removing boron // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 6. P. 895–900. <https://doi.org/10.1134/S107042721706009X>].
- [13] Шулицкий Б. Г., Табулина Л. В., Русальская Т. Г., Шаман Ю. П., Комиссаров И., Кароза А. Г. Влияние многостадийных химических обработок углеродных нанотрубок на их чистоту и состояние стенок // *ЖФХ.* 2012. Т. 86. № 10. С. 1699–17005. EDN: PBLWVJ [Shulitskii B. G., Tabulina L. B., Rusal'Skaya T. G., Shaman Y. P., Komissarov I., Karoza A. G. Effect of the multistage chemical treatment of carbon nanotubes on their purity and quality of walls // *Russ. J. Phys. Chem.* 2012. V. 86. N 10. P. 1595–1601. <https://doi.org/10.1134/S0036024412100238>].

Журнал прикладной химии. 2023. Т. 96. Вып. 1

УДК 666.3-135:666.3.032.4:66.046

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИСПЫТАНИЯ НА ИЗГИБ РЕАКЦИОННО-СПЕЧЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

© М. А. Марков¹, С. В. Вихман², А. Н. Беляков¹, Д. А. Дюскина^{1,*},
А. Д. Каштанов¹, С. Н. Перевислов¹, А. Г. Чекуряев¹, А. Д. Быкова¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»,
191015, г. Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49

² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26
* E-mail: randkald@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 апреля 2023 г.

После доработки 25 мая 2023 г.

Принята к публикации 23 июня 2023 г.

На основе экспериментальных данных подтверждены высокотемпературные прочностные свойства керамических реакционно-спеченных материалов на основе карбида кремния в воздушной и вакуумной среде. В качестве критерия определен предел прочности на изгиб образцов прессованных и литых керамических материалов при температурах до 1400°C. Высокотемпературные испытания демонстрируют гарантированную прочность керамики выше 100 МПа. Приведен пример изготовления керамического сложнопрофильного изделия с использованием технологии горячего шликерного литья под давлением в аддитивные водорастворимые формы. Апробация комбинированной технологии позволяет получать лопастные керамические элементы толщиной порядка 1 мм.

Ключевые слова: жаростойкая керамика; реакционно-спеченный карбид кремния; высокотемпературные испытания

DOI: 10.31857/S0044461823010036; EDN: HUFWAN

Для высокотемпературных изделий газовых турбинных двигателей и иных систем преобразования энергии одним из наиболее значимых разрушающих параметров являются изгибающие нагрузки, которые необходимо учитывать при обосновании выбора керамического материала. В центробежных изделиях, как правило, максимальные изгибающие напряжения приходятся на лопастные элементы (или выходные кромки). Например, при использовании в качестве рабочего материала молибдена (плотность 10.22 г·см⁻³) тонкие лопасти рабочего колеса турбины в среде защитного газа аргона при температуре эксплуатации 1200°C и высоких скоростях вращения на валу (более 20 000 об·мин⁻¹) могут испытывать нагрузки до 500 МПа. Однако в случае применения более легких керамических материалов нагрузки в лопастях при вращении могут быть уменьшены фактически кратно плотности. Так, карбид кремния, характеризующий-

ся прочностью на изгиб более 300 МПа и фазовой стабильностью при высоких температурах, имеет низкую плотность 3.21 г·см⁻³, что говорит о перспективах его применения в специальных жаростойких изделиях машиностроения.

Другим важным параметром может быть предел прочности при растяжении, но для керамических материалов данный параметр не определяется, так как керамика не подвержена текучести и характеризуется длительной прочностью, в то время как для металлов данный параметр является информативным. На сегодня существует единственный европейский стандарт,* регламентирующий методику проведе-

* International standart ISO 17565:2003 (E) Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) — Test method for flexural strength of monolithic ceramics at elevated temperature.

ния высокотемпературных прочностных испытаний керамических материалов на изгиб с ограничением температурного режима до 1200°C.

Следует отметить, что стандартизация методики высокотемпературных прочностных испытаний затруднена, так как поведение различных классов высокотемпературных материалов (металлов, сплавов, карбидных, нитридных и оксидных керамик) существенно различается в зависимости от условий проведения измерений. Подходы к стандартизации методик, характеризующиеся относительной универсальностью в данном вопросе, наиболее подробно описаны в работе [1], что требует использования достаточно сложного и дорогостоящего оборудования.

Приведенные факты являются объективным сдерживающим фактором для получения новых научных данных о жаропрочности конструкционных керамических материалов, используемых, в частности, в двигателестроении.

Цель работы — проведение высокотемпературных испытаний керамических карбидокремниевых материалов на изгиб при температурах до 1400°C в воздушной и защитной вакуумной среде.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследований использованы реакционно-спеченные керамические материалы на основе карбида кремния, полученные коллективом авторов ранее [2, 3]. В указанных работах для формирования керамических заготовок были подготовлены механические смеси порошков двух составов: 100 мас% карбида кремния и 15 мас% сажи; 50 мас% карбида бора, 50 мас% карбида кремния и 15 мас% сажи. Образцы керамик получали методами холодного одноосного прессования и горячего шликерного литья под давлением с последующим реакционным спеканием полученных прессованных и литых заготовок.

Для измерения предела прочности при изгибе в защитной вакуумной среде и на воздухе была использована установка, схема которой приведена на рис. 1. Установка представляет собой опорный фланец из нержавеющей стали, на котором размещен термоизоляционный диск из карбида кремния. На опорном фланце размещается собственно образец на опорах из карбида кремния с расстоянием в 30 мм между ними. Давление на образец передается через шток нагрузкой на вольфрамовые нити, выведенные в отверстия опорного фланца. Нагрев образца и опор осуществляется за счет индукционного нагрева графитового стакана, измерение температуры осуществляется

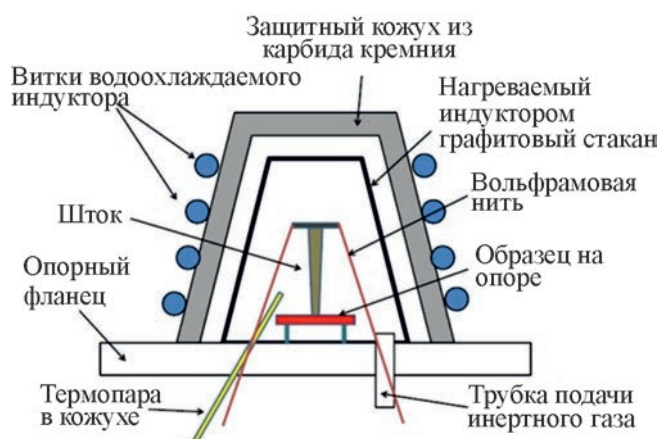


Рис. 1. Схема установки для испытаний образцов жаростойкой керамики на прочность при изгибе.

вольфрам-рениевой термопарой с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Термопара в защитном кожухе выведена снизу через опорный фланец в область, максимально близкую к образцу. Система закрыта защитным карбидокремниевым кожухом с размещенными непосредственно на нем водоохлаждаемыми витками индуктора высокочастотного нагрева.

Для обеспечения долгосрочной эксплуатации узлов и соединений установки в рабочую зону через трубку опорного фланца подается инертный газ или осуществляется откачка воздуха. Использование высокотемпературного нагрева позволяет как существенно увеличить скорость нагрева образцов (50 град·мин⁻¹ в температурном интервале до 1000°C и 30 град·мин⁻¹ при температурах 1000–1400°C), так и существенно снизить энергоемкость установки. Нагружение образца производится с заданной постоянной скоростью с одновременным измерением нагрузки тензометром и измерением температуры вблизи центра нагружаемого образца. Исследуемый образец нагружается до разрушения. Для измерений использовали образцы — балки размером 4 × 4 × 45 мм, данные усреднены по результатам 10 испытаний для каждой температурной точки.

Для исследования керамик были использованы следующие методы: исследование морфологии поверхности методом электронной микроскопии (Tescan Vega 5136-LM), определение плотности и открытой пористости методом гидростатического взвешивания,* определение модуля упругости резонансным

* ГОСТ 9391–80. Сплавы твердые спеченные. Методы определения пористости и микроструктуры.

ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электро-технические. Методы испытаний.

методом, определение прочностных свойств на сжатие,* определение микротвердости по методу Виккерса.**

Обсуждение результатов

Прессованные керамики характеризуются большей плотностью, прочностью на изгиб и микротвердостью по сравнению с таковыми у образцов тех же составов, но сформованных методом горячего шликерного литья. Керамика на основе SiC, модифицированного B₄C, обладает меньшей плотностью в сочетании с большей микротвердостью по сравнению с SiC керамикой (см. таблицу).

После спекания структуру спеченных материалов можно рассматривать как каркас (рис. 2), состоящий из зерен исходных компонентов, скрепленный за счет «связующего наполнителя» — зерен вторичного SiC. Представленная структура, полученная в поперечном сечении образцов синтезированных керамик, является характерной для реакционно-спеченного SiC, что подтверждается работами многих авторов [4–8].

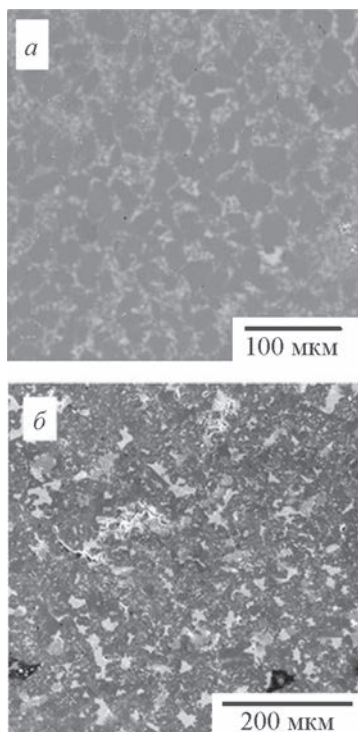


Рис. 2. Характерная структура прессованных реакционно-спеченных керамик SiC (а), SiC-B₄C (б).

* ГОСТ 24409–80. Материалы керамические электро-технические. Методы испытаний.

** ГОСТ 9450–76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.

В результате прочностных испытаний SiC керамик при изгибе на воздухе (в окислительной среде) при различной температуре определено, что с повышением температуры прочность литых и прессованных керамик стремительно возрастает (рис. 3). Этот факт можно объяснить образованием пленки SiO₂ (кварца) на частицах SiC при его окислении (рис. 4). Согласно литературным данным [9], окисление SiC на воздухе начинается от 600°C и выше, но при 1000°C процесс протекает более интенсивно. Пленка SiO₂, характеризующаяся высокой вязкостью, заполняет остаточные поры материала, образует барьер для дальнейшего окисления частиц за счет замедления диффузии кислорода и повышает прочность их сцепления. Однако при температуре выше 1200°C наблюдается выраженная тенденция к падению прочности керамики, что можно связать с охрупчиванием и появлением пластичности остаточного кремния, в результате чего в объеме материала формируются и развиваются концентраторы напряжений.

Результаты прочностных испытаний керамик при изгибе в вакууме (в защитной среде) значительно

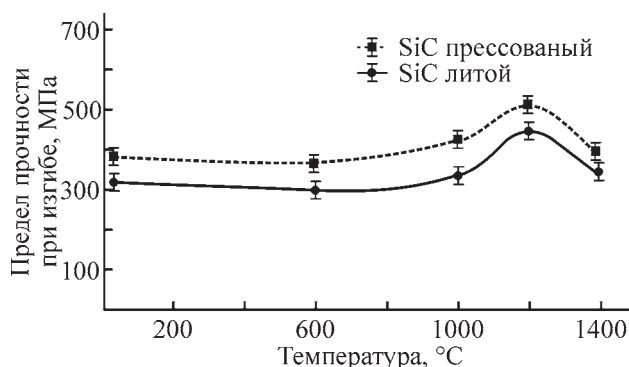


Рис. 3. Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик на воздухе.

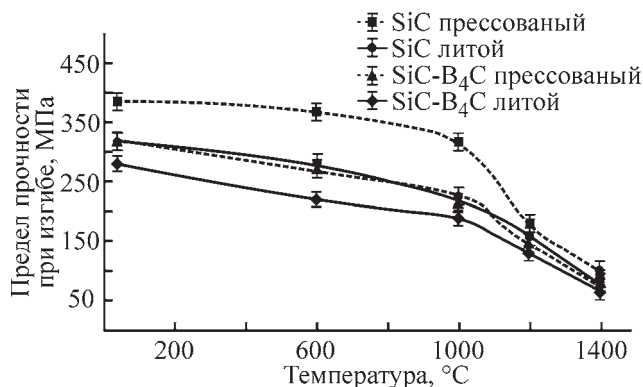


Рис. 4. Высокотемпературные испытания определения прочности при изгибе керамик в защитной среде (в вакууме).

Прочностные характеристики керамик на основе SiC

Материал	Плотность $\rho \pm 0.2, \text{ г·см}^{-3}$	Открытая пористость $P \pm 0.1, \%$	Модуль упругости $E_{\text{упр}} \pm 20, \text{ ГПа}$	Прочность на изгиб $\sigma_{\text{изг}} \pm 20, \text{ МПа}$	Микротвердость $HV \pm 1, \text{ ГПа}$
Литой SiC	3.04	1.0	360	320	20
Литой B ₄ C-SiC (50/50 мас%)	2.72	1.0	310	280	33
Прессованный SiC	3.11	0.1	395	390	21
Прессованный B ₄ C-SiC (50/50 мас%)	2.73	0.2	320	320	33

но отличаются от испытаний на воздухе (рис. 4). Прочность керамик падает и по достижении 1400°C принимает значения менее 100 МПа, что становится критичным для применения керамики в центробежных жаростойких конструкциях.

Рассмотрим возможность построения макета сложной модели центробежного изделия с несколькими тонкостенными лопастями толщиной порядка 1 мм из литой керамики на основе SiC [состав 70 мас% крупной фракции SiC (35–45 мкм), 30 мас%

мелкой фракции SiC (3–5 мкм), 15 мас% C]. Процесс горячего шликерного литья под давлением осуществлялся в обратную форму из водорастворимого пластика на основе поливинилового спирта при давлении 3–5 бар. Удаление литевой формы происходит посредством растворения пластика на основе поливинилового спирта в течение 48 ч, полученная керамическая отливка проходит ступенчатую термообработку (сушку) для удаления парафиново-восковой связки, после чего силицируется (рис. 5).

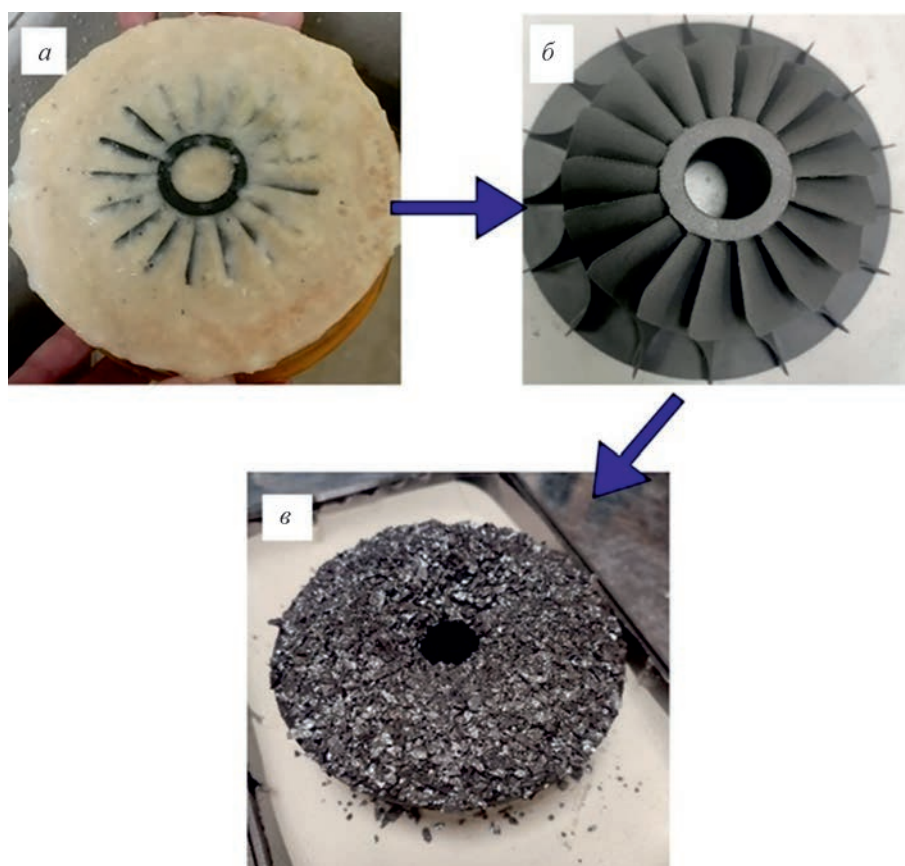


Рис. 5. Макет изделия с лопастями, сформированный литьем.

a — растворение литевой формы; *б* — макет изделия под спекание; *в* — обсыпка кремнием, силицирование.

Полученная керамика в зависимости от вводимой связки характеризуется свойствами, определенными ранее в работах [2, 3] и указанными выше в таблице. В изготовленном макете изделия с тонкостенными лопастями отсутствуют трещины и литьевые дефекты, благодаря чему данный макет характеризуется высокими физико-механическими свойствами, соответствующими таковым у образцов, испытанных в работе ранее.

Выводы

Результаты высокотемпературных испытаний реакционно-спеченных SiC материалов (в том числе модифицированных B₄C) показывают перспективы использования данной керамики для получения жаростойких изделий (в том числе сложной геометрии), способных эксплуатироваться под нагрузкой на изгиб в условиях температур до 1200°C в защитной среде и до 1400°C в окислительной среде.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда № 21-73-30019.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Д. А. Дюскина, А. Д. Быкова — подготовка исходного порошка, формование заготовок, сушка полученных горячим шликерным литьем заготовок сложной формы, написание раздела «Обсуждение результатов»; А. Г. Чекуряев — разработка аддитивной формы из водорастворимого пластика на основе поливинилового спирта, работа на установке горячего шликерного литья, написание раздела «Обсуждение результатов»; А. Н. Беляков, М. А. Марков — работа на установке горячего шликерного литья, оформление иллюстрационного материала; С. Н. Перевислов — проведение процесса силицирования, написание введения и экспериментальной части; С. В. Вихман, А. Д. Каштанов и М. А. Марков — модернизация и проведение испытаний предела прочности на изгиб, написание экспериментальной части.

Информация об авторах

Марков Михаил Александрович, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3196-7535>

Вихман Сергей Валерьевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3905-6143>
РИНЦ: SPIN-код: 9040-1607
AuthorID: 288876

Беляков Антон Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7849-7315>
РИНЦ: SPIN-код: 6643-7412
AuthorID: 726037

Дюскина Дарья Андреевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0508-1036>
РИНЦ: SPIN-код: 6331-0110
AuthorID: 1100774

Каштанов Александр Дмитриевич, д.т.н.
РИНЦ: SPIN-код: 6264-5775
AuthorID: 760802

Перевислов Сергей Николаевич, д.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7184-3182>

Чекуряев Андрей Геннадьевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8541-0698>

Быкова Алина Дмитриевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4276-5576>

Список литературы

- [1] Руденко В. Н., Третьяченко Г. Н., Троценко В. Т., Писаренко Г. С. Прочность материалов при высоких температурах / Под ред. акад. Г. С. Писаренко. АН УССР. Ин-т проблем материаловедения. Киев: Наук. думка, 1966. С. 505–541.
- [2] Беляков А. Н., Марков М. А., Чекуряев А. Г., Быкова А. Д., Дюскина Д. А., Перевислов С. Н. Исследование реакционно-спеченных материалов B₄C–SiC, полученных методом горячего шликерного литья // Физика и химия стекла. 2023. Т. 49. № 3. С. 346–356. EDN: SJSMJO
- [3] Беляков А. Н., Марков М. А., Перевислов С. Н., Дюскина Д. А., Чекуряев А. Г., Быкова А. Д., Каштанов А. Д. Исследование структуры и физико-механических характеристик реакционно-спеченных материалов B₄C–SiC // Новые огнеупоры. 2023. № 2. С. 29–33.
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2023-2-29-33>
- [4] Song S., Lu B., Gao Z., Bao C., Ma Y. Microstructural development and factors affecting the performance of a reaction-bonded silicon carbide composite // Ceram. Int. 2019. V. 45. N 14. P. 17987–17995.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.017>
- [5] Wang Y.-X., Tan Sh.-H., Jiang D.-L. The Fabrication of reaction-formed silicon carbide with controlled

- microstructure by infiltrating a pure carbon preform with molten Si // *Ceram. Int.* 2004. V. 30. N 3. P. 435–439. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00128-7](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00128-7)
- [6] *Perevislov S. N., Markov M. A., Krasikov A. V., Bykova A. D.* Effect of SiC dispersed composition on physical and mechanical properties of reaction-sintered silicon carbide // *Refract. Ind. Ceram.* 2020. V. 61. N 2. P. 211–215. <https://doi.org/10.1007/s11148-020-00458-4>
- [7] *Markov M. A., Krasikov A. V., Kravchenko I. N., Erofeev M. N., Bykova A. D., Belyakov A. N.* Development of novel ceramic construction materials based on silicon carbide for products of complex geometry // *J. Machinery Manufacture Reliability.* 2021. V.50. N 2. P. 158–163. <https://doi.org/10.3103/S1052618821020096>
- [8] Пат. RU 2739774 C1 (опубл. 28.12.2020). Способ получения конструкционного керамического материала на основе карбида кремния для изделий сложной геометрии.
- [9] *Hijikata Y., Yagi S., Yaguchi H., Yoshida S.* Physics and technology of silicon carbide devices // *IntechOpen.* 2012. P. 181–191. <https://doi.org/10.5772/3428>
-

ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИЕ СОЕДИНЕНИЯ ЕВРОПИЯ(III) С ХИНАЛЬДИНОВОЙ КИСЛОТОЙ

© И. В. Калиновская

Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
690022, г. Владивосток, пр. 100-летия Владивостоку, д. 159
E-mail: kalinovskaya@ich.dvo.ru

Поступила в Редакцию 30 марта 2023 г.

После доработки 27 июня 2023 г.

Принята к публикации 29 июня 2023 г.

Синтезированы разнолигандные люминесцирующие комплексы европия(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами. Полученные соединения охарактеризованы методами химического элементного, рентгенофазового, термогравиметрического анализа и ИК-спектроскопии. Установлен состав комплексных соединений. Показано, что при термоллизе комплексов отрыв молекулы азотсодержащего лиганда происходит в одну стадию с экзо- и эндотермическими эффектами, соединения являются термически устойчивыми до 260°C. Синтезированные комплексные соединения были введены в полиэтилен высокого давления. Получены люминесцирующие полимерные материалы.

Ключевые слова: *термическая устойчивость; хинальдинаты европия(III); хинальдиновая кислота*
DOI: 10.31857/S0044461823010048; EDN: HUIBKL

Разработка люминесцентных и фотостабильных функциональных материалов на основе комплексных соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) для оптоэлектроники, аналитической химии, сельского хозяйства и медицины является актуальной задачей [1, 2]. Триболюминесцентные, люминесцентные, сенсорные и фотохимические свойства комплексов РЗЭ позволяют применять их в качестве добавок для светопреобразующих материалов.

Наиболее фотоустойчивыми и интенсивнолюминесцирующими являются комплексные соединения лантаноидов на основе ароматических кислот, которые имеют развитую систему сопряженных связей. Наиболее высок квантовый выход люминесценции у комплексов с кислотами, проявляющими высокую дентатность вследствие наличия в качестве заместителя атома азота. Представителями группы соединений, характеризующихся высоким квантовым выходом люминесценции, являются комплексные соединения с хинальдиновой (2-хинолинкарбоновой) кислотой [3]. Наличие двух функциональных групп у хинальдиновой кислоты и возможные различные способы координации карбоксильной группы могут приводить к появлению нескольких рядов

разнолигандных хинальдинатов редкоземельных элементов с перспективными люминесцентными свойствами.

Сведения о координационных соединениях редкоземельных элементов с хинальдиновой кислотой ограничены [4–6]. Попытки получить аддукты хинальдинатов лантаноидов с нейтральными лигандами долгое время были неудачными [3], в качестве конечного продукта образовывался моногидрат европия(III) с хинальдиновой кислотой островного строения. Синтезированы хинальдинаты лантаноидов островного и димерного строения [3, 4]. Получен хинальдинат европия полимерного строения, люминесцирующий ярко-оранжевым цветом [4].

Изучены структуры димера тригидрата хинальдината неодима и соединения европия с хинальдиновой кислотой островного строения [7, 8]. Следует отметить, что разнолигандные хинальдинаты европия(III) с нейтральными лигандами характеризуются интенсивной люминесценцией. Введение гетероциклического лиганда (1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила) в координационную сферу европия приводит к получению комплексных соединений, характеризующихся увеличением интенсивности люминесценции [3].

Цель работы — синтез люминесцирующих соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами состава $\text{Eu}(\text{Quin})_3\text{D} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где — Quin (анион хинальдиновой кислоты); D — gu (гуанидин), dmf (диметилформамид), bt (бензтриазол), и получение люминесцирующих полимерных материалов на основе полиэтилена высокого давления.

Экспериментальная часть

Для синтеза разнолигандных соединений европия(III) использовали $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., АО «Вектон»), хинальдиновую кислоту (ч., АО «Вектон»), гуанидин (98%, Acros Organics), бензтриазол (99% (Acros Organics), диметилформамид (96%, АО «ЭКОС»), 25%-ный водный раствор аммиака (ч.д.а., ООО «Сигма Тек»), этиловый спирт (95%, ООО «Гиппократ»). Для термогравиметрии применяли Al_2O_3 (ч., АО «Вектон»), который прокаливали при $T = 800^\circ\text{C}$ в течение 1 ч.

Дистиллированную воду получали перегонкой водопроводной воды (аквадистиллятор АДЭа-4-СЗМО, ОАО «Медоборудование»).

Для синтеза разнолигандных соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой к водному раствору шестиводного хлорида европия [$0.22 \text{ г } \text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, растворенного в 5 мл дистиллированной воды] прибавляли 80%-ный спиртовой раствор хинальдиновой кислоты и дополнительного нейтрального лиганда (0.15 г гуанидина, или 0.10 г диметилформамида, или 0.15 г бензтриазола в 15 мл 96%-ного этанола) в мольном соотношении 1:3:1.5. pH реакционной смеси доводили до 6 10%-ным раствором аммиака. Реакционную смесь интенсивно перемешивали на магнитной мешалке при $T = 30^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе. Выход соединений составил 77–82%.

Полученные комплексные соединения представляют собой мелкокристаллические порошки желтого цвета. Данные соединения малорастворимы в полярных и неполярных растворителях, устойчивы на воздухе.

Элементный анализ комплексных соединений выполняли на анализаторе Euro EA 3000 (Eurovector Instruments). Содержание воды определяли титрованием по Фишеру. Содержание европия устанавливали весовым методом, прокаливая навеску комплексного вещества до постоянной массы оксида европия(III). По данным элементного химического анализа состав синтезированных комплексных соединений евро-

пия(III) с хинальдиновой кислотой отвечает формулам $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Рентгенографическое исследование соединений проводили порошковым методом. Порошкограммы образцов получали на дифрактометре ДРОН-2.0 (НПП «Буревестник») в CuK_α -излучении.

Термогравиметрическое исследование проводилось с использованием дериватографа Q-1000 (Paulik–Paulik) в открытом платиновом тигле на воздухе. Вещество сравнения — прокаленный Al_2O_3 (ч., порошок белого цвета), скорость нагревания $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

ИК-спектры поглощения образцов в таблетках KBr регистрировали на приборе Фурье-ИК-спектрометр TENSOR-27 Bruker (область $4000\text{--}350 \text{ см}^{-1}$, ошибка регистрации частот не более 1 см^{-1}). Исследуемые образцы комплексных соединений европия(III) перетирали в агатовой ступке до мелкодисперсного состояния и запрессовывали в таблетки с KBr.

Полиэтиленовые пленки, активированные люминесцирующими комплексными соединениями европия(III), получали методом прессования. Для этого полученные разнолигандные хинальдинаты европия(III) и порошок полиэтилена высокого давления (белый порошок, размер частиц 500 мкм, Alfa Aesar № A10239) тщательно перемешивали в ступке и прессовали на гидравлическом прессе при 140°C . Общее содержание люминофора в пленках составляло 0.3–0.5 мас%, толщина пленки 100 мкм.

Для изучения люминесцентных свойств полимерных материалов использовали спектрофлуориметр Shimadzu RF-5000 ($T = 293 \text{ K}$) и флуоресцентный микроскоп AXIOPLANE-2 Imaging (Carl Zeiss).

Обсуждение результатов

Синтезированные разнолигандные комплексные соединения европия(III) с хинальдиновой кислотой не разлагаются при длительном хранении. Дифрактометрическим порошковым методом определены кристаллографические параметры полученных комплексных соединений европия(III). Фазовый анализ показал отсутствие линий исходных веществ в рентгенограммах, что свидетельствует о чистоте комплексных соединений (табл. 1). Согласно данным рентгенографического исследования, хинальдинат европия(III) с диметилформамидом является рентгеноаморфным.

Термическая деструкция полученных соединений является многоступенчатым процессом (рис. 1). При термоллизе соединений состава $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,

Таблица 1

Рентгенометрические данные соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой, гуанидином и бензтриазолом

Eu(Quin) ₃ ·gu·2H ₂ O		Eu(Quin) ₃ ·bt·2H ₂ O	
межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %	межплоскостное расстояние, Å	относительная интенсивность рефлексов, %
12.11	100.00	10.44	44.80
8.56	41.80	10.19	100.0
7.55	32.43	7.87	31.90
6.02	42.00	6.24	16.36
5.05	32.38	6.40	34.55
4.94	25.23	5.72	37.27
4.41	22.00	4.55	20.91
4.02	23.81	3.60	13.64
3.37	44.29	3.48	32.73
3.31	22.38	3.40	22.73
3.14	21.90	3.27	23.64
2.73	46.67	2.90	21.64
2.28	14.29	2.59	16.36
2.08	19.05	2.24	25.45

Примечание. Quin — анион хинальдиновой кислоты, gu — гуанидин, bt — бензтриазол.

Eu(Quin)₃·bt·2H₂O, Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O в интервале температур 85–155°C наблюдается потеря молекул воды, связанных в комплекс. Процесс дегидратации полученных комплексных соединений европия(III) протекает в одну стадию с эндотермическими эффектами.

При термическом разложении разнолигандных комплексных соединений европия(III) процесс отщепления нейтральных лигандов протекает в одну стадию в интервале температур 250–405°C для Eu(Quin)₃·gu·2H₂O и Eu(Quin)₃·bt·2H₂O с эндотермическими эффектами, для соединения Eu(Quin)₃·dmf·2H₂O с экзотермическим эффектом. При более высоких температурах 470–530°C, согласно данным термического анализа, осуществляется отрыв молекул хинальдиновой кислоты. Этому процессу на дифференциальных кривых нагревания и потери массы (ДТА и ДТГ) отвечают экзотермические и эндотермические эффекты.

Безводный комплекс Eu(Quin)₃ выделить не удалось, так как окончание отщепления азотсодержащего нейтрального лиганда совпадает с разложением органической части молекулы соединения европия(III). Конечным продуктом термического разложения комплексных соединений является Eu₂O₃ (550–700°C).

Полученные разнолигандные хинальдинаты европия(III) являются более термически устойчивыми, чем изученные нами разнолигандные комплексные трифторацетаты европия(III) [9], и сопоставимы по термической устойчивости с метилбензоатами европия(III) [10, 11]. Термическую устойчивость разнолигандных хинальдинатов европия можно объяснить наличием в структуре нескольких сопряженных связей. Таким образом, термоустойчивые разнолигандные комплексные хинальдинаты европия(III) можно успешно использовать для внедрения в полимерные матрицы.

Определение координации аниона хинальдиновой кислоты и нейтральных лигандов к иону европия(III) осуществлялось методом ИК-спектроскопии (табл. 2). На наличие депротонированной карбоксильной группы в разнолигандных комплексных соединениях указывает исчезновение полосы деформационного колебания ОН-группы при 990 см⁻¹.*

Поглощение карбонильной группы некоординированной хинальдиновой кислоты при 1705 см⁻¹ в ИК-спектрах разнолигандных комплексных хинальдинатах европия(III) отсутствует [4]. Интенсивные

* Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 232.

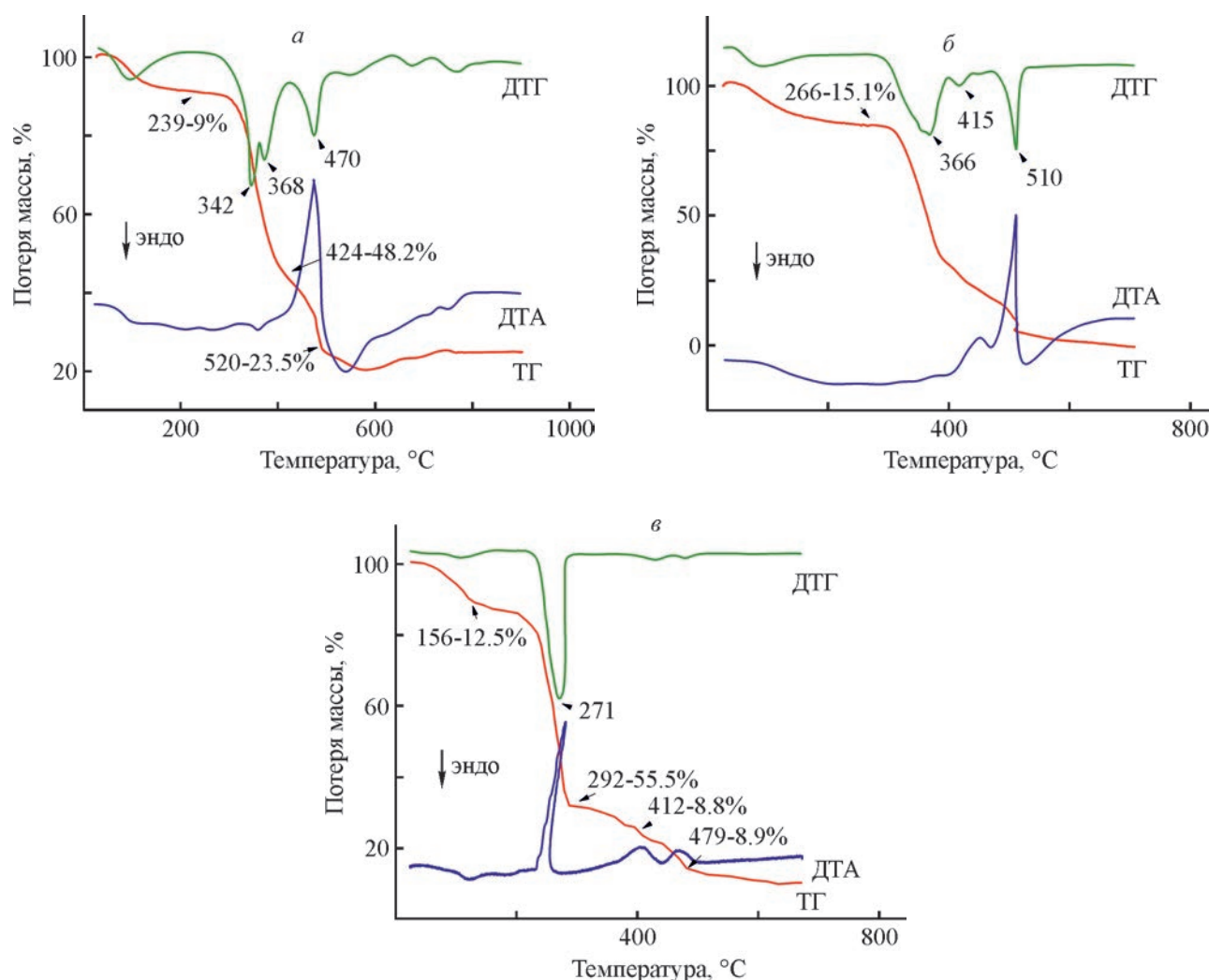


Рис. 1. Термограммы хинальдинатов европия(III): *а* — $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *б* — $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *в* — $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Quin — анион хинальдиновой кислоты, dmf — диметилформамид, gu — гуанидин, bt — бензтриазол.

полосы при 1630–1610, 1415–1385 cm^{-1} относятся соответственно к $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$, $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ бидентатно связанных карбоксильных групп.* Разность частот $\Delta\nu = \nu_{\text{as}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ составляет 215–225 cm^{-1} , что, согласно [12] ($\Delta\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$), свидетельствует о бидентатной координации COO^- -группы ионом европия.

Поглощение при 1560–1580 cm^{-1} может быть обусловлено валентными колебаниями связей $\text{C}=\text{C}$ бензольного кольца, а поглощение при 1600, 1605 cm^{-1} в случае соединений $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ вызвано колебаниями связи $\text{C}=\text{N}$. О координации бензтриазола ионом европия в полученном разнолигандном комплексе $\text{Eu(Quin)}_3 \times$

$\times \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ свидетельствуют полосы поглощения в области 2090 и 1410 cm^{-1} , относящиеся к валентным колебаниям $-\text{N}=\text{N}-$.** В разнолигандном комплексном соединении $\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ о координации диметилформамида свидетельствует полоса при 1650 cm^{-1} . О присоединении гуанидина свидетельствует полоса с максимумом при 1667 cm^{-1} , относящаяся к деформационным колебаниям NH -группы. Присутствие молекул воды в синтезированных соединениях обуславливает появление широкой полосы в ИК-спектрах в области 3400–3600 cm^{-1} .***

** Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: ИЛ, 2007. С. 397.

*** Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 252.

* Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. С. 256.

Таблица 2

Колебательные частоты (см^{-1}) в ИК-спектрах разнолигандных соединений Eu(III) с хинальдиновой кислотой и нейтральными лигандами

Отнесение	$\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Eu(Quin)}_3 \cdot \text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$\nu(\text{H}_2\text{O})$	3620	3390	3610
$\nu(\text{CH})$	2980	2992	2990
$\nu(\text{—N=N—})$	—	2090 1414	—
$\nu(\text{C=O})$	—	—	1650
$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$	1630	1620 1600	1610 1610
$\nu(\text{C=C})$	1580 1500	1560 1500	1580 1510
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1385	1410 1390	1415 1380
$\nu(\text{C=C})$	1580 1500	1560 1500	1580 1510
$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$	1390	1430 1390	1410 1380
$\delta(\text{CH})$ плоские	1300 1245 1160	1280 1250 1160	1240 1160
$\nu(\text{C=C}) + \nu(\text{C=N})$	1605 1530	1600 1530	—
$\delta(\text{CH})$ неплоские	790 750 700	800 740 710	770 710

Пр и м е ч а н и е. Quin — анион хинальдиновой кислоты, dmf — диметилформамид, gu — гуанидин, bt — бензтриазол; «—» — неприменимо.

Полимерные материалы, содержащие люминесцирующие разнолигандные хинальдинаты европия(III), прозрачны и люминесцируют красным цветом при облучении ультрафиолетовым светом. Полиэтиленовый материал, активированный изученным ранее полимерным хинальдинатом европия(III) состава $[\text{Eu(Quin)}_3\text{H}_2\text{O}]_n$ [6], люминесцирует оранжевым цветом. Спектры люминесценции полученных материалов идентичны спектрам индивидуальных комплексных соединений, что свидетельствует о сохранении структуры диспергированных в полимерной матрице люминесцирующих частиц соединений европия. В спектрах люминесценции регистрируются отдельные линии магнитнодипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_1$ и электродипольных $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_2$, $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_4$ переходов Eu(III) с максимумами при 595, 615 и 700 нм соответственно (рис. 2). Интенсивность линий полос электродипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_0$ перехода незначительна. Наиболее

интенсивными являются полосы электродипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_2$ перехода. Интенсивность линий магнитнодипольного перехода $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_1$ значительно ниже интенсивности линий электродипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_2$ перехода. Интенсивным является электродипольный $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_4$ переход, его интенсивность сопоставима с интенсивностью магнитнодипольного $^5\text{D}_0\text{—}^7\text{F}_1$ перехода. Для сопоставления люминесцентных характеристик использовали гидрат полимерного строения $[\text{Eu(Quin)}_3\text{H}_2\text{O}]_n$, люминесцирующий оранжевым цветом.

Методом флуоресцентной микроскопии проведен анализ дисперсности и распределения частиц люминесцирующих соединений в полиэтилене высокого давления. Наблюдается неравномерное распределение частиц в полимерной матрице. Значительную часть объема материалов занимают как мелкие частицы округлой формы размером 2–5 мкм, так и раз-

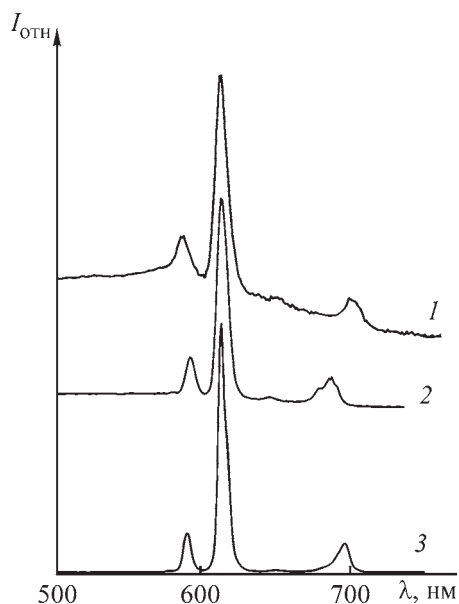


Рис. 2. Спектры люминесценции полиэтилена высокого давления с добавками соединений: 1 — $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{gu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 — $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{dmf} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 3 — $\text{Eu}(\text{Quin})_3 \cdot \text{bt} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Quin — анион хинальдиновой кислоты, gu — гуанидин, dmf — диметилформамид, bt — бензтриазол.

мытые агрегаты мелкодисперсных частиц размером 20–40 мкм. В полимерном материале можно выделить и очень мелкие частицы размером 1.5–2 мкм.

Выводы

Синтезированы интенсивнолюминесцирующие, термоустойчивые разнолигандные хинальдинаты европия(III) с нейтральными лигандами островного строения. В полученных комплексах реализуется бидентатная координация COO^- -группы хинальдиновой кислоты ионом европия. Данные соединения могут быть использованы в качестве добавок для получения светотрансформирующих полимерных материалов, характеризующихся интенсивной люминесценцией в спектральном диапазоне 575–700 нм.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки, номер темы государственного задания FWF N(0205)-2023-0003.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Калиновская Ирина Васильевна, д.х.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6858-6595>

Список литературы

- [1] Bunzli J.-C. G., Eliseeva S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence // *Chem. Sci.* 2013. V. 4. P. 1939–1949. <https://doi.org/10.1039/C3SC22126A>
- [2] Hasegawa Y., Nakanishi T. Luminescent lanthanide coordination polymers for photonic applications // *RSC. Adv.* 2015. V. 5. P. 338–353. <https://doi.org/10.1039/C4RA09255D>
- [3] Seminara A., Musumeci A. J. Lanthanide chelates of some quinolinecarboxylic acids // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1977. V. 39. P. 599–605.
- [4] Калиновская И. В. Люминесцентные свойства соединений европия(III) с хинальдиновой кислотой и серосодержащими нейтральными лигандами // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 12. С. 1909–1914. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19120151> [Kalinovskaya I. V. Luminescent properties of europium(III) complexes with quinaldic acid and sulfur-containing neutral ligands // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 12. P 2420–2423. <https://doi.org/10.1134/S1070363219120156>].
- [5] Калиновская И. В., Мирочник А. Г., Карасев В. Е. Фотодеструкция и фотостабилизация соединений европия в поливинилхлориде // *ЖПХ.* 2008. Т. 81. С. 2073–2075. EDN:KFSRFT [Kalinovskaya I. V., Mirochnik A. G., Karasev V. E. Photodestructive and photostabilization compounds of europium in polyvinyl chloride // *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. P. 2183–2186. <https://doi.org/10.1134/S1070427208120306>].
- [6] Калиновская И. В., Буквецкий Б. В. Кристаллическая структура, люминесценция и триболюминесценция комплекса $[\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ // *Опт. и спектр.* 2019. Т. 127. № 9. С. 412–419. <https://doi.org/10.21883/OS.2019.09.48193.245-18> [Kalinovskaya I. V., Bukvetskii B. V. Crystal structure, luminescence and triboluminescence of the complex $\text{Eu}_2(\text{Quin})_4\text{H}_2\text{O}_2\text{Dipy}]_2(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}$ // *Optics and Spectroscopy.* 2019. V. 127. N 3. P. 446–453. <https://doi.org/10.1134/S0030400X19090054>].
- [7] Starynowicz P. Structure of bis-m-(2-quinolinecarboxylato-O,O,O')bis[triaqua-(2-quinolinecarboxylato-N,O)(2-quinolinecarboxylato-O) neodymium(III)] trihydrate // *Acta Cryst.* 1990. V. 46. P. 2068–2070.
- [8] Bukvetskii B. V., Kalinovskaya I. V. Crystal structure, luminescence and triboluminescence of the complex $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_2\text{3hmpa}] \text{NO}_3 \cdot \text{HQuin}$ // *J. Fluorescence.* 2017. V. 27. N 3. P. 773–779. <https://doi.org/10.1007/s10895-016-2009-7>

- [9] Oliveira V. S., Araújo Melo D. M., Rocha da Silva Z., Zinner L. B., Zinner K. Preparation and properties of complexes between rare earth trifluoroacetates and hexamethylphosphoramide (HMPA) // *J. Alloys Compd.* 2000. V. 303–304. P. 157–161.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(00\)00658-7](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(00)00658-7)
- [10] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Савченко Н. Н. Разнолигандные комплексные соединения европия(III) с 4-метилбензойной кислотой // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1780–1785.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19110192>
[Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaya A. N., Savchenko N. N. Mixed-ligand complex compounds of europium(III) with 4-methylbenzoic acid // *J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. N 11. P. 2285–2289.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219110197>].
- [11] Калиновская И. В., Задорожная А. Н., Привар Ю. О. Синтез и строение *o*-метилбензоатов европия // *ЖОХ.* 2021. Т. 91. № 2. С. 238–244.
<https://doi.org/10.31857/S0044460X21020074>
[Kalinovskaya I. V., Zadorozhnaya A. N., Privar Yu. O. Synthesis and structure of europium(III) *o*-methylbenzoates // *J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. N 2. P. 196–201.
<https://doi.org/10.1134/S1070363221020079>].
- [12] Pimentel P. M., Oliveira V. S., Silva Z. R., Melo D. M. A., Zinner L. B., Vicentini G., Bombieri G. Synthesis, properties of lanthanide trifluoroacetate complexes with 2-azacyclononanone and X-ray crystal structure of $[\text{Sm}(\text{CF}_3\text{COO})_3(\text{AZA})_2(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 2\text{AZA}$ // *Polyhedron.* 2000. V. 19. P. 2651–2657.
[https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(01\)00868-3](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(01)00868-3)
-

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРЕПТОМИЦИНА НА ЭЛЕКТРОДЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КОМПОЗИТОМ ИЗ ОКСИДА ГРАФЕНА И БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ ЗОЛОТО–НИКЕЛЬ

© Л. Г. Шайдарова, А. А. Поздняк, А. В. Гедмина, И. А. Челнокова,
Д. А. Мурдасова, Г. К. Будников

Казанский федеральный университет, Химический институт им. А. М. Бутлерова,
420008, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Кремлевская, д. 18
E-mail: LarisaShaidarova@mail.ru

Поступила в Редакцию 14 февраля 2023 г.

После доработки 13 апреля 2023 г.

Принята к публикации 22 мая 2023 г.

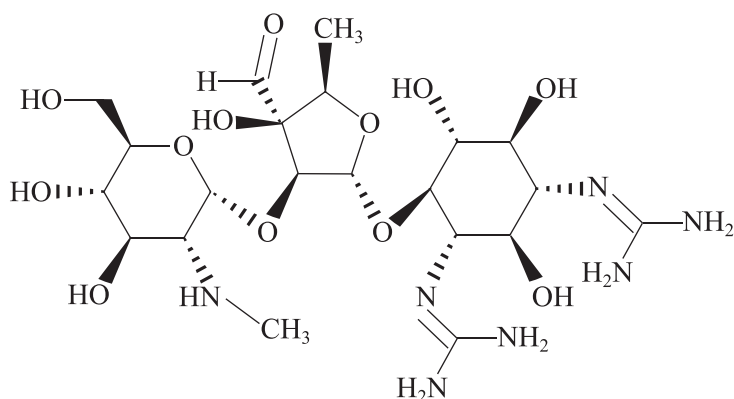
Предложен способ вольтамперометрического определения стрептомицина по каталитическому току на электроде из стеклоуглерода с композитом на основе восстановленного оксида графена и бинарной системы золото–никель. Определены рабочие условия модификации электрода (объем суспензии оксида графена и хитозана, длительность электровосстановления иммобилизованного оксида графена и электроосаждения бинарной системы золото–никель) и условия регистрации каталитического тока в проточно-инжекционной системе. Показано, что способ определения стрептомицина в потоке отличается высокой чувствительностью, воспроизводимостью и экспрессностью по сравнению с определением в стационарных условиях. Предел обнаружения стрептомицина составил 0.45 нмоль, производительность анализа — 60 проб в час. Разработанная методика определения стрептомицина апробирована при анализе коровьего молока.

Ключевые слова: проточно-инжекционный анализ; амперометрическое детектирование; модифицированный электрод; восстановленный оксид графена; бинарная система золото–никель; электроокисление; стрептомицин; определение стрептомицина

DOI: 10.31857/S004446182301005X; EDN: HUODEG

Стрептомицин является антибиотиком группы аминогликозидов (I). Используемый для лечения и профилактики инфекционных заболеваний у животных, стрептомицин имеет свойство накапливаться по трофической цепи. Попадая в организм человека,

например, через молоко и молочную продукцию, стрептомицин оказывает нефро-, ото- и вестибулотоксичное действие [1]. Поэтому контроль качества продуктов питания по содержанию стрептомицина является актуальной задачей.



Допустимая норма остаточных количеств антибиотиков в молоке и молочных продуктах в соответствии с медико-биологическими требованиями и санитарными нормами не должна превышать $0.5 \text{ мкг} \cdot \text{г}^{-1}$.^{*} Среди методов определения антибиотиков вольтамперометрия отличается высокой чувствительностью, экспрессностью и невысокой себестоимостью [2]. В работе [3] для быстрой и количественной оценки содержания стрептомицина на микромолярном уровне использовали вольтамперометрию с графитовым электродом, модифицированным RuO_2 . Для селективного определения стрептомицина в присутствии окситетрациклина в образцах молока использован графитовый электрод, модифицированный антрахиноновым синим красителем, наночастицами серебра и оксидом графена [4]. Стеклоуглеродный электрод с иммобилизованным композитом на основе восстановленного оксида графена и пленки из поли(пиррол-3-карбоновой кислоты) был использован для определения стрептомицина в пищевых продуктах [5].

Использование графитовых электродов с иммобилизованными модификаторами, проявляющими каталитические свойства, позволяет повысить не только чувствительность, но и селективность вольтамперометрического определения широкого круга соединений. Среди модификаторов используют композиты на основе проводящих углеродных материалов (углеродная чернь, нанотрубки, оксид графена) и металлических или биметаллических систем [6]. Использование восстановленного оксида графена в качестве матрицы для иммобилизации металлов и биметаллических систем способствует увеличению площади поверхности электродного материала. Кроме того, восстановленный оксид графена имеет ряд преимуществ: выполняет функцию стабилизатора металлических наночастиц для получения

воспроизводимого аналитического сигнала, а также приводит к повышению электрокаталитической активности за счет синергизма медиаторных свойств углеродного материала и металла. При разработке сенсоров для определения органических соединений широко используют композиты из биметаллических наноструктур и углеродных материалов. Например, использование стеклоуглеродного электрода с восстановленным оксидом графена, покрытым биметаллической системой из золота и палладия, позволяет значительно снизить предел обнаружения рутина [7]. Композит Au-Pd -восстановленный оксид графена, нанесенный на угольно-пастовый электрод, был использован для высокочувствительного и селективного определения аскорбиновой кислоты, ацетаминофена и тирозина при совместном присутствии методами дифференциальной импульсной вольтамперометрии и циклической вольтамперометрии [8].

Цель исследования — разработка методики определения стрептомицина методом циклической вольтамперометрии в стационарных условиях и амперометрии в условиях проточно-инжекционного анализа на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом из восстановленного оксида графена и бинарной системы золото-никель.

Экспериментальная часть

Циклические вольтамперограммы регистрировали с помощью вольтамперометрического анализатора Экотест-ВА (ООО «Эконикс-Эксперт»). В работе использовали трехэлектродную ячейку: в качестве рабочих применяли электроды из стеклоуглерода (КТЖГ.414324.002, ООО «Эконикс-Эксперт») с видимой поверхностью 0.10 см^2 , модифицированные Ni , бинарной системой Au-Ni и композитом Au-Ni -восстановленный оксид графена. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод (ЭВЛ-1МЗ.1, ОАО «Гомельский завод измерительных

^{*} СанПиН 2.3.4.551–96. Производство молока и молочных продуктов.

приборов»), в качестве вспомогательного — платиновый электрод (ЭПЛ-02, ОАО «Гомельский завод измерительных приборов»).

Модифицированные электроды изготавливали путем нанесения на поверхность стеклоуглеродного электрода Ni, бинарной системы Au–Ni и композита Au–Ni–восстановленный оксид графена. Имобилизацию на поверхности стеклоуглеродного электрода Ni и бинарной системы Au–Ni проводили в две стадии, включающие потенциостатический электролиз при контролируемом потенциале –0.40 В в течение 300 с и анодное циклическое изменение потенциала в области от 0.0 до 0.9 В в течение 15 циклов со скоростью изменения потенциала $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ в растворе 0.1 М NaOH (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест») для формирования каталитически активных окисленных форм никеля.

Модифицированию электрода предшествовала стадия предварительной подготовки поверхности рабочего электрода: электрод из стеклоуглерода шлифовали на фильтровальной бумаге (обеззоленная марки ФМ «Синяя лента», размер пор 2–3 мкм, масса $85 \text{ г} \cdot \text{м}^{-2}$), промывали дистиллированной водой (аквадистиллятор автоматический LD-104, АО «ЛЮИП») и активировали циклическим сканированием потенциала в интервале 0.0–0.9 В в течение 10 циклов в 0.1 М растворе NaOH. При регистрации циклической вольтамперограммы скорость изменения потенциала составила $20 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$. Восстановление оксида графена проводили при скорости изменения потенциала $50 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для нанесения оксида графена на поверхность стеклоуглерода использовали метод капельного испарения суспензии оксида графена (Sigma-Aldrich, кат. № 763705) с хитозаном (Sigma-Aldrich, кат. № 448877) под инфракрасной лампой с последующим электрохимическим восстановлением оксида графена. Были выбраны следующие условия для нанесения восстановленного оксида графена на поверхность стеклоуглерода: объем суспензии 3 мкл, число циклов восстановления оксида графена 15.

Для приготовления растворов осаждения металлов и бинарной системы точные навески $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, кат. № 654507, 99.9%) и HAuCl_4 (Sigma-Aldrich, кат. № 254169, 99.995%) растворяли в 0.1 М растворе HCl (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест»). Для оценки электрохимических характеристик восстановленного оксида графена использовали 2.5 мМ раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Sigma-Aldrich, кат. № 31253, $\geq 99\%$).

Проточно-инжекционный анализ проводили по схеме, содержащей перистальтический насос типа

PP 2B-15 (Zalimp), инжектор, проточную электрохимическую ячейку и регистрирующее устройство. Подачу и слив растворов осуществляли по проточным коммуникациям, изготовленным из силиконовых трубок внутренним диаметром 2.0 мм. Инжекцию осуществляли микрошприцем через уплотнительную мембрану. Регистрацию проточно-инжекционного сигнала проводили в потенциостатическом режиме.

В качестве субстрата использовали стрептомицин (Sigma-Aldrich, кат. № S6501). Серии растворов меньших концентраций стрептомицина, используемых для построения градуировочных зависимостей, готовили последовательным разбавлением 5 мМ раствора аналита раствором 0.1 М NaOH непосредственно перед измерениями. В качестве фонового электролита использовали и фосфатный буферный раствор с pH 6.86 (стандарт-титр, ЗАО «Уралхиминвест»). В условиях проточно-инжекционного анализа потоком носителя служил 0.01 М раствор NaOH. Контроль pH растворов осуществляли с помощью pH-метра типа pH-150МИ (ООО «Измерительная техника»).

В качестве проб молока использовали образцы пастеризованного молока (образец № 1) и сырого молока (образец № 2). Образец № 1 — домашнее молоко питьевое пастеризованное, приобретенное в Высокогорском районе Республики Татарстан. Образец № 2 — сырое молоко, не подвергшееся пастеризации, приобретенное в Высокогорском районе Республики Татарстан. Консистенция образцов молока — жидкая, однородная, без хлопьев, осадка и комочков жира. Наибольшее мешающее влияние на аналитический сигнал при анализе проб коровьего молока оказывает основной молочный белок — казеин, поскольку составные компоненты растворимого белка адсорбируются на поверхности рабочего электрода и могут участвовать в редокс-превращениях [9]. Поэтому белок предварительно отделяли от аналита. Пробоподготовка образца молока заключалась в следующем: в эпиндорф объемом 1.0 мл помещали исследуемый образец и 0.1 М HCl в соотношении 1:1, далее проводили центрифугирование (центрифуга Т-51.1, «MLW») анализируемой пробы в течение 15 мин при $4000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и фильтрование полученного раствора. Отфильтрованный раствор вводили в инжектор и регистрировали аналитический сигнал.

Обсуждение результатов

На анодной ветви циклической вольтамперограммы, регистрируемой на стеклоуглеродном электроде, модифицированном осадком Ni (рис. 1, кривая 1) или бинарной системой Au–Ni (кривая 2), наблюдается

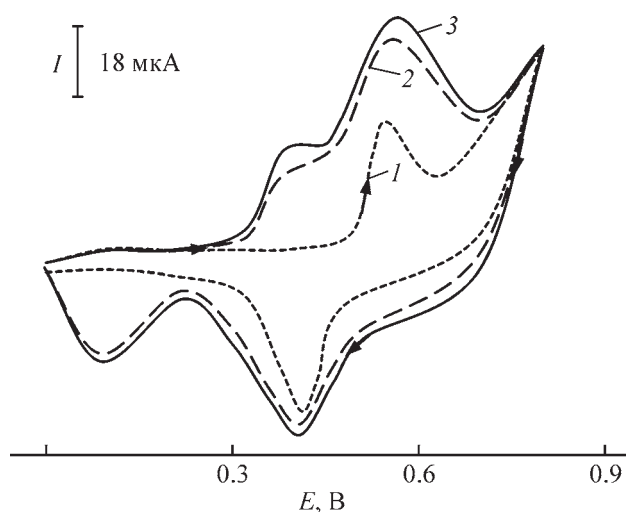
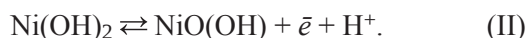


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в растворе 0.1 М NaOH на стеклоуглеродном электроде, модифицированном Ni (1), бинарной системой Au–Ni (2), композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена (3).

пик при потенциале +0.55 В, связанный с окислением Ni(II) до Ni(III) согласно литературным данным [10] [уравнение (II)].



Волна при потенциале полуволны +0.45 В связана с окислением Au(I) [11]. Два пика на катодной ветви при потенциале +0.40 и +0.10 В, вероятно, относятся к восстановлению окисленных форм никеля и золота соответственно.

В качестве матрицы для иммобилизации бинарной системы Au–Ni использовали восстановленный оксид графена. При получении электрода, модифицированного восстановленным оксидом графена, варьировали объем суспензии оксида графена с хитозаном и продолжительность циклирования потенциала в области от +0.60 до –1.50 В (число циклов). Для определения рабочих условий изготовления модифицированного электрода проводили сопоставление электрохимических характеристик процесса окисления–восстановления $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (разность потенциалов пика окисления и восстановления, отношение величины катодного тока к анодному). Окисление $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на немодифицированном стеклоуглеродном электроде протекает необратимо с разницей потенциалов пиков на анодной и катодной ветвях циклической вольтамперограммы, равной 250 мВ (рис. 2, кривая 1).

На циклической вольтамперограмме, регистрируемой в растворе, содержащем $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, на стеклоуглеродном электроде, модифицированном восстановленным оксидом графена (рис. 2, кривая 2),

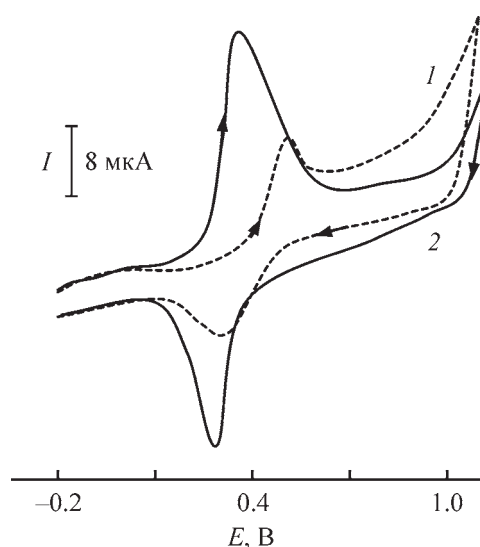


Рис. 2. Циклическая вольтамперограмма, зарегистрированная на немодифицированном стеклоуглеродном электроде (1), модифицированном восстановленным оксидом графена в фосфатном буферном растворе с рН 6.86, содержащем 2.5 мМ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (2).

наблюдается увеличение тока катодного и анодного пиков, изменение отношения катодного тока к анодному до 1.0 и уменьшение разности потенциалов этих пиков до 60 мВ (табл. 1). Эти характеристики свидетельствуют об обратимом переносе электрона.

На циклической вольтамперограмме, полученной на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой Au–Ni, нанесенной на восстановленный оксид графена, наблюдается увеличение токов анодных и катодных пиков (рис. 1, кривая 3), что, вероятно, связано с изменением площади рабочей поверхности электрода после иммобилизации восстановленного оксида графена.

Стрептомицин не проявляет электрохимическую активность на немодифицированном электроде в растворе 0.1 М NaOH. При окислении стрептомицина на электроде, модифицированном Ni, на циклической вольтамперограмме наблюдается пик при потенциале +0.55 В (рис. 3, а). Величина тока при потенциале +0.55 В многократно превышает ток окисления модификатора, зарегистрированный в растворе фонового электролита в отсутствие стрептомицина. Анодный ток линейно зависит от концентрации стрептомицина. Многократный прирост тока окисления модификатора в присутствии субстрата, линейная зависимость тока от концентрации исследуемого антибиотика (рис. 3, б) позволяют отнести процесс электроокисления стрептомицина к каталитическому. Каталитический эффект, выраженный как отношение

Таблица 1

Влияние условий восстановления оксида графена на вольт-амперные характеристики процесса окисления–восстановления $K_4[Fe(CN)_6]$ на фоне фосфатного буферного раствора с pH 6.86

Характеристика	Объем суспензии оксида графена с хитозаном, мкл				Число циклов			
	2	3	4	5	5	10	15	20
I_K/I_a	0.95	1.00	1.10	1.15	1.05	1.03	1.00	1.10
E_a-E_K , мВ	58	60	70	73	67	69	60	71

Примечание. I_K — катодный ток, I_a — анодный ток, E_a — потенциал анодного пика, E_K — потенциал катодного пика.

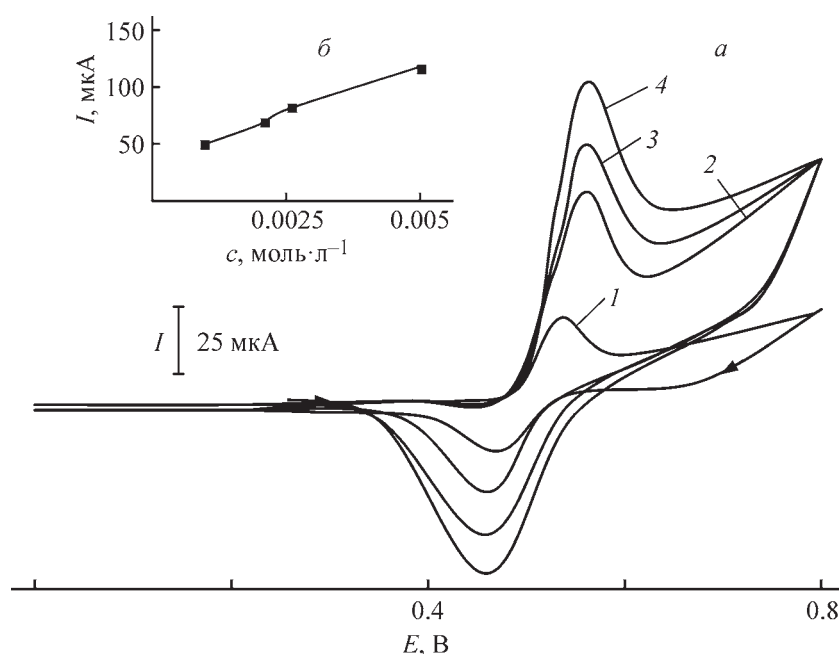


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные на стеклоуглеродном электроде, модифицированном Ni, в присутствии стрептомицина (ммоль⁻¹): 1 — 0, 2 — 2, 3 — 2.5, 4 — 5 (а), зависимость тока в пике от концентрации стрептомицина (б) в растворе 0.1 M NaOH.

тока окисления субстрата к току окисления модификатора, имеет значение, равное 3.9 (табл. 2).

Окисление стрептомицина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном бинарной системой Au–Ni и композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, протекает при тех же потенциалах, что и на электроде, модифицированном Ni. Можно предположить, что в обоих случаях в качестве катализатора электрохимического процесса выступает NiO(OH). При переходе к бинарной системе каталитический эффект растет (табл. 2).

Условия электрохимической иммобилизации бинарной системы на электрод, модифицированный восстановленным оксидом графена, влияют на характеристики электроокисления стрептомицина. Наибольшее значение каталитического эффекта наблюдается при потенциостатическом осаждении ме-

таллов в течение 180 с и при циклическом изменении потенциала для формирования Ni(OH)₂ в течение 15 циклов в растворе 0.1 M NaOH (рис. 4).

Для выяснения особенностей электроокисления стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена зарегистрирована зависимость тока и потенциала пика от скорости наложения потенциала. Значение критерия Семерано (коэффициента скорости электродного процесса), регистрируемого на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена, равное 0.44 (рис. 5, а), свидетельствует о кинетическом вкладе в процесс окисления стрептомицина на этом электроде.*

* Будников Г. К., Майстренко В. Н., Вяселев М. Р. Основы современного электрохимического анализа. М.: Мир; Бином ЛЗ, 2003. С. 446.

Таблица 2

Вольт-амперные характеристики окисления стрептомицина на фоне 0.1 М NaOH

Модификатор, нанесенный на стеклоуглеродный электрод	Потенциал окисления модификатора, В	Потенциал окисления субстрата, В	Ток окисления субстрата, мкА	$I_{\text{кат}}/I_{\text{мод}}$
Ni	0.55	0.55	118	3.9
Au–Ni	0.55	0.55	236	7.1
Au–Ni–восстановленный оксид графена	0.55	0.55	244	7.6

Примечание. $I_{\text{кат}}$ — ток окисления субстрата, $I_{\text{мод}}$ — ток окисления модификатора.

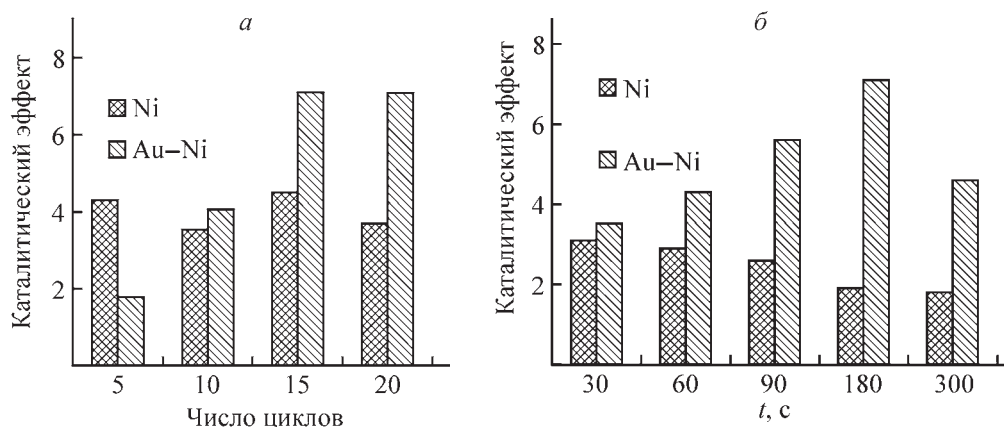


Рис. 4. Зависимость каталитического эффекта при электроокислении стрептомицина от числа циклов изменения потенциала в области от 0.0 до 0.9 В в растворе 0.1 М NaOH (а), от времени электролиза при потенциале –0.40 В в растворе осаждения металла или бинарной системы в 0.1 М растворе HCl (б).

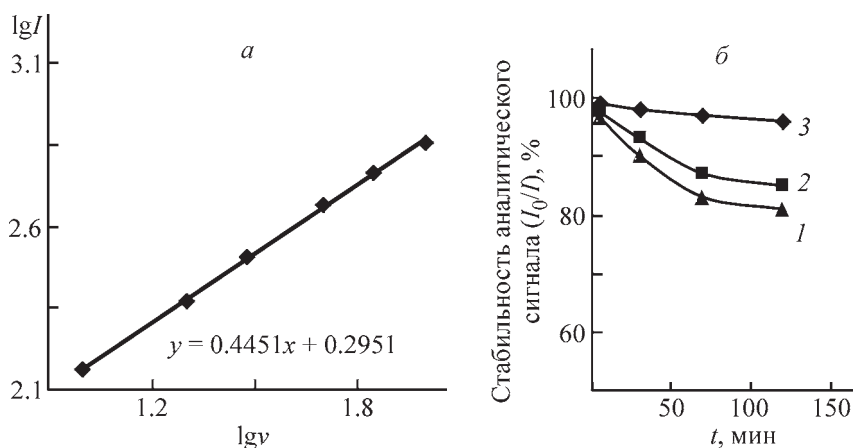


Рис. 5. Зависимость величины тока пика от скорости наложения потенциала (а), стабильности аналитического сигнала (I_0/I , I_0 — величина тока при первом измерении, I — величина тока через временной промежуток), зарегистрированного на электродах, модифицированных Ni (1), бинарной системой Au–Ni (2), композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена (3), при электроокислении стрептомицина от времени (б).

Установлено, что стабильность аналитического сигнала улучшается на композитном электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена по сравнению с электродами, модифицированными Ni и бинарной системой Au–Ni (рис. 5, б).

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, использовали для вольтамперометрического определения стрептомицина. Циклическую вольтамперограмму регистрировали в интервале потенциалов 0.0–0.9 В, величину тока пика окисления стрептомицина измеряли при потенциале пика +0.55 В.

Зависимость величины каталитического тока от концентрации стрептомицина линейна в интервале $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ М. Уравнение регрессии имеет вид

$$\lg I_{\text{п}} = (2.81 \pm 0.03) + (0.186 \pm 0.003) \lg c, R = 0.998. \quad (1)$$

где $I_{\text{п}}$ — ток пика (мкА), c — концентрация стрептомицина (М), R — коэффициент корреляции градуировочной зависимости.

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, применили для детектирования стрептомицина в проточно-инжекционной системе. Выбор потенциала детектирования оказывает влияние на величину регистрируемого амперометрического сигнала в условиях проточно-инжекционного анализа. На величину регистрируемого тока также влияют гидродинамические параметры проточной системы, а именно скорость потока носителя и объем инжектируемой пробы. Были выбраны условия регистрации проточно-инжекционного сигнала: налагаемый потенциал 0.60 В, объем инжектируемой пробы 0.90 мл, скорость потока носителя $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (рис. 6).

При этих условиях зависимость величины тока от концентрации стрептомицина линейна в интервале 4.5–0.45 нмоль. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\lg I_{\text{п}} = (2.87 \pm 0.03) + (0.41 \pm 0.04) \lg n, R = 0.997, \quad (2)$$

где $I_{\text{п}}$ — ток пика (мкА), n — количество стрептомицина (мкмоль), R — коэффициент корреляции градуировочной зависимости.

Аналитический сигнал, зарегистрированный на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена, лучше воспроизводится в проточно-инжекционных условиях по сравнению с регистрацией аналитического сигнала методом циклической вольтамперометрии в стационарных условиях (табл. 3). Повышение стабильности и воспроизводимости аналитического сигнала композитного электрода в условиях проточно-инжекционного анализа связано с обновлением поверхности электрода потоком фонового электролита, с ограничением сорбции аналита или продуктов электрохимических превращений на электроде в потоке, что в свою очередь уменьшает риски отравления активных центров модификатора.

Регистрация аналитического сигнала в условиях проточно-инжекционного анализа позволяет автоматизировать процесс, увеличить его производительность и экспрессность. Производительность проводимого анализа оставляет 60 проб в час.

Разработанная методика амперометрического детектирования стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена в проточно-инжекционной системе была апробирована при анализе проб фермерского коровьего молока. Найденные значения стрептомицина в двух исследуемых образ-

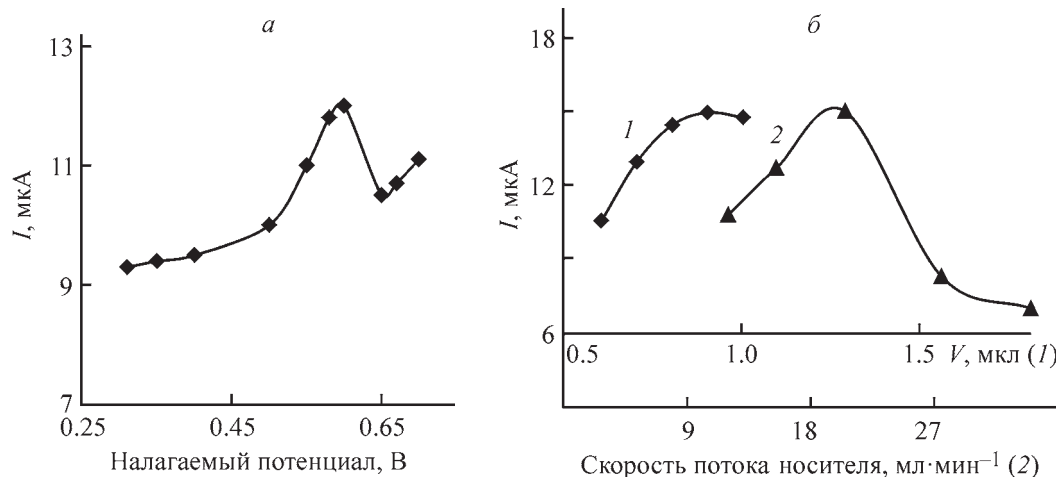


Рис. 6. Зависимость тока окисления стрептомицина от налагаемого потенциала (а), от объема инжектируемой пробы стрептомицина (I), от скорости потока носителя (2) (б) в растворе 0.01 М NaOH.

Таблица 3

Метрологические характеристики определения стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена (число измерений 6; доверительная вероятность 0.95 при числе измерений, равном 6; коэффициент Стьюдента 2.57)

Условия детектирования	Введено, мкМ	Найдено, среднее найденное количество $\pm$ доверительный интервал, мкМ	Относительное стандартное отклонение	Показатель правильности, %
Циклическая вольтамперометрия	5.0	4.7 ± 0.3	0.05	94
	10.0	10.2 ± 0.4	0.04	102
	100	99 ± 2	0.02	99
Проточно-инжекционная амперометрия	5.0	4.8 ± 0.2	0.03	96
	10.0	10.1 ± 0.2	0.02	101
	100	98 ± 1	0.01	98

цах молока составляют 59.7 и 91.7 мкг·л⁻¹, что не превышает допустимое санитарно-гигиеническими нормами значение.*

Выводы

Композит на основе восстановленного оксида графена и бинарной системы Au–Ni, иммобилизованный на поверхности стеклоуглеродного электрода, проявляет электрокаталитическую активность при окислении стрептомицина.

Амперометрическое детектирование стрептомицина на стеклоуглеродном электроде, модифицированном композитом Au–Ni–восстановленный оксид графена, в проточно-инжекционной системе позволяет на порядок снизить предел обнаружения, повысить воспроизводимость аналитического сигнала и увеличить производительность анализа до 60 проб в час по сравнению со стационарными условиями.

Установленная возможность проточно-инжекционного амперометрического определения стрептомицина в молоке создает перспективы для дальнейшей валидации методики с целью применения ее при анализе молокосодержащих продуктов.

Финансирование работы

Работа выполнена за счет средств Программы стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета.

* СанПиН 2.3.2.1078–01. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. № 88 — ФЗ в редакции Федерального закона от 22.07.2010, № 163 — ФЗ «Технический регламент на молоко и молочную продукцию».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Л. Г. Шайдарова, Г. К. Будников определили цель и задачи исследования, объекты исследования, разработали методику проведения измерений; А. А. Поздняк, А. В. Гедмина провели выбор оптимальных условий иммобилизации композита Au–Ni–восстановленный оксид графена, изучение электрокаталитической активности этого композита при окислении стрептомицина, определили рабочие условия регистрации максимального каталитического эффекта; Л. Г. Шайдарова, А. А. Поздняк, А. В. Гедмина интерпретировали результаты вольтамперометрических измерений; Д. А. Мурдасова, И. А. Челнокова установили рабочие условия амперометрического детектирования стрептомицина на электроде Au–Ni–восстановленный оксид графена в проточно-инжекционной системе, интерпретировали результаты проточно-инжекционного амперометрического определения стрептомицина.

Информация об авторах

Шайдарова Лариса Геннадиевна, д.х.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-9305-0474>

Поздняк Анна Александровна
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-4069-5498>

Гедмина Анна Владимировна, к.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3132-0950>

Челнокова Ирина Александровна, к.х.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8204-3156>

Мурдасова Дарья Андреевна

ORCID: <http://orcid.org/0009-0001-4077-9763>

Будников Герман Константинович, д.х.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4826-6177>

Список литературы

- [1] Навашин С. М., Фомина И. П., Сазыкин Ю. О. Антибиотики группы аминогликозидов. М.: Медицина, 1977. С. 103.
- [2] Кулапина Е. Г., Баринова О. В., Кулапина О. И., Утц И. А., Снесарев С. В. Современные методы определения антибиотиков в биологических и лекарственных средах (обзор) // Антибиотики и химиотерапия. 2009. Т. 54. № 9–10. С. 53–60. EDN: RWZYIN
- [3] Leech D., Wang J., Smyth M. R. Electrocatalytic detection of streptomycin and related antibiotics at ruthenium dioxide modified graphite-epoxy composite electrodes // Analyst. 1990. V. 115. N 11. P. 1447–1450. <https://doi.org/10.1039/an9901501447>
- [4] Akbarzadeh S., Khajesharifi H., Thompson M. Simultaneous determination of streptomycin and oxytetracycline using a oracet-blue/silver-nanoparticle/graphene-oxide/modified screen-printed electrode // Biosensors. 2020. V. 10. N 3. ID 23. <https://doi.org/10.3390/bios10030023>
- [5] Wen Y., Liao X., Deng C., Liu G., Yan Q., Li L., Wang X. Imprinted voltammetric streptomycin sensor based on a glassy carbon electrode modified with electropolymerized poly (pyrrole-3-carboxy acid) and electrochemically reduced graphene oxide // Microchim. Acta. 2017. V. 184. N 3. P. 935–941. <https://doi.org/10.1007/s00604-017-2089-3>
- [6] Darabdhara G., Das M. R., Singh S. P., Rengan A. K., Szunerits S., Boukherroub R. Ag and Au nanoparticles/ reduced graphene oxide composite materials: Synthesis and application in diagnostics and therapeutics // Adv. Colloid Interface Sci. 2019. V. 271. P. 101991. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2019.101991>
- [7] Zou C. E., Zhong J., Li S., Wang H., Wang J., Yan B., Du Y. Fabrication of reduced graphene oxide-bimetallic PdAu nanocomposites for the electrochemical determination of ascorbic acid, dopamine, uric acid and rutin. // J. Electroanal. Chem. 2017. V. 805. P. 110–119. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.10.020>
- [8] Tadayon F., Vahed S., Bagheri H. Au–Pd/reduced graphene oxide composite as a new sensing layer for electrochemical determination of ascorbic acid, acetaminophen and tyrosine // Mater. Sci. Eng. 2016. V. 68. P. 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.07.039>
- [9] Fedorchuk V. A., Puchkovskaya E. S., Anisimova L. S., Slepchenko G. B. Use of voltammetry for determining antibiotics streptomycin and azithromycin // J. Anal. Chem. 2005. V. 60. N 6. P. 518–522. <https://doi.org/10.1007/s10809-005-0132-8>
- [10] Sato K., Jin J. Y., Takeuchi T., Miwa T., Takekoshi Y., Kanno S., Kawase S. Nickel–titanium alloy electrodes for stable amperometric detection of underivatized amino acids in anion-exchange chromatography // Talanta. 2001. V. 53. N 5. P. 1037–1044. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(00\)00596-8](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00596-8)
- [11] Burke L. D. The scope for new application for gold arising from the electrocatalytic behaviour of its metastable surface states // Gold Bull. 2004. V. 37. N 1–2. P. 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF0321552>

**СВЯЗУЮЩИЕ НА ОСНОВЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛБУТИРАЛЯ
В ДИ-(1-МЕТАКРИЛОКСИ-3-ХЛОР-2-ПРОПИЛ)МЕТИЛФОСФОНАТЕ
И 2-ГИДРОКСИЭТИЛМЕТАКРИЛАТЕ
ДЛЯ ТРУДНОГОРЮЧИХ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ**

**© С. В. Борисов, Д. Р. Кувшинова, Д. А. Кудрявцева, Ю. Н. Каменев, А. А. Соломатина,
В. Г. Кочетков, М. А. Ваниев, А. Б. Кочнов, И. А. Новаков**

Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. им. Ленина, д. 28
E-mail: borisov.volgograd@yandex.ru

Поступила в Редакцию 10 марта 2023 г.

После доработки 25 апреля 2023 г.

Принята к публикации 14 июня 2023 г.

Разработаны связующие для создания стеклопластиков пониженной горючести (значения кислородного индекса до 45.5 об%) на основе растворов поливинилбутираля с молекулярной массой 43 000 и 57 000 г·моль⁻¹ в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата. В условиях окислительно-восстановительного инициирования время достижения гель-эффекта составляет от 82 до 418 мин. Установлено, что стеклопластик, полученный методом вакуумной инфузии на основе стеклоткани Т11 и разработанного связующего (при содержании последнего не выше 35.2 мас%), характеризуется величиной модуля упругости по основе до 17.9 ГПа и разрушающего напряжения при статическом изгибе по основе до 178.4 МПа.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы; связующее; реокинетика отверждения; метакриловые мономеры; поливинилбутираль; время гелеобразования; окислительно-восстановительное инициирование; пониженная горючесть

DOI: 10.31857/S0044461823010061; EDN: HUPQDR

К полимерным композиционным материалам, таким как стеклопластики, применяемым, в частности, в качестве конструкционных материалов, предъявляются высокие требования по пожарной безопасности,* что предопределяет актуальность научного направления, связанного с разработкой полимеров пониженной горючести.

Одним из путей снижения горючести полимеров является введение в рецептуру полимерных матери-

алов соединений, содержащих в структуре антипирены атомы [1, 2]. Для производства стеклопластиков пониженной горючести на основе полиэфирных связующих применяются фосфорсодержащие (мет)акрилаты, в частности ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат, известный под торговым названием ФОМ-II [3, 4]. Ранее нами были разработаны полимеризующиеся композиции на основе растворов поливинилбутираля в ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонате и 2-гидроксипропилметакрилате [5], радикальная термо- и фотохимически инициированная полимеризация которых позволила получить светопрозрачные, высокосшитые

* Федеральный закон Российской Федерации от 22.07.2008 № 123-ФЗ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности».

полимерные материалы с пониженной горючестью. Однако возможность применения данных растворов в качестве полимерного связующего для полимерных композиционных материалов не рассматривалась. Для изготовления композитов, применяемых, например, при производстве корпусов малых и средних морских или речных судов, широко используется вакуумная инфузия. Разработанные нами растворы поливинилбутирала не могли использоваться в качестве связующих для создания композитов данным методом, поскольку характеризуются высокими значениями динамической вязкости, ввиду чего требовалась корректировка рецептуры. Для снижения вязкости целесообразно применение компонентов, как полимерных, так и мономерных, с меньшей молекулярной массой.

Цель работы — получение и изучение свойств связующих, полученных на основе растворов поливинилбутирала с молекулярной массой 43 000 и 57 000 в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата.

Экспериментальная часть

Ди-(1-метакрилокси-3-хлорпропокси-2-)метилфосфонат (90.0 мас%) синтезировали в соответствии с методикой [6] из глицидилметакрилата (99.1 мас%, НПК «Пента») и дихлорангидрида метилфосфоновой кислоты (98 мас%, Alfa Aesar, кат. номер A14790.22). Последний очищали перегонкой при атмосферном давлении. Синтез осуществляли при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии катализатора гексаметилфосфотриамида ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, кат. номер B1378) и ингибитора полимеризации бутилгидрокситолуола (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер PHR1117) в массе при температуре 60–70°C.

В качестве сомономера-разбавителя использован гидроксилсодержащий метакриловый мономер 2-гидроксиэтилметакрилат (96 мас%, Warshel Chemical Ltd). Для модификации композиций использовался поливинилбутираль марок Mowital B20H и Mowital B30H с молекулярной массой 43 000 и 57 000 соответственно (Kuraray Specialities Europe GmbH).

Полимеризацию исследуемых связующих осуществляли методом окислительно-восстановительного инициирования. Для этого был использован стирольный раствор нафтената кобальта марки НК-2 (техн., АО «Пермские полиэфирсы») с концентрацией кобальтовой соли 6 мас% и пероксид метилэтилкетона (Butanox M-50, техн., Nouryon) с содержанием активного кислорода 8.8–9.0 мас%.

Отверждение композиций проводили при комнатной температуре (22–25°C) в течение 24 ч с последующим термостатированием образцов в течение 4 ч при 70°C.

Армированный композиционный материал получали методом вакуумной инфузии под давлением 3–9 кПа с помощью термоформовочного комплекса, включающего термокамеру с принудительной вентиляцией и вакуумной установкой, способной обеспечить дегазацию. Образцы стеклопластиков изготавливались из двенадцати слоев стеклоткани марки Т-11 (АО «ЭНЦП ЭПИТАЛ») с нулевым углом армирования. После пропитки образцы полимерных композиционных материалов отверждались 24 ч при 23°C с последующим термостатированием в течение 4 ч при 80°C. Механическую обработку заготовок осуществляли с помощью гравировально-фрезерного станка с числовым программным управлением OMNI CNC 6090 ROUTER (Omni CNC Technology Co., Ltd) с использованием концевой фрезы $1.5 \times 5 \times 3.175$ мм в режиме 2D-обработки по профилю со скоростью подачи и вращения инструмента 5 и 18 000 об·мин⁻¹ соответственно.

Реологические исследования проводили в соответствии с методикой* методом динамической вискозиметрии с помощью программируемого ротационного вискозиметра Brookfield LVDV-II + Pro (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) с использованием шпинделя SC4-27 (Brookfield Engineering Laboratories, Inc.) при 20°C и скоростях сдвига от 3.4 до 27.2 с⁻¹. Значение времени гелеобразования было рассчитано путем экстраполяции зависимости величины обратной относительной вязкости от времени к нулю, где относительная вязкость ($\eta_{\text{отн}}$) — отношение вязкости в текущий момент времени к исходному ее значению. Эффективная скорость формирования пространственной сетки оценивалась по углу наклона кривых $1/\eta_{\text{отн}}$ –время [7].

Содержание гель-фракции в сополимерах определяли гравиметрическим методом после 32 ч экстракции образцов в среде 2-пропанола (х.ч., АО «ЭКОС-1») в аппарате Сокслета.

Температуру размягчения полимеров по методу Вика** определяли на приборе GT-HV2000-3 (GOTECH Testing Machines Inc.) в среде силиконовой жидкости ПМС-200 (техн., ООО «СИЛАН»).

* ГОСТ 25271–93. Пластмассы. Смолы жидкие, эмульсии или дисперсии. Определение кажущейся вязкости по Брукфильду.

** ГОСТ 15083–2014. Пластмассы. Метод определения температуры размягчения термопластов по Вика методу В120.

Кислородный индекс полученных материалов определяли в соответствии с методикой* на приборе Oxigen Index Module (Concept Equipment Limited).

Термоокислительную деструкцию полимеров изучали термогравиметрическим методом согласно методике.** Испытание проводили с помощью дериватографа системы Паулик–Паулик–Эрдеи Q-1500D (МОН) в среде воздуха в динамическом режиме нагрева ($10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$). Масса навески составляла $100 \pm 5 \text{ мг}$. Полученные данные обрабатывали с использованием программного обеспечения Netzsch Proteus 8.0.3.

Разрушающее напряжение, модуль упругости и относительную деформацию при статическом изгибе определяли в соответствии с методикой*** с помощью испытательной машины Zwick Z5.0 TH (ZwickRoell GmbH & Co. KG). Скорость движения верхней траверсы составила $2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность стеклопластиков измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на установке Hildebrand Electronic Densimeter H-300S (Hildebrand Prüf- und Meßtechnik GmbH) в соответствии с методикой.**** Дистиллированную воду получали с использованием дистиллятора BL-9803 (Stegler).

Обсуждение результатов

Согласно проведенным ранее исследованиям [5], наилучшими прочностными показателями характеризуется материал, изготовленный по рецептуре, в которой в качестве сомономер-разбавителя использовали 2-гидроксипропилметакрилат при массовом отношении к ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)-метилфосфонату, равном 1:2, что предопределило выбор данного соотношения для дальнейших экспериментов (табл. 1).

Одной из ключевых характеристик связующих является их динамическая вязкость. Ранее [8] нами было установлено, что растворы поливинилбутирала марки В60Н (характеризующегося молекулярной массой 95 000) в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксипропилметакрилата имеют кривые течения линейного

* ГОСТ 21793–76. Пластмассы. Метод определения кислородного индекса.

** ГОСТ Р 56721–2015. Пластмассы. Термогравиметрия полимеров.

*** ГОСТ 4648–2014. Пластмассы. Метод испытания на статический изгиб.

**** ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности.

Таблица 1

Состав исследуемых композиций

Компонент	Содержание, мас. ч.								
Ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат	67.7								
2-Гидроксиэтилметакрилат	33.3								
Поливинилбутираль марки В20Н	0	1	3	5	7				
Поливинилбутираль марки В30Н									
Стирольный раствор нафтената кобальта (6 мас%)	5								
Пероксид метилэтилкетона	4								

характера. Аналогичная картина наблюдается и для растворов поливинилбутирала марок В20Н и В30Н в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (рис. 1, табл. 2). Таким образом, независимо от молекулярной массы поливинилбутирала и сомомера-разбавителя характер течения однотипен, вязкость композиций практически не зависит от скорости сдвига. Данное обстоятельство было учтено в дальнейших реологических и реокинетических исследованиях.

При увеличении молекулярной массы поливинилбутирала величина динамической вязкости связующих, содержащих 1 мас. ч. поливинилбутирала, возрастает в 1.2 раза, а при содержании его 7 мас. ч. — в 4.7 раза. Согласно литературным данным [9], рекомендуемая вязкость составов для вакуумной инфузии не должна превышать $1000 \text{ мПа} \cdot \text{с}$. Это обстоятельство лимитирует использование связующих с высокими (7 мас. ч. и более) концентрациями поливинилбутирала в указанной технологии, в особенности при

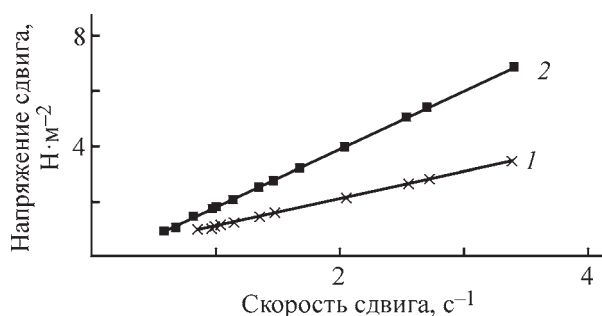


Рис. 1. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига растворов, содержащих 5 (1) и 7 мас. ч. (2) поливинилбутирала марки В30Н, в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1).

Таблица 2

Значения динамической вязкости (20°C) связующих, содержащих компоненты окислительно-восстановительной иницирующей системы

Содержание поливинилбутирала в связующем, мас. ч.	Динамическая вязкость связующих, мПа·с	
	поливинилбутираль В20Н	поливинилбутираль В30Н
0	42.0	
1	71.7	88.0
3	166.8	211.9
5	213.2	588.4
7	349.8	1640.0

Примечание. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

изготовлении крупногабаритных изделий, поскольку высока вероятность неполной пропитки заготовки.

Начальная стадия отверждения связующего (рис. 2), на которой происходит накопление первичных радикалов и вязкость среды изменяется несущественно, соответствует линейной области кривой до точки начала гелеобразования ($\tau_{нг}$). С ростом содержания растворенного поливинилбутирала значения $\tau_{нг}$ увеличиваются, что не согласуется с некоторыми положениями теории радикальной полимеризации: при увеличении вязкости реакционной среды гель-эффект наступает раньше, так как повышение вязкости

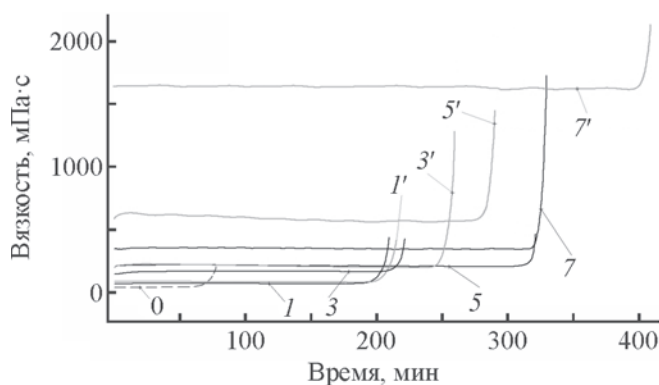


Рис. 2. Зависимости изменения динамической вязкости (20°C) от времени полимеризации связующего при различном содержании растворенного поливинилбутирала марок В20Н (1, 3, 5, 7) и В30Н (1', 3', 5', 7').

Цифры у кривых — содержание поливинилбутирала (мас. ч.) в рецептуре.

Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

системы в процессе отверждения приводит к увеличению времени жизни растущих макрорадикалов за счет снижения скорости реакции обрыва цепи. Это должно приводить к возрастанию концентрации макрорадикалов в реакционной смеси и увеличению количества мономерных молекул, присоединяющихся к ним в единицу времени, т. е. к более раннему началу роста общей скорости полимеризации после линейного участка [10]. В нашем случае данная закономерность не наблюдается. Для объяснения полученного явления были определены скорость формирования пространственной сетки и время гелеобразования (рис. 3).

Время гелеобразования при полимеризации связующих растет с повышением концентрации растворенных в смеси мономеров поливинилбутиралей. Вместе с тем увеличивается и эффективная скорость формирования пространственной сетки. Наблюдаемое явление можно объяснить снижением концентрации мономера с ростом содержания в композиции поливинилбутирала, что приводит к уменьшению скорости полимеризации. Другим важным обстоятельством является то, что с ростом содержания поливинилбутирала и, как следствие, повышением начальной вязкости связующих ухудшаются условия естественной деаэрации композиции. Это приводит к тому, что концентрация ингибирующего радикальную полимеризацию кислорода воздуха, инкорпорированного при перемешивании в процессе приготовления связующего, в таких объектах выше.

Следует отметить, что время до начала гелеобразования композиций, содержащих растворенный поливинилбутираль (рис. 3, в), соответствующее времени жизнеспособности связующих, составляет 190–400 мин. Это является достаточным для по-

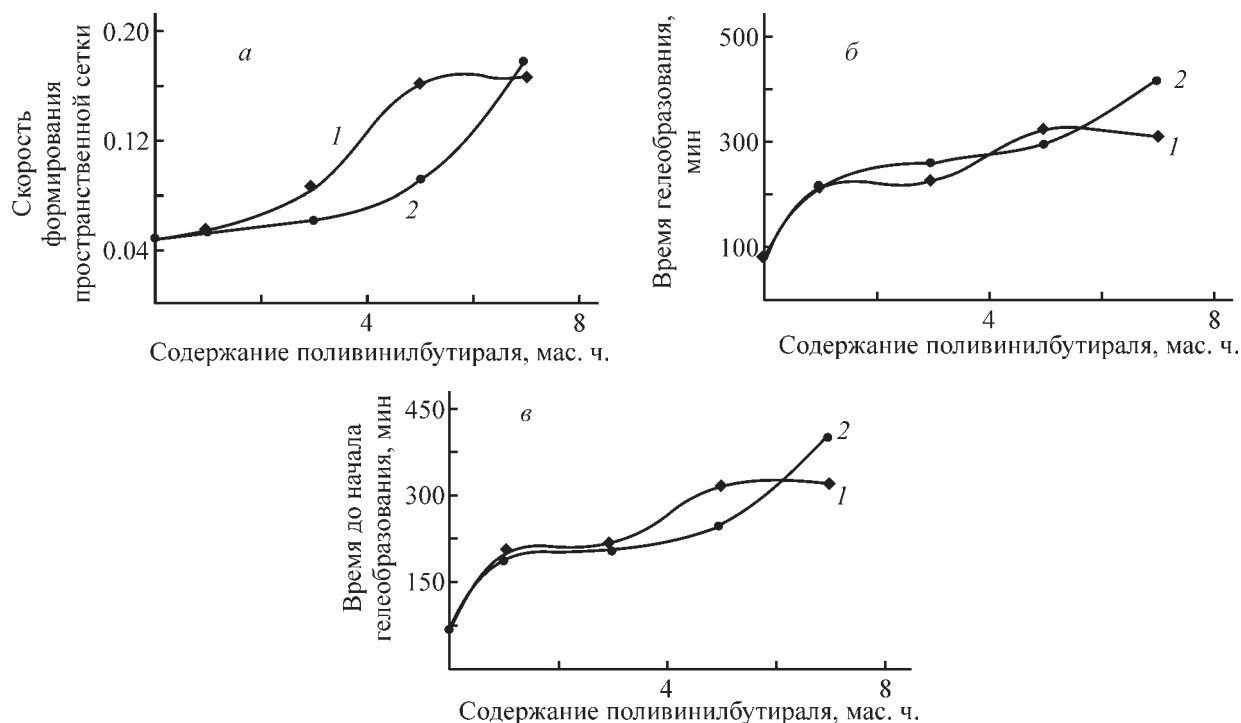


Рис. 3. Зависимости скорости формирования пространственной сетки (*a*), времени гелеобразования (*б*) и времени до начала гелеобразования (*в*) в процессе полимеризации при различном содержании растворенного поливинилбутирала марок В20Н (1) и В30Н (2).

Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксизетилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

лучения полимерных композиционных материалов методом вакуумной инфузии [9]. Вместе с тем все исследуемые рецептуры связующих независимо от содержания и молекулярной массы растворенного поливинилбутирала отверждались до потери поверхностной липкости по истечении 24 ч. Для достижения максимальной степени превращения получаемые полимеры после указанного времени дополнительно термостатировали в течение 4 ч при 70°C.

Две метакрилатные группы в структуре ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната предопределяют высокую степень сшивания образующихся сополимеров. В результате золь-гель анализа установлено, что содержание гель-фракции в материалах, содержащих поливинилбутираль марок В20Н и В30Н, составляет 96.55 ± 0.25 и $97.25 \pm 0.25\%$ соответственно, что подтверждает предположение о высоком содержании сшитой фазы. Следует отметить, что определяемая величина сохраняет свое значение независимо от доли поливинилбутирала и его молекулярной массы. Вероятно, это свидетельствует о том, что растворенный полимер химически связан с основной матрицей, в частности, за счет реакций привитой сополимеризации при передаче

цепи на макромолекулы поливинилбутирала. Кроме того, это может быть следствием физических взаимодействий как результат формирования структур типа полувзаимопроникающих полимерных сеток [10]. Следует также отметить, что величина гель-фракции в образцах, включающих поливинилбутираль марки В30Н, незначительно выше — до 1.2%. Возможно, увеличение доли сшитой фазы в этом случае обусловлено большим размером макромолекул растворенного поливинилбутирала и, как следствие, ростом количества сшивок с ним.

Снижение температуры размягчения с повышением концентрации поливинилбутирала (табл. 3), по всей видимости, связано с ростом содержания термопластичного полимера (температура стеклования поливинилбутирала марок В20Н и В30Н составляет 64 и 68°C соответственно). Вместе с тем можно наблюдать увеличение значений искомого показателя (до 24°C) при переходе к более высокомолекулярному поливинилбутиралу, что, вероятно, связано с более высоким содержанием гель-фракции в соответствующих полимерах и степенью сшивки в ней.

Содержание хлора и фосфора в композициях изменяется незначительно, как и значения кислородного

Таблица 3
Свойства сополимеров, содержащих поливинилбутираль

Поливинил- бутираль	Содержание поливинил- бутирала, мас. ч.	Содержание СI (теор.), мас%	Содержание Р (теор.), мас%	Кислородный индекс, об%	Температура размягчения по Вика сополимеров, °С	Начальная температура разложения согласно результатам термо- гравиметрического анализа, °С	Коксовый остаток при 900°С, мас%
В20Н	0	10.58	4.61	25.3	130.8	276	5.0
	1	10.48	4.57	25.1	129.4	279	5.9
	3	10.29	4.49	24.5	129.0	274	6.8
	5	10.11	4.41	24.7	127.5	273	7.6
	7	9.94	4.34	25.2	120.8	277	5.5
В30Н	1	10.48	4.57	25.2	149.3	271	5.6
	3	10.29	4.49	25.3	148.8	279	5.4
	5	10.11	4.41	25.2	146.5	270	7.5
	7	9.94	4.34	25.2	144.8	272	7.0

Примечание. Образцы в условиях окислительно-восстановительного инициирования (20–23°С). Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

индекса. Также следует обратить внимание на отсутствие зависимости кислородного индекса от содержания поливинилбутирала в составе связующего, несмотря на то что данный полимер является горючим. В целом результаты оценки горючести и определения тепло- и термостойкости (табл. 3) коррелируют с результатами предыдущих исследований [5].

По данным термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха не выявлено существенного влияния поливинилбутирала на процесс термоокислительной деструкции. Незначительные различия в значениях начальной температуры разложения и коксового остатка, вероятно, свидетельствуют о некоторой неоднородности разработанных полимеров, что также отмечалось в предыдущих исследованиях [5]. Все термогравиметрические кривые имеют многоступенчатый характер. Это свидетельствует о том, что термоокислительная деструкция исследуемого полимерного материала протекает в несколько стадий. В интервале 270–381°С наблюдается резкое увеличение скорости термоокисления материалов, в результате чего испытываемые образцы теряют от 44.4 до 50.7% массы.

Отвержденное связующее характеризуется высокими значениями прочности и модуля упругости. Независимо от молекулярной массы растворенного поливинилбутирала с повышением его содержания

значения модуля упругости и разрушающего напряжения при статическом изгибе увеличиваются на ~7 и ~32% соответственно. Практически во всех случаях тип используемого поливинилбутирала не оказывает существенного влияния на форму зависимостей физико-механических характеристик от содержания поливинилбутирала, за исключением зависимости разрушающего напряжения от доли поливинилбутирала марки В20Н (рис. 4, б). В этом случае разрушающее напряжение возрастает более стремительно, и уже при содержании растворенного полимера 1 мас% увеличение разрушающего напряжения составляет 24.8% (против 1.6% для полимера аналогичной рецептуры с В30Н). Вероятно, это связано с тем, что благодаря меньшей молекулярной массе поливинилбутирала марки В20Н и, как следствие, меньшей вязкости содержащего его связующего модифицирующий полимер распределен в объеме композиции более равномерно.

На основе разработанного нами связующего методом вакуумной инфузии были получены образцы листового стеклопластика (табл. 4).

Плотность стеклопластиков и массовая доля связующего в них незначительно изменяются с варьированием содержания растворенного поливинилбутирала. Важно отметить, что в среднем содержание связующего в составе композитов, модифицированных

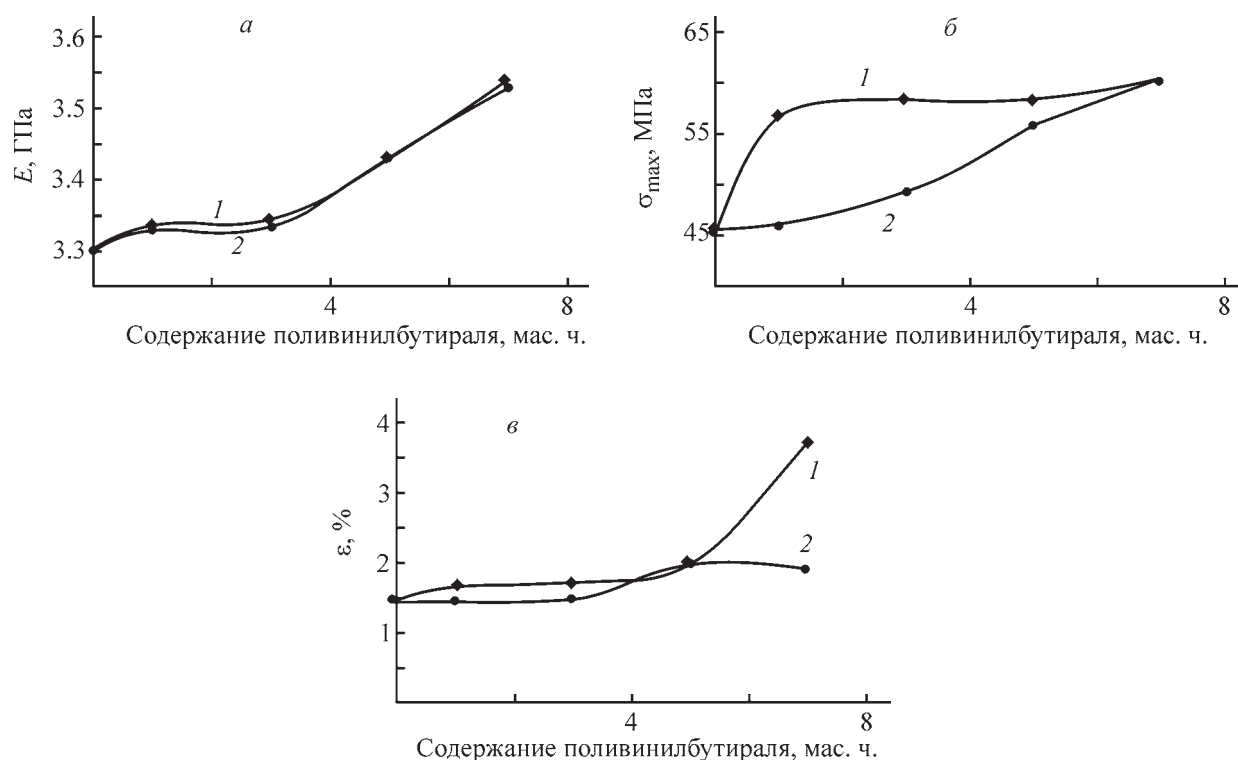


Рис. 4. Значения модуля упругости (E) (а), разрушающего напряжения (σ) (б) и относительной деформации (ϵ) (в) при статическом изгибе ($2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) сополимеров в зависимости от содержания в них поливинилбутирала марок В20Н (1) и В30Н (2).

Образцы получены в условиях окислительно-восстановительного инициирования при $20\text{--}23^\circ\text{C}$. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

Таблица 4

Физико-химические свойства стеклопластиков, изготовленных на основе композиций, содержащих ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфонат, 2-гидроксиэтилметакрилат и поливинилбутираль

Поливинилбутираль	Содержание поливинилбутирала, мас. ч.	Содержание связующего, мас%	Плотность, $\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$	Кислородный индекс, об%
В20Н	0	32.1	1.808	45.5
	1	32.7	1.786	44.7
	3	32.7	1.807	41.7
	5	31.7	1.835	41.5
	7	33.0	1.857	40.4
В30Н	1	35.6	1.829	42.7
	3	34.6	1.831	42.5
	5	34.8	1.805	41.7
	7	35.2	1.816	41.4

Примечание. Стеклопластики получены методом вакуумной инфузии при $3\text{--}9 \text{ кПа}$ ($20\text{--}23^\circ\text{C}$) в условиях окислительно-восстановительного инициирования. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

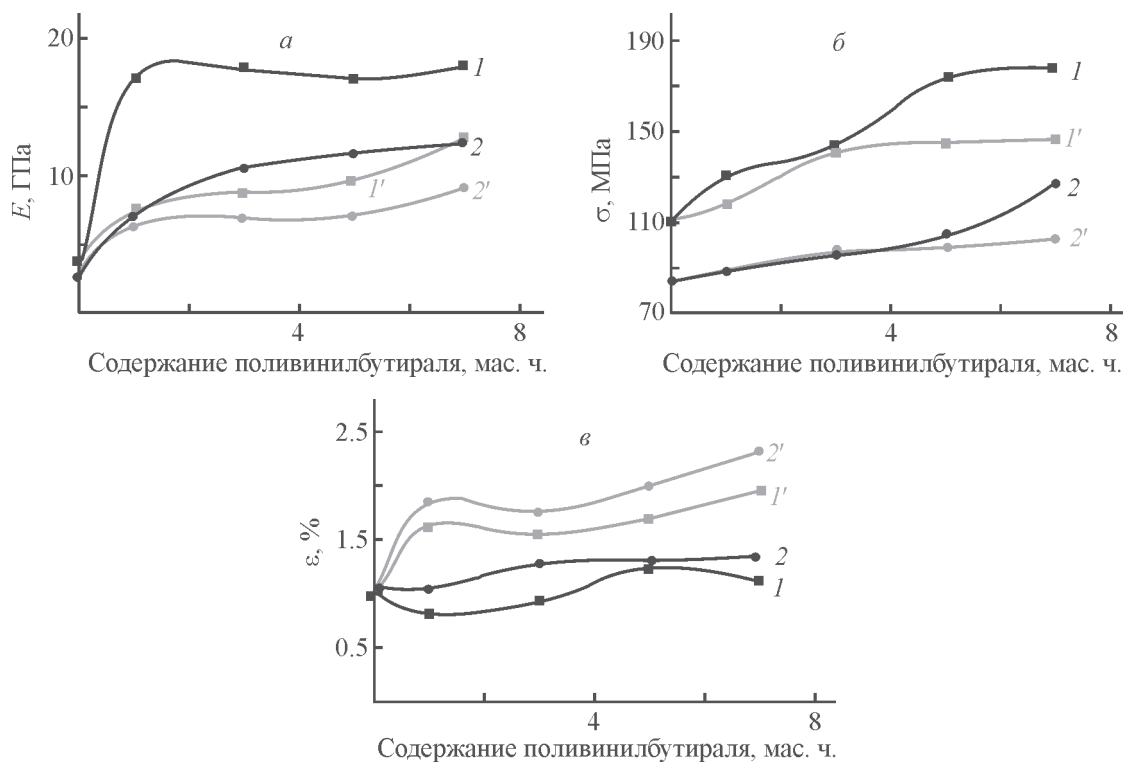


Рис. 5. Значения модуля упругости (E) (а), разрушающего напряжения (σ) (б) и относительной деформации (ε) (в) при статическом изгибе ($2 \text{ мм} \cdot \text{мин}^{-1}$) по основе (1, 1') и по утку (2, 2') стеклопластиков на основе разработанного связующего, включающего различное количество поливинилбутирала марок В20Н (1, 2) и В30Н (1', 2').

Композиты получены методом вакуумной инфузии при давлении 3–9 кПа из 12 слоев стеклоткани Т-11 с нулевым углом армирования в условиях окислительно-восстановительного иницирования при 20–23°C. Композиции содержат 100 мас. ч. смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата (массовое соотношение 2:1), 5 мас. ч. нафтената кобальта (6 мас%-ный раствор в стироле), 4 мас. ч. пероксида метилэтилкетона.

поливинилбутиралем марки В30Н (35.1%), немного выше, чем в составе композитов, модифицированных поливинилбутиралем марки В20Н (32.5%), при равном содержании поливинилбутирала. Это, вероятнее всего, связано с более низкой молекулярной массой последнего и вязкостью полимер-мономерных композиций на его основе. Согласно литературным данным, оптимальная степень армирования большинства композитов, полученных инфузионным методом, составляет 60–70% по объему, что в целом соответствует полученным нами результатам.

Значения кислородного индекса изготовленных стеклопластиков значительно выше значений кислородного индекса материала связующего, что, вероятнее всего, связано с низким содержанием связующего в изготовленном композите. В целом разработанные композиты можно охарактеризовать как материалы с пониженной горючестью.

Наличие в рецептуре исследуемого связующего поливинилбутирала приводит к увеличению модуля упругости и разрушающего напряжения при

статическом изгибе стеклопластика до 17.9 ГПа и 178.4 МПа соответственно (рис. 5). Наибольший эффект по увеличению прочностных характеристик наблюдается при введении поливинилбутирала марки В30Н. Следует также отметить, что закономерности, отражающие рост прочности и модуля упругости композитов, отличаются от аналогичных для отвержденных связующих. Вероятно, это свидетельствует об адгезионном вкладе связующего к стеклоткани в общую прочность композита.

Выводы

Установлено, что растворы поливинилбутирала в смеси мономеров ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната и 2-гидроксиэтилметакрилата могут быть использованы в качестве связующих для инфузионной технологии создания полимерных композиционных материалов пониженной горючести. Растворенный поливинилбутираль, увеличивая вязкость связующего, в условиях окислительно-вос-

становительного инициирования способствует росту времени жизнеспособности связующих и времени достижения гель-эффекта за счет ингибирующего влияния растворенного кислорода воздуха. Выявлено, что введение в рецептуру связующего поливинилбутирала способствует увеличению упругопрочностных характеристик разработанных материалов, практически не снижая значения их кислородных индексов. По совокупности представленных характеристик разработанные связующие могут быть рекомендованы для создания полимерных композиционных материалов пониженной горючести для применения, например, в строительной отрасли.

Благодарности

При выполнении работы использовано оборудование ЦКП «Физико-химические методы исследования» Волгоградского государственного технического университета.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение научных исследований межрегионального научно-образовательного центра Юга России при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № FSUS-2021-0013).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

С. В. Борисов осуществлял реологические и реокинетические исследования; Д. Р. Кувшинова проводила наработку образцов отвержденных связующих и определила их температуры размягчения; Д. А. Кудрявцева исследовала физико-механические свойства отвержденных связующих; Ю. Н. Каменев осуществлял изготовление листовых образцов стеклопластиков методом вакуумной инфузии, их последующую механическую обработку и определял массовую долю связующего; А. А. Соломатина занималась пробоподготовкой образцов, экстракцией их в аппарате Сокслета и определением плотности; В. Г. Кочетков занимался исследованиями термоокислительной деструкции и горючести отвержденных связующих и стеклопластиков на их основе; М. А. Ваниев проводил расчеты реокинетических

характеристик; А. Б. Кочнов осуществлял синтез ди-(1-метакрилокси-3-хлор-2-пропил)метилфосфоната; И. А. Новаков разрабатывал рецептуры связующих.

Информация об авторах

Борисов Сергей Владимирович, к.т.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4400-0822>
Кувшинова Дарья Романовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1292-3123>
Кудрявцева Дарья Андреевна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5540-9821>
Каменев Юрий Николаевич
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8259-1649>
Соломатина Алина Артемовна
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7250-8685>
Кочетков Владимир Георгиевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9829-0135>
Ваниев Марат Абдурахманович, д.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6511-5835>
Кочнов Александр Борисович
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8818-7273>
Новаков Иван Александрович, д.х.н., академик РАН
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0980-6591>

Список литературы

- [1] *Gentilhomme A., Cochez M., Ferriol M., Oget N., Mieloszynski J.* Thermal degradation of methyl methacrylate polymers functionalized by phosphorus-containing molecules — II: Initial flame retardance and mechanistic studies // *Polym. Degrad. Stab.* 2003. V. 82. N 2. P. 347–55.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(03\)00207-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(03)00207-6)
- [2] *Dai S., Yu X., Chen R., Zhou H., Pan Z.* Transparent epoxy resin material with excellent fire retardancy enabled by a P/N/S containing flame retardant // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. N 16. ID 50263.
<https://doi.org/10.1002/app.50263>
- [3] *Тужиков О. И., Хохлова Т. В., Бондаренко С. Н., Дхайбе М., Орлова С. А.* Модификация эпоксидиановых смол фосфорсодержащими метакрилатами для получения компаундов типа взаимопроникающих полимерных сеток // *ЖПХ.* 2009. Т. 82. № 11. С. 1887–1893. EDN: TAGRWK [*Tuzhikov O. I., Khokhlova T. V., Bondarenko S. N., Dkhaibe M., Orlova S. A.* Modification of epoxy-4,4'-isopropylidenediphenol resins with phosphorylated methacrylates for preparing compounds of the interpenetrating polymer network type // *Russ. J. Appl. Chem.* 2009. V. 82. N 11. P. 2034–2040.
<https://doi.org/10.1134/S107042720911024X>].
- [4] *Горев Ю. А., Ривкинд В. Н.* Композиционные материалы на основе полиэфирных смол для судовых

- корпусных конструкций // Рос. хим. журн. 2009. Т. 53. № 4. С. 19–34. EDN: LKFNXH
- [5] *Новаков И. А., Ваниев М. А., Борисов С. В., Сидоренко Н. В., Кочнов А. Б.* Фотополимеризующиеся адгезивы на основе растворов поливинилбутирала в метакриловых мономерях для огнестойких стеклоконструкций // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 4. С. 2–6.
<https://doi.org/10.31044/1813-7008-2020-0-4-2-6>
[*Novakov I. A., Vaniev M. A., Borisov S. V., Sidorenko N. V., Kochnov A. B.* Photopolymerizable adhesives based on poly(vinyl butyral) solutions in methacrylic monomers for fireproof glass assemblies // Polym. Sci. Ser. D. 2020. V. 13. N 4. P. 372–375.
<https://doi.org/10.1134/S1995421220040152>].
- [6] Пат. РФ 2284330 (опубл. 2006). Способ получения фосфорхлорсодержащих метакрилатов.
- [7] *Симонов-Емельянов И. Д., Зарубина А. Ю., Трофимов А. Н.* Особенности реокинетики процесса отверждения диановых эпоксидных олигомеров промышленных марок аминным отвердителем // Вестн. МИТХТ им. М. В. Ломоносова. 2010. Т. 5. № 3. С. 102–107. EDN: MTANUF
- [8] *Новаков И. А., Борисов С. В., Кочнов А. Б., Ваниев М. А.* Исследование реологических свойств растворов поливинилбутирала в метакриловых мономерях // Клеи. Герметики. Технологии. 2018. № 3. С. 22–27. EDN: YRZ FON [*Novakov I. A., Borisov S. V., Kochnov A. B., Vaniev M. A.* Investigation of rheological properties of poly(vinyl butyral) solutions in methacrylic monomers // Polym. Sci. Ser. D. 2018. V. 11. N 3. P. 233–238.
<https://doi.org/10.1134/S1995421218030139>].
- [9] *Тимошков П. Н., Хрульков А. В.* Анализ технологий производства изделий из непрерывно армированных полимерных композиционных материалов безавтоклавными способами изготовления (обзор) // Тр. ВИАМ. 2017. № 11 (59). С. 73–81.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2017-0-11-8-8>
- [10] *Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Сивергин Ю. М.* Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. С. 116–147.
- [11] *Панина Н. Н., Ким М. А., Гуревич Я. М., Григорьев М. М., Чурсова Л. В., Бабин А. Н.* Связующие для безавтоклавного формования изделий из полимерных композиционных материалов // Клеи. Герметики. Технологии. 2013. № 10. С. 27–35. EDN: RDPOOB
-

КОАГУЛИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ *N,N*-ДИАЛЛИЛ-*N,N*-ДИМЕТИЛАММОНИЙХЛОРИДА В ПРОЦЕССАХ ВЫДЕЛЕНИЯ КАУЧУКОВ РАЗНЫХ МАРОК

© Е. В. Чурилина, С. С. Никулин, В. Н. Вережников, Г. В. Шаталов, М. В. Сергеев

Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19
E-mail: churilina1978@mail.ru

Поступила в Редакцию 16 марта 2023 г.
После доработки 13 апреля 2023 г.
Принята к публикации 23 мая 2023 г.

*В работе проведена оценка коагулирующей способности сополимеров *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорида с акриламидом и малеиновой кислотой при выделении из латексов бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков. Исследовано влияние расхода данных катионных полимеров, концентрации дисперсной фазы и температуры на полноту выделения каучука. Установлено, что полнота выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса достигается при расходе катионного сополимера с акриламидом $0.5 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$, а бутадиен-нитрильного — при $22 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$. Введение в катионный сополимер звеньев малеиновой кислоты обеспечивает полноту выделения бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучука из латекса при его расходе 0.3 и 8 $\text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$ соответственно. Вулканизаты, полученные на основе каучуков, выделенных с применением сополимеров, соответствуют требованиям ГОСТ 15627–2019.*

Ключевые слова: латекс; сополимеры на основе *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорида, акриламида, малеиновой кислоты; коагуляция; каучук

DOI: 10.31857/S0044461823010073; EDN: HUPQMW

Возрастающий спрос на шинную, резинотехническую продукцию способствует развитию промышленности по производству синтетических каучуков. Особое место отводится каучукам, получаемым эмульсионной полимеризацией, из-за наличия комплекса требуемых для промышленности качеств: высоких прочностных характеристик, динамических свойств, морозо- и износостойкости вулканизатов [1, 2]. Несмотря на значительный рост объемов выпуска растворных каучуков, недостатком их производства остается проблема загрязнения окружающей среды, связанная со сбросом сточных вод, содержащих высокие дозировки неорганических солей. Улучшить экологические показатели процесса выделения эмульсионных каучуков позволяет использование полимерных коагулянтов различной природы, расход которых в 50–100 раз меньше, чем у хлорида натрия и других солей [3]. Наиболее эффективными коагулянтами являются катионные полиэлектролиты, особенно на ос-

нове четвертичных солей аммония [4]. Повышенное внимание из данного класса соединений уделяется полимеру *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлориду (ПДАДМАХ) благодаря его доступности и легкости полимеризации. Использование в процессах бесоловой коагуляции ПДАДМАХ, выпускаемого в промышленности под торговой маркой ВПК-402, позволяет получить равномерную крошку без агломератов и налипаний, способствует более экономичному режиму производства резинотехнических изделий [5] и снижению общего расхода воды при выделении натурального каучука [6]. Несмотря на эти положительные моменты, высокая стоимость сдерживает внедрение данного коагулянта в промышленности. Кроме того, в технологиях производства эмульсионных каучуков, где используются лентоотливочные машины, ВПК-402 не может быть использован, поскольку образующаяся крошка не обладает достаточно высокой липкостью. Это является причиной

дальнейших исследований по поиску более эффективных полимерных флокулянтов, лишенных данных недостатков. Полимеры на основе акриламида и малеиновой кислоты относятся к ряду доступных и сравнительно недорогих продуктов, обладающих уникальным комплексом прикладных свойств, которые можно изменять с помощью сополимеризации с другими мономерами. Кроме того, введение в цепь ПДАДМАХ мономерных звеньев с карбоксильными группами в случае применения малеиновой кислоты в качестве сомономера вносит отрицательные заряды и изменяет плотность заряда макромолекул, что, несомненно, повлияет на флокулирующую способность полученных продуктов со свойствами полиамфолита.

При этом необходимо отметить, что применению катионных полимерных материалов в производстве бутадиен-нитрильных каучуков в литературных источниках должного внимания уделено не было. Поэтому важное прикладное и научное значение имеет сравнительная оценка коагулирующей способности катионных сополимеров, различающихся плотностью зарядов, в процессе выделения каучуков разных марок (бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного).

Цель работы — оценка коагулирующей способности водорастворимых катионных сополимеров N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида (ДАДМАХ) с акриламидом (АА) и малеиновой кислотой (МК) при исследовании процесса выделения каучуков СКС-30АРК и СКН-40СНТ из латексов.

Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны: промышленные образцы бутадиен-стирольного латекса марки СКС-30АРК (АО «Воронежсинтезкаучук»), полученного в присутствии эмульгатора — мыла на основе диспропорционированной канифоли и смоляных кислот таллового масла, а также бутадиен-нитрильного латекса марки СКН-40СНТ (ФГУП «НИИСК»), синтезированного с применением алкилсульфонатного эмульгатора. Концентрация сухих веществ в них составляет 21,7 и 17% соответственно.

Сополимеры ДАДМАХ с акриламидом (соотношение мономеров 0,5:0,5 мол.:мол. в исходной смеси) синтезированы в водном растворе с применением $K_2S_2O_8$ (х.ч., ООО «Вектон») в качестве инициатора с концентрацией последнего $2 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ при температуре 60°C. Продукты совместной полимеризации осаждали ацетоном (х.ч., ООО «Вектон») и сушили в вакуумном сушильном шкафу при 60–65°C.

Сополимеризацию ДАДМАХ с малеиновой кислотой в водной среде проводили по методике [7], мольное соотношение мономеров составило 0,6:0,4 мол.:мол. Данное соотношение выбрано на основании данных работы [8], где отмечено, что в области концентрации кислоты 37 мол% состав сополимера ДАДМАХ с малеиновой кислотой совпадает с составом мономерной смеси.

Состав сополимеров, содержащих звенья ДАДМАХ, определяли титриметрическим методом с $AgNO_3$ (х.ч., ООО «Компонент-Реактив») согласно методике [9]. Для косвенной оценки величины молекулярной массы сополимеров ДАДМАХ с акриламидом проводили определение характеристической вязкости, которая составляет $[\eta] = 0,645$ дл $\cdot$ г $^{-1}$. Вискозиметрические исследования проводились в 0,1 М растворе NaCl для подавления полиэлектролитного эффекта в вискозиметре Уббеллоде при 25°C.

Для определения молекулярной массы сополимера ДАДМАХ с малеиновой кислотой использовали химический метод с установлением количества COOH-групп. Средняя молекулярная масса составила 4,9103 и была рассчитана по кислотному числу, определенному титрованием с КОН (х.ч., АО «ЭКОС-1») по методике.*

УФ-спектры регистрировали на спектрофотометре UV 1240 (Shimadzu).

Процесс коагуляции проводили по стандартной методике** с использованием водных растворов сополимеров и H_2SO_4 с исходными концентрациями ~2,0 мас% (подкисляющий агент добавляли из расчета 15 кг $\cdot$ т $^{-1}$ каучука). Образующуюся крошку каучука отделяли от водной фазы (серума), промывали на фильтре дистиллированной водой (аквадистиллятор электрический ДЭ-4М, Санкт-Петербург) и обезвоживали в сушильном шкафу при 80–85°C. Эффективность коагулирующего действия полимерных продуктов оценивали гравиметрически — по массе образующегося коагулюма и визуально — по прозрачности серума. Для исследования влияния температуры на коагуляцию образцы термостатировали при 20, 40 и 60 ± 1 °C. Полученные таким способом образцы каучука использовали для изготовления резиновых смесей и вулканизатов, которые в дальнейшем подвергали стандартным испытаниям.

* Кузнецова О. Н., Софьина С. Ю. Общая химическая технология полимеров: Учебное пособие. Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та, 2010. С. 109, 115–116.

** Пояркова Т. Н., Пикулин С. С., Пугачева И. Н., Кудрина Г. В., Филимонова О. Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Изд. Дом «Академия Естествознания», 2011. С. 50–51.

Результаты испытаний сравнивали с показателями контрольного образца [10], выделенного по традиционной технологии с использованием NaCl.

Основные физико-механические свойства для исследуемых резин были определены в соответствии с действующими государственными стандартами.*

Обсуждение результатов

Проведены исследования эффективности флокулирующего действия на двух латексах бутадиен-стирольном (СКС-30АРК) и бутадиен-нитрильном (СКН-40СНТ) промышленного производства (рис. 1). Масса образующегося коагулюма возрастает с увеличением расхода коагулирующего агента, а затем достигает максимального значения и снижается. Это объясняется тем, что при повышенных расходах катионного полиэлектролита происходит перезарядка глобул коагулируемого латекса, приводящая к повышению его стабильности. Полнота коагуляции из латекса СКС-30АРК флокулянт ДАДМАХ с малеиновой кислотой достигается при расходе $0.3 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ и $0.5 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ для сополимера ДАДМАХ с акриламидом.

Полученные данные не согласуются с результатами ранее опубликованной работы [10], где использовался сополимер со звеньями акриламида с величиной характеристической вязкости $0.21 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$. Это указывает на то, что определяющим фактором в процессе выделения каучука методом флокуляции является скорость диффузии флокулянта к поверхности каучуковых глобул, которая в случае высокомолекулярного синтезированного нами сополимера ($[\eta] = 0.645 \text{ дл} \cdot \text{г}^{-1}$) должна быть существенно меньше, чем у низкомолекулярного. Меньший расход сополимера с малеиновой кислотой, по-видимому, связан с присутствием в молекуле большего количества катионных групп (0.62 мол. доли), поскольку ДАДМАХ является более активным сомономером в отличие от системы с акриламидом [8].

Полнота коагуляции из латекса СКН-40СНТ при использовании сополимера ДАДМАХ с акриламидом достигается при расходе $22 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$, а при использовании флокулянта со звеньями малеиновой

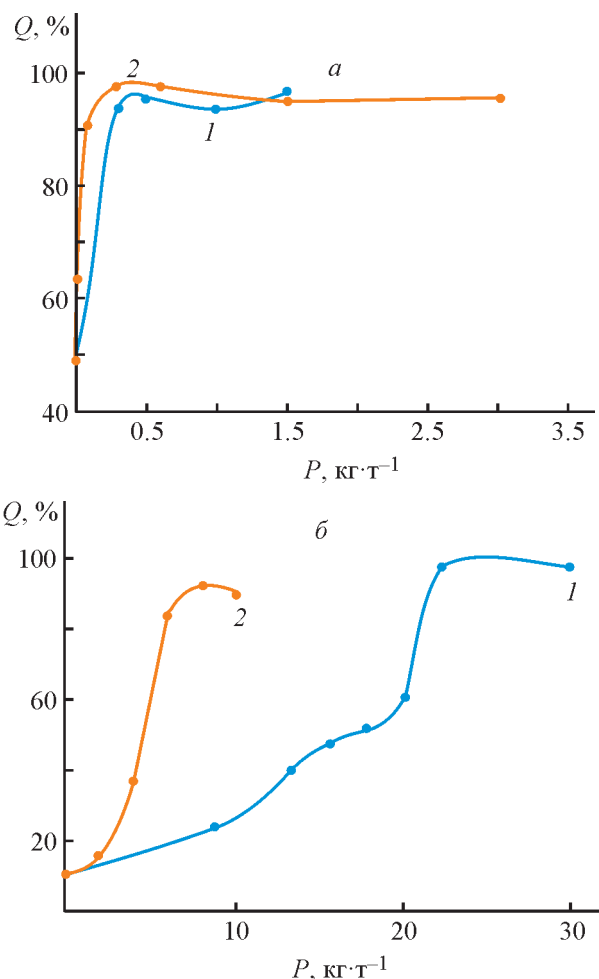


Рис.1. Зависимость доли выделенного полимера из латексов СКС-30АРК (а) и СКН-40СНТ (б) от расхода сополимеров (расход H_2SO_4 — $15 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука, 20°C). 1 — *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорид (0.35 мол. доли) с акриламидом, 2 — *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмонийхлорид (0.62 мол. доли) с малеиновой кислотой.

кислоты — $8 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$. Большой расход одних и тех же полимерных коагулянтов в случае исследованного бутадиен-нитрильного латекса обусловлен его повышенной устойчивостью из-за непосредственного взаимодействия со средой полярных CN-групп, содержащихся в полимере. Эта зависимость коррелирует с известной технологической практикой: расход электролита NaCl для выделения нитрильных каучуков увеличивается в 3–5 раз по сравнению с бутадиен-стирольными [2]. Эффективность коагулирующего действия исследуемых полимеров с катионными группами связана, по-видимому, с возникновением нерастворимых комплексов, которые образуются при их взаимодействии с анионными ПАВ, содержащимися в качестве стабилизаторов и эмульгаторов коллоидных систем. В результате этого взаимодействия

* ГОСТ Р 54552–2011. Каучуки и резиновые смеси. Определение вязкости, релаксации напряжения и характеристик подвулканизации с использованием вискозиметра Муни.

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

ГОСТ 9.066–76. Резины. Метод испытаний на стойкость к старению при воздействии естественных климатических факторов.

уменьшается или утрачивается поверхностный отрицательный электрический заряд и снижается электростатический защитный потенциальный барьер, что приводит к коагуляции.

Латексы бутадиен-стирольных и других каучуков обычно содержат не только эмульгаторы — соли карбоновых (или сульфо-) кислот, но и стабилизатор — лейканол (продукт взаимодействия формальдегида и натриевых солей β -нафталинсульфокислоты). При коагуляции в кислой среде карбоксилсодержащие стабилизаторы из-за гидролиза утрачивают эмульгирующую способность, но лейканол сохраняет ее и в кислой среде. Поэтому взаимодействие лейканола с катионными органическими реагентами — важный элемент их коагулирующего действия [11]. Для доказательства этого взаимодействия был проведен химический анализ серума, образующегося после коагуляции латекса СКС-30АРК сополимером ДАДМАХ с акриламидом, на содержание в нем лейканола. Анализ показал, что содержание лейканола в серуме составляет $15 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$, это примерно в 14 раз меньше, чем в серуме после выделения каучука коагулянтном NaCl . Образование сополимером комплекса с лейканолом также подтверждается с помощью УФ-спектроскопии (рис. 2), поскольку в спектре комплекса ДАДМАХ–АА–лейканол присутствуют полосы поглощения в области 200 и 227 нм, характерные для индивидуального сополимера и лейканола соответственно.

Концентрация дисперсной фазы $c_{\text{д.ф}}$ имеет важное значение в процессе выделения каучука из латекса, особенно при действии органических коагулянтов, что следует из результатов работы [4]. Она может изменяться в достаточно широких пределах в реальных промышленных масштабах, что окажет существенное влияние на расход катионного электролита. В работе изучено влияние этого фактора на полноту выделения каучука из латекса СКН-40СНТ сополимером N,N -диаллил- N,N -диметиламмонийхлорида с малеиновой кислотой. Показано, что уменьшение концентрации дисперсной фазы с 17.8 до 8.9% (разбавление в 2 раза) приводит к снижению выхода образующегося коагулюма до 41% против 93% для исходного латекса. При указанном разбавлении наблюдается не только снижение флокулирующего действия сополимера, но и изменяется характер закономерностей, так как повышение его расхода (с 8 до $10 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$) приводит не к увеличению, а к уменьшению массы образующейся крошки каучука. Подобное явление уже описывалось в литературе, где авторы [12] отмечали, что в разбавленных и концентрированных системах механизм агрегации частиц различен, что обусловлено

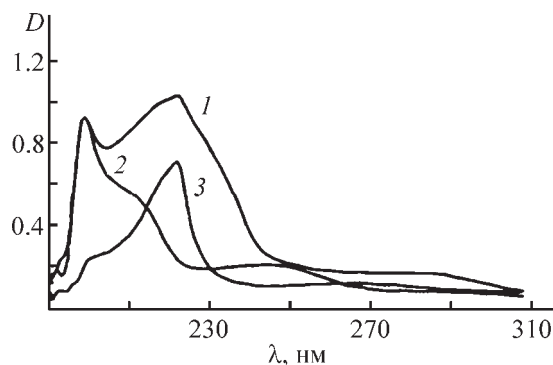


Рис. 2. УФ-спектры поглощения.

1 — комплекс сополимер N,N -диаллил- N,N -диметиламмонийхлорида с акриламидом–лейканол, 2 — сополимер N,N -диаллил- N,N -диметиламмонийхлорида с акриламидом, 3 — лейканол.

различиями в кинетике релаксационных процессов полимерных цепей коагулянта, адсорбирующихся на поверхности частиц [13]. Аналогичная закономерность по влиянию концентрации дисперсной фазы на выход образующейся крошки каучука была получена в [4] при коагуляции латекса СКС-30АРК данным сополимером.

Температура является основным производственным параметром процесса выделения каучука из латекса (рис. 3). При увеличении расхода сополимера ДАДМАХ с малеиновой кислотой до 8 и $10 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ не происходит каких-либо изменений по выходу коагулюма. При 60°C достигается полное подавление

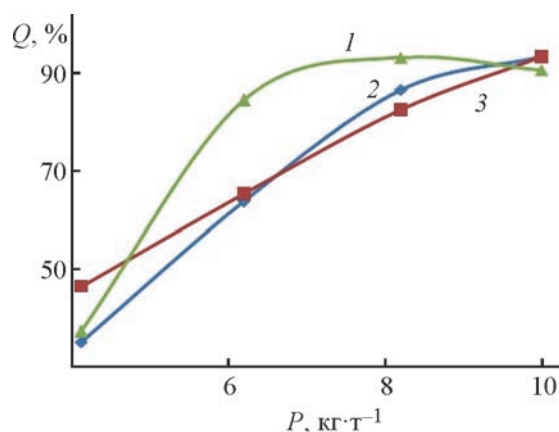


Рис. 3. Зависимость доли выделенного полимера из латекса СКН-40СНТ от концентрации сополимера N,N -диаллил- N,N -диметиламмонийхлорида с малеиновой кислотой при различных температурах (концентрация дисперсной фазы — 17.8%).

Температура ($^\circ\text{C}$): 1 — 20, 2 — 40, 3 — 60.

Свойства резиновых смесей и вулканизатов на основе каучука СКС-30АРК

Показатель	Норма ГОСТ 15627–2019	Контрольный образец (коагулянт NaCl) [10]	Экспериментальный образец (коагулянт сополимер ДАДМАХ с акриламидом)
Вязкость по Муни	45–58	52.0	55.0
Пластичность по Карреру, усл. ед.	—	0.34	0.30
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22.5	22.3	24.0
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 420	550	560
Относительная остаточная деформация, %	не больше 20	14	12
Коэффициент старения (100°C, 72 ч):	—		
по прочности		0.63	0.72
по относительному удлинению		0.38	0.44

Примечание. «—» — показатель не регламентируется данным стандартом.

эффекта рестабиллизации, и флокуляция выходит на плато, отвечающее полному выделению каучука из латекса. Изменения эффективности выделения каучука из латекса при увеличении температуры не наблюдается, похожий эффект отмечен в [14], где в качестве коагулянта применен гомополимер ДАДМАХ. По-видимому, это связано с тем, что после полного связывания всех анионов, присутствующих в эмульсионной системе, в недиссоциирующие полиэлектролитные комплексы процесс перестает зависеть от теплового движения латексных частиц.

При применении в промышленности нового флокулянта для выделения каучуков из латексов актуален вопрос о его влиянии (или продуктов его взаимодействия с эмульгаторами) на физико-механические и потребительские свойства получаемых каучуков, резиновых смесей и вулканизатов (см. таблицу). Свойства вулканизатов, полученных на основе каучуков, выделенных с помощью сополимера, соответствуют показателям, которые указаны в ГОСТ 15627–2019.* Однако данные продукты характеризуются большей устойчивостью к тепловому старению по сравнению с контрольным образцом, аналогичные показатели установлены для вулканизатов, выделенных с применением полиакриламида [15].

Выводы

Показана возможность использования сополимеров *N,N*-диаллил-*N,N*-диметиламмоний хлорида с акриламидом и малеиновой кислотой, характеризу-

ющихся высокой эффективностью коагулирующего действия, в технологии выделения бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков из латексов. Отмечается ряд положительных особенностей применения данных сополимеров:

— выделение каучука происходит при меньших расходах коагулирующих агентов (примерно в 100–200 раз меньше по сравнению с неорганическими солями и на 25% меньше по сравнению с расходом промышленного ВПК-402), что выгодно с экономической точки зрения;

— повышается экологичность процесса, поскольку существенно уменьшается содержание гепатотоксичного диспергатора лейканола в серуме;

— приготовленные на их основе резиновые смеси по физико-механическим характеристикам соответствуют показателям, заложенным в действующей нормативно-технической документации.

Таким образом, данная технология выделения является перспективной и может конкурировать с реально применяющимися технологиями в промышленных масштабах.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

М. В. Сергеев и В. Н. Вережников — выполнение экспериментов по коагуляции; Е. В. Чурилина и Г. В. Шаталов — выполнение экспериментов по синтезу сополимеров и анализу их свойств, поиск литературы; С. С. Никулин — определение цели и

* ГОСТ 15627–2019. Межгосударственный стандарт. Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и бутадиен-стирольный СКС-30АРК.

объектов исследования с подборкой методик проведения экспериментов по коагуляции латексов.

Информация об авторах

Чурилина Елена Васильевна, к.х.н., доцент
РИНЦ Autor ID: 641071

Никулин Сергей Саввович, д.т.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8141-8008>

Вережников Виктор Николаевич, д.х.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-8785-7178>

Шаталов Геннадий Валентинович, д.х.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1865-4032>

Сергеев Марк Вячеславович
ORCID: <http://orcid.org/0009-0000-2635-4710>

Список литературы

- [1] Папков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж: изд-во ВГУИТ, 2015. С. 3–10.
- [2] Аверко-Антонович Л. А., Аверко-Антонович Ю. О., Давлетбаева И. М., Кирпичников П. А. Химия и технология синтетического каучука. М.: КолосС, 2008. С. 239–261.
- [3] Орлов Ю. Н. Влияние степени полимеризации катионного полиэлектролита на его дозировку при проведении коагуляции латексов синтетических эмульсионных каучуков // Вестн. ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1 (79). С. 318–324.
<https://doi.org/10.20914/2310-1202-2019-1-318-324>
- [4] Вострикова Г. Ю., Никулин С. С. Катионные полиэлектролиты в технологии выделения каучуков из латекса. Lambert Academic Publishing, Saarbrücken, Германия, 2020. С. 14–15, 47–57.
- [5] Один А. П., Рачинский А. В. Усовершенствованный метод выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков с использованием органических коагулянтов // Каучук и резина. 2009. № 3. С. 2–4. EDN: TACHNN. https://www.elibrary.ru/download/elibrary_22578638_85972878.pdf
- [6] Фам К. Д., Гайдадин А. Н., Горковенко Д. А., Навроцкий В. А. Коагуляция латексов натурального каучука и поливинилхлорида // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 2. С. 273–278. EDN: YRVMCI [Pham Kim Dao, Gaidadin A. N., Gorkovenko D. A., Navrotskiy V. A. Coagulation of natural rubber and polyvinyl chloride latices // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 2. P. 320–324.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218020234>].
- [7] Воробьева А. И., Сагитова Д. Р., Колесов С. В., Монаков Ю. Б. Радикальная сополимеризация N,N-диаллил-N,N-диметиламмонийхлорида и малеиновой кислоты в растворителях различной природы // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 6. С. 989–994. EDN: WKHYGT.
<https://elibrary.ru/item.asp?id=44518017>
[Vorob'eva A. I., Sagitova D. R., Kolesov S. V., Monakov Yu. B. Radical copolymerization of N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride and maleic acid in various solvents // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 6. P. 1046–1051.
<https://doi.org/10.1134/S1070427209060226>].
- [8] Воробьева А. И., Прочухан Ю. А., Монаков Ю. Б. Аллиловые соединения в реакциях радикальной полимеризации // Высокомолекуляр. соединения. Сер. С. 2003. Т. 45. № 12. С. 2118–2136. EDN: ONPUXT.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17255773>
- [9] Abdiyev K. Zh., Toktarbay Zh., Zhenissova A. Zh., Zhursumbaeva M. B., Kainazarova R. N., Nuraje N. The New effective flocculants — copolymers of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride and N,N-dimethylacrylamide // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2015. V. 480. P. 228–235.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.04.025>
- [10] Никулин С. С., Пояркова Т. Н., Мисин В. М. Перспектива применения сополимера N,N-диметил-N,N-диаллиламмонийхлорида с акриламидом в производстве бутадиен-стирольного каучука // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 5. С. 853–858. EDN: OHFQFR [Nikulin S. S., Poyarkova T. N., Misin V. M. Prospects for using the copolymer of N,N-dimethyl-N,N-diallylammonium chloride with acrylamide in production of butadiene-styrene rubber // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 5. P. 882–887.
<https://doi.org/10.1134/S1070427211050247>].
- [11] Папков В. Н., Гусев Ю. К., Блинов Е. В., Ривин Э. М. Регулирование процесса выделения бутадиен-нитрильных каучуков из латексов бессолевым методом // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2010. № 4. С. 7–10. EDN: NXLATX.
<https://www.elibrary.ru/item.asp?id=16516219>
- [12] Крючкова Н. В., Орлов Ю. Н., Леванова С. В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(α -метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N'-диметил-N-2-гидроксипропиламмонийхлорида. EDN: QFHANM // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 11. С. 1893–1897 [Kryuchkova N. V., Orlov Y. N., Levanova S. V. Recovery of emulsion butadiene-(α -methyl)styrene rubbers using a cationic polyelectrolyte, poly-N,N'-dimethyl-N-2-hydroxypropylammonium chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 11. P. 1978–1982.
<https://doi.org/10.1134/S1070427211110243>].
- [13] Pelssers E., Coen M., Stuart M., Fleer G. Kinetic aspects of polymer bridging: Equilibrium flocculation and nonequilibrium flocculation // Colloids and Surfaces. 1989. V. 38. N 1. P. 15–25.

- [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(89\)80139-8](https://doi.org/10.1016/0166-6622(89)80139-8)
- [14] *Вережников В. Н., Вострикова Г. Ю., Пояркова Т. Н.* Влияние хлорида натрия и температуры на эффективность выделения каучука из бутадиен-нитрильного латекса катионным полиэлектролитом // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 8. С. 1359–1362. EDN: PAMEDZ [*Verezhnikov V. N., Vostrikova G. Yu., Poyarkova T. N.* Effect of sodium chloride and temperature on the efficiency of rubber separation from butadiene-acrylonitrile latex with cationic polyelectrolyte // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 8. P. 1323–1326. <https://doi.org/10.1023/B:RJAC.0000008311.63112.91>].
- [15] Пат. 2760489 С1 РФ (опубл. 25.11.2021). Способ получения бутадиен-стирольного каучука.
-

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ ПУТЕМ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ С ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧЕЙ ЦЕПИ

© Г. О. Карпов, А. А. Моронцев, С. О. Ильин, М. У. Султанова,
В. О. Самойлов, М. В. Бермешев

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29, стр. 2
E-mail: karpov@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2022 г.

После доработки 8 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

Изучена радикальная сополимеризация этилена с винилацетатом с обратимой передачей цепи в присутствии азобисизобутиронитрила и ксанта в качестве агента передачи цепи. При варьировании условий реакции синтезированы продукты с содержанием звеньев винилацетата 12–42 мол%. Определены температуры стеклования и разложения синтезированных полимеров. Детально изучены реологические свойства сополимеров этилена с винилацетатом. Оценено влияние добавок синтезированных сополимеров на реологические характеристики дизельного топлива. Показано, что синтезированные сополимеры этилена с винилацетатом могут понижать предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

Ключевые слова: сополимеры этилена с винилацетатом; ОПЦ-полимеризация; радикальная сополимеризация; депрессорные присадки; дизельные топлива

DOI: 10.31857/S0044461823010085; EDN: HUSXZW

Радикальная (со)полимеризация является одним из наиболее широко используемых процессов для промышленного получения высокомолекулярных соединений. Традиционный процесс радикальной (со)полимеризации имеет ряд серьезных ограничений, которые касаются контроля над молекулярно-массовыми характеристиками получаемых продуктов. Значительного прогресса в этом направлении удалось добиться при проведении процесса радикальной (со)полимеризации по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агентов обратимой передачи цепи [1, 2].

Одними из востребованных продуктов, получаемых методом радикальной сополимеризации, являются сополимеры этилена с винилацетатом. Введение звеньев полярного сомономеров обеспечивает улучшение механических и адгезионных характеристик материала, а также повышает растворимость высокомолекулярных продуктов в органических средах. Соплимеры этилена с винилацетатом находят приме-

нение в качестве, в частности, депрессорных компонентов присадок для улучшения текучести дизельного топлива при низких температурах [3, 4]. Для таких присадок рекомендованы в основном сополимеры, содержащие в макромолекуле 20–40 мол% звеньев винилацетата, характеризующиеся молекулярной массой от $1 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$ и имеющие разветвленность, при которой число боковых метильных групп составляет около 8.5 на 100 групп CH_2 .^{*} Добавление таких присадок в дизельные топлива позволяет достичь существенного понижения предельной температуры фильтруемости до -20°C относительно исходного топлива.

Цель работы — исследование серии сополимеров этилена с винилацетатом, полученных путем радикальной сополимеризации по механизму обратимой передачи цепи, для установления взаимосвязи между составом

^{*} Данилов А. М. Применение присадок в топливах: Справочник. СПб: ХИМИЗДАТ, 2010. С. 219–240.

сополимеров и их способностью понижать предельную температуру фильтруемости дизельного топлива.

Экспериментальная часть

Винилацетат (99%, Sigma-Aldrich, кат. номер 203-545-4) и диметилкарбонат (99%, ООО «Кемикал Лайн») перед использованием осушали над CaH_2 (х.ч., Clearsynth), очищали с помощью вакуумной перегонки и хранили в аргоне (99.998%, ООО «НИИ КМ»). Азобисизобутиронитрил (99%, ООО «Кемикал Лайн») перекристаллизовывали из раствора в метаноле (х.ч., АО «Вектон»). Молекулярные сита 3 Å (Carl Roth) прокаливали при температуре 250°C в течение 6 ч. Сероуглерод (99.5%, ООО «Русхим.ру»), этилбром-ацетат (98%, Sigma-Aldrich, кат. номер 203-290-9), KOH (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), деионизированную воду (ООО «Смолы»), диэтиловый эфир (99.8%, AppliChem GmbH), дихлорметан (99.8%, AppliChem GmbH), гексан (х.ч., ООО «Компонент-Реактив»), этилен (99.9%, ООО «ТЕХГАЗСНАБ»), гидрохинон (х.ч., АО «ЛенРеактив») использовали без предварительной очистки. Для регистрации спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР) использовали CDCl_3 (99.96%, Sigma-Aldrich, кат. номер 212-742-4).

^1H ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометре Bruker AVANCE III HD (400 МГц) при частоте 400.1 МГц. Химические сдвиги сигналов определяли относительно сигналов остаточных протонов CDCl_3 (7.24 м. д.).

Калориметрические исследования выполняли на дифференциальном сканирующем калориметре TA-4000 (Mettler) с ячейкой DSC-30 при скорости повышения температуры 20 град·мин⁻¹ в атмосфере аргона. Термогравиметрический анализ сополимера этилена с винилацетатом с молекулярной массой $M_n = 2200$ и долей звеньев винилацетата 30% производили с помощью прибора Perkin Elmer TGA-7 при скорости повышения температуры 10 град·мин⁻¹.

Рентгенографический анализ сополимера этилена с винилацетатом с молекулярной массой $M_n = 2200$ и долей звеньев винилацетата 30% осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М (АО «ИЦ «Буревестник») в режиме регистрации пропускаемого излучения (асимметричный, фокусирующий на детектор, кварцевый монохроматор на первичном пучке). Использовали CuK_α -излучение. Сканирование дифракционной картины проводили в «пошаговом режиме» с шагом $\Delta 2\theta = 0.04^\circ$ и временем накопления $\tau = 10$ с.

Анализ молекулярных масс полимеров проводили с помощью гелепроникающей хроматографии на системе Agilent 1280 Infinity II (колонка Agilent

PLgel MiniMIX-B, 4.6×250 мм, 10 мкм) с дифференциальным рефрактометром [1260 GPS/SEC MDS RI Detector; элюент — тетрагидрофуран (99%, AppliChem GmbH); скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹]. Молекулярные массы рассчитывали по стандартной методике* относительно стандартных образцов монодисперсного полистирола (Agilent, кат. номер PL2010-0105).

Определение предельной температуры фильтруемости дизельных топлив на холодном фильтре осуществляли на автоматическом аппарате ПТФ-ЛАБ-11 (АО «ЛОиП») согласно стандартной методике.** Было проведено по два определения предельной температуры фильтруемости для каждого образца дизельного топлива. Погрешность измерения температуры составляла $\pm 1^\circ\text{C}$.

Реологические свойства исследовали на ротационном реометре Discovery HR 30 (TA Instruments) с использованием измерительной системы конус–плоскость с диаметром плоскости 25 мм и углом между конусом и плоскостью 2° . Температурные зависимости эффективной вязкости (η) сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2785$, доля звеньев винилацетата 26%) определяли при понижении температуры со скоростью 2 град·мин⁻¹ от 20 до -20°C при постоянном напряжении сдвига 1 Па. Зависимости модуля накопления (G') и модуля потерь (G'') от угловой частоты (ω) при -20°C устанавливали при малой амплитуде деформации 0.01% при варьировании угловой частоты в диапазоне 0.0628–628 рад·с⁻¹ для растворов сополимеров этилена с винилацетатом (образец Э-Ва-950 с молекулярной массой $M_n = 950$ и долей звеньев винилацетата 11%; образец Э-Ва-2377 с молекулярной массой $M_n = 2377$ и долей звеньев винилацетата 12%) в дизельном топливе (содержание сополимеров в растворах 210 м. д.). Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (σ) измеряли при -20°C путем ступенчатого повышения скорости сдвига от 10^{-3} до 10^3 с⁻¹. Расчет реологических характеристик проводили согласно стандартным уравнениям,*** относительная погрешность при их определении не превышала 5%.

* ГОСТ 33418–2015. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение средней молекулярной массы и среднего молекулярно-массового распределения полимеров методом гелепроникающей хроматографии.

** ГОСТ 22254–92. Метод определения предельной температуры фильтруемости на холодном фильтре.

*** Шрамм Г. Основы практической реологии и реометрии / Пер. с англ. И. А. Лавыгина / Под ред. В. Г. Куличихина. М.: КолосС, 2003 С. 226–229.

В качестве базового топлива при исследовании низкотемпературных свойств использовали гидроочищенную дизельную фракцию, не содержащую присадок (ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»). Плотность базового топлива при 20°C составляла 820 кг·м⁻³, температуры отгона 5 и 95% — 185 и 350°C соответственно. Структурно-групповой состав дизельного топлива определен методом двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (табл. 1). Условия получения данных: колонка 1 — фаза Rxi-17Sil (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм, Agilent), колонка 2 — фаза Rxi-5Sil (1.7 м × 0.10 мм × 0.10 мкм, Agilent), газ-носитель — гелий (99.995%, ООО «ТЕХГАЗСНАБ»), скорость потока через колонку 1 мл·мин⁻¹, деление потока 1:10, температура инжектора 300°C, температурный режим 1-й печи — начальная температура 50°C (2 мин), далее нагрев со скоростью 3 град·мин⁻¹ до 320°C, далее выдержка 5 мин; температура 2-й печи и модулятора поддерживается на 10°C выше, чем температура 1-й печи. Время модуляции на модуляторе — 6 с. Режим работы масс-спектрометра: ионизация электронами (70 эВ), температура ионного источника 230°C, диапазон детектируемых масс 35–520, скорость регистрации 100 спектров/с.

Синтез этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетата проводили путем взаимодействия КОН и CS₂ в сре-

де метанола с последующим добавлением раствора этилбромацетата в диэтиловом эфире при температуре 0°C согласно методике [5]. Выход 63%.

¹H ЯМР (400 МГц, CDCl₃, м. д.): 4.21–4.16 к (2H), 4.14 с (3H), 3.90 с (2H), 1.27–1.24 т (3H).

Радикальная сополимеризация этилена с винилацетатом в присутствии агента обратимой передачи цепи. В стеклянной вialsе емкостью 4 мл готовили раствор, содержащий 2.4 мг азобисизобутиронитрила (0.014 ммоль), 28 мг этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетата (0.14 ммоль) и 1 мл дихлорметана. Полученную смесь добавляли к раствору винилацетата (0.6 г, 6.9 ммоль) в 3 мл дихлорметана, после чего раствор переносили в предварительно завакуумированный и заполненный этиленом реактор из нержавеющей стали, снабженный магнитной мешалкой и герметичными клапанами. Затем реактор заполняли этиленом до достижения необходимого давления (65 атм). Реакционную смесь нагревали до температуры 70°C с помощью термостата и выдерживали при данной температуре в течение 6 ч при перемешивании. По окончании реакции систему охлаждали до комнатной температуры с помощью холодной воды, после чего стравливали избыточное давление. Реакционную массу переносили в стеклянную вialsу емкостью 8 мл, снабженную 3 мг гидрохинона, удаляли растворитель с помощью роторного испарителя. Остаток сушили при пониженном давлении в течение 6 ч. Выход сополимера — 0.33 г.

Таблица 1

Состав гидроочищенной дизельной фракции (ООО «ЛУКОЙЛ-Волгограднефтепереработка»), используемой в исследовании

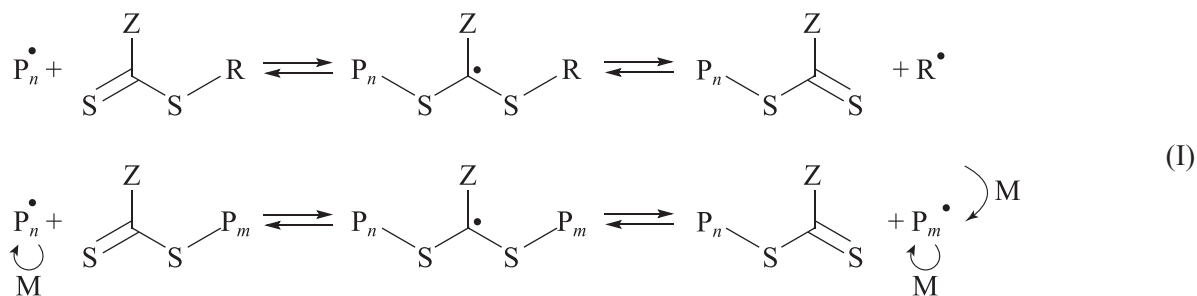
Класс органических компонентов	Содержание компонента, %
Алканы	33.493
Нафтенy	27.984
Бициклические углеводороды	16.803
Бензолы	7.036
Нафталины	0.757
Инданы, тетралины	8.516
Индены	1.76
Бифенилы	0.366
Флуорены	0.065
Полициклические ароматические углеводороды	0.013
Адамантаны	0.515
Трициклические нафтенy	0.744
Не классифицировано	2.688
Доля n-алканов в алканах	45.59

Обсуждение результатов

Радикальная полимеризация по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агентов обратимой передачи цепи является одним из наиболее изученных способов получения сополимеров этилена с полярными сомономерами, в частности с винилацетатом. Контроль полимеризации достигается за счет использования тиокарбонильных соединений (Z—C(=S)—S—R), которые обеспечивают равновесие между активными центрами полимеризации (макрорадикалами) и временно неактивными макромолекулами («спящими» цепями) благодаря обратимой реакции переноса по схеме (I).

Одними из наиболее подходящих агентов обратимой передачи цепи в этом случае являются ксантаты [6, 7]. В данной работе в качестве агента обратимой передачи цепи применялся (этил 2-[(метокситиометил)тио]ацетат.

Радикальную ОПЦ-сополимеризацию этилена с винилацетатом проводили с использованием азобисизобутиронитрила в качестве инициатора в среде



где R и Z — структурные фрагменты агента обратимой передачи цепи, P_n и P_m — растущие макрорадикалы, M — мономер.

дихлорметана с варьированием условий реакции [схема (II), табл. 2]. Уменьшение концентрации винилацетата в реакционной смеси приводило к снижению выхода сополимеров, их молекулярных масс, а также содержания звеньев винилацетата в продуктах сополимеризации. Увеличение мольного отношения [Агент передачи цепи]:[Инициатор] с 1.4 до 10 привело к значительному снижению выхода сополимеризации, а также молекулярной массы сополимеров, что может быть связано с недостатком инициатора в системе. Увеличение времени реакции приводило к заметному увеличению выхода продуктов сополимеризации. Разбавление реакционной массы привело к уменьшению выхода продукта сополимеризации и его молекулярной массы, что может быть связано с обрывом цепи на ранних этапах реакции. Увеличения молекулярных масс продуктов сополимеризации удалось добиться при использовании диметилкарбоната в качестве растворителя. Данный растворитель не участвует в процессах передачи цепи, что способствует образованию сополимеров с более высокими значениями молекулярных масс [4, 8]. Для сополимеризации в среде дихлорметана была характерна низкая степень контроля над молекулярными массами продуктов — молекулярные массы продуктов существенно ниже теоретических, рассчитанных исходя из молекулярной массы мономеров, их конверсии и соотношения мономер/инициатор в предположении, что каждая молекула инициатора является источником только одной полимерной цепи ($M_n^{\text{эксп}} = 2270$,

$M_n^{\text{теор}} = 8830$). В то же время молекулярные массы сополимеров, полученных при использовании диметилкарбоната в качестве растворителя, незначительно отличаются от теоретических молекулярных масс ($M_n^{\text{эксп}} = 2377$, $M_n^{\text{теор}} = 1800$). В результате оптимизации условий проведения сополимеризации предложены условия (табл. 2) для контролируемого синтеза сополимеров винилацетата с этиленом с содержанием звеньев винилацетата в диапазоне 11–42 мол%, молекулярные массы которых удовлетворяют требованиям к депрессорным присадкам для дизельных топлив.

По данным рентгенофазового анализа синтезированный сополимер является аморфным (рис. 1). При этом на рентгенограмме сополимера присутствуют узкие рефлексы, свидетельствующие о присутствии кристаллической фазы с характерным межплоскостным расстоянием 3.14 Å в составе сополимера, что связано с высоким содержанием звеньев этилена в структуре сополимера.

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии полимер является стеклообразным с температурой стеклования в интервале $-60 \div -63^\circ\text{C}$ (рис. 2, а). При исследовании термической стабильности полимера методом термогравиметрического анализа установлена температура разложения 218°C (рис. 2, б). Масса зольных остатков при нагревании полимера в атмосфере воздуха до 600°C составляет 5% от исходной массы образца, что является привлекательным для использования данного полимера в качестве присадки к топливам: при введении по-

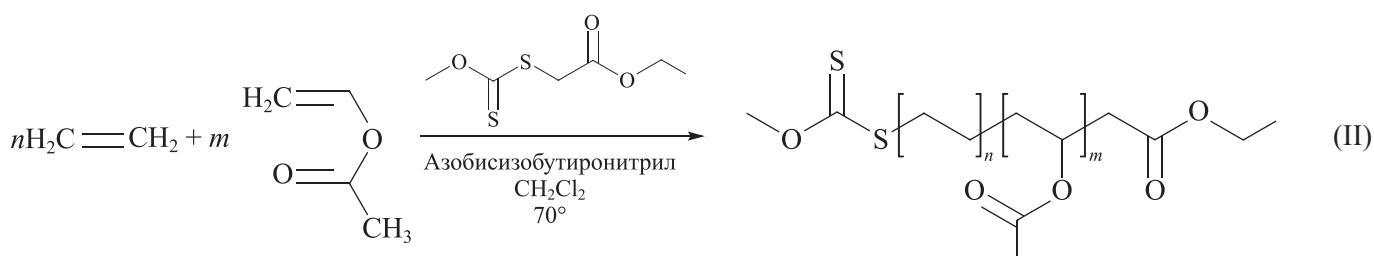


Таблица 2

Характеристика продуктов процесса радикальной сополимеризации этилена с винилацетатом, проводимого при различных условиях (давление этилена — 65 атм, растворитель — CH_2Cl_2)

Время реакции, ч	Растворитель	Концентрация винилацетата, М	Мольное отношение [Винилацетат]/[Инициатор]	Мольное отношение [Агент обратной передачи цепи]/[Инициатор]	Выход, г	Молекулярная масса M_n	Индекс полидисперсности $\bar{D}$	Содержание винилацетата в сополимере, мол%
3.5	CH_2Cl_2	3.9	389	1.4	1.05	5500	1.67	42
3.5	CH_2Cl_2	3.3	311	1.4	0.97	2200	2.30	31
3.5	CH_2Cl_2	2.7	233	1.4	0.36	2270	1.87	26
3.5	CH_2Cl_2	2.7	476	10	0.05	1000	1.87	19
6	CH_2Cl_2	2.7	476	10	0.26	2785	1.59	26
6	CH_2Cl_2	1.5	476	10	0.33	1220	1.60	16
6	CH_2Cl_2	1.0	476	10	0.20	950	1.92	11
3	Диметил-карбонат	1.0	476	10	0.11	1561	1.85	14
6	Диметил-карбонат	1.0	476	10	0.23	2377	1.71	12

лученных сополимеров в концентрациях от 200 до $500 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$ их вклад в повышение зольности составит от 0.001 до 0.003 мас% при допустимом значении зольности дизельных топлив 0.01 мас%.*

Реологическое поведение полимеров во многом определяет целесообразность их промышленного синтеза, что связано с необходимостью осуществления транспортировки вязких продуктов полимеризации через инженерные узлы без добавления растворителей. Температурные зависимости эффективной вязкости изучали при варьировании температуры от 25 до 120°C . Соплимер проявляет неньютоновское поведение при 25°C , что выражается в резком снижении его вязкости при напряжениях сдвига 5–10 Па (рис. 3). Более того, при меньших напряжениях сдвига сополимер не течет, т. е. напряжение ~5 Па можно рассматривать как величину его предела текучести. Предел текучести и неньютоновское поведение могут быть связаны с микрофазовым расслоением блоков сополимера и, возможно, частичной кристаллизацией одной из микрофаз [9]. При этом частично кристаллическая микрофаза формирует пространственную сетку, подобную сетке гелей, с прочностью, равной пределу текучести.

Повышение температуры до $50\text{--}100^\circ\text{C}$ превращает сополимер в ньютоновскую жидкость, поскольку его

вязкость перестает зависеть от условий деформирования. Это означает, что с ростом температуры совместимость между разными блоками возрастает, приводя к гомогенизации системы на микроуровне.

Переход от микрогетерогенного к гомогенному состоянию сополимера можно отследить по температурным зависимостям его вязкости, полученным в двух разных режимах деформирования (рис. 4). Измерение вязкости при высокой скорости сдвига 10 с^{-1} соответствует изучению системы с разрушенной микроструктурой, когда микрогетерогенность оказывает минимальное влияние на реологические

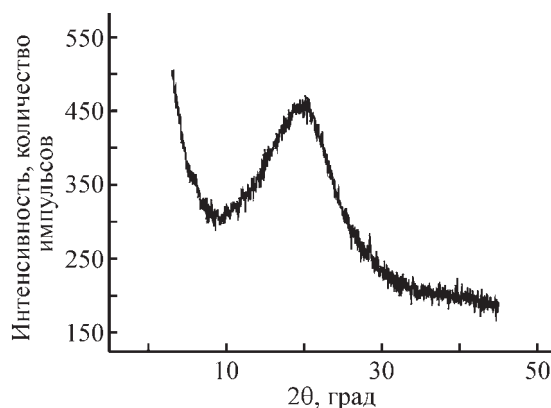


Рис. 1. Дифрактограмма сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2200$, доля звеньев винилацетата 30%).

* ГОСТ 32511–2013. Топливо дизельное ЕВРО. Технические условия.

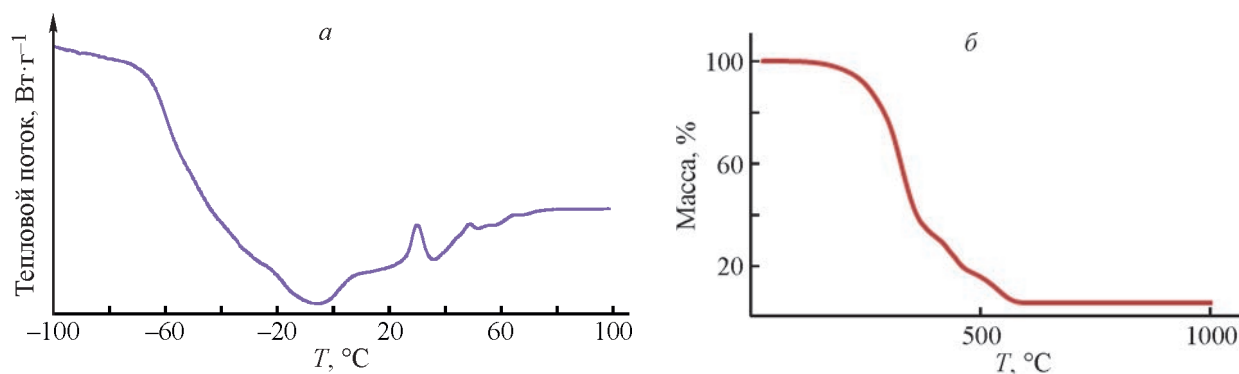


Рис. 2. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (а) и термогравиметрического анализа в атмосфере воздуха (б) сополимера этилена с винилацетатом ($M_n = 2200$, доля звеньев винилацетата 30%).

характеристики сополимера. Напротив, с целью изучения свойств системы с неразрушенной микроструктурой эксперименты следует проводить при низком напряжении сдвига 1 Па. Температурные зависимости вязкости совпадают при высоких температурах и существенно различаются при температурах ниже 34°C. Эту температуру можно рассматривать как точку микрофазового расслоения системы вследствие ухудшения совместимости между блоками или кристаллизации микрофазы одного из блоков.

Добавление сополимеров в концентрации 210 мг·кг⁻¹ к дизельному топливу приводило к некоторому улучшению фильтруемости (табл. 3). Были зарегистрированы более низкие предельные температуры фильтруемости (–14°C) образцов дизельного топлива, содержащих сополимеры с содержанием

звеньев винилацетата 26–31 мол%, по сравнению с топливом без добавок (–10°C).

Понижение температуры дизельного топлива монотонно повышает его вязкость вплоть до достижения температуры 8°C, после чего его вязкость начинает стремительно возрастать при дальнейшем понижении температуры (рис. 5). При температуре –12°C течение топлива полностью прекращается в условиях деформирования при напряжении сдвига 1 Па. Добавление полимерных присадок в топливо не вызывает заметного повышения его вязкости в области высоких температур, поскольку температурные зависимости вязкости накладываются друг на друга при температурах, превышающих –8°C. Различие проявляется при низких температурах, вызывающих кристаллизацию топлива. При этом отклонение от

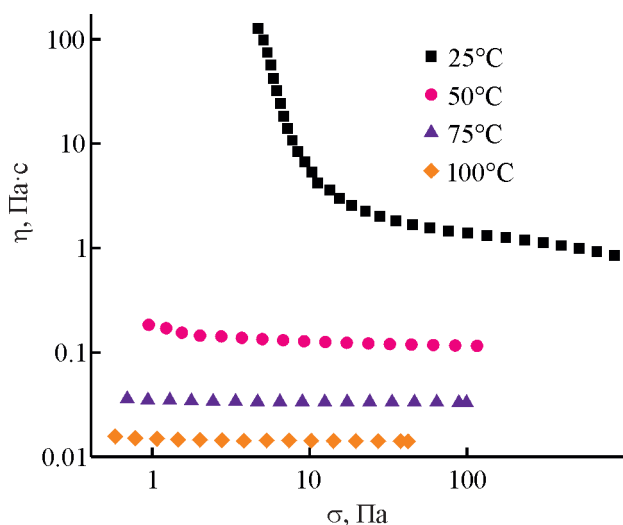


Рис. 3. Зависимость вязкости от напряжения сдвига сополимера этилена с винилацетатом при различных температурах.

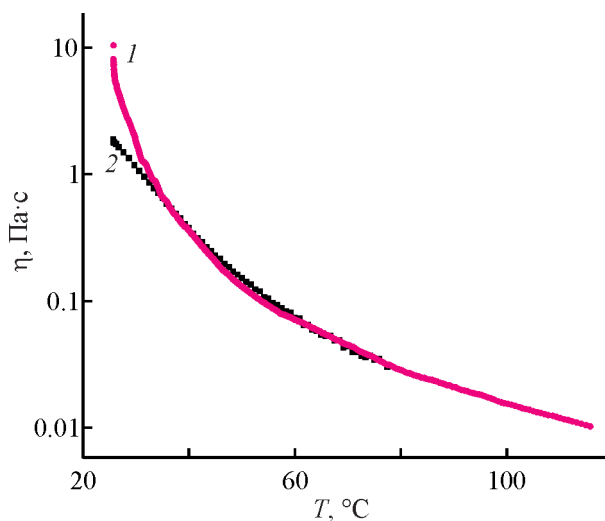


Рис. 4. Температурная зависимость вязкости сополимера этилена с винилацетатом при постоянном напряжении сдвига 1 Па (1) или постоянной скорости сдвига 10 с⁻¹ (2).

Таблица 3

Предельные температуры фильтруемости дизельного топлива, содержащего добавки сополимеров этилена с винилацетатом (концентрация добавок 210 м. д.)

Молекулярная масса сополимера M_n	Содержание винилацетата в сополимере, мол%	Предельная температура фильтруемости дизельного топлива, °C
Дизельное топливо без добавок		–9
1000	19	–7
2270	26	–9
950	11	–11
5500	42	–12
1220	16	–12
2377	12	–12
2200	31	–14
2785	26	–14

монотонного изменения вязкости образцов, содержащих присадки, наблюдается при той же температуре (-8°C), что и в случае исходного дизельного топлива, из чего следует, что полимерные добавки не подавляют кристаллизацию компонентов дизельного топлива. Однако введение добавок приводит к тому, что рост вязкости модифицированного топлива происходит не так интенсивно при понижении температуры, как рост вязкости исходного топлива. Особенно это заметно по смещению точки потери текучести в сторону низких температур. Если исходное топливо теряло текучесть при -12°C , то обе присадки смещают точку потери текучести одинаковым образом до -15°C .

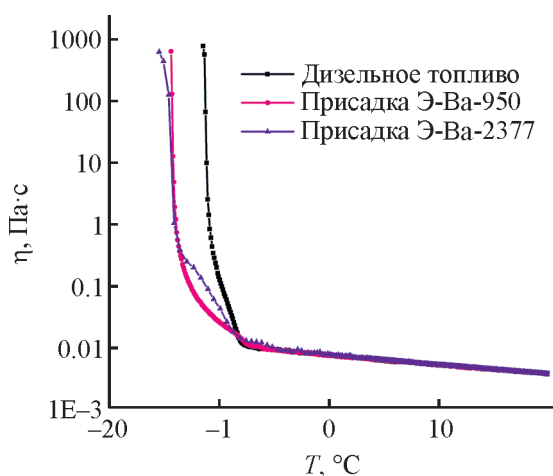


Рис. 5. Температурные зависимости вязкости при охлаждении дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%), под постоянным напряжением сдвига 1 Па.

Потеря текучести в рассмотренных случаях связана с появлением структурной сетки из кристаллов топлива с прочностью около 1 Па. При условии отсутствия влияния полимерной присадки на полноту кристаллизации фракций топлива снижение температуры испытания должно одинаковым образом повышать объемное содержание кристаллов как в исходном топливе, так и в топливе с добавлением присадок. Однако наличие присадки может сказываться на размере кристаллов и их взаимодействии между собой, что должно в свою очередь отражаться на величине предела текучести. По данным кривых течения при одинаковой температуре -20°C исходное топливо и топливо, модифицированное образцом сополимера Э-Ва-950, имеют одинаковый предел текучести, равный 6 Па (рис. 6). В то же время использование образца сополимера Э-Ва-2377 с более высокой молекулярной массой (табл. 2) понижает предел текучести в 2 раза — до 3 Па. Снижение предела текучести может быть связано с адсорбцией полимерной присадки на их поверхности с подавлением образования коагуляционных контактов, что соответствует существующим представлениям о механизме действия депрессорных присадок в дизельных топливах нефтяного происхождения.

Еще одним способом оценить структурообразование в дисперсных системах является измерение частотных зависимостей модулей накопления и потерь. Модуль накопления исходного топлива превышает модуль потерь в широкой области частот (рис. 7), т. е. топливо ведет себя как типичное твердое тело. Понижение температуры вызвало кристаллизацию части компонентов топлива, сформировавшиеся кристаллы которых образовали между собой коагуляци-

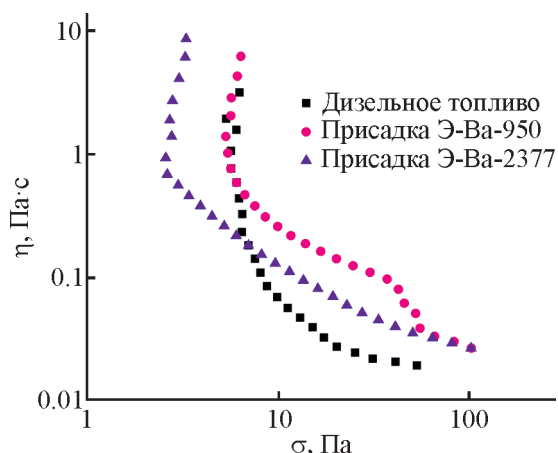


Рис. 6. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига при -20°C дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%).

онную сетку, придающую топливу свойства твердого тела. Добавление сополимера Э-Ва-950 не оказывает существенного влияния на свойства системы, так как топливо сохраняет поведение твердого тела (геля) при низкой температуре. Тем не менее в данном случае наблюдалось снижение значений модулей

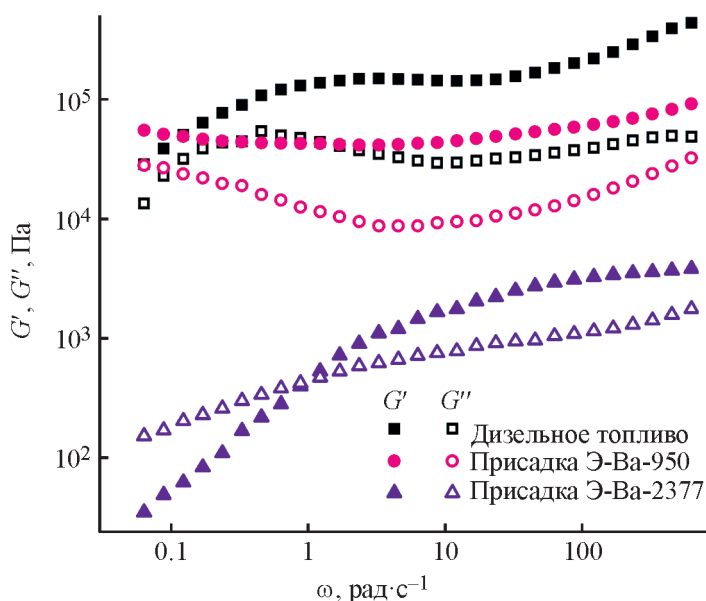


Рис. 7. Частотные зависимости модулей накопления и потерь при -20°C дизельного топлива и образцов дизельного топлива, содержащих синтезированные полимерные присадки Э-Ва-950 ($M_n = 950$, доля звеньев винилацетата 11%), Э-Ва-2377 ($M_n = 2377$, доля звеньев винилацетата 12%).

накопления и потерь, что косвенно свидетельствует о сокращении числа контактов между дисперсными кристаллами. Более сильный эффект оказывает добавка сополимера Э-Ва-2377, которая не только снижает значения модулей накопления и потерь, но и приводит к тому, что при низких угловых частотах модуль потерь превышает модуль накопления. Иными словами, при продолжительном времени наблюдения модифицированное топливо проявляет способность к пластическим деформациям, что может быть связано с подавлением взаимодействий между дисперсными кристаллами благодаря введению полимерной присадки. Это наблюдение подтверждается также меньшим пределом текучести закристаллизованного топлива при использовании данной присадки (рис. 6). Подобная разница в поведении образцов топлив с добавками сополимеров связана с различиями в молекулярных массах сополимеров Э-Ва-950 и Э-Ва-2377, поскольку доля полярных звеньев винилацетата, отвечающих за межмолекулярное отталкивание, в сополимерах Э-Ва-950 и Э-Ва-2377 практически одинакова (11 и 12% соответственно). По-видимому, с ростом молекулярной массы увеличивается количество блоков полиэтилена в структуре макромолекулы, что благоприятствует сокристаллизации с неполярными компонентами дизельного топлива. Благодаря этому макромолекулы сополимера Э-Ва-2377 препятствуют агрегации большего числа кристаллов по сравнению с низкомолекулярным образцом Э-Ва-950.

Выводы

Радикальная сополимеризация по механизму присоединения–фрагментации в присутствии агента обратимой передачи цепи позволяет получать сополимеры этилена и винилацетата с контролируемыми молекулярно-массовыми характеристиками и содержанием звеньев винилацетата. На примере использования агента обратимой передачи цепи на основе этил-2-[(метокситиометил)тио]ацетата продемонстрирована возможность синтеза аморфных сополимеров этилена и винилацетата с молекулярными массами (M_n) до 5500 и содержанием звеньев винилацетата в диапазоне 11–42 мол%. Введение синтезированных сополимеров этилена с винилацетатом в дизельное топливо не оказывает существенного влияния на образование кристаллов в дизельном топливе при низких температурах, однако приводит к подавлению взаимодействий между образующимися кристаллами, препятствуя их агрегации и понижая предельные температуры фильтруемости топлива ($\Delta T \sim -4^{\circ}\text{C}$).

Благодарности

Коллектив авторов выражает признательность к.х.н. Р. С. Борисову за установление структурно-группового состава дизельного топлива, исследуемого в работе, с использованием двумерной газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (FFZN-2022-0005) с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Г. О. Карпов, А. А. Моронцев разработали методику сополимеризации и провели синтез сополимеров; С. О. Ильин провел реологические исследования синтезированных сополимеров, а также дизельных топлив, содержащих добавки синтезированных сополимеров; М. У. Султанова, В. О. Самойлов определили предельные температуры фильтруемости дизельных топлив, содержащих добавки синтезированных сополимеров; М. В. Бермешев провел анализ синтезированных сополимеров методами рентгенофазового анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии.

Информация об авторах

Карпов Глеб Олегович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6838-5109>

Моронцев Александр Алексеевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8526-9302>

Султанова Мадина Утимуратовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1588-3486>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Ильин Сергей Олегович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7947-8845>

Бермешев Максим Владимирович, д.х.н., доцент

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Perrier S. 50th Anniversary perspective: RAFT polymerization — a user guide // *Macromolecules*. 2017. V. 50. P. 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>
- [2] Черникова Е. В., Сивцов Е. В. Полимеризация с обратимой передачей цепи по механизму присоединения–фрагментации: фундаментальные основы и практическая реализация // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 2017. Т. 59. № 2. С. 93–123. <https://doi.org/10.7868/s2308113917020139> [Chernikova E. V., Sivtsov E. V. Reversible addition-fragmentation chain-transfer polymerization: Fundamentals and use in practice // *Polym. Sci. Ser. B*. 2017. V. 59. N 2. P. 93–123. <https://doi.org/10.1134/S1560090417020038>].
- [3] Machado A. L. C., Lucas E. F., González G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a brazilian crude oil: Oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions // *J. Pet. Sci. Eng.* 2001. V. 32. P. 159–165. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(01\)00158-9](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(01)00158-9)
- [4] Zarrouki A., Espinosa E., Boisson C., Monteil V. Free radical copolymerization of ethylene with vinyl acetate under mild conditions // *Macromolecules*. 2017. V. 50. N 9. P. 159–165. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02756>
- [5] Chen Q. B., Zeng T. Y., Xia L., Zhang Z., Hong C. Y., Zou G., You Y. Z. A RAFT/MADIX method finely regulating the copolymerization of ethylene and polar vinyl monomers under mild conditions // *Chem. Commun.* 2017. V. 53. P. 10780–10783. <https://doi.org/10.1039/c7cc06341e>
- [6] Stenzel M. H., Cummins L., Roberts G. E., Davis T. P., Vana P., Barner-Kowollik C. Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: A Systematic variation in MADIX/RAFT agent structure // *Macromol. Chem. Phys.* 2003. V. 204. P. 1160–1168. <https://doi.org/10.1002/macp.200390089>
- [7] Zard S. Z. Discovery of the RAFT/MADIX process: Mechanistic insights and polymer chemistry implications // *Macromolecules*. 2020. V. 53. P. 8144–8159. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01441>
- [8] Grau E., Broyer J.-P., Boisson C., Spitz R., Monteil V. Unusual activation by solvent of the ethylene free radical polymerization // *Polym. Chem.* 2011. V. 2. N 10. P. 2328–2333. <https://doi.org/10.1039/C1PY00200G>
- [9] Ilyin S. O., Malkin A. Y., Kulichikhin V. G., Denisova Y. I., Krentsel L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Litmanovich E. A., Bondarenko G. N., Kudryavtsev Y. V. Effect of chain structure on the rheological properties of vinyl acetate-vinyl alcohol copolymers in solution and bulk // *Macromolecules*. 2014. V. 47. P. 4790–4804. <https://doi.org/10.1021/ma5003326>

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИКРОТРУБОК ХИТОЗАНА

© А. Б. Шиповская, Н. О. Гегель*, Т. С. Бабичева, А. А. Голядкина

Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского,

410012, г. Саратов, ул. Астраханская, д. 83

* E-mail: GegelNO@yandex.ru

Поступила в Редакцию 21 ноября 2022 г.

После доработки 10 марта 2023 г.

Принята к публикации 5 июля 2023 г.

Разработаны способы формирования полых цилиндрических структур с толщиной стенки в микрометровом диапазоне (микротрубок) из растворов хитозана в лимонной, молочной и гликолевой кислотах. В основе способов лежит межфазная реакция нейтрализации, индуцированная транспортом ионов (далее, ионно-индуцированная реакция), протекающая на границе раздела жидкость–жидкость или твердое тело–жидкость: реакция полимераналогичного превращения солевой формы полимера в основную в среде NaOH или триэтаноламина либо реакция формирования водонерастворимого полиэлектролитного комплекса с додецилбензосульфатом натрия. Проведен сравнительный анализ зависимости морфологических, структурных, упруго-пластических, физико-механических и биологических свойств структур от условий проведения химической реакции, природы органической кислоты и нейтрализующего реагента. Установлено, что микротрубки, полученные из раствора хитозана в гликолевой кислоте способом ионно-индуцированной нейтрализации на границе раздела твердое тело–жидкость в среде NaOH и триэтаноламина, обладают оптимальными показателями прочности и эластичности, сопоставимыми с аналогичными характеристиками фрагмента сонной артерии человека и ксеноперикардальной пластины. Гемо-, биосовместимость и контролируемая биodeградация данных образцов показывают перспективность применения полученных материалов в качестве аналогов биodeградируемых имплантов кровеносных сосудов.

Ключевые слова: хитозан; микротрубки; межфазная реакция нейтрализации; биodeградируемые протезы кровеносных сосудов

DOI: 10.31857/S0044461823010097; EDN: HUYTKR

К настоящему времени разработан и детально исследован широкий спектр хитозансодержащих материалов разного функционального назначения, прежде всего для фармацевтических и медико-биологических приложений [1–3]. Одно из новых направлений — получение из хитозана материалов в форме полых цилиндрических структур с толщиной стенки в микрометровом диапазоне (микротрубок). Такие материалы перспективны для использования в качестве имплантатов (протезов) кровеносных сосудов, мочеточников и нервных волокон [4, 5]. Основной подход к их получению заключается в формировании полый полимерной структуры на металлическом или пластиковом темплате с круглым поперечным сечением. Например, известно получение микротрубок на

вращающемся стержневом электроде методом электроформования растворов хитозана в муравьиной, концентрированной уксусной или трифторуксусной кислотах [6, 7].

Более экологичный способ формирования микро-трубчатых конструкций предусматривает выщелачивание нанесенной на вращающуюся пластиковую трубку глицериновой эмульсии хитозан-желатиновых микросфер [8] либо адсорбированного на капиллярном шаблоне уксуснокислого раствора хитозана (в том числе армированного сеткой хитозановых волокон) с последующим сшиванием генипином [9, 10].

Еще один вариант создания трубчатых каркасов — экструзия многокомпонентных гелей на основе карбоксиметилхитозана и альгиновой кислоты в коагу-

ляционную ванну с солями кальция с последующим образованием мостиковых сшивок Ca^{2+} с полианионами для придания материалу формоустойчивости [11].

Интересен также подход к получению твердофазной трубчатой формы (прекурсора углеродных микротрубок) путем самопроизвольного скручивания тонкой пленки ацетата хитозана в водной среде при 150°C [12].

Описанные в данных работах способы и подходы зачастую многостадийны, энергозатратны, а в ряде случаев предполагают использование дорогостоящего оборудования и агрессивных растворяющих сред. Сказанное предопределяет разработку более экологически безопасной и экономически целесообразной технологии формирования микротрубок хитозана, предусматривающей применение сравнительно простых методических подходов и биологически активных реагентов.

Традиционно для растворения хитозана (формирования его солевой формы) используют водные растворы уксусной или соляной кислот. Поскольку основное прикладное применение хитозансодержащих материалов — фармацевтика и медицина, а природа кислотного остатка оказывает существенное влияние на структуру и свойства конечного продукта, интересным как с научной, так и с практической точки зрения является использование для растворения хитозана биологически активных органических кислот: лимонной, молочной, гликолевой, аскорбиновой, аспарагиновой и др. [13–16]. Это позволяет не только варьировать физико-химические свойства получаемых материалов, но и объединить биохимические активности полимера и кислоты.

Процесс солеобразования и структурно-морфологические характеристики материала определяются не только кислотными свойствами, значением pH и ионной силы растворяющей среды, но и молекулярной структурой и объемом кислотного остатка, определяющими силу ионного взаимодействия полимер–кислота и количество формирующихся между свободными функциональными группами Н-связей [16, 17]. Так, хитозан в пленках, полученных из растворов уксусной и соляной кислот, характеризуется аморфно-кристаллическим упорядочением, а полученных из растворов в лимонной и молочной кислотах — практически полностью аморфным надмолекулярным упорядочением [16]. Наиболее низкое значение температуры стеклования имеет цитрат хитозана, что свидетельствует о более сильном взаимодействии цитрат-ионов с NH_3^+ -группами макроцепей. С увеличением объема противоиона уменьшается и разрывная

прочность материала. Авторы [17] обнаружили, что пленки, сформированные из растворов хитозана в лимонной и молочной кислотах, менее прочные, чем из раствора в уксусной кислоте. При этом образцы, полученные из растворов лактата хитозана, проявляют высокую эластичность.

Для перевода водорастворимой солевой формы хитозана в водонерастворимую основную форму проводят нейтрализацию протонированных аминогрупп, выдерживая образец в среде NaOH (другие щелочные реагенты практически не используются). Изменяя условия реакции нейтрализации, индуцированной ионами OH^- , можно получать хитозансодержащие материалы разной морфоструктуры, в том числе периодической (типа осадков Лизеганга). В частности, гидрогели со слоисто-ориентированным упорядочением получают выдерживанием раствора ацетата хитозана, помещенного в пресс-форму, в среде NaOH [18]. Ориентация слоев наблюдается вдоль направления диффузии ионов OH^- , а их количественные характеристики согласуются с феноменом Лизеганга. В работе [19] формируют гидрогели хитозана аналогичной структуры многократным чередованием депротонирования ацетата хитозана в щелочной среде с промывкой в воде вплоть до полной нейтрализации протонированных аминогрупп, что приводит к образованию периодических слоев.

Нейтрализованную водонерастворимую форму хитозана получают и посредством формирования поликомплексов с противоположно заряженными полиэлектролитами или поверхностно-активными веществами [2, 20, 21]. Не исключено, что реакции полимер-аналогичного превращения соль→основание хитозана и комплексообразования с поверхностно-активными веществами могут быть весьма результативными и при получении полых цилиндрических структур. Кроме того, представляется целесообразным варьирование природы кислоты-растворителя хитозана и нейтрализующего реагента в данном процессе.

Цель работы — получение полых цилиндрических структур из растворов хитозана в органических кислотах с использованием межфазной реакции ионно-индуцированной нейтрализации солевой формы полимера.

Экспериментальная часть

В работе использовали хитозан со средневязкостной молекулярной массой 700 кДа и степенью деацетилирования 80 мол% (ЗАО «Биопрогресс»); биологически активные карбоновые гидроксикисло-

ты, показавшие большой потенциал при получении хитозансодержащих материалов биомедицинского назначения [15–17]: лимонную ($\geq 99.8\%$, АО «База № 1 Химреактивов»); молочную (80% , АО «Вектон») и гликолевую (70% , Sigma-Aldrich, кат. № 8.14662); нейтрализующие реагенты: NaOH (АО «База № 1 Химреактивов»), триэтаноламин (АО «База № 1 Химреактивов») и додецилбензосульфат натрия ($\geq 99\%$, Sigma-Aldrich, кат. № 436143); соли NaCl, Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 (АО «База № 1 Химреактивов»); лизоцим (ООО «Медиген»); нингидрин (ООО «Диаэм»); кармуазин (краситель пищевой E122, ООО «Ялога-НТ»); дистиллированную воду, полученную на аквадистилляторе ДЭ-10М (ООО «Завод «Электромедеоборудование»); этиловый спирт (96.3% , «Экстра», ООО «Абсолют»); хлоргексидин биглюконат (0.05% , ООО «Петрофарм»). Все химические вещества квалификации х.ч.

Растворы хитозана концентрации $2.0\text{--}4.0\text{ мас}\%$ готовили растворением воздушно-сухой навески порошка полимера в водном растворе 5% -ной лимонной, 1.5% -ной молочной и 1.5% -ной гликолевой кислот при перемешивании на магнитной мешалке в течение $5\text{--}7\text{ ч}$ при комнатной температуре. Выбор концентрации кислот обусловлен их растворяющей способностью в отношении хитозана и соблюдением максимального мольного соотношения кислота:полимер, не превышающего $2.0\text{--}2.2$ моль:осново-моль, с целью минимизирования присутствия в системе несвязанной кислоты.

Микротрубки хитозана получали межфазной реакцией ионно-индуцированной нейтрализации (реакция полимераналогичного превращения солевой формы полимера в основную в среде 5% -ного NaOH или 50% -ного триэтанолamina) либо реакцией формирования водонерастворимого полиэлектролитного комплекса с 0.1 М додецилбензосульфатом Na, протекающей на границе раздела жидкость–жидкость (способ 1) или твердое тело–жидкость (способ 2) [22].

Способ 1. Раствор полимера адсорбировали на стеклянном стержне диаметром $d = 5\text{--}10\text{ мм}$ либо металлической проволоке с $d = 0.3\text{ мм}$, погружали вертикально в раствор нейтрализующего реагента и выдерживали 12 ч до полной нейтрализации солевой формы хитозана.

Способ 2. Стержень с адсорбированным раствором солевого хитозана выдерживали 1 мин в нейтрализующей среде, сушили 1 ч в термошкафу ШСУ-М (ОАО «Электроприбор») при 50°C до формирования воздушно-сухого материала и вновь выдерживали $3\text{--}12\text{ ч}$ в среде нейтрализующего реагента.

Полученный образец снимали со стержня, промывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH и хранили в дистиллированной воде, по постоянству pH и показателя преломления которой контролировали полноту протекания реакции нейтрализации.

Некоторые образцы микротрубок хранили в этиловом спирте в течение 3 лет .

В отдельных экспериментах применяли пленки хитозана основной формы, полученные как классическим методом полива водно-кислотного раствора полимера с последующим высушиванием на воздухе и обработкой в среде NaOH, так и способом 2. Использовали также ксеноперикардальную пластину (марка «Кардиоплант», ООО «Кардиоплант») и биоматериал (фрагмент сонной артерии человека), предоставленный Саратовским городским бюро судебно-медицинской экспертизы.

Внешний вид микротрубок оценивали визуально по следующим параметрам: цвет, прозрачность, однородность внутренней и внешней поверхности. Фотографии получены с использованием цифрового фотоаппарата Sony SX 37, для контрастности микротрубки окрашивали кармуaziном. Толщину стенок измеряли микрометром СТ200-521 (ЗАО «ЧИП и ДИП»). Измерения проводили не менее 10 раз на различных участках образца и рассчитывали среднее значение.

Деформационно-прочностные характеристики определяли на одноколонной испытательной машине Instron 5944 (Instron) с нагрузочной ячейкой 500 Н в условиях одноосного растяжения со скоростью $10\text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$. Испытания проводили в воздушно-сухой атмосфере при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ и в жидкой среде (0.15 М NaCl — модель физиологического раствора) ванны BioBath (Instron) при 37°C . При испытании в воздушной среде образцы микротрубок разрезали вдоль, распрямляли и закрепляли в стандартных зажимах разрывной машины в виде пластин; в жидкой среде — образец фиксировали в специальных зажимах с сохранением исходной геометрии полого цилиндра. По полученным данным строили зависимость нагрузка–удлинение $\sigma = f(\epsilon)$. Разрывное напряжение (σ_r , МПа), модуль Юнга (E , МПа) и относительное удлинение при разрыве (ϵ_r , %) рассчитывали с учетом площади поперечного сечения и первоначальной длины исходного образца.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре ДРОН-3 (АО «НПП Буревестник») с излучением CuK_α при $U = 22\text{ кВ}$ и $I_a = 20\text{ мА}$. Степень кристалличности (χ , %) рассчитывали как отношение интегральной интенсивности суммарного рассеяния

кристаллитов к полному рассеянию от аморфных и кристаллических областей графическим интегрированием (программа IpSquare v.5.0).

Морфологию поверхности и внутренней структуры стенки микротрубок оценивали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе MIRA\LMU (Tescan) при напряжении 15 кВ и проводящем токе 400 пА. Пробоподготовку проводили следующим образом: микротрубку надевали на стержень соответствующего диаметра, отрезали кольцо высотой 3 мм, выдерживали при -90°C в течение 12 ч, помещали в 96.3%-ный этиловый спирт на 30 мин и сушили при комнатной атмосфере 24 ч. Перед проведением исследований на образцы напыляли слой золота толщиной 5 нм на установке K450X Carbon Coater (Quorum Technologies Ltd).

Гемосовместимость изучали *in vitro* на модели эритроцитов человека в условиях детекции окисленных форм гемоглобина [13]. Образцы микротрубок стерилизовали в 70%-ном растворе этилового спирта в течение 20 мин, помещали в стерильные чашки Петри (FalconBD), вносили суспензию эритроцитов здоровых доноров и инкубировали на термощейкере BioSan PST 60HL (ООО «BioSan») в режиме встряхивания при $350\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ и 37°C в течение 1 ч. Далее пробы центрифугировали на центрифуге-встряхивателе CM-70M-07 SIA (ELMI) при скорости вращения $1000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$ в течение 10 мин и измеряли оптическую плотность супернатанта на фотометре Stat Fax 4200 (Awareness Technology) при $\lambda = 545\text{ нм}$. Проводили три параллельных опыта. Степень гемолиза (%) рассчитывали по разнице оптической плотности супернатанта тестируемой системы и суспензии эритроцитов в физиологическом растворе (0.15 M NaCl, положительный контроль, 0%-ный гемолиз) с учетом оптической плотности суспензии эритроцитов в дистиллированной воде (отрицательный контроль, 100%-ный гемолиз). Тестируемый образец считали гемосовместимым при степени гемолиза менее 5%. Статистическую обработку данных проводили с применением пакета программ Statistica 6.0.

Цитотоксическое действие исследовали *in vitro* на модели клеточной линии эпителиоцитов эмбриональной почки макаки резус MA-104 (Институт цитологии РАН). Образцы стерильных микротрубок (см. выше) помещали в стерильные чашки Петри, заливали ростовой средой DMEM (ООО «БиолоТ») с добавлением 10% фетальной бычьей сыворотки (Hyclone) и 1% смеси пенициллина со стрептомицином (РУП «Белмедпрепараты»), вносили суспензию клеточной культуры в концентрации $1\cdot 10^4\text{ кл}/\text{см}^3$ и культивировали в CO_2 -инкубаторе MCO-18AIC (Sanyo) при

37°C , 90%-ной влажности и 5% CO_2 в течение 7 сут. Проводили по три опытных посева. Наблюдение за адгезией и пролиферацией клеток осуществляли на инвертируемом микроскопе Биолам П (АО «ЛОМО») с цифровой CCD-камерой DMS 300 Scopetek (объектив 10X, разрешение 3 Мрх). В принятых условиях проведения опытов воспроизводимость культивирования клеток составила $98 \pm 2\%$.

Биодеградацию оценивали *in vitro* в процессе выдерживания микротрубок в $2\text{ мг}\cdot\text{мл}^{-1}$ растворе фермента лизоцим или фосфатном буферном растворе (контроль, $66.7\text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ Na}_2\text{HPO}_4 + 66.7\text{ ммоль}\cdot\text{л}^{-1}\text{ KH}_2\text{PO}_4$, pH 7.4) при 37°C в течение 180 сут. Оптимальную концентрацию фермента и время его биокаталитической активности определяли в предварительных опытах методом диффузии в мясопептонный агар (ООО «Агат-Мед») в отношении штамма *Escherichia coli* 113-13 (Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского) по стандартной методике. Пробы отбирали через каждые 30 сут кондиционирования, выдерживали в хлоргексидине биглюконате 10 мин, промывали дистиллированной водой и сушили до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре 24 ч. Убыль массы контролировали гравиметрически на аналитических весах Ohaus Discovery (OHAUS Corporation, точность взвешивания $\pm 0.01\text{ мг}$), морфологию поверхности — методом сканирующей электронной микроскопии, как описано выше.

Обсуждение результатов

Были разработаны два способа получения полых цилиндрических структур.

Согласно первому способу, межфазная химическая реакция ионно-индуцированной нейтрализации протекает на границе раздела двух жидких фаз (раствор солевой формы хитозана–раствор нейтрализующего реагента), согласно второму — преимущественно на границе твердое тело–жидкость (твердообразный солевой хитозан–раствор нейтрализующего реагента). При использовании NaOH и триэтаноламина водонерастворимая форма полимера в виде полого цилиндра формировалась по механизму полимераналогичного превращения соль $\rightarrow$ основание хитозана, додецилбензосульфата Na — по механизму нейтрализованного полиэлектролитного комплекса с поверхностно-активным веществом. Поскольку различия данных способов формирования микротрубок значительно отражаются на морфологии, структуре и свойствах получаемых образцов, уместно их раздельное обсуждение.

Образцы, сформированные из раствора хитозана в лимонной кислоте способом 1, являются хрупкими, имеют поверхностные дефекты, а толщина их стенок и морфология образцов практически не зависят от мольного соотношения кислота:полимер (моль:осново-моль) в исходном растворе, в молочной и гликолевой кислотах — формоустойчивы, эластичны и без видимых дефектов (табл. 1; рис. 1, *а–в*). Наилучшие образцы микротрубок получены из растворов хитозана в гликолевой кислоте. Они характеризуются развитой поверхностью (рис. 2, *а*), толщина стенок составила 350–700 мкм, длина — 30–70 мм. По-видимому, большие по размерам цитрат- и лактат-анионы создают стерические затруднения для надмолекулярного упорядочения полимерного вещества по сравнению с меньшим по объему гликолят-анионом. Это приводит к различиям в морфоструктуре материала и согласуется с концепцией авторов [16] о влиянии объема противоиона на структуру и свойства пленок хитозана. Вместе с тем нельзя исключить влияние заряда макроцепи и гидрофобных взаимодействий реагентов.

Высказанное предположение подтверждается исследованием упруго-пластических характеристик образцов (рис. 3, *а*; табл. 1). Микротрубки, полученные из растворов хитозана в лимонной кислоте в среде NaOH, практически мгновенно разрушаются при приложении растягивающей силы, а сформированные в аналогичных условиях из растворов в

молочной кислоте показывают деформационно-прочностное поведение хрупких полимерных материалов (рис. 3, кривые 1 и 2). Зависимости $\sigma = f(\epsilon)$ образцов, полученных из растворов хитозана в гликолевой кислоте в том же нейтрализующем реагенте, являются типичными для вязкопластичных систем (рис. 3, кривые 3 и 4). Однако после достижения предела текучести наблюдается плато, свидетельствующее о частичном разрушении материала.

Деформационные кривые нагрузка–удлинение микротрубок, полученных из тех же растворов гликолята хитозана, но с использованием додецилбензосульфата Na, аналогичны таковым для образцов, полученных нейтрализацией в щелочной среде: имеют участок упругой деформации, значение которой не превышает 2–3%, и «пластическую ветвь» (рис. 3, кривые 5 и 6). Особенностью являются более высокие значения σ_p и ϵ_p . Во всех случаях наиболее оптимальное мольное соотношение гликолевая кислота:хитозан, обеспечивающее удовлетворительные упруго-пластические характеристики микротрубок, составило 0.9–1.1 моль:осново-моль. Тем не менее прочность материалов, полученных способом ионно-индуцированной нейтрализации солевой формы полимера на границе жидкость–жидкость, невысокая. Кроме того, отмечается неравномерность толщины стенки по длине образца вследствие стекания раствора полимера по стержню в процессе формирования полый структуры.

Таблица 1

Морфология, размерные и физико-механические характеристики микротрубок, полученных ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы хитозана на границе жидкость–жидкость, в зависимости от концентрации полимера в растворе, природы кислоты и нейтрализующего реагента

Состав формовочного раствора		Нейтрализующий реагент	Морфология образца микротрубки	Толщина стенки, мкм	Разрывное напряжение σ_p , МПа	Удлинение при разрыве ϵ_p , %
концентрация хитозана, мас%	кислота					
2–4	Лимонная	NaOH	Непрозрачный, очень хрупкий	440 ± 80	—	—
2.0	Молочная		Прозрачный, хрупкий	500 ± 70	—	—
3.0	Гликолевая		Прозрачный, эластичный	520 ± 50	0.70 ± 0.15	34.0 ± 2.0
3.5			540 ± 50	0.25 ± 0.04	23.0 ± 5.0	
4.0			Не формуется	—	—	—
2.5			Непрозрачный, хрупкий	400 ± 55	0.24 ± 0.07	14.0 ± 3.4
3.0			400 ± 40	0.40 ± 0.17	14.0 ± 5.4	
3.5			Непрозрачный, эластичный	420 ± 40	0.83 ± 0.27	20.0 ± 7.5
4.0			700 ± 45	0.70 ± 0.20	24.0 ± 4.2	
3.5			Прозрачный, высокоэластичный	480 ± 50	1.25 ± 0.2	28.0 ± 5.2
4.0			350 ± 35	2.42 ± 0.4	30.0 ± 1.1	
		Додецилбензосульфат Na				

Примечание. «—» — не определяли.

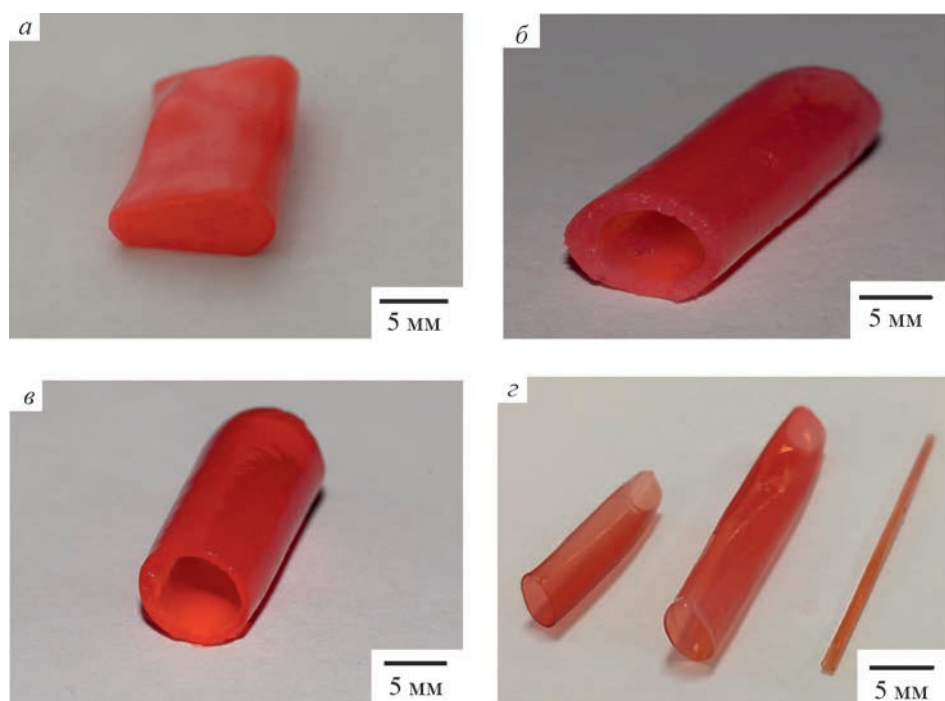


Рис. 1. Фотографии микротрубок, полученных из раствора хитозана в лимонной (а), молочной (б) и гликолевой кислотах (в, з) ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе жидкость–жидкость (а–в) и твердое тело–жидкость (з) с использованием в качестве нейтрализующего реагента NaOH (а–в) и пары додецилбензосульфат Na–додецилбензосульфат Na (з).

з — фотографии сделаны через 3 года хранения образцов в этиловом спирте.

Указанные недостатки устранены во втором способе получения микротрубок. Для предотвращения эффекта стекания полимерной системы на поверхности раствора хитозана формировали водонерастворимую оболочку путем кратковременного выдерживания стержневого темплата с адсорбированным полимером в нейтрализующем реагенте. Поскольку одним из способов упрочнения хитозансодержащих продуктов является термообработка [24], введен этап сушки образца. Далее темплат с твердофазным солевым хитозаном повторно подвергали ионно-индуцированной нейтрализации. Вследствие двухэтапного формирования водонерастворимой формы полимера использовали как одинаковые, так и разные сочетания нейтрализующих реагентов (NaOH–NaOH, триэтаноламин–NaOH, триэтаноламин–додецилбензосульфат Na и додецилбензосульфат Na–додецилбензосульфат Na). Для дальнейших исследований выбраны растворы хитозана в гликолевой кислоте, из которых способом 1 был получен бездефектный материал с удовлетворительными механическими свойствами.

Микротрубки, сформированные двухэтапной ионно-индуцированной нейтрализацией гликолята хитозана на границе твердое тело–жидкость, как и полученные из растворов того же состава на границе

жидкость–жидкость, характеризуются формоустойчивостью, эластичностью и отсутствием дефектов (рис. 1, з; табл. 2). Толщина стенки (160–275 мкм) и отклонения в значениях толщины по длине образца существенно меньше, а сочетание нейтрализующих реагентов разной химической природы существенно влияет на поверхностную морфоструктуру и пористость образцов. Так, использование органического и неорганического оснований на первом и втором этапах нейтрализации сопровождается формированием пористой структуры с размером пор 0.90–1.47 мкм. Замена NaOH на втором этапе на додецилбензосульфат Na также приводит к получению развитой структуры, но с меньшим размером пор 0.80–0.95 мкм. Применение NaOH и додецилбензосульфата Na на обоих этапах нейтрализации приводит к формированию практически гладкой поверхности (рис. 2, в).

Микротрубки, сформированные способом 2 с использованием в качестве нейтрализующей среды пары триэтаноламин–NaOH или NaOH–NaOH, являются вязкопластичными материалами с более высокой долей упругой (~4–5%) и высокоэластической деформации (рис. 3, б, кривые 1 и 2), чем полученные способом 1. Образцы, нейтрализованные в среде триэтаноламин–додецилбензосульфат Na (кривая 3) или

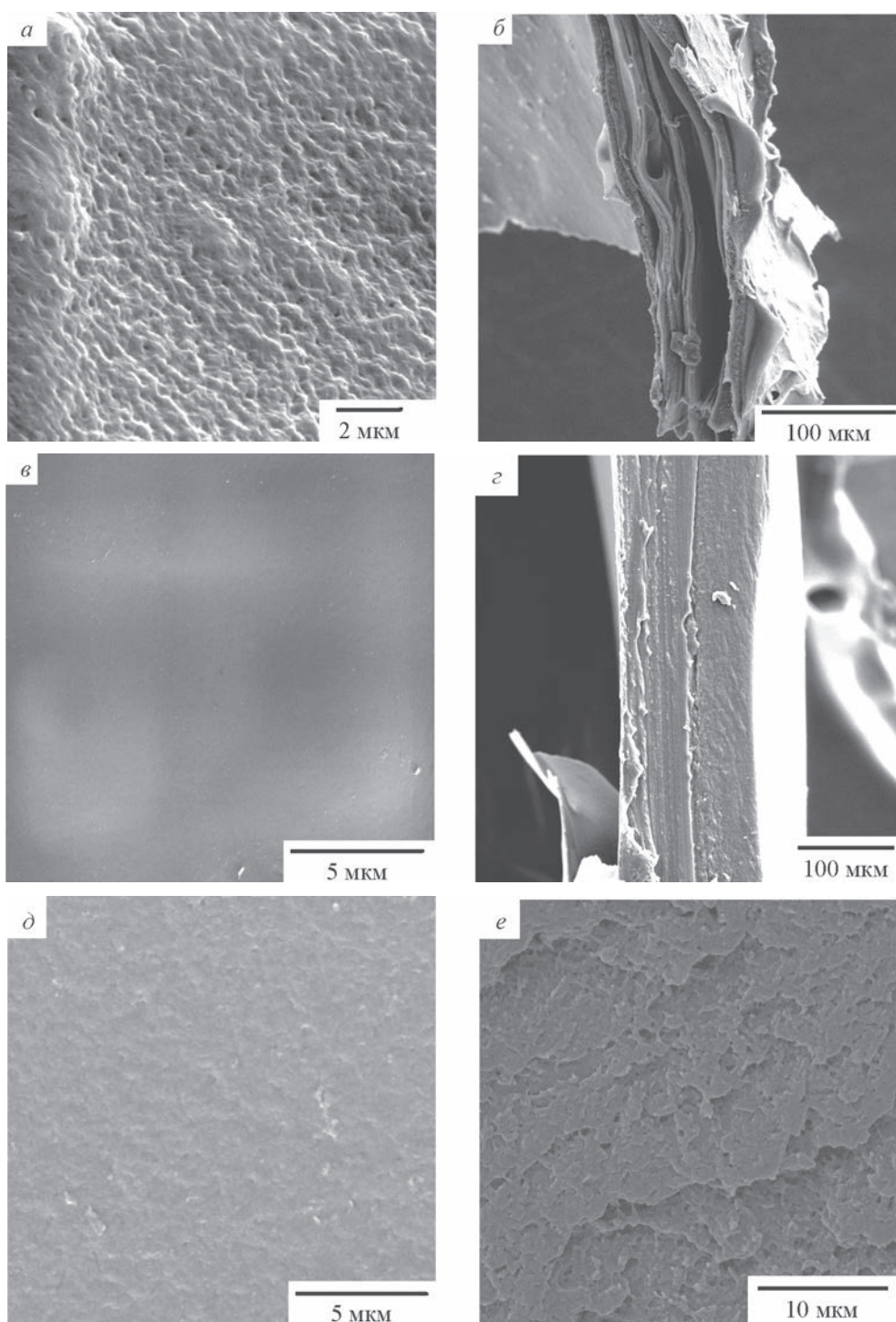


Рис. 2. Изображения, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, поверхности (а, в, д, е) и структуры стенки (б, г) микротрубок, полученных из 4.0 мас%-ного раствора хитозана в гликолевой кислоте ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе жидкость–жидкость в среде NaOH (а, б) и на границе твердое тело–жидкость с использованием NaOH–NaOH (в–е).

Образцы: а–г — исходные, д, е — после 120 и 180 сут биорезорбции в ферментативной среде лизоцима.

додецилбензосульфат Na–додецилбензосульфат Na (кривая 4), проявляют вынужденно-эластическое деформирование вязкоупругих полимерных систем. Данные образцы деформируются при растяжении с

образованием шейки вследствие ориентационного упорядочения материала. Как и в первом способе, наибольшую прочность и эластичность демонстрируют образцы микротрубок, полученные из растворов

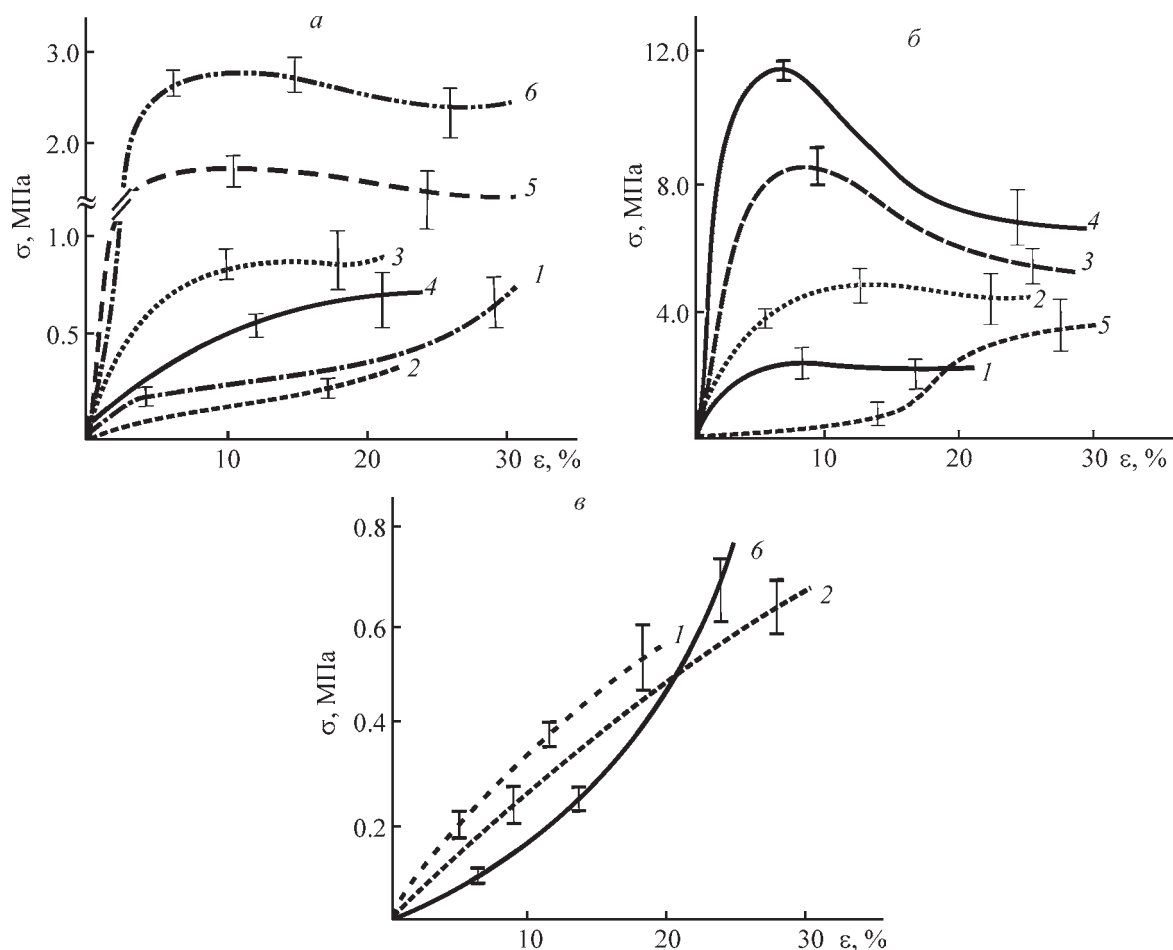


Рис. 3. Зависимость нагрузка–удлинение в воздушной атмосфере при $22 \pm 2^\circ\text{C}$ (а, б) и физиологическом растворе при 37°C (в) образцов микротрубок, полученных ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе жидкость–жидкость (а) и твердое тело–жидкость (б, в).

Образцы: а — микротрубки, полученные из 3.0 (1), 3.5 (2, 3, 5) и 4.0 мас%-ных (4, б) растворов хитозана в молочной (1, 2) и гликолевой кислотах (3–6) в среде NaOH (1–4) и додецилбензосульфата Na (5, б); б, в — микротрубки, полученные из 4.0 мас%-ного раствора хитозана в гликолевой кислоте с использованием двухэтапной нейтрализации в среде триэтаноламин–NaOH (1), NaOH–NaOH (2), триэтаноламин–додецилбензосульфат Na (3) и додецилбензосульфат Na–додецилбензосульфат Na (4); пластина ксеноперикардальная (5); биоматериал (фрагмент сонной артерии человека) (6) [23].*

при мольном соотношении кислота:полимер = 0.9–1.1 моль:осново-моль.

Значения σ_p всех образцов, сформованных способом 2, значимо выше по сравнению с полученными способом 1, а ϵ_p — в большинстве случаев сопоставимы (табл. 2). Как и морфоструктура поверхности, прочностные показатели зависят от природы нейтрализующего реагента. Существенно более прочные образцы получены с использованием додецилбензосульфата Na. Вместе с тем нейтрализация в среде

поверхностно-активного вещества понижает модуль Юнга по сравнению с триэтаноламином и NaOH. Представляется, что такой характер изменения физико-механических свойств в зависимости от природы нейтрализующей среды обусловлен структурными особенностями конденсированной полимерной фазы. Вследствие депротонизации макроклабков в процессе получения материала в среде NaOH и триэтаноламина образуется уплотненная надмолекулярная структура, стабилизированная развитой системой меж- и внутримолекулярных контактов. При использовании мицеллярного раствора поверхностно-активного вещества (с концентрацией додецилбензосульфата Na существенно выше критической концентрации мицеллообразования) формируется более рыхлая

* Разрешение на повторную публикацию материалов от авторов Голядкина А. А., Иванова Д. В., Кириллова И. В., Коссович Л. Ю., Павлова О. Е., Полиенко А. В., Сафонова Р. А. получено 24.07.2023.

Таблица 2

Морфология, размерные и физико-механические параметры микротрубок, полученных из 4.0 мас%-ного раствора хитозана в гликолевой кислоте двухэтапной ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе твердое тело–жидкость

Сочетание нейтрализующих реагентов на этапах формирования водонерастворимой формы полимера	Морфология образца микротрубки	Толщина стенки, мкм	Разрывное напряжение σ_r , МПа	Модуль Юнга E , МПа	Удлинение при разрыве ε_r , %
Испытания в воздушной среде					
Триэтаноламин–NaOH	Непрозрачный, эластичный	160 ± 25	1.8 ± 0.7	1.60 ± 0.46	20.5 ± 7.2
NaOH–NaOH		180 ± 25	4.8 ± 2.2	0.93 ± 0.31	26.1 ± 6.4
Триэтаноламин–додецилбензосульфат Na		255 ± 30	5.9 ± 2.1	0.25 ± 0.16	27.7 ± 8.6
Додецилбензосульфат Na–додецилбензосульфат Na	Прозрачный, эластичный	275 ± 40	6.6 ± 1.7	0.65 ± 0.23	29.5 ± 5.1
Ксеноперикард*	Непрозрачный, эластичный	280 ± 15	3.7 ± 0.9	29.8 ± 6.2	30.0 ± 2.0
Испытания в модельной водной среде (0.15 M NaCl)					
Триэтаноламин–NaOH	Непрозрачный, эластичный	160 ± 25	0.55 ± 0.21	33.0 ± 2.4	20.7 ± 1.2
NaOH–NaOH		180 ± 25	0.62 ± 0.34	38.0 ± 3.2	30.6 ± 3.4
Внутренняя сонная артерия (биоматериал) [23]*	Непрозрачный, эластичный	125 ± 15	0.73 ± 0.13	35.2 ± 2.1	24.8 ± 2.5

надмолекулярная структура из мицеллоподобных кластеров полиэлектролитных комплексов, характеристические размеры которых определяются средним расстоянием между мицеллоподобными агрегатами [2]. Так, например, размер таких полостей при иотропном гелеобразовании хитозана в присутствии додецилсульфата Na может достигать 3.5–7.5 нм [20].

Деформационно-прочностное поведение микротрубок в условиях, максимально приближенных к нативным, оказалось аналогичным деформированию сонной артерии (рис. 3, в; табл. 2). При одноосном растяжении в имитирующей плазму крови модельной водной среде (0.15 M NaCl) после начального прямолинейного участка ($\varepsilon < 5\text{--}7\%$) реализуется участок пластической деформации без выраженной площадки текучести. Значения разрывной прочности, модуля Юнга и удлинения при разрыве микротрубок и трубчатого биооргана практически совпадают. Значения σ_r и ε_r данных образцов микротрубок, сопоставимые с коммерческим образцом ксеноперекардиальной пластины, зафиксированы и при растяжении в воздушной атмосфере (рис. 3, б, кривая 5; табл. 2).

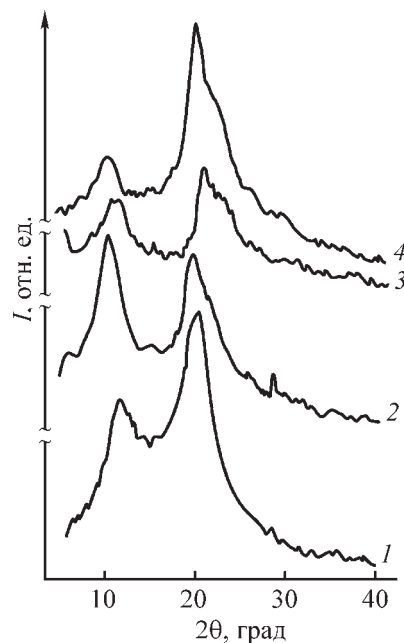


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы исходного порошка хитозана (1), микротрубки (2) и основных пленок хитозана (3, 4), полученных из 4.0 мас%-ного раствора полимера в гликолевой кислоте ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе твердое тело–жидкость с использованием NaOH–NaOH (2, 3) и методом полива на горизонтальную подложку с последующей сушкой и нейтрализацией в среде NaOH (4).

* Разрешение на повторную публикацию материалов от авторов Голядкина А. А., Иванова Д. В., Кириллова И. В., Коссович Л. Ю., Павлова О. Е., Полиенко А. В., Сафонова Р. А. получено 24.07.2023.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния в кристаллитах и степень кристалличности образцов хитозана разной морфологической формы

Образец хитозана	Способ получения	Угол дифракции 2θ , град	Межплоскостное расстояние d , Å	Степень кристалличности χ , %
Порошок	Деацетилирование хитина в гетерогенных условиях в среде NaOH	11.80	7.500	40.0
		20.50	4.332	
		29.50	3.280	
Микротрубка	Двухэтапная нейтрализация гликолята хитозана на искривленной поверхности на границе раздела твердое тело–жидкость в среде NaOH–NaOH (способ 2)	10.70	8.270	61.9
		20.30	4.375	
		29.40	3.038	
Пленка основной формы	Двухэтапная нейтрализация гликолята хитозана на плоской поверхности на границе раздела твердое тело–жидкость в среде NaOH–NaOH (способ 2)	11.00	8.043	59.6
		15.00	5.906	
		20.80	4.270	
		22.20	4.004	
		23.50	3.789	
		26.50	3.243	
	Одноэтапная нейтрализация гликолята хитозана на плоской поверхности на границе раздела твердое тело–жидкость в среде NaOH (традиционный способ получения пленок хитозана основной формы)	10.70	8.270	55.8
		20.40	4.353	
		22.80	3.900	
		26.75	3.331	
		28.40	3.143	
		29.50	3.028	

Следует также отметить, что микротрубки, полученные способом 2, устойчивы при длительном хранении. Выдерживание в этиловом спирте в течение трех лет практически не изменяет морфоструктуру (рис. 1, *з*) и физико-механические показатели образцов.

Рентгеновские дифрактограммы микротрубок, исходного порошка и пленок хитозана основной формы, для сравнения полученных способом 2 и традиционным способом высушивания раствора на плоской поверхности в воздушной атмосфере, практически идентичны: на фоне аморфного гало проявляются перекрывающиеся рефлексы при $2\theta \sim 10.7^\circ\text{--}11.8^\circ$ и $20.3^\circ\text{--}20.8^\circ$, характерные для кристаллической структуры полиморфных модификаций полимера (рис. 4; табл. 3). Тем не менее наблюдаются различия в интенсивности рефлексов, значениях межплоскостных расстояний и степени кристалличности образцов. Так, при малых 2θ интенсивность рефлекса для материала микротрубки и порошка сопоставима, но существенно больше, чем для пленок. При этом межплоскостные расстояния в полимерной фазе микротрубки и пленок соизмеримы и больше, чем в полимерной фазе порошка. При больших 2θ наиболее интенсивные рефлексы наблюдаются для порошка и

пленки основной формы, полученной методом полива, а значения d в кристаллитах всех морфологических форм хитозана различаются незначительно. Степень кристалличности микротрубки (61.9%) и пленок (55.8–59.6%) значимо выше по сравнению с исходным порошком (40.0%). Это свидетельствует о формировании более ориентированной структуры полимера в данных образцах и является типичным при перекристаллизации хитозана в щелочной среде [24, 25]. Наибольшее значение χ наблюдается для микротрубки. Следовательно, микротрубчатые субстраты отличаются более упорядоченной надмолекулярной структурой с более развитой системой Н-связей.

Еще одна особенность — внутренняя структура стенки микротрубок представлена слоисто-ориентированным упорядочением. Наиболее ярко выраженная слоистая структура наблюдается для образцов, полученных способом 1 с использованием NaOH (рис. 2, *б*) или триэтанолamina. Толщина слоев составляет 0.5–4.5 мкм, расстояние между слоями варьируется в диапазоне 1.5–8 мкм. Введение дополнительного этапа сушки (способ 2) не изменяет характер слоисто-периодического упорядочения, но приводит к формированию более уплотненной структуры об-

разцов (рис. 2, з). Тем не менее разделенность слоев сохраняется, что говорит о самостоятельном формировании каждого слоя. В экспериментах по изучению диффузии гидроксид-ионов в растворе гликолята хитозана в отсутствие конвекции и перемешивания установлено, что межфазная реакция соль $\rightarrow$ основание, лежащая в основе получения полых цилиндрических структур, протекает по механизму поэтапного депротонирования поликатиона, что и приводит к формированию многослойной структуры полимерного материала [15]. Данный процесс описывается классическими закономерностями ионно-обменных

реакций, а соотношение положений периодических слоев и кинетика их образования описываются законом времени и пространства, характерным для явления Лизеганга [18].

На основании полученных результатов механизм массопереноса в процессе нейтрализации солевой формы хитозана при получении микротрубок представляется следующим. Рассмотрим его на примере реакции полимераналогичного превращения соль $\rightarrow$ основание хитозана в щелочной среде на границе жидкость–жидкость. Вследствие значимого различия вязкости растворов реагирующих веществ

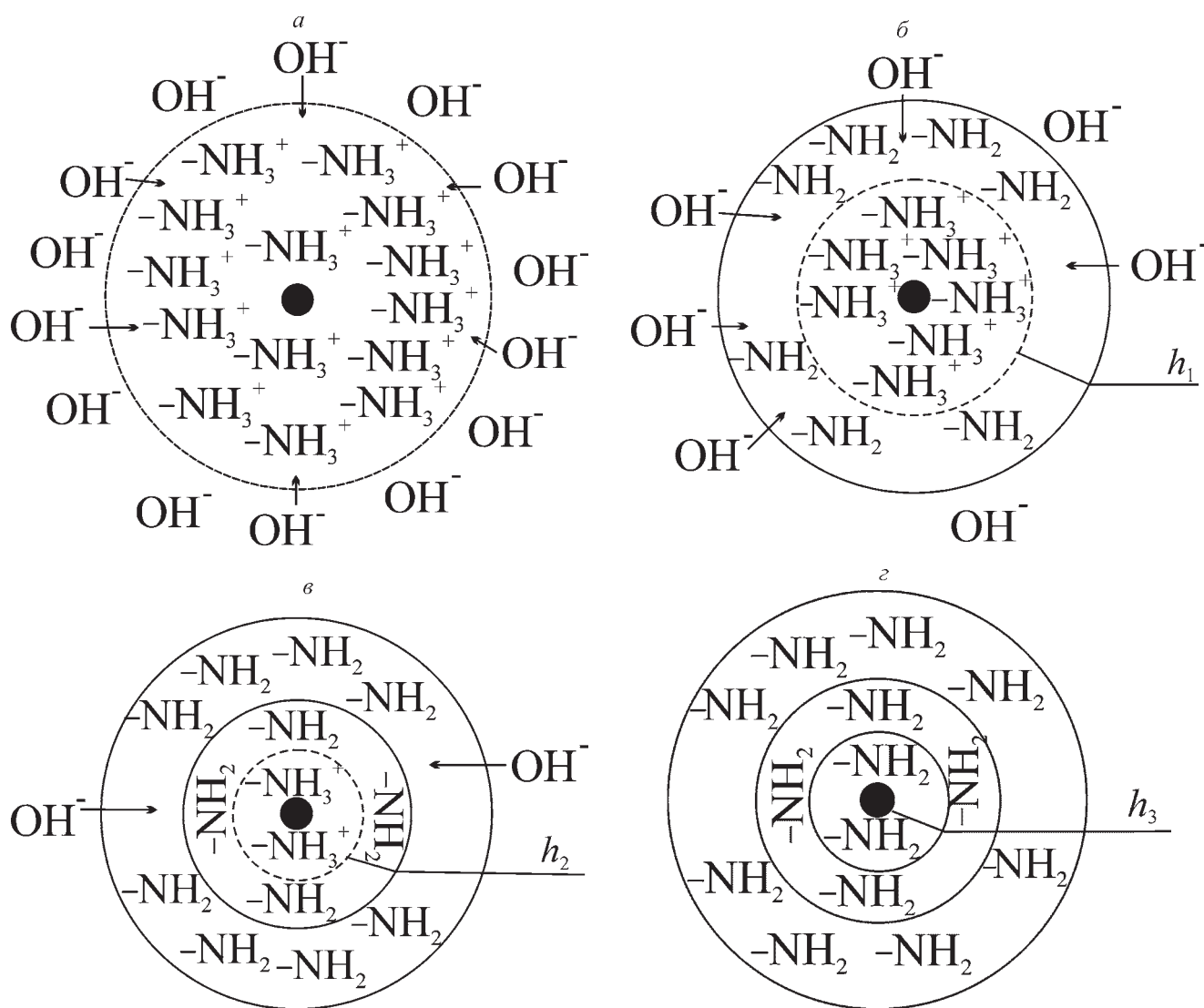


Рис. 5. Схематическое представление начального (а), промежуточных (б, в) и конечного этапов (г) ионно-индуцированной нейтрализации солевой формы хитозана на границе жидкость–жидкость в среде NaOH, протекающей при получении микротрубок.

Черным кругом изображено поперечное сечение стержневого темплата; стрелками показано направление диффузии гидроксид-ионов; h_1 , h_2 , h_3 — ширина пространственно-разделенных слоев основания хитозана [22].*

* Journal of Soft Matter, Creative Commons Attribution License.

контакт адсорбированного на темплате солевого хитозана с NaOH приводит к образованию на границе раздела двух жидких фаз диффузионного барьера, препятствующего хаотическому перемешиванию жидкостей и соответственно встречной диффузии реагентов (рис. 5, *а*). Однонаправленная диффузия ионов OH^- и депротонирование NH_3^+ -групп сегментов макроцепей сопровождается формированием первичного водонерастворимого слоя в виде полупроницаемой полимерной мембраны (рис. 5, *б*, кольцевой слой шириной h_1). По мере протекания реакции граница мембрана–раствор полимера перемещается вдоль направления диффузии ионов OH^- с образованием пространственно-разделенных слоев основания хитозана (рис. 5, *в, г*, кольцевые слои шириной h_2 и h_3).

При протекании реакции полимераналогичного превращения на границе раздела твердое тело–жидкость массоперенос в процессе однонаправленной диффузии OH^- -ионов в солевой форме хитозана происходит аналогично реакции на границе жидкость–жидкость, но ввиду нейтрализации твердой фазы поликатиона сопровождается уменьшением ширины гидрогелевых слоев и межслоевого пространства и соответственно формированием уплотненной слоисто-упорядоченной организации материала.

Поскольку одним из направлений практического использования микротрубок хитозана является медицина, выполнены оценки их биологических свойств. Исследование гемосовместимости показало, что степень гемолиза эритроцитов при контакте с микротрубчатыми субстратами зависит от химической природы используемого нейтрализующего реагента (рис. 6). Так, гемолиз эритроцитов при контакте с

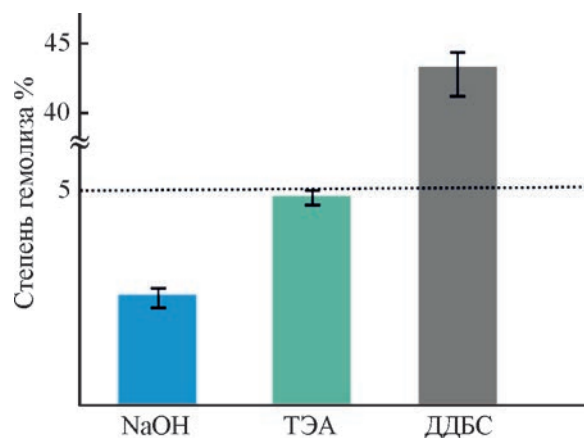


Рис. 6. Степень гемолиза эритроцитов в присутствии микротрубок хитозана, полученных из 4.0 мас%-ного раствора хитозана в гликолевой кислоте ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе жидкость–жидкость с использованием NaOH, триэтаноламина (ТЭА) и додецилбензосульфата Na (ДДБСН).

Пунктиром показано максимально допустимое значение степени гемолиза, характерное для гемосовместимых материалов.

образцами, полученными способом 1 с использованием NaOH и триэтаноламина, составил 1.6 ± 0.8 и $4.0 \pm 1.0\%$ соответственно, что не превышает максимально допустимые значения данной величины для гемосовместимых материалов. Значительно более высокая степень гемолиза, $42.0 \pm 4.0\%$, наблюдается для образцов, сформированных тем же способом в среде додецилбензосульфата Na, что может быть обусловлено разрушением целостности клеточной мембраны вследствие взаимодействия липидных

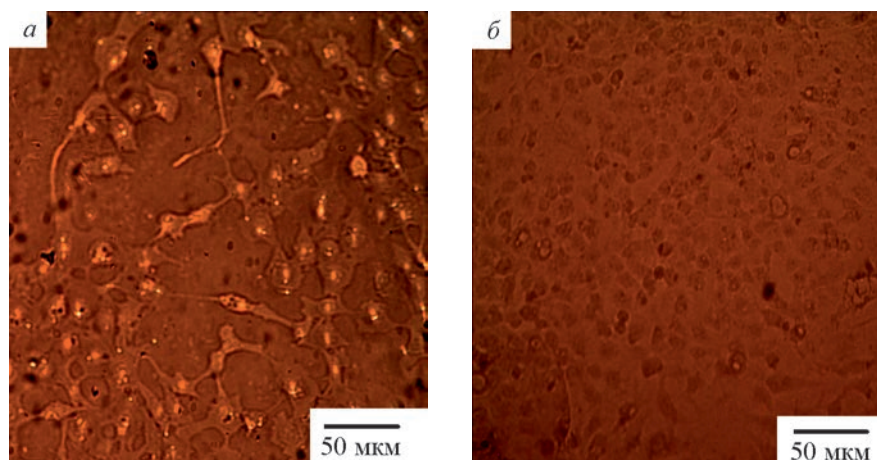


Рис. 7. Эпителиоциты почки эмбриона макаки (MA-104) через 4 (*а*) и 7 сут (*б*) культивирования на поверхности микротрубки, полученной из 4.0 мас%-ного раствора хитозана в гликолевой кислоте двухэтапной ионно-индуцированной нейтрализацией солевой формы полимера на границе твердое тело–жидкость с использованием триэтаноламин–NaOH.

участков эритроцитов и гидрофобных хвостовых групп анионного поверхностно-активного вещества [26]. Показатели гемосовместимости в зависимости от природы нейтрализующей среды для полученных способом 2 микроотрубок аналогичные.

Оценена цитотоксичность гемосовместимых микроотрубок на примере культуры эпителиоподобных клеток МА-104 (рис. 7). Для всех образцов наблюдается адгезия и пролиферация эпителиоцитов на поверхности микроотрубчатых субстратов. Формирование полного монослоя клеточной культуры МА-104 наблюдается в среднем на 7-е сутки культивирования, что свидетельствует об отсутствии токсичности и биосовместимости образцов.

При исследовании биодеградациии установлено, что выдерживание микроотрубок в среде лизоцима сопровождается изменением их микрорельефа от изначально гладкой (рис. 2, в) до ярко выраженной рыхлой поверхности (рис. 2, д, е), а также уменьшением массы полимерного вещества. Например, убыль массы микроотрубки, полученной способом 2 с использованием пары триэтаноламин–NaOH, составила ~8 и ~20–25% за 30 и 180 сут инкубации соответственно, с использованием двухэтапной нейтрализации в среде NaOH–NaOH – ~12 и ~30–35%. В среде фосфатного буферного раствора (контрольный эксперимент) значимого изменения морфоструктуры поверхности образцов не наблюдается, а убыль массы за весь срок эксперимента не превышает ~5–7%. Результаты качественной реакции Рузмана с нингидрином показали наличие в составе ферментативного гидролизата низкомолекулярных продуктов со свободными аминогруппами и их отсутствие в составе буферного гидролизата. Следовательно, деградация микроотрубчатых субстратов в ферментативной среде протекает по механизму разрыва β -(1, 4)-гликозидной связи, что согласуется с результатами работ [27, 28], а в буферном растворе — лишь за счет растворения низкомолекулярных фракций. Исходя из экспериментальных количественных показателей, а также учитывая биокаталитическую активность лизоцима и других гидролаз, можно предположить, что полная биорезорбция микроотрубок в естественной метаболической среде наступит в среднем через 8–12 мес. Этого времени вполне достаточно для восстановления живой ткани протезированного органа.

Выводы

Микроотрубки хитозана, полученные с использованием межфазных реакций ионно-индуцированной нейтрализации (полимераналогичного превраще-

ния соль → основание хитозана или формирования полиэлектролитного комплекса) на границе твердое тело–жидкость, отличаются от полученных в условиях протекания химической реакции на границе жидкость–жидкость равномерностью толщины стенки по длине образца и высокими механическими характеристиками. Микроотрубчатые субстраты, сформированные в среде NaOH и триэтаноламина, характеризуются слоисто-упорядоченной структурой, демонстрируют деформационно-прочностное поведение вязкопластичных полимерных материалов, нецитотоксичны, гемо- и биосовместимы.

Результаты исследования морфологии, структуры, физико-механических и биохимических свойств микроотрубок хитозана показывают перспективы их использования в медико-биологических приложениях, в частности, в качестве биодegradируемых сосудистых трансплантатов для замены поврежденных участков кровеносных сосудов, мочеточников и других трубчатых образований живого организма. Такие материалы предполагают кратковременное нахождение в организме вследствие биодеградациии естественным метаболическим путем и максимально возможное восстановление клеточного состава поврежденной ткани или даже части органа.

Предложенные способы получения микроотрубок хитозана на цилиндрическом темплате выгодно отличаются от представленных в литературе сравнительно простыми методологическими приемами и возможностью создавать полые цилиндрические структуры с заранее заданными толщиной и физико-химическими характеристиками.

Благодарности

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Физико-химические методы исследования и анализа веществ и материалов» Саратовского национального исследовательского государственного университета им. Н. Г. Чернышевского за анализ образцов микроотрубок методами сканирующей микроскопии и рентгеновской дифрактометрии.

Финансирование работы

Финансовая поддержка работы осуществлялась в рамках госзадания Минобрнауки России в сфере научной деятельности № 4.1212.2014/К, грантов Фонда содействия инновациям № 4276ГУ1/2014 и Российского фонда фундаментальных исследований № 16-33-00953.

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. Б. Шиповская сформулировала цель и обосновала задачи исследования; А. Б. Шиповская, Н. О. Гегель и Т. С. Бабичева разработали план эксперимента; Н. О. Гегель и Т. С. Бабичева получили микротрубки хитозана; Н. О. Гегель, Т. С. Бабичева и А. А. Голядкина провели исследование физико-механических свойств микротрубок; А. А. Голядкина оценила физико-механические свойства ксеноперикардальной пластины и фрагмента сонной артерии человека; Т. С. Бабичева изучила гемосовместимость микротрубчатых субстратов; Н. О. Гегель провела исследование цитотоксичности и биосовместимости микротрубок; А. Б. Шиповская и Н. О. Гегель участвовали в написании статьи.

Информация об авторах

Шиповская Анна Борисовна, д.х.н, проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1916-4067>

Гегель Наталья Олеговна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5724-7571>

Бабичева Татьяна Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6655-8483>

Голядкина Анастасия Александровна, к.ф.-м.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0587-8691>

Список литературы

- [1] Wang J., Zhuang S. Chitosan-based materials: Preparation, modification and application // J. Clean. Prod. 2022. V. 355. ID 31825. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131825>
- [2] Rinaudo M. Chitin and chitosan: Properties and applications // Progress Polym. Sci. 2006. V. 31. N 7. P. 603–632. <https://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.06.001>
- [3] Мударисова Р. Х., Кулиш Е. И., Зинатуллин Р. М., Таминдарова Н. Э., Колесов С. В., Хунафин С. Н., Монаков Ю. Б. Пленки комплексов на основе хитозана с контролируемым высвобождением левомицетина // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 10. С. 1737–1739. EDN: HVKFJH [Mударисова Р. К., Kulish E. I., Zinatullin R. M., Tamindarova N. E., Kolesov S. V., Khunafin S. N., Monakov Y. B. Films of chitosan-based complexes with controlled release of levomycetin // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 10. P. 1718–1720. <https://doi.org/10.1134/S107042720610034X>].
- [4] Li X., Tang J., Bao L., Chen L., Hong F. F. Performance improvements of the BNC tubes from unique double-silicone-tube bioreactors by introducing chitosan and heparin for application as small-diameter artificial blood vessels // Carbohydr. Polym. 2017. V. 178. P. 394–405. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.120>
- [5] Yin K., Divakar P., Wegst U. G. K. Freeze-casting porous chitosan ureteral stents for improved drainage // Acta Biomater. 2019. V. 84. P. 231–241. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.11.005>
- [6] Al Rez M. F., BinObaid A., Alghosen A., Mirza E., Alam J., Hashem M., Alsalmán H., Almalak H. M., Mahmood A., Moussa I., Al-Jassir F. F. Tubular poly(ε-caprolactone)/chitosan nanofibrous scaffold prepared by electrospinning for vascular tissue engineering applications // J. Biomater. Tissue Eng. 2017. V. 7. P. 427–436. <https://doi.org/10.1166/jbt.2017.1593>
- [7] Попрядухин П. В., Юкина Г. Ю., Суслов Д. Н., Добровольская И. П., Иванькова Е. Н., Юдин В. Е. Биорезорбция пористых 3D-материалов на основе хитозана // Цитология. 2016. Т. 58. № 10. P. 771–777. EDN: XWRWWD
- [8] Badhe R. V., Bijukumar D., Chejara D. R., Mabrouk M., Choonara Y. E., Kumar P., du Toit L. C., Kondiah P. P. D., Pillay V. A composite chitosan-gelatin bi-layered, biomimetic macroporous scaffold for blood vessel tissue engineering // Carbohydr. Polym. 2017. V. 157. P. 1215–1225. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.095>
- [9] Zhao X., Liu S., Han Y., Wang Y., Lin Q. Preparation of 5-fluorouracil loaded chitosan microtube via *in situ* precipitation for glaucoma drainage device application: *in vitro* and *in vivo* investigation // J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 2021. V. 32. N 14. P. 1849–1864. <https://doi.org/10.1080/09205063.2021.1946460>
- [10] Macêdo M. D. M., de Lucena B. M., de Cerqueira G. R. C., de Sousa W. J. B., Pedrosa T. C., Barbosa R. C., de Azevedo A. C. S., de Souza M. F., de Oliveira D. K. M., Fook M. V. L. Tubular chitosan device for use as prosthesis coating in vascular surgery // Res. Soc. Develop. [S. l.]. 2021. V. 10. N 4. P. e25610414031. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i4.14031>
- [11] Neufurth M., Wang X., Tolba E., Dorweiler B., Schröder H. C., Link T., Diehl-Seifert B., Muller W. E. G. Modular small diameter vascular grafts with bioactive functionalities // PLoS ONE. 2015. V. 10. N 7. P. e0133632. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0133632>
- [12] Beda A., Yamada H., Egunov A., Ghimbeu C. M., Malval J. P., Saito Y., Luchnikov V. Carbon microtubes derived from self-rolled chitosan acetate films and graphitized by joule heating // J. Mater. Sci. 2019. V. 54. N 16. P. 11345–11356. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03675-6>

- [13] *Lugovitskaya T. N., Shipovskaya A. B., Shmakov S. L., Shipenok X. M.* Formation, structure, properties of chitosan aspartate and metastable state of its solutions for obtaining nanoparticles // *Carbohydr. Polym.* 2022. V. 277. ID 118773. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118773>
- [14] *Шиповская А. Б., Малинкина О. Н., Гегель Н. О., Зудина И. В., Луговицкая Т. Н.* Структура и свойства солевых комплексов хитозана с диастереомерами аскорбиновой кислоты // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 9. С. 1765–1774. EDN: TVLXSM [*Shipovskaya A. B., Malinkina O. N., Gegel N. O., Zudina I. V., Lugovitskaya T. N.* Structure and properties of chitosan salt complexes with ascorbic acid diastereomers // *Russ. Chem. Bull.* 2021. V. 70. N 9. P. 1765–1774. <https://doi.org/10.1007/s11172-021-3281-5>].
- [15] *Babicheva T. S., Konduktorova A. A., Shmakov S. L., Shipovskaya A. B.* Formation of Liesegang structures under the conditions of the spatiotemporal reaction of polymer-analogous transformation (salt→base) of chitosan // *J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 124. N 41. P. 9255–9266. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c07173>
- [16] *Qiao C., Ma X., Wang X., Liu L.* Structure and properties of chitosan films: Effect of the type of solvent acid // *LWT.* 2021. V. 135. ID 109984. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109984>
- [17] *Melro E., Antunes F. E., da Silva G. J., Cruz I., Ramos P. E., Carvalho F., Alves L.* Chitosan films in food applications. Tuning film properties by changing acidic dissolution conditions // *Polymers.* 2021. V. 13. N 1. ID 1. <https://doi.org/10.3390/polym13010001>
- [18] *Nie J., Lu W., Ma J., Yang L., Wang Z., Qin A., Hu Q.* Orientation in multi-layer chitosan hydrogel: Morphology, mechanism and design principle // *Sci. Reports.* 2015. V. 5. N 1. P. 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep07635>
- [19] *Li B., Gao Y., Feng Y., Ma B., Zhu R., Zhou Y.* Formation of concentric multilayers in a chitosan hydrogel inspired by Liesegang ring phenomena // *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 2011. V. 22. N 17. P. 2295–2304. <https://doi.org/10.1163/092050610X538425>
- [20] *Babak V. G., Merkovich E. A., Galbraikh L. S., Shtykova E. V., Rinaudo M.* Kinetics of diffusionally induced gelation and ordered nanostructure formation in surfactant–polyelectrolyte complexes formed at water/water emulsion type interfaces // *Mendeleev Commun.* 2000. V. 10. N 3. P. 94–95. <https://doi.org/10.1070/MC2000v010n03ABEH001227>
- [21] *Базунова М. В., Мустакимов Р. А., Бакирова Э. Р.* О формировании устойчивых полиэлектролитных комплексов на основе N-сукцинила хитозана и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорида // *ЖПХ.* 2022. Т. 95. № 1. С. 42–48. <https://doi.org/10.1134/S1070427222010062> [*Bazunova M. V., Mustakimov R. A., Bakirova E. R.* Conditions of formation of stable polyelectrolyte complexes based on N-succinyl chitosan and poly-N,N-diallyl-N,N-dimethylammonium chloride // *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 1. P. 46–52. <https://doi.org/10.31857/S0044461822010054>].
- [22] *Gegel N. O., Shipovskaya A. B., Vdovikh L. S., Babicheva T. S.* Preparation and properties of 3D chitosan microtubes // *J. Soft Matter.* 2014. V. 2014. ID 863096. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/863096>
- [23] *Голядкина А. А., Иванов Д. В., Кириллова И. В., Коссович Е. Л., Павлова О. Е., Полиенко А. В., Сафонов Р. А.* Биомеханика сонной артерии. Саратов: Саратовский источник, 2015. С. 70. EDN: VIKBJR
- [24] *Агеев Е. П., Вихорева Г. А., Зоткин М. А., Матушкина Н. Н., Герасимов В. И., Зезин С. Б., Оболонкова Е. С.* Структура и транспортные свойства хитозановых пленок, модифицированных термообработкой // *Высокомолекуляр. соединения.* 2004. Т. 46А. № 12. С. 2035–2041. EDN: NEMWOV [*Ageev E. P., Vikhoreva G. A., Zotkin M. A., Matushkina N. N., Gerasimov V. I., Zezin S. B., Obolonkova E. S.* Structure and transport behavior of heat-treated chitosan films // *Polym. Sci. Ser. A.* 2004. V. 46. N 12. P. 1245–1250].
- [25] *Shipovskaya A. B., Shmakov S. L., Gegel N. O.* Optical activity anisotropy of chitosan-based films // *Carbohydr. Polym.* 2019. V. 206. P. 476–486. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.026>
- [26] *Жанкалова З. М.* Показатели перекисного окисления липидов у больных с алкогольной болезнью печени // *Медицина и экология.* 2008. Т. 48. № 3. P. 31–33. <https://qmu.edu.kz/media/qmudoc/Journal3-08.pdf>
- [27] *Zhang L., Dou S., Li Y., Yuan Y., Ji Y., Wang Y., Yang Y.* Degradation and compatibility behaviors of poly (glycolic acid) grafted chitosan // *Mater. Sci. Eng. Part C.* 2013. V. 33. N 5. P. 2626–2631. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.02.024>
- [28] *Кулиш Е. И., Чернова В. В., Володина В. П., Колесов С. В.* Биodeградация пленочных полимерных покрытий на основе хитозана // *Вестн. Башкир. ун-та.* 2008. Т. 13. № 1. С. 23–26. EDN: IPVEKV

МИКРОСТРУКТУРА, ТЕРМИЧЕСКИЕ И РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА И ВИНИЛАЦЕТАТА

© А. А. Моронцев, Г. О. Карпов, С. О. Ильин, К. И. Дементьев, М. В. Бермешев

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

Поступила в Редакцию 23 декабря 2022 г.

После доработки 25 апреля 2023 г.

Принята к публикации 26 июня 2023 г.

Методом спектроскопии ^1H и ^{13}C ядерного магнитного резонанса исследована микроструктура низкомолекулярных сополимеров этилена и винилацетата, в том числе определена мольная доля винилацетата, разветвленность цепей, средние длины блоков этилена и винилацетата. Изучены термические свойства сополимеров этилена и винилацетата методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа; кристаллические свойства — методом рентгенофазового анализа. Показано, что повышение доли полярного сомономеров снижает степень кристалличности сополимера. На основании данных реологических исследований установлено, что сополимеры этилена и винилацетата при комнатной температуре подвержены микрофазовому расслоению и формируют микрофазную структурную сетку.

Ключевые слова: сополимер этилена и винилацетата; микроструктура; термические свойства; реологические свойства; микрофазовое расслоение

DOI: 10.31857/S0044461823010103; EDN: HVEKKB

Сополимеры этилена и винилацетата добавляют к полиэтилену для того, чтобы улучшить его прозрачность, гибкость, тепловое и электрическое сопротивление, устойчивость к растрескиванию под воздействием окружающей среды, адгезию, проницаемость и др. [1, 2]. Область применения сополимера зависит от его молекулярной массы, мольной доли полярного сомономеров и микроструктуры. Например, сополимеры этилена и винилацетата со среднечисленной молекулярной массой (M_n) 0.9–9.3 кДа, дисперсностью ($\bar{D}$) 1.9–2.9 и содержанием 8–20 мол% винилацетата являются высокоэффективной добавкой к моторным топливам [3]. Из-за низкой мольной доли винилацетата в составе такого сополимера последний характеризуется частичной кристалличностью, что объясняется способностью кристаллизоваться блоков этилена. В растворе дизельного топлива данные блоки также способны сокристаллизовываться с жидкими парафинами. Образованию кристаллов препятствуют полярные ацетоксигруппы. Таким образом, присутствие сополимера этилена и винилацетата в

дизельном топливе понижает температуру замерзания последнего.

Увеличение доли винилацетата в составе сополимера этилена и винилацетата уменьшает степень кристалличности сополимера, что негативно сказывается на возможности данного сополимера сокристаллизовываться с жидкими парафинами. Поэтому кристалличность является одной из ключевых характеристик сополимера, используемого в качестве депрессорной присадки.

Сополимер этилена и винилацетата, имеющий низкую молекулярную массу, при определенных условиях можно перевести в вязкотекучее или жидкое состояние, что позволяет транспортировать его по трубопроводу. Следовательно, необходимо знать, в каких условиях данный сополимер имеет текучесть, что может быть установлено в результате исследования его реологических свойств.

В промышленности сополимеры этилена и винилацетата различного состава получают свободнорадикальной сополимеризацией этилена и винилацетата.

та [3]. Следует отметить, что свободнорадикальная сополимеризация, как правило, требует соблюдения жестких условий синтеза (давление 250–3000 бар, температура 150–375°C), что приводит к получению полиэтилена низкой плотности, содержащего значительное количество разветвлений [4, 5]. Такой полиэтилен будет характеризоваться более низкой кристалличностью, чем полиэтилен высокой плотности. Введение в основную цепь линейного полиэтилена звеньев винилацетата будет приводить к снижению кристалличности сополимера. Например, сополимер этилена и винилацетата, содержащий около 2.2 мол% винилацетата, характеризуется $T_{пл} = 100^\circ\text{C}$ и $\Delta H_{пл} = 72 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$ [1], тогда как увеличение доли винилацетата до 10.8–11.2 мол% приводит к снижению $T_{пл}$ до 66–72°C и $\Delta H_{пл}$ до 9–12 Дж·г⁻¹ [1, 6].

В большинстве примеров, представленных в литературе, сополимеры этилена и винилацетата при комнатной температуре нетекучи, поэтому их реологические свойства изучаются при высоких температурах. При этом не уделяется необходимое внимание анализу и описанию микроструктуры и молекулярно-массовых характеристик данных сополимеров при изучении термических и реологических свойств [1, 7].

Цель работы — исследование термических и реологических свойств образцов сополимера этилена и винилацетата с установленной микроструктурой и известными молекулярно-массовыми характеристиками.

Экспериментальная часть

Одномерные спектры ¹H и ¹³C ядерного магнитного резонанса (ЯМР) растворов сополимеров в дейтерохлороформе (доля дейтерохлороформа 99.80%, тетраметилсилана 0.03%, Shandong Zhi Shang Chemical Co., Ltd) или смеси дейтеробензола (доля дейтеробензола 99.60%, тетраметилсилана 0.03%, Shandong Zhi Shang Chemical Co., Ltd) и перхлорэтилена (х.ч., АО «Экос-1»), полученной смешиванием последних двух растворителей в объемном соотношении, равном 1:2 соответственно, регистрировали спектрометром Bruker Avance DRX 400 с рабочей частотой 400.1 и 100.6 МГц для спектров ¹H и ¹³C ЯМР соответственно. Химический сдвиг определяли относительно остаточного сигнала хлороформа (7.26 м. д. для спектра ¹H ЯМР и 77.16 м. д. для спектра ¹³C ЯМР) или бензола (7.16 м. д. для ¹H ЯМР и 128.06 м. д. для спектра ¹³C ЯМР). Каждый образец готовили, растворяя ~200 мг сополимера в 0.6 мл дейтерированного растворителя. Для получения ¹H ЯМР-спектра записывали 16 сканов ядерного магнитного резонанса

протонов растворенного образца с задержкой релаксации 3 с. Для получения ¹³C ЯМР-спектра записывали 975 сканов ядерного магнитного резонанса углеродов растворенного образца с задержкой релаксации 2 с.

ИК-спектры регистрировали с помощью IFS-66 v/s Фурье-спектрометра (Bruker) методом нарушенного полного внутреннего отражения. Регистрацию проводили на кристалле из ZnSe в диапазоне от 4000 до 600 см⁻¹, разрешение 2 см⁻¹, количество сканов поглощения образцом инфракрасного спектра 15.

Гельпроникающую хроматографию сополимеров выполняли на установке Agilent 1280 Infinity II с тремя последовательно соединенными колонками 250 × 4.6 мм PLgel 10 мкм MiniMIX-B и рефрактометрическим детектором. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (не менее 99.9%, Panreac Química SLU), скорость потока 0.3 мл·мин⁻¹, объем пробы 50 мкл, концентрация образца 1 мг·мл⁻¹. Молекулярную массу и полидисперсность рассчитывали на основе калибровочной зависимости молекулярной массы от времени удерживания, построенной с использованием монодисперсных полистирольных стандартов (Sigma-Aldrich): $M_w = 1.1 \text{ кДа}$ (кат. номер 81402), $M_w = 2.8 \text{ кДа}$ (кат. номер 327719), $M_w = 9.8 \text{ кДа}$ (кат. номер 81406), $M_w = 27.1 \text{ кДа}$ (кат. номер 81408), $M_w = 67.6 \text{ кДа}$ (кат. номер 81409), $M_w = 269.5 \text{ кДа}$ (кат. номер 81413), $M_w = 482 \text{ кДа}$ (кат. номер 327794), $M_w = 729.5 \text{ кДа}$ (кат. номер 327808), $M_w = 1074 \text{ кДа}$ (кат. номер 81416), $M_w = 1956 \text{ кДа}$ (кат. номер 327816), $M_w = 9260 \text{ кДа}$ (кат. номер 81419). Полученная зависимость была линейной в диапазоне 0.001–9 МДа. Полученные хроматограммы обрабатывали с применением программного комплекса Agilent GPC/SEC Software.

Дифференциально-сканирующую калориметрию проводили с помощью TA 4000 (Mettler) при скорости изменения температуры 20 град·мин⁻¹ от –100 до 100°C в атмосфере аргона (99.99%, ООО «Аргон») (скорость потока газа 70 мл·мин⁻¹). Для определения значения температуры стеклования $T_{ст}$ использовали данные, полученные после повторного нагревания образца. Энтальпию плавления ($\Delta H_{пл}$) рассчитывали путем интегрирования площади под эндотермическим пиком термограммы дифференциально-сканирующей калориметрии. Температуру плавления $T_{пл}$ определяли по положению пика, которому соответствовал максимальный эндотермический эффект. Результаты измерений обрабатывали сервисной программой STARe, поставляемой в комплекте с прибором. Точность измерения $\Delta T = \pm 0.3^\circ\text{C}$, $\Delta H = \pm 1 \text{ Дж} \cdot \text{г}^{-1}$.

Термогравиметрический анализ полимеров проводили в атмосфере аргона или воздуха на приборе TGA 7 Thermogravimetric Analyzer (PerkinElmer) со скоростью измерения температуры $10 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$ и скоростью потока газа $10 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ при нагревании от 30 до 1000°C . Образцы массой 10 мг предварительно термостатировали при 30°C .

Рентгенофазовый анализ выполняли с использованием детектора ASX (Bruker) и излучения CuK_α (длина волны $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$).

Реологические исследования выполнены на ротационном реометре Discovery HR-2 (TA Instruments) с использованием измерительной системы конус–плоскость с диаметром плоскости 25 мм и углом между образующей конуса и плоскостью 2° . Зависимости установившейся вязкости (η) от напряжения сдвига (σ) получали путем ступенчатого повышения скорости сдвига в диапазоне от 10^{-3} до 10^3 с^{-1} . Температурные зависимости эффективной вязкости измеряли при варьировании температуры от 25 до 160°C при постоянном напряжении сдвига 1 Па или постоянной скорости сдвига 10 с^{-1} . Расчет реологических характеристик проводили по уравнениям, описанным в работе [8], относительная погрешность при их определении не превышала 5%.

В качестве объектов исследования в работе были выбраны сополимеры этилена и винилацетата, один из которых был синтезирован в лаборатории в атмосфере аргона или атмосфере этилена (не менее 99.95%, ООО «Фёссен Эм Ай И») с использованием абсолютизированного растворителя [тетрагидрофуран, х.ч., ООО ТД «ХИММЕД», перегнанный над металлическим натрием (ч., ООО «Химпромторг») в токе аргона] и мономеров [этилена и перегнанного в токе аргона над CaH_2 (не менее 93.0%, ООО «Экотек») винилацетата (не менее 99.9%, ООО «ВитаРеактив»)] аналогично представленной в литературе методике [3], а второй — коммерчески доступный образец компании BASF, применяющийся как депрессорная присадка к дизельным топливам. Оба образца имеют близкие молекулярные массы, но различаются содержанием звеньев винилацетата (табл. 1).

Все отнесения сигналов на спектрах ^1H и ^{13}C ЯМР, вычисления средних длин блоков винилацетата, этилена, общей разветвленности и отношения между разветвлениями, содержащими более 5 атомов углерода (I), и бутильными разветвлениями (II) были сделаны по процедуре [3].

Мольную долю звеньев винилацетата в сополимерах этилена и винилацетата вычисляли на основании данных ^1H ЯМР-анализа.

$$\text{Мольная доля винилацетата} = \frac{I_{5.1-4.6} \cdot 4 \cdot 100\%}{I_{1.9-0.6} - I_{5.1-4.6}}, \quad (1)$$

где $I_{5.1-4.6}$ — интегральная интенсивность сигнала протона звена винилацетата $>\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ в области 5.1–4.6 м. д., $I_{1.9-0.6}$ — интегральная интенсивность сигналов протонов в области 1.9–0.6 м. д.

Среднюю длину блока винилацетата и этилена вычисляли на основании данных ^{13}C ЯМР-анализа согласно (2) и (3) соответственно.

$$\begin{aligned} \text{Средняя длина блока винилацетата} = \\ = \frac{I_{75.4-72.8} + I_{71.8-69.1} + I_{69.0-66.0}}{I_{75.4-72.8} + \frac{I_{71.8-69.1}}{2}}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $I_{75.4-72.8}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 75.4–72.8 м. д.) звена винилацетата $>\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ в последовательности этилен–винилацетат–этилен, $I_{71.8-69.1}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 71.8–69.1 м. д.) звена винилацетата $>\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ в последовательности этилен–винилацетат–винилацетат, $I_{69.0-66.0}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 69.0–66.0 м. д.) звена винилацетата $>\text{CHO}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_3$ в последовательности винилацетат–винилацетат–винилацетат.

$$\begin{aligned} \text{Средняя длина блока этилена} = \\ = \frac{I_{26.3-25.7} + I_{21.7-21.3} + I_{\text{ЭЭЭ}}}{I_{21.7-21.3} + \frac{I_{26.3-25.7}}{2}}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $I_{26.3-25.7}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 26.3–25.7 м. д.) группы CH_2 , со-

Таблица 1

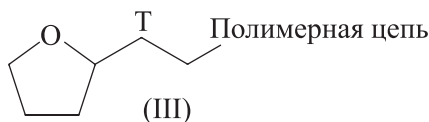
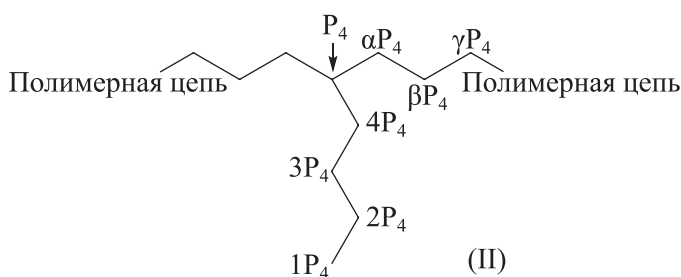
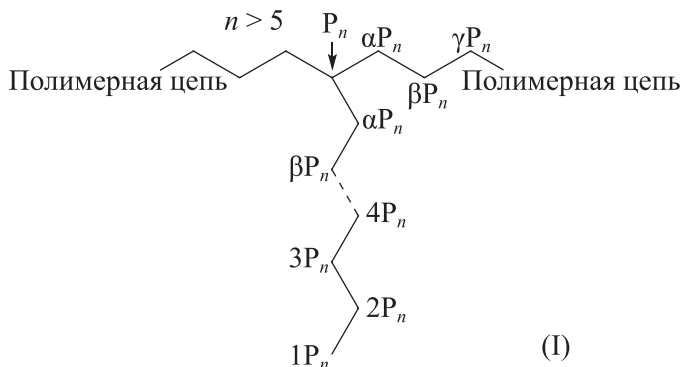
Молекулярно-массовые характеристики и термические свойства сополимеров этилена и винилацетата

Образец	Среднечисленная молекулярная масса, кДа	Дисперсность	Мольная доля винилацетата, %	Температура стеклования, $^\circ\text{C}$
Сополимер этилена и винилацетата, синтезированный в лаборатории	3.3	2.2	15	–50
Сополимер этилена и винилацетата производства компании BASF	3.9	1.9	7	–55

единенной со звеном винилацетата в последовательности винилацетат–этилен–этилен, $I_{21.7-21.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 21.7–21.3 м. д.) звена этилена в последовательности винилацетат–этилен–винилацетат, $I_{ЭЭЭ}$ — интегральная интенсивность сигналов углеродов звена этилена в последовательности этилен–этилен–этилен (4).

$$I_{ЭЭЭ} = 0.5[I_{31.2-29.1} + 7I_{23.9-23.6} + 8(I_{32.8-32.0} - I_{36.5-36.3})], \quad (4)$$

где $I_{31.2-29.1}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 31.2–29.1 м. д.) группы CH_2 в основной цепи блока этилена, а также атомов углерода $3P_4$, $4P_n$, γP_4 , γP_5 , γP_n в разветвлениях (I) и (II); $I_{23.9-23.6}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода $2P_4$ (из области 23.9–23.6 м. д.) групп CH_2 в боковом бутильном радикале при этиленовом блоке (II); $I_{32.8-32.0}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода $3P_n$ (из области 32.8–32.0 м. д.) групп CH_2 в боковой цепи размером более 5 атомов углерода при этиленовом блоке (I); $I_{36.5-36.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода, обозначенного буквой «Т», (из области 36.5–36.3 м. д.) группы CH_2 , соединенной с циклом тетрагидрофурана (III).



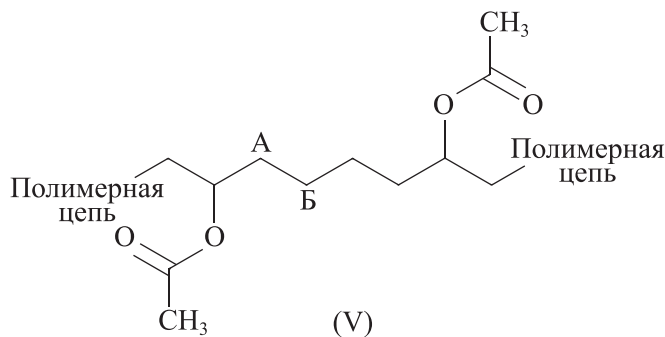
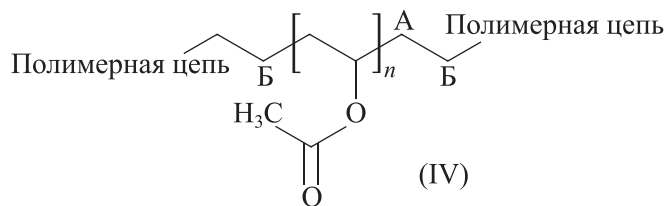
Общую разветвленность, как число разветвлений на 1000 групп CH_2 [$N(\text{CH}_2)$], вычисляли по формуле

$$\text{Общая разветвленность} = \frac{I_{38.1-37.9} \cdot 100\%}{N(\text{CH}_2)}, \quad (5)$$

где $I_{38.1-37.9}$ — интегральная интенсивность сигнала углеродов (из области 38.1–37.9 м. д.) — центров ветвлений; $N(\text{CH}_2)$ — общее число групп CH_2 вычисляли по формуле

$$N(\text{CH}_2) = I_{21.7-21.3} + I_{23.5-23.0} + I_{26.3-25.7} + I_{28.4-26.6} + I_{31.2-29.1} + I_{35.1-34.0}/2 + I_{23.9-23.6} + I_{33.2-32.8} + I_{32.8-32.0} + 2I_{36.5-36.3}, \quad (6)$$

где $I_{21.7-21.3}$ — интегральная интенсивность сигнала углерода (из области 21.7–21.3 м. д.) группы CH_2 блока этилена в последовательности винилацетат–этилен–винилацетат; $I_{23.5-23.0}$ — интегральная интенсивность сигнала (из области 23.5–23.0 м. д.) второго атома углерода [$2P_5$ и $2P_n$ (I)] в боковой цепи блока этилена с количеством групп CH_2 , равным 5 и больше; $I_{26.3-25.7}$ — интегральная интенсивность сигнала (из области 26.3–25.7 м. д.) β -атома углерода, обозначенного буквой «Б», группы CH_2 относительно звена винилацетата (IV) и (V); $I_{28.4-26.6}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $(n-1)P_n$, $4P_5$ в боковой цепи, βP_4 , βP_5 , βP_n в β -положении основной цепи (из области 28.4–26.6 м. д.) групп CH_2 в этиленовом блоке (I) и (II) и во фрагменте винилацетат– CH_2 – CH_3 ; $I_{35.1-34.0}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $5P_5$, $4P_4$ в боковой цепи, αP_4 , αP_5 , αP_n в α -положении основной цепи (из области 35.1–34.0 м. д.) групп CH_2 в этиленовом блоке (I) и (II) и углерода, обозначенного литерой «А», в α -положении относительно звена винилацетата (IV) и (V); $I_{33.2-32.8}$ — интегральная интенсивность сигнала атомов углерода $3P_5$ (из области 33.2–32.8 м. д.) в боковой цепи (I).



Обсуждение результатов

В ИК-спектре изученных образцов (рис. 1) фиксируются характерные полосы поглощения при 2922–2916 (связи C—H в алканах), 2852–2848 ($\text{—CH}_2\text{—}$ этиленовых звеньев [9]), 1738–1735 (C=O в сложных эфирах), 1463 ($\text{—CH}_2\text{—}$ в алканах), 1239–1237 (ацетатные группы), 1020 см^{-1} (C—O—C), что свидетельствует об одинаковой химической структуре данных материалов. Отсутствуют широкие полосы поглощения в диапазоне 3400–3600 см^{-1} OH-групп и воды. На ИК-спектре сополимера этилена и винилацетата, полученного в лабораторных условиях, присутствует полоса поглощения при 721 см^{-1} [$\text{C—(CH}_2)_n\text{—C}$, где $n > 4$] кристаллической фазой полиэтилена, структурированного в гексагональные ячейки [10], в то время как на ИК-спектре образца сополимера этилена и винилацетата производства компании BASF присутствуют полосы поглощения при 730 и 720 см^{-1} , свидетельствующие об укладке блоков полиэтилена в орторомбические ячейки.

По данным ^1H ЯМР (рис. 2), основные сигналы в спектрах исследуемых сополимеров характеризуются одними и теми же химическими сдвигами, что прямо указывает на сходство химического строения исследуемых образцов. В обоих случаях присутствуют сигналы протонов как звеньев этилена [1.4–1.1 м. д., $\text{—(CH}_2\text{)—}$], так и винилацетата [5.1–4.8 м. д., $\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$; 2.0–1.8 м. д., $\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$; 1.6–1.4 м. д.,

$\text{—CH}_2\text{—CH—O—(C=O)—CH}_3$], а также сигналы протонов метокси- (в области 4.1–3.4 м. д.) и терминальных метильных групп ($\text{—CH}_2\text{—CH}_3$) полимерной цепи (1.0–0.7 м. д.), что хорошо согласуется с литературными данными [9]. Однако в спектрах есть и характерные различия, состоящие в присутствии низкоинтенсивных сигналов с незначительной интегральной интенсивностью в областях 4.0–3.4 и 2.6–2.2 м. д. на спектре ^1H ЯМР лабораторного образца. Данные сигналы скорее всего относятся к фрагментам инициатора полимеризации и (или) агента передачи цепи, использованных в процессе синтеза сополимеров. Следует отметить, что количество фрагментов инициатора полимеризации и (или) агента передачи цепи в составе сополимеров незначительно, и они не могут оказывать существенное влияние на физико-химические свойства изученных сополимеров. Также следует отметить, что спектры ^{13}C ЯМР (рис. 2) обоих сополимеров характеризуются сигналами с одинаковыми химическими сдвигами, что также подтверждает одинаковое химическое строение исследуемых образцов.

Установление микроструктуры сополимеров было сделано на основании спектров ^{13}C ЯМР (табл. 2). Можно утверждать, что общая разветвленность обоих образцов одинакова и составляет ~ 3 атома углерода — центров разветвления — на 1000 атомов углерода блока полиэтилена, в то время как отношение количества разветвлений, содержащих в боковой цепи заместитель с длиной более 5 атомов углерода,

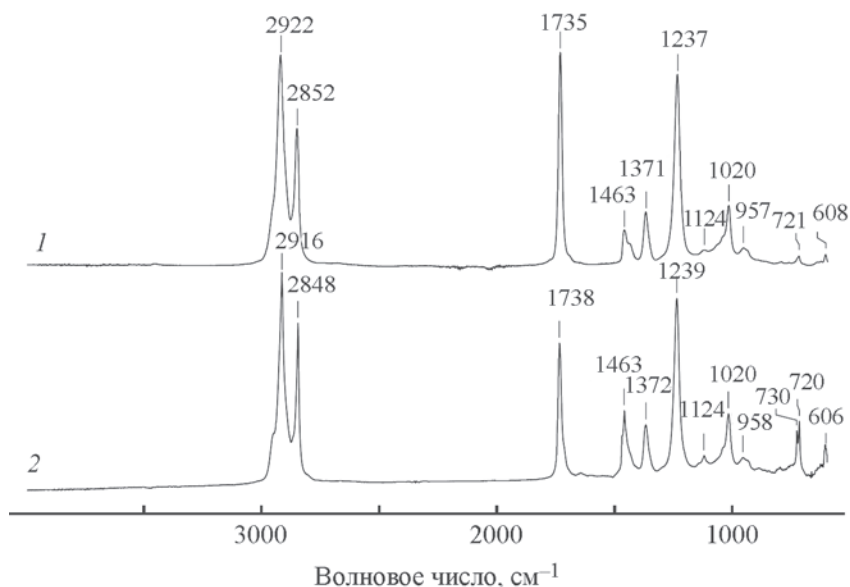


Рис. 1. ИК-спектр нарушенного полного внутреннего отражения сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

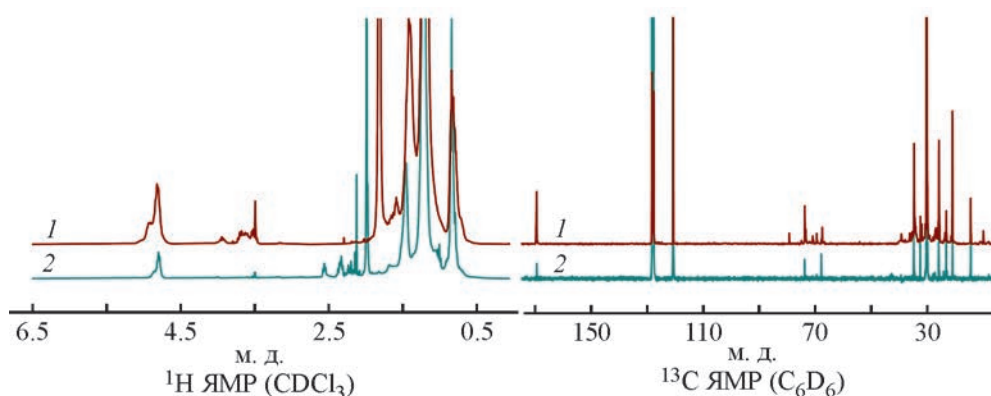


Рис. 2. Спектры ^1H ЯМР (CDCl_3) и ^{13}C ЯМР (C_6D_6) сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

Таблица 2

Характеристика микроструктуры сополимеров этилена и винилацетата

Образец	Мольная доля винилацетата, %	Общая разветвленность	Отношение между разветвлениями, содержащими более 5 атомов углерода, и бутильными разветвлениями	Средняя длина блока винилацетата	Средняя длина блока этилена
Сополимер этилена и винилацетата, синтезированный в лаборатории	15	3	2.6	1.5	8.3
Сополимер этилена и винилацетата производства компании BASF	7	3	4.0	1.6	15.9

к количеству разветвлений, содержащих в боковой цепи бутильный заместитель, для сополимера этилена и винилацетата, синтезированного в лаборатории, оказалось меньше, что свидетельствует о более линейной структуре полученного продукта. Средняя длина звеньев винилацетата в обоих случаях равна 1.5–1.6. При этом средняя длина звеньев этилена образца компании BASF в 2 раза больше, чем синтезированного сополимера, что согласуется с содержанием винилацетата в данных образцах.

По данным термогравиметрического анализа в атмосфере аргона (рис. 3), синтезированный в лаборатории сополимер начинает распадаться при 265°C . При этом на кривой термогравиметрического анализа регистрируются две ступени изменения массы. Можно предположить, что окисление основных цепей начинается со сложноэфирных групп. При нагревании образца до 1000°C общая потеря массы составляет более 99%.

Термическая стабильность образца, синтезированного в лаборатории, на воздухе (рис. 3) на 20°C ниже, чем в аргоне. Количество этапов деструкции увеличивается до трех. При температуре выше 600°C

происходит полная потеря массы, что может быть связано с окислением полимера кислородом воздуха с образованием летучих продуктов.

Деструкция образца компании BASF в атмосфере воздуха начинается на 100°C раньше и проходит в четыре этапа (рис. 3). Это может быть связано с наличием в этом образце следов инициатора радикальной полимеризации, который может инициировать процесс термического разложения.

Сополимеры этилена и винилацетата, имеющие высокое содержание этиленовых звеньев, характеризуются частичной кристалличностью, обусловленной образованием кристаллической фазы этиленовых звеньев. Ее плавление на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии проявляется эндотермическими пиками (рис. 4).

По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, изучаемые образцы сополимеров характеризуются практически одинаковыми температурами стеклования ($T_{\text{ст}}$ в диапазоне от -50 до -55°C). Различия заключаются в форме и интенсивности эндотермических пиков. На термограмме дифференциальной сканирующей калориметрии сополи-

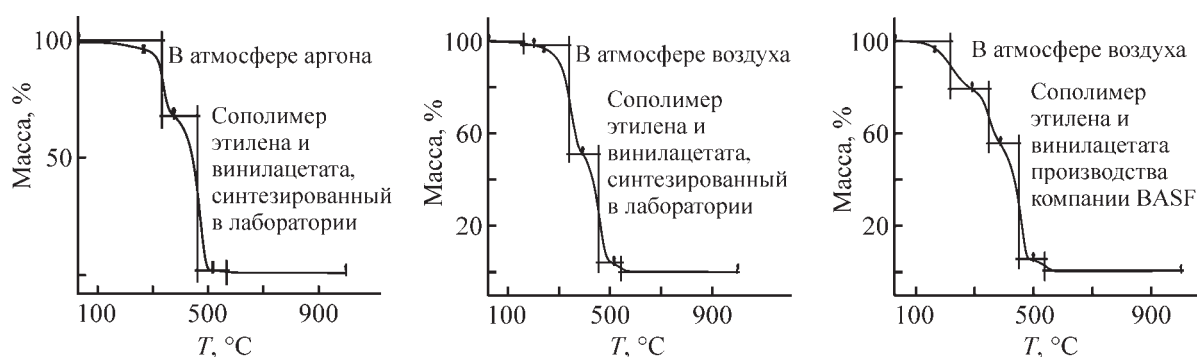


Рис. 3. Термограмма разложения сополимеров этилена и винилацетата.

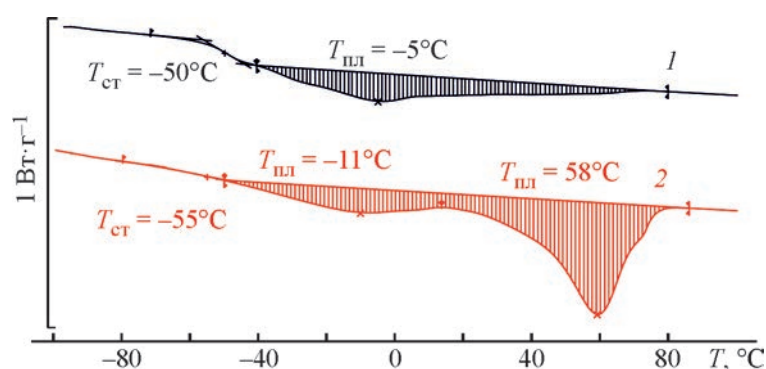


Рис. 4. Термограмма дифференциальной сканирующей калориметрии сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

мера этилена и винилацетата, синтезированного в лаборатории, присутствует только один широкий пик плавления с максимумом при -5°C . Данный эндотермический эффект обусловлен присутствием блоков этилена, которые способны укладываться в ламели и образовывать кристаллиты. На термограмме образца компании BASF присутствуют два пика, соответствующие плавлению ($T_{\text{пл}} = -11^{\circ}\text{C}$ и $T_{\text{пл}} = 58^{\circ}\text{C}$). Первый пик при -11°C по характеру и максимальной интенсивности сопоставим с пиком, соответствующим плавлению синтезированного образца. Появление второго, более высокотемпературного пика, вероятно, связано с большей долей звеньев этилена в коммерческом образце, что позволяет блокам этилена формировать кристаллиты, плавящиеся при более высокой температуре.

Температура стеклования полиэтилена в зависимости от разветвленности равна от -110 до -30°C , $T_{\text{ст}}$ поливинилацетата равна 29°C .* По данным дифференциальной сканирующей калориметрии, образцы

характеризуются только одной температурой стеклования, которая выше, чем у полиэтилена, и ниже, чем у поливинилацетата. Это свидетельствует об однородности строения сополимеров. Следует отметить, что средняя длина блоков винилацетата равна 1.5–1.6 мономерных звеньев (табл. 2), поэтому маловероятно, что блоки винилацетата будут проявлять индивидуальные свойства.

Поскольку на термограммах дифференциальной сканирующей калориметрии образцов присутствуют эндотермические эффекты, которые могут быть обусловлены кристаллической фазой этиленовых блоков, был проведен рентгенофазовый анализ данных образцов (рис. 5). Оба образца имеют аморфные гало при одинаковом значении 2θ , что свидетельствует о практически одинаковом расстоянии между их цепями и (или) сегментами. В отличие от синтезированного в лаборатории сополимера на дифрактограмме образца компании BASF отчетливо видны рефлексы кристаллической структуры, что объясняется большим содержанием звеньев этилена.

Согласно данным дифференциальной сканирующей калориметрии и рентгенофазового анализа, образец, синтезированный в лаборатории, при комнатной

* Matsuoka S. Mechanical relaxation processes in polymers // Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. V. 3 / Ed. by S. Z. D. Cheng. Elsevier B.V., 2002. P. 111–146.

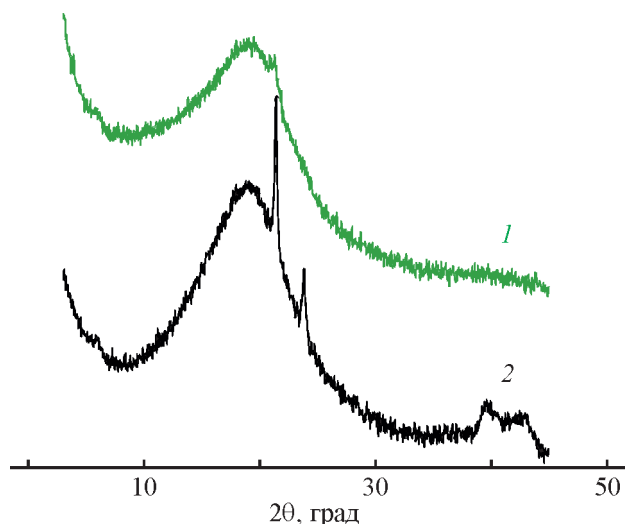


Рис. 5. Дифрактограмма сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

температуре является аморфным и находится в твердом состоянии, поэтому было проведено исследование реологических свойств сополимеров (рис. 6, а). При температуре выше 75°C образец, синтезированный в лаборатории, является ньютоновской жидкостью, его вязкость не зависит от скорости и напряжения сдвига. Снижение температуры до 50°C приводит к псевдопластичному поведению сополимера, что свидетельствует о его микрогетерогенном состоянии, вероятно, вследствие микрофазового разделения [11]. Охлаждение до 25°C усиливает неньютоновское поведение сополимера, приводя к появлению предела текучести — напряжения сдвига ~130 Па, ниже ко-

торого сополимер не переходит в текучее состояние. Вязкопластичность может свидетельствовать о частичной кристаллизации одной из микрофаз и формировании ею структурной сетки, прочность которой равна пределу текучести [12]. При высоких скоростях и напряжениях сдвига образец течет с относительно постоянной и низкой вязкостью ~1–10 Па·с. В этих условиях структурная сетка из частично кристаллической микрофазы сополимера разрушена, и он ведет себя подобно коллоидной дисперсии с разрушенной микроструктурой дисперсной фазы [13].

Подобно сополимеру этилена и винилацетата, синтезированному в лаборатории, образец компании BASF при температурах 75–100°C является ньютоновской жидкостью (рис. 6, б), что свидетельствует о его гомогенном состоянии в этих условиях. Охлаждение этого сополимера ниже 50°C вызывает сильное неньютоновское поведение с пределом текучести, свидетельствуя о микрофазовом разделении. При этом проявляется различие образцов, заключающееся в нетекучести образца компании BASF при высоких скоростях и напряжениях сдвига. Такое поведение, вероятнее всего, обусловлено более высокой объемной долей кристаллизующейся микрофазы в коммерчески доступном образце, т. е. его более высокой степенью кристалличности.

Воздействие на синтезированный в лаборатории сополимер при высокой скорости и напряжении сдвига разрушает структурную сетку образца, вызывая снижение эффективной вязкости, тогда как при низких напряжениях сетка существует в неразрушенном состоянии. Это хорошо иллюстрируется температурными зависимостями эффективной вязкости этого

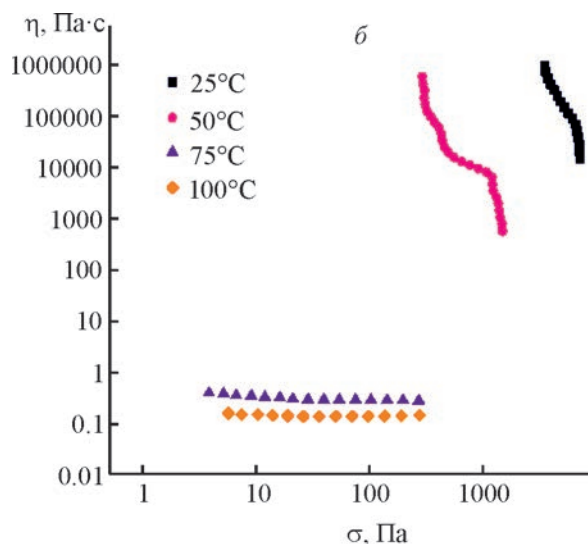
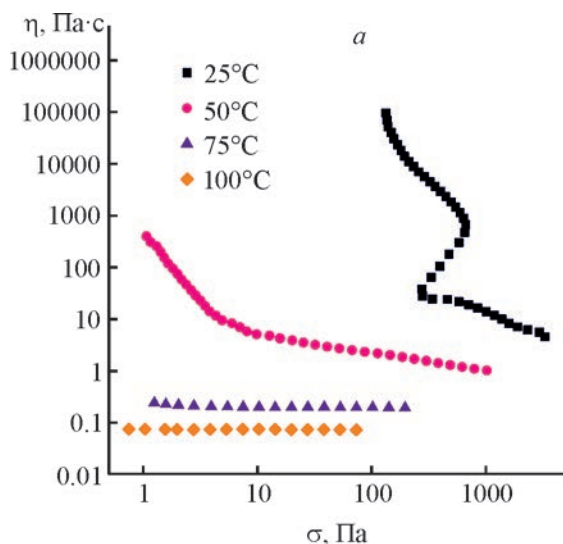


Рис. 6. Зависимости эффективной вязкости от напряжения сдвига сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (а) и образца компании BASF (б) — при различных температурах.

сополимера, полученными в двух разных режимах испытаний (рис. 7). При наложении механических воздействий при постоянной высокой скорости сдвига 10 с^{-1} было обнаружено микрофазовое расслоение, которое не приводит к формированию пространственной сетки, в результате чего вязкость синтезированного в лаборатории образца удастся измерить даже при низких температурах. Напротив, при проведении испытания при постоянном малом напряжении сдвига 1 Па снижение температуры ниже определенной величины вызывает резкий рост эффективной вязкости и затем прекращение течения. Так, например, температура расхождения между температурными зависимостями вязкости соответствует температуре формирования микрофазы (около 90°C), а точка, при которой вязкость принимает бесконечно большую величину, — температуре формирования микрофазой структурной сетки (около 47°C). Несовпадение обеих температур свидетельствует о постепенном, а не одномоментном характере расслоения и кристаллизации микрофазы со снижением температуры.

Понижение температуры приводит к росту вязкости образца компании BASF до бесконечно большой величины с потерей его текучести. При этом формирование микрофазой структурной сетки происходит при более высокой температуре (65°C), чем в случае сополимера этилена и винилацетата, полученного нами (47°C). Это свидетельствует о том, что микрофазовое расслоение в сополимере компании BASF происходит более интенсивно, несмотря на то что расслоение начинается при температуре менее 75°C . Воздействие на образец компании BASF при посто-

янной относительно высокой скорости сдвига не приводит к снижению эффективной вязкости сополимера до низких величин, соизмеримых с вязкостью сополимера при высоких температурах, т. е. находящегося в гомогенном состоянии. Таким образом, высокие сдвиговые скорости не приводят к полному разрушению структурной сетки микрофазы образца компании BASF, даже при высоких скоростях и напряжениях сдвига присутствуют крупные пространственные агломераты, существенно повышающие вязкость при низких температурах. Тем не менее даже при высоких температурах вязкость коммерческого сополимера выше вязкости образца, полученного в лаборатории, что может быть связано как с большей молекулярной массой сополимера компании BASF, так и с большим содержанием в нем одного из мономеров. Более того, менее интенсивное снижение вязкости образца компании BASF, наблюдаемое при повышении температуры (более низкая энергия активации вязкого течения), свидетельствует о большем содержании в этом образце неполярных звеньев этилена по сравнению с содержанием неполярных звеньев этилена в сополимере этилена и винилацетата, синтезированном в лаборатории. В свою очередь большее содержание звеньев этилена объясняет большую способность образца компании BASF к микрофазовому расслоению и кристаллизации.

Выводы

В результате проведенного исследования установлено, что сополимер этилен-винилацетата, являющийся основой коммерческой депрессорной присадки, произведенной компанией BASF, и синтезированный нами сополимер этилена и винилацетата имеют близкую микроструктуру, в частности степень разветвления и длину блоков винилацетата. Оба образца сополимера, являясь частично кристаллическими, характеризуются одинаковой температурой стеклования, однако в случае сополимера коммерческой присадки регистрируются два пика плавления, что скорее всего связано с более длинными блоками этиленовых звеньев в составе сополимера.

При температуре выше 75°C сополимер этилена и винилацетата ведет себя как ньютоновская жидкость и обладает низкой вязкостью. При понижении температуры наблюдается резкий рост эффективной вязкости сополимера этилена и винилацетата вследствие микрофазового расслоения и образования микрофазной структурной сетки. Температура начала формирования такой сетки в сополимере компании BASF и образце, полученном в лаборатории, составляет 65

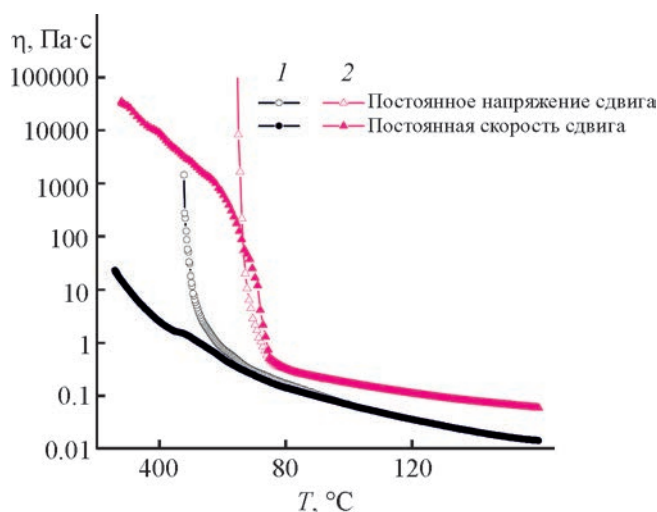


Рис. 7. Температурные зависимости эффективной вязкости сополимеров этилена и винилацетата: синтезированного в лаборатории (1) и образца компании BASF (2).

и 47°C соответственно. Вероятно, температура начала формирования микрофазной структурной сетки зависит от микроструктуры сополимера — чем выше мольная доля этилена в составе сополимера и чем больше боковых цепей, содержащих более 5 атомов углерода в заместителе, тем выше температура формирования микрофазной структурной сетки.

Финансирование работы

Работа по синтезу сополимера этилена и винилацетата, установление микроструктуры, исследования термических, кристаллических и реологических свойств лабораторного и коммерчески доступного образцов были выполнены в рамках государственного задания ИХХС РАН (№ FFZN-2022-0005) с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИХХС РАН».

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

А. А. Моронцев провел синтез сополимера этилена и винилацетата, подтвердил его строение с помощью данных ИК-спектроскопии; Г. О. Карпов описал результаты термических исследований; С. О. Ильин провел реологическое исследование образцов сополимеров этилена и винилацетата и описал полученные результаты; К. И. Дементьев провел изучение сополимеров этилена и винилацетата методом рентгенофазового анализа и описал полученные результаты; М. В. Бермешев осуществил анализ микроструктуры сополимеров этилена и винилацетата на основе данных ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

Информация об авторах

Моронцев Александр Алексеевич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8526-9302>
Карпов Глеб Олегович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6838-5109>
Ильин Сергей Олегович, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7947-8845>
Дементьев Константин Игоревич, к.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8102-8624>
Бермешев Максим Владимирович, д.х.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3333-4384>

Список литературы

- [1] Alothman O. Y. Processing and characterization of high density polyethylene/ethylene vinyl acetate blends with different va contents // *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2012. V. 2012. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1155/2012/635693>
- [2] Birajdar R. S., Chikkali S. H. Insertion copolymerization of functional olefins: Quo Vadis? // *Eur. Polym. J.* 2021. V. 143. ID 110183.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.110183>
- [3] Zarrouki A., Espinosa E., Boisson C., Monteil V. Free radical copolymerization of ethylene with vinyl acetate under mild conditions // *Macromolecules.* 2017. V. 50. N 9. P. 3516–3523.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02756>
- [4] Aggarwal S. L., Sweeting O. J. Polyethylene: Preparation, structure, and properties // *Chem. Rev.* 1957. V. 57. N 4. P. 665–742.
<https://doi.org/10.1021/cr50016a004>
- [5] Ghiass M., Hutchinson R. A. Simulation of free radical high-pressure copolymerization in a multizone autoclave: Model development and application // *Polym. React. Eng.* 2003. V. 11. N 4. P. 989–1015.
<https://doi.org/10.1081/PRE-120026882>
- [6] Костюк А. В., Смирнова Н. М., Антонов С. В., Ильин С. О. Реологические и адгезионные свойства клеев-расплавов на основе нефтеполимерных смол и полиэтиленвинилацетата // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2021. Т. 63. № 3. С. 184–197.
<https://doi.org/10.31857/S2308112021030081>
- [7] Choi S.-S., Chung Y. Y. Simple analytical method for determination of microstructures of poly(ethylene-co-vinyl acetate) using the melting points // *Polym. Test.* 2020. V. 90. ID 106706.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106706>
- [8] McKennell R. Cone-plate viscometer // *Anal. Chem.* 1956. V. 28. N 11. P. 1710–1714.
<https://doi.org/10.1021/ac60119a021>
- [9] Demarteau J., Scholten P. B. V., Kermagoret A., Winter J. D., Meier M. A. R., Monteil V., Debuigne A., Detrembleur C. Functional polyethylene (PE) and pe-based block copolymers by organometallic-mediated radical polymerization // *Macromolecules.* 2019. V. 52. N 22. P. 9053–9063.
<https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01741>
- [10] Naga N., Kikuchi G., Toyota A. Synthesis and crystalline structure of polyethylene containing 1,3-cyclopentane units in the main chain by ring-opening metathesis copolymerization of cycloolefins following hydrogenation reaction // *Polymer (Guildf).* 2006. V. 47. N 17. P. 6081–6090.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.06.015>
- [11] Ilyin S. O., Malkin A. Ya., Kulichikhin V. G., Denisova Yu. I., Krentsel L. B., Shandryuk G. A., Litmanovich A. D., Litmanovich E. A.,

- Bondarenko G. N., Kudryavtsev Ya. V.* Effect of chain structure on the rheological properties of vinyl acetate–vinyl alcohol copolymers in solution and bulk // *Macromolecules*. 2014. V. 47. N 14. P. 4790–4804. <https://doi.org/10.1021/ma5003326>
- [12] *Gorbacheva S. N., Yadykova A. Y., Ilyin S. O.* Rheological and tribological properties of low-temperature greases based on cellulose acetate butyrate gel // *Carbohydr. Polym.* 2021. V. 272. ID 118509. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118509>
- [13] *Gorbacheva S. N., Yarmush Y. M., Ilyin S. O.* Rheology and tribology of ester-based greases with microcrystalline cellulose and organomodified montmorillonite // *Tribol. Int.* 2020. V. 148. ID 106318. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106318>
-

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕАКЦИИ СУЛЬФАТИРОВАНИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА ПРИ МАСШТАБИРОВАНИИ ПРОЦЕССА

© Я. А. Костыро

Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, д. 1
E-mail: yanakos@irioch.irk.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2021 г.

После доработки 19 ноября 2022 г.

Принята к публикации 19 ноября 2022 г.

Для обеспечения безопасности проведения процесса сульфатирования арабиногалактана методом баланса теплового потока определен тепловой эффект реакции (148.26 кДж). Методом фазовой реологии изучена зависимость динамической вязкости реакционной среды от способа введения сульфатирующего агента и его гранулометрического состава. Методом расчета процесса перемешивания обоснована оптимальная конструкция мешалки и рассчитаны параметры качества перемешивания реакционной среды. Полученные данные позволяют оптимизировать процесс получения субстанции Агсулар® при масштабировании технологии производства.

Ключевые слова: сульфатирование арабиногалактана; Агсулар®; масштабирование технологии производства; реакционная калориметрия; динамическая фазовая реология

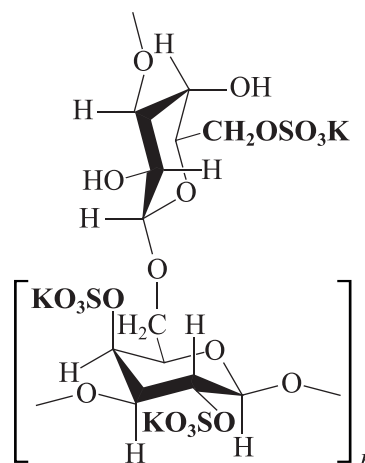
DOI: 10.31857/S0044461823010115; EDN: HVLBRN

В Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН методом направленного синтеза на основе полисахарида лиственницы сибирской (арабиногалактана) получено высокомолекулярное соединение, обладающее фармакологической активностью и представляющее собой калиевую соль сульфатированного производного арабиногалактана (субстанция Агсулар®).

Субстанция Агсулар® представляет собой функционализированный биополимер со средневесовой молекулярной массой 26.0–28.0 кДа, в котором сульфатные группы находятся в положениях C(2) и C(4) основной галактановой цепи и в положении C(6) концевых остатков галактозы основной и боковой цепей полисахарида. Степень замещения макромолекулы составляет 0.4, т. е. на одну структурную единицу биополимера приходится одна сульфатная группировка [1].

Проведенные экспериментальные доклинические исследования безопасности, фармакологической ак-

Фрагмент структуры субстанции Агсулар®



тивности и фармакокинетики субстанции Агсулар® показали перспективность ее использования в медицинской практике в качестве гиполипидемического и антикоагулянтного средства.

Для получения субстанции Агсулар® разработаны два способа.

Способ 1 [2], где в качестве сульфатирующей смеси используется комплекс серного ангидрида (SO_3), получаемого из олеума, с диметилформамидом (ДМФА) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) с концентрацией свободного SO_3 не менее 18%, является лабораторным и технологически трудным для промышленного воспроизведения. К тому же применение ДМФА (высокотоксичного растворителя 2-го класса опасности) в технологическом процессе обуславливает более жесткие требования к качеству фармацевтической субстанции в соответствии с требованиями Государственной фармакопеи Российской Федерации,* а использование больших количеств этанола для выделения и очистки целевого продукта (до 500 л на 1 кг арабиногалактана) ведет к предъявлению повышенных требований к технологическому процессу в целом.** При этом постоянная регенерация этого растворителя требует дополнительных трудовых и производственных затрат, что приводит к снижению рентабельности.

Способ 2 [3], в котором в качестве сульфатирующего агента использован $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в среде ДМСО, позволил исключить из синтеза олеум и ДМФА. Использование промышленных способов очистки (ультрафильтрация) и выделения (лиофилизация) высокомолекулярных соединений привело к росту эффективности синтеза за счет исключения этанола. Это позволило повысить безопасность, технологичность и рентабельность процесса.

Цель работы — оптимизация реакции сульфатирования арабиногалактана путем масштабирования процесса на опытной установке.

Экспериментальная часть

В работе использованы: фармацевтическая субстанция арабиногалактана (ЗАО «Аметис»), диме-

тилсульфоксид (х.ч., АО «ЭКОС-1»); $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ч., ПАО «Шосткинский завод химических реактивов»).

Калориметрию реакции сульфатирования арабиногалактана изучали методом баланса теплового потока при помощи реакционного калориметра SIMULAR (HEL). Расчеты проводили при помощи программного обеспечения HEL WinISO ver: 2.3.112.1 E1018.

Исследование реологических свойств реакционной среды осуществляли методом динамической фазовой реологии в соответствии с требованиями ОФС.1.2.1.0015.15 «Вязкость»*** на ротационном вискозиметре BROOKFIELD DV-II + Pro с адаптером малой пробы и шпинделем SC4-27 в режиме контролируемой скорости сдвига. Скорость сдвига изменяли в пределах 0.1–70 c^{-1} . Расчеты проводили при помощи программного обеспечения WINGATHER32.

Фракционный (гранулометрический) состав $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ определяли ситовым анализом в соответствии с требованиями ОФС.1.1.0015.15 «Ситовой анализ»**** на автоматическом рассеивателе WEB MLW-Labortechnik.

Сыпучесть измеряли на устройстве для определения текучести ТК-1 (ООО «Промприлад»).

Размер агломератов частиц определяли методом динамического светорассеяния с использованием анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Измерения проводили под углами 13° и 173° в пластиковых кюветах (1 × 1 см). Средний гидродинамический диаметр рассчитывали из анализа флуктуаций интенсивности светорассеивания сферических частиц. Результаты обрабатывали с помощью программного обеспечения Dispersion technology Zetasizer family software v7.01.

Масштабирование процесса сульфатирования арабиногалактана. В стеклянный реактор объемом 5 л с рубашкой и стандартной обвязкой (Reactor-Ready™, Radleys) через загрузочную воронку помещали арабиногалактан (0.1 кг), остатки которого смывали ДМСО (0.99 л). Растворение проводили при перемешивании с использованием якорной мешалки с частотой вращения $n = 50 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ при $T = 50^\circ\text{C}$, поддерживаемой термостатом сверхмалого охлаждения Lauda Proline RP 855 (–55/+200°C) (Lauda), в течение 1.5 ч. После чего в реактор через ту же загрузочную воронку помещали $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (0.2 кг), контролируя $n \geq 165 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и $T_{\text{реак}} = 50\text{--}55^\circ\text{C}$. Через 35 мин

* ОФС.1.1.0008.15. Остаточные органические растворители. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 1. М., 2018.

** Федеральный закон от 22.11.1995 № 171-ФЗ «О государственном регулировании производства и оборота этилового спирта, алкогольной и спиртосодержащей продукции и об ограничении потребления (распития) алкогольной продукции».

*** ОФС.1.2.1.0015.15. Вязкость. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 1. М., 2018.

**** ОФС.1.1.0015.15. Ситовой анализ. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV изд. Т. 1. М., 2018.

после первой загрузки в реактор помещали $K_2S_2O_8$ (0.2 кг), также контролируя $165 \leq n \leq 220$ об·мин⁻¹ и $50 \leq T_{\text{реак}} \leq 55^\circ\text{C}$. Реакцию сульфатирования арабиногалактана проводили при постоянном перемешивании, корректируя n в соответствии с заданными параметрами ($T_{\text{реак}} = 50^\circ\text{C}$, $t = 5.5$ ч) на основании измеренных значений динамической вязкости реакционной смеси ($\eta \leq 0.275$ Па·с) и рассчитанных значений центростремительного критерия Рейнольдса ($80 \leq Re_{\text{ц}} \leq 1000$).

Обсуждение результатов

В основе синтеза субстанции Агсулар® по способу 2 лежит гетерогенная экзотермическая реакция сульфатирования арабиногалактана, в которой в качестве сульфатирующего агента используется $K_2S_2O_8$.

Проведенными ранее экспериментальными исследованиями [1, 3] было показано, что основными параметрами этого процесса являются температура реакции ($T_{\text{реак}} = 40\text{--}60^\circ\text{C}$), продолжительность индукционного периода ($t_{\text{инд}} \geq 30$ мин), а также соотношение реагентов (избыток $K_2S_2O_8 > 10$ -кратного количества не влияет на степень сульфатирования макромолекулы биополимера). Кроме того, были проведены исследования по влиянию времени и температуры реакции на выход, структуру и активность получаемых производных.

Таким образом, оптимальными параметрами процесса получения субстанции Агсулар® по способу 2 являются: 1) соотношение реагентов: арабиногалактан:ДМСО: $K_2S_2O_8 = 1:10:(3\text{--}9)$; 2) $T_{\text{реак}} = 50^\circ\text{C}$; 3) время реакции $t_{\text{реак}} = 6$ ч.

При проведении первичного 20-кратного масштабирования реакции сульфатирования арабиногалактана в реакторе (1 л) было обнаружено изменение таких параметров процесса, как температура и вязкость реакционной смеси, на которые существенное влияние оказал способ введения $K_2S_2O_8$ в реакционную смесь. Так, одномоментная загрузка всего количества $K_2S_2O_8$ вызывает резкий подъем температуры реакционной смеси (рис. 1), нагревание которой выше 60°C недопустимо, так как приводит к осмолению полисахарида [4].

Данный факт свидетельствует о том, что сульфатирование арабиногалактана осуществляется в диффузионном режиме протекания процесса, при котором наблюдаемая скорость гетерогенной реакции определяется не столько ее механизмом, сколько скоростью диффузии реагентов к месту реакции и прямо пропорциональна площади поверхности соприкосновения реагентов. Резкий подъем $T_{\text{реак}}$ дан-

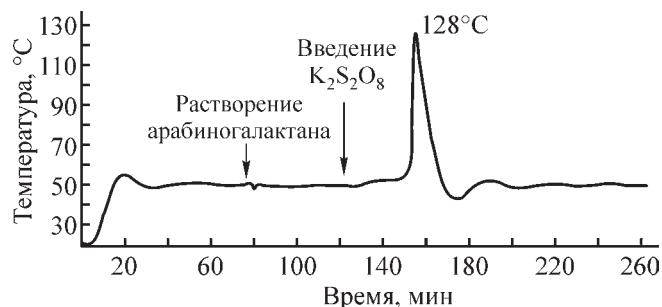


Рис. 1. Экспериментальная кривая изменения температуры при протекании реакции сульфатирования арабиногалактана в условиях одномоментной загрузки $K_2S_2O_8$.

ной экзотермической реакции происходит в течение 1.5 мин при индукционном периоде в 33.5 мин, что свидетельствует о потенциальной опасности химического процесса, при котором в случае отказа системы охлаждения возможно развитие аварийной ситуации.

При дробной (двукратной) подаче равных частей $K_2S_2O_8$ в реактор с интервалом не менее 30 мин $T_{\text{реак}}$ поддерживается на оптимальном уровне ($50\text{--}60^\circ\text{C}$), однако происходит резкое изменение динамической вязкости реакционной смеси (рис. 2). Это связано с тем, что реакционная смесь представляет собой суспензию в виде двух фаз, одной из которых является дисперсионная среда (раствор арабиногалактана в ДМСО), определяющая реологические свойства реакционной смеси, а другой — дисперсная фаза ($K_2S_2O_8$), определяющая состояние дисперсионной среды.

Частицы дисперсной фазы движутся в потоке дисперсионной среды со скоростью, средней для

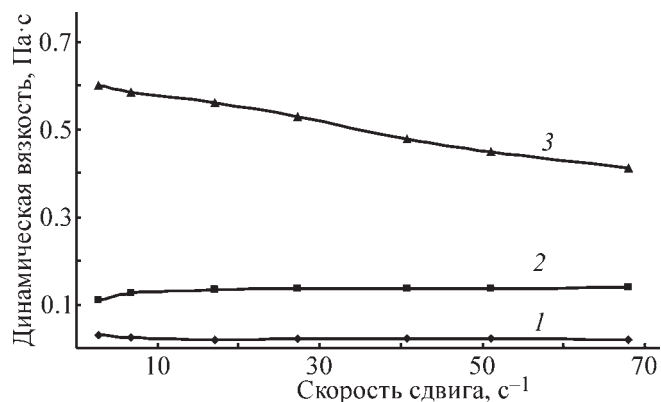


Рис. 2. Зависимость динамической вязкости реакционных смесей от скорости сдвига при различных способах введения сульфатирующего агента в реакционную смесь: одномоментная загрузка $K_2S_2O_8$ (1), дробная (двукратная) подача равных частей нефракционированного $K_2S_2O_8$ (2) и крупной фракции $K_2S_2O_8$ (3).

обтекающих их потоков, соответственно расположению относительно внешних сдвиговых поверхностей. При этом они способны вступать в контактное взаимодействие с составляющими дисперсную систему частицами, которые под действием физико-химических факторов могут образовывать конгломератные структуры различного типа [5, 6]. Известно, что арабиногалактан является стабилизатором как коллоидных систем, так и суспензий [7], его макромолекула способна образовывать ковалентно связанные ассоциаты с различными металлами и их солями [8, 9].

Реологический отклик реакционной среды (рис. 2, кривая 2) (при увеличении скорости сдвига наблюдается увеличение вязкости) свидетельствует о небольшой дилатансии. В суспензии формируются кластеры между частицами $K_2S_2O_8$ и макромолекулами арабиногалактана, представляющие собой плотные (32.52 нм, рис. 3, а), но непрочные агрегаты, при этом доля жидкости (ДМСО) в свободном состоянии относительно большая. По мере увеличения скорости сдвига плотные агрегаты разрушаются и образуют

равновесные данному уровню механических воздействий агрегаты, менее плотные (487.40 нм, рис. 3, б), но захватывающие больше жидкости. Вязкость такой суспензии по мере увеличения скорости сдвига увеличивается до равновесного значения [10].

Данный процесс можно контролировать гранулометрическим составом частиц дисперсной фазы. В теории контактных взаимодействий частиц существует эффект бимодального фракционного состава дисперсной фазы, согласно которому вязкость суспензий при определенном соотношении тонкой и крупной фракций может быть многократно меньше вязкости суспензий на основе монофракционных порошков с тем же содержанием твердой фазы [5].

Для исследования зависимости вязкости реакционной среды от размера частиц дисперсной фазы было проведено определение технологических свойств используемого $K_2S_2O_8$ (табл. 1). Это полифракционный кристаллический порошок с преобладанием частиц крупной фракции (более 300 мкм) (62.57%). На долю частиц тонкой (менее 150 мкм) фракции приходится ~5.02%.

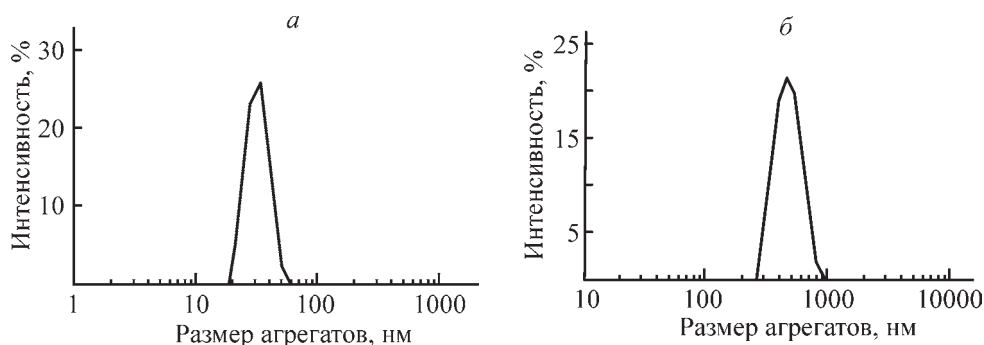


Рис. 3. Размер агрегатов частиц $K_2S_2O_8$ с макромолекулами арабиногалактана в ДМСО при скорости сдвига 2.72 (а) и 68 с^{-1} (б).

Таблица 1
Технологические характеристики $K_2S_2O_8$

Гранулометрический состав		Референтные значения	Сыпучесть, $\text{г} \cdot \text{с}^{-1}$	Референтные значения
размер частиц, мкм	содержание, %			
<150	5.02 ± 0.10	Пылевидная фракция с размером частиц до 150 мкм должна составлять не более 20% [11]	16.17 ± 0.11	>8.5 — отличная; 6.6–8.5 — хорошая; 3.0–6.5 — удовлетворительная; 2.0–3.0 — допустимая; 1.0–2.0 — плохая; <1.0 — очень плохая [12]
150–300	32.41 ± 0.47			
300–425	11.18 ± 0.05			
425–850	50.91 ± 0.50			
850–1000	0.09 ± 0.01			
>1000	0.39 ± 0.01			

Примечание. Данные представляют собой среднее значение $\pm$ стандартная ошибка среднего ($n = 6$).

При использовании для сульфатирования арабиногалактана только крупной фракции $K_2S_2O_8$ наблюдали многократное увеличение вязкости реакционной среды (рис. 2, кривая 3), что подтверждает эффект бимодального фракционного состава дисперсной фазы. Использование же для сульфатирования арабиногалактана в условиях дробной (двукратной) подачи равных частей объединенной средней и тонкой фракций (менее 300 мкм) $K_2S_2O_8$ привело к осмолению полисахарида, что подтвердило диффузионный режим протекания процесса и основное положение теории контактных взаимодействий частиц. Замена крупных частиц на идентичные мелкие приводит только к усилению контактного взаимодействия частиц ввиду увеличения их удельной поверхности и объема связанной их поверхностью дисперсионной среды [5].

Так как $K_2S_2O_8$ применяется в синтезе в виде кристаллического порошка, то для обеспечения точности и продолжительности дозирования сульфатирующего агента он должен иметь постоянную насыпную массу (плотность) ($\rho = 2477 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$), хорошую сыпучесть и минимальное количество пылевидной фракции, которая может скапливаться в выходном отверстии дозирующего устройства и приводить к полному прекращению подачи материала [11]. Используемый $K_2S_2O_8$ обладает отличной сыпучестью и содержит минимальное количество пылевидной фракции. Ввиду данных технологических свойств использование дорогостоящего шнекового дозирующего устройства для подачи $K_2S_2O_8$ в реактор не требуется.

Таким образом, использование дробной (двукратной) подачи равных частей нефракционированного $K_2S_2O_8$ является химически и технологически оптимальным.

Для оценки потенциальных термических рисков проводимой экзотермической реакции сульфатиро-

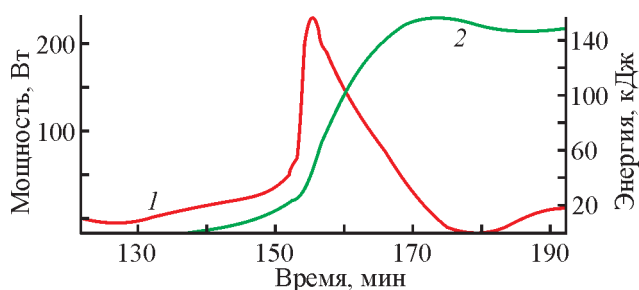


Рис. 4. Интегральные графики тепловыделения при реакции сульфатирования арабиногалактана (20-кратное масштабирование процесса в условиях одномоментной загрузки всего количества $K_2S_2O_8$ в реактор): график мощности теплового потока (1) и график зависимости суммарной тепловой энергии этой реакции от времени (2).

вания арабиногалактана было проведено калориметрическое исследование химического процесса (рис. 4). Реакционная калориметрия позволяет измерять тепловой эффект химической реакции в условиях, близких к реальным условиям технологического процесса, и получать основную информацию о термодинамике и кинетике реакции [13].

Полученные данные подтверждают потенциальную опасность химического процесса, так как высвобождение практически всей накопленной тепловой энергии этой экзотермической реакции происходит в течение 1.5–2 мин. Индукционный период реакции составляет не 30–33.5 мин, как предполагалось ранее ([1] и рис. 1), а 12.5 мин (рис. 4, кривая 1), что свидетельствует об опасном накоплении в реакционной среде непрореагировавшего сульфатирующего агента, которое сопровождается накоплением в системе избыточной тепловой энергии. Это в итоге приводит к быстрому выделению тепла с максимальной мощностью теплового потока 233 Вт, вызывающему резкое повышение температуры реакционной смеси (рис. 1).

Для контроля накопления в системе тепловой энергии в ходе экзотермической реакции на основании данных калориметрического исследования (рис. 4) было получено значение теплового эффекта (Q) реакции сульфатирования арабиногалактана, составляющее 148.26 кДж. Для протекания реакции в безопасном режиме независимо от ее теплового эффекта необходимо удерживать интенсивность тепловыделения в интервале 40–65 Вт (рис. 4, кривая 1). Поэтому для снижения термических рисков процесса сульфатирования арабиногалактана при дальнейшем масштабировании было рассчитано значение необходимой мощности охлаждающего термостата (1.68 кВт) согласно выражению

$$W_{\text{охл}} = Q/\Delta t, \quad (1)$$

где $W_{\text{охл}}$ — мощность охлаждения термостата (кВт), Q — тепловой эффект реакции (кДж), Δt — разница температур между максимальной $T_{\text{реак}}$ и минимальной $T_{\text{реак}}$ ($^{\circ}\text{C}$) [14].

Накопление тепловой энергии в ходе гетерогенной реакции сульфатирования арабиногалактана (рис. 4, кривая 2) также тесно связано со скоростью реакции (диффузионный режим протекания процесса), вязкостью реакционной смеси и, следовательно, может быть ограничено массопереносом. Это подтверждается накоплением в реакционной среде непрореагировавшего $K_2S_2O_8$ (~65 г), т. е. регулирование скорости перемешивания реакционной смеси при введении сульфатирующего агента может интенсифицировать

массо- и теплопереносы и выровнять их по всему объему реактора, что приведет к увеличению скорости реакции и уменьшению накопления энергии в системе. При этом в гетерогенных реакциях перемешивание дополнительно ускоряет удаление продукта с поверхности раздела фаз, облегчая доступ к ней новых порций реагентов [15].

Обоснование оптимальной конструкции перемешивающего устройства было выполнено на основании данных по изменению вязкости реакционной смеси при 20-кратном масштабировании процесса сульфатирования арабиногалактана (рис. 5) при помощи метода расчета процессов перемешивания.*

Так, в начале синтеза вязкость перемешиваемой среды (раствора арабиногалактана в ДМСО) невелика ($\eta = 0.0025$ Па·с) и режим перемешивания при частоте вращения шестилопастной мешалки ($n = 20$ об·мин⁻¹) и значении центробежного критерия Рейнольдса ($Re_{ц} = 1261$) является турбулентным, так как $Re_{ц} > 1000$. Через 40 мин после загрузки половины $K_2S_2O_8$ вязкость среды увеличивается настолько (в 25 раз — до 0.0625 Па·с), что при $n = 20$ об·мин⁻¹ режим перемешивания становится ламинарным ($Re_{ц} = 63 \leq 80$). Поэтому для интенсификации массопереноса и поддержания интенсивности тепловыделения в системе на безопасном уровне необходимо увеличить скорость перемешивания реакционной смеси до $n_{max} = 200$ об·мин⁻¹, при этом режим перемешивания становится переходным ($Re_{ц} = 626$), а глубина центральной воронки не достигает ступицы мешалки. После загрузки оставшегося количества $K_2S_2O_8$ (50 мин от начала синтеза) вязкость среды резко возрастает ($\eta = 0.275$ Па·с) и при $n = 200$ об·мин⁻¹ $Re_{ц} = 171$, что вынуждает увеличивать частоту вращения мешалки до $n_{max} = 250$ об·мин⁻¹ ($Re_{ц} = 214$). Более высокие значения n вызывают обнажение лопастей мешалки, что может привести к существенному уменьшению эффективности перемешивания реакционной среды и нарушить тепломассообмен в реакторе. Дальнейшее проведение реакции сульфатирования арабиногалактана сопровождается постепенным (в течение 4 ч) уменьшением и стабилизацией вязкости реакционной смеси ($\eta = 0.065$ Па·с), что приводит к возможности снижения интенсивности перемешивания до $n = 60$ об·мин⁻¹ ($Re_{ц} = 217$).

Таким образом, при 20-кратном масштабировании процесса сульфатирования арабиногалактана в зависимости от вязкости высококонцентрированной

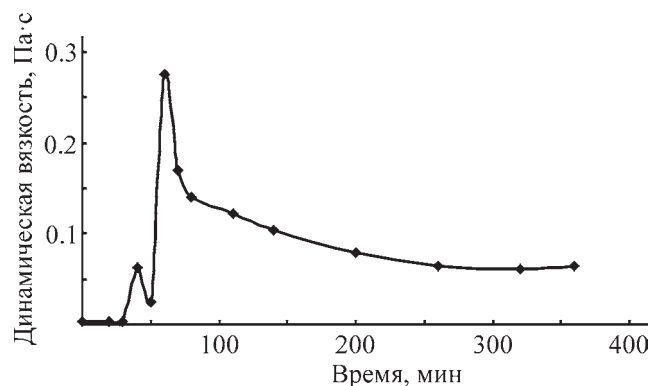


Рис. 5. Изменение динамической вязкости реакционной смеси во времени в условиях дробной (двукратной — 0 мин и 50 мин) подачи равных частей нефракционированного $K_2S_2O_8$.

суспензии (реакционной смеси) наблюдаются различные режимы ее течения (от турбулентного до ламинарного). Полученные данные позволяют провести их экстраполяцию на больший объем реактора (5 л — 100-кратное масштабирование). Наиболее подходящей для организации перемешивания в данном масштабе реакции сульфатирования арабиногалактана [средневязкая реакционная смесь ($0.1 < \eta < 0.3$ Па·с) и различные режимы течения среды] является якорная мешалка. Ее использование приводит к интенсификации теплообмена и препятствует местному перегреву жидкости за счет предотвращения загрязнения теплопередающей поверхности реактора и создания внутри реакционной смеси радиальных и тангенциальных потоков. Это особенно актуально в случаях подвода или отвода теплоты через рубашку реактора, а также при перемешивании суспензий, частицы которых обладают склонностью налипать на его стенки [16].

При помощи метода расчета процессов перемешивания были получены параметры якорной мешалки для 5 л реактора:

- отношение диаметра аппарата к диаметру мешалки, м ($G_d < 1.33$);
- минимальная высота расположения мешалки над днищем, м ($h_m = 0.01$);
- частота вращения мешалки, об·мин⁻¹ ($n_{max} = 220$);
- глубина центральной воронки, м ($h_b = 0.0134$);
- мощность, необходимая для осуществления перемешивания, Вт ($N = 44$);
- номинальная мощность двигателя привода мешалки, кВт ($N_n = 88$).

Также были рассчитаны параметры качества перемешивания реакционной среды.

* РД 26-01-90-85. Механические перемешивающие устройства. Метод расчета.

Таблица 2

Перечень основных критических параметров на стадии реакции сульфатирования арабиногалактана технологического процесса получения субстанции Агсулар®

Критический параметр	Примечание
Гранулометрический состав $K_2S_2O_8$: наличие пылевидной фракции (<150 мкм)	Нормирование количества пылевидной фракции (не более 20% от общей массы), в противном случае возможно снижение сыпучести, приводящее к нарушению точности дозирования $K_2S_2O_8$
низкая сыпучесть (<3 г·с $^{-1}$)	Использование шнекового дозатора для сухих веществ, в противном случае возможно прекращение подачи $K_2S_2O_8$ в реактор
Способ введения $K_2S_2O_8$ в реакционную смесь: режим дозирования	Дробная (двукратная) подача равных частей нефракционированного $K_2S_2O_8$ в реактор с интервалом не менее 30 мин, в противном случае возможно нарушение безопасности процесса вследствие накопления в реакционной среде непрореагировавшего $K_2S_2O_8$ и избыточной тепловой энергии, вызывающей резкое повышение $T_{\text{реак}} > 60^\circ\text{C}$, приводящее к осмолению арабиногалактана
Система перемешивания реакционной смеси: тип мешалки	Мешалка якорная, $G_d < 1.33$
вязкость реакционной смеси	Значение динамической вязкости (η) должно составлять не более 0.275 Па·с, чтобы перемешивание происходило в переходном режиме ($Re_d > 80$)
число оборотов мешалки	$n = 165\text{--}220$ об·мин $^{-1}$ при $\eta = 0.275$ Па·с, в противном случае устанавливается ламинарный режим течения процесса, приводящий к нарушению теплообмена в реакторе
Система теплоотвода: мощность охлаждающего термостата	Не менее 1.6 кВт, в противном случае возможно нарушение безопасности процесса вследствие накопления в системе избыточной тепловой энергии, вызывающей резкое повышение $T_{\text{реак}} > 60^\circ\text{C}$ и приводящее к осмолению арабиногалактана

1. Отсутствие осадка на днище аппарата — выполняется условие

$$f(6451.70) > f_{\text{кр}}(7.21), \quad (2)$$

где f — частота пульсаций у поверхности осадка, скорость которых выше критической, обеспечивающей подъем осадка с днища аппарата; $f_{\text{кр}}$ — критическая частота пульсаций скорости, обеспечивающая подъем осадка с днища аппарата.

2. Степень неоднородности распределения взвешенных частиц по высоте аппарата ($\Delta\phi$): выполняется условие $0.17 < 1$.

В результате первичного масштабирования процесса получения субстанции Агсулар® по способу 2 были определены возможные основные критические параметры реакции сульфатирования арабиногалактана (табл. 2).

Выводы

Реакция сульфатирования арабиногалактана была оптимизирована путем масштабирования процесса на пилотной установке. Найдены основные параметры:

1. Тепловой эффект экзотермической реакции сульфатирования арабиногалактана, определенным методом баланса теплового потока, составляет 148.26 кДж.

2. Безопасность реакции (интенсивность теплоотделения находится в пределах 40–65 Вт) может обеспечить охлаждающий термостат мощностью не менее 1.6 кВт.

3. Двукратная подача равных частей нефракционированного $K_2S_2O_8$ обеспечивает оптимальный технологический режим сульфатирования арабиногалактана при масштабировании процесса.

4. Оптимальным перемешивающим устройством при масштабировании реакции сульфатирования арабиногалактана является якорная мешалка, обеспечивающая качественные параметры перемешивания реакционной среды.

Благодарности

Основные экспериментальные данные получены с использованием материально-технической базы Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН и научно-исследовательской лаборатории катализа и органического синтеза ФГБОУ ВО «Иркутский национальный исследовательский технический университет» (ИрНТУ).

Автор выражает благодарность А. С. Солдатенко (Иркутский институт химии им. А. Е. Фаворского СО РАН), В. О. Страхову (ИрНТУ) и М. О. Мельникову (ООО «СокТрейд Ко») за помощь в выполнении данной работы.

Финансирование работы

Работа выполнена согласно плану НИР (государственное задание) по программе V.48 «Фундаментальные физико-химические исследования механизмов физиологических процессов и создание на их основе фармакологических веществ и лекарственных форм для лечения и профилактики социально значимых заболеваний» (2013–2020). Проект V.48.1.2. Поиск новых биологически активных веществ на основе биомассы хвойных пород Сибири и Дальнего Востока, скрининг биологической активности перспективных соединений. Разработка технологий получения природных субстанций и определение их практической значимости.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Костыро Яна Антоновна, к.фарм.н.
ORCID: <https://orcid.org/0000-003-2660-4796>.

Список литературы

- [1] Костыро Я. А., Станкевич В. К. Новый подход к синтезу субстанции препарата «Агсулар®» для профилактики и лечения атеросклероза // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 7. С. 1576–1580 [Kostyroy Ya. A., Stankevich V. K. New approach to the synthesis of an active substance of Agsular® pharmaceutical for the prevention and treatment of atherosclerosis // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2015. V. 64. N 7. P. 1576–1580. <http://doi.org/10.1007/s11172-015-1044-x>].
- [2] Пат. РФ 2319707 (опубл. 2008). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гипополипидемической активностью.
- [3] Пат. РФ 2532915 (опубл. 2014). Способ получения сульфатированных производных арабиногалактана, обладающих антикоагулянтной и гипополипидемической активностью.
- [4] Костыро Я. А., Смирнов В. И., Синеговская Л. М., Вакульская Т. И., Хуцишвили С. С. Изучение механизма реакции сульфатирования арабиногалактана персульфатом калия в среде диметилсульфоксида // Изв. АН. Сер. хим. 2017. № 12. С. 2317–2320 [Kostyroy Ya. A., Smirnov V. I., Sinegovskaya L. M., Vakul'skaya T. I., Khutsishvili S. S. A Mechanistic study of arabinogalactan sulfation with potassium persulfate in dimethyl sulfoxide // Russ. Chem. Bull. Int. Ed. 2017. V. 66. N 12. P. 2317–2320. <http://doi.org/10.1007/s11172-017-2022-2>].
- [5] Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. журн. (ЖРХО им. Д. И. Менделеева). 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44.
- [6] Ходаков Г. С. К реологии суспензий // Теорет. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 4. С. 456–466 [Khodakov G. S. On suspension rheology // Theoret. Foundations Chem. Eng. 2004. V. 38. N 4. P. 430–439. <https://doi.org/10.1023/B:TFCE.0000036973.95412.a3>].
- [7] Медведева Е. Н., Бабкин В. А., Остроухова Л. А. Арабиногалактан лиственницы — свойства и перспективы использования (Обзор) // Химия раст. сырья. 2003. № 1. С. 27–37.
- [8] Merce A. L. R., Landaluze J. S., Mangrich A. S., Szpoganicz B., Sierakowski M. R. Complexes of arabinogalactan of *Pereskia aculeata* and Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} // Bioresour. Technol. 2001. V. 76. N 1. P. 29–37. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(00\)00078-X](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(00)00078-X)
- [9] Mucalo M. R., Bullen C. R., Manley-Harris M., McIntire T. M. Arabinogalactan from the Western larch tree: A New, purified and highly water-soluble polysaccharide-based protecting agent for maintaining precious metal nanoparticles in colloidal suspensions // J. Mater. Sci. 2002. V. 37. N 3. P. 493–504. <https://doi.org/10.1023/A:1013757221776>
- [10] Sato T. Rheology of suspensions // J. Coat. Technol. 1995. V. 67. N 847. P. 69–79.
- [11] Басов Н. И., Любартович В. А., Любартович С. А. Контроль качества полимерных материалов. Л.: Химия, 1990. С. 29–30, 39–40.

- [12] *Меньшутина Н. В., Мишина Ю. В., Алвес С. В.* Инновационные технологии и оборудование фармацевтического производства. М.: БИНОМ, 2012. Т. 1. С. 60.
 - [13] *Stoessel F.* Thermal safety of chemical processes: Risk assessment and process design. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. P. 31–80. <https://doi.org/10.1002/9783527621606>
 - [14] *Горбач П.* (ред.) Термостаты и охладители в технологических процессах. Конструкция, выбор, применение / Пер. с нем. 7-го изд. под ред. В. Г. Дувидзона. СПб: ЦОП «Профессия», 2012. С. 94–103 [Handbuch der Temperierung mittels flüssiger Medien. Hüthig Verlag: Regloplas AG, 2006. 243 p.].
 - [15] *Брагинский Л. Н., Бегачев В. И., Барабаш В. М.* Перемешивание в жидких средах: Физические основы и инженерные методы расчета. Л.: Химия, 1984. С. 166–173.
 - [16] *Барабаш В. М., Брагинский Л. Н., Козлова Е. Г.* Применение аппаратов с перемешивающими устройствами для перемешивания высококонцентрированных суспензий // Теорет. основы хим. технологии. 1990. Т. 24. № 1. С. 63–70.
-

ОБРАЗОВАНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ЭФИРОВ ПРИ ОКИСЛЕНИИ МЕТИЛОВЫХ ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© Е. А. Савельев, А. Д. Черепанова, В. Н. Сапунов

Российский химико-технологический университет им. Д. М. Менделеева,
125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9
E-mail: savevgenii@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 марта 2023 г.

После доработки 8 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

Изучены пути образования легких продуктов в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха в барботажной колонне. Эти вещества непрерывно удаляются из реактора под действием высокой температуры и при постоянной подаче воздуха. Для исследования использовали два вида сырья с различным содержанием эфиров моно- и диненасыщенных жирных кислот (метиловые эфиры жирных кислот оливкового и подсолнечного масел). Помимо кислот и альдегидов, которые составляют основную часть легколетучих продуктов, были обнаружены соединения, содержащие эфирные группы. Анализ методами ^1H и ^{13}C ЯМР показал наличие в образцах эфиров муравьиной кислоты. В работе предложен механизм образования формиатов, включающий взаимодействие альдегидов и гидропероксидов в реакционном объеме по реакции Байера–Виллигера.

Ключевые слова: окисление кислородом воздуха; метиловые эфиры жирных кислот; ненасыщенные жирные кислоты; эфиры муравьиной кислоты; муравьиная кислота

DOI: 10.31857/S0044461823010127; EDN: HVNQCU

Установление состава и строения легких продуктов играет важную роль при изучении процессов окисления, протекающих при превращениях по радикальному механизму. Авторами ряда исследований было зафиксировано образование формиатов при окислении различных ненасыщенных соединений, например *цис,цис*-6,9-октадиена (амилформиат, гексилформиат и октилформиат) [1], триолеина и трилинолеина (гексиловый, октиловый и *транс*-2-октениловый эфиры муравьиной кислоты) [2, 3]. Образующиеся эфиры являются вторичными продуктами окисления, поскольку их образованию предшествует накопление в реакционной среде первичных продуктов — гидропероксидов, которые, по-видимому, выступают в роли интермедиатов. Несмотря на многочисленные работы в области изучения процессов окисления ненасыщенных соединений, авторы не предложили механизма образования формиатов в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

Цель работы — изучение пути образования формиатов в процессе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты: метанол (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), КОН (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), пропанол-2 (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), спирт этиловый (96.0 об%, ООО «ТехноХимЭкспорт»), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД»), HCl (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»), NaHCO_3 (ч.д.а., ООО ТД «ХИММЕД»), CaSO_4 (99.0 мас%, ООО ТД «ХИММЕД»), H_2O дистиллированная (удельная электрическая проводимость не более $5.1 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{м}^{-1}$, ООО ТД «ХИММЕД»), дейтерированный хлороформ (99.9 мас%, Merck), ацетат аммония (х.ч., Sisco Research Laboratories), ацетонитрил (ос.ч., Merck), уксусная кислота ледяная (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД»).

Исходные метиловые эфиры жирных кислот получали путем переэтерификации глицериновых эфиров растительных масел с метанолом при щелочном катализе КОН в массовом соотношении 100/10/1 соответственно при 40–50°C в течение 3 ч. После окончания реакции смесь разделяли в делительной

Таблица 1
Состав исходных смесей метиловых эфиров жирных кислот

Исходное сырье	Компонент, мас%				
	C _{16/0+1}	C _{18/0}	C _{18/1}	C _{18/2}	C _{18/3}
Метиловые эфиры жирных кислот оливкового масла	12.6	2.7	77.2	6.9	0.6
Метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла	6.7	3.1	25.1	65.1	0.0

воронке (1 сут). Нижний глицериновый слой сливали, а верхний, содержащий метиловые эфиры жирных кислот, очищали с помощью молекулярной дистилляции KDL 1 BASIC VERSION 2007 (UIC GmbH) при 170°C и 20 Па. Составы исходных смесей метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел приведены в табл. 1.

Окисление метиловых эфиров жирных кислот проводили в условиях диффузионного контроля [4] в соответствии с методикой [5] в барботажной колонне (120 мл рабочего объема), оснащенной обратным водяным холодильником, при 110°C и подаче воздуха 25 мл·с⁻¹. Температуру в реакторе поддерживали с помощью термообмотки, которая подключалась к контрольно-измерительному прибору. Контроль температуры осуществляли термопарой. После водяного холодильника на линии отходящего воздуха устанавливали ледяную ловушку для дополнительной конденсации соединений, уносимых газовым потоком. Это позволило собрать суммарное количество легколетучей фракции в количестве ~5 мас% от загрузки исходного сырья.

Кислотное число (КЧ) определяли в соответствии со стандартной методикой* методом кислотно-основного титрования образцов 0.2 М водным раствором КОН с применением автоматического потенциометрического титратора Аквилон АТП-02 (АО «Аквилон») при тщательном перемешивании магнитной мешалкой. Для регистрации кривой титрования и точки эквивалентности использовали программное обеспечение Titrate 39 5.0. Base.

Содержание эфирных групп определяли в соответствии с методикой** кислотно-основным титрованием 0.2 М раствором HCl избытка КОН после гидролиза образца 0.1 М раствором КОН в этиловом спирте с применением автоматического потенциометрического титратора при тщательном перемешивании магнитной мешалкой.

Концентрацию двойных связей определяли в соответствии с методикой*** титрованием стандартным водным раствором Na₂S₂O₃ выделившегося иода до исчезновения окраски.

Регистрацию ИК-спектров осуществляли с помощью Фурье-спектрометра Nicole 380 (Thermo Scientific). Основные технические характеристики: спектральный диапазон на пропускание 4000–400 см⁻¹, спектральный диапазон на приставке НПВО 4000–650 см⁻¹, спектральное разрешение 1 см⁻¹, пределы допускаемой абсолютной погрешности шкалы волновых чисел ±0.5 см⁻¹, отношение сигнал/шум не менее 1500.

¹H и ¹³C ЯМР-спектры регистрировали на приборе AVANCE III 400 (Bruker) при комнатной температуре с использованием стандартных импульсных программ компании Bruker. Рабочая частота для ядер ¹H и ¹³C — 300 МГц и 75 МГц соответственно. Образцы растворяли в дейтерированном хлороформе. Идентификацию групп веществ легких фракций, собранных в ледяную ловушку при окислении метиловых эфиров жирных кислот растительных масел, проводили по данным сигнал–функциональная группа литературных источников [6–8]. Особое внимание уделяли области 9.50–10.00 ppm, характерной для альдегидов, ввиду их крайне малого количества в реакционной массе, выгружаемой из реактора.

Разделение смеси продуктов проводили на приборе для высокоэффективной жидкостной хроматографии (Bischoff) с хроматографической колонкой Cosmosil Packed Column 5 C18-MS-II 4.6 × 75 мм (Nacalai tesque). Подвижная фаза А — водные растворы 0.001 моль·дм⁻³ уксусной кислоты и 0.005 моль·дм⁻³ ацетата аммония; подвижная фаза Б — ацетонитрил. Общее время анализа — 25 мин. Соотношение компонентов А и Б изменялось градиентно и составляло 80/20 (0.00–1.00 мин), 5/95 (10.00–20.00 мин) и 80/20 (20.50–25.00 мин). Скорость потока подвижной фазы — 0.4 мл·мин⁻¹, температура термостата — 25°C.

* ISO 660:2020. Animal and vegetable fats and oils — Determination of acid value and acidity.

** ISO 709:2001. Essential oils — Determination of ester value.

*** ISO 3961:2018. Animal and vegetable fats and oils — Determination of iodine value.

Кислоты, растворенные в водных фракциях, нейтрализовали в стакане с мешалкой при медленном добавлении насыщенного раствора NaHCO_3 до прекращения образования газа. После окончания реакции соли просушивали и определяли массу сухого остатка. При нейтрализации водной фазы, полученной при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла, образовалось 2.38 г солей, в случае окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла — 1.20 г. Исходя из известного количества кислот и масс полученных солей были рассчитаны молекулярные массы кислот. Отклонение расчетной и теоретической массы сухих солей не превышает 3 мас% в обоих случаях.

$$(x - 1 + 23)n_{\text{кислот}} = m_{\text{солей}}, \quad (1)$$

где x — молекулярная масса кислоты ($\text{г} \cdot \text{моль}^{-1}$), $n_{\text{кислот}}$ — общее количество кислот в водной фазе (моль), $m_{\text{солей}}$ — масса полученных солей при нейтрализации (г).

Обсуждение результатов

В ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел в ледяной ловушке наблюдали накопление двухфазной смеси, состоящей из органического (верхний) и водного (нижний) слоев.

Собранные в ледяную ловушку органические и водные фазы разделили путем отстаивания в пробирках в течение 1 сут. Верхние слои отделили и просушили с помощью CaSO_4 . Поскольку сырье представляет собой соединения, характеризующиеся малым давлением насыщенных паров (низкой летучестью), в ледяной ловушке маловероятно накопление большого количества исходных метиловых эфиров жирных кислот.

При сравнении ИК-спектров органических фаз легких фракций, полученных в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел, установили, что существенные различия наблюдаются лишь в области 977 см^{-1} . Это полоса характерна для двойных связей, несовпадение интенсивностей сигналов согласуется с различиями величин иодного числа в пробах. Разница в положении пика $1720\text{--}1711 \text{ см}^{-1}$ обусловлена различием строения соединений, обладающих карбонильной группой. Следует отметить, что для исходных метиловых эфиров жирных кислот не характерно наличие сигналов в области $977 (>\text{C}=\text{C}<)$ и $1720 \text{ см}^{-1} (>\text{C}=\text{O})$.

В обеих пробах установлено наличие насыщенных (9.75 ppm) и α -ненасыщенных (9.50 ppm) альдегидов (табл. 2), механизм образования которых подробно представлен в работах [9, 10]. В свою очередь сигнал в области $9.78\text{--}9.80 \text{ ppm}$, согласно результатам исследований [11], соответствует 4-оксо-*транс*-2-алкеналям, низкомолекулярным короткоцепочечным n -алканалям.

По результатам анализа образца, полученного при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла, методом высокоэффективной жидкостной хроматографии установили наличие нонановой и октановой кислот в равных количествах. Это согласуется с равным количеством образующихся изомерных форм гидропероксидов, путь их образования представлен на схеме (I) [12]. Присутствие кислот также подтверждается сигналом в области 180.00 ppm , характерным для $-\text{COOH}$ групп,* и титриметрически (табл. 3). Образование кислоты с девятью атомами углерода объясняется процессами разрыва двойных связей при $\text{C}_9=\text{C}_{10}$ через промежуточное образование гидропероксида и альдегида — нонанала [12]. В свою очередь образование октановой кислоты непосредственно сопряжено с протекающими процессами изомеризации положения двойной связи [13]. Ввиду того что накопление октановой и нонановой кислот связано с образованием октанала и нонанала соответственно, логично предположить, что в смеси содержатся именно эти альдегиды.

Согласно данным литературных источников, альдегиды способны вступать в реакцию Байера–Виллигера с надкислотами [14, 15], в том числе при окислении кислородом воздуха [16], пероксидом водорода [17] и органическими гидропероксидами [18, 19], с образованием эфиров муравьиной кислоты. Характерным для формиатов на ^1H ЯМР-спектрах является сигнал в области $8.05\text{--}8.10 \text{ ppm}$, соответствующий протону в кислотном остатке.** Окисление альдегидов в формиаты протекает по механизму, описанному в работе G. R. Krow [20].

Следует отметить, что в реакцию Байера–Виллигера могут вступать и ненасыщенные альдегиды.

* Pretsch E., Biilmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo: Springer, 2000. P. 136.

** Pretsch E., Biilmann P., Affolter C. Structure determination of organic compounds: Tables of spectral data. Berlin; Heidelberg; New York; Barcelona; Hong Kong; London; Milan; Paris; Singapore; Tokyo: Springer, 2000. P. 220–221.

Таблица 2

Основные сигналы ЯМР-спектров легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел

Спектр ЯМР	Химический сдвиг сигнала (область), ppm	Функциональная группа
^1H	0.80	$-\text{CH}_3$
	1.27	$-\text{CH}_2-$
	1.57	$\beta\text{-CH}_2-$
	2.00–2.50	$\alpha\text{-CH}_2-$
	3.64	$-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$
	4.05–4.15	$\text{HCOO}-\text{CH}_2-$
	8.05–8.10	$\text{HC}(\text{O})\text{O}-$
	9.50	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$
	9.75	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{H}$
	14.08	$-\text{CH}_3$
^{13}C	22.70	CH_3-CH_2-
	25.07	$\beta\text{-CH}_2-$
	29.00–31.50	$-\text{CH}_2-$
	34.06	$\alpha\text{-CH}_2-$
	51.40	$-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$
	64.10	$\text{HC}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-$
	133.03	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$
	158.00	$-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{H}$
	161.50	$\text{HC}(\text{O})\text{O}-$
	170.40	$-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$
	180.00	$-\text{COOH}$

Согласно работе Z. Pikh, на первом этапе взаимодействия альдегидов с надкислотой образуются α -ненасыщенные формиаты, на втором — эпоксипроизводные сложных эфиров [15]. Однако характерные пики

ненасыщенной связи в подобных соединениях (6.86 и 4.67 ppm) и при оксирановом цикле (4.63 и 3.30 ppm) не обнаружены в обоих образцах.

При изучении ^{13}C ЯМР-спектра легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла не удалось установить наличие в смеси C_9 — альдегидов, однако обнаружили α -октеналь — слабые сигналы в областях 158.00 ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$) и 133.03 ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{COH}$) [9, 10].

Наличием в образце легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла ненасыщенных альдегидов объясняется большая величина иодного числа по сравнению с образцом, полученным при окислении метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла (табл. 2). В изученных образцах не были обнаружены α -ненасыщенные эфиры — 120.69 ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$); 149.27 ppm ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_3$) и α -ненасыщенные кислоты — 122.22 ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$), 149.92 ppm ($\text{R}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$).

Поскольку в изученных образцах обнаружены альдегиды, логично было предположить и наличие в исследованных смесях второго продукта разрыва двойной связи — метилового эфира оксокислот [9]. Одновременное присутствие на ЯМР-спектрах сигналов, соответствующих сложноэфирной и альдегидной группам, позволяет сделать вывод об образовании метиловых эфиров оксокислот в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот.

Исходя из строения образующихся в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот альдегидов, можно предположить структуру образующихся эфиров муравьиной кислоты, путь их образования приведен на схеме (II).

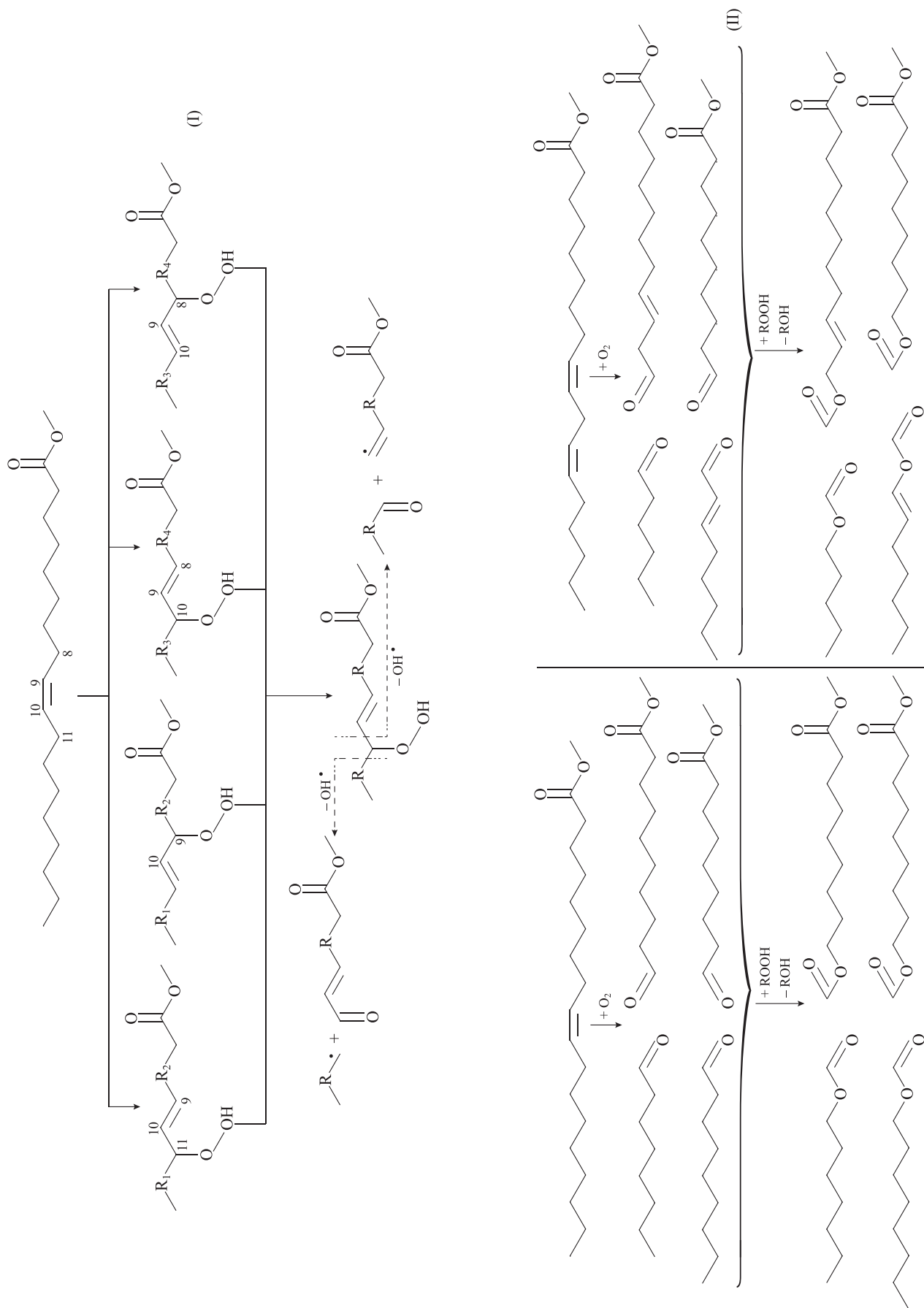
На ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР-спектрах образца легких веществ, образовавшихся при окислении метиловых эфиров жирных кислот, были обнаружены слож-

Таблица 3

Характеристики легких фракций, образовавшихся при окислении 150 г метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного и оливкового масел при 110°C и подаче воздуха 25 мл·с⁻¹ до 95% конверсии двойных связей

Образец	Слой	Масса, г	Кислотное число, мг КОН/г	Иодное число, г/100 г	Эфирное число, мг КОН/г	Окраска
Метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла	Органический	6.5	117	24	125	Желтая
	Водный	3.0	280	—	—	б/ц
Метиловые эфиры жирных кислот оливкового масла	Органический	4.0	157	3	180	б/ц
	Водный	10.0	190	—	—	б/ц

Примечание. «—» — не измеряли, б/ц — бесцветная.



ные эфиры муравьиной кислоты. Изучение спектров чистых веществ* дало объяснение сигналам в областях 8.05–8.10 (НСОО—CH₂—), 4.05–4.15 ppm (НСОО—CH₂—). На ¹³C ЯМР-спектрах продуктов окисления оливкового масла общими для эфиров муравьиной кислоты являются сигналы атомов углерода в составе формиатной группы (161.50 ppm) и α-углеродного атома (64.10 ppm). Из-за того что метиловые эфиры жирных кислот подсолнечного масла представляют собой сырье с большей степенью ненасыщенности исходных соединений, в ходе их окисления образуется большой спектр продуктов. Поэтому не все вещества из представленных на схеме выше удалось идентифицировать как индивидуальные.

Следует обратить внимание на существенное различие в окраске органических фаз собранных образцов (табл. 3). Наблюдаемое различие объясняется большим количеством α-ненасыщенных альдегидов в продуктах окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла, что подтверждено методом ЯМР-спектроскопии и титриметрически (табл. 3 — иодное число). Цветность таких соединений обусловлена наличием сопряженной системы между двойной связью в α-положении и кислородом в карбонильной группе [21]. Также окраска может являться следствием образования малых количеств продуктов конденсации альдегидов в кислотной среде (КЧ = 117–157 мг КОН/г) [22], в том числе в процессе окисления масел [23].

В ходе изучения собранных образцов легких фракций окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового и подсолнечного масел большой интерес вызвало высокое значение кислотного числа у водных фаз — 190 и 280 мг КОН/г (табл. 3). Ввиду того что остальные вещества обладают малой растворимостью в воде, логично предположить, что в водной фазе из органических соединений растворены преимущественно кислоты. Следует принимать во внимание, что эти кислоты хорошо растворимы в воде, следовательно, относятся к низшим карбоновым кислотам C₁–C₄, которые полностью растворимы в воде в отличие от ограниченно растворимых кислот C₅+. **

* <https://spectrabase.com> / Open access Spectral Database, 2023.

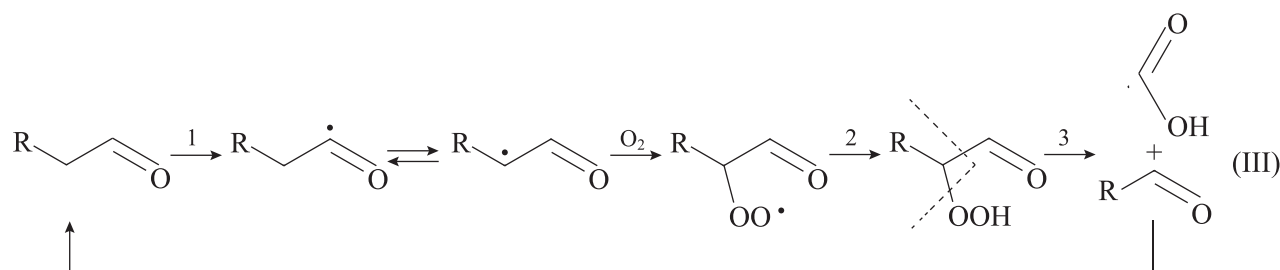
** <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov> / National Library of Medicine National Center for Biotechnology Information, 2023.

Результаты расчетов говорят о наличии в образце водной фазы легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот оливкового масла муравьиной кислоты (молекулярная масса — 46 г·моль⁻¹), в случае метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла — уксусной кислоты (молекулярная масса — 60 г·моль⁻¹).

Согласно результатам множества исследований, в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот растительных масел молекулярным кислородом отмечается образование преимущественно муравьиной и в меньшей мере уксусной среди кислот в составе легколетучих продуктов при хранении метиловых эфиров соевого, пальмового масла и их смесей [24], изучении стабильности масел и биодизелей методом Rancimat [25]. Согласно результатам работы [26], скорости образования муравьиной и уксусной кислот намного больше, чем скорости образования других кислот при окислении метиловых эфиров жирных кислот. При этом независимо от состава исходного сырья (соотношение моно-, ди- и полиненасыщенных эфиров) кислоты C₁–C₂ являются преобладающими продуктами. Как уже отмечалось ранее, образование кислот в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот непосредственно связано с образованием гидропероксидов и разрывом связей в их молекулах. Однако данным механизмом не объясняется наличие в образцах кислот с одним и двумя атомами углерода. Авторами работ [26–29] предполагается, что путь образования муравьиной кислоты представляет собой циклический процесс окисления альдегидов. На первом этапе (1) происходит образование двух резонансных форм карбонильных радикалов, один из которых превращается в α-гидропероксид (2). Последний в свою очередь распадается (3) с образованием муравьиной кислоты [схема (III)].

Помимо описанного выше пути образования муравьиной кислоты в условиях проведения наших экспериментов необходимо учитывать и гидролиз эфиров на границе раздела органической и водной фаз в ледяной ловушке, что может приводить к дополнительному образованию кислоты. Однако в органической фазе спирты обнаружены не были. Следовательно, данной реакцией можно пренебречь.

В свою очередь причиной образования уксусной кислоты может являться атака по β-углероду молекулы альдегида, что предполагает более сложное резонансное равновесие в цепном механизме, предложенном M. Loury [27, 29].



Выводы

Существенное различие состава легких продуктов окисления метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного и оливкового масел заключается в большем количестве α -ненасыщенных альдегидов, образование которых непосредственно связано с наличием двух двойных связей в молекуле метилового эфира линолевой кислоты. Сложные эфиры муравьиной кислоты образуются в ходе взаимодействия между альдегидами и гидропероксидами по реакции Байера–Виллигера. Помимо указанных выше соединений в ходе окисления метиловых эфиров жирных кислот образуются низкомолекулярные водорастворимые кислоты C_1 – C_2 . Среди продуктов установлено наличие муравьиной кислоты в случае мононенасыщенного сырья и уксусной кислоты в случае высокого содержания диненасыщенного компонента в исходном сырье. В ходе проведенного исследования изучены пути превращений гидропероксидов и спектр образующихся легких продуктов при окислении метиловых эфиров жирных кислот кислородом воздуха.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSSM-2023-0004). Измерения ИК-спектров выполняли на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д. И. Менделеева в рамках государственного контракта № 13.ЦКП.21.0009.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Савельев Евгений Алексеевич

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1671-7108>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/97646645>

Черепанова Анна Дмитриевна, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2158-4255>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/236367797>

Сапунов Валентин Николаевич, д.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-1006-5436>

IRID: <https://istina.msu.ru/workers/73459170>

Список литературы

- [1] Horvat R. J., Mcfadden W. H., Ng H., Lee A., Fuller G., Applewhite T. H. Volatile products from room temperature autoxidation of cis,cis-6, 9-octadecadiene. Analysis by combined gas chromatography-mass spectrometry // J. Am. Oil Chem. Soc. 1969. V. 46. N 6. P. 273–276. <https://doi.org/10.1007/bf02545002>
- [2] May W. A., Peterson R. J., Chang S. S. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods: IX. Identification of the volatile decomposition products of triolein // J. Am. Oil Chem. Soc. 1983. V. 60. N 5. P. 990–995. <https://doi.org/10.1007/bf02660214>
- [3] Chang S. S., Peterson R. J., Ho C. T. Chemical reactions involved in the deep-fat frying of foods // J. Am. Oil Chem. Soc. 1978. V. 55. N 10. P. 718–727. <https://doi.org/10.1007/bf02665369>
- [4] Сапунов В. Н., Юдаев С. А., Черепанова А. Д., Ивашкина Е. Н., Воронов М. С., Козловский Р. А. Особенности процесса эпексидирования метиловых эфиров жирных кислот в барботажном реакторе // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 5. С. 697–704. <https://doi.org/10.31857/S0044461820050114> [Sapunov V. N., Cherepanova A. D., Voronov M. S., Kozlovskiy R. A., Yudaev S. A., Ivashkina E. N. Features of epoxidation of fatty acid methyl esters in a bubble reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 5. P. 704–711. <https://doi.org/10.1134/s1070427220050110>].
- [5] Cherepanova A., Savell'ev E., Alieva L., Kuznetsova I., Sapunov V. A new green method for the production polyvinylchloride plasticizers from fatty acid methyl esters of vegetable oils // J. Am. Oil Chem. Soc. 2020. V. 97. N 11. P. 1265–1272. <https://doi.org/10.1002/aocs.12415>
- [6] Guillén M. D., Ruiz A. Monitoring of heat-induced degradation of edible oils by proton NMR // Eur. J. Lipid Sci. Technol. 2008. V. 110. N 1. P. 52–60. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200600299>
- [7] Sacchi R., Falcigno L., Paduano A., Ambrosino M. L., Savarese M., Degiulio B., Addeo F., Paolillo L. Quantitative evaluation of the aldehydes formed in heated vegetable oils using high resolution proton-NMR spectroscopy // Riv. Ital. Sostanze Grasse. 2006. V. 82. P. 257–263.

- [8] Alexandri E., Ahmed R., Siddiqui H., Choudhary M., Tsiafoulis C., Gerothanassis I. High resolution NMR spectroscopy as a structural and analytical tool for unsaturated lipids in solution // *Molecules*. 2017. V. 22. N 10. P. 1663–1690. <https://doi.org/10.3390/molecules22101663>
- [9] Guillén M. D., Goicoechea E. Toxic oxygenated α,β -unsaturated aldehydes and their study in foods: A Review // *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 2008. V. 48. N 2. P. 119–136. <https://doi.org/10.1080/10408390601177613>
- [10] Frankel E. N. Lipid oxidation. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 89–90.
- [11] Moumtaz S., Percival B. C., Parmar D., Grootveld K. L., Jansson P., Grootveld M. Toxic aldehyde generation in and food uptake from culinary oils during frying practices: Peroxidative resistance of a monounsaturate-rich algae oil // *Sci. Reports*. 2019. V. 9. N 1. P. 4125–4146. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-39767-1>
- [12] Frankel E. N. Chemistry of autoxidation: Mechanism, products and flavor significance // Eds D. B. Min, T. H. Smouse. Flavor chemistry of fats and oils. Champaign, III // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1985. P. 1–34.
- [13] Flitsch S., Neu P. M., Schober S., Kienzl N., Ullmann J., Mittelbach M. Quantitation of aging products formed in biodiesel during the rancimat accelerated oxidation test // *Energy Fuels*. 2014. V. 28. N 9. P. 5849–5856. <https://doi.org/10.1021/ef501118r>
- [14] Перкель А. Л., Воронина С. Г., Боркина Г. Г. Роль реакции Байера–Виллигера в процессах жидкофазного окисления органических соединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2018. Т. 67. № 5. С. 779–786. EDN: RPTCOF [Perkel A. L., Voronina S. G., Borkina G. G. The role of the Baeyer–Villiger reaction in the liquid-phase oxidation of organic compounds // *Russ. Chem. Bull.* 2018. V. 67. N 5. P. 779–786. <https://doi.org/10.1007/s11172-018-2137-0>].
- [15] Pikh Z., Nebesnyi R., Ivasiv V., Pich A., Vynnytska S. Oxidation of unsaturated aldehydes by peracetic acid // *Chem. Chem. Technol.* 2016. V. 10. N 4. P. 401–411. <https://doi.org/10.23939/chcht10.04.401>
- [16] Lehtinen C., Brunow G. Factors affecting the selectivity of air oxidation of 2-ethylhexanal, an α -branched aliphatic aldehyde // *Org. Process. Res. Dev.* 2000. V. 4. P. 544–549. <https://doi.org/10.1021/op000045k>
- [17] Hassall C. H. The Baeyer–Villiger oxidation of aldehydes and ketones // *Org. React.* 2011. V. 9. P. 73–106. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or009.03>
- [18] Yaremenko I. A., Vil' V. A., Demchuk D. V., Terent'ev A. O. Rearrangements of organic peroxides and related processes // *Beilstein J. Org. Chem.* 2016. V. 12. P. 1647–1748. <https://doi.org/10.3762/bjoc.12.162>
- [19] Гольдман О. В., Перкель А. Л., Смирнова Т. Я., Фрейдин Б. Г. О превращении высших α -дикетонатов под действием некоторых пероксидных продуктов окисления алканов // *ЖПХ*. 1984. Т. 57. № 8. С. 1830–1835.
- [20] Krow G. R. The Baeyer–Villiger oxidation of ketones and aldehydes // *Org. React.* 1993. V. 43. P. 251–798. <https://doi.org/10.1002/0471264180.or043.03>
- [21] Теренин А. Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. С. 55–60.
- [22] Garland R. M., Elrod M. J., Kincaid K., Beaver M. R., Jimenez J. L., Tolbert M. A. Acid-catalyzed reactions of hexanal on sulfuric acid particles: Identification of reaction products // *Atmos. Environ.* 2006. V. 40. N 35. P. 6863–6878. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.07.009>
- [23] Abreu I., Da Costa N. C., van Es A., Kim J.-A., Parasar U., Poulsen M. L. Natural occurrence of aldol condensation products in valencia orange oil // *J. Food Sci.* 2017. V. 82. N 12. P. 2805–2815. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13948>
- [24] Souza P. T., Silva W. L. G., Meirelles A. J. A., Tubino M. Monitoring the short-chain carboxylic acids produced during the storage of different fatty composition biodiesels and their binary blends using ion chromatography // *Fuel*. 2021. V. 289. P. 119943–119949. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119943>
- [25] deMan J. M., deMan L. Automated AOM test for fast stability // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1984. V. 61. N 3. P. 534–536. <https://doi.org/10.1007/BF02677024>
- [26] Souza P. T., Ansolin M., Batista E. A. C., Meirelles A. J. A., Tubino M. Kinetic of the formation of short-chain carboxylic acids during the induced oxidation of different lipid samples using ion chromatography // *Fuel*. 2017. V. 199. N 1. P. 239–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.02.093>
- [27] Loury M. Possible mechanisms of autoxidative rancidity // *Lipids*. 1972. V. 7. P. 671–675. <https://doi.org/10.1007/bf02533075>
- [28] Котельникова Т. С., Воронина С. Т., Перкель А. Л. Образование муравьиной кислоты и циклогексилформата в процессе окисления циклогексана // *ЖПХ*. 2006. Т. 79. № 3. С. 424–428. EDN: HTBGFV [Kotel'nikova T. S., Voronina S. G., Perkel' A. L. Formation of formic acid and cyclohexyl formate in oxidation of cyclohexane // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 3. P. 416–420. <https://doi.org/10.1134/s1070427206030165>].
- [29] deMan J. M., Tie F., deMan L. Formation of short chain volatile organic acids in the automated AOM method // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1987. V. 64. N 7. P. 993–996. <https://doi.org/10.1007/bf02542435>

АНАЛИЗ ГИДРОДИНАМИКИ ЗАКРУЧЕННЫХ ПОТОКОВ В ПРЯМОТОЧНЫХ ЦИКЛОНАХ

© В. С. Топталов*, Ю. Г. Чесноков**, О. М. Флисюк, Н. А. Марцулевич, И. Г. Лихачев

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 24–26/49, литера А
E-mail: *ixumuk@mail.ru, **ygchesnokov@yandex.ru

Поступила в Редакцию 24 марта 2023 г.

После доработки 8 июня 2023 г.

Принята к публикации 3 июля 2023 г.

Представлена математическая модель, описывающая движение газа в прямоточном циклоне. Решены уравнения движения газовой фазы, на основании которых получены профили для тангенциальной и осевой составляющих скорости газа. Проведено сравнение полученных результатов с результатами численного моделирования. Последнее осуществлялось в программе FlowVision с использованием SST-модели турбулентности. С помощью численных расчетов определено изменение тангенциальной и осевой составляющих скорости газа на расстояниях 110, 150, 200 и 250 мм от пластинчатого турбулизатора, или завихрителя циклона.

Ключевые слова: модель движения газа; прямоточный циклон; закрученный поток; численное моделирование; профили скорости газа

DOI: 10.31857/S0044461823010139; EDN: HVVWFV

Циклоны представляют собой устройства, широко применяемые для очистки газов от твердых частиц в химической и перерабатывающей промышленности. Улавливаемая мелкодисперсная твердая фаза представляет собой отходы производства и благодаря выделению из сбрасываемого в атмосферу потока газа может быть утилизирована в этом же производстве. Таким образом, обеспечивается рециклинг, энергосбережение, а также защита окружающей среды от вредных выбросов в атмосферу.

Аналитический обзор. В настоящее время исследованиям гидродинамики циклонов для оценки рабочих параметров (т. е. эффективности улавливания, гидравлического сопротивления и др.) посвящено достаточно много работ. Классический взгляд на стационарный поток, который можно рассматривать как однофазный поток чистого газа, оказался доста-

точно успешным [1–4]. За прошедшие годы было разработано множество математических моделей и получено большое количество полуэмпирических формул; среди них модели для перепада давления, а также модели для определения эффективности улавливания, дающие наиболее точные результаты при совместном использовании с экспериментальными данными [5–9].

В работе [10] Грундсман и др. представили подробную информацию о потоке в циклоне, полученную с помощью численного моделирования. Хуанг и др. [11, 12] разработали новый циклон для предварительного разделения смеси газа и капель жидкости, содержащий направляющие лопасти, резервуар для жидкости и коленчатый патрубок; в этих работах с помощью численного моделирования проведены также исследования внутреннего поля течения циклона

и обширные расчеты с использованием различных структурных параметров. Михеев и др. [13] осуществили моделирование и экспериментальное исследование газожидкостного циклонного сепаратора, который применялся в условиях высокого давления (высокой плотности потока).

Авторы исследований [14, 15] провели имитационные исследования потока газа и твердых частиц в циклонном сепараторе с внутренним цилиндром, который упрощает схему течения пылесодержащего газа, повышает устойчивость поля скоростей и улучшает сепарацию. В работе [16] Ю. Г. и др. разработали новый тип двухступенчатого циклона; показано, что из-за двухступенчатого разделения и лучшей симметрии поля повысилась эффективность улавливания частиц. Другие исследователи — Ли с сотр. [17] — разработали двухступенчатый микроциклон с осевым потоком, способный улавливать достаточно мелкие капли из потока газ–жидкость; совокупная эффективность улавливания капель размером 1.5 мкм превысила 90%.

В работе [18] была описана математическая модель расчета гидродинамики закрученного турбулентного течения (тока), возникающего в воздушно-центробежном сепараторе; выявлены основные закономерности такого течения. Математическая модель, представленная в исследовании [19], позволила не только изучить сложную картину закрученного турбулентного течения, но и оптимизировать режимные и геометрические параметры существующих установок, что способствовало разработке новых перспективных способов пылеулавливания. Авторами работ [20–22] приведен ряд математических моделей и численных исследований движения закрученных потоков в динамических газопромысловых циклонах; для решения поставленных задачи авторы исходили из осесимметричных уравнений Навье–Стокса с привлечением при формулировке граничных условий, которые строго соответствовали реальным центробежно-вихревым аппаратам как в геометрии области решения, так и в учете конструктивных особенностей. Нарасимха с сотр. [23] представили численные гидродинамические расчеты, сделанные с помощью программы ANSYS-14/CFX; эти вычисления при явной простоте аппроксимации расчетных областей позволили авторам подобрать требуемый гидродинамический режим и учесть особенности конструкции в самых различных условиях работы прямоточного циклона.

В работах [24, 25] были проведены экспериментальные исследования гидродинамических характеристик аппаратов с целью определения эмпирических

констант и проверки гидродинамических моделей на адекватность. В исследовании Волка А. М. [26] осуществлено математическое моделирование гидродинамических характеристик дисперсной фазы, в результате которого получены новые выражения для расчета гидравлического сопротивления с учетом конструктивных параметров аппарата.

Из изложенного можно сделать вывод, что к настоящему времени разработан широкий спектр новых циклонных сепараторов для достижения более высокой производительности сепарации для различных видов условий и задач. В то же время приведенный выше краткий обзор достаточно большого числа работ, посвященных гидродинамике закрученных потоков в циклонах, показал, что интерес исследователей к данной проблеме до сих пор не прекращается. Очевидно, это связано с тем, что из-за сложной гидродинамики закрученных потоков внутри аппарата до сих пор не существует надежной методики их расчета.

Цель исследования — разработка математической модели гидродинамики потоков в прямоточном циклоне с использованием функции тока, поскольку аналогичный подход, использованный ранее в работе [27] при исследовании гидродинамики в гидроциклоне, дал обнадеживающие результаты. Кроме того, в задачу настоящего исследования входило и проведение численных расчетов с помощью программного пакета FlowVision для оценки сходимости полученных результатов.

Теоретический анализ

Математическая модель течения газа в прямоточном циклоне кольцевого поперечного сечения. Рассматриваемый циклон включает в себя соосно расположенные патрубки для входа и выхода газа. Во входном патрубке установлен лопастной пластинчатый турбулизатор (завихритель) с профилированными лопатками. Подробное описание конструкции прямоточного циклона и его схема приведены в работе [28].

Расчет процесса очистки газа от взвешенных твердых частиц основывается на информации о поле скорости газа в аппарате. В настоящее время благодаря быстрому развитию вычислительной техники оказывается возможным осуществить расчеты течения газа при помощи численного решения уравнений гидродинамики. Следует, однако, иметь в виду, что существует проблема выбора модели турбулентности, пригодной для расчета сильнозакрученных течений в циклонах. Результаты расчетов необходимо сопоставлять с экспериментальными данными.

В том случае, когда силы инерции (центробежные силы) в сильнозакрученном потоке преобладают над силами вязкого трения, движение газа в циклоне может рассматриваться как движение идеальной жидкости. Разумеется, такое допущение не может выполняться во всей области движения. Вблизи стенок формируются тонкие пограничные слои, где скорость потока резко изменяется и использование модели идеальной жидкости в этих областях становится неприемлемым. Непосредственно за завихрителем течение, строго говоря, не является осесимметричным в результате торможения газа у поверхности лопастей. Однако на некотором удалении от завихрителя можно считать, что скорость газа выравнивается и течение с неплохим приближением может рассматриваться как осесимметричное.

Введем в рассмотрение цилиндрическую систему координат (r, ϑ, z) , ось z которой совпадает с осью циклона и направлена по направлению движения. Проекции скорости газа на оси цилиндрической системы координат обозначим через v , w и u соответственно. Будем предполагать, что проекции скорости газа и давление от координаты ϑ не зависят, а течение является установившимся. Уравнения движения идеальной жидкости в этом случае имеют вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{r} \frac{\partial(rv)}{\partial r} + \frac{\partial u}{\partial z} &= 0, \\ v \frac{\partial v}{\partial r} + u \frac{\partial v}{\partial z} - \frac{w^2}{r} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r}, \\ v \frac{\partial w}{\partial r} + u \frac{\partial w}{\partial z} + \frac{vw}{r} &= 0, \\ v \frac{\partial u}{\partial r} + u \frac{\partial u}{\partial z} &= -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial z}, \end{aligned}$$

где ρ — плотность газа, p — давление.

При записи уравнений динамики предполагается, что сила тяжести мала по сравнению с центробежной силой и ею можно пренебречь. Если ввести в рассмотрение функцию тока ψ в меридианальной плоскости по формулам

$$u = \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r}, \quad v = -\frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial z},$$

то уравнение неразрывности будет выполняться автоматически. Как показано, например, в работе [29], уравнение для функции тока имеет вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} = r^2 \frac{dH}{d\psi} - \Gamma \frac{d\Gamma}{d\psi},$$

где $H = p + \frac{\rho}{2}(u^2 + v^2 + w^2)$, $\Gamma = rw$.

Как показано в [29], стандартные обозначения H и Γ зависят только от ψ :

$$H = H(\psi), \quad \Gamma = \Gamma(\psi).$$

Приведенное уравнение использовалось в работах [27–29] для построения моделей течения в ко-нических гидроциклонах. Будем предполагать, что до завихрителя величина H примерно постоянна по сечению, тогда $dH/d\psi = 0$. Такое же предположение использовалось в работах [29–32].

Используем уравнение для функции тока для построения модели течения газа за завихрителем, представляющим собой цилиндрическую втулку, к которой крепятся изогнутые лопасти, сообщающие газу тангенциальную скорость. Чтобы предотвратить образование циркуляционных течений за завихрителем, втулка уходит вниз по длине циклона вплоть до патрубка отвода газа. Таким образом, движение происходит в кольцевой области циклона. Радиус втулки обозначим через R_1 , а радиус корпуса циклона — через R_2 . Расход газа Q (объемный) предполагается известным. На стенках втулки и корпуса должно выполняться условие не протекания газа через твердую поверхность:

$$v = 0 \text{ при } r = R_1 \text{ и } r = R_2.$$

Отметим, что потери давления на трение в рамках модели идеальной жидкости найдены быть не могут. Никакие условия на давление не выставляются. Условия прилипания жидкости к твердым стенкам в рамках модели идеальной жидкости также удовлетворены быть не могут. Вблизи твердых поверхностей формируется тонкий гидродинамический пограничный слой, в пределах которого скорость резко изменяется. Поэтому условия прилипания жидкости должны быть заменены на условия ее проскальзывания. Тангенциальная составляющая скорости задается на внешней границе пограничного слоя, а численные значения выбираются таким путем, чтобы модель согласовывалась либо с данными экспериментов, либо данными численных расчетов.

Построение решения. Уравнение для функции тока является, вообще говоря, нелинейным. Однако оно становится линейным, если зависимость $\Gamma(\psi)$ имеет специальный вид:

$$\Gamma(\psi) = \sqrt{\Gamma_0 \pm C^2 \psi^2},$$

где Γ_0 и C — константы, выбор которых позволяет согласовать результаты аналитических и численных расчетов.

О выборе знака в правой части речь пойдет ниже. Тогда $\Gamma \frac{d\Gamma}{d\psi} = C^2\psi$, и уравнение для функции тока принимает вид

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} - \frac{1}{r} \frac{\partial \psi}{\partial r} \pm C^2 \psi = 0. \quad (1)$$

Это уравнение в другом контексте рассматривалось в работе [32]. Решение можно построить при помощи метода разделения переменных. Будем искать решение в виде

$$\psi = f(r)g(z).$$

Подстановка этого выражения в уравнение для функции тока дает

$$\frac{g_{zz}}{g} + \frac{1}{f} \left(f_{rr} - \frac{1}{r} f_r \right) \pm C^2 = 0.$$

Здесь подстрочные индексы z и r обозначают дифференцирование по соответствующей переменной. Уравнение может удовлетворяться, если

$$\frac{g_{zz}}{g} = m = \text{const.}$$

В зависимости от знака константы функция $g(z)$ будет выражаться либо через тригонометрические, либо гиперболические функции. В рассматриваемом случае при изменении координаты z поперечное сечение канала не изменяется и никаких условий, зависящих от этой координаты, не формулируется. Поэтому зависимость от осевой координаты должна отсутствовать, и естественно принять $m = 0$. Более того, при всех значениях осевой координаты радиальная скорость на твердых поверхностях должна обращаться в нуль. Это условие будет выполняться, если $\partial\psi/\partial z = 0$, т. е. $g = \text{const}$. Не уменьшая общности, можно считать $g = 1$.

Рассмотрим уравнение для функции $f(r)$:

$$f_{rr} - \frac{1}{r} f_r \pm C^2 f = 0.$$

Введем в рассмотрение новую независимую переменную $x = Cr$. Тогда получим

$$f_{xx} - \frac{1}{x} f_x \pm f = 0.$$

Если искать $f(x)$ в виде

$$f(x) = x\varphi(x),$$

где $\varphi(x)$ — новая неизвестная величина, уравнение для $\varphi(x)$ будет иметь вид

$$x^2 \varphi_{xx} + x \varphi_x + (\pm x^2 - 1) \varphi = 0.$$

В том случае, когда в круглых скобках перед x^2 стоит знак «плюс», общее решение данного дифференциального уравнения будет представлять собой линейную комбинацию функций Бесселя J_1 и Вебера Y_1 первого порядка:

$$\varphi(x) = c_1 J_1(x) + c_2 Y_1(x).$$

В том случае, когда в круглых скобках перед x^2 стоит знак «минус», общее решение будет представлять собой линейную комбинацию модифицированной функции Бесселя I_1 первого порядка и функции Ганкеля K_1 первого порядка:

$$\varphi(x) = c_1 I_1(x) + c_2 K_1(x).$$

$$\text{Наконец, при } C = 0 \quad f(r) = \frac{c_1 r^2}{2} + c_2.$$

В этих формулах c_1 и c_2 — постоянные интегрирования.

Определение постоянных интегрирования. Вид выражения для функции тока зависит от знака последнего слагаемого в уравнении для функции тока. При $C = 0$ выражение для функции тока содержит две константы:

$$\psi = \frac{c_1 r^2}{2} + c_2.$$

Функция тока определена с точностью до константы. Не уменьшая общности, можно считать, что $\psi = 0$ при $R_1 = 0$. Тогда

$$\psi = \frac{c_1}{2} (r^2 - R_1^2).$$

Поскольку расход газа Q через любое поперечное сечение циклона один и тот же, должно иметь место равенство

$$Q = 2\pi \int_{R_1}^{R_2} r u dr = 2\pi \int_{R_1}^{R_2} dr = 2\pi \psi(R_2).$$

В результате для константы c_1 получаем выражение

$$c_1 = \frac{Q}{\pi(R_2^2 - R_1^2)}.$$

В рассматриваемом случае выражение для тангенциальной скорости газа имеет вид

$$w = \frac{\sqrt{\Gamma_0}}{r}.$$

Осевая скорость постоянна по поперечному сечению циклона:

$$u = c_1 = \frac{Q}{\pi(R_2^2 - R_1^2)}.$$

Это решение даже при надлежащем выборе константы Γ_0 не очень хорошо согласуется с данными численных расчетов. Поэтому следует рассмотреть другое возможное решение, которое получается при $C \neq 0$.

Для единообразия записи формул при различном выборе знака перед последним слагаемым в уравнении для функции тока (1) введем следующие обозначения:

$$Z = \begin{cases} J_1 \\ I_1 \end{cases}, N = \begin{cases} Y_1 \\ K_1 \end{cases}.$$

Тогда выражение для функции тока можно записать так:

$$\psi = r[b_1 Z(Cr) = b_2 N(Cr)],$$

где b_1 и b_2 — постоянные.

Условие $\psi(R_1) = 0$ позволяет выразить b_2 через b_1 :

$$b_2 = -b_1 \frac{Z(CR_1)}{N(CR_1)}.$$

В результате выражение для функции тока будет содержать две постоянных — b_1 и C :

$$\psi = rb_1 \left[Z(Cr) - \frac{Z(CR_1)}{N(CR_1)} N(Cr) \right].$$

Соотношение, которое связывает между собой функцию тока и тангенциальную составляющую скорости газа, содержит постоянные Γ_0 и C . Поэтому необходимо иметь три соотношения для определения констант. Одно из них получается из условия

$$Q = 2\pi\psi(R_2).$$

Подстановка выражения для функции тока дает

$$Q = 2\pi R_2 \left[Z(CR_2) - \frac{Z(CR_1)}{N(CR_1)} N(CR_2) \right]. \quad (2)$$

Два других соотношения (условия) получим следующим образом. Будем предполагать известными значения тангенциальной составляющей скорости на внешних границах пограничных слоев у твердых стенок:

$$w = w_1 \text{ при } r = r_1 \text{ и } w = w_2 \text{ при } r = r_2.$$

Эти величины могут быть найдены путем численного решения задачи о движении газа. Отсюда вытекают два соотношения:

$$r_1^2 w_1^2 = \Gamma_0 \pm C^2 \psi_1^2, \quad (3)$$

$$r_2^2 w_2^2 = \Gamma_0 \pm C^2 \psi_2^2. \quad (4)$$

Здесь $\psi_1 = \psi|_{r=r_1}$, $\psi_2 = \psi|_{r=r_2}$. Следовательно,

$$\pm C^2 = \frac{r_2^2 w_2^2 - r_1^2 w_1^2}{\psi_2^2 - \psi_1^2}.$$

Из этого соотношения вытекает, что знак «плюс» перед последним слагаемым в уравнении (1) для функции тока следует выбирать в том случае, если $r_2 w_2 > r_1 w_1$. Если $r_2 w_2 < r_1 w_1$, то в этом уравнении нужно выбрать знак «минус».

Выражения для ψ_1 и ψ_2 содержат константу C . Поэтому система уравнений (2)–(4) является трансцендентной. Для нахождения констант можно использовать метод итераций. Для практических расчетов требуется пять итераций. Обозначим через w_0 осевую скорость потока газа до циклона. При разрыве турбулентном режиме течения эта величина может предполагаться постоянной по сечению. Тогда в качестве начального первого приближения для метода итераций можно использовать следующие значения:

$$\psi_1 = w_0(r_1^2 - R_1^2)/2,$$

$$\psi_2 = w_0(r_2^2 - R_1^2)/2.$$

Такие значения получились бы, если бы осевая скорость не изменялась по сечению. Предложенная модель течения справедлива только при низких концентрациях (≤ 2 об%) твердой фазы в потоке.

Изучение гидродинамики циклона в программе FlowVision

Для проверки адекватности полученных решений было проведено численное моделирование течения газа в прямоточном циклоне, которое осуществлялось в программе FlowVision с использованием SST-модели турбулентности. При расчетах принимались следующие значения параметров w_0 (осевая скорость газа до циклона), R_1 (радиус втулки), R_2 (радиус циклона): $w_0 = 12 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $R_1 = 50 \text{ мм}$, $R_2 = 75.5 \text{ мм}$.

Для определения постоянных математической модели использовалась описанная выше методика. При определении постоянных использовали следующие значения параметров: $Q = 0.1206 \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$, $r_1 = 55.58 \text{ мм}$, $w_1 = 18.97 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$, $r_2 = 73.53 \text{ мм}$, $w_2 = 13.15 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. При указанных значениях параметров выражение для функции тока имеет вид

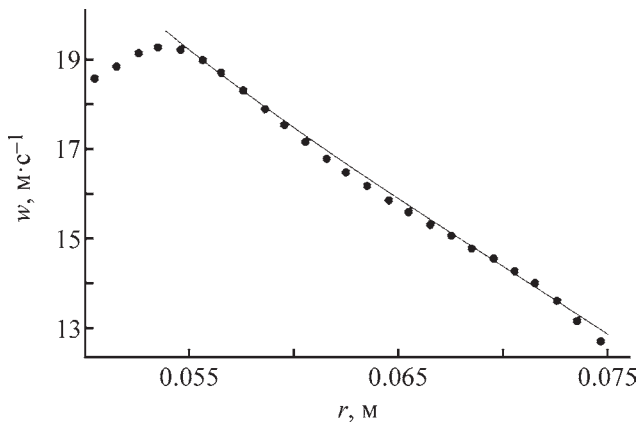


Рис. 1. Расчет тангенциальной составляющей скорости по модели (кривая) и на основе численного моделирования (точки).

Расчеты производились на расстоянии 110 мм от завихрителя. На оси абсцисс — радиальная координата.

$$\psi = rb_1 \left[I_1(Cr) - \frac{I_1(CR_1)}{K_1(CR_1)} K_1(Cr) \right].$$

Постоянные вычислялись при помощи метода итераций. В результате получены следующие значения:

$$\Gamma_0 = 1.118 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, b_1 = 0.2285 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}, C = 24.86 \text{ м}^{-1}.$$

Показано, что на расстоянии 110 мм от завихрителя модель неплохо согласуется с результатами численных расчетов (рис. 1). Исключение составляет сравнительно тонкий слой у поверхности внутреннего цилиндра, вблизи которого газ затормаживается.

Расчет осевой составляющей скорости показывает, что уже на расстоянии 110 мм от завихрителя осевое движение газа затормаживается вблизи поверхности как внутреннего, так и внешнего цилиндров (рис. 2).

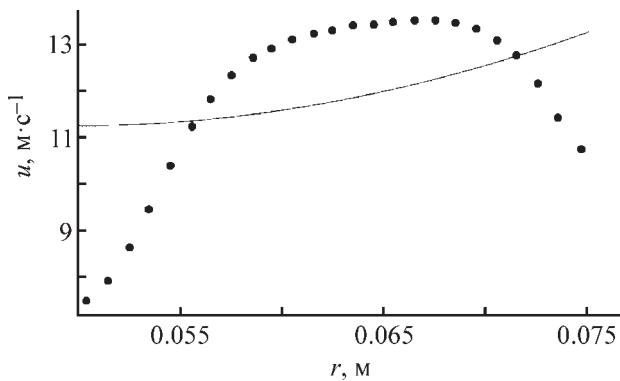


Рис. 2. Расчет осевой составляющей скорости по модели (кривая) и на основе численного моделирования (точки).

Расчеты производились на расстоянии 110 мм от завихрителя. На оси абсцисс — радиальная координата.

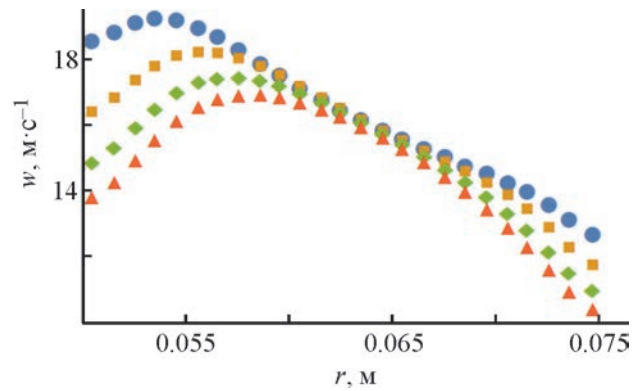


Рис. 3. Изменение тангенциальной составляющей скорости по длине прямоточного циклона.

Синие кружки — 110 мм от завихрителя, желтые квадраты — 150 мм, зеленые ромбы — 200 мм, красные треугольники — 250 мм.

На оси абсцисс — радиальная координата.

Согласование модели и результатов численных расчетов заметно хуже.

В соответствии с результатами численных расчетов тангенциальная составляющая скорости заметно изменяется по длине циклона (рис. 3). Газ тормозится вблизи цилиндрических твердых поверхностей, в результате чего вращательное движение затухает. Лишь в центральной части кольцевого канала тангенциальная составляющая скорости изменяется весьма медленно.

Из анализа результатов, представленных на рис. 4, следует, что осевая составляющая скорости по длине циклона изменяется слабо. Исключение составляет профиль скорости на расстоянии 110 мм от завихри-

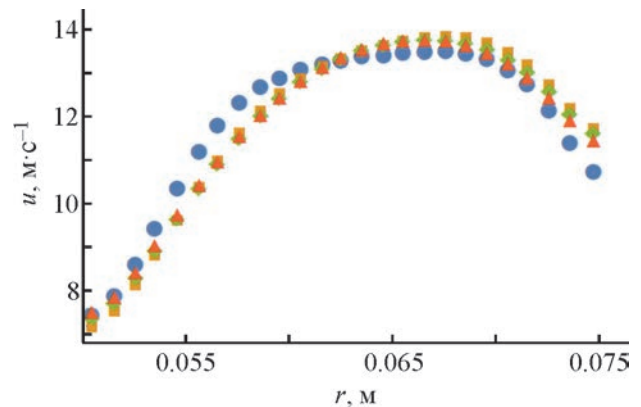


Рис. 4. Изменение осевой составляющей скорости по длине прямоточного циклона.

Синие кружки — 110 мм от завихрителя, желтые квадраты — 150 мм, зеленые ромбы — 200 мм, красные треугольники — 250 мм.

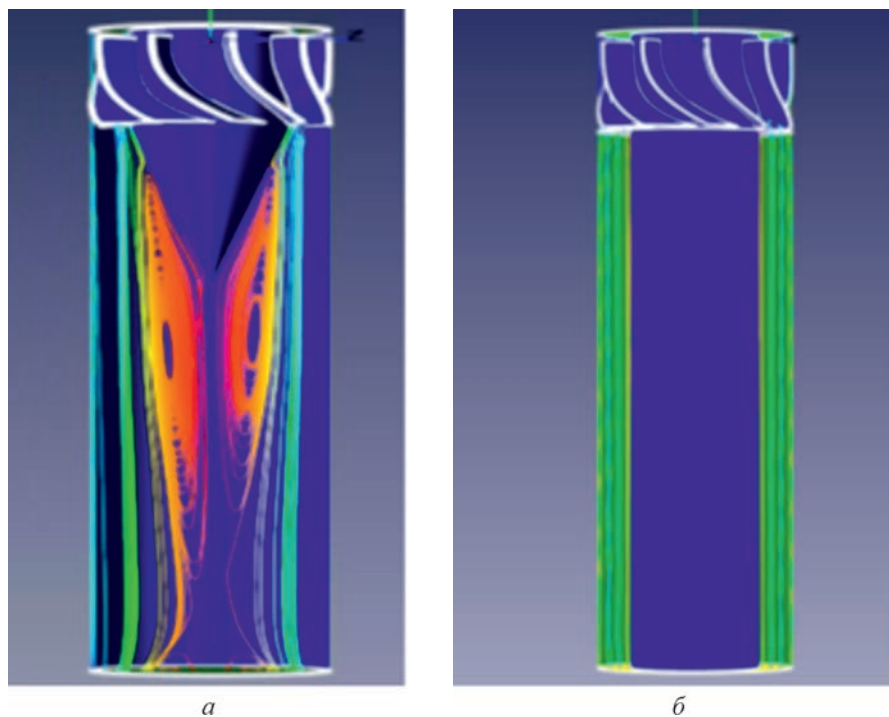


Рис. 5. Течение газа в разделительных камерах с различной геометрией стабилизатора: *а* — конический, *б* — цилиндрический.

теля. Остальные профили скорости располагаются близко друг к другу.

Поле скоростей в прямоточном циклоне. С помощью численных методов в программе FlowVision были построены поля скоростей в циклоне со стабилизатором двух различных форм. Стабилизатор — основной элемент внутренней геометрии разделительной камеры циклона, расположенный непосредственно за завихрителем. Его назначение состоит в максимальном демпфировании потока, устранении вихреобразований, вызванных срывом потока с лопастей, а также уменьшении турбулентного следа после завихрителя. В расчетах рассматривались стабилизаторы двух типов — конический и цилиндрический — длиной, равной высоте разделительной камеры (рис. 5). На рис. 5, *а, б* показаны проекции линий тока на плоскость, проходящую через ось циклона. Число Рейнольдса Re , рассчитанное по диаметру трубопровода, составило значение 110 000.

Рисунок дает достаточно полное представление о характере движения газа в разделительной камере с данной геометрией. В случае конического стабилизатора область течения делится на две зоны, в которых гидродинамическая картина совершенно различна. В периферийной зоне закрученный поток газа движется строго вдоль стенки камеры с высокими скоростями. В центральной зоне формируется турбулентный «след», в котором генерируются обшир-

ные продольные циркуляции газа. Экспериментально было подтверждено, что существование «следа» и циркуляционных течений являются факторами, существенно снижающими эффективность работы циклона и повышающими его гидравлическое сопротивление; другим таким фактором, препятствующим выводу частиц пыли из газового потока, служит их турбулентное перемешивание.

В случае цилиндрического стабилизатора наблюдается другая картина течения. Генерация турбулентности происходит только в пристеночных областях за счет больших градиентов средней скорости газа.

Выводы

В работе показано, что математическая модель течения газа в прямоточном циклоне, основанная на предположении о том, что главную роль играют центробежные силы и силы давления, в целом неплохо согласуется с результатами численного моделирования.

Главное различие результатов численного моделирования и расчетов по модели заключается в том, что в рамках данной модели не может быть учтено затухание тангенциальной и осевой составляющих скорости вблизи стенок по направлению течения.

Разработанную модель течения в силу относительной ее простоты можно положить в основу разработ-

ки методики расчета процесса очистки газа от пыли в циклонах рассматриваемой конструкции.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект 21-79-30029).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

Концептуализация: О. М. Флисюк и В. С. Топталов; методология: Ю. Г. Чесноков; проверка: И. Г. Лихачев и Н. А. Марцулевич; формальный анализ: О. М. Флисюк; исследования: В. С. Топталов; написание — первоначальная черновая подготовка: Ю. Г. Чесноков; написание — рецензирование и редактирование: Н. А. Марцулевич; надзор: И. Г. Лихачев.

Информация об авторах

Топталов Валерий Сергеевич,
SCIENCE INDEX: AuthorID: 1180390
Чесноков Юрий Георгиевич, д.ф.-м.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7259-4790>
Флисюк Олег Михайлович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0527-8725>
Марцулевич Николай Александрович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9206-5976>
Лихачев Илья Григорьевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7180-0270>

Список литературы

- [1] Cristobal C., Gil A. Modeling the gas and particle flow inside cyclone separators // *Progress Energy Combust.* 2007. V. 33 N 5. P. 409–452.
<https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.02.001>
- [2] Peng W., Hoffmann A. C., Dries H. W.-A., Regelink M. A., Stein L. E. Experimental study of the vortex-end in centrifugal separators: The Nature of the vortex end // *Chem. Eng. Sci.* 2005. V. 60. P. 6919–692828. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2005.06.009>
- [3] Biegger C., Sotgiu C., Weigand B. Numerical investigation of flow and heat transfer in a swirl tube // *Int. J. Therm. Sci.* 2015. V. 96. P. 319–330.
<https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2014.12.001>
- [4] Seibold F., Weigand B. Numerical analysis of the flow pattern in convergent vortex tubes for cyclone cooling applications // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2021. V. 90.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2021.108806>
- [5] Bruschewski M., Grundmann S., Schiffer H.-P. Considerations for the design of swirl chambers for the cyclone cooling of turbine blades and for other applications with high swirl intensity // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2020. V. 86. ID 108670.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2020.108670>
- [6] Novotny P., Weigand B., Marsik F., Biegger C., Tomas M. Flow structures in a swirl flow — vortex breakdown condition // *J. Phys.* 2018. Ser. 1045. ID 012031.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1045/1/012031>
- [7] Tianxing Z., Alshehhi M., Khezzar L., Xia Y., Kharoua N. Experimental investigation of confined swirling flow and its interaction with a bluff body // *J. Fluids Eng.* 2019. V. 142. N 1. ID 011102.
- [8] Шиляев М. И., Шиляев А. М. Моделирование процесса пылеулавливания в прямооточном циклоне. 1. Аэродинамика и коэффициент диффузии частиц в циклонной камере // *Теплофизика и аэромеханика.* 2003. Т. 10. № 2. С. 157–170.
- [9] Тарасова Л. А., Терехов М. А., Трошкин О. А. Расчет гидравлического сопротивления вихревого аппарата // *Хим. и нефтегаз. машиностроение.* 2004. № 2. С. 11–12.
- [10] Grundmann S., Wassermann F., Lorenz R., Jung B., Tropea C. Experimental investigation of helical structures in swirling flows // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2012. V. 37. P. 51–63.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2012.05.003>
- [11] Huang L., Deng S., Chen Z., Guan J., Chen M. Numerical analysis of a novel gas-liquid pre-separation cyclone // *Sep. Purif. Technol.* 2018. V. 194. P. 470–479. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.11.066>
- [12] Bruschewski M., Scherhag C., Schiffer H.-P., Grundmann S. Influence of channel geometry and flow variables on cyclone cooling of turbine blades // *J. Turbomach.* 2016. V. 138. N 6. ID 061005.
<https://doi.org/10.1115/1.4032363>
- [13] Mikheev N., Saushin I., Paereliy A., Kratirov D., Levin K. Cyclone separator for gas-liquid mixture with high flux density // *Powder Technol.* 2018. V. 339. P. 326–333.
<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.08.040>
- [14] Тулубаев Р. Р., Шваб А. В. Численное исследование аэродинамики закрученного потока в вихревой камере комбинированного пневматического аппарата // *Вестн. Том. гос. ун-та. Математика и механика.* 2017. № 47. С. 87–98.
<https://doi.org/10.17223/19988621/47/9>
- [15] Николаев А. Н., Харьков В. В. Описание профилей окружной и осевой компонент скорости в полем вихревом аппарате // *Вестн. Казан. технол. ун-та.* 2016. № 17. С. 71–74.

- [16] Yu G., Dong S., Yang L., Yan, D., Dong K., Wei Y., Wang B. Experimental and numerical studies on a new double-stage tandem-nesting cyclone // *Chem. Eng. Sci.* 2021. V. 236. ID 116537. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116537>
- [17] Li L., Du C., Chen X., Wang J., Fan X. Numerical study on flow and heat transfer behavior of vortex and film composite cooling // *J. Mech. Sci. Technol.* 2018. V. 32. N 6. P. 2905–2917. <https://doi.org/10.1007/s12206-018-0547-4>
- [18] Yang C., Jeng D., Yang Y.-J., Chen H.-R., Gau C. Experimental study of pre-swirl flow effect on the heat transfer process in the entry region of a convergent pipe // *Exp. Therm. Fluid Sci.* 2011. V. 35. N 1. P. 73–81. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2010.08.008>
- [19] You Y., Seibold F., Wang S., Weigand B., Gross U. URANS of turbulent flow and heat transfer in divergent swirl tubes using the k- Ω SST turbulence model with curvature correction // *Int. J. Heat Mass Transf.* 2020 V. 159. ID 120088. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2020.120088>
- [20] Платонов Д. В., Минаков А. В., Дектерев А. А., Сентябов А. В. Численное моделирование пространственных течений с закруткой потока // *Компьютер. исслед. и моделирование.* 2013. Т. 5. № 4. С. 635–648. <https://doi.org/10.20537/2076-7633-2013-5-4-635-648>
- [21] Маликов З. М., Мадалиев М. Э. Математическое моделирование турбулентного течения в центробежном сепараторе // *Вестн. Том. гос. ун-та.* 2021. № 71. С. 121–138. <https://doi.org/10.17223/19988621/71/10>
- [22] Усманова Р. Р., Жернаков В. С. Моделирование движения закрученного потока в динамическом газопромывателе // *Вестн. УГАТУ.* 2013. Т. 17. № 1 (54). С. 63–67.
- [23] Narasimha M., Brennan M. S., Holtham P. N., Napier-Munn T. J. A comprehensive CFD model of dense medium cyclone performance // *Miner Eng.* 2007. V. 20. N 4. P. 414–426. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.004>
- [24] Mousavi S. M., Ghadimi B., Kowsary F. Numerical study on the effects of multiple inlet slot configurations on swirl cooling of a gas turbine blade leading edge // *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 2018. V. 90. P. 34–43. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2017.10.012>
- [25] Biegger C., Rao Y., Weigand B. Flow and heat transfer measurements inswirl tubes with one and multiple tangential inlet jets for internal gas turbine blade cooling // *Int. J. Heat Fluid Flow.* 2018. V. 73. P. 174–187. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatfluidflow.2018.07.011>
- [26] Волк А. М. Движение твердых частиц в закрученном потоке // *Энергетика. Изв. вузов и энергетических объединений СНГ.* 2009. № 3. С. 77–81.
- [27] Чесноков Ю. Г., Бауман А. В., Флисюк О. М. Расчет поля скоростей жидкости в гидроциклоне // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 5. С. 783–786.
- [28] Flisiyk O. M., Martsulevich N. A., Topalov V. S. Theoretical and experimental analysis of dependence of efficiency of direct-flow cyclone on geometry of separating chamber // *ChemChemTech.* 2021. V. 64. N 8. С. 99–106. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216408.6419>
- [29] Bloor M. I. G., Ingham D. B. The flow in industrial cyclone // *J. Fluid Mech.* 1987. V. 178. P. 507–519.
- [30] Гольдштуик М. А. Вихревые потоки. Новосибирск: Наука, 1981. 366 с.
- [31] Barber T. A. On the Beltramian motion of the bidirectional vortex in a conical cyclone // *J. Fluid Mech.* 2017. V. 828. P. 708–732. <https://doi.org/10.1017/jfm.2017.494>
- [32] Majdalani J. Helical solutions of the bidirectional vortex in a cylindrical cyclone: Beltramian and Trkalian motions // *Fluid Dyn. Res.* 2012. V. 44. ID 065506. <https://doi.org/10.1088/0169-5983/44/6/065506>