

СОДЕРЖАНИЕ

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

- Иржак В. И., Уфлянд И. Е.*
Эпоксидные нанокомпозиты с металлосодержащими наполнителями: синтез, строение и свойства (обзор) 138
- Захарян Е. М., Максимов А. Л.*
Пиролиз полиуретанов. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) 164

Прикладная электрохимия и защита металлов от коррозии

- Бондарева С. О., Муринов Ю. И.*
Одностадийный синтез ингибитора коррозии стали 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина 231

Неорганический синтез и технология неорганических производств

- Семенов В. Н., Овечкина Н. М., Крысин М. Ю., Волков В. В., Самофалова Т. В.*
Осаждение пленок PbS методом пиролиза аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений свинца 239

Физико-химические исследования систем и процессов

- Яблонский В. О.*
Моделирование дегазации вязкопластических жидкостей в цилиндрическом гидроциклоне 246

Органический синтез и технология органических производств

- Мехтиева Г. М.*
Синтез и антимикробная активность 3-замещенных 8-пропенилбензо[е][1,3]оксазинов 253

Катализ

- Курзин А. В., Евдокимов А. Н.*
Тетраборат натрия — катализатор переэтерификации триглицеридов 260
- Бельская О. Б., Низовский А. И., Гуляева Т. И., Муромцев И. В., Бухтияров В. И.*
Продукт взаимодействия активированных промышленных алюминиевых сплавов с водой как предшественник носителя катализаторов. 264

ЭПОКСИДНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ С МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА (обзор)

© В. И. Иржак¹, И. Е. Уфлянд^{2,*}

¹ Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1

² Южный федеральный университет,
344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Большая Садовая, д. 105/42

* E-mail: ieufland@sfedu.ru

Поступила в Редакцию 21 января 2022 г.

После доработки 14 февраля 2022 г.

Принята к публикации 16 марта 2022 г.

*Обзор посвящен анализу последних научных достижений в области разработки методов получения, исследования строения и свойств эпоксидных нанокomпозитов с металлосодержащими наполнителями. Обсуждаются вопросы получения эпоксидных нанокomпозитов методами *ex situ* и *in situ*. Рассмотрены нанокomпозиты с такими наполнителями, как металлы, оксиды, соли, халькогениды, квантовые точки, гибридные и многокомпонентные наполнители. Подробно проанализировано строение эпоксидных нанокomпозитов, которое определяется структурой матрицы, типом и характером распределения наночастиц по объему, толщине и структурой межфазного слоя. Обсуждено влияние размерности (нуль-, одно-, двух- или трехмерные) металлосодержащих наночастиц наполнителей на структуру формируемой эпоксидной матрицы нанокomпозитов. Проанализирована зависимость механических свойств эпоксидных нанокomпозитов от межфазного взаимодействия и структуры матрицы. Рассмотрены электрофизические, магнитные, термические и трибологические свойства эпоксидных нанокomпозитов.*

Ключевые слова: эпоксидные нанокomпозиты; нанонаполнители; наночастицы; синтез *ex situ*; синтез *in situ*; межфазный слой

DOI: 10.31857/S0044461822020013, EDN: DDRKVU

Введение

Эпоксидные композиты являются наиболее востребованным видом высокопрочных пластиков, герметиков и клеев, хорошо зарекомендовавших себя при эксплуатации в экстремальных условиях [1]. Эпоксидные термореактивные полимеры находят применение в различных отраслях промышленности благодаря их химической и коррозионной стойкости, приемлемой адгезии и высоким механическим ха-

рактеристикам. Их широкое применение в технике обусловлено также производственной технологичностью эпоксидных смол: они могут быть отверждены с помощью разнообразных сшивающих агентов при различных условиях. Однако некоторые недостатки, такие как высокая вязкость и низкая ударная вязкость, ограничивают их применение.

Свойства эпоксидных полимеров, в том числе механические, оптические и защитные, можно улучшить с помощью наполнителей [2–4]. Волокнистые

наполнители, обычно с этой целью используемые в полимерных композитах, часто приводят к увеличению массы и непрозрачности получаемых материалов [5, 6]. Этим недостаткам лишены нанонаполнители. Использование эпоксидных нанокompозитов определяется уникальными свойствами наночастиц, которые обусловлены их размером, величиной удельной поверхности и поверхностной энергией. Наночастицы, в отличие от микро- и макровключений, не являются концентраторами внутренних напряжений,* что способствует значительному повышению механических характеристик эпоксидных нанокompозитов. Прозрачность эпоксидных нанокompозитов не снижается по сравнению с соответствующими полимерами, так как наночастицы не рассеивают свет благодаря своему малому размеру [7–9]. В зависимости от типа наночастиц, вводимых в полимерные материалы даже в малых концентрациях, эпоксидные нанокompозиты приобретают особые химические, электрофизические, термические, трибологические и биомедицинские свойства, что открывает широкие возможности для их использования. По сравнению с другими нанонаполнителями, в частности фуллеренами [10], углеродными нанотрубками [11] и т. д., металлосодержащие наночастицы характеризуются более значительным влиянием на оптические, магнитные, электрические и фототермические свойства, а также самовосстановление и память формы композитов [12–14]. Благодаря этому нанокompозиты могут применяться в качестве защитных покрытий, в электрических и электронных гаджетах, альтернативной энергетике.

Области применения композитов определяются как физико-механическими свойствами эпоксидной матрицы, ее прочностью, термомеханической стабильностью, адгезионной способностью, так и каталитическими, оптическими, магнитными и другими свойствами наночастиц. Например, Au, Ag, Cu, TiO₂, ZnO обладают эффективными антибактериальными свойствами, поэтому содержащие их композиты могут быть использованы для микробиологического контроля и очистки воды, дезинфекции поверхностей, создания бактерицидных покрытий и защитных пленок [15, 16]. Диэлектрические и магнитные эпоксидные нанокompозиты используются, например, для хранения информации, поглощения электромагнитного излучения. Влияние наночастиц проявляется

в повышении электрической прочности и выносливости по напряжению, подавлении пространственного заряда и повышении стабильности разряда диэлектрика. Так, размещение эпоксидной пленки, диэлектрические свойства которой обусловлены наличием металлосодержащих нанонаполнителей, между медными листами в конструкции встроенных плоских конденсаторов позволяет сократить количество монтажных устройств, что не только приводит к миниатюризации печатных плат и электропроводки, но и улучшает свойства устройств (например, позволяет уменьшить электромагнитные помехи и коммутационные шумы) [17–19].

Цель обзора — анализ методов получения, структуры и свойств эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями.

Получение эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями

Эпоксидные нанокompозиты с металлосодержащими наполнителями получают введением предварительно синтезированных наночастиц в формирующуюся эпоксидную матрицу (*ex situ*) или их одновременным синтезом из соответствующих прекурсоров (*in situ*) [20]. Первый способ обычно применяют при получении композитов с наночастицами оксидов и солей металлов. Второй метод чаще всего используют для синтеза эпоксидных композитов с наночастицами металлов.

Работ, описывающих методы получения *in situ* эпоксидных композитов с наночастицами металлов, немного (см. ссылки в [1]). Основным химическим методом получения наночастиц металлов, применяемым при умеренных температурах, является восстановление химически связанных атомов металлов в неполярных средах. Примером служит работа [21], показывающая, как формируются одновременно наночастицы Ag и трехмерная структура матрицы. Под действием УФ-облучения 2,2'-диметокси-2-фенилацетофенон распадается на радикалы. Диметоксифенилкарбониевый радикал, взаимодействуя с AgSbF₆, восстанавливает Ag⁺ до Ag⁰ за счет переноса электрона, а сам превращается в карбониевый катион, способный инициировать полимеризацию диэпоксида.

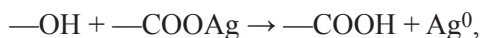
Увеличение концентрации соли Ag снижает скорость полимеризации и предельную конверсию, но увеличивает температуру стеклования (T_g) полимера. Путем варьирования концентрации AgSbF₆ в широких пределах в работе [22] были получены композиты с разным содержанием металлических наночастиц,

* Концентраторы напряжений — составные части материала, вызывающие повышенные напряжения в областях резких изменений формы материала, а также в зонах контакта частей материала.

максимальное количество которых, как доказано в [23], соответствует почти полной конверсии (Ag составляет 31% от массы прекурсора).

В работах [24–26] наночастицы Ag были получены с тем же прекурсором AgSbF_6 , но с добавкой разлагающегося под действием видимого света 3,5-бис-(4-метоксифенил)-дитиено[3,2-b;2,3d]-тиофена [24]. Эпоксидные нанокompозиты с наночастицами Ag [25] и Au [26] синтезировали по аналогичной методике, в качестве источника радикалов использовали 2,3-борнандион (камфорохинон), в качестве прекурсора Au — HAuCl_4 .

Отметим синтез наночастиц Ag *in situ* восстановлением AgNO_3 в эпоксидной смоле Тритон-100, которая одновременно служит стабилизатором наночастиц [27]. Циклоалифатическую эпоксидную смолу, гексагидро-4-метилфталевый ангидрид в качестве отвердителя, восстановитель и прекурсор растворяли в ацетонитриле, затем подвергали УФ-облучению. По окончании процесса растворитель удаляли при пониженном давлении. Предполагается, что роль облучения незначительна, более вероятным механизмом восстановления является реакция



где —OH — концевая группа восстанавливающего агента.

В работе [28] синтезирован комплекс CH_3COOAg и 2-этил-4-метилимидазола в эпоксидной смоле, при отверждении которой Ag^+ восстанавливается до Ag^0 в результате термического разложения комплекса. Отвердителем служил имидазольный продукт распада комплекса.

Представляет интерес отверждение эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 на основе эпихлоргидрина и дифенилолпропана триэтиламино в присутствии миристана Ag [29–32]. В ходе полимеризации одновременно происходило восстановление последнего и образование наночастиц Ag. Восстанавливающей способностью обладают как аминогруппа, так и эпоксидная группа. В то же время совместимые со средой молекулы, несущие карбоксилатные группы, являлись стабилизаторами частиц.

Процесс формирования наночастиц в отверждающейся эпоксидной матрице протекает в условиях повышения вязкости и, в конечном счете, стеклования системы. В принципе, это может перевести любую стадию процесса их формирования (зародышеобразование, рост наночастиц за счет присоединения нульзарядных атомов, вторичные реакции типа коалесценции или оствальдовского созревания) из кинетической в диффузионную область. В стеклообразной

эпоксидной матрице из-за низких коэффициентов диффузии положение наночастиц фиксировано. Однако это утверждение можно считать справедливым для преобразований наночастиц, связанных с изменением их местоположения, превышающим по модулю их линейные размеры. В то же время нельзя исключать возможность их трансформации, обусловленной изменением их положения, не превышающим радиус наночастицы.

В работе [29] установлено, что при хранении стеклообразных пленок эпоксидных нанокompозитов, содержащих наночастицы Ag, при комнатной температуре и естественном освещении оптическая плотность D_{max} поверхностного плазмонного резонанса со временем уменьшается. Качественно аналогичные изменения наблюдаются в УФ-спектрах пленок при их хранении в темноте. Одной из причин падения D_{max} может быть отщепление от наноагломератов нульзарядных атомов и кластеров Ag, которые впоследствии могут вновь образовывать агрегаты благодаря диффузионному движению. На возможность такого процесса указывает явление дижестивного созревания.* В стеклообразной матрице диффузия затруднена или вообще невозможна, поэтому наблюдаемый процесс сводится к распаду крупных наноагрегатов с образованием нульзарядных атомов и кластеров Ag. В результате этого процесса зона, окружающая наночастицу, расширяется, количество внедренных в матрицу атомов/кластеров Ag возрастает, соответственно число крупных наночастиц уменьшается, что приводит к уменьшению величины D_{max} . Наличие предела D_{max} , по-видимому, связано с насыщением образовавшимися нульзарядными атомами и кластерами Ag зоны, окружающей наночастицу. Более значительное снижение величины D_{max} при выдержке пленок на свету по сравнению с выдержкой в темноте, вероятнее всего, обусловлено фоточувствительностью частиц Ag [34].

Наполнители, такие как оксиды металлов TiO_2 , ZnO , Al_2O_3 или соли ZnS , CdSe , вводят в систему путем смешивания их с эпоксидным олигомером с последующим отверждением *ex situ*. Наночастицы таких наполнителей, которые характеризуются трехмерной структурой, должны быть функционализированы, чтобы предотвратить агрегацию вводимых наночастиц в матрице. Наночастицы ZnO придают

* Дижестивное созревание, также называемое фокусировка размера или обратное оствальдовское созревание, представляет собой переход атомов от крупных наночастиц к более мелким частицам и служит удобным способом сужения функции их распределения по размерам [33].

композитам высокую прозрачность для видимого света и высокую эффективность экранирования ультрафиолетового излучения, что позволяет использовать их в качестве материалов для УФ-защитных покрытий [35]. Кроме того, введение наночастиц оксидов или солей металлов позволяет улучшить механические свойства эпоксидных нанокompозитов [36].

Значительная часть металлосодержащих соединений действует как квантовые точки, т. е. является нульмерными [37, 38]. Важным преимуществом является их диспергируемость и совместимость с матрицей эпоксидных нанокompозитов [38].

Слоистые дихалькогениды переходных металлов, такие как MoS_2 , WS_2 , MoSe_2 , MoTe_2 , TaSe_2 , NbSe_2 , NiTe_2 и Bi_2Te_3 , являются полупроводниками и не придают значительной электропроводности эпоксидной матрице. Путем их расслоения можно создавать двумерные наночастицы и использовать их для синтеза нанокompозитов [39]. В отличие от трехмерных использование двумерных наночастиц дает возможность управлять порогом перколяции композитов путем изменения аспектного отношения.

В работе [40] было изучено влияние наночастиц Al_2O_3 на кинетику поликонденсации диглицидилового эфира бисфенола А под действием диэтилентриамина. Показано, что наполнитель увеличивает скорость реакции, но при этом снижается предельная теплота. Вискозиметрия [39] подтвердила ускорение формирования полимерной сетки в присутствии наночастиц, причем наблюдалось смещение точки геля как во времени, так и по конверсии. Это означает, что наночастицы принимают непосредственное участие в образовании матрицы. В то же время в экспериментах с добавками воды [41] было установлено, что наночастицы Al_2O_3 влияют на кинетику реакции отверждения качественно так же, как и добавки воды. Авторы работы [41] пришли к выводу, что каталитический эффект обусловлен адсорбцией воды наночастицами.

В работе [42] изучено влияние добавок наночастиц Al_2O_3 и ZnO на отверждение диглицидилового эфира бисфенола А *o*-толилбигуанидином. Кинетику процесса анализировали, используя уравнение (1) при $k_1 = 0$:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n, \quad (1)$$

где α — степень превращения; константа k_1 определяет начальную скорость реакции; k_2 — константа скорости автокаталитической реакции; m и n — показатели, определяющие порядок реакции.

Оба оксида замедляют реакцию, но увеличивают предельную глубину превращения. Кроме того, m и n , а следовательно, и порядок реакции практически не меняются, в то время как в случае ZnO энергия активации (E_a) уменьшается.

При относительно низкой концентрации (1 и 5%) наночастицы ZnO ускоряют реакцию диглицидилового эфира бисфенола А с 2,2-диамино-1,1-бинафтилом, при концентрации 10% их каталитическая эффективность снижается, а при содержании 15% наблюдается ингибирование реакции отверждения [43]. По сравнению с исходным полимером нанокompозиты характеризуются более высокими значениями предельной конверсии и T_g , причем максимальные значения относятся к составу с 5% наполнителя. Возможно, снижение каталитической активности наночастиц с увеличением концентрации связано с их агрегацией, что приводит к уменьшению эффективной поверхности наполнителя.

Изучение влияния размера частиц ZnO на кинетику отверждения диглицидилового эфира бисфенола А полиаминоамидом является предметом работы [44]. Наночастицы представляли собой пластины толщиной около 20–40 нм, а микрочастицы — стержни длиной ~1 мкм. Оказалось, что автокаталитическая стадия реакции отсутствует ($m = 0$, а n больше единицы). Эффективная энергия активации процесса получения матрицы без наполнителя меньше E_a процессов получения обоих композитов, k_1 увеличивается в случае микрокомпозита и уменьшается в случае нанокompозита.

Отметим также отверждение диглицидилового эфира бисфенола А пропилениминовым дендримером, имеющим 8 концевых групп $-\text{NH}_2$, в присутствии наночастиц Fe_2O_3 [45]. Последние проявляли каталитический эффект, увеличивая предельную конверсию и T_g тем значительнее, чем выше их концентрация. Показано, что кинетика формирования нанокompозита с содержанием Fe_2O_3 10% адекватно описывается уравнением (1) при $m = 1$. Аналогичный результат был продемонстрирован в работе [46], где было доказано, что кинетика отверждения диглицидилового эфира глицерина 3,3'-диметилглутаровым ангидридом в присутствии Al_2O_3 подчиняется уравнению (1) при $m = 1$. Наночастицы оксидов металлов способны в той или иной степени адсорбировать компоненты реакционной системы [47]. Возможно, с этим свойством связано их влияние на скорость реакции.

Наночастицы Fe_3O_4 с кремниевым покрытием повышают энтальпию отверждения эпоксидной смолы (эквивалентная масса эпоксидных групп 174 г·экв⁻¹) триэтилентетраминном с 499 до 532 Дж·г⁻¹ [48].

Структура эпоксидных нанокомпозитов

Свойства эпоксидных нанокомпозитов определяются такими характеристиками, как структура матрицы, тип и характер распределения наночастиц по объему композита, размер и структура межфазного слоя, которые в значительной степени формируются на стадии синтеза [49]. Следствием малости размеров наночастиц является большая величина удельной поверхности, в результате чего даже при низком наполнении композита наночастицами межфазная область очень велика, и ее влияние на свойства композита может быть значительным. Прямые расчеты [50] демонстрируют влияние даже малой объемной доли наполнителя на структуру матрицы. Например, объемная доля межфазной области достигает 63% при включении в композит только 1 об% наносфер (радиус 2 нм) с толщиной межфазного слоя 6 нм.

Одним из факторов, способствующих стабильному межфазному взаимодействию наночастиц с матрицей, является ковалентная функционализация, которая приводит к образованию различных функциональных групп. Такая функционализация позволяет осуществлять процессы прививки потенциальных лигандных систем путем взаимодействия реакционно-способных молекул с поверхностными группами или за счет инициирования ими на поверхности частицы процессов полимеризации.

Следует отметить, что процесс получения композита проводят при повышенных температурах, а конечный материал используют при комнатной температуре. Из-за разницы коэффициентов термического расширения наполнителя и матрицы межфазный слой может в определенной степени деформироваться.

Межфазный слой определяет механические свойства композита: при внешней нагрузке внутреннее напряжение концентрируется на межфазной границе [51]. Для электропроводящих нанокомпозитов первостепенное значение имеет слой матрицы между наночастицами, который обеспечивает туннельный перенос заряда [52]. Фактически его следует рассматривать как межфазный слой.

Температура стеклования композитов обычно характеризует матрицу, поскольку T_g является функцией химической природы и молекулярной архитектуры и зависит от таких параметров, как функциональность олигомера и отвердителя, а также степень превращения. Однако результаты изучения процессов формирования матрицы в присутствии наночастиц показывают, что вряд ли можно сделать однозначный вывод об их влиянии на T_g [53]. Возможно, это свя-

зано с недостаточным учетом роли межфазного слоя в нанокомпозитах.

Влияние межфазной энергии полимер–наночастица было продемонстрировано на примере композитов, содержащих наночастицы с привитым полистиролом и полистирольной матрицей при низких концентрациях частиц [54]. Эксперимент показал, что межфазная энергия $\gamma\Delta_{\text{eff}}$ этой системы коррелирует со степенью прививки и соотношением молекулярных масс матрицы и привитых полимеров. Как показано в работе, значения T_g зависят от обоих параметров и количественно коррелируют с изменением межфазной энергии, а именно $\Delta T_g/\gamma\Delta_{\text{eff}} \approx -2 \cdot 10^4 \text{ К} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{Дж}^{-1} \cdot \text{Вг}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Свойства нанокомпозитов

Механические свойства. Использование наночастиц в качестве усилителей эпоксидных полимеров предполагает решение таких задач, как диспергирование агломератов в связующем и обеспечение передачи напряжения от матрицы к наполнителю за счет создания соответствующего межфазного взаимодействия [55–64], которое определяется кинетическими особенностями протекания процессов отверждения эпоксидного связующего, химической и физической структурой формируемой матрицы. Кроме того, свой вклад в образование межфазного слоя вносит размерность (нуль-, одно-, двух- или трехмерные) наночастиц.

На рис. 1 приведены данные [65] о модуле и прочности на изгиб нанокомпозитов с частицами Al_2O_3 и TiO_2 , радикально различающимися по размеру и массе. Но в координатах свойство–объемная концентрация кривые совпадают. Это доказывает, что именно объемная (не массовая) концентрация наполнителя может быть тем параметром, по которому можно сравнивать различные композиты.

В зависимости от условий получения наночастицы оксидов металлов характеризуются различными морфологией и размерами. Например, наночастицы Fe_3O_4 , синтезированные в присутствии поверхностно-активных соединений триэтаноламина или мочевины, имели полигональную и продолговатую форму и средний размер ~ 18 и ~ 39 нм [66] соответственно. Соответственно различались и свойства эпоксидных нанокомпозитов, наполненных этими частицами. Наполнители заметно не изменяют структуру полимера, так как величина модуля Юнга практически одинакова для матрицы (рис. 2, кривая 1) и для композитов. Вместе с тем прочность значительно возрастает, чему способствует обработка 3-аминопропилтриметоксисиланом (рис. 2, кривые 2 и 3).

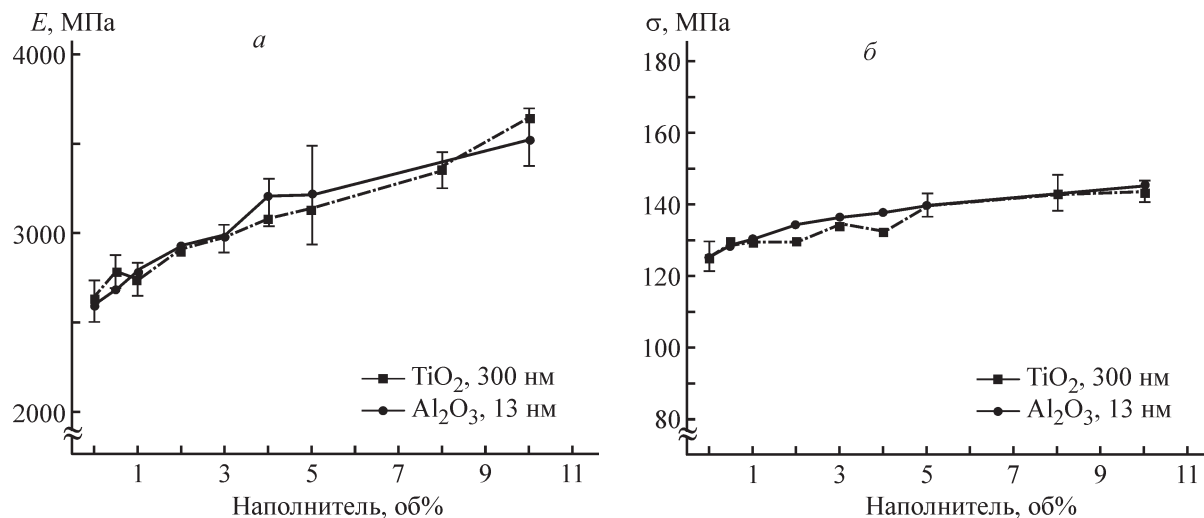


Рис. 1. Модуль изгиба (а) и прочность на изгиб (б) эпоксидных нанокompозитов в зависимости от объемного содержания наночастиц [65].*

Наночастицы продолговатой формы упрочняют композит более эффективно, чем полигональные (рис. 2, кривые 3 и 4). Введение наночастиц также приводит к увеличению значения трещиностойкости нанокompозитов K_{IC} : 0.11, 0.43, 0.62 и 0.89 МПа·м^{1/2}.

Эффективность функционализации наночастиц оксидов металлов подтверждается данными работы

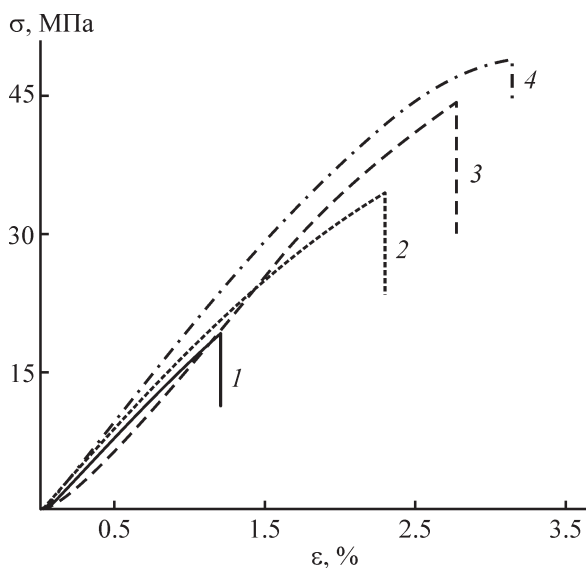


Рис. 2. Кривые растяжения матрицы (1) и эпоксидного нанокompозита с наночастицами Fe₃O₄ полигональной (2, 3) и продолговатой (4) формы, обработанные 3-аминопропилтриметоксисиланом (3, 4) [66].**

* Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2006 Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2016 Elsevier.

[67], в которой кубические частицы Fe₂O₃ размером ~40 нм были обработаны 3-аминопропилтриметоксисиланом (табл. 1). Прочность композитов увеличивается по сравнению с матрицей и без этого. Однако повышение трещиностойкости обеспечивает только функционализирование наночастиц.

Диспергируемость и совместимость с полимером являются двумя основными свойствами, которые позволяют эффективно использовать металлосодержащие квантовые точки в качестве наполнителей эпоксидных нанокompозитов [68]. Решению задачи увеличения совместимости посвящена работа [69], где наночастицы CdSe перед включением в эпоксидную матрицу обрабатывали олеиновой кислотой. Деформация растяжения композитов с 0.1 мас% наполнителя по сравнению с исходным эпоксидным полимером увеличивается на 20% в случае необработанных и на 43.8% в случае модифицированных наночастиц. Нанокompозиты с обработанными частицами проявляют свойство текучести. Испытания на удар подтверждают эту закономерность: ударная вязкость эпоксидного нанокompозита с обработанными квантовыми точками достигает 7.42 кДж·м⁻², что на 24.1% выше, чем у первичного эпоксидного полимера, и на 13.8% выше, чем у нанокompозитов с немодифицированным CdSe.

Примером изучения свойств эпоксидных нанокompозитов с наполнителями, образующимися *in situ*, является работа [29], где рассмотрены зависимости модуля Юнга, предела прочности и относительного удлинения от концентрации прекурсора — миристата Ag. Результаты испытаний свидетельствуют об увеличении жесткости композита. Такие изменения

Таблица 1
Механические свойства эпоксидных нанокompозитов с Fe₂O₃ [67]*

Материал	Концентрация Fe ₂ O ₃ , мас%	Прочность σ , МПа	Трещиностойкость K_{IC} , МПа·м ^{1/2}
Эпоксидная матрица	0	59.3	1.21
Эпоксидный нанокompозит с Fe ₂ O ₃ , модифицированным поливинилпирролидоном	1	63.2	1.19
	2	67.8	1.16
Эпоксидный нанокompозит с Fe ₂ O ₃ , модифицированным поливинилпирролидоном и (3-аминопропил)триэтоксисиланом	1	73.6	1.88
	2	78.3	2.06
	3	84.8	2.27
	4	89.1	2.49

механических свойств могут быть следствием антипластификации эпоксидной матрицы добавками миристана Ag при синтезе нанокompозитов [1]. В работе [30] установлено, что увеличение прочности при разрыве и модуля Юнга в 1.8 и 1.5 раза соответственно достигается при низких значениях концентрации миристана Ag (~0.1 мас%) за счет образования наночастиц с узким распределением по размерам, ~10 нм. Возможно, наблюдаемые эффекты связаны с особенностями механизмов отверждения: в первом случае — поликонденсация, во втором — анионная полимеризация. Соответственно изменяются структура матрицы (T_g в случае поликонденсации 128–130°C, при полимеризации — 98–100°C), кинетика образования и распределение наночастиц по размерам.

Электрофизические свойства. Электрофизические свойства эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наночастицами зависят от проводящей способности последних: проводник (Ag, Cu) или полупроводник (Al₂O₃, ZnO). Если в первом случае наполнитель может придать композиту проводящие свойства, то во втором — только в большей или меньшей степени повлиять на степень диэлектричности.

Методом диэлектрической релаксационной спектроскопии исследованы эпоксидные нанокompозиты с наночастицами ZnO размером менее 100 нм [70]. На всех кривых частотной зависимости проводимости фиксировалось плато в области низких частот, что соответствует DC-проводимости σ_{dc} , однако ее величина невелика — 10^{-9} См·см⁻¹. Следовательно, сквозная проводимость отсутствует, а приложенное поле компенсируется за счет ориентации диполей. Для матрицы и композитов характерен одинаковый вид кривых частотной зависимости проводимости, таким образом, речь идет о диполях, связанных с

полимерными цепями. Наночастицы, образуя связи с молекулярными фрагментами матрицы, облегчают их ориентацию (концентрация ZnO 10 и 12%) или препятствуют ей (3 и 7%).

Температурную зависимость DC-проводимости описывают эмпирическим законом Фогеля–Фульчера–Таммана:

$$\ln \sigma_{dc} = \ln \sigma_0 - \frac{B}{T - T_0}, \quad (2)$$

где B и T_0 — эмпирические константы.

Это уравнение описывает температурную зависимость α -релаксации полимеров. Константа T_0 (температура перехода в состояние дипольного стекла) на 30–60 К ниже T_g . Параметры T_0 и B связаны с силовым параметром D соотношением

$$D = B/T_0. \quad (3)$$

Параметр D обратно пропорционален параметру хрупкости m , характеризующему степень отклонения от зависимости Аррениуса:

$$m = \left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial (T_g/T)} \right)_{T=T_g}, \quad (4)$$

где η — вязкость.

Величина m является мерой меж- и внутримолекулярных взаимодействий в системе и в точке стеклования [70]. В табл. 2 приведены константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана [73, 74]. Низкое значение D и соответственно большое значение m означают, что стеклование происходит в узком интервале температур вблизи T_g , что характерно для полимеров.

Таким образом, тот факт, что параметр D практически не зависит от присутствия наночастиц в композите, подтверждает вывод об определяющем влиянии структуры эпоксидной матрицы на электрофизические свойства эпоксидных нанокompозитов.

* Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2015 Elsevier.

Таблица 2
Константы уравнения Фогеля–Фульчера–Таммана для эпоксидных нанокompозитов с ZnO

Содержание ZnO, %	Константа B , К	Константа T_0 , К	Силовой параметр D	Литературный источник
0	714	268	2.7	[71]
	754	263	2.9	[72]
2.9	600	279	2.2	[71]
	700	268	2.6	[72]
4.8	675	271	2.5	[72]
6.5	699	274	2.6	[71]
	611	274	2.3	[72]
9.1	712	274	2.6	[71]
	608	278	2.2	[72]
10.7	612	276	2.2	[71]
	550	281	2.0	[72]

В работе [75] методом широкополосной диэлектрической спектроскопии исследованы электрофизические свойства эпоксидного композита с микрочастицами <2 мкм (рис. 3). Исследования показали, что мнимая часть M'' электрического модуля M^* , определяемая как обратная величина комплексной диэлектрической проницаемости согласно уравнению (5), зависит от содержания BaTiO₃, а максимум кри-

вой $M''(f)$ монотонно уменьшается с концентрацией наполнителя.

$$M^* = \epsilon^* - 1 = (\epsilon' - i\epsilon'')^{-1} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + i \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + iM'' \quad (5)$$

На кривых $M''(f)$ присутствуют пики, которые относят к следующим процессам релаксации: межфазная поляризация (эффект Максвелла–Вагнера), α -переход (стеклование) и локальный β -переход, который обычно связан с перегруппировками полярных боковых групп полимерных цепей.

α -Переход описывается соотношением Фогеля–Фульчера–Таммана, а межфазная поляризация подчиняется закону Аррениуса. Энергия активации процесса межфазной поляризации несколько увеличивается с ростом содержания BaTiO₃, но зависимость от концентрации наполнителя в обоих случаях очень слабая. Отметим, что в полимерах практически всегда присутствует межфазная поляризация за счет различных добавок, пластификаторов и т. д. Параметр T_0 также увеличивается с ростом содержания наполнителя в соответствии с увеличением T_g .

Таким образом, характер температурной и частотной зависимости M'' композитов подтверждает вывод об определяющем влиянии структуры эпоксидной матрицы на электрофизические свойства эпоксидных нанокompозитов. В работе [76] проведено сравнение изоляционных свойств эпоксидных нанокompозитов с наночастицами TiO₂, Al₂O₃ и ZnO. Введение добавки TiO₂ (концентрация 0.5 мас%) привело к снижению DC-сопротивления матрицы с $7 \cdot 10^{17}$ до $\sim 2 \cdot 10^{17}$ Ом·см, ZnO — до $\sim 3 \cdot 10^{17}$ (концентра-

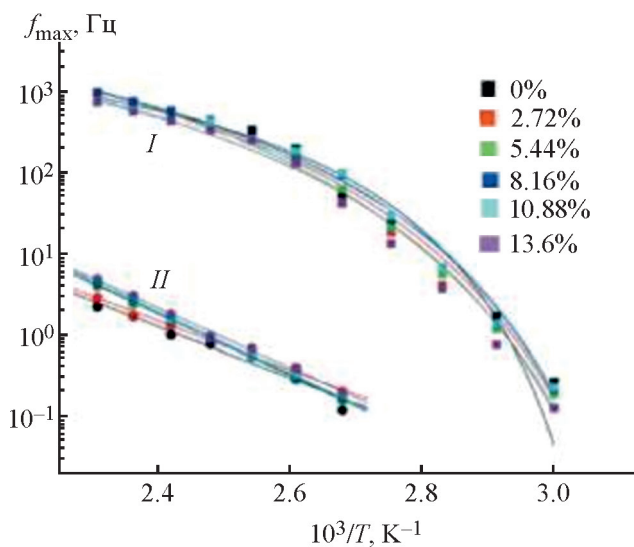


Рис. 3. Температурные зависимости частот f_{max} , соответствующих максимуму кривых $M''(f)$ α -перехода (I) и межфазной поляризации (II) при различных концентрациях наполнителя.

Цифры обозначают концентрацию BaTiO₃ в эпоксидном нанокompозите на основе бисфенола А и циклоалифатического амина [75].*

* Разрешение на публикацию получено 03.03.2022, © 2008 Budapest University of Technology and Economics.

ция 0.5 мас%) и Al_2O_3 — до $\sim 4 \cdot 10^{17}$ (концентрация 5 мас%). Вероятно, это обусловлено тем, что введение наночастиц в композит приводит к появлению избыточных свободных зарядов, наибольшее количество которых несут частицы TiO_2 . Влияние типа наполнителя на удельное DC-сопротивление нанокомпозита, так же как на AC-диэлектрическую прочность, не очень существенно. Вероятность пробоя анализировали с применением распределения Вейбула:

$$F(x) = 1 - \exp\left\{-\left(\frac{x}{\lambda}\right)^\beta\right\}, \quad (6)$$

где λ — параметр масштаба переменной x , β — параметр формы зависимости.

Наличие наночастиц приводит к увеличению вероятности пробоя, значительно снижая значение λ . Так, для матрицы параметр масштаба $\lambda = 52.3 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$, а для композита с 0.5% ZnO $\lambda = 28.6 \text{ кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$. Для композита с наночастицами Al_2O_3 параметр масштаба составляет 36–40 $\text{кВ} \cdot \text{мм}^{-1}$.

При малых концентрациях (менее 10%) размер наночастиц не имеет значения, а при высоком наполнении (более 10%) диэлектрическая прочность композитов с крупными частицами ($\sim 500 \text{ нм}$) снижается значительно больше, чем с мелкими ($\sim 65 \text{ нм}$) [76].

Как показано в [74], на AC-диэлектрическую прочность эпоксидных нанокомпозитов существенное влияние оказывает не только тип наполнителя, но также структура межфазного слоя. С помощью широкополосной диэлектрической спектроскопии были изучены эпоксидные нанокомпозиты с высоким наполнением (50 об% наночастиц BaTiO_3), характеризующиеся различными типами химической структуры поверхности [17]. Предполагалось, что путем сравнения систем по температурной зависимости проводимости можно оценить влияние межфазного слоя на электрофизические свойства композита. Оказалось, что температурная зависимость проводимости подчиняется закону Аррениуса, и, таким образом, роль матрицы является ничтожной. Другими словами, величина E_a зависит от химической природы групп, привитых к поверхности наночастиц, т. е. от строения межфазного слоя. Самая низкая E_a наблюдается в случае композитов с межфазным слоем, имеющим сетчатую структуру и образованным за счет химических связей с участием амино- и эпоксидных групп. По-видимому, в этой системе формируется предельно плотный межфазный слой. Подвижность полимерных цепей ограничена, и дипольный или ориентационный вклад в поляризуемость будет минимальным. В то же время самой большой E_a характеризуется композит с межфазным слоем, полученным с участием сверхраз-

ветвленного ароматического полиамида и имеющим наиболее подвижный молекулярный фрагмент, обеспечивающий высокую проводимость.

В работе [77] порошок Ag , состоящий из наночастиц размером $\sim 70 \text{ нм}$, был использован для получения эпоксидных нанокомпозитов, характеризующихся высокой электропроводностью. DC-проводимость композита описывается соотношением (7), определяющим порог перколяции φ_c , значение объемной доли наночастиц, при которой они образуют бесконечную структуру (перколяционный кластер) [78]:

$$\sigma \propto \begin{cases} 0, & \varphi < \varphi_c, \\ (\varphi - \varphi_c)^\beta, & \varphi > \varphi_c, \end{cases} \quad (7)$$

где σ — проводимость, j — объемная доля наночастиц, β — критический показатель перколяции.

При переходе через порог перколяции ($\varphi_c = 1\%$ и $\beta = 5$) DC-проводимость существенно возрастает. Обычно для сферических частиц $\varphi_c = 15\%$, $\beta = 2$ [79]. Авторы связывают это несоответствие с агрегацией наночастиц в цепочечные структуры с большим аспектным отношением, вследствие чего порог перколяции снижается. К аналогичным выводам пришли и авторы работы [80], изучавшие влияние чешуйчатых частиц Al с высоким аспектным отношением на механические свойства эпоксидных композитов. Другим возможным объяснением является укрупнение наночастиц, что, как установлено в работе [79], может приводить к уменьшению значения φ_c .

В то же время данные AC-проводимости (рис. 4), полученные в работе [77], противоречат приведенным выше результатам. При низких частотах и достаточно высоких концентрациях наночастиц Ag кривая зависимости σ_{ac} от частоты выходит на плато, что отчетливо наблюдается при концентрации наночастиц 8.3%. Следовательно, в данном случае $\varphi_c \cong 0.1$. Порог перколяции φ_c композита, содержащего в качестве наполнителя частицы Ag размером $\sim 200 \text{ нм}$, составил 0.23 [81]. Авторы, основываясь на данных электронной микроскопии, считают, что в присутствии добавки надмолекулярная структура матрицы становится более однородной.

В работе [22] наночастицы Ag размером 15–20 нм были получены *in situ* восстановлением AgSbF_6 . Порог перколяции по AC-проводимости не был достигнут даже при 20 мас% прекурсора; это соответствовало $\sim 5 \text{ мас}\%$ или $\sim 0.5 \text{ об}\%$ наночастиц Ag .

При концентрациях наполнителя, не превышающих φ_c , методом диэлектрической спектроскопии определяют релаксационные свойства матрицы и влияние на них наличия наночастиц. В работе [23] пока-

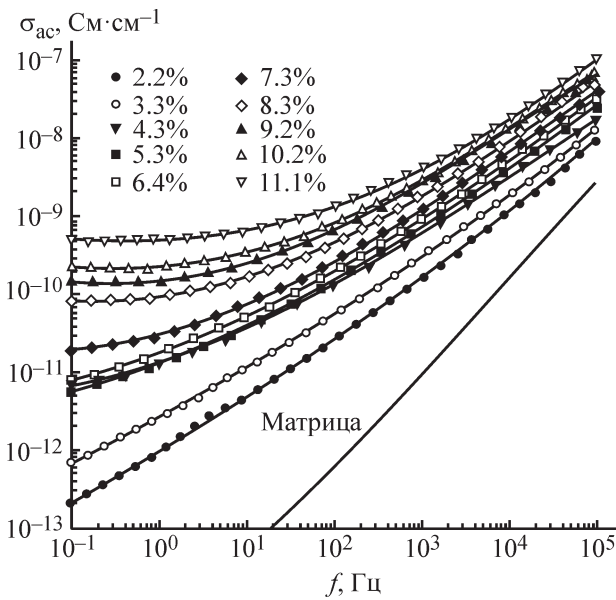


Рис. 4. Частотные зависимости АС-проводимости эпоксидного нанокмозита на основе бисфенола А при различных концентрациях наночастиц Ag [77].* Цифры обозначают концентрацию наночастиц Ag в композите.

зано, что зависимость комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* от частоты ω описывается уравнением Гавриляка–Негами

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (8)$$

где ϵ_∞ и ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость при предельно высоких и низких частотах; τ — время релаксации, α и β — параметры, характеризующие различные типы релаксации: $\alpha = \beta = 1$ — уравнение Дебая, $\alpha = 0, \beta \neq 0$ — уравнение Коула–Дэвидсона, $\alpha \neq 0, \beta = 0$ — уравнение Коула–Коула.

В присутствии наночастиц Ag низкотемпературные пики на кривых $\epsilon''(\omega)$, соответствующие β -релаксации, смещаются в сторону высоких частот, что, по всей вероятности, характеризует эффект пластификации. Это связано с уменьшением E_a с 61 (матрица) до 50 кДж·моль⁻¹ (4.1 мас% Ag), рассчитанной из аррениусовской зависимости $\tau(T)$. Пики на кривых мнимой части M'' электрического модуля M^* , связанные с межфазной поляризацией, также смещаются в сторону высоких частот с ростом концентрации Ag, а значения E_a растут до 159 кДж·моль⁻¹, что свидетельствует об увеличении неоднородности системы.

* Использовано в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) © 2006 AIP Publishing LLC.

Методом широкополосной диэлектрической спектроскопии (10^{-2} – 10^5 Гц) изучено влияние концентрации наночастиц Ag в диапазоне ≤ 0.8 мас% на сквозную проводимость σ_{dc} эпоксидных нанокмозитов (рис. 5) [82]. Выше T_g форма зависимости σ_{dc} соответствует закону Фогеля–Фулчера–Гаммана (T_0 не зависит от температуры), ниже T_g — аррениусовская с $E_a \approx 1.2$ эВ. В области $T > T_g$ значение σ_{dc} увеличивается с повышением концентрации наночастиц. По-видимому, вид температурной зависимости проводимости связан с изменением механизма проводимости после потери подвижности ионов при температурах ниже T_g .

Магнитные свойства эпоксидных нанокмозитов. Магнитные свойства эпоксидных нанокмозитов определяются наночастицами, обладающими магнитным моментом [83]. В частности, магнетит Fe₃O₄ характеризуется высокой величиной намагниченности насыщения ($M_c \sim 92$ – 100 эме·г⁻¹), что позволяет, включив его в полимерную матрицу, использовать композит в таких технических приложениях, как магнитно-резонансная томография, биомедицинские датчики, экранирование электромагнитных помех, гибкие электронные устройства, магнитооптические запоминающие устройства и т. п.

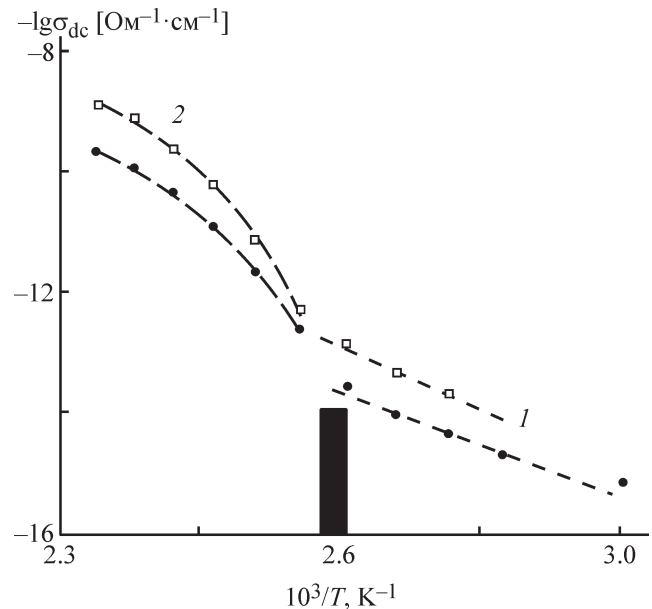


Рис. 5. Температурные зависимости сквозной проводимости пленок нанокмозита на основе ЭД-20 с содержанием миристата Ag 0.032 (1) и 0.7 мас% (2).

Черным прямоугольником показан диапазон T_g [82].**

** Разрешение на публикацию получено 19.02.2022, © 2017 Springer Nature.

Из-за недостатка у наночастиц Fe_3O_4 поверхностных функциональных групп, способных взаимодействовать с эпоксидной матрицей, частицы легко агломерируют за счет сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия. В работе [84] были получены магнитные эпоксидные нанокомпозиты с наполнителем Fe_3O_4 , функционализированным полианилином, полученным методом полимеризации, инициируемой на поверхности частиц. Эксперименты показали, что при намагничивании эпоксидных нанокомпозитов, содержащих 15 мас% как функционализированных, так и нефункционализированных наночастиц, не наблюдается петля магнитного гистерезиса. Ее отсутствие на всех кривых намагничивания при практически нулевой коэрцитивной силе свидетельствует о суперпарамагнитном поведении композита. По-видимому, это связано с тем, что размеры наночастиц Fe_3O_4 ниже критического значения (10–20 нм), и каждая частица может представлять собой один магнитный домен с большим постоянным магнитным моментом и вести себя как гигантский парамагнитный атом. Такая наночастица может быстро реагировать на приложенное магнитное поле с низкой коэрцитивностью и незначительной остаточной намагниченностью. Для всех образцов даже в сильном магнитном поле (H) не удалось достичь намагниченности насыщения M_c , и ее определяли путем экстраполяции зависимости $M_c(H^{-1})$. Рассчитанные таким образом значения M_c для наночастиц оказались значительно ниже, чем для объемных образцов Fe_3O_4 : намагниченность 15%-ного эпоксидного нанокомпозита составила около $9.5 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Ферромагнитными свойствами, как и магнетит, обладает яkobсит MnFe_2O_4 , наночастицы которого использовались для получения магнитных эпоксидных нанокомпозитов (табл. 3) [18].

Увеличение коэрцитивности и магнитного момента нанокомпозитов может быть связано с наличием водородных связей в эпоксидной матрице. Намагниченность композита определяется простран-

ственным расположением системы водородных связей, согласованное движение которых играет роль обменных путей между магнитными центрами и вызывает их перемагничивание [85].

На величину M_c влияет дипольное взаимодействие наночастиц, которое увеличивается с ростом концентрации наполнителя. По-видимому, этим можно объяснить данные, представленные в табл. 3. Эта зависимость подтверждается результатами исследований магнитных свойств эпоксидных нанокомпозитов с включениями наночастиц феррита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (рис. 6) [19]. Как намагниченность насыщения, так и остаточная намагниченность линейно возрастают с концентрацией $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Предельные значения этих параметров составляют 14.0 и $4.1 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно. При этом коэрцитивность одинакова для всех систем: $H_c = 1.3 \text{ кЭ}$.

Для придания магнитных свойств эпоксидным нанокомпозитам использовали графен с нанесенным продуктом термического разложения $\text{Fe}(\text{CO})_5$ — смесью Fe и Fe_2O_3 [86]. Намагниченность насыщения композита составляла 0.04 , 0.16 и $0.45 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ для 1.0 , 3.0 и $5.0 \text{ мас}\%$ соответственно. M_c чистого наполнителя — $14.7 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Расчетные значения M_c составляют 0.15 , 0.44 и $0.74 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$. Снижение экспериментальной величины M_c по сравнению с расчетной, по мнению авторов, может быть связано с окислением железа в процессе отверждения. Коэрцитивность обратно пропорциональна содержанию наполнителя: 67.2 , 46.5 и 12.3 Э соответственно.

Для защиты металлов переменной валентности от окисления используют наночастицы со структурой ядро–оболочка, используя в качестве оболочек благородные металлы, углерод и оксиды железа [87]. Оксид FeO использовался в работе [88]: Fe (ядро) + FeO (оболочка) с размером частиц $15\text{--}25 \text{ нм}$ и толщиной слоя оксида 0.5 нм . Намагниченность насыщения увеличивается с ростом концентрации наночастиц. $M_c = 17 \text{ эме} \cdot \text{г}^{-1}$ для эпоксидных нанокомпозитов с $20 \text{ мас}\%$, что составляет $\sim 16\%$ от блочного наполни-

Таблица 3
Магнитные свойства эпоксидных нанокомпозитов с MnFe_2O_4 [18]*

Система	Коэрцитивность H_c , Э	Намагниченность насыщения M_c , $\text{эме} \cdot \text{г}^{-1}$	Магнитный момент m , $\mu\text{В}$
MnFe_2O_4	14.9	31.68	1.244
Эпоксидный нанокомпозит с 5% MnFe_2O_4	44.7	1.84	1.373
Эпоксидный нанокомпозит с 10% MnFe_2O_4	43.9	4.21	1.354

* Использовано в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) © 2015 AIP Publishing LLC.

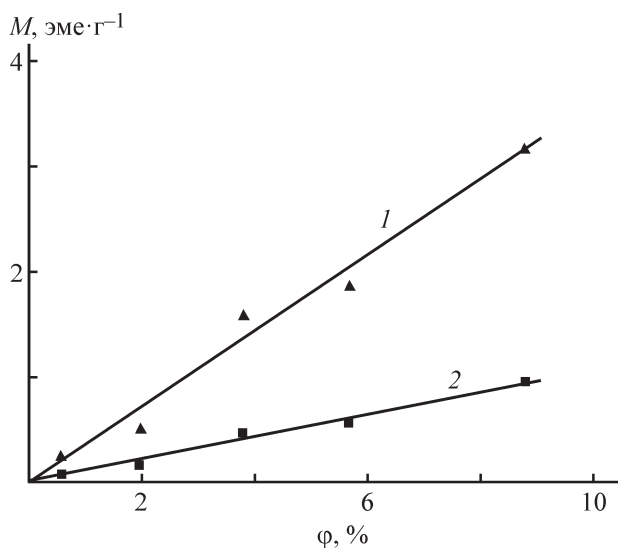


Рис. 6. Зависимость намагниченности насыщения (1) и остаточной намагниченности (2) эпоксидного нанокomпозита на основе бисфенола А и циклоалифатического амина от объемной доли наполнителя $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ в композите [19].*

теля. При диспергировании коэрцитивность увеличивается с 62.33 до 20.13 Э, что связано с уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия из-за увеличения расстояния между однодоменными наночастицами по сравнению с тесно контактирующими в блоке [89, 90].

Замена оболочки наночастиц с FeO на углеродную [86] приводит к уменьшению намагниченности насыщения и увеличению коэрцитивности, что также можно объяснить уменьшением межчастичного дипольного взаимодействия.

Термические свойства. В соответствии с законом Видемана–Франца в металлах коэффициент теплопроводности K прямо пропорционален величине удельной электропроводности. Поскольку заметное повышение теплопроводности полимерных композитов возможно только выше порога перколяции, использование металлических наночастиц с целью добиться высокой теплопроводности весьма проблематично. Действительно, для частиц с аспектным отношением порядка единицы $\phi_c = 0.15$, т. е. массовая доля металлического наполнителя чрезвычайно велика. Примером может служить работа [91], где $K = 27 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при объемном содержании наночастиц серебра 45%, что соответствует 86 мас%.

Трибологические свойства. Эпоксидные полимеры занимают важное место среди материалов, исполь-

зуемых в качестве покрытий, в том числе трущихся поверхностей [92–95]. Повышение прочностных характеристик полимерных материалов обычно приводит к снижению коэффициента трения и износа пар трения. Наночастицы оксидов металлов являются эффективными добавками к эпоксидам, улучшающими трибологические параметры. Преимущество использования полимерных нанокomпозитов как материалов для узлов трения заключается в их повышенных прочностных характеристиках, связанных с особенностями взаимодействия полимер–наночастицы: наночастицы прочно удерживаются в матрице, и свойства поверхности образца композита не зависят от дисперсности наполнителя [96, 97].

Включение гибридных наночастиц ZrO_2 /оксид графена в эпоксидную матрицу в количестве 0.1 мас% снизило коэффициент трения на 28% и удвоило износостойкость нанокomпозитов [98].

В работе [99] в качестве наполнителя использовались наночастицы тройного гибрида углеродные нанотрубки/оксид графена/ MoS_2 . Показано, что эпоксидные нанокomпозиты имеют самый низкий коэффициент трения и скорость износа по сравнению с другими композитными покрытиями, армированными одним наполнителем или бинарными гибридами. Коэффициент трения и скорость износа составили 0.042 и $3.44 \cdot 10^{-5} \text{ мм}^3 \cdot \text{Н}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ соответственно, т. е. снизились на 90 и 95% по сравнению с таковыми для чистого полимера. Это объяснялось равномерным диспергированием углеродных нанотрубок, оксида графена и MoS_2 в тройном гибриде, образованием пленки на поверхностях трения, а также тем, что углеродные нанотрубки и оксид графена придают композиту способность нести нагрузку, а MoS_2 — самосмазывающиеся свойства.

В работе [100] приведены результаты, показывающие, что введение наночастиц Al_2O_3 в концентрации 0.4 мас% снизило коэффициент трения на 32% и увеличило износостойкость нанокomпозита при различных приложенных нормальных нагрузках и времени скольжения. Аналогичные результаты по влиянию содержания наночастиц Al_2O_3 на свойства нанокomпозитов получены в работе [101].

Показано, что при использовании эпоксидного нанокomпозита с наполнителем TiO_2 удельная скорость износа снижается более чем в 10 раз, снижается степень изнашивания и повышается износостойкость, если концентрация наночастиц не превышает 5 мас% [102]. Однако дальнейшее увеличение загрузки наполнителя приводит к увеличению скорости износа. Влияние дисперсных наполнителей на износостойкость нанокomпозитов с эпоксидной матрицей авторы

* Разрешение на публикацию получено 03.03.2022, © 2008 Budapest University of Technology and Economics.

Таблица 4
Примеры эпоксидных нанокомпозигов с металлосодержащими наполнителями

Нанопополнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
Ag	Металлические наночастицы			
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (JER828 и JER834) и диаминодифенилметан/полиэфирулеуфон	<i>ex situ</i>	Электропроводящие клеи	[103]
	3,4-Эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат (ERL-4221E) и гексагидро-4-метилфталевый ангидрид	<i>in situ</i>	Композиционные материалы с высокой диэлектрической проницаемостью	[27]
	Бисфенол А (ЭД-20) и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>in situ</i>	Материалы для оптических устройств	[29, 30, 82, 104, 105]
Al, функционализированный оксидами церия и тонкими пленками SiO ₂ -NH ₂	Бисфенол А (Araldite GZ7 7071 × 75) и полиамид (CRAYAMID 115)	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[36]
	Металлооксидные наночастицы			
TiO ₂	Бисфенол А (E-42), полиамидная смола (NY-150) и дибутилфталат	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[106]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамид	<i>ex situ</i>	Антикоррозийные полимерные покрытия	[107]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[108]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А и полиамидная смола	<i>ex situ</i>	Полимерные добавки к порландцементным растворам	[109]
	Бисфенол А и алифатический полиамин	<i>ex situ</i>	Структурное усиление железобетонных элементов	[110]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодихлоргексилметан	<i>ex situ</i>	Термореактивные композиционные материалы	[111]
	Бисфенол А (Epon 828) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[112]
	Бисфенол А и эпихлоргидрин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[73]
	Бисфенол А (CY1300) и полиамин (NY956)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и сбора энергии	[113]
	Бисфенол А (E 51) и метилтетрагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Теплоизоляционные материалы	[114]
TiO ₂ или Al ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Изоляционные материалы	[115]
MgO				

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
ZnO	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Epikote 1001-X-75) и полиаминоамидная смола (Stauamid 115) Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В) Бисфенол А (Araldite G27 7071 × 75) и полиамин Бисфенол А (CY1300) и триэтилентетрамин Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и 2,2'-диамино-1,1'-бинафталин Бисфенол А (Epoн 862) и 2,4-диэтил-6-метилбензол-1,3-диамин Бисфенол А и циклоалифатический амин Бисфенол А (GY 250) и триэтилентетрамин (Aragur NY951)	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Защитные покрытия Диэлектрические материалы Защитные покрытия Диэлектрические материалы для электронных корпусов Защитные покрытия Флуоресцентные материалы Прозрачные нанокompозитные покрытия Защитные покрытия	[44] [72] [116] [76] [43] [117] [118] [119]
ZnO, функционализированный полидопамином	Бисфенол А и метилтетрагидрофталевоый ангидрид Бисфенол А (E 51) и метилтетрагидрофталевоый ангидрид Бисфенол А и 4,4'-диаминодифенилметан Бисфенол А (Epoн 828) и метилтетрагидрофталевоый ангидрид	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Изоляционные материалы Изоляционные материалы Теплопроводящие материалы Материалы для электронного и электрического оборудования Диэлектрики	[120] [121] [122] [123]
Al ₂ O ₃ , функционализированный аминобутилтриэтоксисиланом	3,4-Эпоксициклогексилметил-3',4'-эпоксициклогексанкарбоксилат (6105) и метилгексагидрофталевоый ангидрид Бисфенол А (GY 260) и тетраэтиленпентамин	<i>ex situ</i> <i>ex situ</i>	Материалы для конденсаторов Диэлектрические материалы	[124] [125]
Al ₂ O ₃ , функционализированный 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом	Бисфенол А (LY556) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Диэлектрические материалы	[126]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты оксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
α -Al ₂ O ₃ , функционализированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом	Бисфенол А (OP581), новоланная смола, циклоаифатическое соединение и метилгексагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Материал термингерфейса для светодиодных фар	[127]
Fe ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Нагревательный элемент	[128]
	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D.E.R. 332) и полипропиленмин октааминный дендример	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия и клеи	[45]
γ -Al ₂ O ₃ , ZnO	Диглицидиловый эфир бисфенола А (NPES 903H) и <i>o</i> -толил-бигуанидин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[42]
Fe ₂ O ₃ , ZnO или Al ₂ O ₃	Бисфенол А (Epon 828) и амидоамин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[47]
Fe ₃ O ₄	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Araldite GZ7 7071X75) и полиаминоамидная смола (Stauamid 115)	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[66]
Fe ₃ O ₄ , модифицированный β -циклодекстрином	Диглицидиловый эфир бисфенола А (D3415) и полиаминоамид (Stauamid 115)	<i>ex situ</i>	Магнитные композиционные материалы	[129]
	Многокомпонентные нанонаполнители			
Li _{10.5} Al _{10.35} Fe _{2.15} O ₄ /Al ₂ O ₃	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для подавления электромагнитных помех	[130]
Ti ₃ AlC ₂ , TiC	Бисфенол А (Epon 828), эпихлоргидрин и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[131]
Fe ₃ O ₄ + Ni	Бисфенол А (Sikadur 52 A), эпихлоргидрин и полиамин	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[132]
Fe ₂ O ₃ /серебряные хлопья	Бисфенол А (Araldite GY 250) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Полимерные клеи с высокой теплопроводностью	[133]
Zn-ZnO	Бисфенол А (Araldite GY 225) и ароматический ангидрид (Aragur HY 925)	<i>ex situ</i>	Теплопроводные оксидные диэлектрики	[134]
Al/Al ₂ O ₃	Бисфенол А (CY1300) и триэтилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для конденсаторов	[135]
Zn/ZnO/Al ₂ O ₃	Бисфенол А и 2,2-бис-(4-цианофенил)пропан	<i>ex situ</i>	Теплопроводные и изоляционные материалы	[136]
CeO ₂ /ZrO ₂	Бисфенол А и триэтилентетрамин (HY951)	<i>ex situ</i>	Материалы для судостроения и производства панелей самолетов в условиях повышенных температур, коррозии или больших нагрузок	[137]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты эпоксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
TiO ₂ /Ti ₃ C ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Е-51) и метилтетрагидрофталевый ангидрид	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[138]
BaZrO ₃ /BaTiO ₃	Бисфенол А (Ерохол 2004А) и циклоалифатический амин (Ерохол 2004В)	<i>ex situ</i>	Гибридные композитные нанодиэлектрики	[139]
Квантовые точки CdSe, функционализированные амидогруппами	Квантовые точки Бисфенол А (Ероп 828) и триэпилентетрамин	<i>ex situ</i>	Материалы для герметизации белых светодиодов	[69, 98]
TiO ₂ /восстановленный оксид графена, модифицированный полидопаминном и аминогруппами	Гибридные нанонаполнители Диглицидиловый эфир бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[99]
Углеродные нанотрубки/оксид графена/MoS ₂	Бисфенол А (Э-44) и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[140]
Оксид графена/металлоорганическая каркасная структура (комплекс Се с бензол-1,3,5-трикарбоновой кислотой)	Бисфенол А (ЕPIRAN-01-Х75), эпихлоргидрин и полиамидная смола	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[141]
Fe ₃ O ₄ /SiO ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола А и триэпилентетрамин	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[48]
Al/графитовые наноластинки	Диглицидиловый эфир бисфенола F (YDF-170) и изофорондиамин	<i>ex situ</i>	Теплопроводные материалы	[142]
Квантовые точки ZnO/многослойные углеродные нанотрубки	Бисфенол А (D.E.R.™ 354) и диэтилтолуолдиамин	<i>ex situ</i>	Композиты, армированные углеродным волокном	[143]
Au/графен	Диглицидиловый эфир бисфенола А (Еrikote 1001-Х-75) и полиаминоамидная смола (Crayamid 100)	<i>ex situ</i>	Сенсор допамина на основе гигантского (поверхностного) комбинационного рассеяния	[144]
ZnMoO ₄ /многослойные углеродные нанотрубки	Бисфенол А (KER 828, KH 816 и 99 PML) и полиэфируретан	<i>ex situ</i>	Материалы с механической прочностью	[145]
TiO ₂ /оксид графена	Бисфенол А, новолачная смола и полиамин	<i>ex situ</i>	Трибологические материалы	[146]

Таблица 4 (продолжение)

Нанонаполнитель	Компоненты оксидной матрицы	Метод получения	Применение	Литературный источник
Ag/BN	Диглицидиловый эфир бисфенола А (E-51), аддукт диэтилен-триамина и бутилглицидилового эфира (593)	<i>ex situ</i>	Материалы для силового оборудования и электронных устройств	[147]
Fe@C	Бисфенол F (Epon 862) и полиамин (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[86]
Графен/Fe@Fe ₂ O ₃	Бисфенол F (Epon 862) и полиамин (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[148]
Дихалькогениды				
MoS ₂	Диглицидиловый эфир бисфенола F (NPEF-170) и 3,3'-диметил-4,4'-диаминодициклогексилметан	<i>ex situ</i>	Защитные покрытия	[149]
Нанолиты и квантовые точки MoS ₂	Бисфенол А и 4,4'-диаминодифенилметан	<i>ex situ</i>	Многофункциональные композиты	[150]
	Соли			
BaFe ₁₂ O ₁₉	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Магнитные материалы	[19]
BaMnO ₄	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[75]
MnFe ₂ O ₄	Бисфенол А (Epon 862) и полиамид (EpiCure W)	<i>ex situ</i>	Магнитные нанокompозиты	[18]
BaTiO ₃	Бисфенол А (JER 828) и полиамин (JER 113)	<i>ex situ</i>	Диэлектрические полимерные нанокompозиты	[17]
	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью	[151]
	Бисфенол F и дициандиаמיד	<i>ex situ</i>	Материалы для беспроводных устройств	[152]
ZnTiO ₃	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[153]
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Материалы для хранения и накопления энергии	[154]
BaSrTiO ₃	Бисфенол А (Epoхol 2004А) и циклоалифатический амин (Epoхol 2004В)	<i>ex situ</i>	Композитные нанодиэлектрики	[155]

[102] объясняют следующим образом. Во время испытаний на износ эпоксидная смола без наполнителя становится хрупкой и образуются трещины, перпендикулярные направлению скольжения. Поэтому возникают материальные волны и образуются обломки. При включении в эпоксидную матрицу однородных наночастиц TiO_2 распространение трещин в эпоксидной матрице в определенной степени затрудняется под воздействием частиц на поверхности трения или вблизи нее. Это приводит к снижению волнистости поверхности материала и уменьшению количества обломков. Чем больше частиц, тем больше площадь контакта между ними и трущимися поверхностями и, следовательно, тем выше износостойкость, объясняющаяся наличием наночастиц TiO_2 . Скорость износа возрастает при содержании TiO_2 до 10 мас%. Это объясняется тем, что при меньшей концентрации частицы в эпоксидной матрице достаточно диспергированы, но при увеличении содержания частиц они агрегируют, что и приводит к увеличению скорости износа.

В табл. 4 обобщены примеры различных типов эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями, включая коммерчески доступные компоненты эпоксидных матриц, методы получения и области применения.

Заключение

Включение металлосодержащих наполнителей в эпоксидную матрицу может быть проведено двумя основными способами: *ex situ* и *in situ*. Независимо от способа введения наполнитель в большей или меньшей степени изменяет структуру матрицы. В свою очередь матрица определяет размер и форму образующихся наночастиц, влияет на характер распределения наночастиц по объему, что особенно важно, когда речь идет о расслоении. Все это позволяет целенаправленно получать новые композиционные материалы для конкретных применений.

Свойства эпоксидных нанокompозитов определяются структурой матрицы, типом и характером распределения наночастиц по объему композита. В результате взаимодействия металлосодержащих наполнителей с эпоксидным полимером формируются межфазные слои, структура которых определяет механические, электрофизические, магнитные, термические и трибологические свойства эпоксидных нанокompозитов с металлосодержащими наполнителями. Для разработки высокоэффективных методов получения и улучшения свойств эпоксидных нанокompозитов необходимы углубленные исследования

химической и физической структуры сформировавшейся эпоксидной матрицы, особенностей химизма процессов отверждения эпоксидного связующего, взаимодействия матрицы с наполнителем, влияния металлосодержащих наполнителей на кинетику формирования, структуру и свойства эпоксидных нанокompозитов.

Конфликт интересов

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания Института проблем химической химии РАН (регистрационный номер темы АААА-А19119032690060-9).

Информация об авторах

Иржак Вадим Исакович, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6468-0936>

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

Список литературы

- [1] Иржак В. И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. 319 с.
- [2] Старокадомский Д., Решетник М., Матвеева Л. Структура и характеристики эпоксидных композитов с микродисперсным цементным наполнителем // Пласт. массы. 2020. № 11–12. С. 23–27. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2020-11-12-23-27>
- [3] Иржак Т. Ф., Иржак В. И. Эпоксидные нанокompозиты // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. 2017. Т. 59. № 6. С. 485–522 [Irzhak T. F., Irzhak V. I. Epoxy nanocomposites // Polym. Sci. Ser. A. 2017. V. 59. N 6. P. 791–825. <https://doi.org/10.7868/S2308112017060049>].
- [4] Tee Z. Y., Yeap S. P., Hassan C. S., Kiew P. L. Nano and non-nano fillers in enhancing mechanical properties of epoxy resins: A brief review // Polym.-Plast. Technol. Mater. 2022. <https://doi.org/10.1080/25740881.2021.2015778>
- [5] Ufflyand I. E., Irzhak T. F., Irzhak V. I. Formation of fiber composites with an epoxy matrix: State-of-the-art and future development // Mater. Manuf. Proc. 2022. <https://doi.org/10.1080/10426914.2021.2016820>
- [6] Ufflyand I. E., Irzhak V. I. Recent advances in the study of structure and properties of fiber composites with an epoxy matrix // J. Polym. Res. 2021. V. 28. ID 440. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02783-9>

- [7] Ding K. H., Wang G. L., Zhang M. Preparation and optical properties of transparent epoxy composites containing ZnO nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2012. V. 126. N 2. P. 734–739. <https://doi.org/10.1002/app.36759>
- [8] Tao P., Viswanath A., Schadler L. S., Benicewicz B. C., Siegel R. W. Preparation and optical properties of indium tin oxide/epoxy nanocomposites with polyglycidyl methacrylate grafted nanoparticles // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2011. V. 3. N 9. P. 3638–3645. <https://doi.org/10.1021/am200841n>
- [9] Tao P., Li Y., Siegel R. W., Schadler L. S. Transparent dispensible high-refractive index ZrO₂/epoxy nanocomposites for LED encapsulation // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 130. N 5. P. 3785–3793. <https://doi.org/10.1002/app.39652>
- [10] Irzhak V. I., Dzhardimalieva G. I., Uflyand I. E. Structure and properties of epoxy polymer nanocomposites reinforced with carbon nanotubes // *J. Polym. Res.* 2019. V. 26. ID 220. <https://doi.org/10.1007/s10965-019-1896-0>
- [11] Kausar A. Fullerene nanofiller reinforced epoxy nanocomposites — developments, progress and challenges // *Mater. Res. Innov.* 2021. V. 25. N 3. P. 175–185. <https://doi.org/10.1080/14328917.2020.1748794>
- [12] Karak N. Nanocomposites of epoxy and metal oxide nanoparticles // *ACS Symp. Ser.* 2021. V. 1385. P. 299–330. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1385.ch010>
- [13] Karak N. Nanocomposites of epoxy and metal nanoparticles // *ACS Symp. Ser.* 2021. V. 1385. P. 267–297. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1385.ch009>
- [14] Rentería V., Franco A. Metal nanoparticles dispersed in epoxy resin: Synthesis, optical properties and applications // Ed. C. Geddes. *Reviews in Plasmonics.* V. 2017. Cham: Springer, 2019. P. 191–228. https://doi.org/10.1007/978-3-030-18834-4_8
- [15] Zhai W., Wu Z.-M., Wang X., Song P., He Y., Wang R.-M. Preparation of epoxy-acrylate copolymer@nano-TiO₂ Pickering emulsion and its antibacterial activity // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 87. P. 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.05.019>
- [16] Джардималиева Г. И., Кыдралиева К. А., Метелица А. В., Уфлянд И. Е. Наноматериалы. Свойства и сферы применения. СПб: Лань, 2020. С. 138–148.
- [17] Huang X., Xie L., Yang K., Wu C., Jiang P., Li S., Wu S., Tatsumi K., Tanaka T. Role of interface in highly filled epoxy/BaTiO₃ nanocomposites. Part I — correlation between nanoparticle surface chemistry and nanocomposite dielectric property // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. N 2. P. 467–479. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2013.004165>
- [18] Huang J., Cao Y., Zhang X., Li Y., Guo J., Wei S., Peng X., Shen T. D., Guo Z. Magnetic epoxy nanocomposites with superparamagnetic MnFe₂O₄ nanoparticles // *AIP Adv.* 2015. V. 5. N 9. ID 097183. <https://doi.org/10.1063/1.4932381>
- [19] Kanapitsas A., Tsonos C., Psarras G. C., Kriptou S. Barium ferrite/epoxy resin nanocomposite system: Fabrication, dielectric, magnetic and hydration studies // *eXPRESS Polym. Lett.* 2016. V. 10. N 3. P. 227–236. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2016.21>
- [20] Irzhak T. F., Irzhak V. I. Synthesis of epoxy nanocomposites / Ed. N. Ramdani. *Nanotechnology in aerospace and structural mechanics.* Hershey, Pennsylvania, USA: IGI Global, 2019. P. 34–79. <https://doi.org/10.4018/978-1-5225-7921-2.ch002>
- [21] Sangermano M., Sordo F., Giovine M., Kortaberria G. UV-cured epoxy-ZnO composites: Preparation and characterization // *Macromol. Mater. Eng.* 2013. V. 298. N 12. ID 1304. <https://doi.org/10.1002/mame.201200444>
- [22] Vescovo L., Sangermano M., Scarazzin R., Kortaberria G., Mondragon J. In-situ-synthesized silver/epoxy nanocomposites: Electrical characterization by means of dielectric spectroscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2010. V. 211. N 17. P. 1933–1939. <https://doi.org/10.1002/macp.201000138>
- [23] Kortaberria G., Arruti P., Modragon I., Vescovo L., Sangermano M. Dynamics of in situ synthesized silver-epoxy nanocomposites as studied by dielectric relaxation spectroscopy // *J. Appl. Polym. Sci.* 2011. V. 120. N 4. P. 2361–2367. <https://doi.org/10.1002/app.33440>
- [24] Yagci Y., Sahin O., Ozturk T., Marchi S., Grassini S., Sangermano M. Synthesis of silver/epoxy nanocomposites by visible light sensitization using highly conjugated thiophene derivatives // *React. Funct. Polym.* 2011. V. 71. N 8. P. 857–862. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.05.012>
- [25] Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. A visible light photochemical route to silver-epoxy nanocomposites by simultaneous polymerization-reduction approach // *Polymer.* 2008. V. 49. N 24. P. 5195–5198. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2008.09.068>
- [26] Yagci Y., Sangermano M., Rizza G. Synthesis and characterization of gold-epoxy nanocomposites by visible light photoinduced electron transfer and cationic polymerization processes // *Macromolecules.* 2008. V. 41. N 20. P. 7268–7270. <https://doi.org/10.1021/ma801776y>
- [27] Lu J., Moon K. S., Wong C. P. Silver/polymer nanocomposite as a high-k polymer matrix for dielectric composites with improved dielectric performance // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. N 40. P. 4821–4826. <https://doi.org/10.1039/B807566B>
- [28] Gao H., Liu L., Luo Y., Jia D. In-situ preparation of epoxy/silver nanocomposites by thermal

- decomposition of silver–imidazole complex // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. N 23–24. P. 3529–3532.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.07.086>
- [29] Богданова Л. М., Шершнева В. А., Спиринов М. Г., Иржак В. И., Закиев С. Е., Джардималиева Г. И. Эволюция наночастиц серебра, синтезированных *in situ*, в стеклообразной эпоксидной матрице // *ЖФХ*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1043–1047 [Bogdanova L. M., Shershnev V. A., Spirin M. G., Irzhak V. I., Zakiev S. E., Dzhardimalieva G. I. Evolution of silver nanoparticles synthesized *in situ* in a glass-like epoxy matrix // *Russ. J. Phys. Chem.* 2019. V. 93. N 7. P. 1317–1321.
<https://doi.org/10.1134/S0044453719070057>].
- [30] Богданова Л. М., Кузуб Л. И., Джавадян Э. А., Торбов В. И., Дрёмова Н. Н., Помогайло А. Д. Механические свойства эпоксидных композитов на основе наночастиц серебра, синтезированных *in situ* // *Высокомолекуляр. соединения*. 2014. Т. 56. № 3. С. 289–295 [Bogdanova L. M., Kuzub L. I., Dzhevadyan E. A., Torbov V. I., Dremova N. N., Pomogailo A. D. Mechanical properties of epoxy composites based on silver nanoparticles formed *in situ* // *Polym. Sci. Ser. A*. 2014. V. 56. N 3. P. 304–310.
<https://doi.org/10.7868/S2308112014030031>].
- [31] Bogdanova L., Lesnichaya V., Spirin M., Shershnev V., Irzhak V., Kydraliev K., Zarrelli M., Dzhardimalieva G. Mechanical properties of polycondensate epoxy nanocomposites filled with Ag nanoparticles synthesized *in situ* // *Mater. Today: Proceed.* 2021. V. 34. Part 1. P. 156–159.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.138>
- [32] Bogdanova L., Kuzub L., Dzhevadyan E., Rabenok E., Novikov G., Pomogailo A. *In situ* synthesis and properties of epoxy nanocomposites // *Macromol. Symp.* 2012. V. 317–318. P. 117–122.
<https://doi.org/10.1002/masy.201100099>
- [33] Иржак Т. Ф., Иржак В. И. О механизме процесса «дигестивного созревания» // *ЖФХ*. 2020. Т. 94. № 7. С. 1073–1077.
<https://doi.org/10.31857/S0044453720070146>
[Irzhak T. F., Irzhak V. I. On the digestive ripening mechanism // *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2020. V. 94. N 7. P. 1439–1442.
<https://doi.org/10.1134/S0036024420070146>].
- [34] Высоцкий В. В., Урюпина О. Я., Ролдугин В. И., Плачев Ю. А. Формирование наночастиц серебра в водных растворах карбоксимецеллюлозы и эволюция их размеров // *Коллоид. журн.* 2009. Т. 71. № 2. С. 164–170 [Vysotsky V. V., Uryupina O. Y., Roldughin V. I., Plachev Yu. A. Formation of silver nanoparticles in aqueous carboxymethyl cellulose solutions and the evolution of their sizes // *Colloid J.* 2009. V. 71. N 2. P. 156–162.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X09020021>].
- [35] Li Y.-Q., Yang Y., Fu S.-Y. Photo-stabilization properties of transparent inorganic UV-filter/epoxy nanocomposites // *Compos. Sci. Technol.* 2007. V. 67. N 15–16. P. 3465–3471.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.010>
- [36] Ramezanzadeh B., Rostami M., Niroumandrad S. Enhancement of the physical/mechanical properties of an epoxy composite by addition of aluminum nanoparticles through modification with cerium oxides and functionalization by SiO₂—NH₂ thin films // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 112. P. 244–253.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.07.005>
- [37] Yi D. K. Fabrication and optical studies of epoxy-quantum-dot nanocomposites // *Mater. Lett.* 2016. V. 182. P. 85–89.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.092>
- [38] Kausar A. Epoxy and quantum dots-based nanocomposites: Achievements and applications // *Mater. Res. Innov.* 2020. V. 24. N 4. P. 235–243. <https://doi.org/10.1080/14328917.2019.1636175>
- [39] Eksik O., Gao J., Shojaee S. A., Thomas A., Chow P., Bartolucci S. F., Koratkar N. Epoxy nanocomposites with two-dimensional transition metal dichalcogenide additives // *ACS Nano*. 2014. V. 8. N 5. P. 5282–5289.
<https://doi.org/10.1021/nn5014098>
- [40] Sanctuary R., Baller J., Zielinski B., Becker N., Krüger J. K., Philipp M., Ziehmer M. Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the isothermal cure of an epoxy resin // *J. Phys. Condens. Matter*. 2008. V. 21. N 3. ID 035118.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/3/035118>
- [41] Baller J., Thomassey M., Ziehmer M., Sanctuary R. The catalytic influence of alumina nanoparticles on epoxy curing // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. N 1–2. P. 34–39.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.029>
- [42] Karasinski E. N., Da Luz M. G., Lepienski C. M., Coelho L. A. F. Nanostructured coating based on epoxy/metal oxides: Kinetic curing and mechanical properties // *Thermochim. Acta*. 2013. V. 569. P. 167–176. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.07.015>
- [43] Zabih O., Mostafavi S. M., Ravari F., Khodabandeh A., Hooshafza A., Zare K., Shahzadeh M. The effect of zinc oxide nanoparticles on thermo-physical properties of diglycidyl ether of bisphenol A/2,2'-diamino-1,1'-binaphthalene nanocomposites // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 521. N 1–2. P. 49–58.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.04.003>
- [44] Ghaffari M., Ehsani M., Vandavand M., Avazverdi E., Askari A., Goudarzi A. Studying the effect of micro- and nano-sized ZnO particles on the curing kinetic of epoxy/polyaminoamide system // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 89. P. 277–283.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.08.016>
- [45] Zabih O., Hooshafza A., Moztarzadeh F., Payravand H., Afshar A., Alizadeh R. Isothermal curing behavior and thermo-physical properties of epoxy-based thermoset nanocomposites reinforced with

- Fe₂O₃ nanoparticles // *Thermochim. Acta*. 2012. V. 527. P. 190–198.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.10.026>
- [46] *Omran A., Rostami A. A., Ravari F., Mashak A.* Curing behavior and structure of a novel nanocomposite from glycerol diglycidyl ether and 3,3-dimethylglutaric anhydride // *Thermochim. Acta*. 2011. V. 517. N 1–2. P. 9–15. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.024>
- [47] *Hong S. G., Tsai J. S.* The adsorption and curing behaviors of the epoxy/amidoamine system in the presence of metal oxides // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2001. V. 63. N 1. P. 31–46.
<https://doi.org/10.1023/A:1010119900035>
- [48] *Jouyandeh M., Shabanian M., Khaleghi M., Paran S. M. R., Ghiyasi S., Vahabi H., Saeb M. R.* Acid-aided epoxy-amine curing reaction as reflected in epoxy/Fe₃O₄ nanocomposites: Chemistry, mechanism, and fracture behavior // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 384–392.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.09.024>
- [49] *Иржак В. И.* Межфазный слой в полимерных нанокompозитах // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. С*. 2020. Т. 62. № 1. С. 55–65.
<https://doi.org/10.31857/S2308114720010033>
[Irzhak V. I. The interphase layer in polymer nanocomposites // *Polym. Sci. Ser. C*. 2020. V. 62. N 1. P. 51–61.
<https://doi.org/10.1134/S1811238220010038>].
- [50] *Winey K. I., Vaia R. A.* Polymer Nanocomposites // *MRS Bull.* 2007. V. 32. N 4. P. 314–322.
<https://doi.org/10.1557/mrs2007.229>
- [51] *Hull D., Clyne T. W.* An introduction to composite materials. 2nd Ed. Cambridge Solid State Sci. Ser. Cambridge: University Press, 1996. C. 133–157.
- [52] *Zare Y., Rhee K. Y.* Calculation of tunneling distance in carbon nanotubes nanocomposites: Effect of carbon nanotube properties, interphase and networks // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. N 13. P. 5471–5480.
<https://doi.org/10.1007/s10853-019-04176-2>
- [53] *Allaoui A., El Bounia N.* How carbon nanotubes affect the cure kinetics and glass transition temperature of their epoxy composites? — A review // *eXPRESS Polym. Lett.* 2009. V. 3. N 9. P. 588–594.
<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.73>
- [54] *Chen F., Clough A., Reinhard B. M., Grinstaff M. W., Jiang N., Koga T., Tsui O. K. C.* Glass transition temperature of polymer–nanoparticle composites: Effect of polymer–particle interfacial energy // *Macromolecules*. 2013. V. 46. N 11. P. 4663–4669.
<https://doi.org/10.1021/ma4000368>
- [55] *Baghdadi Y. N., Youssef L., Bouhadir K., Harb M., Mustapha S., Patra D., Tehrani-Bagha A. R.* Thermal and mechanical properties of epoxy resin reinforced with modified iron oxide nanoparticles // *J. Appl. Polym. Sci.* 2021. V. 138. N 23. ID 50533.
<https://doi.org/10.1002/app.50533>
- [56] *Balguri P. K., Harris Samuel D. G., Indira C., Penki T. R., Thumu U.* Manganese dioxide nanostructures reinforced epoxy nanocomposites: A study of mechanical properties // *Polym.-Plast. Technol. Mater.* 2022.
<https://doi.org/10.1080/25740881.2021.1991953>
- [57] *Demir B., Chan K.-Y., Yang D., Mouritz A., Lin H., Jia B., Lau K.-T., Walsh T. R.* Epoxy-gold nanoparticle nanocomposites with enhanced thermo-mechanical properties: An integrated modelling and experimental study // *Compos. Sci. Technol.* 2019. V. 174. P. 106–116.
<https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.02.020>
- [58] *El-Masry M. M., Ramadan R., Ahmed M. K.* The effect of adding cobalt ferrite nanoparticles on the mechanical properties of epoxy resin // *Results Mater.* 2020. V. 8. ID 100160.
<https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100160>
- [59] *Goyat M. S., Hooda A., Gupta T. K., Kumar K., Halder S., Ghosh P. K., Dehiya B. S.* Role of non-functionalized oxide nanoparticles on mechanical properties and toughening mechanisms of epoxy nanocomposites // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 16. P. 22316–22344.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.05.083>
- [60] *Hoseini M., Dini G., Bahadori M.* Dielectric strength and mechanical properties of epoxy resin filled with self-propagating high-temperature synthesized Al₂O₃/SiC nanoparticles // *J. Compos. Mater.* 2020. V. 54. N 17. P. 2231–2243.
<https://doi.org/10.1177/0021998319891202>
- [61] *Mahmud A., Dev C., Meem M. T., Gafur M. A., Hoque M. A.* Preparation and mechanical properties of green epoxy/chitosan/silver nanocomposite // *Green Mater.* 2021. <https://doi.org/10.1680/jgrma.21.00020>
- [62] *Pinto D., Bernardo L., Amaro A., Lopes S.* Mechanical properties of epoxy nanocomposites using titanium dioxide as reinforcement — A review // *Constr. Build. Mater.* 2015. V. 95. P. 506–524.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.07.124>
- [63] *Tang Y., Su K., Man R., Hillman M. C., Du J.* Investigation of internal cracks in epoxy-alumina using in situ mechanical testing coupled with micro-CT // *JOM*. 2021. V. 73. N 8. P. 2452–2459.
<https://doi.org/10.1007/s11837-021-04714-x>
- [64] *Thipperudrappa S., Hiremath A., Kurki Nagaraj B.* Synergistic effect of ZnO and TiO₂ nanoparticles on the thermal stability and mechanical properties of glass fiber-reinforced LY556 epoxy composites // *Polym. Compos.* 2021. V. 42. N 9. P. 4831–4844.
<https://doi.org/10.1002/pc.26193>
- [65] *Wetzel B., Rosso P., Hauptert F., Friedrich K.* Epoxy nanocomposites-fracture and toughening mechanisms // *Eng. Fract. Mech.* 2006. V. 73. N 16. P. 2375–2398.
<https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.018>
- [66] *Javidparvar A. A., Ramezanzadeh B., Ghasemi E.* Effects of surface morphology and treatment of iron

- oxide nanoparticles on the mechanical properties of an epoxy coating // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 90. P. 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.018>
- [67] Sun T., Fan H., Wang Z., Liu X., Wu Z. Modified nano Fe₂O₃-epoxy composite with enhanced mechanical properties // *Mater. Design.* 2015. V. 87. P. 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.07.177>
- [68] Sun D., Sue H.-J., Miyatake N. Optical properties of ZnO quantum dots in epoxy with controlled dispersion // *J. Phys. Chem. C.* 2008. V. 112. N 41. P. 16002–16010. <https://doi.org/10.1021/jp805104h>
- [69] Zou W., Du Z., Li H., Zhang C. Fabrication of carboxyl functionalized CdSe quantum dots via ligands self-assembly and CdSe/epoxy fluorescence nanocomposites // *Polymer.* 2011. V. 52. N 9. P. 1938–1943. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.02.043>
- [70] Martinez-Garcia J. C., Serraiña-Ferrer A., Lopeandia-Fernández A., Lattuada M., Sapkota J., Rodriguez-Viejo J. A generalized approach for evaluating the mechanical properties of polymer nanocomposites reinforced with spherical fillers // *Nanomaterials.* 2021. V. 11. N 4. ID 830. <https://doi.org/10.3390/nano11040830>
- [71] Martinez-Garcia J. C., Rzoska S. J., Drozd-Rzoska A., Starzonek S., Mauro J. C. Fragility and basic process energies in vitrifying systems // *Sci. Rep.* 2015. V. 5. ID 8314. <https://doi.org/10.1038/srep08314>
- [72] Mathioudakis G. N., Patsidis A. C., Psarras G. C. Dynamic electrical thermal analysis on zinc oxide/epoxy resin nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. V. 116. N 1. P. 27–33. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3510-8>
- [73] Eker Y. R., Özcan M., Özkan A. O., Kırkıcı H. The influence of Al₂O₃ and TiO₂ additives on the electrical resistivity of epoxy resin-based composites at low temperature // *Macromol. Mater. Eng.* 2019. V. 304. N 7. ID 1800670. <https://doi.org/10.1002/mame.201800670>
- [74] Wang Q., Chen G. Effect of pre-treatment of nanofillers on the dielectric properties of epoxy nanocomposites // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2014. V. 21. N 4. P. 1809–1816. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2014.004278>
- [75] Patsidis A., Psarras G. C. Dielectric behaviour and functionality of polymer matrix — ceramic BaTiO₃ composites // *eXPRESS Polym. Lett.* 2008. V. 2. N 10. P. 718–726. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2008.85>
- [76] Singha S., Thomas M. J. Influence of filler loading on dielectric properties of epoxy-ZnO nanocomposites // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2009. V. 16. N 2. P. 531–542. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2009.4815189>
- [77] Gonon P., Boudefel A. Electrical properties of epoxy/silver nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2006. V. 99. N 2. ID 024308. <https://doi.org/10.1063/1.2163978>
- [78] Иржак В. И. Порог перколяции в полимерных нанокompозитах // *Коллоид. журн.* 2021. Т. 83. № 1. С. 51–56. <https://doi.org/10.31857/S0023291221010067> [Irzhak V. I. Percolation threshold in polymer nanocomposites // *Colloid J.* 2021. V. 83. N 1. P. 64–69. <https://doi.org/10.1134/S1061933X21010063>].
- [79] Chitame C., McLachlan D. S. ac and dc conductivity, magnetoresistance, and scaling in cellular percolation systems // *Phys. Rev. B.* 2003. V. 67. N 2. ID 024206. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024206>
- [80] Rao C. P., Periyapatna R., Haradanahalli M. Effect of high aspect ratio flaky aluminum on mechanical properties of epoxy-based particulate composites // *J. Vinyl Addit. Technol.* 2021. V. 27. N 4. P. 711–721. <https://doi.org/10.1002/vnl.21844>
- [81] Nam S., Cho H. W., Kim T., Kim D., Sung B. J., Lim S., Kim H. Effects of silica particles on the electrical percolation threshold and thermomechanical properties of epoxy/silver nanocomposites // *Appl. Phys. Lett.* 2011. V. 99. N 4. ID 043104. <https://doi.org/10.1063/1.3615690>
- [82] Новиков Г. Ф., Рабенюк Е. В., Богданова Л. М., Иржак В. И. Диэлектрические свойства пленок эпоксидного Ag-ЭД20 нанокompозита, синтезированного in situ. Температурная зависимость сквозной проводимости // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. А.* 2017. Т. 59. № 5. С. 447–456 [Novikov G. F., Rabenok E. V., Bogdanova L. M., Irzhak V. I. Dielectric properties of films of Ag-ED20 epoxy nanocomposite synthesized in situ. Temperature dependence of direct current conductivity // *Polym. Sci. Ser. A.* 2017. V. 59. N 5. P. 741–750. <https://doi.org/10.7868/S2308112017050145>].
- [83] Li L., Zheng S. Poly(ε-caprolactone)-grafted Fe₃O₄ nanoparticles: Preparation and superparamagnetic nanocomposites with epoxy thermosets // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. N 1. P. 171–180. <https://doi.org/10.1021/ie5038193>
- [84] Gu H., Tadakamalla S., Huang Y., Colorado H. A., Luo Z., Haldolaarachchige N., Young D. P., Wei S., Guo Z. Polyaniline stabilized magnetite nanoparticle reinforced epoxy nanocomposites // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. N 10. P. 5613–5624. <https://doi.org/10.1021/am301529t>
- [85] O'Neal K. R., Brinzari T. V., Wright J. B., Ma C., Giri S., Schlueter J. A., Wang Q., Jena P., Liu Z., Musfeldt J. L. Pressure-induced magnetic crossover driven by hydrogen bonding in CuF₂(H₂O)₂(3-chloropyridine) // *Sci. Rep.* 2014. V. 4. ID 6054. <https://doi.org/10.1038/srep06054>
- [86] Zhang X., Alloul O., He Q., Zhu J., Verde M. J., Li Y., Wei S., Guo Z. Strengthened magnetic epoxy nanocomposites with protruding nanoparticles on the graphene nanosheets // *Polymer.* 2013. V. 54. N 14. P. 3594–3604. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.04.062>

- [87] Wei S., Wang Q., Zhu J., Sun L., Lin H., Guo Z. Multifunctional composite core-shell nanoparticles // *Nanoscale*. 2011. V. 3. N 11. P. 4474–4502. <https://doi.org/10.1039/C1NR11000D>
- [88] Zhu J., Wei S., Ryu J., Sun L., Luo Z., Guo Z. Magnetic epoxy resin nanocomposites reinforced with core-shell structured Fe@FeO nanoparticles: Fabrication and property analysis // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. N 7. P. 2100–2107. <https://doi.org/10.1021/am100361h>
- [89] Cho H. W., Nam S., Lim S., Kim D., Kim H., Sung B. J. Effects of size and interparticle interaction of silica nanoparticles on dispersion and electrical conductivity of silver/epoxy nanocomposites // *J. Appl. Phys.* 2014. V. 115. N 15. ID 154307. <https://doi.org/10.1063/1.4871669>
- [90] Thieu N. A. T., Vu M. C., Kim D. H., Choi W. K., Kim S.-R. Effect of aspect ratio of vertically aligned copper nanowires in the presence of cellulose nanofibers on the thermal conductivity of epoxy composites // *Polym. Adv. Technol.* 2020. V. 31. N 10. P. 2351–2359. <https://doi.org/10.1002/pat.4954>
- [91] Pashayi K., Fard H. R., Lai F., Iruvanti S., Plawsky J., Borca-Tasciuc T. High thermal conductivity epoxy-silver composites based on self-constructed nanostructured metallic networks // *J. Appl. Phys.* 2012. V. 111. N 10. ID 104310. <https://doi.org/10.1063/1.4716179>
- [92] Liu D., Zhao W., Liu S., Cen Q., Xue Q. In situ regulating of surface morphologies, anti-corrosion and tribological properties of epoxy resin coatings by heat treatment // *Surf. Topogr. Metrol. Prop.* 2017. V. 5. N 2. ID 024003. <https://doi.org/10.1088/2051-672X/aa72b4>
- [93] Tian J., Li C., Xian G. Reciprocating friction and wear performances of nanometer sized-TiO₂ filled epoxy composites // *Polym. Compos.* 2021. V. 42. N 4. P. 2061–2072. <https://doi.org/10.1002/pc.25959>
- [94] Yang J., Xu Y., Su C., Nie, S., Li Z. Synthesis of hierarchical nanohybrid CNT@Ni-PS and its applications in enhancing the tribological, curing and thermal properties of epoxy nanocomposites // *Front. Chem. Sci. Eng.* 2021. V. 15. N 5. P. 1281–1295. <https://doi.org/10.1007/s11705-020-2007-9>
- [95] Yang W., Feng W., Liao Z., Yang Y., Miao G., Yu B., Pei X. Protection of mild steel with molecular engineered epoxy nanocomposite coatings containing corrosion inhibitor functionalized nanoparticles // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 406. ID 126639. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126639>
- [96] Dass K., Chauhan S. R., Gaur B. Study on the effects of nanoparticulates of SiC, Al₂O₃, and ZnO on the mechanical and tribological performance of epoxy-based nanocomposites // *Part. Sci. Technol.* 2017. V. 35. N 5. P. 589–606. <https://doi.org/10.1080/02726351.2016.1184730>
- [97] Yazman Ş., Uyaner M., Karabörk F., Akdemir A. Effects of nano reinforcing/matrix interaction on chemical, thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposites // *J. Compos. Mater.* 2021. V. 55. N 28. P. 4257–4272. <https://doi.org/10.1177/00219983211037059>
- [98] Che Y., Sun Z., Zhan R., Wang S., Zhou S., Huang J. Effects of graphene oxide sheets-zirconia spheres nanohybrids on mechanical, thermal and tribological performances of epoxy composites // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. N 15. P. 18067–18077. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.07.010>
- [99] Chen B., Li X., Jia Y., Xu L., Liang H., Li X., Yan F. Fabrication of ternary hybrid of carbon nanotubes/graphene oxide/MoS₂ and its enhancement on the tribological properties of epoxy composite coatings // *Compos. A*. 2018. V. 115. P. 157–165. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.021>
- [100] Fouly A., Alkalla M. Effect of low nanosized alumina loading fraction on the physicomechanical and tribological behavior of epoxy // *Tribol. Int.* 2020. V. 152. ID 106550. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2020.106550>
- [101] Zheng Y.-P., Zhang J.-X., Li Q., Chen W., Zhang X. The influence of high content nano-Al₂O₃ on the properties of epoxy resin composites // *Polym.-Plast. Technol. Eng.* 2009. V. 48. N 4. P. 384–388. <https://doi.org/10.1080/03602550902725381>
- [102] Srivastava S., Tiwari R. K. Synthesis of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A study on sliding wear behavior, thermal and mechanical properties // *Int. J. Polym. Mater.* 2012. V. 61. N 13. P. 999–1010. <https://doi.org/10.1080/00914037.2011.617326>
- [103] Kishi H., Tanaka S., Nakashima Y., Saruwatari T. Self-assembled three-dimensional structure of epoxy/polyethersulphone/silver adhesives with electrical conductivity // *Polymer*. 2016. V. 82. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.043>
- [104] Кузуб Л. И., Гурьева Л. Л., Ходос И. И., Бадамшина Э. Р. Влияние концентрации прекурсора на формирование наночастиц серебра с олигостирилмонокарбоксилатными лигандами в эпоксидном олигомере ЭД-20 // *Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б*. 2020. Т. 62. № 3. С. 222–229. <https://doi.org/10.31857/S2308113920030092> [Kuzub L. I., Gurieva L. L., Khodos I. I., Badamshina E. R. Influence of precursor concentration on the formation of silver nanoparticles with oligostyrylmonocarboxylate ligands in ED-20 epoxy oligomer // *Polym. Sci. Ser. B*. 2020. V. 62. N 3. P. 299–305. <https://doi.org/10.1134/S1560090420030094>].
- [105] Новиков Г. Ф., Рабенко Е. В., Богданова Л. М., Иржак В. И. Температурная зависимость сквозной проводимости в пленках нанокompозита Ag-ЭД20 // *ЖФХ*. 2017. Т. 91. № 10. С. 1760–1764

- [Novikov G. F., Rabenok E. V., Bogdanova L. M., Irzhak V. I. Temperature dependence of direct current conductivity in Ag-ED20 nanocomposite films // Russ. J. Phys. Chem. 2017. V. 91. N 10. P. 1971–1975. <https://doi.org/10.7868/S0044453717100302>].
- [106] Ali F., Waseem M., Khurshid R., Afzal A. TiO₂ reinforced high-performance epoxy-co-polyamide composite coatings // Prog. Org. Coat. 2020. V. 146. ID 105726. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105726>
- [107] Ghosal A., Ahmad S. High performance anti-corrosive epoxy–titania hybrid nanocomposite coatings // New J. Chem. 2017. V. 41. N 11. P. 4599–4610. <https://doi.org/10.1039/C6NJ03906E>
- [108] Goyat M. S., Rana S., Halder S., Ghosh P. K. Facile fabrication of epoxy-TiO₂ nanocomposites: A critical analysis of TiO₂ impact on mechanical properties and toughening mechanisms // Ultrason. Sonochem. 2018. V. 40. Part A. P. 861–873. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.07.040>
- [109] Guo S.-Y., Zhang X., Ren J., Chen J.-Z., Zhao T.-J., Li T.-W., Zhang L. Preparation of TiO₂/epoxy resin composite and its effect on mechanical and bonding properties of OPC mortars // Constr. Build. Mater. 2021. V. 272. ID 121960. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121960>
- [110] Krzywiński K., Sieradzki A., Sadowski Ł., Królicka A., Chastre C. Thermal wear of epoxy composite modified with rutile titanium dioxide // Compos. Struct. 2022. V. 282. ID 115127. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.115127>
- [111] Malekshahinezhad K., Ahmadi-khaneghah A., Behniafar H. Amine-functionalized TiO₂ nanoparticles covalently loaded into epoxy networks via thermal and microwave curing processes // Macromol. Res. 2020. V. 28. N 6. P. 567–572. <https://doi.org/10.1007/s13233-020-8067-3>
- [112] Zaer-Miri S., Khosravi H. Assessment of the wear behavior and interlaminar shear properties of modified nano-TiO₂/jute fiber/epoxy multiscale composites // J. Ind. Text. 2019. <https://doi.org/10.1177/1528083719893718>
- [113] Kavitha D., Sindhu T. K., Nambiar T. N. P. Impact of permittivity and concentration of filler nanoparticles on dielectric properties of polymer nanocomposites // IET Sci. Meas. Technol. 2017. V. 11. N 2. P. 179–185. <https://doi.org/10.1080/10.1049/iet-smt.2016.0226>
- [114] Ge G., Tang Y., Li Y., Huang L. Effect of environmental temperature on the insulating performance of epoxy/MgO nanocomposites // Appl. Sci. 2020. V. 10. N 20. ID 7018. <https://doi.org/10.3390/app10207018>
- [115] Guvvala N., Rao B. N., Sarathi R. Effect of gamma irradiation on space charge and charge trap characteristics of epoxy–MgO nanocomposites // Micro Nano Lett. 2019. V. 14. N 13. P. 1334–1339. <https://doi.org/10.1049/mnl.2019.0247>
- [116] Ramezanzadeh B., Attar M. M., Farzam M. Effect of ZnO nanoparticles on the thermal and mechanical properties of epoxy-based nanocomposite // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 103. N 2. P. 731–739. <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0996-1>
- [117] Liang C., Song P., Gu H., Ma C., Guo Y., Zhang H., Xu X., Zhang Q., Gu J. Nanopolydopamine coupled fluorescent nanozinc oxide reinforced epoxy nanocomposites // Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf. 2017. V. 102. P. 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.07.030>
- [118] Sari M. G., Saeb M. R., Shabaniyan M., Khaleghi M., Vahabi H., Vagner C., Zarrintaj P., Khalili R., Paran S. M. R., Ramezanzadeh B., Mozafari M. Epoxy/starch-modified nano-zinc oxide transparent nanocomposite coatings: A showcase of superior curing behavior // Prog. Org. Coat. 2018. V. 115. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.11.016>
- [119] Suresh S., Nisha P., Saravanan P., Jayamoorthy K., Karthikeyan S. Investigation of the thermal and dielectric behavior of epoxy nano-hybrids by using silane modified nano-ZnO // Silicon. 2018. V. 10. P. 1291–1303. <https://doi.org/10.1007/s12633-017-9604-3>
- [120] Khan M. Z., Waleed A., Khan A., Hassan M. A. S., Paracha Z. J., Farooq U. Significantly improved surface flashover characteristics of epoxy resin/Al₂O₃ nanocomposites in air vacuum and SF₆ by gas-phase fluorination // J. Electron. Mater. 2020. V. 49. N 5. P. 3400–3408. <https://doi.org/10.1007/s11664-020-08001-4>
- [121] Huang L., Lv X., Tang Y., Ge G., Zhang P., Li Y. Effect of alumina nanowires on the thermal conductivity and electrical performance of epoxy composites // Polymers. 2020. V. 12. N 9. ID 2126. <https://doi.org/10.3390/polym12092126>
- [122] Lee W., Wie J., Kim J. Enhancement of thermal conductivity of alumina/epoxy composite using poly(glycidyl methacrylate) grafting and crosslinking // Ceram. Int. 2021. V. 47. N 13. P. 18662–18668. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.198>
- [123] Wang Z., Cheng Y., Wang H., Yang M., Shao Y., Chen X., Tanaka T. Sandwiched epoxy–alumina composites with synergistically enhanced thermal conductivity and breakdown strength // J. Mater. Sci. 2017. V. 52. P. 4299–4308. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0511-6>
- [124] Yu J., Huo R., Wu C., Wu X., Wang G., Jiang P. Influence of interface structure on dielectric properties of epoxy/alumina nanocomposites // Macromol. Res. 2012. V. 20. N 8. P. 816–826. <https://doi.org/10.1007/s13233-012-0122-2>
- [125] Nisha P., Dhanalekshmi K. I., Ravichandran C. Effect of 4-aminobutyltriethoxysilane modified

- Al₂O₃ nanoparticles on the dielectric properties of epoxy nanocomposites for high voltage applications // *Silicon*. 2020. V. 13. P. 1009–1015.
<https://doi.org/10.1007/s12633-020-00471-9>
- [126] Pandey J. C., Singh M. Evidences of interphase formation and concomitant change in the dielectric properties of epoxy-alumina nanocomposites // *Polym. Test*. 2020. ID 106802.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106802>
- [127] Permal A., Devarajan M., Hung H. L., Zahner T., Lacey D., Ibrahim K. Controlled high filler loading of functionalized Al₂O₃-filled epoxy composites for LED thermal management // *J. Mater. Eng. Perform.* 2018. V. 27. P. 1296–1307.
<https://doi.org/10.1007/s11665-018-3151-y>
- [128] Gnanavel M., Maridurai T. Effect of surface modification and particle size on dielectric properties of iron(III)oxide-epoxy composite film // *Dig. J. Nanomat. Biostructures*. 2018. V. 13. N 1. P. 39–48.
- [129] Saeb M. R., Rastin H., Shabanian M., Ghaffari M., Bahlakeh G. Cure kinetics of epoxy/ β -cyclodextrin-functionalized Fe₃O₄ nanocomposites: Experimental analysis, mathematical modeling, and molecular dynamics simulation // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 110. P. 172–181.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.007>
- [130] Abosheiasha H. F., Mansour D.-E. A., Darwish M. A., Assar S. T. Synthesis and investigation of structural thermal magnetic and dielectric properties of multifunctional epoxy/Li_{0.5}Al_{0.35}Fe_{2.15}O₄/Al₂O₃ nanocomposites // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 16. P. 1526–1546.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.149>
- [131] Aghamohammadi H., Heidarpour A., Jamshidi R., Bayat O. Tribological behavior of epoxy composites filled with nanodiamond and Ti₃AlC₂-TiC particles: A comparative study // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. N 7. Part A. P. 9106–9113.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.249>
- [132] Kaadhm E. Q., Salman K. D., Reja A. H. Magnetic and dielectric properties of epoxy composites reinforced with hybrid nanoparticle iron oxide (Fe₃O₄) and nickel (Ni) // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1973. N 1. ID 012052.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1973/1/012052>
- [133] Kumar R., Nayak S. K. Fabrication of high thermal conductive epoxy composite by adding hybrid of expanded graphite, iron (III) oxide, and silver flakes // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2020. V. 31. N 18. P. 16008–16019.
<https://doi.org/10.1007/s10854-020-04163-3>
- [134] Mathews J. M., Santhosh B., Vaisakh S. S., Ananthakumar S. Zn-dust derived Zn/ZnO cermet fillers for thermally conductive high-k epoxy dielectrics // *Mater. Today: Proceed.* 2020. V. 25. P. 155–162.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.249>
- [135] Paul S., Sindhu T. K. A Neural network model for predicting the dielectric permittivity of epoxy-aluminum nanocomposite and its experimental validation // *IEEE Trans. Compon. Packaging Manuf. Technol.* 2015. V. 5. N 8. P. 1122–1128.
<https://doi.org/10.1109/TCPMT.2015.2451078>
- [136] Wang Y., Zhu L., Zhou J., Jia B., Jiang Y., Wang J., Wang M., Cheng Y., Wu K. Dielectric properties and thermal conductivity of epoxy resin composite modified by Zn/ZnO/Al₂O₃ core-shell particles // *Polym. Bull.* 2019. V. 76. N 8. P. 3957–3970.
<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2581-x>
- [137] Yamunadevi V., Palaniradja K., Thiagarajan A., Ganeshan P., Raja K. Characterization and dynamic mechanical analysis of woven roven glass fiber/cerium-zirconium oxide epoxy nanocomposite materials // *Mater. Res. Express*. 2019. V. 6. N 9. ID 095057. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2f64>
- [138] Zhang Y., He X., Cao M., Shen X., Yang Y., Yi J., Guan J., Shen J., Xi M., Zhang Y., Tang B. Tribological and thermo-mechanical properties of TiO₂ nanodot-decorated Ti₃C₂/epoxy nanocomposites // *Materials*. 2021. V. 14. N 10. ID 2509. <https://doi.org/10.3390/ma14102509>
- [139] Tsikriteas Z. M., Manika G. C., Patsidis A. C., Psarras G. C. Probing the multifunctional behaviour of barium zirconate/barium titanate/epoxy resin hybrid nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. N 1. P. 231–243.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-09855-w>
- [140] Zou W., Du Z., Li H., Zhang C. A transparent and luminescent epoxy nanocomposite containing CdSe QDs with amido group-functionalized ligands // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 35. P. 13276.
<https://doi.org/10.1039/c1jm11125f>
- [141] Zhan Y., Wang Y., Wang M., Ding X., Wang X. Improving the curing and mechanical properties of short carbon fibers/epoxy composites by grafting nano ZIF-8 on fibers // *Adv. Mater. Interfaces*. 2020. V. 7. N 2. ID 1901490.
<https://doi.org/10.1002/admi.201901490>
- [142] Kim J. S., Yoon K. H., Lee Y. S., Han J. H. Mechanical properties and thermal conductivity of epoxy composites containing aluminum-exfoliated graphite nanoplatelets hybrid powder // *Macromol. Res.* 2021. V. 29. N 3. P. 252–256.
<https://doi.org/10.1007/s13233-021-9032-5>
- [143] Hawkins S. A., Yao H., Wang H., Sue H.-J. Tensile properties and electrical conductivity of epoxy composite thin films containing zinc oxide quantum dots and multi-walled carbon nanotubes // *Carbon*. 2017. V. 115. P. 18–27.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.12.058>
- [144] Hussein M. A., El-Said W. A., Abu-Zied B. M., Choi J.-W. Nanosheet composed of gold nanoparticle/graphene/epoxy resin based on

- ultrasonic fabrication for flexible dopamine biosensor using surface-enhanced Raman spectroscopy // *Nano Converg.* 2020. V. 7. N 1. ID 15.
<https://doi.org/10.1186/s40580-020-00225-8>
- [145] *Sarafrazi M., Ghasemi A. R., Hamadani M.* A semi-analytical and experimental approach using molecular dynamic simulation for thermo-mechanical properties of surface functionalized epoxy/polyurethane/MWCNT/ZnMoO₄ nanocomposites // *Fibers Polym.* 2021. V. 22. P. 2306–2315.
<https://doi.org/10.1007/s12221-021-0720-8>
- [146] *Satheesan B., Mohammed A. S.* Tribological characterization of epoxy hybrid nanocomposite coatings reinforced with graphene oxide and titania // *Wear.* 2021. V. 466–467. ID 203560.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203560>
- [147] *Wu Y., Zhang X., Negi A., He J., Hu G., Tian S., Liu J.* Synergistic effects of boron nitride (BN) nanosheets and silver (Ag) nanoparticles on thermal conductivity and electrical properties of epoxy nanocomposites // *Polymers.* 2020. V. 12. N 2. ID 426.
<https://doi.org/10.3390/polym12020426>
- [148] *Zhang X., Alloul O., Zhu J., He Q., Luo Z., Colorado H. A., Haldolaarachchige N., Young D. P., Shen T., Wei S.* Iron-core carbon-shell nanoparticles reinforced electrically conductive magnetic epoxy resin nanocomposites with reduced flammability // *RSC Adv.* 2013. V. 3. N 24. P. 9453–9464.
<https://doi.org/10.1039/C3RA41233D>
- [149] *Zhao M., Liu L., Zhang B., Sun M., Zhang X., Zhang X., Li J., Wang L.* Epoxy composites with functionalized molybdenum disulfide nanoplatelet additives // *RSC Adv.* 2018. V. 8. N 61. P. 35170–35178. <https://doi.org/10.1039/C8RA07448H>
- [150] *Riaz S., Park S.-J.* A comparative study on nano-inclusion effect of MoS₂ nanosheets and MoS₂ quantum dots on fracture toughness and interfacial properties of epoxy composites // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2021. V. 146. ID 106419.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106419>
- [151] *Batsouli D. I., Patsidis A. C., Psarras G. C.* Epoxy-based/BaMnO₄ nanodielectrics: Dielectric response and energy storage efficiency // *Electronics.* 2021. V. 10. N 22. ID 2803.
<https://doi.org/10.3390/electronics10222803>
- [152] *Yang W., Yu S., Luo S., Sun R., Liao W.-H., Wong C.-P.* A systematic study on electrical properties of the BaTiO₃-epoxy composite with different sized BaTiO₃ as fillers // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 620. P. 315–323.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.142>
- [153] *Koufakis E., Mathioudakis G. N., Patsidis A. C., Psarras G. C.* ZnTiO₃/epoxy resin nanocomposites: Development, dielectric behaviour and functionality // *Polym. Test.* 2019. V. 77. ID 105870.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.017>
- [154] *Sanida A., Stavropoulos S. G., Speliotis Th., Psarras G. C.* Development and characterization of multifunctional yttrium iron garnet/epoxy nanodielectrics // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 142. N 5. P. 1701–1708.
<https://doi.org/10.1007/s10973-020-10247-3>
- [155] *Vryonis O., Anastassopoulos D. L., Vradis A. A., Psarras G. C.* Dielectric response and molecular dynamics in epoxy-BaSrTiO₃ nanocomposites: Effect of nanofiller loading // *Polymer.* 2016. V. 95. P. 82–90.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.04.050>
-

ПИРОЛИЗ ПОЛИУРЕТАНОВ. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА И СОСТАВ ПРОДУКТОВ РЕАКЦИИ (обзор)

© Е. М. Захарян¹, А. Л. Максимов^{1,2}

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

² Химический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Ленинские горы, д. 1
E-mail: Zakharyan@ips.ac.ru

Поступила в Редакцию 9 февраля 2022 г.
После доработки 11 марта 2022 г.
Принята к публикации 11 марта 2022 г.

Увеличение мощностей производства и потребления изделий из полиуретанов, применяемых в тяжелой и легкой промышленности, в строительной отрасли, автомобилестроении, медицине, мебельной индустрии, при изготовлении спортивных принадлежностей, приводит к необходимости их переработки и утилизации. Сжигание отходов полиуретана приводит к выбросу токсичных газов (NO_x , HCl, различных фреонов и фторсодержащих углеводородов) и к образованию полициклических ароматических и гетероциклических соединений, полихлорированных дибензодиоксинов и дибензофуранов и других коррозионно-агрессивных хлорсодержащих соединений. Термическая переработка полиуретанов в инертной атмосфере, т. е. пиролиз, в отличие от разложения полимера в окислительной среде приводит к образованию большего количества кислородсодержащих соединений, в связи с чем встает вопрос изучения оптимальных условий пиролиза полиуретановых отходов. Образование галоген- и фосфорсодержащих органических соединений, обусловленное наличием хлора, фтора, фосфора в добавках антипирена, улучшающих термостабильные свойства полиуретанов, значительно снижает качество получаемых продуктов пиролиза, что влияет на их дальнейшее использование. В обзоре описаны принципы и механизмы разложения полиуретанов. Рассмотрено влияние структуры полимера, температуры процесса, природы газа-носителя и присутствия катализатора на термическое разложение полиуретанов и образование продуктов в газовой и конденсированной фазах.

Ключевые слова: полиуретан; пенополиуретан; эластичный полиуретан; жесткий полиуретан; отходы полиуретана; отходы пенополиуретана; термическое разложение полиуретана; пиролиз полиуретана; каталитический пиролиз полиуретана

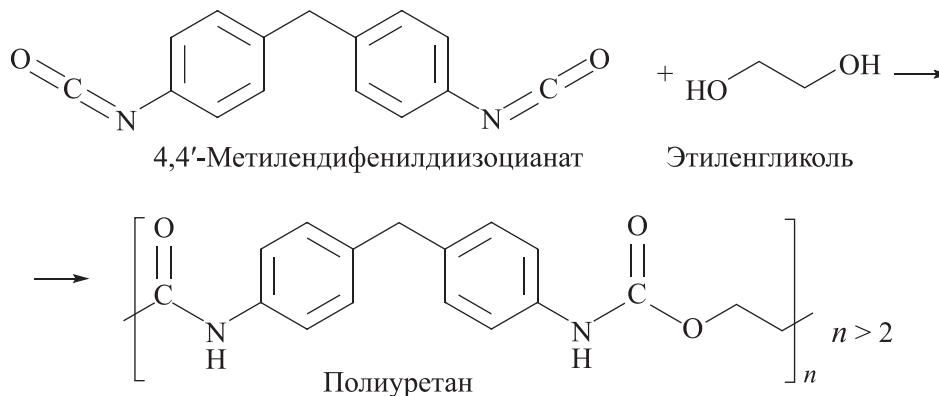
DOI: 10.31857/S0044461822020025, EDN: DDRYAO

Молекулы полиуретанов представляют собой сополимеры, состоящие из определенного числа звеньев жесткого (4,4'-метиленидифенилдиизоцианат, 2,4-/2,6-толуолдиизоцианат, изофорондиизоцианат, 1,6-гексаметилдиизоцианат, натфалиндиизоцианат) и мягкого сегментов (простого или сложного поли-

эфирполиола). Взаимодействие изоцианатной группы ($—C=N=O$) жесткого сегмента и гидроксильной группы ($—OH$) полиола, соотношение которых при синтезе полимера называется «изоцианатным индексом», приводит к образованию уретановой (карбаматной) связи (схема 1) [1]. Повышение изоцианатного

Схема 1

Синтез полиуретана на основе 4,4'-метилендифенилдиизоцианата и этиленгликоля [1]



индекса приводит к существенному возрастанию прочностных свойств полимера, к примеру, для жестких пенополиуретанов NCO-индекс варьируется в пределах 1.1–2, для гибких — 1.0–1.1.

Добавление в реакцию смесь воды приводит к образованию мочевины и выделению CO_2 , который способствует расширению полостей в структуре полимера и приводит к формированию пенополиуретана, используемого в качестве тепло- и звукоизоляционного материала [2]. Помимо CO_2 в качестве вспенивателя используют различные низкокипящие соединения, такие как фреон или пентан. Варьируя молекулярную структуру и молекулярную массу полиола, используемого в синтезе полиуретанов, получают полимеры с широким диапазоном плотности, имеющие эластичную, полужесткую или жесткую структуру. Жесткие полиуретаны имеют более высокую степень разветвления и сшивки по сравнению с эластичными полимерами благодаря использованию полиолов с более низкой молекулярной массой и высоким гидроксильным числом, за счет чего достигается низкая плотность и низкая теплопроводность материала, что позволяет применять его в качестве изоляционного материала [2]. Насыпная плотность гибких пенополиуретанов, имеющих структуру с открытыми ячейками, достигает $20 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, тогда как насыпная плотность жестких пенополиуретанов со структурой с закрытыми ячейками варьируется в пределах $30\text{--}35 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ [3]. Плотность же коммерческих жестких пенополиуретанов может достигать $80 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ [3]. В составе коммерческих полиуретанов используются аминные катализаторы, удлинители цепи, антипирены, сшивающие агенты, наполнители, вспенивающие агенты, улучшающие определенные свойства полимера [4], благодаря которым его используют в различных промышленных отраслях —

строительной, медицинской, мебельной, текстильной и т. д. [5, 6].

Значительное потребление полиуретановых изделий приводит к росту количества их отходов, 30% которых перерабатывают, 40% подвергают рекуперации энергии, а оставшуюся часть вывозят на свалки [7]. Как и многие виды полимерных отходов, в том числе изделия из поливинилхлорида и вулканизированного каучука [8–10], полиуретановые отходы сортируют и измельчают с целью дальнейшего использования в качестве наполнителя для новых смесей (механический подход к утилизации) и подвергают процессам гликолиза, аминолиза, пиролиза и газификации (химический подход к утилизации) с целью получения ценного нефтехимического сырья [11, 12].

Цель работы — анализ данных литературы, касающейся пиролиза различных полиуретанов/пенополиуретанов, для выявления основных механизмов образования азот- и кислородсодержащих соединений в продуктах процесса, анализ механизма разложения полиуретанов в процессах низкотемпературной термообработки и пиролиза, а также в присутствии различных катализаторов.

Особенности механизма разложения полиуретанов

Разложение полиуретана, полученного в результате взаимодействия полиизоцианатной смолы и фенола (табл. 1), при $200\text{--}1000^\circ\text{C}$ происходит в два этапа [13, 14]. Первая стадия протекает при $100\text{--}300^\circ\text{C}$ с потерей до 50% массы полимера путем разрыва полиольных и полиизоцианатных связей, вторая стадия протекает вплоть до 800°C с образованием твердого остатка, выход которого составляет 26.75 мас% исходного полимера.

Таблица 1
Состав полиуретанов и пенополиуретанов, подвергнутых некаталитическому и каталитическому пиролизу (M_t — молекулярная масса)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана			Литературный источник
	изоцианат	спирт	добавки	
Полиуретан	Полиизоцианатная смола	Фенол	Аминный катализатор диметилэтноламин	[13]
Полиуретан на водной основе (60.6% С, 8.2% Н, 3.3% N)	Толуолдиизоцианат	Поликапролактонгликоль	Диметилпропионовая кислота	[15]
Полиуретан (59.1% С, 8.9% Н, 5.3% N)	Изофорондиизоцианат	Полипропиленгликоль	1,4-Бутиленгликоль и диметилпропионовая кислота, растворенная в N-метил-2-пирролидоне, в качестве удлинитель цепи триэтиламин в качестве нейтрализатора	[16]
Полиуретан	Толуолдиизоцианат	Полиэтиленгликоль 200/400/1000/ 2000 г·моль ⁻¹	Нет	[17]
Полиуретан	4,4'-Метиленидифенилдиизоцианат	Полиэтиленгликоль 200/400/1000/ 2000 г·моль ⁻¹	Нет	[17]
Полиуретановая пленка	Толуолдиизоцианат	Поли(этиленгликоль)адипат (11– 13 мас%)	Триметилпропан	[18]
Гибкий пенополиуретан (изоцианатный индекс 1.08)	Толуолдиизоцианат (46 частей)	Полиол Alcorol F-5611 (трехфункциональный полиэфир-полиол ($M_t = 3000$ г·моль ⁻¹) с гидроксильным числом 56 мг КОН·г ⁻¹) (100 частей)	Вода (3 части) в качестве продувки, сшивающий агент диметилэтноламин (0.3 части), катализатор триэтилендиамин (0.3 части), октоат Sn(II) (0.8 части), диметилсиликоновое масло (1 часть)	[19]
Полиуретановые клеи, устойчивые к давлению	Изофорондиизоцианат	Полипропиленгликоль ($M_t = 1010$ и 2000 г·моль ⁻¹), гидроксиль- рованный полибутадиен ($M_t =$ $= 1370$ г·моль ⁻¹ , гидроксильное число 245 мг КОН·г ⁻¹)	2,2-Диметилпропионовая кислота, дибутилдилаурат, этилендиамин, триэтиламин	[20]
Полиуретан состава [(уксусный ангидрид) ₆ (масляный ангидрид) ₁₂ (целлюлоза) ₄ (трифункциональный изоцианат) ₃]	1,6-Гексаметилендиизоцианат (трифункциональный изоцианат, 48 частей)	Целлюлозный полиол, полученный этерификацией целлюлозы смесью уксусного и масляного ангидридов (ацетобутират целлюлозы (33 части))	Нет	[21]

Таблица 1 (продолжение)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана			Литературный источник
	изоцианат	спирт	добавки	
Гибкий полиуретан	Толуолдиизоцианат (8-35 мас%)	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат		
Гибкий полиуретан	Изофорондиизоцианат (17 мас%)	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат		
Гибкий полиуретан	1,6-Гексаметилендиизоцианат (11 мас%)	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат	Нет	[22]
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат (20 мас%)	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат		
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат (22 мас%)	Поли(1,6-гексиленгликоль)адипат		
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат (12 мас%)	Полидиэтилендиадипат		
Гибкий полиуретан	Толуолдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Нет	
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Нет	
Гибкий эластомер	Толуолдиизоцианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)	Метилен-бис-хлоранилин в качестве отвердителя	[23]
Жесткий эластомер	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат	Нет	
Жесткий полиуретан	Нафталиндиизоцианат	Поли(этиленгликоль)адипат		
Гибкий полиуретан	1,6-Гексаметилендиизоцианат	Полиэфир фгалеый ангидрид-этиленгликоль	Антипирен	
Жесткий эластомер	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)	Диаминфенилметан в качестве аминного катализатора	
Герметик	Толуолдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Нет	[24]
Отходы лака на основе полиуретана (64.03% C, 7.19% H, 25.47% O, 3.31% N)	Нет данных	Нет данных	Нет данных	
Пенополиуретан	2,6-Толуолдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Диэтил- и дибутилфталаты в качестве пластификатора, диэтиламин в качестве нейтрализатора	[25]

Таблица 1 (продолжение)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана		Литературный источник	
	изоцианат	спирт		добавки
Пенополиуретан (плотность 22 кг·м ⁻³)	Смесь изомеров 2,4-/2,6-толуолдиизоцианата	Полипропиленгликоль	Дизтил- и дибutilфталаты в качестве пластификатора	[26]
Пенополиуретан (плотность 25 кг·м ⁻³)	Смесь изомеров 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианата	Полиол на основе сложного эфира адипиновой кислоты (диэтиленгликоль)		
Гибкий пенополиуретан (изоцианатный индекс 1.08)	Толуолдиизоцианат (46 частей)	Полиол Alcropol F-5611 (трехфункциональный полиэфирполиол $M_f = 3000$ г·моль ⁻¹ с гидроксильным числом 56 мг КОН·г ⁻¹) (100 частей)	Вода (3 части) в качестве продувки, сшивающий агент диметилэтанолламин (0.3 части), катализатор триэтилендиамин (0.3 части), октоат Sn(II) (0.8 части), силиконовое ПАВ (1 часть), антипирен полифосфат аммония (20 частей)	[27]
Гибкий пенополиуретан (негорючая пена с плотностью 31 кг·м ⁻³) C ₁ H _{1.77} O _{0.31} N _{0.06}	Толуолдиизоцианат	Полиалкоксиполиэфирный полиол, содержащий стирол и акрилонитрильный полимер	Вода, неорганические наполнители, пластификаторы, антимикробные агенты, пигменты	[28]
Гибкий пенополиуретан (огнестойкая пена с плотностью 36 кг·м ⁻³) C ₁ H _{1.69} O _{0.28} N _{0.17} Cl _{0.003} P _{0.001}	Толуолдиизоцианат	Полиалкоксиполиэфирный полиол, содержащий стирол и акрилонитрильный полимер	Вода, неорганические наполнители, пластификаторы, антимикробные агенты, пигменты и антипирены меламин и галлофосфат	[29, 30]
Гибкий пенополиуретан (изоляционные матрасы с плотностью 19.62 кг·м ⁻³ , 57.79% С, 7.36% Н, 5.95% N, <0.01% S)	Нет данных	Нет данных	Ca 9.19%, O 3.87%, Si 0.105%, Sn 0.105%, Cl 0.0385%, Na 0.0273%, Fe 0.0247%, S 0.0127%, Mg 0.0097%, Al 0.00797%, P 0.00157%	
Отходы пенополиуретана (изоляционный материал холодильника)	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	1,4-Бутиленгликоль	CFCl ₃	[31]
Отходы пенополиуретана (изоляционный материал холодильника) (62.7% С, 6.3% Н, 24% O, 6.4% N, 0.6% S)	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	1,4-Бутиленгликоль	Добавки, содержащие Fe, Ti, Si, Al, Na, K (3.7 мас%)	[32]
Жесткий пенополиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	1,4-Бутиленгликоль	Трис(1-хлор-2-пропил)фосфат и модифицированное арамидное волокно в качестве антипирена	[33]

Таблица 1 (продолжение)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана			Литературный источник
	изоцианат	спирт	добавки	
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Глицериновые эфиры жирных кислот	[34]
Велосипедные шины из полиуретана (59.75% С, 6.4% Н, 27.35% О, 3.96% N, 0.09% S)	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Полипропиленгликоль	Глицериновые эфиры жирных кислот, сложные эфиры адипиновой кислоты	[35]
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Пропоксилированный триметилпропан	Нет	[36]
Жесткий пенополиуретан (теплоизоляционный материал) (Shanghai Saikun, China)	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Полиэтиленоксид	СН ₃ ССl ₂ F в качестве вспенивателя, катализатор	[37]
Полиэфир-полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Полиэтиленоксид-полипропиленгликоль	СFCl ₃	[38]
Термопластичный эластомерный полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат (48%)	Тетрагидрофуран (37%)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя	[39]
Термопластичный эластомерный полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат (42%)	1,4-Бутиленгликольадипат (39%)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя	[40]
Сегментированный эластомер (изоцианатный индекс 1.01)	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 991 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[40]
Сегментированный эластомер (изоцианатный индекс 1.01)	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 1911 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[40]
Сегментированный полиуретановый эластомер (изоцианатный индекс 1.01). Соотношение 2:1:1	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 991.33 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[41]
Сегментированный полиуретановый эластомер (изоцианатный индекс 1.01). Соотношение 2:1:1	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 1911 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[41]
Сегментированный полиуретановый эластомер (изоцианатный индекс 1.01). Соотношение 3:1:2	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 1911 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[42]
Сегментированный полиуретан	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Политетрагидрофуран (M _r = 1000 г·моль ⁻¹)	1,4-Бутиленгликоль в качестве удлинителя цепи	[42]

Таблица 1 (продолжение)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана		Литературный источник
	изоцианат	спирт добавки	
Жесткий пенополиуретан (изоцианатный индекс 1.05)	Полимерный 4,4'-метилendifенилдизоцианат (150 г)	Полиол простого полиэфира с гидроксильным числом 454.9 мг КОН·г ⁻¹ (143 г)	
Жесткий пенополиуретан (изоцианатный индекс 1.1)	Полимерный 4,4'-метилendifенилдизоцианат (150 г)	Полиол простого полиэфира с гидроксильным числом 454.9 мг КОН·г ⁻¹ (135 г)	[43]
Жесткий пенополиуретан (изоцианатный индекс 2)	Полимерный 4,4'-метилendifенилдизоцианат (150 г)	Полиол простого полиэфира с гидроксильным числом 454.9 мг КОН·г ⁻¹ (59 г)	
Жесткий пенополиуретан (теплоизоляционный материал с плотностью 63.25 кг·м ⁻³)	4,4'-Метилendifенилдизоцианат (150 г)	Простой полиэфирполиол с гидроксильным числом 463.64 мг КОН·г ⁻¹ (100 г)	[44]
Коммерческий полиуретан	4,4'-Метилendifенилдизоцианат	Тетраметилendifениладипат	[45]
Сегментированный полиуретан	4,4'-Метилendifенилдизоцианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат ($M_r = 974$ г·моль ⁻¹)	[46]
Жесткий пенополиуретан (плотность 37–39 кг·м ⁻³ , изоцианатный индекс 1.2)	Полиметилendifениленизоцианат	Полиэфирполиол на основе яблочной кислоты и 1,6-гексилendifениладипата с гидроксильным числом 430 мг КОН·г ⁻¹ , 0.13 мас%	[47]
Полиуретановый клей	4,4'-Метилendifенилдизоцианат (31.25 г)	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат ($M_r = 1000$ г·моль ⁻¹ , 35 г), поли(1,4-бутиленгликоль)адипат ($M_r = 2000$ г·моль ⁻¹ , 20 г), полиэфирнортофталат ($M_r = 2000$ г·моль ⁻¹ , 30 г), политетрагидрофурандиол ($M_r = 1000$ г·моль ⁻¹ , 5 г), пентаэри-тридиакрилат	[48]

Таблица 1 (продолжение)

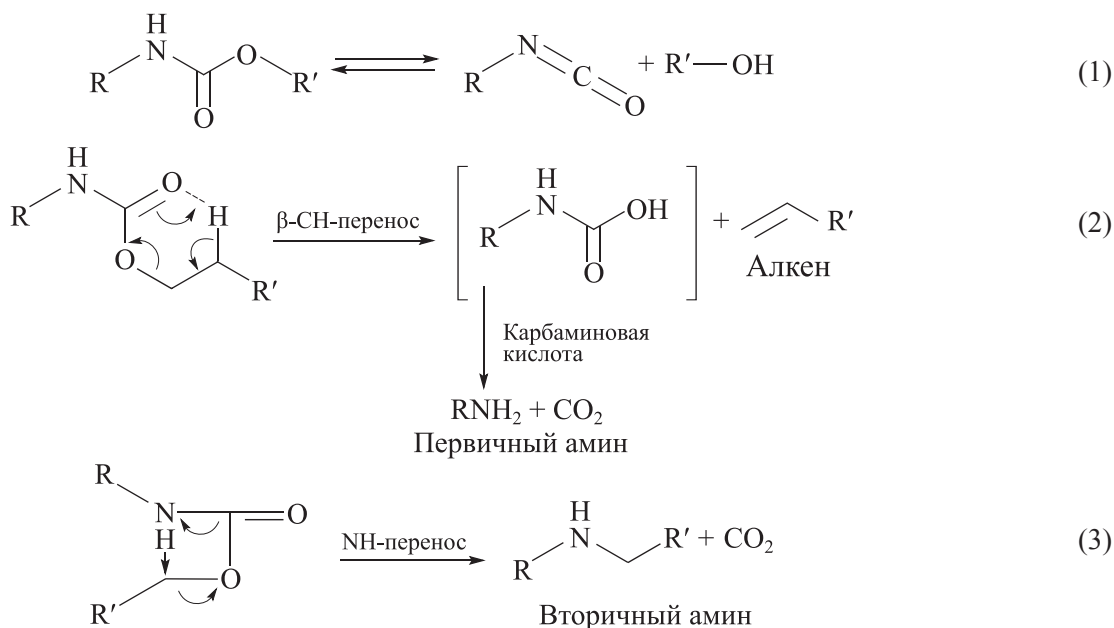
Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана			Литературный источник
	изоцианат	спирт	добавки	
Клеевой полиуретан DESMOCOLL 540, Bayer (63.9% C, 8.3% H, 26.2% O, 1.6% N)	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат и поли(1,6-гексиленгликоль)адипат	Нет	[49]
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Полиэфир(сорбит)полиол	Полиэдрические олигомерные сил- сесквиоксаны в качестве сшиваю- щего агента и антипирена	[50]
Полужесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Простой полиэфир на основе про- пиленоксида, этиленоксида и глицерина	Нет	
Жесткий полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Аромагический полиэфирполиол	Нет	[51]
Полиизоцианурат	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Разветвленные сложные полиэфир- полиолы	Нет	
Полиизоцианурат с добавкой ан- типирена	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Полиэфирполиолы	Трис(1-хлор-2-пропил)фосфат в ка- честве антипирена	
Отходы гибкого пенополиуретана	Смесь диизоцианатов	Нет данных	Нет данных	[52]
Вязкоупругая пена	Смесь диизоцианатов	Нет данных	Нет данных	
Полиэфир-полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Политетрагидрофуран	Нет	
Полиэфир-полиуретан	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат	1,4-Бутиленгликоль в качестве удли- нителя цепи	[53, 54]
Отходы жесткого пенополиуре- тана (изоляционный материал холодильника, Shanghai Saikun, China) (66.3% C, 8.6% H, 4.7% N)	4,4'-Метилендифенилдиизо- цианат	Нет данных	Нет данных	[55, 56]

Таблица 1 (продолжение)

Полиуретан/изоцианатный индекс/ элементный состав	Состав полиуретана			Литературный источник
	изоцианат	спирт	добавки	
Амортизационный материал из гибкого полиуретана	Смесь 2,4-/2,6-толуолдидиизо- цианата	Полиэтиленгликоль	Полистирол, акрилонитрил	
Губка из гибкого полиуретана	Смесь 2,4-/2,6-толуолдидиизо- цианата	Полипропиленгликоль	Нет	
Изоляционный материал 1 из гиб- кого пенополиуретана	Смесь 2,4-/2,6-толуолдидиизо- цианата	Полипропиленгликоль	Нет	
Изоляционный материал 2 из жест- кого пенополиуретана	4,4'-Метилендифенилдидиизо- цианат	Полиэтиленгликоль	Адипиновая кислота	[57]
Гибкая губка из жесткого пенопо- лиуретана	4,4'-Метилендифенилдидиизо- цианат	Полиокситетраметиленгликоль	1,4-Бутиленгликоль в качестве удли- нителя цепи	
Чехол для смартфона из жесткого пенополиуретана	4,4'-Метилендифенилдидиизо- цианат	Полиокситетраметиленгликоль	1,4-Бутиленгликоль в качестве удли- нителя цепи	
Гибкий пенополиуретан с плотно- стью 45 кг·м ⁻³ (58% С, 8.6% Н, 4.4% N)	Смесь 2,4-/2,6-толуолдидиизо- цианата	Полиол ($M_f = 3000$ г·моль ⁻¹)	Нет данных	
Жесткий пенополиуретан с плот- ностью 54 кг·м ⁻³ (57% С, 6.8% Н, 8% N)	4,4'-Метилендифенилдидиизо- цианат	Полиол ($M_f = 300$ г·моль ⁻¹)	Нет данных	[58]
Жесткий пенополиуретан	Полиарилполиметиленизо- цианат (32.5% NCO)	Полиол LY-4110 с гидроксильным числом 430 мг КОН·г ⁻¹	Триэтилендиамин, диметилсилоко- новое масло, триэтанолламин, ди- бутиллаурат олова	[59]
Пенополиуретан Uratex Philippines	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[60]

Схема 2

Механизм разложения полиуретана [17]



Разрыв уретановой связи в полимерах при 250–300°C протекает по трем направлениям (схема 2) [15–17, 61]: диссоциация на изоцианат и спирт (1) [18], расщепление до первичного амина, олефина и CO₂ (2) и элиминирование с выделением CO₂, приводящее к образованию вторичного амина (3) [15–17, 61]. Параллельное протекание процессов (1) и (2) при разложении полиуретанов, как правило, приводит к перегруппировке функциональных групп либо к замене изоцианатной на аминогруппу с образованием моно- и диаминозамещенного производного диизоцианата [62].

Расщепление уретановой связи до первичного амина протекает через переходное состояние шестичленного кольца с карбаминовой кислотой

(—R—NH—COOH) в качестве промежуточного соединения, диссоциация которой происходит через согласованное внутримолекулярное замещение CO₂ с переходным состоянием четырехчленного кольца. Образование вторичного амина (3) и CO₂ также протекает через внутримолекулярное замещение с переходным состоянием четырехчленного кольца [17].

Помимо основных трех направлений процесса разложения полиуретанов возможно протекание и побочных реакций [17, 63]. Образование вторичных и третичных аминов протекает вследствие нуклеофильной атаки атома α-углерода уретановым кислородом (схема 3).

Образующиеся в процессе диссоциации уретановой связи полиуретанов изоцианаты подвергаются

Схема 3

Образование вторичных аминов [17]

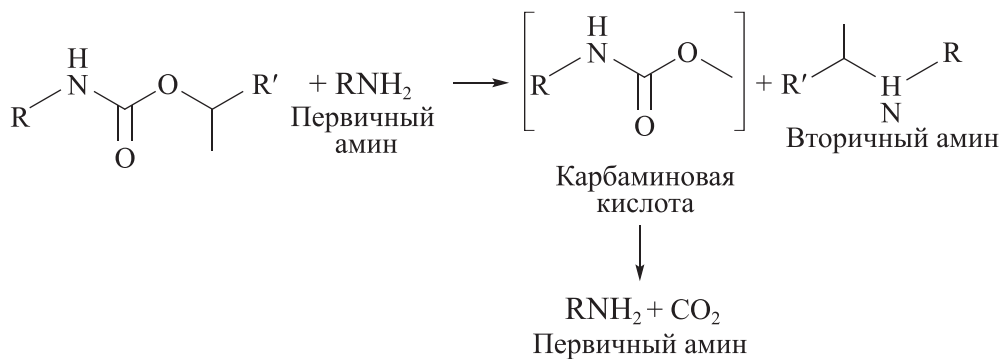
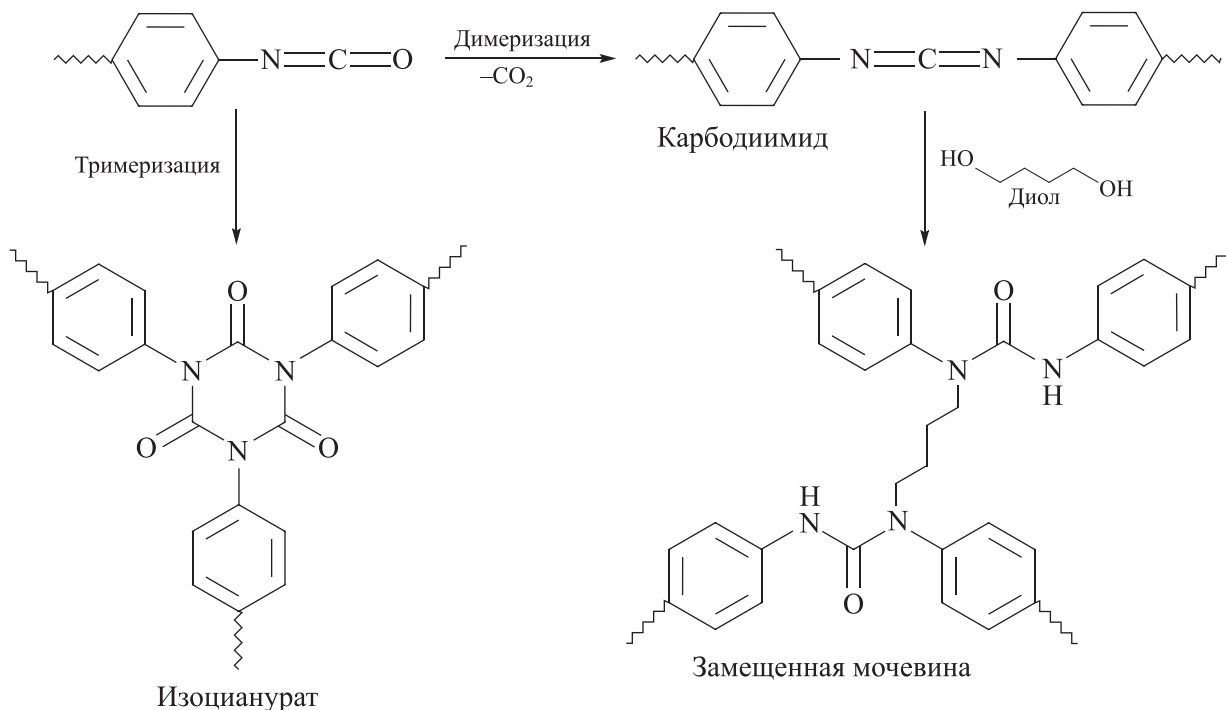


Схема 4

Димеризация и тримеризация изоцианатов [63]



процессам димеризации (в результате декарбосилирования выделяются карбодиимиды) и тримеризации с выделением изоциануратов (схема 4) [63]. Димеры изоцианатов при взаимодействии с полиолами образуют сеть, состоящую из замещенных структур мочевины, разложение которой, в свою очередь, приводит к формированию вторичного амина [17].

Разрыв метиленовой связи во фрагменте 4,4'-метилендифенилдиизоцианата в полиуретановой структуре приводит к формированию фенилизотиоцианата и метилфенилизотиоцианата [17] (схема 5).

Пиролиз полиуретанов

На состав продуктов пиролиза полиуретанов влияют не только различные условия термического раз-

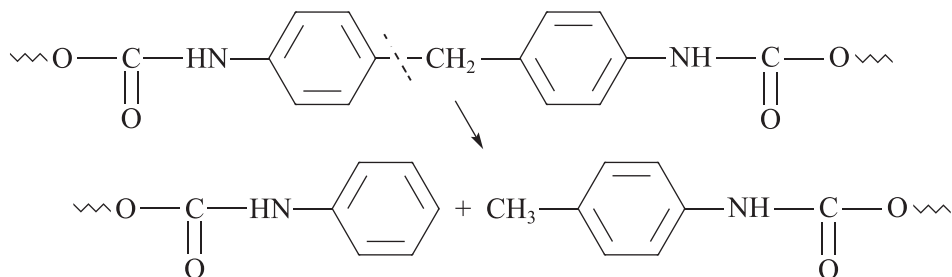
ложения (температура, скорость нагрева, атмосфера и т. д.), использование различных пиролитических устройств, но и природа изоцианатов и различных добавок, пластификаторов, нейтрализаторов и катализаторов, используемых при их синтезе. Так, например, разнообразие продуктов пиролиза полиуретанов уменьшается с увеличением изоцианатного индекса, отношения $[\text{NCO}]:[\text{OH}]$, с 1.05 до 2 [43].

Пиролиз полиуретанов в инертной атмосфере

Разложение полиуретанов на основе гексаметилендиизоцианата. Алифатические изоцианаты, а именно 1,6-гексаметилендиизоцианат, обычно используют в производстве гибких эластомеров [21, 22] и полиуретановых лаков, устойчивых к внешним

Схема 5

Расщепление метиленовой связи 4,4'-дифенилметилendiизоцианата [17]



условиям, не обесцвечивающихся с течением времени, в состав которых также добавляют стеарат цинка [23, 24].

Быстрый пиролиз полиуретана, полученного в результате взаимодействия трифункционального изоцианата на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (схема 6) с ацетобутиратом целлюлозы, при 550°C в инертной среде (N₂) приводит к образованию газообразных метана, этилена, пропилена и пропана, уксусной и масляной кислот, диметилкоксазола и 1,6-гексаметилендиизоцианата и в незначительных количествах 1-бутена, *o*-, *n*-, *m*-ксилолов [21].

Повышение температуры пиролиза полиуретанов на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата (11 мас%) [22] (табл. 1) до 600°C способствует образованию моноцианатов, полученных в результате деградации 1,6-гексаметилендиизоцианата. Доля извлечения моноцианатов в процессе разложения полимера достигала 84%. Основными продуктами разложения поли(1,4-бутиленгликоль)адипата являются циклические соединения, такие как циклопентанон и тетрагидрофуран, 1,4-бутиленгликоль и продукт его дегидратации — 1,3-бутадиен. Адипиновой кислоты в продуктах пиролиза обнаружено не было, но были идентифицированы валериановая кислота и адипиновый ангидрид.

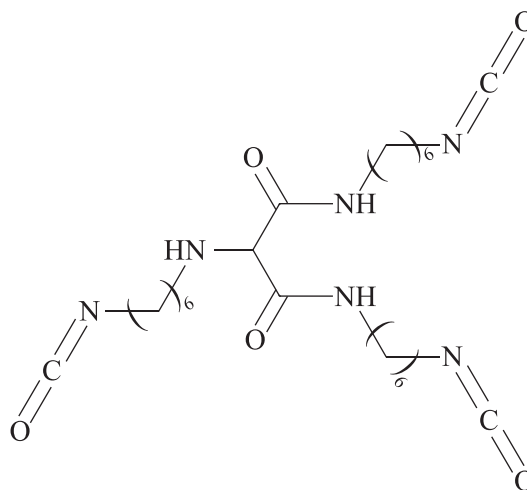
Полиуретан на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата и полиэфира этиленгликоля и фталевого ангидрида пиролизуется уже при 220°C [23], в результате чего образуются этан, бутен, этан-, пропан-, бутан-, пентанизоцианаты, фталевый ангидрид, бензойная кислота, гликолевые эфиры бензойной и фталевой кислот.

Влияние времени пребывания газообразных продуктов в печи при пиролизе отходов лака на основе полиуретана (табл. 1) при 850°C исследовали в [24]. Основными компонентами газовой фазы являлись оксиды углерода, HCN, метан, этилен, выходы которых росли с увеличением времени пребывания частиц в печи, этан, пропилен и пентан, количество которых, наоборот, снижалось (табл. 2). Конденсированная фракция содержала в основном бензол, толуол, стирол и полициклические ароматические соединения.

В результате перегруппировки уретановой связи полимера были образованы бензонитрил, акридин, N-гидроксиметилкарбазол и изохинолин. Доля тяжелых полиароматических соединений, таких как нафталин, бифенил, флуорен, пирен, аценафтилен, фенантрен, антрацен, фенилнафталин и флуорантен, с увеличением времени пребывания повышалась, тогда как содержание толуола, стирола, 1-пропилбензола, метил- и винилнафталина, метилантрацена

Схема 6

Структура изоцианата на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата [21]



и аценафтена снижалось. В аналогичной зависимости увеличивалось количество газовой фракции — 33, 47 и 60% и уменьшалось содержание смолы и сажи — 31, 20 и 15% соответственно.

Разложение полиуретанов на основе изофорондиизоцианата. Циклоалифатический диизоцианат является сырьем для производства свето- и атмосферостойких полиуретановых покрытий, адгезивов горячего плавления [16, 20, 22]. В двухкомпонентных полиуретанах, применяющихся в автомобильной промышленности, изофорондиизоцианат используется в качестве аддукта с пропиленгликолем и другими трехфункциональными спиртами. Также полиуретаны на основе циклического диизоцианата применяют в производстве отвердителей для порошковых красок, промышленных красок на основе органических растворителей.

Разложение полиуретана на основе изофорондиизоцианата, полипропиленгликоля и 1,4-бутиленгликоля, используемого в качестве удлинителя цепи (схема 7), начинается при 250°C [16]. Максимальная потеря массы происходит при 300°C, тогда как 100% массопотери достигается при 600°C; дальнейшее повышение температуры приводит к разрыву связей в уже образованных продуктах и протеканию побочных процессов (крекинг, циклизация, ароматизация и т. д.).

Процессы пиролиза полиуретана подразделяют на три группы:

- выделение триэтиламина и N-метил-2-пирролидона обусловлено наличием добавки и растворителя в полимере;

- образование второй группы продуктов, включающей 1,4-бутиленгликоль, изомеры изофорондиизоцианата, CO₂, 3-аминометил-3,5,5-триметилци-

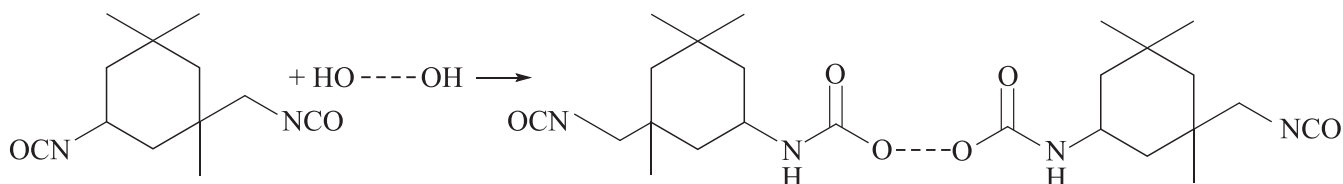
Таблица 2

Продукты пиролиза отходов лака на основе полиуретана в ррт при 850°C в лабораторной печи (N₂, 1 — 100.9 мг образца, время пребывания газов 0.1 с, 2 — 28.7 мг образца, время пребывания газов 4 с, 3 — 17 мг образца, время пребывания газов 4.5 с) [24]*

Компонент	1	2	3	Компонент	1	2	3
CO ₂	89000	138000	180000	Бензонитрил	6600	3600	5400
CO	56400	107000	166000	1-Пропилбензол	5600	1800	2200
Метан	23000	39500	34400	Метилнафталин	4900	1100	1600
Этан	500	70	30	Винилнафталин	1100	800	—
Этилен	32500	45500	44000	Аценафтилен	2100	3900	6800
Ацетилен	2600	9300	11800	Фенантрен	2200	2900	5000
HCN	3000	2800	4300	Антрацен	1300	1000	2600
Пропилен	2800	400	300	Акридин	600	—	—
Пентан	1200	300	50	N-Гидроксиметилкарбазол	400	—	—
Бензол	52500	72300	85600	9-Этенилантрацен	500	400	800
Толуол	8900	6700	3700	Метилантрацен	600	100	400
Стирол	9800	3300	3600	Фенилнафталин	900	100	3700
Нафталин	20200	24500	35800	Флуорантен	1000	2500	4400
Бифенил	2700	2400	3400	Изохинолин	500	—	—
Флуорен	1700	1400	2100	Аценафтен	800	400	600
Пирен	1200	3100	5700				

Схема 7

Образование полиуретана на основе изофорондиизоцианата



клогексилизоцианат, связано с первичным разрывом уретановой и сложноэфирной связей;

— третья группа компонентов, таких как спирты, сложные эфиры кислот (табл. 3), образована в результате термического разложения полиола с последующими процессами дегидратации, переноса водорода и реакции сложноэфирного обмена.

Диссоциация уретана на первичный амин, олефин по уравнению (3) [15] приводит к выделению 2-метил-2-пропен-2-ола и 5-гексен-1-ола (табл. 3) [16]. Преобладающими продуктами пиролиза полимера являются 2-оксепанон (до 19.4%) и 1,6-гексиленгликоль (до 15.3%), доля которых значительно снижается при

повышении температуры до 750°C (16.3 и 8.3% соответственно). Также повышение температуры способствует образованию более разнообразных продуктов за счет глубокого крекинга, дегидратации, переноса водорода: при низких температурах (250°C) было обнаружено всего 14 соединений, а при высоких (400–700°C) — 20 соединений (табл. 3). Оптимальными температурами пиролиза оказались 400–550°C [16].

Быстрый пиролиз полиуретановых клеев при 600°C (5 с) в микрореакторе приводит к разложению полимера, продуктами являются: изофорондиизоцианат (40.4%), полипропиленгликоль (20.8%), гидроксированный полибутадиен (10.4%), триэтиламин (2.1%) и этилендиамин (3.2%) (схема 8) [20]. Посредством расщепления связи (1) образуется этилендиамин, разрывы связей основной цепи

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

Таблица 3
 Продукты пиролиза полиуретана на основе изофорондиизоцианата при 250–700°C
 (12 с, He, скорость 89.3 мл·мин⁻¹) [16]*

Компонент	250°C	350°C	400°C	450°C	550°C	600°C	700°C
CO ₂	0.86	1.96	2.28	2.62	2.94	9.16	15.85
Тетрагидрофуран	—	—	0.82	0.94	0.96	0.81	0.99
2-Метил-2-пропен-1-ол	—	0.56	1.8	1.83	2.25	2.32	2.54
Триэтиламин	3.71	3.89	3.92	4.01	4.09	3.59	3.65
Оксепан	—	—	0.15	0.21	0.25	0.12	0.28
Циклопентанальдегид	—	—	0.43	0.54	0.47	0.48	0.6
5-Гексен-1-ол	—	—	0.93	0.91	2.35	5.33	7.33
1,4-Бутиленгликоль	0.96	1.1	1.24	1.42	1.65	1.3	0.86
2-Метилоксиранилметилвый эфир 2-пропено- вой кислоты	0.15	0.13	0.25	0.19	0.19	0.12	0.15
N-Метил-2-пирролидон	0.43	0.46	0.53	0.48	0.42	0.34	0.26
Циклопентанол	—	—	0.22	0.18	0.35	0.17	0.16
2-Оксепанон	19.36	18.84	18.7	18.5	18.56	18.85	16.31
1,6-Гексиленгликоль	15.31	14.59	13.08	14.13	12.8	9.76	8.51
2-Метилциклогексильный эфир 2-пропеновой кислоты	2.19	1.62	1.45	1.32	1.18	1	0.48
Диизоцианат изофорона	3.3	3.81	4.57	5.64	5.97	6.12	7.29
Диизоцианат изофорона	6.68	7.71	9.17	11.16	12.35	12.35	14.71
Ундек-10-ениловый эфир циклопентанкарбоно- вой кислоты	4.31	7.04	6.11	8.18	6.8	3.86	2.62
3-Аминометил-3,5,5-триметилциклогексильизо- цианат	12.5	10.61	9.31	8.1	6.37	4.59	2.38
5-Гексен-1-иловый эфир додекановой кислоты	8.2	5.38	4.89	5.34	4.75	2.24	—
1,5,12,16-Тетраокациклодокозан-2,4,13,15-тет- раон	9	7.67	5.11	5.04	3.44	1.26	—

Примечание. «—» — не обнаружен.

(1) и (2), (2) и (3), (6) и (7) приводят к выделению изофорондиизоцианата, расщепление связи (2) — к выделению полипропиленгликоля, разрыв связей (4) и (5) с последующим декарбоксилированием — к выделению газообразного CO₂. Диметилпропионовой кислоты в продуктах разложения полимера не обнаружено, но был получен 2,2-диметилпропионовый ангидрид (2.3%), образование которого сопровождается выделением воды (1.5%). Частичное разложение гидроксильированного полибутадиена, формирующегося в результате разрыва связей (7) и (8), приводит к образованию алканов C₁₋₄ (метан, этан, пропан, бутан

1.2%), бутена-1 (4.1%) и бутадиена (1.6%), а декарбонилирование — к выходу CO₂ (10.7%).

Доля извлечения изомерных *цис*- и *транс*-изофорондиизоцианатов при разложении полиуретанов на их основе (17 мас%) и поли(1,4-бутиленгликоль)-адипата в пиролизере при 600°C составляла 64% [22], что меньше, чем в случае разложения полимера на основе 1,6-гексаметилендиизоцианата. Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат в данных условиях разлагается на 1,4-бутиленгликоль, который в свою очередь дегидратируется до 1,3-бутадиена и циклизуется в тетрагидрофуран; декарбоксилирование адипиновой кислоты приводит к выделению валериановой кислоты, а дегидратация — к образованию адипинового ангидрида.

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

Схема 8

Предлагаемый механизм разложения полиуретановых клеев

Условия пиролиза: 600°C, 5 с, поток N₂ 50 мл·мин⁻¹ [20]

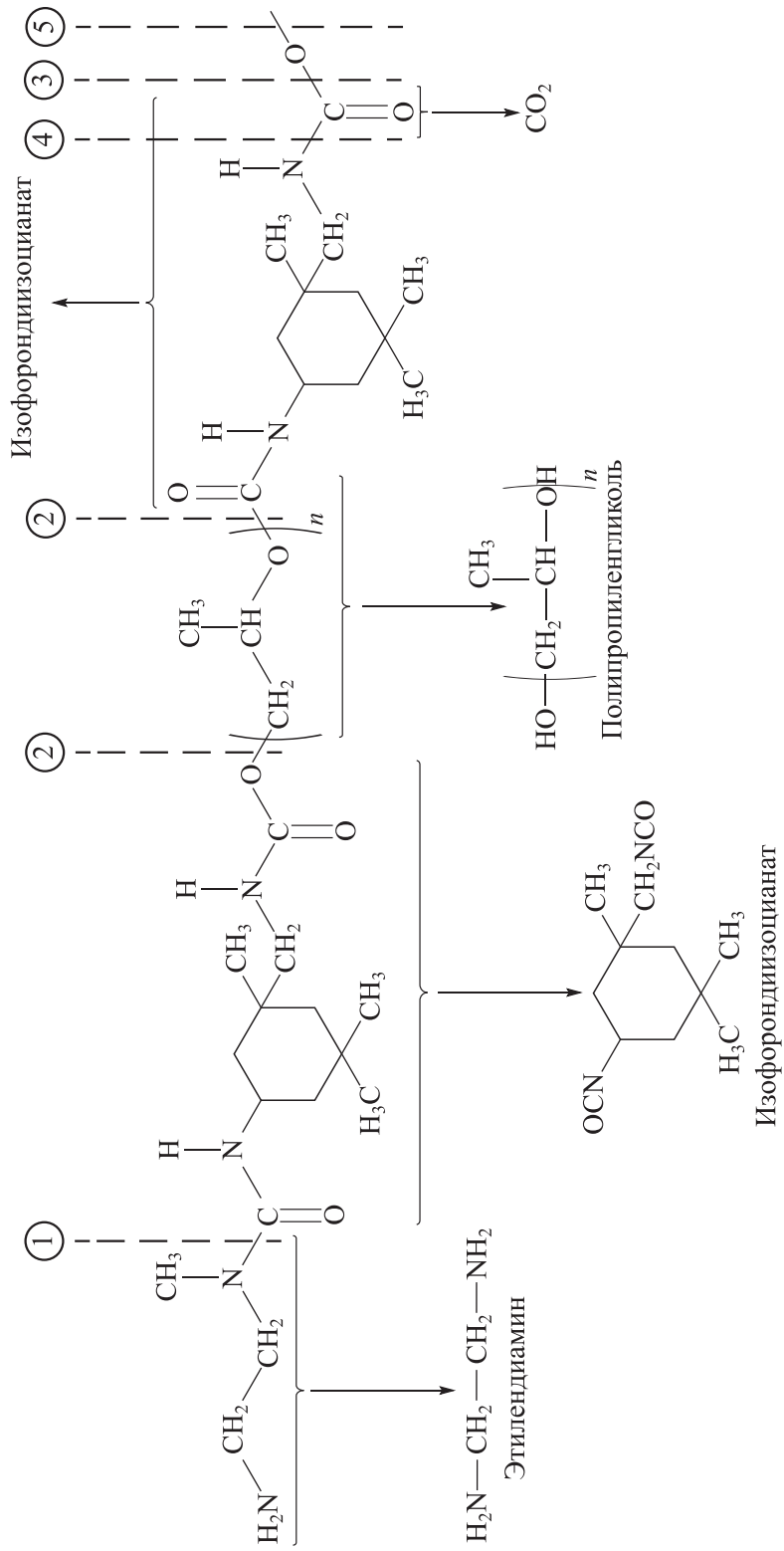
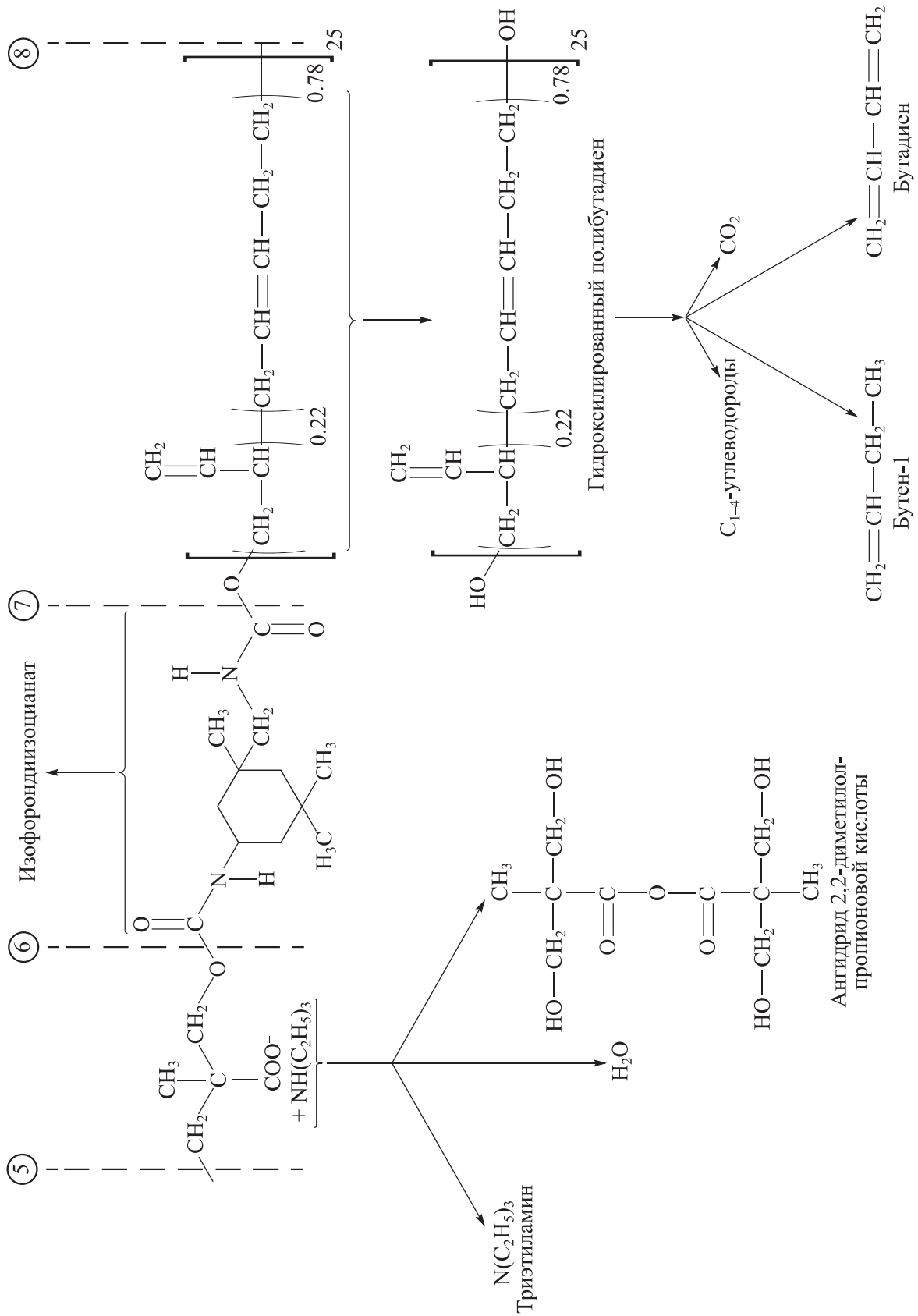


Схема 8 (продолжение)



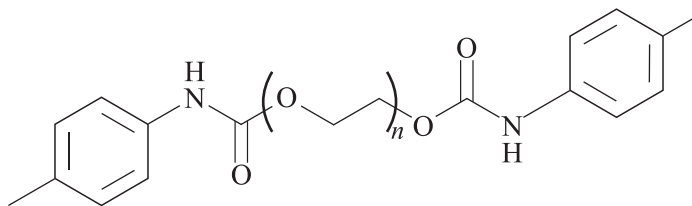
Разложение полиуретанов на основе 2,4-/2,6-толуолдиизоцианата. Смесь 2,4-/2,6-толуолдиизоцианатов в основном применяется в производстве формованных и эластичных блочных пенополиуретанов (матрацы, сиденья), полиуретанов, при изготовлении адгезивов, различных покрытий, лаков, уплотнительных материалов (детали для внутреннего оформления транспортных средств) [15, 17–19, 22, 23, 25–30, 57, 58].

Исследование влияния молекулярной массы полиэтиленгликоля, используемого в синтезе полиуретана на основе толуолдиизоцианата, на разложение полимера (схема 9) в [17] показало, что чем длиннее цепь полиола, тем выше температура разложения полимера. Полиуретан, имеющий в своем составе полиэтиленгликоль молекулярной массы $200 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, начинает разлагаться при 96°C , тогда как остальные (M_r полиэтиленгликоля 400, 1000, $2000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) — при 130°C . Полное разложение полиуретана на основе низкомолекулярного полиола ($M_r = 200 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) наблюдалось при 320°C с образованием 1 мас% твердого остатка, на основе полиола ($M_r = 1000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) — при 450°C , а на основе полиэтиленгликоля с $M_r = 2000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ — при 560°C с образованием остатка 5 мас%.

Разрывы уретановой и сложноэфирной связи в процессе термической обработки полиуретана при 320°C , содержащего низкомолекулярный полиол ($M_r = 200 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), приводят к выделению *n*-толуолизоцианата и тетраэтиленгликоля и твердого остатка <1 мас%. Разложение же полимера, в составе которого имелся высокомолекулярный полиол ($M_r = 2000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$), сопровождается образованием изоцианата в интервале температур $130\text{--}420^\circ\text{C}$, карбодиимида, формирование которого обусловлено процессом декарбокислирования изоцианата, в интервале $230\text{--}400^\circ\text{C}$, *n*-толуидина в интервале $250\text{--}340^\circ\text{C}$, CO , CO_2 в интервале $140\text{--}530^\circ\text{C}$ и H_2O . В результате разложения полиольной цепи образуются олигомеры диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, моновиниловый и моноэтиловый эфиры гликоля.

Схема 9

Структура полиуретана на основе толуолдиизоцианата и полиэтиленгликоля [17]



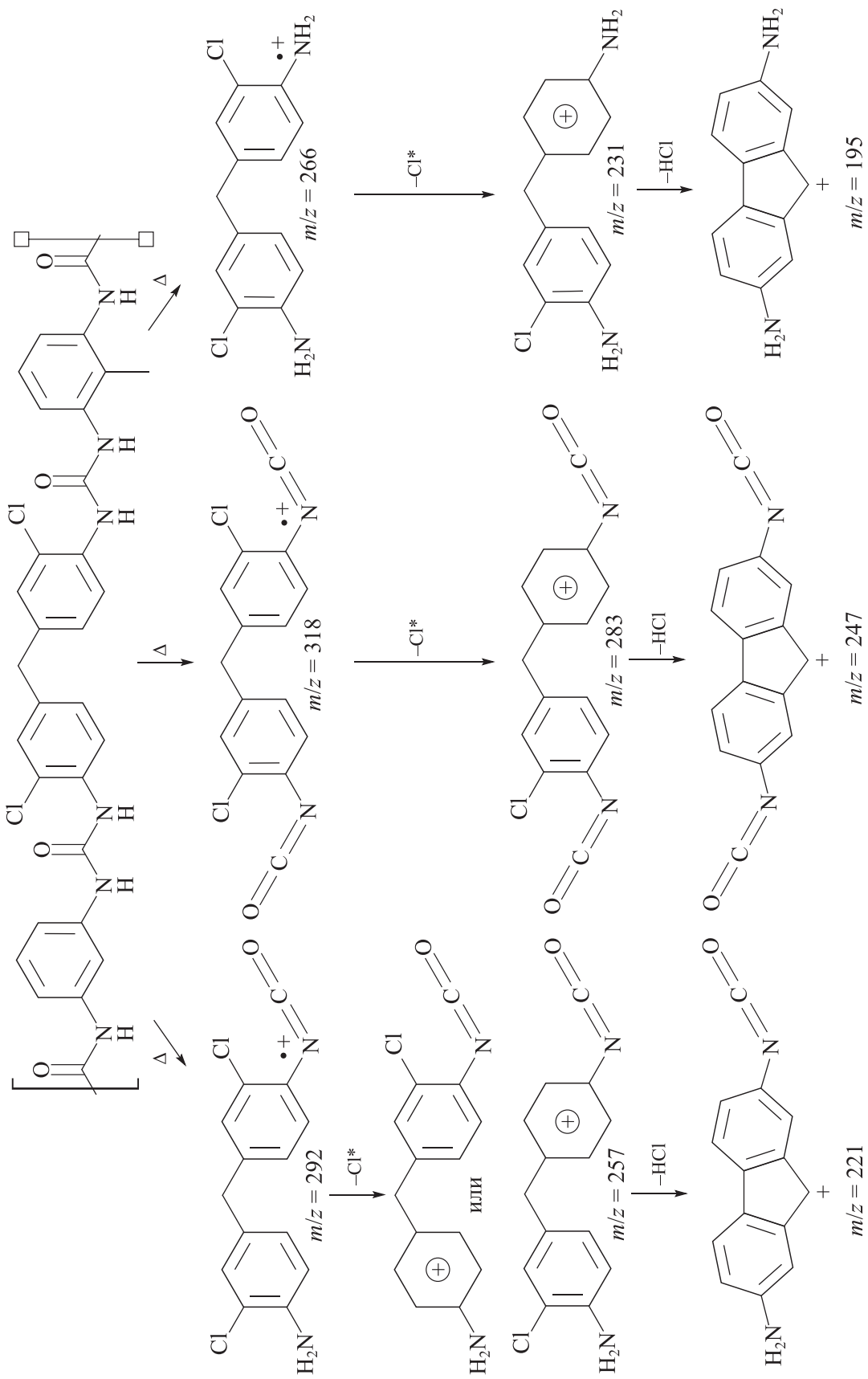
Гибкий пенополиуретан на основе толуолдиизоцианата и полипропиленгликоля пиролизуется при 240°C , тогда как влаготверждаемый герметик, состоящий из тех же компонентов, разлагается уже при 260°C с образованием диизоцианата, аминотолуолизоцианата и фрагментов полиольной цепи [23]. Разрывы связей при разложении эластомера, содержащего толуолдиизоцианат, поли(1,4-бутиленгликоль) и метилен-*бис*-ортохлоранилин (схема 10), используемый в качестве отвердителя, при 500°C сопровождаются выделением CO_2 , 1,4-бутиленгликоля, толуолдиизоцианата и его NH_2 -замещенных производных, а также метилен-*бис*-ортохлоранилина.

Исследование продуктов двойного пиролиза материалов из гибкого пенополиуретана (табл. 1) [25, 26] показало, что они являются простыми эфирами 2,6-толуолдиизоцианата и полипропиленгликоля [25] и 2,6-толуолдиизоцианата и поли(диэтиленгликоль)-адипата [26]. На первой стадии пиролиза полиуретана ($200\text{--}320^\circ\text{C}$) в [25] происходит выделение сложных эфиров фталевой кислоты, используемых в качестве пластификаторов [*бис*(2-этилгексил)фталат, бутилбензилфталат, диэтилфталат, ди-*изо*-бутилфталат, ди-*n*-бутилфталат], и частичная деполимеризация уретановой связи согласно [15, 16] с образованием 2,6-толуолдиизоцианата, его аминозамещенного производного (2-амино-6-изоцианаттолуол), 4-метил-2,6-ди-*изо*-бутилфенола, 2,4-ди-*изо*-бутилфенола, гексадекановой кислоты, сквалена и 4-циклогексил-1,4-гликоля. Вторая стадия пиролиза ($320\text{--}500^\circ\text{C}$) связана с полным расщеплением полимерной сетки с выделением сшивающих агентов, таких как *n*-бутан, *n*-этилацетамид, диэтиламин, бутанамид, тетраметил-оксиран, различные олигомеры полипропиленгликоля [1-(2-аллилокси-1-метилэтокси)-2-пропанол, 3-(3-изо-пропокси)пропоксипропанол, тример пропиленгликоля, 1-(1-метилпропокси)бутан], 1-изоцианат-2-метилбензол [25].

Пиролиз гибкого пенополиуретана на основе смеси толуолдиизоцианатов и сложного полиэфира адипиновой кислоты диэтиленгликоля (табл. 1) при 650°C в потоке He [26] приводит к образованию изомеров 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианатов и их моно- и диаминозамещенных производных, полученных в процессе частичного гидролиза изоцианатной группы, CO_2 , адипинкетона, этиленгликоля и диэтиленгликоля, выделяемых в процессе разрыва полиольных связей. В результате термического разложения гибкого пенополиуретана на основе полипропиленгликоля (табл. 1) были получены помимо CO_2 и диизоцианатов продукты расщепления, дегидратации и циклизации полиола — пропиленгли-

Схема 10

Механизм разложения полиуретана, содержащего метилен-бис-ортохлоранилин [23]



коль, дипропиленгликоль, 1-пропоксипропан-2-ол и пропоксияцетон.

Полиуретан, полученный путем полимеризации толуолдиизоцианатов, поликапролактогликоля и 1,4-бутиленгликоля, не разлагается при температурах ниже 300°C [15], поэтому незначительные выходы продуктов наблюдаются только при температурах выше 350°C (табл. 4). Преобладающим продуктом пиролиза полимера является 2-оксепанон (до 49.34%), капролактон, доля которого значительно снижается при повышении температуры до 750°C (32.05%) в связи с его разложением. Также повышение температуры способствует образованию большего количества различных продуктов за счет глубокого крекинга,

дегидратации, переноса водорода: при низких температурах (350°C) было обнаружено всего 11 соединений, а при высоких (650–750°C) — уже 25 (табл. 5). Оптимальными температурами разложения полимера оказались 650–750°C.

Образование CO₂, 1-пентанола, 1- и 2-метилбензол-1,3-диизоцианатов, 2- и 4-метил-1,3-бензолдиамина в ходе пиролиза полиуретана [15] происходит в результате первичного разрыва уретановой и сложноэфирной связи (1, 2); 1,3-циклопентадиена, циклопентена, циклогексанона, 2-пропеновой кислоты, 1-циклопропил-2,5-гексеновой и гексановой кислот, 2-оксепанона, гептилового эфира цикlopентакарбонической кислоты — в результате расщепле-

Таблица 4

Продукты пиролиза полиуретана на основе толуолдиизоцианата при различных температурах (12 с, He, скорость 89.3 мл·мин⁻¹) [15]*

Продукт	350°C	450°C	550°C	650°C	750°C
CO ₂	2.31	3.8	5.81	9.58	18.16
1-Пентен	—	—	—	0.8	2.5
1,3-Циклопентадиен	—	—	—	1.07	3.83
Циклопентен	—	—	—	0.9	2.42
1,5-Гексадиен	—	—	—	0.54	1.57
2-Метил-2-пропен-1-ол	1.02	1.96	2.34	2.1	1.79
Триэтиламин	6.56	6.82	6.96	5.75	4.29
Циклогексанон	—	—	—	0.27	0.49
2-Пропениловый эфир 2-пропеновой кислоты	—	—	1.07	3.04	1.68
1-Пентанол	—	—	0.1	0.29	0.24
Циклопентанон	—	0.11	1.84	4.7	4.48
2-Метил-2-пропеновая кислота	0.58	1.67	2.85	2.35	1.1
1-Циклопропил-2-пропен-1-он	—	—	0.11	1.42	1.17
2-Метил-2-циклопентен-1-он	—	—	0.15	1.64	2.19
2-Циклогексен-1-он	—	—	0.17	3.7	3.54
5-Гексеновая кислота	—	0.74	1.95	1.63	3.28
Гексановая кислота	—	0.12	0.36	0.29	0.35
1-Метил-2-пирролидинон	1.66	1.8	2.17	1.04	0.73
2-Оксепанон	49.34	47.98	43.59	38.76	32.05
2-Метилбензол-1,3-диизоцианат	4.05	3.51	3.48	2.45	2.15
1-Метилбензол-2,4-диизоцианат	9.81	8.82	8.32	5.4	4.34
2-Метил-1,3-диаминобензол	1.52	1.38	0.98	0.81	0.5
4-Метил-1,3-диаминобензол	1.35	1.02	0.95	0.8	0.61
Гептиловый эфир цикlopентакарбонической кислоты	6.6	4.98	4.18	1.25	0.28

Примечание. «—» — не обнаружено.

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

Таблица 5
Идентифицированные компоненты четырех фракций конденсированных продуктов [19]*

Температура дистилляции фракции, °С	Идентифицированный продукт			
	250°С	300°С	350°С	400°С
-196÷-140	СО ₂	Пропилен, СО ₂	Пропилен, СО ₂	Пропилен, СО ₂
-140÷-60	Ацетальдегид, С ₃ Н ₆ О изомеры	Формальдегид, ацетальдегид, С ₃ Н ₆ О изомеры	Формальдегид, ацетальдегид, С ₃ Н ₆ О изомеры	Формальдегид, ацетальдегид, С ₃ Н ₆ О изомеры
-60÷-40	Вода	Вода	Вода, высокомолекулярные фрагменты полиола	Вода, высокомолекулярные фрагменты полиола
-40÷25	Низкомолекулярные фрагменты полиола, толуолдиизоцианат	Низкомолекулярные фрагменты полиола, толуолдиизоцианат	Высокомолекулярные фрагменты полиола	Высокомолекулярные фрагменты полиола

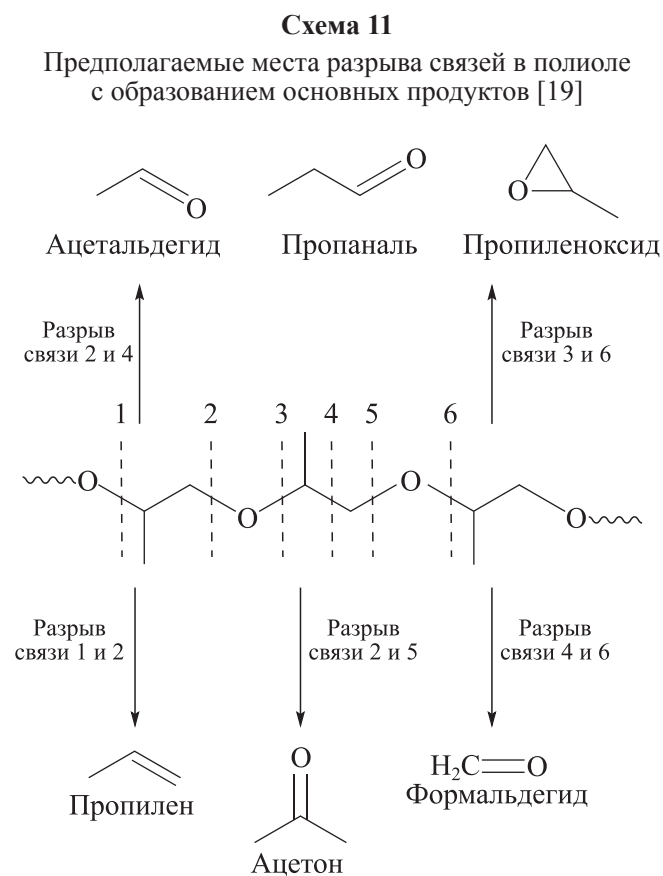
ния сложноэфирной связи в уретане с последующей дегидратацией и переносом водорода; а 1-пентена, 1,5-гексадиена, 2-метил-2-пропен-1-ола, представляющих собой соединения с терминальной двойной связью, — в процессе диссоциации уретана до первичного амина, олефина и СО₂.

Разложение эластичного пенополиуретана (изоцианатный индекс 1.08, табл. 1) на основе толуолдиизоцианата и простого полиэфирполиола ($M_r = 3000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$) [19] при низких температурах протекает по двум конкурирующим направлениям разрыва уретановых связей — деполимеризация пенополиуретана с выделением толуолдиизоцианата и полиола и диссоциация уретановых связей с выделением диаминотолуола, СО₂ и полиольных цепей с концевыми алкеновыми группами (схема 2) [17], среди направлений разложения преобладает первый процесс. Выделение СО₂, образующегося в процессе разрыва уретановой связи через четырехчленное и (или) шестичленное переходное состояние (схема 2) [17], наблюдается в течение всего процесса разложения полиуретана [19], но в продуктах деградации не были обнаружены амины. Это говорит о том, что они сразу при образовании взаимодействуют с изоцианатами с образованием полимочевины (схема 4) [63]. В газовой фракции уже при 300°С были идентифицированы помимо СО₂ водород и метан, выделение которых продолжалось вплоть до 400°С.

Вторую стадию деградации полимера можно отнести к вторичным процессам разложения, в частности, полиола и полиоловой цепи с концевыми алкеновыми группами, формирующейся на первой стадии.

Среди продуктов преобладали конденсирующиеся пропилен, формальдегид, ацетальдегид, изомеры С₃Н₆О (пропаналь, пропиленоксид, ацетон) и низко/высокомолекулярные фрагменты полиольных цепей (табл. 5), образующиеся в результате случайного разрыва связи С—С и С—О (схема 11).

Извлечение составляющих 2,4- и 2,6-толуолдиизоцианата при пиролизе гибкого полиуретана на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипата (8—35 мас%



* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

толуолдиизоцианат) в процессе пиролиза при 600°C составляет 47% [22].

Наличие антипирена в структуре пенополиуретана на основе толуолдиизоцианата (изоцианатный индекс 1.08, табл. 1) значительно меняет ход процесса разложения полимера [27]. В отличие от двухэтапного разложения пенополиуретана [19] добавка 13 мас% полифосфата аммония в структуру гибкого полимера [27] приводит к деструкции полимера в четыре стадии, две из которых связаны с разложением антипирена до полифосфорной кислоты и фосфатных фрагментов. Образование летучих продуктов наблюдается при более низких температурах, чем в [19]. Это связано с тем, что первичное расщепление уретановых связей полимера посредством деполиконденсации катализируется кислотными гидроксильными группами, формирующимися при разложении антипирена [27]. Также добавка 13 мас% полифосфата аммония в структуру полиуретана способствует увеличению выхода полукокса (20 мас% при 360°C), тогда как при разложении чистого полимера при 360°C образуется всего 6 мас% твердого остатка, т. е. антипирен способствует процессу коксования продуктов. Исследования продуктов разложения термостабильного полимера показали [27], что вместо формальдегида, ацетальдегида и изомеров C₃H₆O из чистого полиуретана [19] образуются аммиак и пропаналь в большем количестве из термостойкого полимера. Наличие 2,5-диметил-1,4-диоксана в конденсируемой фракции [27] связано с каталитической реакцией конденсации полиольных групп в присутствии полифосфата (схема 12).

Пиролиз изношенных матрасов (табл. 1) на основе гибкого пенополиуретана [29, 30] в атмосфере N₂ протекает в три стадии (275, 380 и 700°C) в отличие от пиролиза полимеров [13, 14]. Появление третьего этапа при 700°C в процессе пиролиза обусловлено разложением при данной температуре CaCO₃, содержащегося в составе пенополиуретана. При термической обработке полимера при низких температурах преобладающими продуктами являются газообразные

аммиак, цианистый водород и нитрильные соединения (табл. 6) [30], тогда как повышение температуры до 850°C способствовало росту выхода полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов (бензонитрил, анилин, хинолин, инден и т. д.). Образование большего количества аммиака при 550°C в атмосфере азота, чем при 850°C, связано с гидрированием цианистого водорода.

Основными продуктами, полученными в процессе пиролиза полиуретана, являются низшие C₁₋₆ алканы и алкены, такие как пропилен, метан, этилен, этан, 1,3-бутадиен, пропан, ацетилен, бензол. В результате пиролитического разложения полиуретана образовывалось значительное количество неконденсирующихся соединений (альдегиды, кетоны, нитрилы и т. д.): 429 ppm при 550°C и 168 ppm при 850°C, количество азотсодержащих компонентов составляло 490 ppm при 550°C и 2370 ppm при 850°C. Пропилен является преобладающим продуктом вследствие разложения полиуретана, простого полиэфира и алифатических оксигенированных соединений, присутствующих в структуре полиуретана, и при 550, и при 850°C.

Изучение процесса образования токсичных полициклических ароматических углеводородов показало, что значительное выделение полиароматических соединений наблюдается при пиролизе при 850°C, например, доля нафталинов в данных условиях достигает 4400 ppm (рис. 1), доля всех полициклических ароматических углеводородов — 6871 ppm. Образование значительного количества полиароматических углеводородов в инертной атмосфере при повышенных температурах обусловлено процессами ароматизации соединений (дегидрирование насыщенных углеводородов, циклизация, реакция Дильса-Альдера) с образованием бензола, затем нафталина, далее фенантрена и т. д. [39].

Основными азотсодержащими соединениями являлись бензонитрил и его замещенные производные, анилин, индол, изохинолин, бензолизоцианат и хинолон [30].

Схема 12

Процесс разложения полиолов, катализируемый кислотными группами антипирена, входящего в состав полиуретана [27]

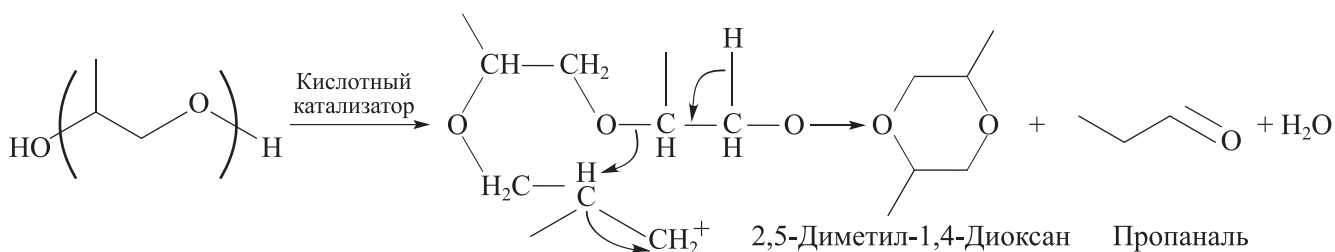


Таблица 6
Продукты пиролиза полиуретана в ppm (550–850°C, N₂) [30]*

Компонент	550°C, N ₂	850°C, N ₂	Компонент	550°C, N ₂	850°C, N ₂	Компонент	550°C, N ₂	850°C, N ₂
Газовая хроматография в сочетании с детектором теплопроводности								
NO	103	132	Пропилен	98	18	1,3-Бутадиен	5710	7915
NH ₃	20	12	Пропин	378	759	н-Пентан	117	
CO ₂	14	15	Ацетилен	169	6344	изо-Пентан	337	—
CO	27	31	изо-Бутан	340	—	1-Пентен	737	
Метан	28	135	н-Бутан	—	1437	1-Гексен	284	—
Этан	12	6859	изо-Бутен	2379	159	1-Гептен	224	—
Этилен	18	103	цис-2-Бутен	1237	229	Бензол	821	33
Пропан	11	332	2-Бутин	—	648	Ксилолы	2262	—
Сумма	183	317						
Газовая хроматомасс-спектрометрия								
CH ₃ CHO	201	—	2-Пропанон	30	—	Этинилэтилен	—	13
Пропен	115	48	CH ₂ =CHCN	2617	12	Диизопропиловый эфир	20	—
H ₂ CN	24	54	Пропаналь	13	—	1,3-Циклопентадиен	—	7700
HCHO	37	—	CH ₃ CN	1337	12	2-Метилпиридин	—	15
Ацетон	43	555	CH ₃ OH	4358	1953	Метилглиоксаль	9514	—
Сумма	429	169				Тетраметилоксиран	6279	—

Примечание. «—» — не обнаружено, концентрация ниже 10 ppm.

Как и в случае образования полиароматических углеводородов, наибольший выход хлорбензолов [30], среди которых преобладал хлорбензол, достигался при пиролизе при повышенных температурах — 360 ppm (табл. 7). Повышение температуры процесса в случае пиролиза полимера приводит к значительному росту выхода полихлорированных диоксанов, фуранов и бензолов, наибольший выход которых достигался при 850°C.

Разложение полиуретанов на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата. Основное применение изомерных 2,2'-, 2,4'- и 4,4'-метиленидифенилдиизо-

цианатов — производство жестких полиуретанов и пенополиуретанов, полиизоциануратов, обладающих высокими теплоизоляционными свойствами (строительный теплоизоляционный материал, декоративные панели, монтажная пена, изоляционный материал холодильных установок), а также строительных адгезивов (герметиков, клеев и т. д.) [17, 22, 23, 31–37, 39–49]. Жесткие полиуретаны представляют собой сегментированные полимеры, состоящие из мягких (полиолы, полиэферы) и жестких (4,4'-метиленидифенилдиизоцианат) сегментов (схема 13).

Таблица 7

Выход хлорированных ароматических соединений в продуктах пиролиза полиуретана при 550 и 850°C [30]**

Компонент	Пиролиз 550°C, N ₂	Пиролиз 850°C, N ₂
Хлорбензол, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензол	42 ppm	360 ppm
Хлорфенолы	4 ppm	2 ppm
Полихлордибензо- <i>n</i> -диоксаны и фураны	75 ppm	2375 ppm
Полихлорбензолы	289 ppm	1419 ppm

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

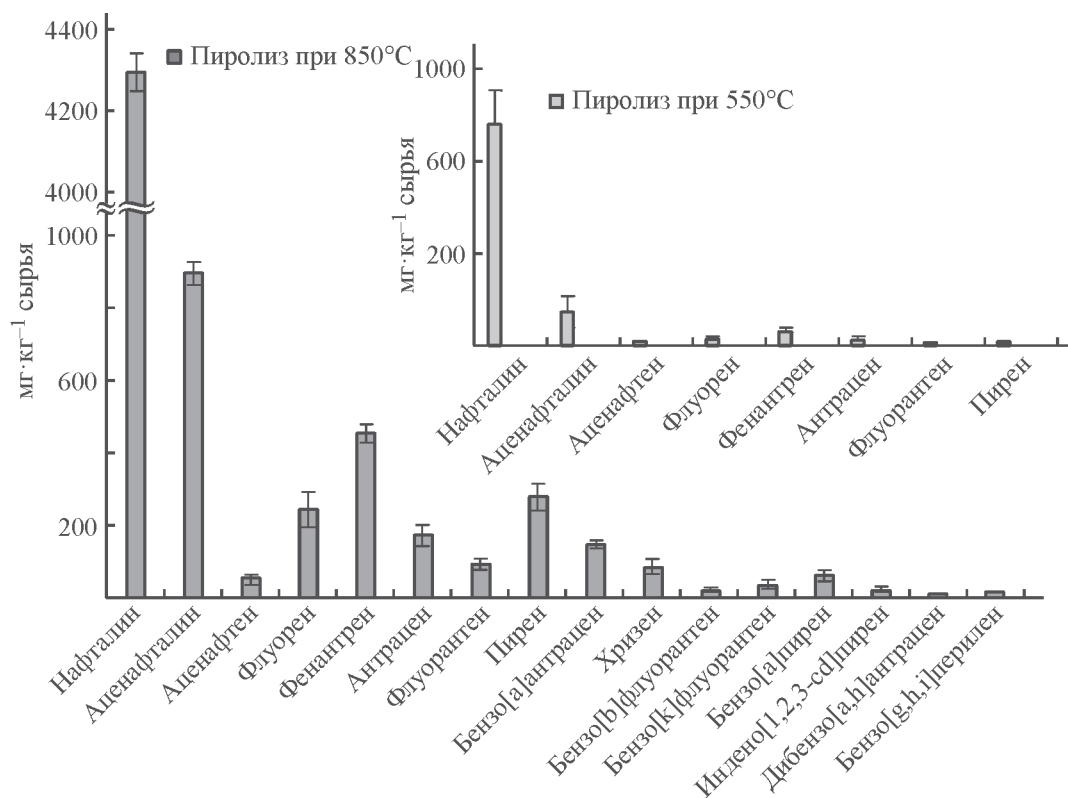


Рис. 1. Выход основных полициклических ароматических углеводородов, образующихся в результате пиролиза гибкого пенополиуретана при различных температурах [30].*

Исследование разложения полиуретанов на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и полиэтиленгликоля различных молекулярных масс в N₂ (схема 14) [17] показало, что процесс пиролиза полимера, содержащего низкомолекулярный полиол ($M_r = 200$ г·моль⁻¹), протекает до образования 20 мас% твердого остатка, тогда как полимер на основе высокомолекулярного полиэтиленгликоля ($M_r = 2000$ г·моль⁻¹) разлагается с формированием 8 мас% полукокса при 650°C. Основные потери массы во всех случаях пиролиза происходят в интервале температур 300–450°C.

Термическое разложение полиуретана, в составе которого содержится полиол ($M_r = 200$ г·моль⁻¹), протекает с образованием CO₂ при температурах 150–650°C, метана (440–650°C), NH₃ (440–650°C), HCN (450–650°C), *n*-толуидина/анилина (330–600°C) и полиэфирной цепи (240–600°C), содержащей виниловую и этоксиэфирную группы (табл. 8). Аналогичные продукты были получены и при пиролизе полиуретанов на основе полиолов с $M_r = 400$, 1000 и 2000 г·моль⁻¹, за исключением того, что в

процессе их разложения наблюдалось большее выделение воды при температуре 360–650°C и CO в интервале 260–540°C.

Полиуретан, содержащий помимо диизоцианата поли(1,4-бутиленгликоль) и диаминофенилметан [23], использующийся в качестве удлинителя цепи, разлагается в два этапа: при 270°C происходит выделение удлинителя цепи и образование аминзамещенных соединений посредством перегруппировки изоцианатных групп; повышение температуры до 400°C способствует выделению продуктов разложения поли(1,4-бутиленгликоля).

Пиролиз отходов пенополиуретановых пластиков (изоляционный материал холодильных установок, табл. 1), содержащих хлорфторуглероды (фреоны), исследовали в [31] с целью изучения механизма разложения материала и образования различных галогензамещенных соединений. Значительная потеря массы (60.7%) при разложении полимера происходит в интервале температур 236–411°C, повышение температуры до 630°C способствовало дальнейшей деструкции полиуретана с образованием 27.69 мас% твердого остатка. Процесс пиролиза полиуретана можно разделить на четыре стадии, учитывая выделяющиеся продукты (схема 15): на начальной стадии

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

Схема 13

Структура сегментированного полиуретана

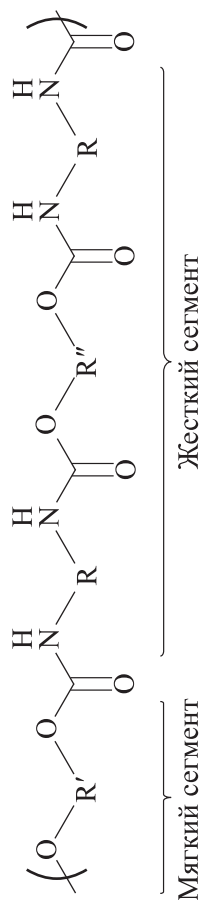


Схема 14

Структура полиуретана на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и полиэтиленгликоля [17]

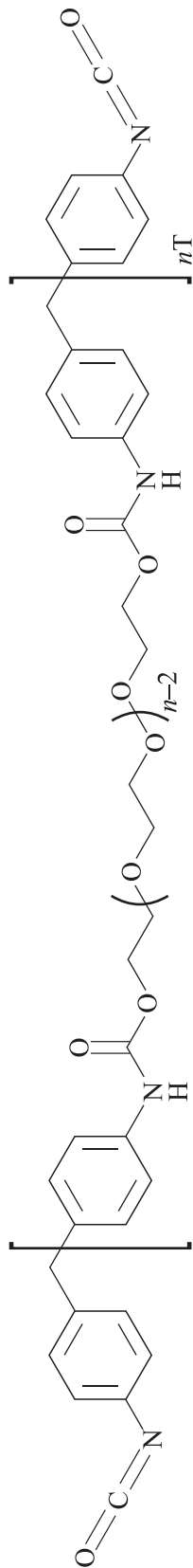


Таблица 8

Продукты пиролиза полиуретана на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и полиэтиленгликоля молекулярной массы 200 г·моль⁻¹

Температура, °С		Компоненты	Температура, °С		Компонент
330–440	440–700		330–440	440–700	
+	+	<i>n</i> -Толуидин	-	+	Бензол
+	+	2-(Фенилметил)бензоламин	-	+	Толуол
+	+	4,4'-(Метилен- <i>бис</i>)бензоламин	-	+	<i>n</i> -Ксилол
+	+	3,3'-Аминодифенилметан	-	+	Анилин
+	+	1,1'-Бифенил-3,3'-диметил-4,4'-амин	-	+	<i>m</i> -Толуидин
-	+	4-Метилбензонитрил	-	+	<i>m</i> -Этиланилин
-	+	3-Метилдифениламин	-	+	5-Метилхинолин
-	+	3,4-Метилбензоламин	-	+	

Примечание. «+» — обнаружено, «-» — не обнаружено.

($T < 200^\circ\text{C}$) часть сложноэфирных связей расщепляется с образованием ароматических нитросоединений и простых эфиров, которые в свою очередь при повышении температуры (второй этап, $200\text{--}500^\circ\text{C}$) разлагаются на дибутиловый эфир и нитробензол, а фреоны — частично на HCl и HF . На третьем этапе ($500\text{--}700^\circ\text{C}$) происходит взаимодействие галогеноводородов с продуктами разложения дибутилового эфира с образованием галогенпроизводных углеводородов, также выделяются низкомолекулярные газообразные соединения. Проведение процесса при более высоких температурах способствует разложению галогенсодержащих фреонов.

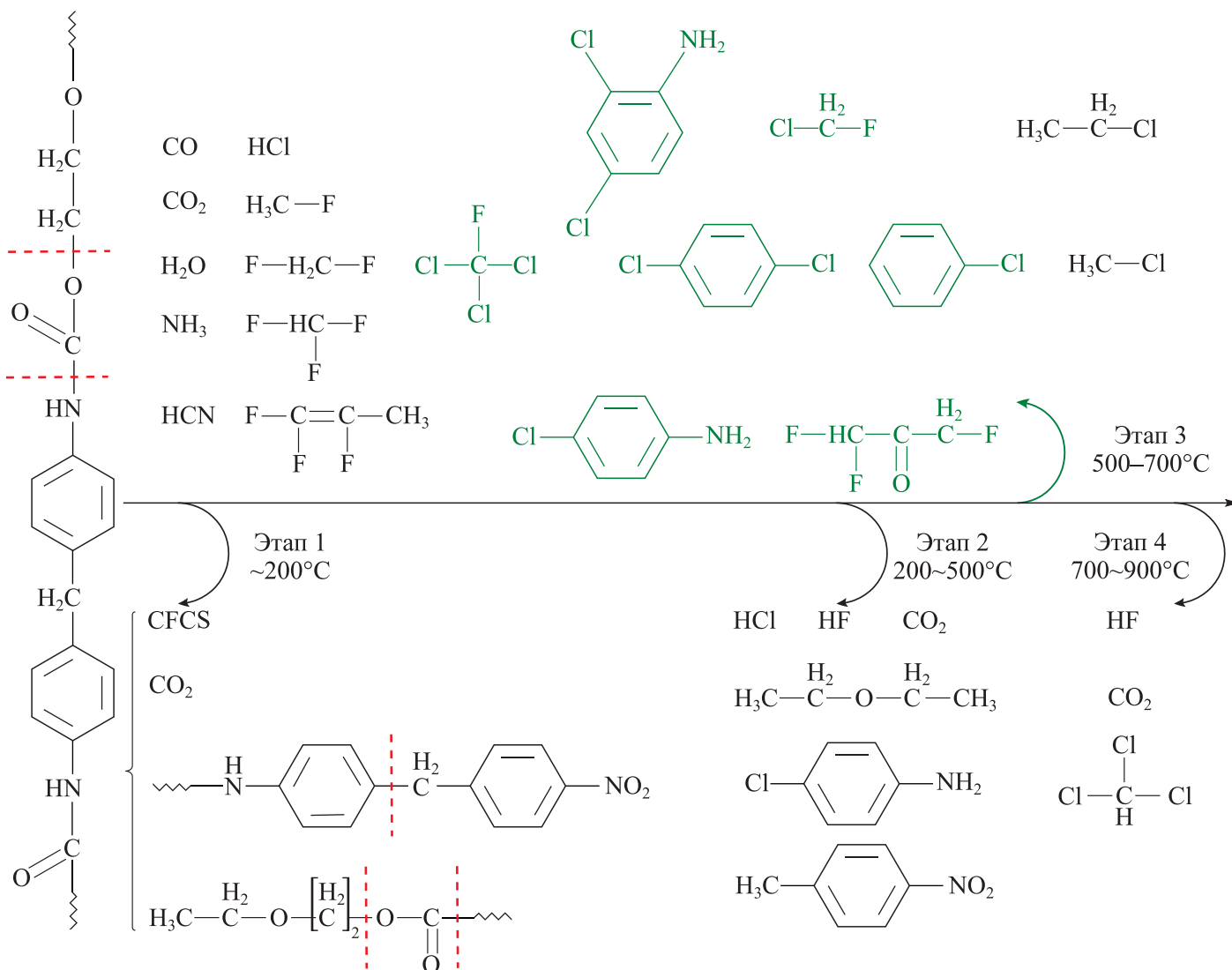
Выделение наибольшего количества HCl в процессе пиролиза пенополиуретана наблюдается при температурах $500\text{--}600^\circ\text{C}$, NH_3 и H_2O — $550\text{--}750^\circ\text{C}$, HCN , фторметана CH_3F , хлорметана CH_3Cl , дифторметана

CH_2F_2 , трихлорметана CHCl_3 , хлорэтана $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ — $600\text{--}750^\circ\text{C}$, HF — $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Помимо указанных газообразных хлорзамещенных углеводородов в газовой фазе были обнаружены трифторметан CHF_3 , дихлорметан CCH_2Cl_2 , трифторпропен $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3$, трифторацетон $\text{C}_3\text{H}_3\text{F}_3\text{O}$, хлорбензол $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$, *o*-хлоранилин $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClNH}_2$, трихлорформат CClF_3 , дихлорбензол $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 2,4-дихлоранилин $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2\text{NH}_2$, пентахлорбензол C_6HCl_5 .

Высокотемпературный пиролиз ($1000\text{--}1300^\circ\text{C}$) отходов полиуретановых пластиков (изоляционный материал холодильных установок, табл. 1) в реакторе с неподвижным слоем в потоке N_2 [32] проводили с целью исследования механизма образования сажи. Большинство образующихся в процессе пиролиза полиуретана углеводородных соединений, алифатических и ароматических, при повышении температуры

Схема 15

Схема разложения полиуретана и выделения галогенпроизводных фреонов [31]



подвергаются крекингу и риформингу с выделением газообразных компонентов (C_{2-6}), также полимеризации в полициклические ароматические соединения, имеющие от одного до четырех бензольных колец (табл. 9). Выход сажи при $1000^{\circ}C$ и 2 с составляет 11 мас%, тогда как при $1300^{\circ}C$ и 0.2 с — уже 24.5%, при этом доля смолы снижается с 36.3 до 19%, а выход пиролизных газов соответственно растет с 36.3 до 40.6%. Значительную часть газов составляет водород, образуемый в процессе циклизации и дегидрирования углеводородов с образованием полиароматических соединений, 51.7–69.80%, доля которого увеличивается с ростом температуры. Помимо него обнаружены оксиды углерода, метан, этилен и ацетилен. Большая часть полициклических ароматических углеводородов с 4 и более кольцами начинают образовываться при 1100 – $1200^{\circ}C$ (табл. 9).

При высоких температурах происходит разрушение полимерной сетки с образованием 4,4'-метилен-

дифенилдиизоцианата в качестве основного продукта, разрывы связей C—N и CO в котором приводят к образованию 4,4'-диаминодифенилметана, анилина, метиланилина и бифенила и CO, CO₂. Разложение ароматических соединений до бензола и бензольного радикала и дальнейшее присоединение ацетилена по реакции Дильса–Альдера и взаимодействие радикалов друг с другом приводит к образованию ароматических соединений, имеющих от двух и более колец. Подобное увеличение молекулярной массы и дальнейшая конденсация подобных частиц способствует образованию небольших кластеров, частиц сажи, агломерация которых приводит к росту размера частиц до 20–50 нм.

Исследование термического разложения жестких пенополиуретанов (индекс NCO 30%) на основе полимерного 4,4'-метилдифенилдиизоцианата с/без трис-(1-хлор-2-пропил)фосфата и модифицированного арамидного волокна в качестве антипиренов про-

Таблица 9

Выход ароматических соединений (%), обнаруженных в саже, полученной в процессе пиролиза отходов полиуретана при 1000 – $1300^{\circ}C$ [32]*

Компонент	$1000^{\circ}C$	$1100^{\circ}C$	$1200^{\circ}C$	$1300^{\circ}C$
1-Этенил-4-метилбензол	—	0.97	—	—
Нафталин	15.13	—	—	—
Бифенил	1.27	—	—	—
Бифенилен	12.57	2.27	—	—
Флуорен	1.42	—	—	—
Фенантрен	24.3	14.81	5.34	—
Антрацен	—	2.48	10.23	0.94
1,4-Дигидро-1,4-этенантрацен	—	—	—	1.92
4Н-Циклопентан(def)фенантрен	1.36	1.95	—	—
2-Фенилнафталин	0.93	0.48	—	—
Флуорантен	22.6	54.49	11.04	—
Перилен	—	—	42.23	—
Бензо(е)пирен	—	0.69	—	32.45
Пирен	—	—	—	0.78
Бензо(е)аценафтилен	—	—	—	7.43
Бензо(с)фенантрен	—	0.38	—	—
Бензо(ghi)флуорантен	5.16	20.09	—	—
Бензо(а)антрацен	—	0.57	10.54	—
Нафтацен	1.7	—	—	1.12
Трифенилен	2.29	—	3.53	10.24

Примечание. «—» — не обнаружено.

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

водили [33] при температурах 100–700°C. На первом этапе (100–200°C) деструкция полимера приводит к выделению вспенивателя, 1,1-дихлор-1-фторэтана, метилхлорида, метоксифлурана, воды, диметилового эфира, низкомолекулярных спиртов, полиола и изоцианатов (схема 16). При 200°C начинают разлагаться антипирены до триэтилфосфата, 1-хлор-2-пропанолфосфата и 2-бутилметилфосфонофлуоридата. Повышение температуры до 200–300°C приводит к разрыву связи —CN в изоцианатах с выделением газообразного аммиака; при 300–350°C происходит разложение изоцианатов. На следующем этапе (350–500°C) происходит обезвоживание полиола, катализируемое фосфорной кислотой, с образованием виниловых эфиров, замещенных 1,4-диоксанов (1,4-диоксан-2,5-дион, 2,5-диметил-1,4-диоксан) [64], CO₂, воды, олефинов, полимочевины. При температуре выше 500°C остатки материала продолжают разлагаться на летучие компоненты (алифатические спирты с разветвленными цепями (1-метокси-2-пропанол, изопропиловый спирт, 1,1'-окси-бис-2-пропанол), бензолалкилы, CO₂) [33].

При 250°C пиролиз жесткого полиуретана (табл. 1) [34] сопровождается разрывом уретановой связи с выделением летучего 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата, 1,1'-оксиди-2-пропанола и 1,1'-[(1-метил-1,2-этандинил)-бис-(окси)]-2-пропанола, образующихся при разложении полипропиленгликоля. Дальнейшее повышение температуры пиролиза до 340°C приводит к разложению жестких сегментов с выделением замещенного пропанола, 2-гидрокси-1-(гидроксиметил)этилового эфира гексадекановой кислоты и небольшого количества диизоцианатов, которые затем дегидратируются до анилинов (4,4'-метилениданилин и *n*-метоксибензилиден-*n*-анилин). При $T > 460^\circ\text{C}$ из полимерной сетки выделяются многоатомные 1,2-пропандиол, дипропиленгликоль, 2-(2-гидроксипропокси)-пропанол-1 и алифатические 17-метилморфинан-3-ол и 2-метил-6-метиленоктан-2-ол и происходит разрушение жесткого сегмента с образованием 1,1'-[(1-метил-1,2-этандинил)-бис-(окси)]-2-пропанола, 4,4'-диаминодифенилметана и простых эфиров (глицерилмоноолеат и глицериновый эфир жирных кислот).

В [35] пиролиз отработанных полиуретановых шин (табл. 1) при 350 и 600°C приводил к образованию в основном 4,4'-диаминодифенилметана и 2-гексена в пиролизном масле и CO, метана и ацетилена — в газовой фазе (схема 17). Помимо них были получены алканы, алкены, бензол и его производные, NH₃, кетоны, сложные и простые эфиры, кислоты и спирты. При 350°C в продуктах преобладали макромолекулы, такие как октадециловый эфир гексадека-

новой кислоты (9.02%) и диоктиловый эфир (7.49%), доля которых снижается при повышении температуры до 0.16 и 0.68% соответственно. Повышение температуры способствует разложению изоцианатов до бензола и его производных. Кислородсодержащие соединения, такие как пропаналь, тетрагидрофуран, 3-гидрокси-2-бутанон, 2-метил-3-пентанол, 2-гидрокси-3-метил-2-циклопентен-1-он и 2-гексилоксиэтанол, образованы в результате дегидратации полученных спиртов и последующей циклизации соединений.

Влияние скорости нагрева и температуры на образование газообразных продуктов пиролиза жесткого полиуретана на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и пропоксилированного триметилпропана (табл. 1) изучали в [36]. Разложение полиола, приводящее к образованию большинства продуктов, протекает посредством радикального разрыва цепи. В цепи пропоксилированного триметилпропана более слабыми звеньями являются связи C—O, разрыв которых приводит к формированию нестабильного оксида пропилена, который в свою очередь преобразуется в пропаналь. Выделение метана, этана, пропана происходит благодаря взаимодействию радикалов водорода и радикалов, образованных в результате разрыва третичной и четвертичной C—C-связи.

Исследуя эволюцию образования газовой фракции, можно выделить четыре диапазона температур (табл. 10):

— 250–350°C — исключительное образование CO₂ в результате разрыва уретановой связи полимера и пропилена из пропенилового эфира;

— 350–500°C — выделение этилена, этана, пропана, этанала и пропанала; снижается выход CO₂ (при 400°C не обнаруживается) и увеличивается выход метана;

— 500–650°C — наибольший выход метана, этилена, пропилена и пропанала при 600°C;

— 650–800°C — значительное выделение этилена, пропана, этанала и пропанала при 700°C.

Увеличение скорости нагрева процесса с 10 до 20 град·мин⁻¹ приводит лишь к повышению объема выделяемых газов.

В результате термического разложения жесткого полиуретана, содержащего полиэтиленоксид (табл. 1), в N₂ были получены следующие продукты: фреон 1,1-дихлор-1-фторэтан, наибольший выход которого наблюдался при 165°C, 2-метил-4,6-диизопропилфенол — при 230°C, диэтиловый эфир, 2,2-диметилпентанол-3, метилэтиленоксид-*n*-пропиловый эфир — при 370°C, *n*-метиланилин, метилбензиламин, толуол, этилбензол, этандиаминобензол — при 485°C [37]. Среди газообразных продуктов были идентифицированы CO₂, HCN, диметиловый эфир и NO₂.

Схема 16

Механизм термического разложения полиуретана, содержащего *трис*-(1-хлор-2-пропил)фосфат и модифицированное арамидное волокно в качестве антипиренов [33]

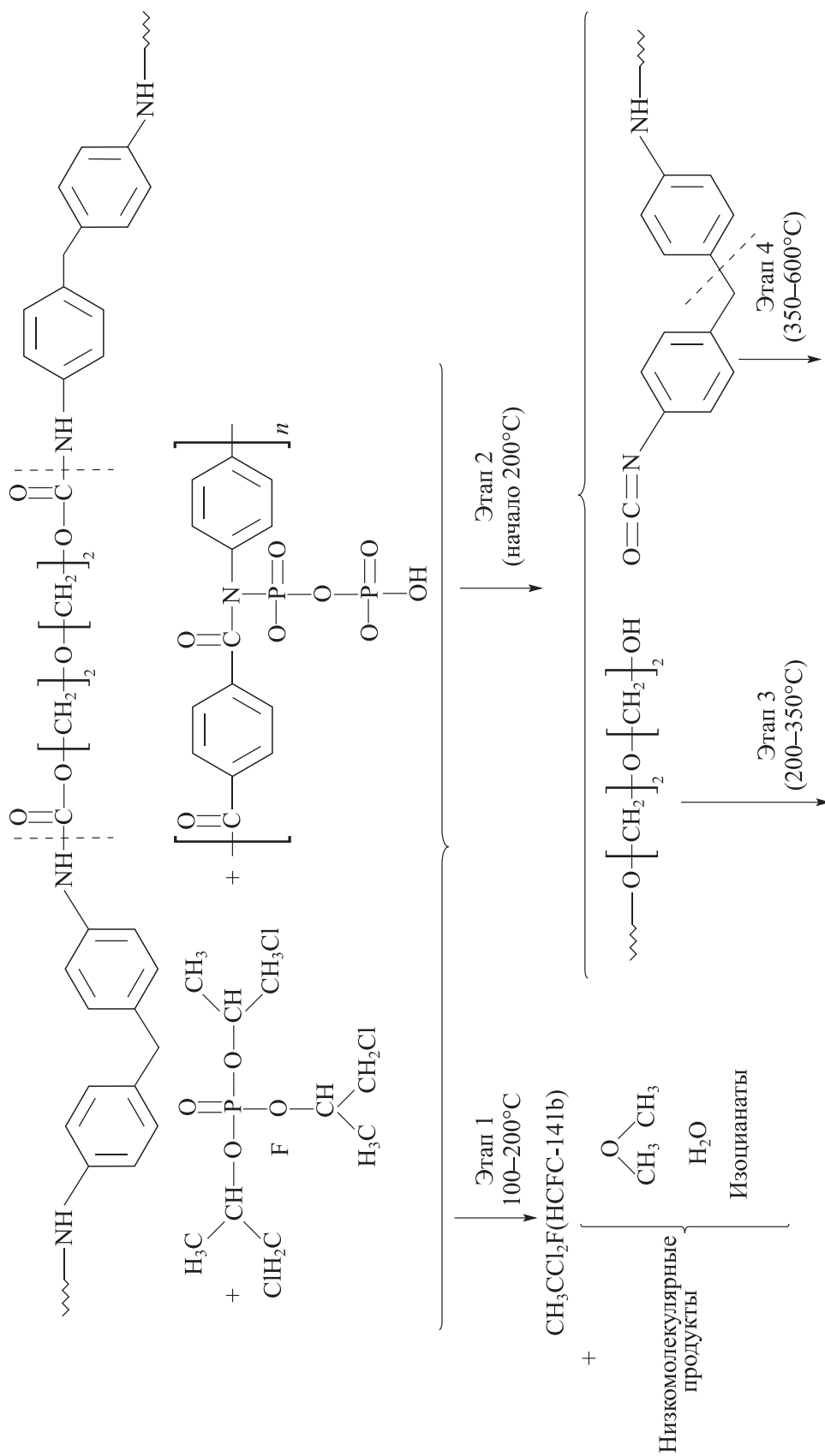


Схема 16 (продолжение)

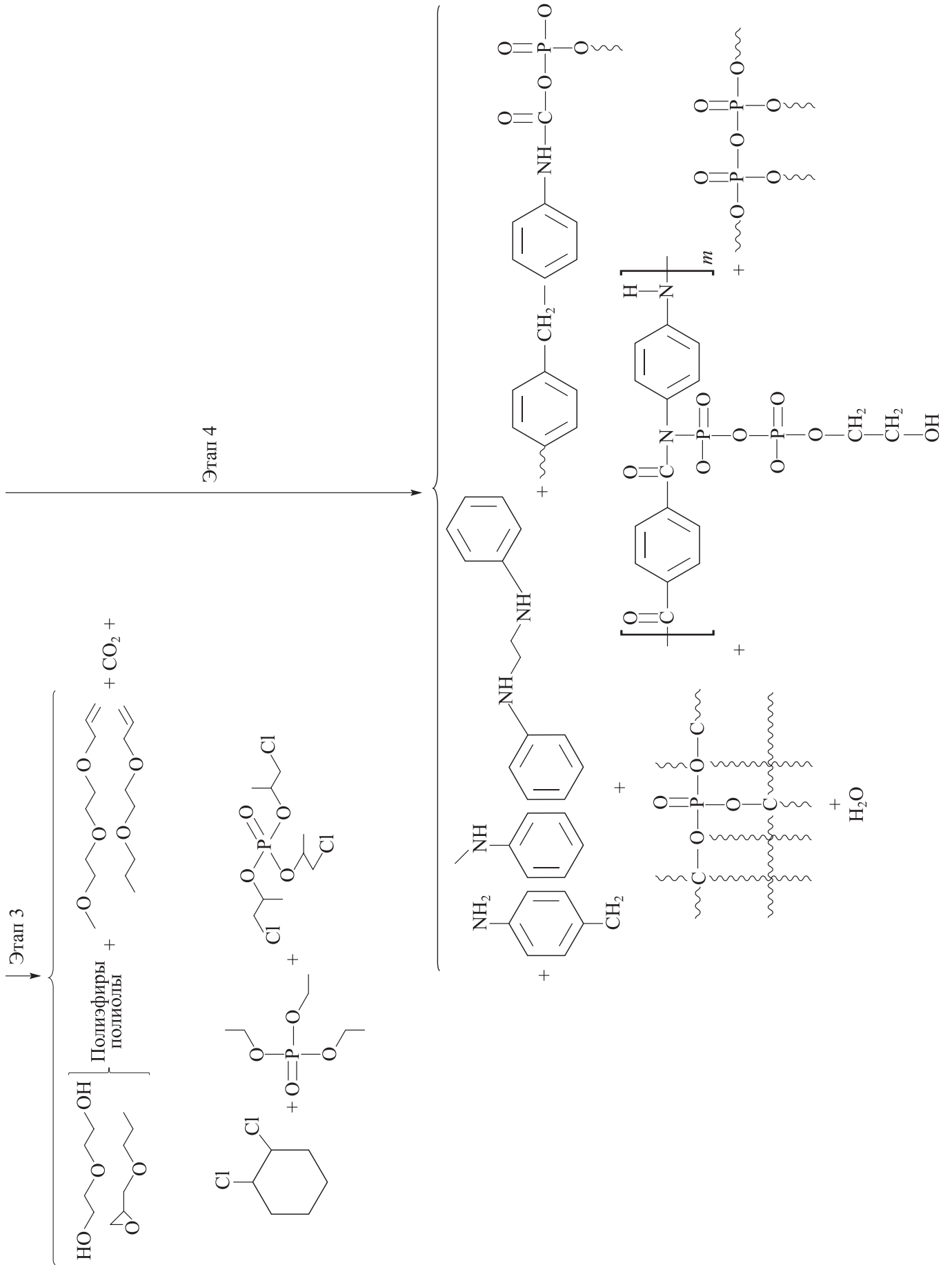


Таблица 10

Площадь хроматографического пика идентифицированного продукта при разложении полиуретана при скорости нагрева 10 (а) и 20 град·мин⁻¹ (б) в N₂ при 275–800°C [36]*

Продукт		275°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
Метан	а	0	7	94	158	282	108	29
	б	0	0	133	240	500	322	189
Этилен	а	0	0	11	11	24	40	14
	б	0	0	20	33	64	120	105
Этан	а	0	0	59	31	7	0	0
	б	0	0	59	106	22	9	6
Пропилен	а	105	598	128	59	98	81	10
	б	0	222	428	288	241	241	106
Пропан	а	0	0	63	0	0	0	0
	б	0	0	33	21	0	0	0
Этаналь	а	0	0	6	0	0	12	0
	б	0	0	13	15	30	39	21
Пропаналь	а	7	32	75	57	82	85	28
	б	0	280	217	154	150	105	26

Продукты пиролиза отходов полиэфира-полиуретана (схема 18) на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и мягких сегментов из полиэтиленоксид-полипропиленгликоля [38] в реакторе с псевдооживленным слоем при различных температурах (700–800°C) полимера представляют собой пиролизный газ (65–66 мас%), состоящий в основном из CO, метана и этилена (табл. 11), и масло (15–18 мас%), содержащее ароматические бензол, нафталин и гетероциклические соединения.

Повышение температуры приводило к большему образованию CO, цианистого водорода и ароматических соединений благодаря большему расщеплению

полимерной сетки, а также снижению выхода смолы, содержащей до 25 мас% кислорода и азота. Диолов и диизоцианатных соединений обнаружено не было, поскольку при повышенных температурах они разлагаются на углеводороды с меньшей молекулярной массой.

Основная потеря массы жесткого термопластичного полиуретанового эластомера на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и тетрагидрофурана (табл. 1) [39] происходит в интервале 300–450°C, в результате пиролиза полимера в N₂ образуется 15 мас% твердого остатка. Процесс разложения полимера начинается с выделения CO₂, H₂O, HCN, низших нитрилов и 1,4-бутиленгликоля, использу-

Схема 18

Структура полужесткого полиуретана, содержащего полиэфир [38]

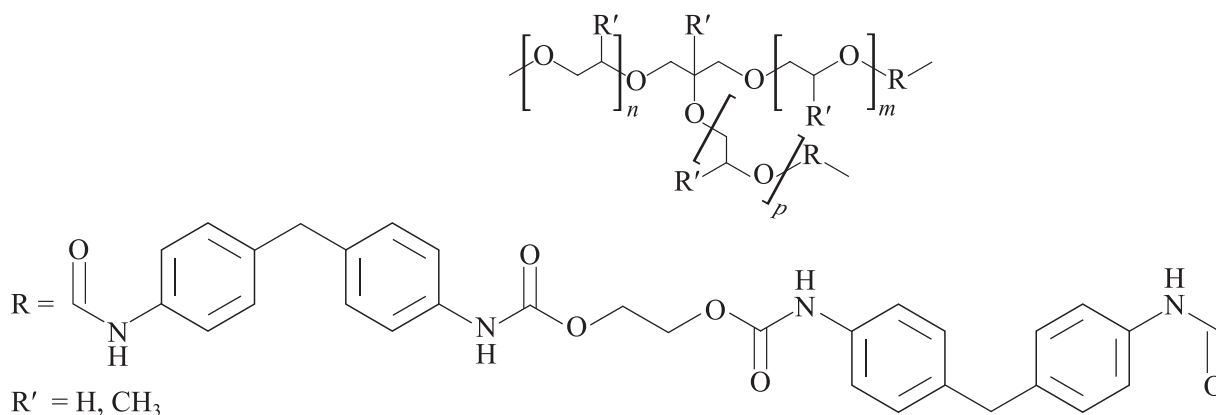


Таблица 11

Массовый баланс (мас%) пиролиза отходов полужесткого полиуретана в реакторе с псевдооживленным слоем (700–800°C, 6 кг, 3.5 ч, скорость подачи сырья 0.5 кг·ч⁻¹, N₂) [38]*

Компонент	700°C	800°C	Компонент	700°C	800°C
CO ₂	1.73	0.89	Метан	16.08	16.68
CO	33.98	35.72	Этилен	7.17	4.89
HCN	0.45	4.19	Пропилен	1.32	0.2
Другие газы	4.6	3.33	Нафтены	<0.01	<0.01
Бензол	1.39	4.67	Толуол	0.14	0.6
Другая ароматика	1.67	3.41	Нафталин	0.39	2.06
Кислородсодержащие компоненты	0.01	<0.01	Анилин	0.9	0.64
Азотсодержащие компоненты	1.52	2.16	Бензонитрил	1.1	1.85
Неидентифицированные соединения	7.93	2.22	Смола	13.49	8.22
Полукокс	2.34	4.86	Вода	3.8	4.14

ющегося в качестве удлинителя цепи. Повышение температуры до 950°C приводит к большему выделению 1,4-бутиленгликоля, выход которого составляет 32.5% при данной температуре, выделению большего количества бензонитрила (1.3%), а также формированию значительного количества полиароматических углеводородов (табл. 12), как и в работе [30].

Влияние различного соотношения твердых и мягких сегментов полиуретановых эластомеров изучали в работах [40, 41, 65]. В [40] проводили быстрый и медленный пиролиз полиуретановых эластомеров (изоцианатный индекс 1.01), синтезированных из 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и политетрагидрофурана (полиол) и имеющих различное соотношение твердый/мягкий сегмент (табл. 13). Разложение сегментированных полимеров при медленном пиролизе

протекало в три этапа. В температурной зоне 280–340°C происходило расщепление жесткого сегмента в полиуретанах 211М, 321М, 431М и 871М с образованием 1,4-бутиленгликоля, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и CO₂. На второй стадии (340–370°C) разложение мягких сегментов в полиуретанах 101, 201, 101М, 211М и 321М сопровождается выделением пиролизатов, содержащих CO₂, полиол, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат и его аминопроизводные. Образование 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата подавляется в результате роста выхода аминозамещенных компонентов. При 370–450°C продолжалась деструкция мягкого сегмента уже во всех полиуретановых эластомерах.

При быстром пиролизе полиуретанов 101 и 101М, не содержащих жестких доменов, образование ди-

Таблица 12

Количества образуемых полициклических ароматических соединений (мг·г⁻¹ сырья) в процессе пиролиза при 800 и 950°C в N₂ [39]**

Соединение	800°C	950°C	Соединение	800°C	950°C
Нафталин	7.2	11.7	Бензо(а)антрацен	0.3	1.8
Аценафтилен	1.8	5.7	Хризен	0.3	2.5
Аценафтен	5.1	0.3	Бензо(б)флуорантен	0.05	1.7
Флуорен	2	0.8	Бензо(к)флуорантен	0.05	1.3
Фенантрен	1.9	6	Бензо(а)пирен	0.05	1
Антрацен	0.5	0.6	Бензо(ghi)перилен	0.01	0.8
Флуорантен	0.2	2.4	Инден	0.01	1
Пирен	0.5	3.3			








* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

Таблица 13

Предполагаемая структура сегментированного полиуретанового эластомера

Условия быстрого пиролиза: 300°C в течение 60 мин; 350, 450, 850°C в течение 10 мин; условия медленного пиролиза: 200–850°C при скорости нагрева 10 град·мин⁻¹ [40]*

Образец	Соотношение 4,4'-метилendifенилдиизоцианат/ 1,4-бутиленгликоль/поли- (окситетраметиленгликоль)	M _n поли(окситетраметилен- гликоля)	Предполагаемая структура сегментированного полиуретана
Полиуретан 101	1:0:1	991	
Полиуретан 101M	1:0:1	1911	
Полиуретан 211	2:1:1	991	
Полиуретан 211M	2:1:1	1911	
Полиуретан 321M	3:2:1	1911	
Полиуретан 431M	4:3:1	1911	
Полиуретан 871M	8:7:1	1911	

Примечание. Голубой блок — мягкий сегмент, желтый блок — жесткий сегмент.

изоцианата, основного мономера, не происходило. Высокая температура процесса способствовала расщеплению полиуретанов до соединений с концевыми аминогруппами. Таким образом, разложение мягких сегментов протекает при более высоких температурах, тогда как жесткие сегменты, содержащие, например, дифенилметан, разлагаются первыми.

Исследование влияния различного соотношения твердых и мягких сегментов полиуретановых эластомеров (изоцианатный индекс 1.01) [41] на селективность разрыва уретановой связи в процессе пиролиза полимера при 800°C показало, что уретановые связи в жестких сегментах расщепляются через переходное состояние с шестичленным кольцом (схема 19а) [65] с образованием концевых ненасыщенных алкильных и карбаминных кислотных групп (R—NHCOO), которые в свою очередь разлагаются на амины и CO₂. В полиуретанах с высоким содержанием мягких сегментов (схема 19б) [65] разрыв уретановых связей протекает через переходное состояние с четырехчленным кольцом с выделением концевых изоцианатных и гидроксильных групп, т. е. изоцианатов и спиртов. Таким образом, селективность процесса [41] может быть объяснена различными конформациями уретановых связей: в доменах жесткого сегмента — водородными связями между звеном N—H и C—O групп, а в богатых мягкими сегментами — водородными связями между N—H в уретане и C—O в полиоле.

Увеличение изоцианатного индекса жестких пенополиуретанов на основе простого полиол-полиэфира

(табл. 1) с 1.05 до 2 [43] приводит к уменьшению числа различных продуктов пиролиза. Это обусловлено тем, что чем выше индекс, т. е. чем большее количество диизоцианата используется в синтезе полимера, тем выше степень сшивки.

В отличие от пиролиза полиуретанов на основе толуолдиизоцианата и изофорондиизоцианата (табл. 1) [23] в процессе термического разложения жесткого полиуретана практически весь 4,4'-метилendifенилдиизоцианат подвергается перегруппировке изоцианатной группы с образованием диаминодифенилметана. Аналогичный результат наблюдался при пиролизе жесткого полиуретана [22]. При термической обработке полиуретана на основе поли(диэтиленгликоль)адипата (табл. 1) при 600°C доля извлечения 4,4'-метилendifенилдиизоцианата составила 7%, тогда как в случае разложения полимеров на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипата и поли(1,6-гексиленгликоль)адипата весь диизоцианат превращался в диамин. Увеличить долю выхода 4,4'-метилendifенилдиизоцианата при пиролизе жесткого полиуретана на основе поли(1,4-бутиленгликоль)адипата с 0 до 13% удалось повышением скорости потока газа-носителя с 50 до 200 мл·мин⁻¹.

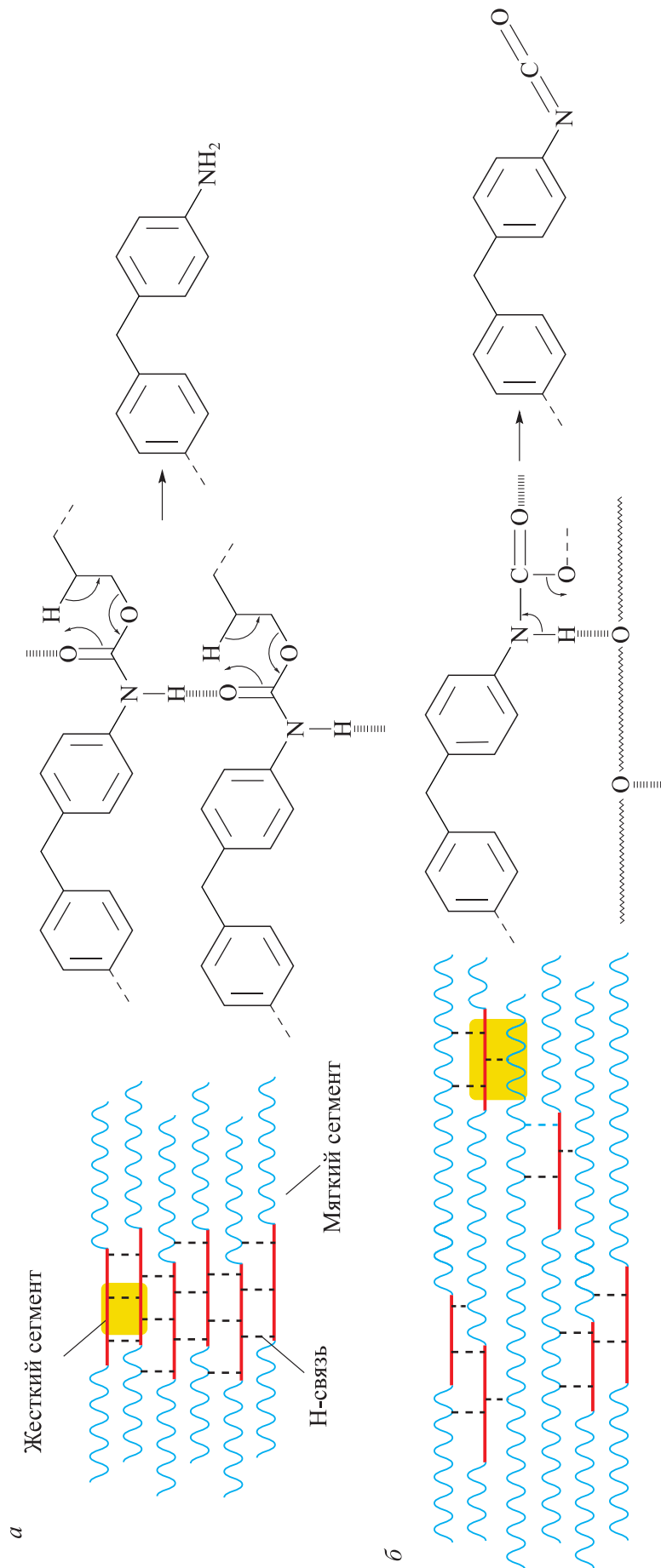
В работе [44] термическое разложение теплоизоляционного материала из жесткого пенополиуретана на основе полимерного 4,4'-метилendifенилдиизоцианата и простого полиэфирполиола (индекс NCO 30.8%, табл. 1) исследовали в инертной атмосфере. Основная потеря массы при пиролизе полимера наблюдается при 343°C и продолжается вплоть до 400–480°C. В инертной среде полимер при низких температурах разлагается по двум направлениям:

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

Схема 19

Механизм разложения жесткого сегмента (а) в полимерах, содержащих 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат, 1,4-бутиленгликоль и поли(окситетраметилэтиленгликоль) (полиол, 991 г·моль⁻¹) в соотношении 2:1:1 и 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат/1,4-бутиленгликоль/полиол (1911 г·моль⁻¹) в соотношении 3:2:1, и жесткого сегмента, окруженного мягкими сегментами (б) 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат/1,4-бутиленгликоль/полиол (1911 г·моль⁻¹) в соотношении 2:2:1

Условия пиролиза: 800°C, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, He [41]



при 200°C начинается выделение воды, диметилового эфира, изоцианатов из алифанатов и при 230°C происходит расщепление уретановой связи в структуре полимера на полиолы, которые в свою очередь разлагаются при 250–450°C на CO₂, спирты и эфиры, содержащие олефины, и 4,4'-метилендифенилдиизоцианат и его олигомеры, разлагающиеся при 300°C на CO₂, HCN, метаннитрил и метилендиамин (табл. 14). Дальнейшее повышение температуры (380–560°C) приводит к разложению азотсодержащих соединений на анилин, метилендифенилдиамин и их изомеры.

Разложение коммерческого сегментированного полиуретана на основе 4,4'-метилендифенилдиизоцианата (табл. 1) и поли(тетраметиленгликоль)адипата в потоке N₂ путем тандемного пиролиза протекало в две стадии [45]. На первой ступени (<300°C) в результате расщепления уретановой связи через NH-переход были образованы летучие пиролизаты: 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, его аминокзамещенные производные, 1,4-бутиленгликоль и 1-циклогександиметанол, а также низкомолекулярные олигомеры тетраметиленгликольадипата с концевыми гидроксильными группами. На второй стадии (>300°C) происходит расщепление связей сегмента тяжелого полиэфира и внутримолекулярный обмен с образованием олигомеров циклического сложного эфира тетраметиленгликольадипата, а также дегидратация гидроксильных групп, содержащихся в соединениях, с выделением терминальных ненасыщенных компонентов.

Аналогичные продукты были получены при пиролизе сегментированного полиуретана, состоящего из 4,4'-метилендифенилдиизоцианата и поли(1,4-бутиленгликоль)адипата при 250–325°C в атмосфере

Ar [42, 46]. При низких температурах пиролиза (250–275°C) были обнаружены фрагменты изоцианата, аминокзамещенного производного и 1,4-бутиленгликоля. При повышенных температурах происходит пиролиз и элиминирование поли(1,4-бутиленгликоль)адипата с образованием 1,3-бутандиена, а также внутримолекулярная циклизация диолов и сложных эфиров с выделением большого количества различных олигомеров, не содержащих концевые гидроксильные группы [42]. Также протекает процесс дегидратации при $T > 300^\circ\text{C}$ с выделением полиэфиров с концевыми двойными связями.

При 300°C наблюдается выделение олигомерных пиролизатов с ароматическими аминными и (или) бутенильными концевыми группами [42], что говорит о том, что скорость процесса диссоциации уретановой связи на амин, олефин и CO₂ увеличивается с повышением температуры разложения полимера, а также олигомеров с концевыми алкильными и альдегидными группами, формирующимися в результате свободнорадикальных процессов. Высокая температура способствует разложению азотсодержащих олигомеров, при 325°C в продуктах пиролиза данных компонентов не было обнаружено [42, 46]. Азот в пиролизате находится в основном в форме метилендианилина либо метилированного метилендианилина.

Разложение жесткого пенополиуретана (изоцианатный индекс 1.2) (схема 20) на основе многофункциональных полиэфирполиолов (табл. 1) проводили в пиролизере в атмосфере N₂ [47].

Деструкция жесткого полимера протекает в две ступени — разложение жесткого сегмента (233–350°C) с выделением пенообразователя, CO₂, али-

Таблица 14

Основные продукты, выделяемые при пиролизе жесткого пенополиуретана при температурах 341 и 465°C в атмосфере азота

Основные продукты, полученные при 341°C	Основные продукты, полученные при 465°C
Диоксид азота	Пропаналь
Триметиленоксид	1-Гептен
2-Пропен-1-ол	Толуол
2-Метил-4-октанол	Анилин
2-(2-Гидроксипропоксид)-1-пропанол	Циклический тример диметилсилоксана
Трипропиленгликоль	1,1'-Оксиди-2-пропанол
4-Бензиланилин	<i>n</i> -Метиланилин
4,4'-Метилендианилин	Трипропиленгликоль
	1-[2-(Аллилокси)-1-метилэтокси]-2-пропанол
	4-Бензиланилин
	3,3'-Диаминодифенилметан
	4,4'-Метилендианилин

фатического углеводорода, затем деградация мягкого сегмента, происходящая в интервале температур 350–470°C, с образованием низкомолекулярного спирта и выходом твердого остатка в пределах 18–25% в зависимости от соотношения спирт/кислота. Преобладающими компонентами деструкции мягкого сегмента являются бензол и его замещенные производные, содержащие группы —CH₃, —NCO, —NH₂, а также олефины, алифатический альдегид, спирт и изоцианат. Первый путь разложения полимера обусловлен расщеплением уретановой связи с выделением толуолизоцианата, распадающегося на бензол- и толуолизоцианат и толуол, и 1,6-гексиленгликоля, дегидратация которого приводит к образованию гексанала. Второй путь связан с внутримолекулярной циклизацией и последующей диссоциацией до аминотолуола, CO₂, 1,5-гексадиена, 1-пентена, 5-гексен-1-ола. Наличие бутина-2 можно объяснить процессом диссоциации уретановой связи между изоцианатом и вторичной гидроксильной группой.

Быстрый пиролиз полиуретанового клея (схема 21) на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и различных полиол-полиэфиров (табл. 1) в атмосфере He приводил к образованию более 20 газообразных продуктов (табл. 15) [48].

Помимо основных продуктов, полученных в результате разрыва уретановой группы (табл. 15), в процессе разложения полиолов и вторичных реакций циклизации спиртов, этерификации карбоновых кислот (1)–(3), дегидратации, миграции водорода, декарбоксилирования и циклизации кислот образуются тетрагидрофуран, 3-бутен-1-ол, 1,3-бутадиен, 1-фенил-3-(4-пиридинил)-2-пропен-1-он, циклопентанон, 3-этокси-2-метил-2-циклопентен-1-он, 1,6-диоксациклододекан-7,12-дион, циклические простые и сложные эфиры (схема 22), выход которых растет с повышением температуры.

В работе [49] изучали процесс разложения коммерческого полиуретана DESMOCOLL 540, состоящего из поли(1,4-бутиленгликоль)адипата или 1,6-гексиленгликоля с 4,4'-метиленидифенилдиизоцианатом (табл. 1), в лабораторной печи и в первичном/вторичном реакторе пиролизера Pyroprobe. Повышение температуры первичного пиролиза с 500 до 900°C (табл. 16) при 300°C во вторичном реакторе способствовало снижению выхода твердого остатка, наибольшее количество которого достигалось при 600°C, и соответственно росту выхода продуктов, состоящих в основном из газообразных C_{1–5}-углеводородов (алканы, алкены, олефины, диены). Преобладающими компонентами газовой фазы при максимальных 900°C пиролиза являлись этан-эти-

леновая смесь (6.7%), пропилен (9.4%), бутадиен (2.9%), метил-1,4-пентадиен (2.9%) и бензол (4.6%). Единственным азотсодержащим соединением, обнаруженным в продуктах разложения полиуретана, оказался пропеннитрил (0.04–1.6%).

Изначально высокая температура первичного реактора (900°C) в совокупности с повышающейся температурой вторичного реактора (500–850°C) способствовали большему образованию газообразных продуктов: их выход рос до 46.7% при 750°C (табл. 17). Благодаря протеканию более глубокого крекинга при данных температурах доля метана повышалась до 3.7%, этан-этиленовой смеси — до 13.3%, пропилена — до 8.7%, бутадиена — до 4.5%, бензола — до 11.7% и циклопентанона — до 2.8%. Дальнейшее нагревание до 850°C приводило к крекингу низших углеводородов: как следствие, падало количество образованных этан/этилена до 11.2%, пропилена — до 0.84%, бутадиена — до 0.5%, циклопентанона — до 1.5%, что обуславливало рост выхода метана и бензола, полученного путем реакции Дильса–Альдера.

Обнаружение 1,6-гексиленгликоля в продуктах пиролиза полиуретана в печи (табл. 18) обусловлено его присутствием в коммерческом полимере, 5-гексен-1-ола, гексанала и метил-1,4-пентадиена — дегидратацией, разложением 1,6-гексиленгликоля. Циклопентанон и пентановая кислота были образованы из адипиновой кислоты, входящей в состав полиуретана, фенол и анилин — путем крекинга 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата. Повышение температуры с 600 до 850°C способствует увеличению выхода оксидов углерода (до 16 и 12%), метана, этилена, бензола. Также повышенная температура печи приводит к образованию в виде летучих соединений 2-метилбутанола-2, 2-метил-3-бутен-2-ола, циклопропилметилкетона, стирола, бензонитрила, фенилэтилена и полициклических ароматических соединений, содержащих от 2 до 4 бензольных колец (табл. 18). Выход газообразных соединений при 850°C достигал 73%, что практически в 2 раза выше выхода данных продуктов при 600°C.

В работе [50] исследовали пиролиз жестких пенополиуретанов на основе полиэфирполиола (сорбита) и полимерного 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата, модифицированных полиэдрическими олигомерными силесквиоксанами, использующихся в качестве сшивающего агента и антипирена, улучшающего термическую и окислительную стабильность полиуретана. Добавка сшивающего агента, представляющего собой наноблоки в виде силикатных каркасов размером 1–3 нм (рис. 2), в структуру полимера способствует

Схема 20

Предполагаемый механизм разложения жесткого пенополиуретана

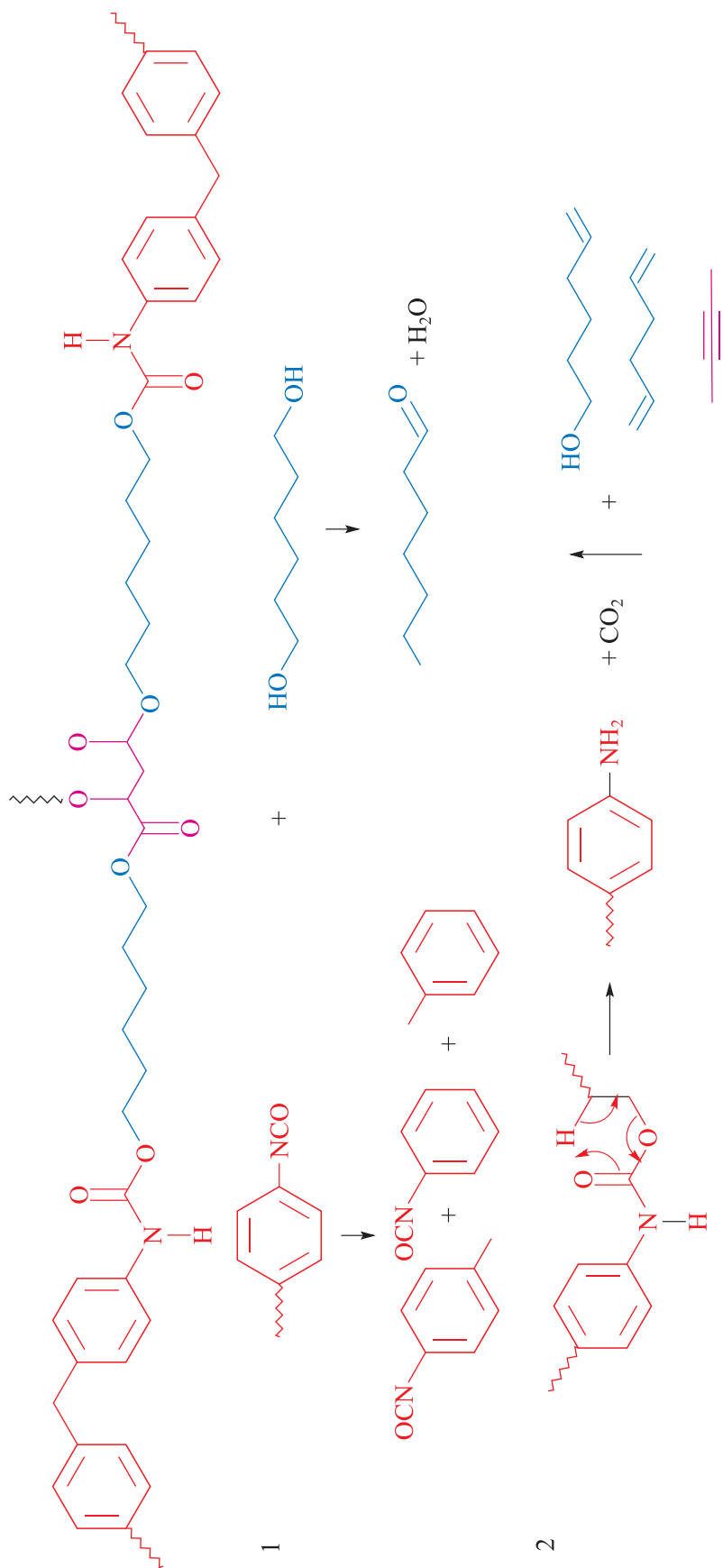
Условия пиролиза: 50–800°C, скорость нагрева 10 град·мин⁻¹, поток N₂ 50 мл·мин⁻¹ [47]

Схема 21

Реакция образования полиуретана на основе 4,4'-метилдифенилдиизоцианата, поли(тетрагидрофуранилгликоля) и поли(этиленортофталата) [48]

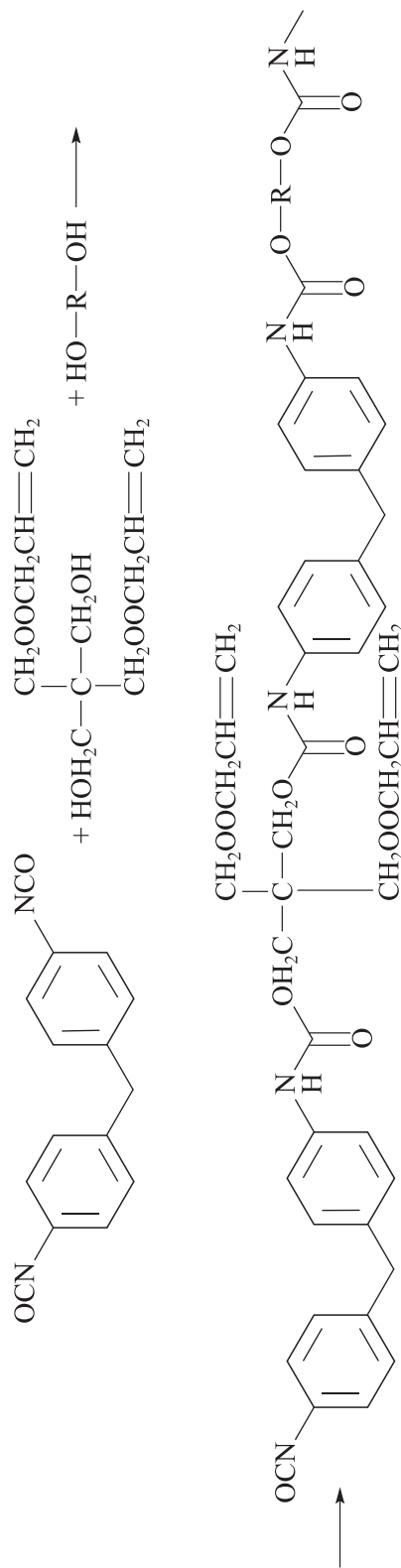


Таблица 15
Продукты пиролиза полиуретана при 280, 450 и 600°C (6 с) в среде He [48]*

Компонент	Относительное содержание, %		
	280°C (1.5 мас%)*	450°C (70 мас%)*	600°C (90 мас%)*
CO ₂	0	7.3	12.5
н-Гексаметиламин	0	8.9	7.5
1,3-Бутадиен	0	5.4	7.9
Тetraгидрофуран	0	4.2	6.7
3-Бутен-1-ол	0	1.5	2.2
Циклопентанон	0	14.9	23.1
1-Фенил-3-(4-пиридинил)-2-пропен-1-он	0	2.2	1.9
1,4-Бутиленгликоль	0	1.5	1.25
Фталевый ангидрид	0	10.4	8.8
3-Этокси-2-метил-2-циклопентен-1-он	0	3.2	2.7
1,6-Диоксациклододекан-7,12-дион	21	10.1	16.2
4,4'-Метиленидифенилдиизоцианат	16.6	6.5	5.5
Этил-(Е)-гепт-2-он	11.5	1	1.3
1,4-Бутиленгликолевый эфир 2-пропеновой кислоты	0	0.9	3
Бутилциклобутиловый эфир адипиновой кислоты	0	0.7	0.9
Ундеканол-4	0	1.1	1.5
4,4'-Метиленидианилин	7.5	0	0
Дибензоилметан	16.8	0	0
3-Фенил-2-пропениловый эфир 3-метил-2-бутеновой кислоты	4.5	0	0
Секуринин	8.2	0	0
бис-(2-Бутоксиэтиловый)эфир гександионовой кислоты	14	0	0

* Потеря массы.

Схема 22

Вторичные реакции, возникающие при пиролизе полиуретана [48]

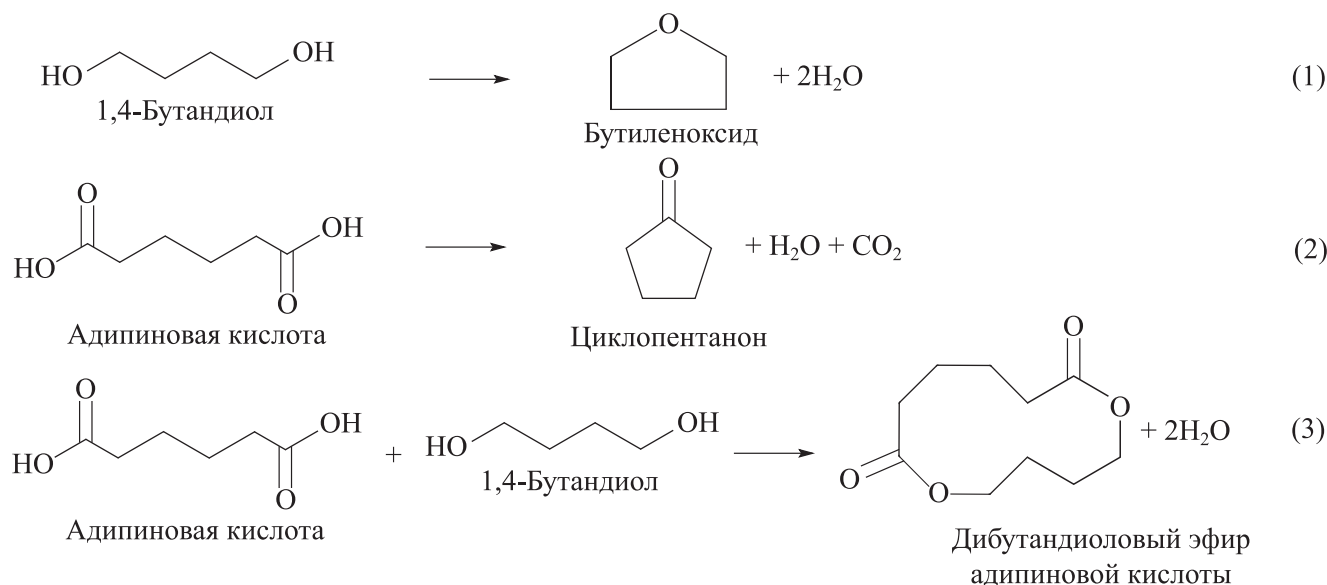


Таблица 16

Продукты разложения полиуретана, полученные при пиролизе при температурах первичного реактора Pyroprobe 500–900°C (скорость нагрева 20 град·мин⁻¹, 40 с, N₂, 300°C вторичный реактор) [49]*

Температура первичного реактора Температура вторичного реактора	500°C 300°C	600°C 300°C	700°C 300°C	800°C 300°C	900°C 300°C
Выход твердого остатка, %	54.2	69.4	47.3	58.9	28.7
Метан	0.007	0.016	0.14	0.3	1.3
Этан-этилен	0.04	0.28	1.7	3.2	6.7
Ацетилен	0.019	0.05	0.39	0.57	1.1
Пропен	0.07	0.64	3.6	5.6	9.4
Пропандиен	0.008	0.0006	0.007	0.04	0.24
Пропин	0	0	0.004	0.015	0.12
Бутан	0.003	0.02	0.06	0.09	0.13
Бутен	0.014	0.1	0.56	0.82	1.31
Бутадиен	0.06	0.2	1.08	1.7	2.9
Бутин	0.01	0.1	0.24	0.4	0.37
Пропеннитрил	0.04	0.3	1.4	1.6	1.2
Циклопентан	0.003	0.002	0.03	0.04	0.15
Циклопентадиен	0.008	0.03	0.17	0.2	0.3
Метил-1,4-пентадиен	1.5	6.5	8.6	9.1	2.9
Бензол	0.1	0.26	1.3	2	4.6
Циклопентанон	0	0	0.2	0.3	1.2
Толуол	4.3	4	5	2.9	4.7
Сумма	6.2	12.5	24.5	28.9	38.6

смещению начальной температуры его разложения в сторону более низких температур: уже при температурах менее 150°C в атмосфере азота происходит испарение влаги пенообразователя и расслоение уретановых связей с образованием низкомолекулярных соединений с эфирными, сложноэфирными и спиртовыми группами. Сами кремнийсодержащие олигомеры начинают разлагаться при 240 и 244°C.

При температуре выше 350°C наблюдается выделение углеводородов (алканов, алкенов, циклоалканов), альдегидов, спиртов, простых метиловых, пропиловых, ароматических бутиловых и сложных эфиров бутановых кислот, гликолей, аминов, циклических соединений и газообразных CO, CO₂, H₂O и NH₃.

В работе [51] было изучено термическое разложение полужесткого, жесткого полиуретана и полиизоцианурата с добавкой *трис*-(1-хлор-2-пропил)-фосфата в качестве антипирена и без нее при различных

температурах (400–800°C) в установке тандемного пиролизера. Химический состав полиизоцианурата близок к составу полиуретана, за исключением того, что доля 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата в полиизоцианурате выше, а вместо полиолов на основе простых эфиров в его синтезе используются разветвленные сложноэфирные полиолы. Повышение температуры быстрого пиролиза способствовало большому крекингу образующихся продуктов до водорода, метана и угарного газа (табл. 19). Наибольший выход метана при 800°C обусловлен разложением метиленовых мостиков ароматического диизоцианата, расщеплением боковых метильных групп с выделением водорода в результате конденсации ароматических колец в полукоксе. Помимо них в газовой фракции продуктов были обнаружены этилен, этан, аммиак, цианистый водород, метанол, ацетальдегид и ацетонитрил. Значительное количество выделяющего HCN при пиролизе полиизоцианурата связано со структурными особенностями полимера.

Различие в образующихся продуктах быстрого пиролиза полужесткого (рис. 3, а) и жесткого поли-

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

Таблица 17

Продукты разложения полиуретана, полученные при пиролизе при температурах вторичного реактора Pyroprobe при 500–850°C (скорость нагрева 20 град·мин⁻¹, 40 с, N₂, 900°C первичный реактор) [49]*

Температура первичного реактора Температура вторичного реактора	900°C 500°C	900°C 550°C	900°C 650°C	900°C 750°C	900°C 850°C
Выход твердого остатка, %	21.4	22.6	30.3	12.3	17.8
Метан	1.8	2.6	2.8	3.7	5.3
Этан-этилен	8.6	9.4	9.7	13.3	11.2
Ацетилен	1.01	1.04	1.05	1.3	0.5
Пропен	9.1	7.2	7.3	8.7	0.84
Пропандиен	0.24	0.23	0.1	0.06	0.008
Пропин	0.17	0.16	0.09	0.07	0
Бутан	0.18	0.07	0.03	0.03	0.002
Бутен	1.1	0.68	0.67	0.12	0.003
Бутадиен	3.1	2.9	3	4.5	0.5
Бутин	0.35	0.2	0.18	0.14	0.002
Пропеннитрил	0.8	0.2	0.3	0.14	0.02
Циклопентан	0.15	0.14	0.14	0.11	0.008
Циклопентадиен	0.3	0.21	0.23	0.14	0.003
Метил-1,4-пентадиен	1.7	1	0.34	0.02	0.008
Бензол	5.8	6.9	7.8	11.7	13.6
Циклопентанон	1.4	1.9	2.2	2.8	1.5
Толуол	5.8	1.2	0.29	0.03	0
Сумма	41.6	36	36.2	46.7	33.5

Таблица 18

Компоненты пиролизных продуктов (мг на 100 мг сырья), полученных при разложении полиуретана в лабораторной кварцевой печи (0.05–0.06 г, 600 и 850°C, 4–6 с, 240 мл·мин⁻¹ N₂) [49]**

Температура, °C	600	850	Температура, °C	600	850
Выход твердого остатка, %	1.8	0.7	Выход твердого остатка, %	1.8	0.7
CO ₂	0.48	16	CO	0	12
Метан	0.48	7	Этан	0.28	0.42
Этилен	2.8	14	Пропан	0.05	0
Пропен	5.8	1.2	Ацетилен	0	0.81
Бутан	0.038	0.077	Бутен	1.41	0.017
1,3-Бутадиен	1.9	1.3	Пентен	6.6	0
Бутин	0.17	0.073	Гексан	0.55	0.73
Гексен	0.19	0	Метил-1,4-пентадиен	3.18	—
Бензол	0.73	7.8	Толуол	0.044	0.4
HCN	0.08	2.9	NH ₃	12	6.1
H ₂ S	<0.02	<0.02	H ₂ S	<0.02	<0.02
Сумма	37	73			

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

Таблица 18 (продолжение)

Температура, °С	600	850	Температура, °С	600	850
Выход летучих органических соединений (ppm)					
Этилацетат	200	380	2-Метил-3-бутен-2-ол	0	260
2-Метил-2-бутанол	0	1300	3-Метилгексан	110	150
Циклопропилметилкетон	0	370	3-Метилциклогексан	150	210
Гексаналь	1100	0	Циклопентанон	710	0
Этилбензол	94	130	Ксилол	100	920
Циклопентен-3-он	280	0	Фенилэтилен	0	970
Стирол	0	14000	5-Гексен-1-ол	15000	0
3-Циклопентил-1-пропанол	240	0	Аллиденциклопентанон	258	0
2-Метил-2-циклопентанон	93	0	Пentanовая кислота	1500	0
Этенилметилбензол	2130	910	Анилин	280	5500
Бензонитрил	0	6100	4-Бромбутилбензол	430	0
Гексагидроиндан	1400	0	1-Пропенилбензол	410	10000
Циклооктен	120	—	Фенол	190	0
2-Метилбензамин	940	1000	Крезол	270	0
1-Метилинден	570	890	2-Фенил-1,3-бутадиен	180	0
Нафталин	120	9300	1,6-Гексиленгликоль	21000	0
Капролактон	360	890	Циклогексанметанол	130	0
1-Метилнафталин	0	3200	(Бициклопентил)-2-он	720	0
Индол	0	1000	Изохинолин	0	2500
5-Метилхинолин	0	130	Этенилнафталин	0	1800
Бифенил	0	450	Аценафтилен	0	3300
Аценафтен	0	277	Нафталенамин	0	420
Флуорен	0	2300	Метил-9-флуорен	0	1000
Фенантрен	0	1700	Антрацен	0	2825
Фенилнафталин	0	600	Дибензосуберенол	0	230
Метилантрацен	0	200	Бензо(def)флуорен	0	570
Гексадекановая кислота	60	0	Флуорантен	0	1600
Пирен	0	1100	2,3-Бензофлуорен	0	330
Метилпирен	0	500	Бензо(c)фенантрен	0	170
Бензо(a)антрацен	0	490	Хризен	0	250
Сумма	48000	49000			

уретана (рис. 3, б) при 600°C обусловлено структурой полимеров, а именно компонентами, составляющими основу полимера. Жесткий полиуретан содержит большее количество 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата и ароматического полиэфирполиола, тогда как при синтезе полужесткого полиуретана использовали простой полиэфир на основе пропиленоксида, этиленоксида и глицерина.

Низкомолекулярные эфирные соединения, такие как этоксиэтилен, метилоксиран, тетраметилокси-

ран, (1-метилэтокси)метилоксиран, образуются в результате разложения полиэфирполиолов, представляющих собой мягкие сегменты в структуре полимера. Полиэфирные спирты ($M_r = 150-300$ г·моль⁻¹), наблюдаемые при времени удерживания 60–100 мин (рис. 3, а), формируются при крекинге многоатомных спиртов из глицеринового сегмента. Термическое разложение оксиметиленидиалкиловых эфиров приводит к выделению формальдегида, наблюдаемого при де-струкции обоих видов полиуретана (рис. 3, а, б).

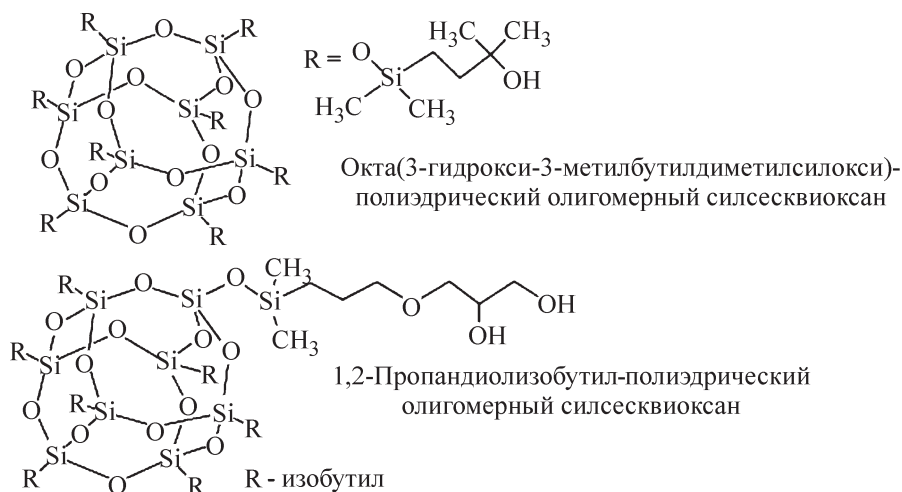


Рис. 2. Структура сшивающего агента в пенополиуретане [50].

Образование 4-этилфенилизотиоцианата происходит в результате диссоциации уретановых связей до изотиоцианата и спирта и разрыва связи C—C непрореагировавшего 4,4'-метилendifенилдиизотиоцианата, гидролиз которого приводит к выделению в качестве продукта диаминодифенилметана и CO₂. Суммарный выход различных структур диаминодифенилметана составил 1.8 мас% для полужесткого полиуретана. При пиролизе жесткого полиуретана (рис. 3, б) происходит образование значительного количества ароматических соединений, содержащих одно бензольное кольцо (11 мас%), таких как метил-, винил-, этил- изопропилен-, изобутиленбензолы.

При низких температурах (400°C) пиролиза полиизотиоцианурат, содержащий антипирен, разлагает-

ся до метана, формальдегида, этилена, пропилена, пентена-1, пентена-2, 1-хлор-*цис*-/*транс*-бутена-2, октена-1, октана и других неразветвленных олефинов и алканов, бензола, толуола, анилина, метиланилина, изомеров диаминодифенилметана, фталевого ангидрида, этиленбензоата, этиленовых эфиров фталевой кислоты *трис*-(1-хлор-2-пропил)-фосфата. Более высокая температура (700°C) приводит к образованию большего количества других соединений за счет глубокого крекинга — цианистого водорода, замещенных бензолов (диметил- винил-, amino-), изомерных бензоилнитрилов, фенилзамещенных 1Н-изоиндол-1,3(2Н)-дионов (рис. 3, в).

Наибольший выход 4,4'-диаминодифенилметана достигался при 500°C (4 мас%), бензойной кисло-

Таблица 19
Выход газообразных продуктов пиролиза полиуретанов [51]*

Компонент	Полужесткий полиуретан			Жесткий полиуретан			Полиизотиоцианурат/антипирен			Полиизотиоцианурат		
	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C	400°C	600°C	800°C
CO ₂	4	3.3	2.2	3.1	3	2.1	10	10.7	13.4	9.5	9.7	10.4
C ₂₋₄	0	1.8	3.5	0.5	4.5	4	0.1	0.2	1.6	0.1	0.4	2.9
H ₂	0	0.1	0.5	0	0.1	0.8	0	0.1	0.9	0	0.1	1.8
CH ₄	0.1	1.2	6.2	0	0.8	7.3	0	0.2	1.5	0	0.1	1.8
CO	0.2	2.4	17.4	0.2	2.1	27.3	0	0.5	5.1	0	0.2	2
NH ₃	2.1	1.6	1.1	3.2	2.1	0.7	0	0	2.6	0	0	0.2
HCN	0	0	0	0	0	0	0	0	0.5	0	1.3	3.1
CH ₃ OH	0.2	0.6	0	0	1.3	0.1	0	0	0	0	0	0
CH ₃ CHO	2	1.9	1.3	1.6	0	2.5	0	0.4	0.4	0	0.4	2
CH ₃ CN	0.5	1	0.4	1.5	0.8	0	0	0	0	0	0	0
H ₂ O	3.8	4	3.7	4.6	7.1	7.1	2.7	4	3.7	2.4	2.1	2.5

* Разрешение на публикацию получено 24.03.2022, © Elsevier.

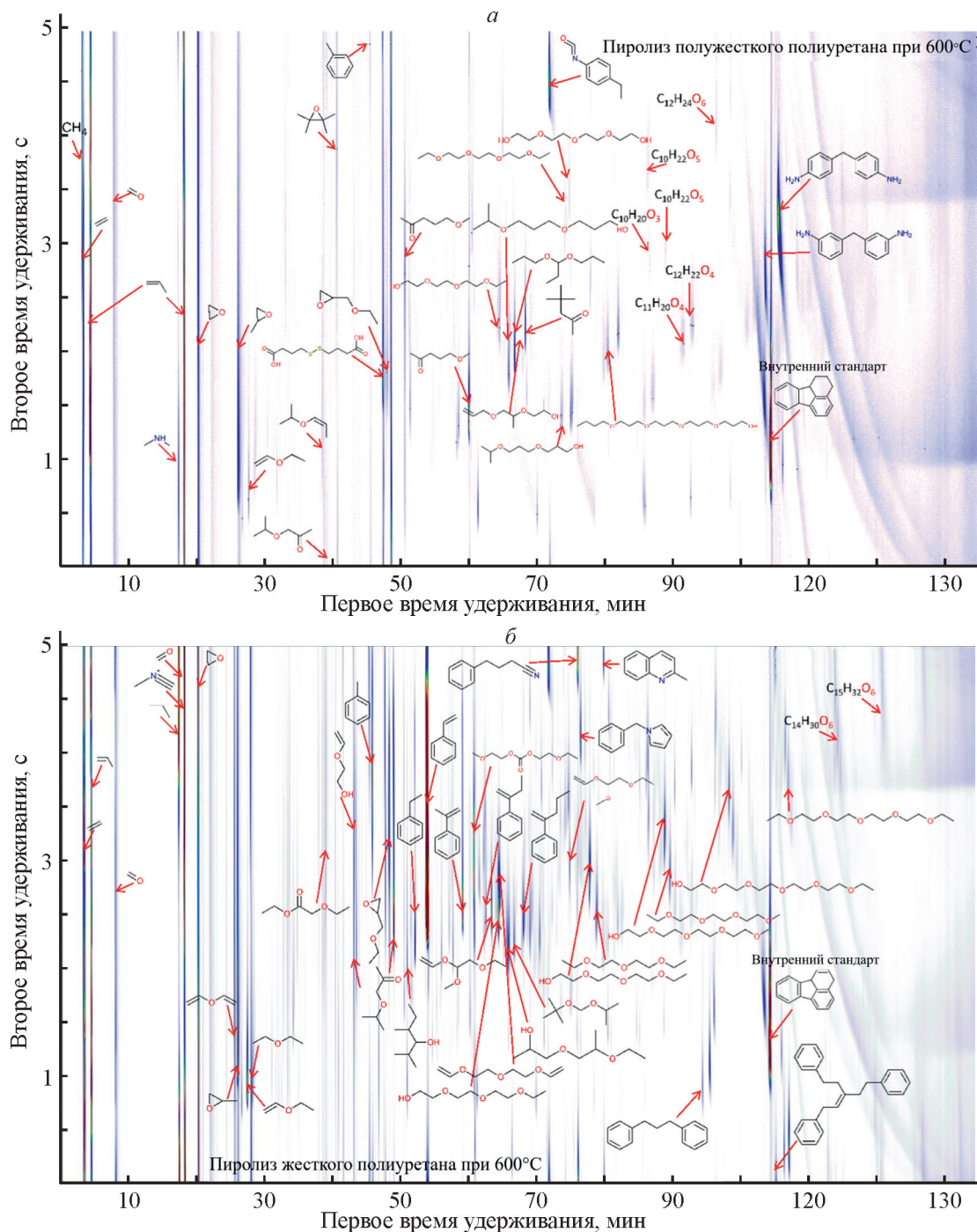


Рис 3. Продукты быстрого пиролиза полужесткого полиуретана при 600°C (а), жесткого полиуретана при 600°C (б), полиизоцианурата при 700°C (в).

Флуорантен используется в качестве внутреннего стандарта [51].*

ты — при 300°C (6.1 мас%), диэтиленгликоля — при 300°C (2.1 мас%), антипирена — при 400°C (3 мас%).

Основным отличием в продуктах пиролиза полиуретанов является большее количество оксигенатов

(36.2%) и ароматических углеводов (13.8%) в случае деструкции жесткого полиуретана (табл. 20). Высокая доля образовавшихся олефинов С3 и С4 при пиролизе полиуретанов (12.6% и 14.4%) в продуктах процесса позволит использовать их в дальнейшем производстве полимеров, например полиэтилена, полипропилена, полиуретанов.

* Разрешение на публикацию получено 24.03.2022, © Elsevier.

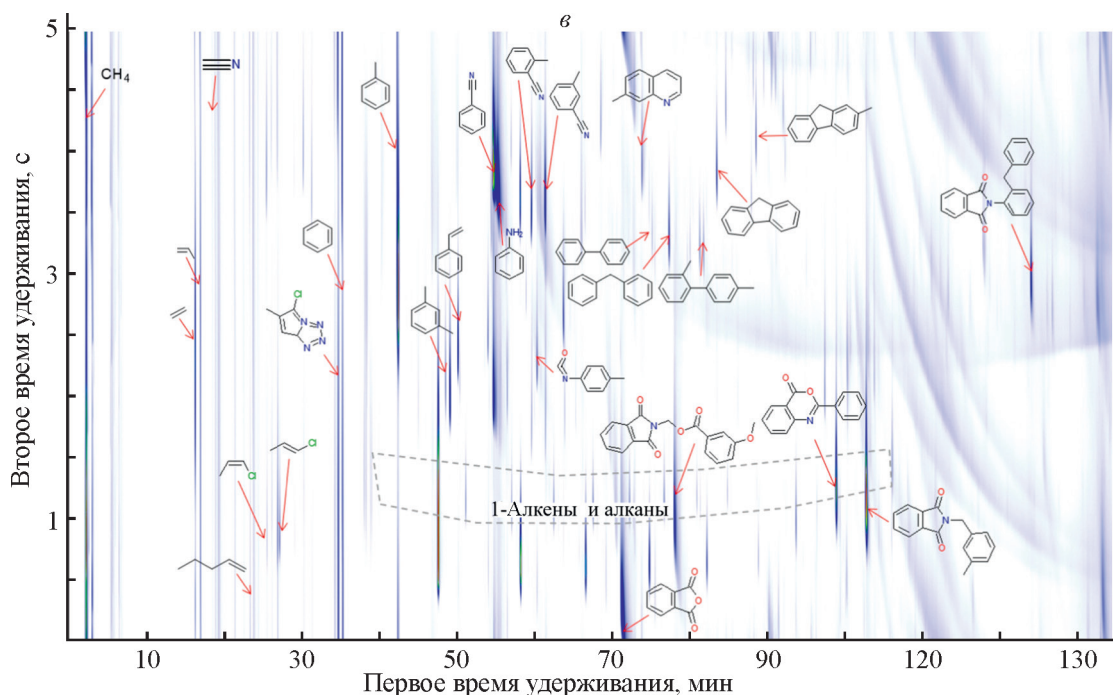


Рис 3 (продолжение).

Сравнение выбросов изоцианатов при пиролизе отходов гибкого пенополиуретана и вязкоупругой пены (матрацы) (табл. 1) при температурах 300–850°C проводили в [52]. При низких температурах в обоих случаях в результате разрыва уретановой связи в полиуретане происходило выделение 2,6- и 2,4-толуол-

диизоцианатов и 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата, являющихся основными составляющими полимеров (рис. 4, а, б).

Помимо основных составляющих полимеров — изоцианатов в продуктах пиролиза при 300°C были образованы шесть различных аминокислот, а

Таблица 20

Выход (мас% сырья) основных продуктов, полученных при пиролизе полимеров при 600°C [51]*

Компонент, %	Полужесткий полиуретан	Жесткий полиуретан	Полиизоцианурат/антипирен	Полиизоцианурат
CO	2.4	2.1	0.5	0.2
CO ₂	3.3	3.0	10.7	9.7
H ₂ O	3.8	4.6	4.0	2.6
H ₂	0.1	0.1	0.1	0.1
C ₁₋₃ -Алканы	1.6	1.2	0.2	0.4
C ₂₋₃ -Олефины	12.6	14.4	1.0	0.5
C ₅₊ -Алифатика	0.2	0.1	1.5	1.0
Ароматические углеводороды	0.1	13.8	1.0	1.0
О-Содержащие соединения	16.3	36.2	5.3	3.2
N-Содержащие соединения	7.6	5.4	6.6	7.6
Cl-Содержащие соединения	0	0	3.2	0
Полукокс	4.2	0.8	21.2	30.5
Сумма	56	96	55	56

* Разрешение на публикацию получено 24.03.2022, © Elsevier.

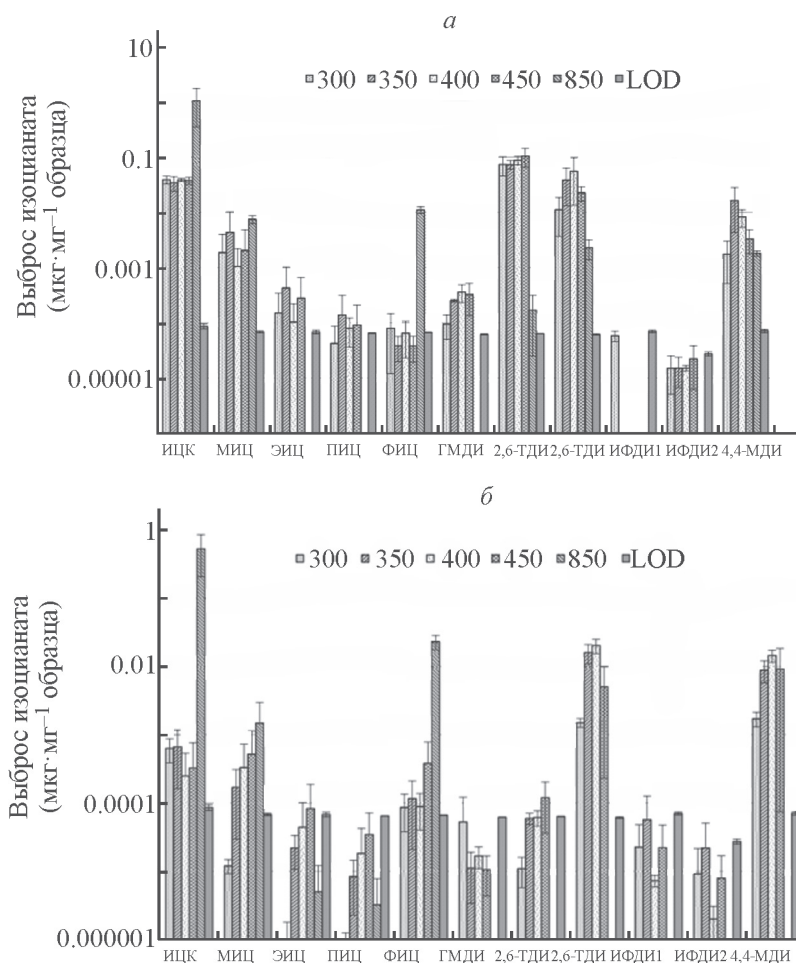


Рис. 4. Выбросы изоцианатов при термическом разложении гибкого пенополиуретана (5.95 мас% N) (а) и вязкоупругой пены (3.34 мас% N) (б).

ИЦК — изоцианатная кислота, МИЦ — метилизоцианат, ЭИЦ — этилизоцианат, ПИЦ — пропилизоцианат, ФИЦ — фенилизоцианат, ГМДИ — 1,6-гексаметилендиизоцианат, 2,6- и 2,4-ТДИ — 2,6- и 2,4-толуолдиизоцианат, ИФДИ — изофорондиизоцианат, 4,4'-МДИ — 4,4'-метиленидифенилдиизоцианат.

Условия пиролиза: трубчатый реактор, 50 мг, $150 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \text{ N}_2$, 17 с при 300°C , 15.5 с при 350°C , 14 с при 400°C , 12.7 с при 450°C , 7.1 с при 850°C [52].*

при $400\text{--}850^\circ\text{C}$ — пять. Повышение температуры до 850°C приводит к разложению уже имеющихся диизоцианатов на такие соединения, как изоцианатная кислота, этилен-, пропилен-, фенилизоцианат и т. д. Общий выход изоцианатов в интервале температур $300\text{--}850^\circ\text{C}$ составил $1.43\text{--}11.95 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ при разложении гибкого пенополиуретана и $0.05\text{--}6.13 \text{ мг} \cdot \text{м}^{-3}$ при разложении вязкоупругой пены. Столь значительная разница в величинах выбросов изоцианатов при пиролизе полимеров обусловлена различным содержанием азота в исходном сырье.

Таким образом, в результате пиролиза полиуретанов образуются диизоцианаты, моно- и диаминоза-

мещенные производные, ароматические соединения, содержащие от одного до четырех колец и различные алкильные заместители, аммиак, цианистый водород, выделяющиеся в результате разрыва уретановой связи, гидролиза изоцианатной группы, разрыва связи C—C, и продукты разложения полиольной и полиэфирполиольной цепи — CO, CO₂, вода, C_{1–5}-алканы, алкены, алкины, диены, многоатомные спирты и различные эфиры (табл. 21) [17–51].

Термическая обработка полиуретанов в окислительной атмосфере

Разложение полиуретанов основе толуолдиизоцианата. В отличие от пиролиза полиуретанов на основе толуолдиизоцианата и полиэтиленгликолей различ-

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

ных молекулярных масс (табл. 1) [17] их термическое разложение в окислительной среде начинается при 135°C. Процесс деполимеризации полиуретана, содержащего в своем составе низкомолекулярный полиол ($M_r = 200$ г·моль⁻¹), завершился при 280°C с образованием изоцианата, CO₂, 2-метил-1,3-диоксолана и 1,4-диоксана — олигомеров этиленгликоля, разложение остальных полимеров протекало в два этапа в интервале температур 280–400, 360–580 и 350–440°C для полимеров, содержащих полиол массой 400, 1000 и 2000 г·моль⁻¹ соответственно, что указывало на разложение длинной полиольной цепи с выделением CO₂ и H₂O.

Окислительное разложение полиольной цепи протекает следующим образом: атака радикала кислорода метиленового водорода полиэтиленгликоля приводит к образованию радикала, посредством которого молекулярный кислород образует аддукт. Образованный таким образом кислородсодержащий аддукт разлагается через шестичленное переходное состояние в результате внутримолекулярной реакции кислоты посредством β-разрыва связи C—C с образованием сложного эфира муравьиной кислоты (формиата) и формальдегида. Разложение полиуретана на основе высокомолекулярного полиола ($M_r = 2000$ г·моль⁻¹) сопровождается образованием изоцианата, CO₂, формиата и формальдегида, бензонитрила и хинолина, тогда как не было обнаружено карбодиимида и толуолидина, как в случае пиролиза полиуретана в инертной атмосфере [17].

По сравнению с пиролизом гибкого пенополиуретана (табл. 1) в атмосфере N₂, при котором происходит разрыв уретановой связи с образованием длинных цепочек эфиров на первом этапе и последующее их разложение на втором (при повышенных температурах), в окислительной атмосфере при низких температурах разлагаются не только уретаны, но и полиолы [29]. Повышение температуры приводит к дальнейшему разложению полимерной сетки и образующихся компонентов и к обугливанию соединений. При термической обработке полиуретанов в окислительной среде (N₂:O₂ = 4:1) при 540°C происходит значительное выделение CO и CO₂, образующихся в процессе горения полукокса. Помимо образования CO и CO₂ возможно и окисление углеводородов до формальдегида, ацетальдегида и других кислородсодержащих соединений.

При термическом разложении полимера (табл. 1) при низких температурах в O₂ преобладающими продуктами являлись газообразные NH₃, CO₂, метан, этан, бензол, ацетон, акрилонитрил (табл. 22) [30], тогда как повышение температуры до 850°C способ-

ствовало росту выхода этана, этилена, ацетилен, пропилен, пропина, HCN, этинилэтилена, акрилонитрила и ацетонитрила. Значительным отличием в составе продуктов пиролитического и окислительного разложения полиуретанов является отсутствие алканов C₄₋₅, олефинов C₅₋₇, ксилолов, окислительных соединений при разложении полимера в среде O₂.

Доля образовавшихся токсичных полициклических ароматических углеводородов значительно ниже по сравнению с долей подобных продуктов пиролиза: 44 ppm при 550°C и 18 ppm при 850°C. Высокая температура и присутствие O₂ способствовали образованию хлорированных диоксинов, фуранов и хлорбензолов (табл. 23). Образование большего количества хлорфенолов в окислительной термообработке полиуретана связано с частичным окислением хлорбензолов.

Разложение полиуретанов на основе 4,4'-метилендифенилдиизоцианата. Разложение жестких полиуретанов на основе полиэтиленгликоля различных молекулярных масс ($M_r = 200, 400, 1000, 2000$ г·моль⁻¹) отличалось от пиролиза тех же образцов [17]. Максимальная потеря массы полиуретана, содержащего низкомолекулярный полиол ($M_r = 200$ г·моль⁻¹), происходила при 300°C, полимера на основе полиола массой 400 г·моль⁻¹ — при 320°C, а полиуретанов, в составе которых содержались полиолы массой 1000 и 2000 г·моль⁻¹, — при 340°C. Все образцы полностью разлагались при температуре около 700°C. Значительные потери массы образцов, содержащих полиэтиленгликоль массой 1000 и 2000 г·моль⁻¹, наблюдаемые при 360 и 400°C соответственно, связаны с химической структурой длинноцепочечных полиолов. Основное отличие состава продуктов пиролиза жестких полиуретанов от состава продуктов термоокислительной переработки состоит в том, что в среде кислорода не обнаруживались ароматические амины, полиольная цепь разлагается с образованием фрагментов со сложноэфирными и (или) альдегидными группами низкомолекулярной массы. Выделение оксидов углерода при разложении полиуретана, содержащего низкомолекулярный полиол ($M_r = 200$ г·моль⁻¹), протекало в интервале 320–650°C, а полиуретана, содержащего высокомолекулярный полиол ($M_r = 2000$ г·моль⁻¹), — в интервале 320–580°C. В продуктах всех образцов, за исключением полиуретана на основе полиола массой 2000 г·моль⁻¹, был обнаружен дифенилкарбонат, полученный в процессе радикального окисления.

В отличие от пиролиза теплоизоляционного материала из жесткого пенополиуретана на основе полимерного 4,4'-метилендифенилдиизоцианата

Таблица 21
Продукты разложения полиуретанов, содержащих различные диизоцианаты и полиолы, в инертной атмосфере

Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
1,6-Гексаметилендиизоцианат	1,6-Гексаметилендиизоцианат, <i>o</i> -/ <i>n</i> -/ <i>m</i> -ксилолы	Ацетобутират целлюлозы	Метан, этилен, пропилен, пропан, уксусная, масляная кислота, 1-бутен	[21]
	1,6-Гексаметилендиизоцианат	Поли(1,4-бутиленгликоль)-адипат	Циклопентанон, тетрагидрофуран, 1,4-бутиленгликоль, 1,3-бутадиен, валериановая кислота, адипиновый ангидрид	[22]
	Этан, бутен, этанизоцианат, пропан-изоцианат, бутанизоцианат, пентан-изоцианат	Полиэфир полиэтиленгликоля и фталевый ангидрид	Фталевый ангидрид, бензойная кислота, гликолевые эфиры бензойной и фталевой кислот	[23]
Нет данных	HCN, бензол, толуол, стирол, полициклические ароматические углеводороды, бензонитрил, акридин, N-гидроксиметилкарбазол, изохинолин	Нет данных	CO, CO ₂ , метан, этилен, этан, пропилен, пентан	[24]
Изофорондиизоцианат	Изомеры изофорондиизоцианата, 3-аминометил-3,5,5-триметилциклогексидиизоцианат	Пропиленгликоль	CO ₂ , 2-метил-2-пропен-2-ол, 5-гексен-1-ол, 2-оксепанон, 1,6-гексиленгликоль, тетрагидрофуран, оксепан, циклопентанол	[16]
	Изофорондиизоцианат	Пропиленгликоль, гидроксилсированный бутадиен	Полипропиленгликоль, гидроксилсированный бутадиен, CO ₂ , метан, этан, пропан, бутан, бутен-1, бутадиен	[20]
	Изомеры изофорондиизоцианата	Поли(1,4-бутиленгликоль)-адипат	Циклопентанон, тетрагидрофуран, 1,4-бутиленгликоль, 1,3-бутадиен, валериановая кислота, адипиновый ангидрид	[22]

Таблица 21 (продолжение)

Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
Толуолдиизоцианат	<i>n</i> -Толуолизоцианат	Полиэтиленгликоль (200 г·моль ⁻¹)	Тетраэтиленгликоль	[17]
	<i>n</i> -Толуолизоцианат, карбодимид, <i>n</i> -толуидин	Полиэтиленгликоль (2000 г·моль ⁻¹)	Диэтиленгликоль, триэтиленгликоль, СО, СО ₂ , Н ₂ О, моновиниловый и моноэтиловый эфиры гликоля	[17]
	Аминотолуолизоцианат	Полипропиленгликоль	Фрагменты полиольной цепи	[23]
	Толуол-2,6-диизоцианат, изомеры 2-амино-6-толуолизоцианата	Полипропиленгликоль	Гексадекановая кислота, 4-циклогексен-1,4-диол, <i>n</i> -бутан, <i>n</i> -этилацетамид, бутанамид, тетраметилоксиран, тример пропиленгликоля	[25]
	2,4-/2,6-Толуолдиизоцианаты	Полипропиленгликоль	Пропиленгликоль, дипропиленгликоль, 1-пропоксипропан-2-ол, пропоксиацетон	[26]
	2,4-/2,6-Толуолдиизоцианаты, моно- и диаминопроизводные	Поли(диэтиленгликоль)-адипат	Адипинкетон, этиленгликоль, диэтиленгликоль	[26]
	1- и 2-метилбензол-1,3-диизоцианаты, 2- и 4-метил-1,3-бензолдиамин	Поликапролактогликоль	СО ₂ , 2-оксепанон, 1,3-циклопентадиен, циклопентен, циклогексанон, 2-пропеновая, 5-гексеновая, гексановая кислоты, 1-пентен, 1,5-гексадиен, 2-метил-2-пропен-1-ол	[15]
	Толуолдиизоцианат, полимочевина	Полиол Alciprol F-5611	СО ₂ , Н ₂ , Н ₂ О, метан, пропилен, формальдегид, ацетальдегид, пропаналь, ацетон, пропиленоксид	[19]
	Толуолдиизоцианат, полимочевина, NH ₃	Полиол Alciprol F-5611 + антипирен	СО ₂ , Н ₂ , Н ₂ О, метан, пропилен, формальдегид, пропаналь, 2,5-диметил-1,4-диоксан	[19]
Нет данных	NO, NH ₃ , HCN, акрилонитрил, бензонитрил, анилин, хинолин, 2-метилпиридин, инден	Нет данных	СО, СО ₂ , С ₁₋₇ -алканы/алкены, бензол, ксилолы, формальдегид, ацетальдегид, ацетон, метанол, пропанон, пропанол, тетраметилоксиран	[29, 30]

Таблица 21 (продолжение)

Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	NH ₃ , HCN, <i>n</i> -толуидин, анилин, фенилметилбензол, метилбензонитрил	Полиэтиленгликоль (200 г·моль ⁻¹)	CO ₂ , метан, виниловый и этоксиэфиры полиольной цепи	[17]
	NH ₃ , HCN, <i>n</i> -толуидин, анилин, фенилметилбензол, метилбензонитрил	Полиэтиленгликоль (2000 г·моль ⁻¹)	CO ₂ , H ₂ O, метан, виниловый и этоксиэфиры полиольной цепи	[17]
	Диаминодифенилметан	Поли(1,4-бутиленгликоль)	CO ₂ , 1,4-бутиленгликоль, бутен-1, бутадиен	[23]
	NH ₃ , HCN, нитробензол, анилин, нитролуол	1,4-Бутиленгликоль + анитилен	Дибутиловый эфир, галогензамещенные C ₁₋₃ -углеводороды и бензолы	[31]
	Диаминодифенилметан, анилин, метиланилин, бифенил, полиароматические углеводороды, содержащие 2-4 бензольных кольца	Нет данных	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₂₋₆ -углеводороды	[32]
	NH ₃ , полимочевина, бензолалкилы	Нет данных	CO ₂ , H ₂ O, диметиловый, виниловый эфиры, замещенные 1,4-диоксаны, олефины, алифатические спирты с разветвленными цепями, нонаналь	[33]
	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат, 4,4'-метилendifениланилин, <i>n</i> -метоксибензильден- <i>n</i> -анилин	Полипропиленгликоль	1,1'-Окси-2-пропанол, 1,1'-[1-метил-1,2-этандин]- <i>bis</i> -(окси)]-2-пропанол, эфиры гексадекановой кислоты, пропиленгликоль, дипропиленгликоль и алифатические спирты	[34]
	NH ₃ , 4,4'-диаминодифенилметан, бензол, дифенилметан, стирол	Полипропиленгликоль	2-Гексен, CO, метан, ацетилен, низшие алканы и алкены, тетрагидрофуран, алифатические разветвленные спирты, пропаналь	[35]
	Нет данных	Пропоксилированный триметилолпропан	CO ₂ , этаналь, пропаналь, метан, этан, этилен, пропан, пропилен	[36]
	HCN, NO ₂ , <i>n</i> -метиланилин, метилбензиламин, толуол, этилбензол, этандиаминобензол	Полиэтиленоксид	CO ₂ , 2,2-диметилпентанол-3, метилэтиленоксид- <i>n</i> -пропиловый эфир, диметиловый эфир	[37]
	HCN, бензол, нафталин, нефтены, анилин, бензонитрил	Полиэтиленоксид-полипропиленгликоль	CO, CO ₂ , H ₂ O, метан, этилен, пропилен	[38]
	HCN, акрилонитрил, ацетонитрил, полиароматические углеводороды	Тетрагидрофуран	CO, CO ₂ , H ₂ O, тетрагидрофуран	[39]

Таблица 21 (продолжение)

Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
4,4'-Метиллендифенилдиизоцианат	4,4'-Диаминодифенилметан HCN, NO ₂ , акрилонитрил, ацетонитрил, метиленамин, анилин, метиленамин, 4-бензиланилин, толуол, <i>l</i> -метиланилин Бензол, толуол, анилин, бензолизонианат, толуолизоцианат, аминотолуол n-Гексиламин, 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, 4,4'-метилендианилин, дибензоилметан Бензол, пропеннитрил, толуол, фенол, анилин, бензонитрил, фенилэтен NH ₃ , HCN, ацетонитрил, диметил-амин, толуол, изомеры метиленамина, этилбензолизоцианат NH ₃ , HCN, ацетонитрил, толуол, метилхинолин, стирол, этилбензол, кумол, бензолпропаннитрил, пропандифенил, пирролметилбензол NH ₃ , HCN, ацетонитрил, анилин, метиленамин, изомеры метиленамина NH ₃ , HCN, ацетонитрил, бензол, толуол, анилин, метиланилин, изомеры метиленамина, замещенные алкилбензолы, бензоилнитрилы, бензойная кислота	Полипропиленгликоль Простой полиэфирполиол Полиэфирполиол на основе яблочной кислоты и 1,6-гексиленгликоля Поли(1,4-бутиленгликоль)-адипат, полиэтилентерофталаг, политетрагидрофурандиол Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат, поли(1,6-гексиленгликоль)адипат Простой полиэфирполиол на основе пропиленоксида, этиленоксида, глицирина Ароматический полиэфирполиол Разветвленные сложноэфирные полиолы Разветвленные сложноэфирные полиолы + анилин	Фрагменты полиольной цепи CO ₂ , H ₂ O, диметиловый эфир, триметиленоксид, 2-пропен-2-ол, 2-метил-4-октанон, пропаналь, 1-гептен CO ₂ , 1,6-гексиленгликоль, гексаналь, 1,5-гександиен, 1-пентен, 5-гексен-1-ол, бутин-2 CO ₂ , 1,3-бутадиен, тетрагидрофуран, 3-бутен-1-ол, циклопентанон, 1,4-бутиленгликоль, этил-(Е)-гепт-2-он, эфиры пропеновой, бутеновой, гександионовой и адипиновой кислот, бутиленоксид CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -алканы/алкены/алкины/диены, циклопентен, циклопентадиен, циклопентанон, 1,6-гексиленгликоль, гексаналь, 5-гексен-1-ол, пентановая кислота H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, метан, C ₂₋₄ -алканы/алкены, метанол, метаналь, этиленоксид, алифатические неразветвленные эфиры, метилизопропилкетон H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, метан, C ₂₋₄ -алканы/алкены, метанол, метаналь, этиленоксид, диэтиленовый, диэтиловый, этилэтиленовый эфиры, неразветвленные полиэфиры H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, метан, C ₂₋₄ -алканы/алкены, метанол, метаналь, пентен-1, 1,4-диоксан, 9,12-диоктадекановая кислота, пропениловый эфир фталевой кислоты H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O, метан, C ₂₋₄ -алканы/алкены, метанол, метаналь, пентен-1, 1-хлор- <i>cis</i> -транс-бутен-2, октен-1, октан, фталевый ангидрид, этилбензоат, диэтиленгликоль	[23] [44] [47] [48] [49] [51]

Таблица 22

Продукты окислительного разложения полиуретана в ppm (550–850°C, O₂) [30]*

Компонент	550°C, O ₂	850°C, O ₂	Компонент	550°C, O ₂	850°C, O ₂	Компонент	550°C, O ₂	850°C, O ₂
Газовая хроматография в сочетании с детектором теплопроводности								
NO	95	111	Этилен	11	4479	<i>цис</i> -2-Бутен	170	163
NH ₃	5960	1771	Пропан	211	82	1,3-Бутадиен	385	200
CO ₂	956	146	Пропилен	16	3937	<i>н</i> -Гексан	—	660
CO	121	134	Пропин	—	358	Бензол	2070	1318
Метан	8918	20	Ацетилен	863	2273	Сумма	41	36
Этан	1092	1697	<i>изо</i> -Бутен	305	279			
Газовая хроматомасс-спектрометрия								
CH ₃ CHO	41	—	Ацетон	9743	—	CH ₃ CN	1546	2915
Пропен	22	27	2-Пропанон	2113	—	CH ₃ OH	11	—
HCN	12	1445	CH ₂ =CHCN	2490	4400	Этинил-этилен	—	9324
НСНО	10	—	Пропаналь	1325	—	Сумма	103	50

Примечание. «—» — не обнаружено, концентрация ниже 10 ppm.

Таблица 23

Выход хлорированных ароматических соединений в продуктах окислительного разложения полиуретана при 500 и 850°C [30]**

Компонент, ppm	550°C, O ₂	850°C, O ₂
Хлорбензол, 1,2-, 1,3-, 1,4-дихлорбензолы	27	4
Хлорфенолы	8	7
Полихлордibenzo- <i>n</i> -диоксины и фураны	592	4822
Полихлорбензолы	1552	2007

и простого полиэфирполиола (индекс NCO 30.8%, табл. 1) [44] разложение полимера на воздухе сопровождается основным выделением продуктов при 320 и 530°C. Наличие кислорода в воздушной среде приводит к ускорению процесса дегградации полимера за счет разрушения полиольных структур и к снижению температуры разложения полимера на полиолы и диизоцианаты и их изомеры до 200°C по сравнению с процессом деструкции в инертной среде. Дальнейшая деструкция полиолов также протекает при пониженных температурах — 200–250°C — с образованием низкомолекулярных двухатомных спир-

тов и их эфиров, например диизопропанол-2-овый эфир, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 1,4-бутиленгликоль, нитрилы, CO, бензойная кислота и бензальдегид (табл. 24). При температурах выше 300°C начинается частичное окисление диизоцианатов и их изомеров в присутствии кислорода до бензохинонов, изопропанола, CO, CO₂ и NO₂.

Аналогично результатам работы [44], при разложении жесткого полиуретана (табл. 1) [50] при $T > 530^\circ\text{C}$ единственными летучими соединениями являются CO и CO₂, образующиеся при сгорании полукосса. При деструкции полимера на воздухе в отличие от разложения в инертной атмосфере образуются в основном соединения, содержащие карбонильные группы (простые и сложные эфиры), и значительное количество CO и CO₂, изоцианаты и аминокпроизводные соединения в таких условиях выделяются в незначительных количествах.

Исследование разложения жестких термопластичных полиуретановых эластомеров на основе 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата (табл. 1) при повышенных температурах (800, 950°C) в атмосфере воздуха проводили в [39]. По сравнению с продуктами пиролиза полимера на основе тетрагидрофурана в продуктах разложения полимера в окислительной атмосфере при 800°C доля фенилизоцианата и бензонитрила была выше, 1.4–4.4 и 2.1–2.6% соответственно (табл. 25). Основным компонентом продуктов разложения полиуретана, содержащего полибутиладипат в качестве мягкого сегмента, является циклопентанон (до 29.4 мг·г⁻¹ сырья), образование которого происхо-

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

** Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

дит за счет первичного расщепления сложноэфирной связи бутиладипата с последующим переносом водорода и последующей циклизацией цепи.

Образование полициклических ароматических углеводородов в окислительном разложении полиуретанов не зависит от структуры длинноцепочечных диолов в полимере, что следует из практически одинакового их количества в продуктах термической обработки полиуретанов.

Таким образом, при термоокислительной обработке полиуретанов на основе толуолдиизоцианатов и 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата практически не образуются мономерные изоцианаты [29, 39, 44, 50]. Практически сразу в окислительной среде происходит разрыв и гидролиз изоцианатной группы до

бензолов, анилинов, толуоланилинов, метилениданилинов (табл. 26). Лишь при низких температурах обработки возможно выделение толуолизоцианата [17]. Полиольная и полиэфирполиольная цепь подвергается расщеплению и окислению с образованием низкомолекулярных окисгенированных соединений, таких как формальдегид, ацетальдегид, низшие разветвленные спирты, циклические кетоны, помимо газообразных C₁₋₄-алканов и алкенов и CO, CO₂.

Каталитический пиролиз полиуретана и его отходов

С целью селективного разложения полиуретанов и пенополиуретанов используют такие катализаторы,

Таблица 24

Основные продукты, выделяемые при пиролизе жесткого пенополиуретана при температурах 313, 360 и 550°C в атмосфере кислорода

Основные продукты, полученные при 313°C	Основные продукты, полученные при 360°C	Основные продукты, полученные при 550°C
Диметилловый эфир	NO ₂	1,4-Бутиленгликоль
1,4-Бутиленгликоль	1,4-Бутиленгликоль	Акролеин
Акролеин	Акролеин	2-Пропен-2-ол
2-Пропен-2-ол	Пропаналь	2-Метил-4-октанон
2-Метил-4-октанон	2-Метил-4-октанон	4-Бензиланилин
4-Бензиланилин	4-Бензиланилин	3,3'-Диаминодифенилметан
3,3'-Диаминодифенилметан	3,3'-Диаминодифенилметан	4,4'-Метилениданилин
4,4'-Аминофенилметиленифенилизоцианат	4,4'-Аминофенилметиленифенилизоцианат	4,4'-Аминофенилметиленифенилизоцианат
3,3'-Диаминодифенилметан	3,3'-Диаминодифенилметан	
4,4'-Метилениданилин	4,4'-Метиленидифенилдиизоцианат	
	3,3'-Метиленидифенилдиизоцианат	
	4,4'-Метилениданилин	

Таблица 25

Выход основных продуктов при первичном расщеплении сложноэфирной связи в полиуретанах в процессе окислительного разложения при 800 и 950°C [39]*

Продукт, мг·г ⁻¹ сырья	Полиуретан на основе тетрагидрофурана		Полиуретан на основе поли(1,4-бутиленгликоль) адипата	
	800°C	950°C	800°C	950°C
Циклопентанон	0	0	20.2	29.4
2-Циклопентанон	0	0	2.2	3.9
Фенилизоцианат	4.4	1.4	2.4	0.8
Бензонитрил	2.1	2.6	1.8	5.4
1,4-Бутиленгликоль	28.3	26.6	45.7	12.2

* Разрешение на публикацию получено 22.12.2021, © Elsevier.

как цеолиты [53, 54] и различные оксиды и соли металлов [54–59].

Каталитический пиролиз полиуретана на основе 4,4'-метилендифенилдиизоцианата и политетрагидрофурана и 4,4'-метилендифенилдиизоцианата, 1,4-бутиленгликоля и поли(1,4-бутиленгликоль)адипата проводили в микропиролизере при 500°C в присутствии Y-цеолитов [53, 54]. Термическое разложение полиуретана на основе простого полиэфира приводит к выделению 4,4'-метилендифенилдиизоцианата, тетрагидрофурана, CO₂, бутана и незначительных количеств анилина и *n*-толуидина, полученных в результате β-разрыва метиленовой группы диизоцианата. Цеолит HUSY катализирует процесс диссоциации полиуретана до вторичного амина и CO₂ с последующей N-циклизацией через шестичленное переходное состояние, декарбоксилирование, фраг-

ментация которого приводит к выделению 1-фенил- и 1-(*n*-толуол)-пирролидина (схема 23). В результате ароматизации, катализируемой цеолитами, образуются замещенные пирролы. Высокое соотношение катализатор/полимер способствует также росту выходов C₃₋₄-олефинов. Таким образом, при использовании цеолита HUSY основными продуктами разложения полиэфира уретана являются CO₂, бутан, тетрагидрофуран, анилин, *n*-толуидин, пирролы и пирролидины (схема 23), выходы которых напрямую зависят от количества добавленного катализатора.

В присутствии NaH₄NaY 4,4'-метилендифенилдиизоцианат, полученный при деструкции полиуретана, сразу же разлагается до изоцианатбензола и 1-изоцианат-4-метилбензола, которые частично преобразуются в аминокпроизводные (анилин и *n*-толуидин). Главным отличием NaH₄NaY от HUSY является то,

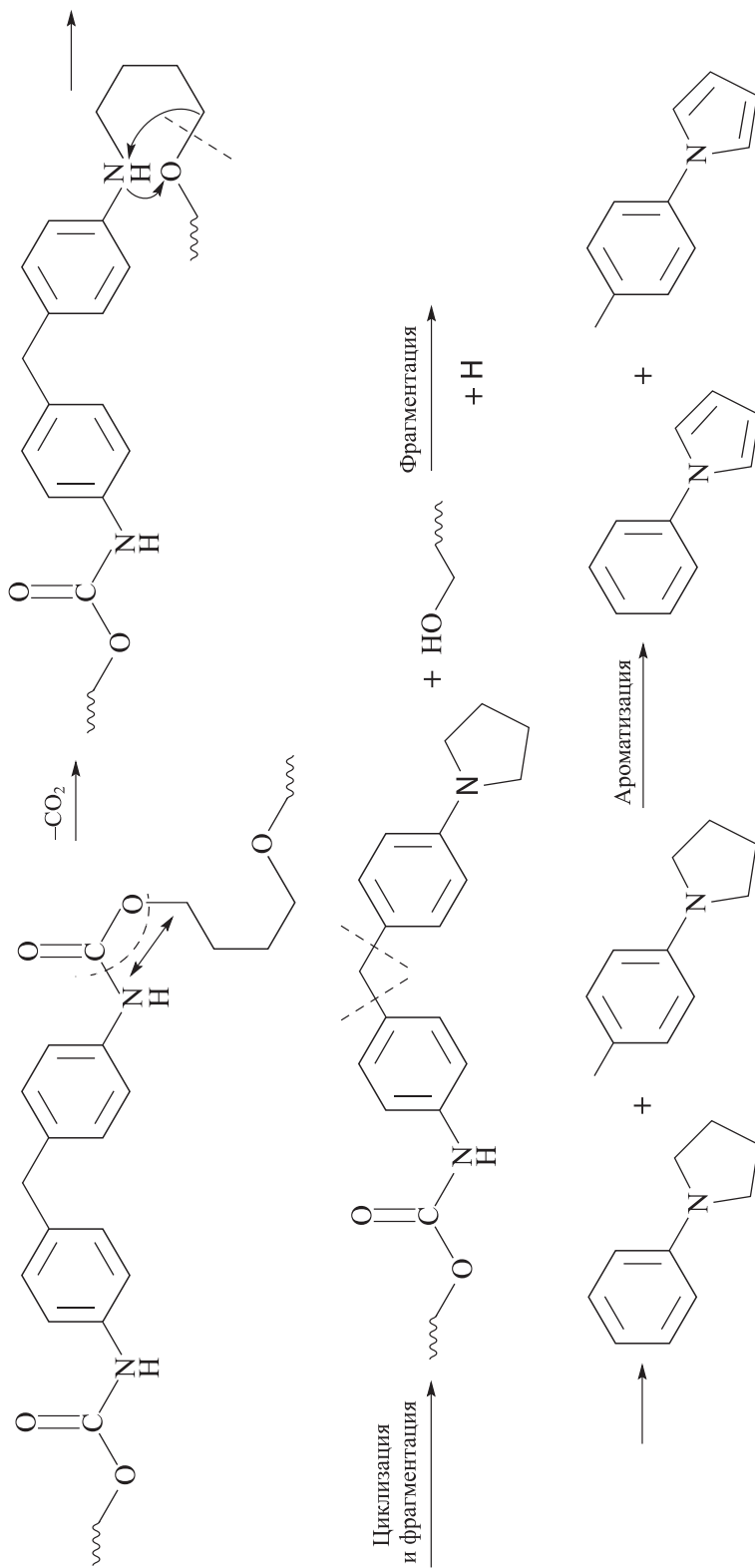
Таблица 26

Продукты разложения полиуретанов, содержащих различные диизоцианаты и полиолы, в окислительной атмосфере

Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
Толуолдиизоцианат	Толуолдиизоцианат	Полиэтиленгликоль (200 г·моль ⁻¹)	CO ₂ , 2-метил-1,3-диоксолан, 1,4-диоксан	[17]
	Толуолдиизоцианат	Полиэтиленгликоль (2000 г·моль ⁻¹)	CO ₂ , формиат, формальдегид	[17]
Нет данных	Нет данных	Нет данных	CO, CO ₂ , формальдегид, ацетальдегид	[29]
	NH ₃ , акрилонитрил, NO, ацетонитрил, HCN, бензол,	Нет данных	CO, CO ₂ , метан, этан, пропан, пропилен, ацетилен, ацетон, этинилэтилен, <i>изо</i> -бутен, 1,3-бутадиен, 2-пропанон, пропаналь, метанол, полихлордибензо- <i>n</i> -диоксины и фураны	[30]
4,4'-Метилендифенилдиизоцианат	Дифенилкарбонат	Полиэтиленгликоль (200 г·моль ⁻¹)	CO, CO ₂	[17]
	Дифенилкарбонат	Полиэтиленгликоль (2000 г·моль ⁻¹)	CO, CO ₂	[17]
	Бензойная кислота, NO ₂ , бензальдегид, 4-метиланилин, бензохинон, 3,3'-диаминодифенилметан, 4,4'-метилендифениланилин	Простой полиэфирполиол	CO, CO ₂ , этиленгликоль, диизопропанол-2-овый эфир, 1,1'-оксиди-2-пропанол, 1,4-бутиленгликоль, акролеин, 2-пропен-2-ол, 4-метил-4-октанон	[44]
	Нет данных	Полиэфир(сорбит)полиол	CO, CO ₂	[50]
	Фенилдиизоцианат, бензонитрил	Поли(1,4-бутиленгликоль)адипат	Циклопентанон, 2-циклопентанон, 1,4-бутиленгликоль	[39]

Схема 23

Предполагаемый механизм образования гетероциклических соединений в присутствии цеолитов [53, 54]



что первый не катализирует процесс ароматизации, и поэтому замещенные пирролы в процессе разложения не образуются.

Цеолит HUSY, используемый при разложении полиуретанового эластомера, катализирует процесс циклизации 1,4-бутиленгликоля, выделенного в процессе расщепления эфирных групп и последующего декарбоксилирования до тетрагидрофурана и циклопентанона. 4,4'-Метиленидифенилдиизоцианат в данных условиях разлагается на анилин и *n*-толуидин.

Преимуществом цеолита NaH_4NaY при пиролизе эластомера, содержащего 1,4-бутиленгликоль и поли(1,4-бутиленгликоль)адипат, являются его каталитические свойства в процессе образования значительного количества NH_3 , который в свою очередь способствует расщеплению сложноэфирных групп и дегидратации с образованием гексадинитрила [54], выход которого растет с увеличением количества добавленного катализатора.

Повышение температуры с 700 до 1000°C при пиролизе отработанного жесткого пенополиуретана (изоляционный материал в холодильнике) в потоке Ar в реакторе с неподвижным слоем позволило получить до 55.3% газообразных продуктов, среди которых N_2 , различные оксиды азота и углерода, H_2O , NH_3 и низшие углеводороды [55]. Добавка различных оксидов и солей щелочных, щелочноземельных и переходных металлов в качестве катализаторов [CaO , MgO , MnO_2 , NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , CaCO_3 , MgCO_3 , FeCl_3], как правило, ускоряет процесс превращения топливного азота в нетоксичный N_2 , ингибируя реакцию его окисления до загрязняющих оксидов NO_x . Использование Na_2CO_3 приводит к росту выхода N_2 в 2 раза по сравнению с продуктами некаталитического пиролиза и снижению количества NH_3 и N_2 в полукоксе, но в то же время содержание HCN и NO_2 повышается. NaOH , наоборот, препятствует образованию газообразного N_2 в данных условиях.

Среди Ca-содержащих соединений [CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3] только CaO способствует увеличению выхода N_2 в 3 раза [56], снижению NH_3 в 2 раза, HCN в продуктах процесса не обнаруживается, что говорит о способности CaO преобразовывать HCN в N_2 . При добавлении CaO и MgO [55] почти весь топливный азот превращается в неконденсируемые азотсодержащие соединения, выход токсичных азоторганических соединений практически не изменяется.

Среди переходных металлов именно использование Fe и FeCl_3 способствует повышению выхода N_2 в 4 и 2 раза по сравнению с выходами газов, полученными при некаталитическом разложении полиурета-

на. Доля NH_3 и азотсодержащего полукокса падает, но значительно растет количество образованных HCN и NO_2 , в 5 и в 2 раза соответственно.

Исследование жидкой фазы, полученной при некаталитическом пиролизе отходов жесткого пенополиуретана в присутствии CaO в реакторе с неподвижным слоем (900–1100°C) [56], показало, что основными компонентами масла (до 15%) являлись азотсодержащие гетероциклы (хинолин, изохинолин, 1-метил- и 2,7-диметилхинолины, пиридин и 3-этил-4-метилпиридин, индол и 4-метил-1H-индол, акридин и 9-метилакридин) и ароматические соединения с нитрильными (бензонитрил, 1-метилбензонитрил) и аминогруппами (4-метил-, 2-этил-, N-этил-, N-пропил-, N,4-диметил-, 2,4-диметил-, 1-фенил- и 4[(4-аминофенил)метил]анилины, N-метилциклогексилмин). Преобладающим среди всех азоторганических компонентов являлся 4[(4-аминофенил)метил]анилин (50–70%) и анилин и *n*-аминотолуол (16–20%).

Двухступенчатый процесс переработки полиуретановых отходов (табл. 1), таких как амортизационный материал (1) и губка (2) из гибкого полимера, изоляционные материалы (3, 4) из жесткого полиуретана и гибкая трубка (5) и галантерейный аксессуар (6) из пенополиуретана, проводили с целью получения высококачественного синтез-газа [57]. На первом этапе происходило разложение полимерных отходов в реакторе с неподвижным слоем при 500°C в присутствии 50 об% пара и в его отсутствие, вторая стадия заключалась в удалении токсичного HCN с помощью композитного катализатора на основе Ni, Mg и Al при 600–800°C и преобразовании низших углеводородов в синтез-газ. Встроенный в каркас Al^{3+} MgO и наличие дисперсных частиц металлического Ni способствовали усилению адсорбции HCN и диссоциации воды на H_2 на поверхности катализатора за счет синергического эффекта Al, Mg и Ni.

Воздействие пара при пиролизе отхода (1) способствует незначительному росту выхода газообразных и жидких продуктов и соответственно снижению количества твердого остатка (табл. 27), тогда как повышение температуры с 500 до 800°C приводит к увеличению выхода газов с 9.4 до 47.6%, а использование катализатора — до 89.7%, основными составляющими которого являются оксиды углерода, метан и водород, т. е. Al–Mg–Ni усиливает паровой риформинг.

Твердый остаток, полученный в ходе пиролиза отходов полиуретана, представляет собой полимочевину, образованную в результате полимеризации толуолдиизоцианата и толуолдиамин [схема 24 (4)].

Таблица 27
Условия пиролиза полиуретановых отходов (1-6) и идентифицированные продукты [57]*

Условия пиролиза	Полиуретан													
	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	3	4	5	6
Температура, °С	500	800	800	600	700	800	800	800	800	800	800	800	800	800
Пар, об%	-	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Катализатор Ni/Mg/Al	-	-	-	Окис.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.	Восст.
Состав продуктов, %:														
газ, сумма	7.7	9.4	47.6	32.1	49.6	94.2	91.8	92.6	72.2	92.3	94	92.3	92.3	94
∑ соединений, не содержащих азот	7.3	9.1	45.6	31.4	48.7	92.2	90	90	70.6	90.8	92.5	90.8	90.8	92.5
H ₂	-	-	1	2.2	3.7	7.1	7.5	8.5	8.1	8.7	8.3	8.7	8.7	8.3
CO	1.5	1.7	22.5	8.5	18.3	47.6	47.2	46.8	32.3	27.2	42.9	32.3	27.2	42.9
CO ₂	0.8	1.7	1.6	6.6	9.2	19.9	18.3	10.3	26.1	38	28.9	26.1	38	28.9
CH ₄	0.4	0.5	10.7	2.6	6	10.5	11.1	10.1	2.4	5	4.6	2.4	5	4.6
C ₂ -алканы/алкены	0.7	0.7	7.9	4.1	5.4	5.5	4.6	3.1	1.2	10.5	6.3	1.2	10.5	6.3
C ₃ -алканы/алкены	3.8	4.1	1.5	6.8	5.5	1.2	1.1	0.9	0.4	1.1	0.8	0.4	1.1	0.8
C ₄ -алканы/алкены	0.2	0.3	0.4	0.7	0.6	0.3	0.2	0.2	0.1	0.3	0.6	0.1	0.3	0.6
∑ азотсодержащих соединений	0.4	0.3	2	0.7	0.9	2.1	1.8	2.6	1.6	1.5	1.5	1.6	1.5	1.5
NH ₃	0.3	0.2	0.2	1.7	0.4	1.1	1.1	1.4	0.9	1	1	0.9	1	1
HCN	0.1	0.1	1.8	0.2	0.5	0.9	0.7	1.2	0.7	0.4	0.5	0.7	0.4	0.5
NO _x	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
масло	4.6	5.6	6	5.5	3.6	4.2	1.2	1.3	2.1	3.6	2.6	2.1	3.6	2.6
∑ соединений, не содержащих азот	2	2.5	3.5	1.3	1.6	2.8	0.2	0.2	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7
алифатические соединения	0.8	1.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
циклические соединения	1.1	1.4	3.5	1.3	1.6	2.8	0.2	0.2	0.6	0.7	0.7	0.6	0.7	0.7
∑ азотсодержащих компонентов	0.3	0.4	2.4	3.9	1.7	1.4	1	1.1	1.5	2.8	1.8	1.5	2.8	1.8
-NCO	0.1	0.1	+	0.3	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-NH ₂	-	0.2	0.4	2.7	1.1	0.5	0.6	0.2	0.4	0.1	0.1	0.4	0.1	0.1
-CN	0.2	0.2	1.3	0.6	0.5	0.6	0.2	0.4	0.33	0.3	0.4	0.33	0.3	0.4
циклические соединения	-	-	0.6	0.4	0.2	0.4	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.4
другие углеводороды	2.3	2.7	0.1	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
кокс	14.4	14.2	7.3	2.8	2.6	2.3	3.8	0.6	20.4	8.8	7.2	20.4	8.8	7.2
идентифицированные	26.7	29.2	60.9	40.4	55.9	100.8	96.9	94.5	94.6	104.6	103.8	94.6	104.6	103.8

Примечание: окисленный катализатор, восст. — восстановленный катализатор, 1 — амортизационный материал из гибкого полиуретана, 2 — губка из гибкого полимера, 3, 4 — изоляционные материалы из жесткого полиуретана, 5 — гибкая трубка из пенополиуретана, 6 — галантерейный аксессуар из пенополиуретана; «+» — обнаружено в следовых количествах, «-» — не обнаружено.

* Разрешение на публикацию получено 29.03.2022, © Elsevier.

При более высоких температурах из изоцианатов выделяется HCN [схема 24 (5)], что объясняет увеличение его количества до 1.7–1.8% при 800°C. Использование восстановленного катализатора при 800°C в присутствии 50 об% пара способствует снижению выхода HCN до 0.9%, что связано с его гидролизом до аммиака и его термической конверсией до N₂ [схема 24 (6, 7)], в то время как выход газообразных продуктов достигает максимума (94.2%), в котором доля CO составляет 47.6%, CO₂ — 19.9%, H₂ — 7.1%.

Исследование каталитического пиролиза других отходов (жесткого, гибкого и пенополиуретана) в присутствии 50 об% пара и восстановленного композита (800°C) показало, что все полимеры превращаются в обогащенный водородом синтез-газ (7.5–8.3%). Меньший выход HCN из отходов пенополиуретана (5, 6) обусловлен низким содержанием азота в самом полимере, а также наличием стерических препятствий, возникающих у 4,4'-метилendifенилдиизоцианата по сравнению с 2,4-/2,6-толуолдиизоцианатами при подходе молекулы к поверхности катализатора и ее активным центрам.

Влияние хлоридов и оксидов различных металлов на пиролиз гибкого и жесткого пенополиуретана в лабораторном реакторе при 800°C изучали в [58]. Разложение гибкого полиуретана характеризуется двумя стадиями потери массы (250 и 400°C), тогда как жесткий полимер разлагается при 300–370°C (рис. 5), столь ощутимая разница в кривых объясняется размером молекул полиольных мономеров. Добавка FeCl₃ снижает температуру начальной по-

тери массы эластомера больше, чем добавка FeCl₂ и других хлоридов, что, возможно, связано с льюисовской кислотностью солей. В случае жесткого полимера, имеющего больше уретановых связей, чем гибкий, добавление солей Fe, Cu, Zn приводит к снижению начальной температуры разложения.

Преобладающим продуктом пиролиза чистого гибкого полиуретана при 800°C являлся ацетальдегид, образующийся в процессе диссоциации уретановой связи до спирта и дальнейшего дегидрирования, бензол и толуол — продукты разложения нестабильного диизоцианата и азотистые ацетонитрил, пиридин, ацетамид и 2-метилпиридин. Добавление FeCl₂ препятствует выделению пиридинов, но при этом образуется незначительное количество 1,4-диоксана в процессе циклизации полиола.

В случае разложения чистого жесткого полимера в присутствии хлоридов металлов увеличивается выход ацетамида и толуола по сравнению с продуктами деструкции гибкого полиуретана (рис. 6). Основными компонентами газовой фракции в обоих случаях являлись CO, CO₂, метан, этилен, этан, пропилен и пропан. Наибольший выход CO и метана наблюдался при добавлении FeCl₃: 31.5 и 14% при пиролизе гибкого и 30 и 14% при разложении жесткого полиуретана соответственно. Также добавление оксидов и хлоридов металлов способствовало росту содержания аммиака в газообразных продуктах благодаря их каталитическим свойствам превращения органического азота в NH₃, исключая выделение токсичных HCN и NO_x. При пиролизе жесткого пенополиуретана количество выделяемого NH₃ падало в ряду CuCl₂ (2%) > FeCl₂

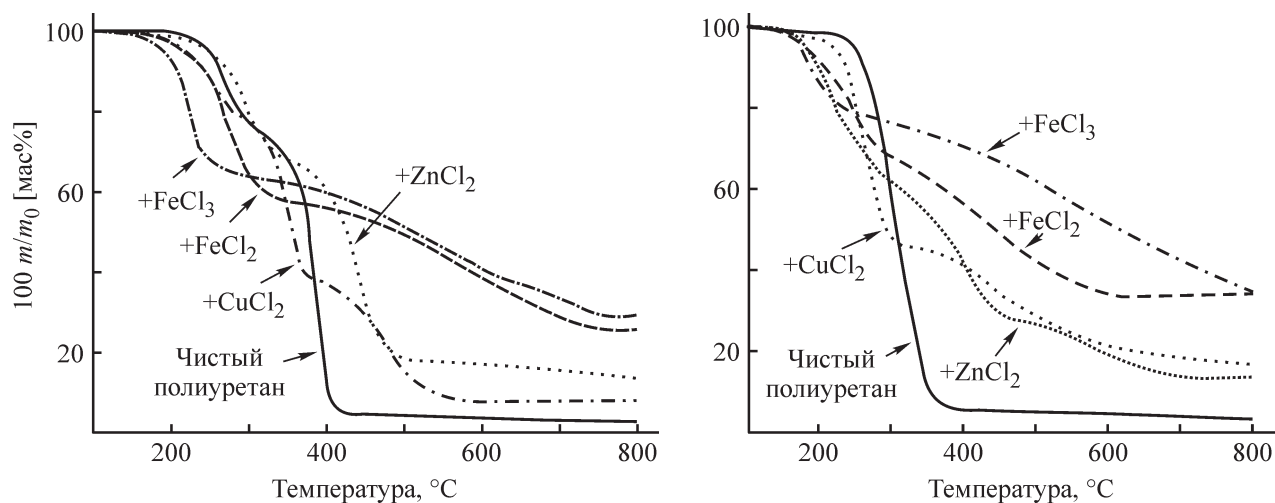
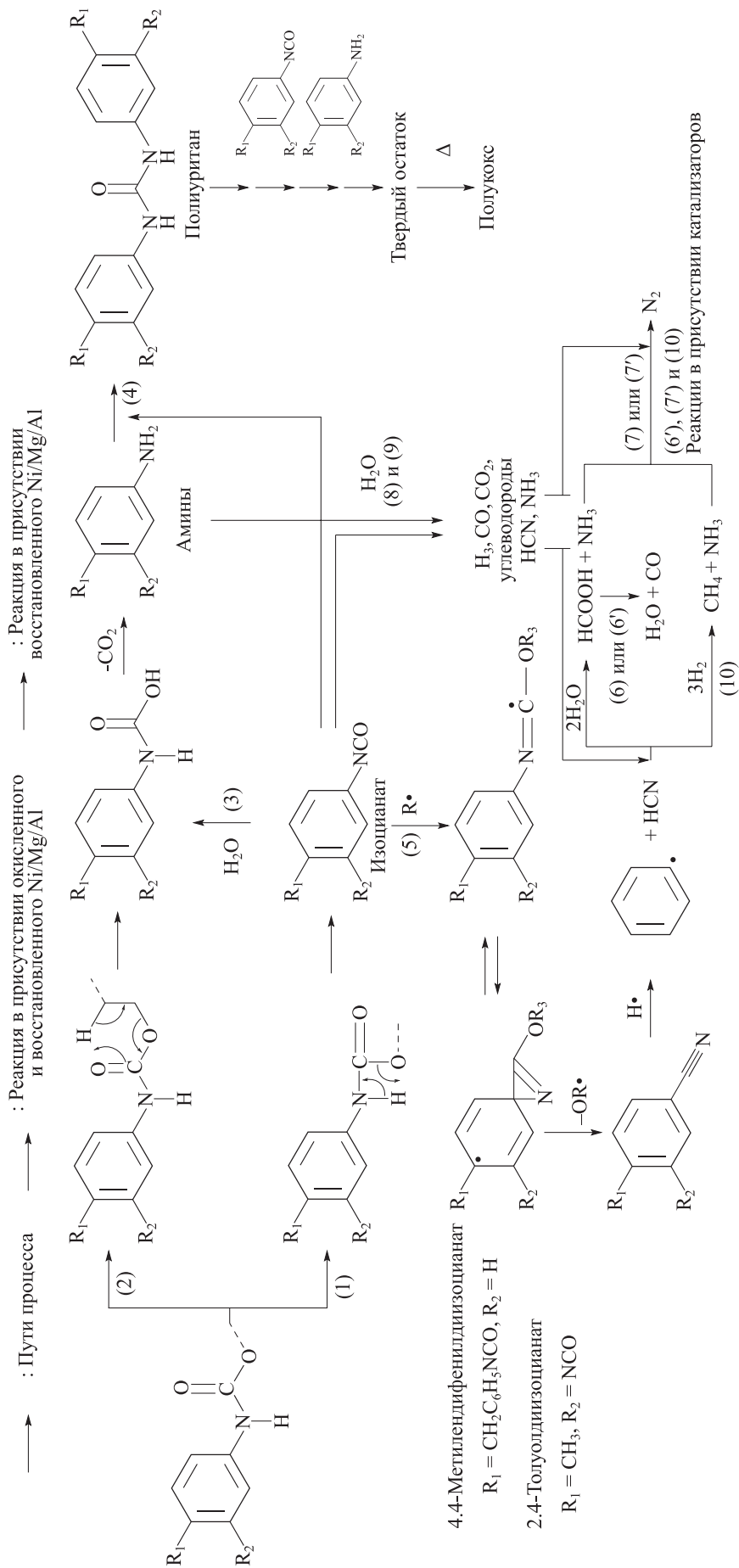


Рис. 5. Кривые термогравиметрического анализа гибкого (слева) и жесткого (справа) пенополиуретана в присутствии хлоридов металлов [58].*

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

Схема 24

Предлагаемые пути реакции полиизоцианатных звеньев в отсутствие катализатора и возможные каталитические реакции с HCN NH₃ [57]



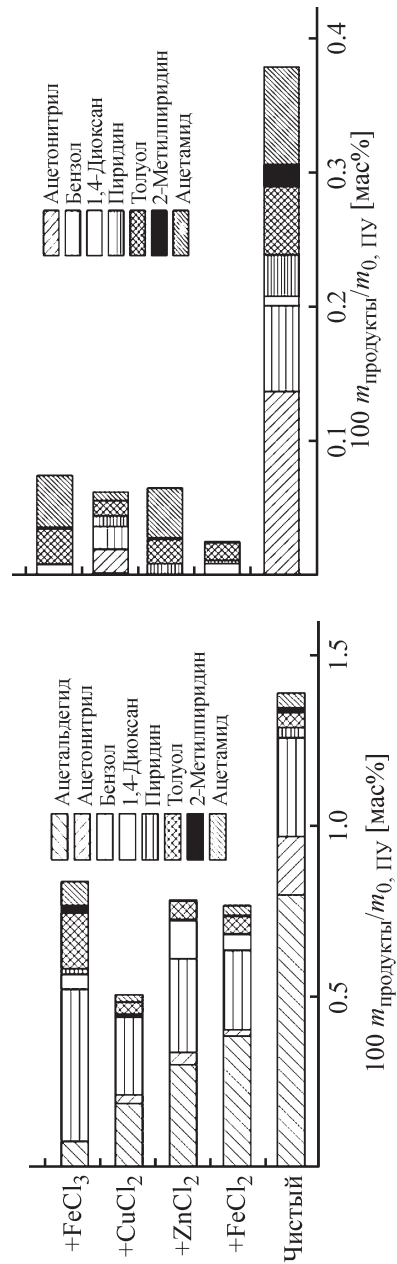
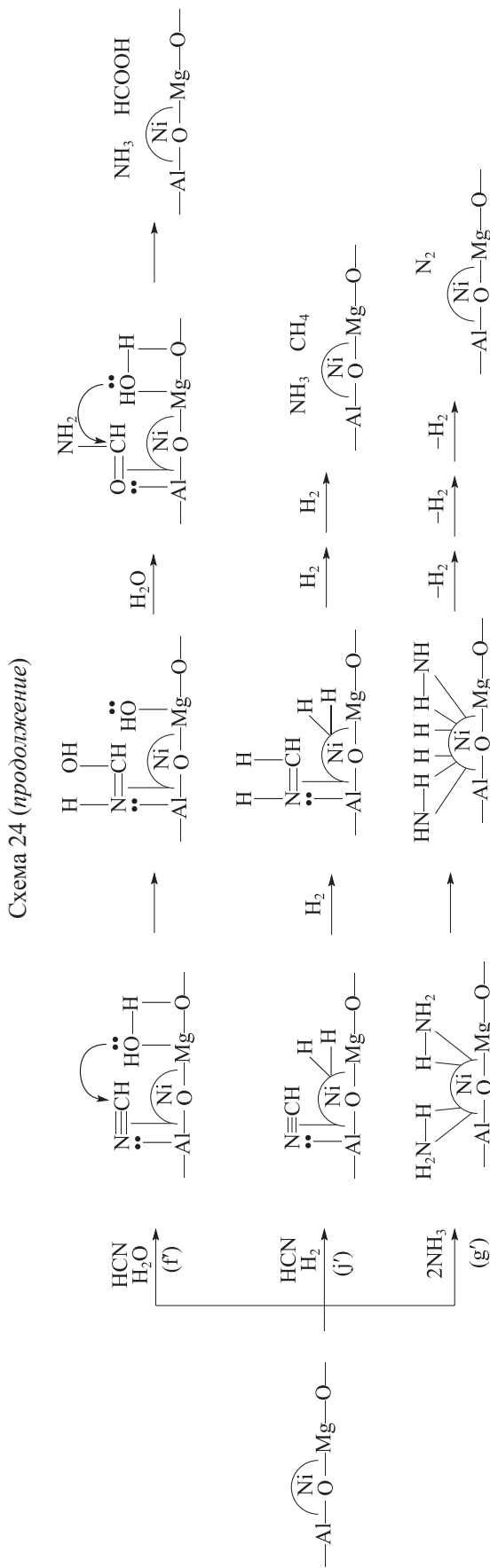


Рис. 6. Выходы жидких продуктов пиролиза пенополиуретана гибкого (слева) и жесткого (справа) пенополиуретана в присутствии хлоридов металлов (800°C, 10 мин) [58].*

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

(1.85%) > ZnCl₂ (1.2%) > чистый (1%), а в случае гибкого полимера — в ряду La₂O₃ (1.4%) > Fe₂O₃ (0.88%) > Nd₂O₃ (10.83%) > ZnO (0.6%) > CuCl₂ (0.53%) > FeCl₂ (0.51%) > ZnCl₂ (0.38%) > чистый (0.25%).

При пиролизе чистого пенополиуретана при 800°C образование полукокса незначительно, в то время как при добавлении в реакционную смесь солей металлов его количество достигает 30% (в случае ZnCl₂). Помимо углеродистого остатка, удельная площадь поверхности которого составляет 165–735 м²·г⁻¹, в полукоксе также возможно образование металлического железа, меди и цинка, а также их карбидов.

Оксиды металлов Cu₂O, NiO, MoO₃ и биметаллических CuMoO₄ и NiMoO₄ также ингибируют процесс выделения токсичных газов при пиролизе жестких пенополиуретанов при 650 и 850°C (табл. 28) [59]. Добавление наночастиц оксидов металлов способствует снижению температуры начала разложения полимера, как и в [58], и повышению выхода полукокса как в инертной атмосфере, так и в воздушной [59], что обусловлено их высокими каталитическими свойствами в процессе карбонизации углеродистого остатка. Уменьшение количества NO_x и CO с повышением температуры и добавления оксидов металлов объясняется их взаимодействием с образованием N₂ и CO₂.

В результате одностадийного пиролиза пенополиуретана в присутствии разбавленной H₂SO₄ (200–300°C, 2–6 ч) [60] образован карбонизированный полимер, промывкой которого с последующим ультразвуковым воздействием и центрифугированием можно получить углеродные точки, представляющие собой сферические частицы размером 5–8 нм и имеющие гидроксильные и карбоксильные функциональные группы. Исследование чувствитель-

ности и селективности образованного в процессе кислотного пиролиза полимера продукта показало, что предел обнаружения ионов Ag⁺ достигает 2.8 мкмоль·л⁻¹, что позволяет его использовать в качестве сенсора.

Авторы [66] путем двустадийного пиролиза отходов полиуретана и полиэтилена в присутствии FeCl₃, температура которого значительно влияла на степень графитизации и содержания азота, получали Fe/N/C-композиты, проявившие высокую каталитическую активность и селективность в восстановлении кислорода. На первом этапе термического разложения (500°C, 30 мин) протекал легкий пиролиз, сопровождающийся выделением газов и жидкой фракции, содержащей смесь олефинов (этилбензол, толуол, бензол, нафталин и полициклические ароматические углеводороды). Дальнейшая термообработка при 700–1000°C в присутствии FeCl₃ приводила к образованию углеродистого остатка, структура которого являлась схожей с графитными слоями, внутри которых были заключены частицы металла (Fe₃C, Fe₂O₃, α- и γ-Fe). Азот, содержащийся в полиуретане, в полученном композите был идентифицирован в виде N-пиррольных и N-пиридиновых колец. В зависимости от условий процесса были синтезированы металлсодержащие композиты, площадь поверхности которых варьировалась от 195 до 479 м²·г⁻¹.

Многие катализаторы, используемые в работах [53–59], способствовали большему выделению молекулярного азота и аммиака (табл. 29), катализируя процесс разрыва уретановой связи в полиуретанах с последующим гидрированием нитрильной связи и цианистого водорода и ингибирования образования токсичных газов NO и NO₂. Таким образом, основная доля азота, содержащегося в полимерах, путем их каталитического пиролиза превращалась в N₂ и NH₃.

Таблица 28

Количественный анализ газовых продуктов разложения жесткого пенополиуретана в печи при 850°C и выход полукокса при 800°C в инертной и воздушной атмосфере [59]*

Образец	HCN, ppm		NO _x , ppm		CO, ppm		CO ₂ , %		%	
	650°C	850°C	650°C	850°C	650°C	850°C	650°C	850°C	N ₂	воздух
Чистый пенополиуретан	320	360	46.2	40.2	18000	12000	12	12	16.3	0.51
+ Cu ₂ O	180	222	60	19.8	10400	10000	15	16.5	20.8	0.64
+ NiO	258	198	49.8	10.2	12000	10000	11.7	18.2	26.7	4.47
+ MoO ₃	300	198	40.2	30	10600	11000	10.2	11	23.8	2.09
+ CuMoO ₄	198	378	60	36.2	15000	10800	16.2	13.4	26.1	2.67
+ NiMoO ₄	222	198	49.8	25.8	11000	9000	13.8	13.4	20.4	1.52

* Разрешение на публикацию получено 22.03.2022, © Elsevier.

Таблица 29
Продукты каталитического пиролиза полиуретанов

Катализатор	Диизоцианат	Продукты разложения диизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
Цеолит HUSY	4,4'-Метилendifенилдиизоцианат	Анилин, <i>n</i> -толуидин, 1-фенил-1Н- и 1-(<i>n</i> -толил)-1Н-пиррол, 1-фенил- и 1-(<i>n</i> -толил)-1Н-пирролин	Политетрагидрофуран	CO ₂ , бутадиев, бутан, тетрагидрофуран	
Цеолит NaH ₄ NaY		Изоцианатбензол, анилин, 1-изоцианато-4-метилбензол, <i>n</i> -толуидин, 1-фенил- и 1-(<i>n</i> -толил)-1Н-пирролин	Политетрагидрофуран	CO ₂ , бутадиев, бутан, тетрагидрофуран	[53, 54]
Цеолит HUSY		4,4'-Метилendifенилдиизоцианат, изоцианатбензол, анилин, 1-изоцианато-4-метилбензол, <i>n</i> -толуидин	Поли(1,4-бутиленгликоль)-адипат	CO ₂ , тетрагидрофуран, циклопентанон, пропен, бутен	
Цеолит NaH ₄ NaY		NH ₃ , 4,4'-метилendifенилдиизоцианат, изоцианатбензол, анилин, 1-изоцианато-4-метилбензол, <i>n</i> -толуидин, гександинитрил	Поли(1,4-бутиленгликоль)-адипат	CO ₂ , тетрагидрофуран, циклопентанон, пропен, бутен	
NaOH		850 ppm N ₂ , 800 ppm NH ₃ , 30 ppm HCN, 10 ppm NO, 250 ppm NO ₂ в газовой фазе, 2.1 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	
Na ₂ CO ₃		2400 ppm N ₂ , 610 ppm NH ₃ , 1050 ppm HCN, 30 ppm NO, 1330 ppm NO ₂ в газовой фазе, 3.5 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	
CaO		4200 ppm N ₂ , 610 ppm NH ₃ , 8 ppm HCN, 20 ppm NO, 640 ppm NO ₂ в газовой фазе, 3.9 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	
Ca(OH) ₂		2400 ppm N ₂ , 750 ppm NH ₃ , 12 ppm HCN, 30 ppm NO, 600 ppm NO ₂ в газовой фазе, 3.6 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	
MgO		10700 ppm N ₂ , 690 ppm NH ₃ , 1880 ppm HCN, 20 ppm NO, 830 ppm NO ₂ в газовой фазе, 5.8 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	[55]
MgCO ₃		12500 ppm N ₂ , 280 ppm NH ₃ , 790 ppm HCN, 15 ppm NO, 420 ppm NO ₂ в газовой фазе, 6.1 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	
Fe		36000 ppm N ₂ , 500 ppm NH ₃ , 1720 ppm HCN, 35 ppm NO, 1120 ppm NO ₂ в газовой фазе, 5.8 г на 1 г N в полукюксе	Нет данных	Нет данных	

Таблица 1 (продолжение)

Катализатор	Дизоцианат	Продукты разложения дизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
FeCl ₃	4,4'-Метиленидифенилдизоцианат	22000 ppm N ₂ , 200 ppm NH ₃ , 1100 ppm HCN, 20 ppm NO, 710 ppm NO ₂ в газовой фазе, 2.4 г на 1 г N в по- лукоксе	Нет данных	Нет данных	[55]
MnO ₂		5200 ppm N ₂ , 1300 ppm NH ₃ , 270 ppm HCN, 8 ppm NO, 420 ppm NO ₂ в газовой фазе, 7.5 г на 1 г N в полукоксе	Нет данных	Нет данных	[56]
CaO		NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , хинолин, изохинолин, 1-метил- и 2,7-диметилхинолины, пиридин и 3-этил-4-метилпиридин, индол и 4-метил-1H-индол, акридин и 9-метилакридин, бензонитрил, 1-метилбензонитрил, 4-метил-, 2-этил-, N-этил-, N-пропил-, N,4-диметил-, 2,4-диметил-, 1-фенил- и 4[(4-аминофенил)метил]-анилины, N-метилциклогексилламин, анилин и л-аминотолуол	Нет данных	Нет данных	[57]
Восстановленный Ni/Mg/Al	Смесь 2,4-/2,6-толуолдизоцианатов	NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Полиэтиленгликоль	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	
		NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Полипропиленгликоль	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	
		NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Полипропиленгликоль	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	
	4,4'-Метиленидифенилдизоцианат	NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Полиэтиленгликоль	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	[57]
		NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Политетрагидрофуран	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	
		NH ₃ , N ₂ , NO, NO ₂ , азотсодержащие компоненты, со- держащие группу —CNO, —NH ₂ , —CN	Политетрагидрофуран	H ₂ , CO, CO ₂ , C ₁₋₄ -угле- водороды	
FeCl ₂	Смесь 2,4-/2,6-толуолдизоцианатов	Ацетонитрил, бензол, пиридин, ацетамид, толуол, 2-метилпиридин	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO, CO ₂ , метан, этилен, этан, пропилен, ацет- альдегид, 1,4-диоксан	[58]
FeCl ₂	4,4'-Метиленидифенилдизоцианат	Ацетонитрил, бензол, пиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO, CO ₂ , метан, этилен, этан, пропилен, ацет- альдегид, 1,4-диоксан	[58]

Таблица 1 (продолжение)

Катализатор	Дизоцианат	Продукты разложения дизоцианата	Полиол	Продукты разложения полиола	Литературный источник
FeCl_3	4,4'-Метилленди-фенилдизоцианат	Бензол, пиридин, 2-метилпиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, ацетальдегид, 1,4-диоксан	
ZnCl_2		Ацетонитрил, бензол, пиридин, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, ацетальдегид, 1,4-диоксан	
CuCl_2		Ацетонитрил, бензол, пиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, ацетальдегид	
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$		Ацетонитрил, бензол, пиридин, 2-метилпиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, пропан, ацетальдегид, 1,4-диоксан	[58]
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		Ацетонитрил, бензол, пиридин, 2-метилпиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, пропан, ацетальдегид, 1,4-диоксан	
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		Ацетонитрил, бензол, пиридин, ацетамид, толуол	Полиол (3000 г·моль ⁻¹)	CO , CO_2 , метан, этилен, этан, пропан, ацетальдегид, 1,4-диоксан	

Заключение

Анализ литературной информации по термической обработке различных видов полиуретана и пенополиуретана, включая низкотемпературное разложение и пиролиз как чистых полиуретанов/пенополиуретанов, так и полимеров с добавками антипиренов, а также пиролиз в присутствии различных катализаторов (цеолиты, оксиды и соли щелочных и переходных металлов), позволяет сделать следующие выводы.

— При низкотемпературной переработке механизм разложения полиуретанов/пенополиуретанов заключается в основном в расщеплении уретановой связи с образованием мономеров полиолов, аминов, применяемых в качестве катализатора при синтезе полимера, 4,4'-метиленидифенилдиизоцианата в случае жесткого полиуретана и 2,4-/2,6-диаминотолуола в случае эластичного полиуретана.

— В процессе пиролиза полиуретанов при повышенных температурах, как правило, протекают вторичные процессы, такие как дегидратация полиолов с выделением различных оксигенатов (спирты с терминальными двойными связями, кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры), декарбоксилирование с выделением CO₂, циклизация и ароматизация углеводородов с образованием полициклических ароматических соединений, содержащих до 4–5 бензольных колец.

— Термическое разложение полиуретанов в окислительной атмосфере протекает с большей скоростью по сравнению с пиролизом полимера в среде азота и с образованием меньшего количества различных углеводородов и большей концентрацией CO₂. Повышение температуры окислительного пиролиза приводит к росту выхода токсичных полихлорированных фуранов, фенолов и диоксанов (до 5000 ppm) в продуктах процесса пиролиза.

— Добавка цеолита HUSY в процессе термообработки полимера способствует процессам циклизации азот- и кислородсодержащих соединений до замещенных пирролидонов и фуранов, тогда как NaH₄NaY катализирует процесс образования аммиака и гексанитрила, выходы которых прямо пропорциональны количеству используемого цеолита.

— Применение металлсодержащих катализаторов, таких как оксиды и соли щелочных и переходных металлов, в процессе пиролиза полиуретана позволяет значительно снизить долю газообразного HCN посредством его гидролиза до аммиака с дальнейшей термической конверсией до N₂.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН.

Конфликт интересов

А. Л. Максимов является главным редактором Журнала прикладной химии. У Е. М. Захарян конфликт интересов, требующий раскрытия в данной статье, отсутствует.

Информация об авторах

Захарян Елена Михайловна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8850-2141>

Максимов Антон Львович, д.х.н., проф., чл.-корр.
РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Список литературы

- [1] Samaila S., Mohd Y.N.Z., Kamarudin A., Nazri A. Improving the strength of weak soil using polyurethane grouts: A review // *Construct. Build. Mater.* 2019. V. 202. P. 738–752. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.048>
- [2] Nikje M. M. A., Garmarudi A. B., Idris A. B. Polyurethane waste reduction and recycling: From bench to pilot scales // *Des. Monomers Polym.* 2011. V. 14. P. 395–421. <https://doi.org/10.1163/138577211X587618>
- [3] Kausar A. Polyurethane composite foams in high-performance applications: A review // *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2017. V. 57. N 4. P. 346–369. <https://doi.org/10.1080/03602559.2017.1329433>
- [4] Szycher M. Basic concepts in polyurethane chemistry and technology. *Szycher's Handbook of polyurethanes*. 2012. 2nd Ed. P. 1144. <https://doi.org/10.1201/b12343>
- [5] Roohpour N., Wasikiewicz, J., Moshaverinia A., Deepen P., Ihtesham R., Pankaj V. Isopropyl myristate-modified polyether-urethane coatings as protective barriers for implantable medical devices // *Materials*. 2009. V. 2. N 3. P. 719–733. <https://doi.org/10.3390/ma2030719>
- [6] Komurlu E., Kesimal A. Experimental study of polyurethane foam reinforced soil used as a rock-like material // *J. Rock. Mech. Geotech. Eng.* 2015. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jrmge.2015.05.004>
- [7] Gadhave R. V., Srivastava S., Mahanwar P. A., Gadekar P. T. Recycling and disposal methods for polyurethane wastes: A review // *Open J. Polym. Chem.* 2019. V. 9. P. 39–51. <https://doi.org/10.4236/ojpcem.2019.92004>

- [8] Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Максимов А. Л. Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 1 // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 9. С. 1219–1263. <https://doi.org/10.31857/S0044461820090017> [Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Maksimov A. L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 1 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 9. P. 1271–1313. <https://doi.org/10.1134/S1070427220090013>].
- [9] Захарян Е. М., Петрухина Н. Н., Джабаров Э. Г., Максимов А. Л. Направления вторичной переработки поливинилхлорида (обзор). Часть 2 // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 10. С. 1370–1417. <https://doi.org/10.31857/S0044461820100011> [Zakharyan E. M., Petrukhina N. N., Dzhabarov E. G., Maksimov A. L. Pathways of chemical recycling of polyvinyl chloride. Part 2 // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 10. P. 1445–1490. <https://doi.org/10.1134/S1070427220100018>].
- [10] Захарян Е. М., Максимов А. Л. Пиролиз шин. Особенности процесса и состав продуктов реакции (обзор) // ЖПХ. 2021. Т. 94. № 10. С. 1226–1264 [Zakharyan E. M., Maksimov A. L. Tire pyrolysis. Process features and composition of reaction products // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. N 10. P. 1351–1388. <https://doi.org/10.1134/S1070427221100013>].
- [11] Zia Kh. M., Bhatti H. Bh., Bhatti I. A. Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review // React. Funct. Polym. 2007. V. 67. N 8. P. 675–692. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2007.05.004>
- [12] Ignatyev I. A., Thielemans D. W., Beke B. V. Recycling of polymers: A review // ChemSusChem. 2014. V. 7. P. 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>
- [13] Joma G., Goblet P., Coquelet Ch., Morlot V. Kinetic modeling of polyurethane pyrolysis using non-isothermal thermogravimetric analysis // Thermochim. Acta. 2015. V. 612. P. 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.009>
- [14] Saunders J. H., Backus J. K. Thermal degradation and flammability of urethane polymers // Rubber Chem. Technol. 1966. V. 39. N 2. P. 461–480. <https://doi.org/10.5254/1.3544856>
- [15] Zhang Y., Xia Zh., Huang H., Chen H. A degradation study of waterborne polyurethane based on TDI // Polym. Test. 2009. V. 28. N 3. P. 264–269. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2008.12.011>
- [16] Zhang Y., Xia Zh., Huang H., Chen H. Thermal degradation of polyurethane based on IPDI // J. Anal. Appl. Pyrol. 2009. V. 84. N 1. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.11.008>
- [17] Ketata N., Sanglar C., Waton H., Alamercery S., Delolme F., Raffin G., Grenier-Loustalot M. F. Thermal degradation of polyurethane bicomponent systems in controlled atmospheres // Polym. Polym. Comp. 2005. V. 13. N 1. P. 1–26. <https://doi.org/10.1177/096739110501300101>
- [18] Sui H., Ju X., Liu X., Cheng K., Luo Y., Zhong F. Primary thermal degradation effects on the polyurethane film // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 101. P. 109–113. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.021>
- [19] Allan D., Daly J., Liggat J. J. Thermal volatilisation analysis of TDI-based flexible polyurethane foam // Polym. Degrad. Stab. 2013. V. 98. N 2. P. 535–541. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.002>
- [20] Czech Z., Pelech R. Thermal decomposition of polyurethane pressure-sensitive adhesives dispersions // Progr. Org. Coat. 2010. V. 67. N 1. P. 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2009.09.019>
- [21] Rigo J.-M., Riveros-Ravelo O., Dieu H. Degradative transition of pyrolysis to combustion of a polyurethane at the analytical level // J. Anal. Appl. Pyrol. 1985. V. 8. P. 123–134. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(85\)80020-6](https://doi.org/10.1016/0165-2370(85)80020-6)
- [22] Ohtani H., Kimura T., Okamoto K., Tsuge Sh., Nagataki Y., Miyata K. Characterization of polyurethanes by high-resolution pyrolysis-capillary gas chromatography // J. Anal. Appl. Pyrol. 1987. V. 12. N 2. P. 115–133. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(87\)85061-1](https://doi.org/10.1016/0165-2370(87)85061-1)
- [23] Marshall G. L. Pyrolysis-mass spectrometry of polymers—II. Polyurethanes // Eur. Polym. J. 1983. V. 19. N 5. P. 439–444. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(83\)90120-9](https://doi.org/10.1016/0014-3057(83)90120-9)
- [24] Esperanza M. M., García A. N., Font R., Conesa J. A. Pyrolysis of varnish wastes based on a polyurethane // J. Anal. Appl. Pyrol. 1999. V. 52. N 2. P. 151–166. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(99\)00048-0](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(99)00048-0)
- [25] La Nasa J., Biale G., Ferriani B., Colombini M. P., Modugno F. A pyrolysis approach for characterizing and assessing degradation of polyurethane foam in cultural heritage objects // J. Anal. Appl. Pyrol. 2018. V. 134. P. 562–572. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.08.004>
- [26] Lattuari-Derieux A., Thao-Heu S., Lavédrine B. Assessment of the degradation of polyurethane foams after artificial and natural ageing by using pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and headspace-solid phase microextraction-gas chromatography/mass spectrometry // J. Chromatogr. A. 2011. V. 1218. N 28. P. 4498–4508. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2011.05.013>
- [27] Allan D., Daly J. H., Liggat J. J. Thermal volatilisation analysis of a TDI-based flexible polyurethane foam containing ammonium polyphosphate // Polym. Degrad. Stab. 2014. V. 102. P. 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.016>
- [28] Pau D. S. W., Fleischmann C. M., Delichatsios M. A. Thermal decomposition of flexible polyurethane foams in air // Fire Saf. J. 2020. V. 111. ID 102925. <https://doi.org/10.1016/j.firesaf.2019.102925>

- [29] Garrido M. A., Font R. Pyrolysis and combustion study of flexible polyurethane foam // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 202–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.12.017>
- [30] Garrido M. A., Font R., Conesa J. A. Pollutant emissions during the pyrolysis and combustion of flexible polyurethane foam // *Waste Manage.* 2016. V. 52. P. 138–146.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.04.007>
- [31] Yao Z., Yu S., Su W., Wu D., Liu J., Wu W., Tang J. Probing the combustion and pyrolysis behaviors of polyurethane foam from waste refrigerators // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2020. V. 141. P. 1137–1148.
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-09086-8>
- [32] Wang X., Jin Q., Zhang J., Li Y., Li Sh., Mikulčić H., Vujanović M., Tan H., Duić N. Soot formation during polyurethane (PU) plastic pyrolysis: The effects of temperature and volatile residence time // *Energy Conv. Manage.* 2018. V. 164. P. 353–362.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.082>
- [33] Xu D., Yu K., Qian K. Thermal degradation study of rigid polyurethane foams containing tris(1-chloro-2-propyl)phosphate and modified aramid fiber // *Polym. Test.* 2018. V. 67. P. 159–168.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.01.034>
- [34] Jiang L., Zhang D., Li M., He J.-J., Gao Z.-H., Zhou Y., Sun J.-H. Pyrolytic behavior of waste extruded polystyrene and rigid polyurethane by multi kinetics methods and Py-GC/MS // *Fuel.* 2018. V. 222. P. 11–20.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.143>
- [35] Tang X., Chen Z., Liu J., Chen Z., Xie W., Evrendilek F., Buyukada M. Dynamic pyrolysis behaviors, products, and mechanisms of waste rubber and polyurethane bicycle tires // *J. Hazard. Mater.* 2021. V. 402. ID 123516.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123516>
- [36] Gaboriaud F., Vantelon J. P. Mechanism of thermal degradation of polyurethane based on MDI and propoxylated trimethylol propane // *J. Polym. Sci. Part A.* 1982. V. 20. N 8. P. 2063–2071.
<https://doi.org/10.1002/pol.1982.170200809>
- [37] Jiao L., Xiao H., Wang Q., Sun J. Thermal degradation characteristics of rigid polyurethane foam and the volatile products analysis with TG-FTIR-MS // *Polym. Degrad. Stab.* 2013. V. 98. N 12. P. 2687–2696. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032>
- [38] Grittner N., Kaminsky W., Obst G. Fluid bed pyrolysis of anhydride-hardened epoxy resins and polyether-polyurethane by the Hamburg process // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1993. V. 25. P. 293–299.
[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(93\)80048-5](https://doi.org/10.1016/0165-2370(93)80048-5)
- [39] Herrera M., Matuschek G., Kettrup A. Thermal degradation of thermoplastic polyurethane elastomers (TPU) based on MDI // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2002. V. 78. N 2. P. 323–331.
[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00181-7](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00181-7)
- [40] Nishiyama Y., Kumagai Sh., Motokucho S., Kameda T., Saito Y., Watanabe A., Nakatani H., Yoshioka T. Temperature-dependent pyrolysis behavior of polyurethane elastomers with different hard- and soft-segment compositions // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2020. V. 145. ID 104754.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104754>
- [41] Kumagai Sh., Motokucho S., Yabuki R., Anzai A., Kameda T., Watanabe A., Nakatani H., Yoshioka T. Effects of hard- and soft-segment composition on pyrolysis characteristics of MDI, BD, and PTMG-based polyurethane elastomers // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2017. V. 126. P. 337–345.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.05.012>
- [42] Lattimer R. P., Williams R. C. Low-temperature pyrolysis products from a polyether-based urethane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2002. V. 63. N 1. P. 85–104.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(01\)00143-7](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(01)00143-7)
- [43] Wang H., Wang Q., He J., Mao Zh., Sun J. Study on the pyrolytic behaviors and kinetics of rigid polyurethane foams // *Proced. Eng.* 2013. V. 52. P. 377–385.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.02.156>
- [44] He J.-J., Jiang L., Sun J.-H., Lo S. Thermal degradation study of pure rigid polyurethane in oxidative and non-oxidative atmospheres // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 120. P. 269–283.
<https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.015>
- [45] Lattimer R. P., Muenster H., Budzikiewicz H. Pyrolysis tandem mass spectrometry (Py-MS/MS) of a segmented polyurethane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1990. V. 17. N 3. P. 237–249.
[https://doi.org/10.1016/0165-2370\(90\)85013-D](https://doi.org/10.1016/0165-2370(90)85013-D)
- [46] Lattimer R. P., Polce M. J., Wesdemiotis C. MALDI-MS analysis of pyrolysis products from a segmented polyurethane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1998. V. 48. N 1. P. 1–15.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(98\)00092-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(98)00092-8)
- [47] Yang R., Wang B., Li M., Zhang X., Li J. Preparation, characterization and thermal degradation behavior of rigid polyurethane foam using a malic acid based polyols // *Ind. Crops Prod.* 2019. V. 136. P. 121–128.
<https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.04.073>
- [48] Sun L., Li K., Xue W., Zeng Z. Thermal degradation of reactive polyurethane hot melt adhesive based on MDI // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2017. V. 32. N 6. P. 1–11.
<https://doi.org/10.1080/01694243.2017.1408184>
- [49] Font R., Fullana A., Caballero J. A., Candela J., García A. Pyrolysis study of polyurethane // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2001. V. 58–59. P. 63–77.
[https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(00\)00138-8](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(00)00138-8)
- [50] Pagacz J., Hebda E., Michałowski S., Ozimek J., Sternik D., Pielichowski K. Polyurethane foams chemically reinforced with POSS—Thermal degradation studies // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2015. V. 113. P. 202–215.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2016.09.006>

- [51] *Eschenbacher A., Varghese R. J., Weng J., Van Geem K. M.* Fast pyrolysis of polyurethanes and polyisocyanurate with and without flame retardant: Compounds of interest for chemical recycling // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2021. V. 160. ID 105374. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105374>
- [52] *Garrido M. A., Gerecke A. C., Heeb N., Font R., Conesa J. A.* Isocyanate emissions from pyrolysis of mattresses containing polyurethane foam // *Chemosphere.* 2017. V. 168. P. 667–675. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.009>
- [53] *Bozi J., Blazsó M.* Catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2012. V. 97. P. 189–197. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.06.002>
- [54] *Bozi J., Mihályi M.R., Blazsó M.* Study on temperature dependence of catalytic thermal decomposition of polyamides and polyurethanes mixed with acidic zeolites // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 101. P. 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.02.005>
- [55] *Guo X., Zhang W., Wang L., Hao J.* Comparative study of nitrogen migration among the products from catalytic pyrolysis and gasification of waste rigid polyurethane foam // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2016. V. 120. P. 144–153. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.04.018>
- [56] *Guo X., Wang L., Zhang L., Li Sh., Hao J.* Nitrogenous emissions from the catalytic pyrolysis of waste rigid polyurethane foam // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 108. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.006>
- [57] *Kumagai Sh., Yabuki R., Kameda T., Saito Y., Yoshioka T.* Simultaneous recovery of H₂-rich syngas and removal of HCN during pyrolytic recycling of polyurethane by Ni/Mg/Al catalysts // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 361. P. 408–415. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.099>
- [58] *Terakado O., Yanase H., Hirasawa M.* Pyrolysis treatment of waste polyurethane foam in the presence of metallic compounds // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2014. V. 108. P. 130–135. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.05.008>
- [59] *Yuan Y., Yu B., Shi Y., Ma Ch., Song L., Hu W., Hu Y.* Highly efficient catalysts for reducing toxic gases generation change with temperature of rigid polyurethane foam nanocomposites: A comparative investigation // *Comp. Part A: Appl. Sci. Manufact.* 2018. V. 112. P. 142–154. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.05.028>
- [60] *Cruz M. I. S. D., Thongsa N., de Luna M. D. G., In I., Paoprasert P.* Preparation of highly photoluminescent carbon dots from polyurethane: Optimization using response surface methodology and selective detection of silver (I) ion // *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.* 2019. V. 568. P. 184–194. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.02.022>
- [61] *Datta J., Włoch M.* Polyurethane polymers blends and interpenetrating polymer networks. Chapter 14: Recycling of Polyurethanes. 2017. P. 323–358. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804039-3.00014-2>
- [62] *Williamson J. E., Cocksedge M. J., Evans N.* Analysis of polyurethane and epoxy based materials by pyrolysis—mass spectrometry // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1980. V. 2. N 3. P. 195–205. [https://doi.org/10.1016/0165-2370\(80\)80031-3](https://doi.org/10.1016/0165-2370(80)80031-3)
- [63] *Scholz Ph., Wachtendorf V., Panne U., Weidner S. M.* Degradation of MDI-based polyether and polyester-polyurethanes in various environments — Effects on molecular mass and crosslinking // *Polym. Test.* 2019. V. 77. ID 105881. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.028>
- [64] *Wu G., Li J., Luo Y.* Flame retardancy and thermal degradation mechanism of a novel post-chain extension flame retardant waterborne polyurethane // *Polym. Degrad. Stab.* 2016. V. 123. P. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.004>
- [65] *Deng Y., Dewil R., Appels L., Ansart R., Baeyens J., Kang Q.* Reviewing the thermo-chemical recycling of waste polyurethane foam // *J. Environ. Manage.* 2021. V. 278. Part 1. ID 111527. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111527>
- [66] *Daniel G., Kosmala T., Dalconi M.Ch., Nodari L., Badocco D., Pastore P., Lorenzetti A., Granozzi G., Durante Ch.* Upcycling of polyurethane into iron-nitrogen-carbon electrocatalysts active for oxygen reduction reaction // *Electrochim. Acta.* 2020. V. 362. ID 137200. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137200>
-

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СТАЛИ 1-(2-НЕОНОНИЛАМИДОЭТИЛ)-2-НЕОНОНИЛ-2-ИМИДАЗОЛИНА

© С. О. Бондарева, Ю. И. Муринов

Уфимский институт химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН,
450054, г. Уфа, пр. Октября, д. 69
E-mail: bondarevaso@anrb.ru

Поступила в Редакцию 28 декабря 2021 г.
После доработки 14 февраля 2022 г.
Принята к публикации 22 февраля 2022 г.

В одну стадию из диэтилентриамина и неodeкановой кислоты с выходом 55–60% синтезирован 1-(2-неонониламиноэтил)-2-неононил-2-имидазолин, его строение подтверждено данными газожидкостной хроматографии, масс-спектрометрии, УФ-, ИК- и ЯМР ^{13}C спектроскопии. Методом УФ-спектроскопии показана устойчивость синтезированного имидазолина к кислотному гидролизу и изучена кинетика его щелочного гидролиза в 50%-ном водном изопропиловом спирте при температуре 25–75°C, pH 12.5. Гравиметрическим методом изучено ингибирующее действие 1-(2-неонониламиноэтил)-2-неононил-2-имидазолина на коррозию низкоуглеродистой стали Ст3 в 2.0 М серной кислоте, 1.0 и 4.8 М соляной кислоте, степень защиты составляет 90–94%.

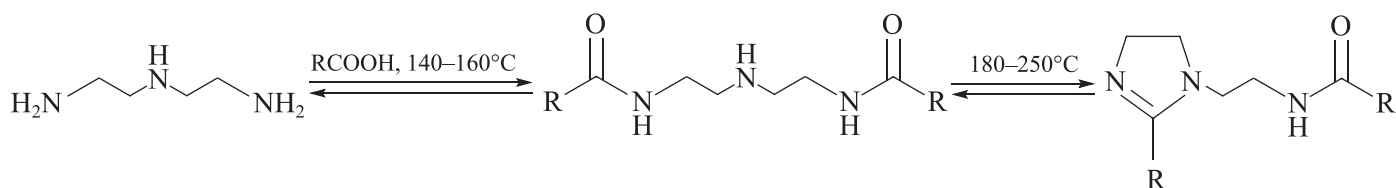
Ключевые слова: неodeкановая кислота; 1-(2-неонониламиноэтил)-2-неононил-2-имидазолин; щелочной гидролиз; ингибитор кислотной коррозии

DOI: 10.31857/S0044461822020037, EDN: DDUEWF

1,2-Дизамещенные имидазолины применяют для получения катионоактивных и амфолитных поверхностно-активных веществ [1], а также в качестве ингибиторов коррозии в процессах добычи, транспорта и переработки нефти [2–4]. В кислых растворах имидазолины относительно устойчивы, но в водно-основных средах легко гидролизуются [5–7]. Изменение характеристик ингибитора при хранении вследствие щелочного гидролиза является существенным недостатком ингибиторов имидазолинового класса [8, 9]. Ранее [10] мы показали, что введение разветвленного заместителя в α -положение к реакционному центру затрудняет присоединение гидроксид-иона и, как следствие, замедляет скорость щелочного гидролиза имидазолинов. В настоящее время наиболее доступной для синтеза имидазолинов с α, α' -разветвленными алкильными заместителями является неodeкановая кислота, которую в промышленных объемах произ-

водят в Европе, США и Китае. Неodeкановая кислота представляет собой смесь 10–15 изомерных α, α' -, α, α', β - и $\alpha, \alpha', \delta, \delta'$ -разветвленных карбоновых кислот общей формулы $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{CCOOH}$. Можно ожидать, что 1,2-дизамещенные имидазолины на основе неodeкановой кислоты будут значительно устойчивее к гидролизу, чем имидазолины на основе жирных неразветвленных карбоновых кислот, обычно применяемые в качестве ингибиторов коррозии [11, 12].

Несмотря на большое число препаративных методов синтеза 1,2-дизамещенных имидазолинов [1, 13], в промышленности для производства этих соединений используется метод термической конденсации жирных карбоновых кислот или их эфиров с аминокислотными компонентами [14–16]. Реакцию проводят в две стадии, циклизацию моно- или диамида в соответствующий имидазолин часто осуществляют при пониженном давлении:



Очевидно, что по сравнению с линейными кислотами пространственно-затрудненная неодакановая кислота будет вступать в реакцию конденсации с диэтилентриамином в более жестких условиях. Так, ацилирование диэтилентриамин неодакановой кислотой с заметной скоростью протекает в интервале температур 200–240°C с умеренным выходом целевого N,N' -(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неодаканамид)а, но введение избытка неодакановой кислоты позволило снизить температуру реакции до 180–210°C [17].

Цель работы — синтез 1, 2-дизамещенного имидазолина методом термической конденсации диэтилентриамин с неодакановой кислотой в условиях избытка неодакановой кислоты, оценка его гидролитической устойчивости в водно-основных и кислых растворах, изучение его защитного действия по отношению к низкоуглеродистой стали в кислых растворах.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты и растворители. В работе использовали диэтилентриамин (техн., ОАО «Каустик»); неодакановую кислоту (техн., ExxonMobil Chemical); толуол (ч.д.а.), хлороформ (ч.д.а.), изопропиловый спирт (х.ч.), серную кислоту (х.ч.) и соляную кислоту (х.ч.) (все — ЗАО «Экос-1»); гидроксид натрия (х.ч.) и хлорид натрия (х.ч.) (ООО «ХлоренХима»); *n*-деканол (ООО «АО РЕАХИМ», ч.), очищенный перегонкой при 102–104°C (10 мм рт. ст.).

Приборы и оборудование. Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance III (Bruker), рабочие частоты 500.13 (^1H) и 125.47 МГц (^{13}C), растворитель — CDCl_3 , внутренний стандарт — тетраметилсилан. ИК-спектр записан на ИК-Фурье-спектрометре TENSOR 27 (Bruker) в пленке в области 4000–700 см^{-1} , УФ-спектры — на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss Jena) в области 49 000–32 000 см^{-1} . Масс-спектр зарегистрирован на жидкостном квадрупольном хроматомасс-спектрометре LCMS-2010EV (Shimadzu) в условиях химической ионизации при атмосферном давлении (ХИАД) в режиме регистрации положительных и отрицательных ионов. Чистоту синтезированных соединений контролировали методом газожидкостной хроматографии на газовом хроматографе GC-2014 (Shimadzu)

с капиллярной колонкой SE-30, 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм при 200–320°C. Величину pH контролировали с помощью pH-метра ОР-211/1 (Radelkis) с комбинированным стеклянным электродом ЭСК 10601/7.

1-(2-Неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин синтезировали в атмосфере азота (ос.ч. первый сорт, АО «Линде Уралтехгаз») методом термической конденсации предварительно перегнанного при 59–60°C (2 мм рт. ст.) диэтилентриамин с неодакановой кислотой. Синтез осуществляли при мольных соотношениях диэтилентриамин:неодакановая кислота 1:2 и 1:3, температуру варьировали в интервале 210–260°C, масса исходной реакционной смеси во всех экспериментах составляла 6 ± 0.2 г. Реакционную смесь перемешивали при 80–100°C в течение 0.5 ч, затем в течение 1 ч нагревали до $255 \pm 5^\circ\text{C}$ и выдерживали в течение 3–3.5 ч с отводом паров воды, выделяющейся в процессе реакции. Ход реакции контролировали с помощью УФ-спектроскопии и газожидкостной хроматографии. После охлаждения очищали от примесей: 1.5 г продукта растворяли в 10 мл толуола и промывали 10 мл 5 М раствора соляной кислоты — имидазолин переходил в солевую форму и выделялся на границе раздела фаз в виде жидкого масла темно-вишневого цвета. Удалив органическую и водную фазы, растворяли целевой продукт в 5–10 мл хлороформа, последовательно промывали 10 мл 0.1 М раствора гидроксида натрия и 5 мл насыщенного раствора хлорида натрия. После удаления хлороформа получали 0.90 г 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (60%), вязкой жидкости желтого цвета, представляющей собой высококипящую смесь изомеров. Содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в синтезированном реагенте, по данным ГЖХ и УФ-спектроскопии, составляло не менее 95%. УФ-спектр (*i*-PrOH), λ_{max} , нм (lgε): 233 (3.80). ИК-спектр (пленка), ν , см^{-1} : 3346 ср (NH), 1634 с (C=O), 1582 с (C=N), 1538 с [δ (NH)], 1001 ср (C—N кольца). Спектр ЯМР ^1H (CDCl_3), δ , м. д.: 0.75–1.68 м (38 H, C_9H_{19}), 3.27 уш.с (2H, $\text{CH}_2\text{—N}$ кольца), 3.32 уш.с (4H, $\text{CH}_2\text{—NHCO}$, $\text{CH}_2\text{—N}$), 3.56 уш.с (2H, $\text{CH}_2\text{—N=C}$), 6.15, 6.21 уш.с (1H, NHCO). Спектр ЯМР ^{13}C (CDCl_3), δ_{C} , м. д.: 8.79, 22.52, 25.30 (C_9H_{19}); 38.22, 38.32 ($\text{CH}_2\text{—NHCO}$); 48.01–48.16 ($\text{CH}_2\text{—N}$); 41.79, 41.96, 45.71, 45.77 ($\text{C}_{\text{четв}}$); 50.72,

50.91 (CH₂—N=C); 51.42 (CH₂—N< кольца), 170.75, 171.88 (C=N), 177.47, 178.22 (C=O). Масс-спектр (ХИАД), m/z , %: 394.4 [M + H]⁺ (100), 392.4 [M - H]⁻ (100). C₂₄H₄₇N₃O. $M_{\text{выч}}$ 393.3719.

Гидролиз имидазолина. Щелочной гидролиз проводили в термостатируемом реакторе, оснащенном обратным холодильником, по методике [10] в 50%-ном водном изопропиловом спирте в интервале температур 25–75°C, pH 12.5 ± 0.1. Из температурной зависимости $\lg k_{\text{эф}} = f(1/T)$ по тангенсу угла наклона прямой (tgα) рассчитывали значение энергии активации (E_a) по формуле

$$E_a = R(-\text{tg}\alpha), \quad (1)$$

где $R = 8.31 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная.

Для оценки устойчивости синтезированного имидазолина к кислотному гидролизу в термостатируемый реактор (80.0 ± 0.1°C) помещали 5 мл 0.05 М раствора имидазолина в н-деканоле, добавляли 5 мл 40%-ной серной кислоты и перемешивали на магнитной мешалке в течение 8 ч. Содержание имидазолина в растворах определяли методом УФ-спектроскопии по интенсивной π→π*-полосе поглощения в области 232–234 нм, отвечающей переходу связи C=N в гетероцикле.

Определение защитного действия. Скорость коррозии углеродистой стали Ст3 определяли гравиметрическим методом в колбах и термостатируемых ячейках объемом 50 мл, используя стальные пластинки прямоугольной формы размером 14.0 × 30.7 × 0.9 мм, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 3.5 мм. Пластинки обезжиривали изопропанолом, промывали дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой и взвешивали. Противокоррозионные свойства синтезированного имидазолина оценивали в 1.0 и 4.8 М растворах соляной кислоты при температурах 25 ± 0.5 и 40 ± 0.1°C соответственно и в 2.0 М растворах серной кислоты при температурах 25 ± 0.5 и 50 ± 0.1°C. Концентрация имидазолина составляла 0.025–0.8 г·л⁻¹ (0.058–1.865 ммоль·л⁻¹). После испытаний пластинки промывали дистиллированной водой, высушивали и повторно взвешивали.

Скорость коррозии (v) рассчитывали по формуле

$$v = \frac{m_1 - m_2}{S\tau}, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — соответственно масса образца до и после испытаний (г); S — площадь образца (м²); τ — время испытаний (ч).

Эффективность добавок оценивали коэффициентом торможения (γ) и степенью защиты (Z), которые вычисляли по формулам

$$\gamma = \frac{v_0}{v_t}, \quad (3)$$

$$Z = \frac{v_0 - v_t}{v_0} \cdot 100\%, \quad (4)$$

где v_0 и v_t — соответственно скорости коррозии образца при травлении без ингибитора и с ингибитором.

Данные, приведенные в работе, получены усреднением результатов трех измерений.

Обсуждение результатов

При использовании в качестве ацилирующего агента неодакановой кислоты, представляющей собой смесь изомеров, различающихся по реакционной способности, разделение реакции на стадии синтеза диамида и циклизации его в имидазолин (см. схему) проблематично и весьма условно: фактически при постепенном повышении температуры синтез имидазолина проходит в одну стадию. Был проведен ряд экспериментов, в которых варьировали мольное соотношение исходных диэтилтриамина и неодакановой кислоты, температуру и время проведения реакции (табл. 1). Образование 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина с заметной скоростью протекало при температуре 250–260°C, но часть наименее реакционноспособных изомеров неодакановой кислоты и в этих условиях не вступала в реакцию. Дальнейшее увеличение времени синтеза приводило к осмолению продуктов. Стехиометрическое соотношение реагентов достигалось лишь при увеличении доли реакционноспособных изомеров неодакановой кислоты, в нашем случае при мольном соотношении диэтилтриамина и неодакановой кислоты, равном 1:3. При данном соотношении исходных реагентов реакция протекала быстрее (по сравнению с мольным соотношением диэтилтриамина и неодакановой кислоты, равным 1:2), время синтеза сократилось на 2 ч, а выход 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина вырос до 85–90% (в пересчете на исходный диэтилтриамин). Однако из-за избытка неодакановой кислоты фактическое содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в реакционной смеси составило 55–60%.

В водно-основных растворах расходование имидазолинов описывается уравнением псевдопервого порядка [5, 18]. С уменьшением pH равновесие в растворе смещается в сторону образования прото-

Таблица 1

Содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в реакционной смеси в зависимости от мольного соотношения исходных реагентов, температуры и времени проведения реакции

Температура, °С	Время, ч	Содержание имидазолина, %, при мольном соотношении [диэтилетриамин]:[неодекановая кислота]	
		1:2	1:3
210–220	2	0	8–10
230–240	2	13 ± 5	25 ± 5
250–260	2	45 ± 5	50 ± 5
250–260	3	54 ± 5	57* ± 5
250–260	4	57 ± 5	—
250–260	5	65 ± 5	—

* 90% в пересчете на исходный диэтилетриамин.

нированной формы имидазолина. При значениях водной фазы pH 5–6 1,2-дизамещенные имидазолины полностью переходят в протонированную форму, и скорость их гидролиза резко замедляется. Но и в этом случае имидазолины на основе неразветвленных жирных карбоновых кислот недостаточно устойчивы. Так, при $T = 70^\circ\text{C}$ период полураспада 1,2-дизамещенного имидазолина на основе таллового масла в растворах, моделирующих углекислую коррозионную среду (3 мас% NaCl, 1 атм CO₂), составил 25.1 ч для pH исходного раствора 4.1 и 7.4 ч для pH исходного раствора 6.0 [6].

Сравнение эффективных констант скорости щелочного гидролиза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (I), 1-(2-этилпентиламидоэтил)-2-(1-этилпентил)-2-имидазолина (II), 1-(2-аминоэтил)-2-гептил-2-имидазолина (III) и 1-оксиэтил-2-нонил-2-имидазолина (IV) показало, что скорость гидролиза синтезированного нами имидазолина (I) уменьшилась в 20–30 раз даже по сравнению с имидазолином (II), имеющим α -разветвленный алкильный заместитель во втором положении имидазолинового кольца (табл. 2). По сравнению с

имидазолинами (III) и (IV) с линейными алкильными заместителями в положении 2 имидазолинового кольца устойчивость 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина к гидролизу в водно-основных растворах увеличилась весьма существенно. Для имидазолинов с разветвленными алкильными заместителями (I) и (II) были получены близкие по значению энергии активации.

Как правило, при травлении в стационарных ваннах для удаления окалина используют 15–20%-ные растворы соляной кислоты, из-за ее высокой летучести температура травления обычно не превышает 30–40°C, или 8–18%-ные растворы серной кислоты при температуре 20–70°C [19, 20]. Исследования показали, что 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин устойчив к кислотному гидролизу и не деградирует даже в достаточно жестких условиях (40% H₂SO₄, 80°C, 8 ч).

Имидазолины являются ингибиторами хемосорбционного действия. В настоящее время механизм их защитного действия уточняется, но принято считать, что молекулы имидазолина адсорбируются на поверхности металла за счет sp^3 - и sp^2 -гибридизован-

Таблица 2

Эффективные константы и энергии активации гидролиза 1,2-дизамещенных имидазолинов в водно-изопропанольной среде, pH 12.5 ± 0.1

Имидазолин	Константа $k_{эф} \cdot 10^6, \text{c}^{-1}$					Энергия активации $E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
	25°C	35°C	50°C	60°C	75°C	
(I)*	0.20 ± 0.03	0.50 ± 0.05	1.0 ± 0.1	2.0 ± 0.2	6.0 ± 0.5	56.2
(II) [10]	6.7 ± 0.2		72 ± 1		150 ± 15	54.6
(III) [10]	200 ± 23					44.6
(IV) [18]			310			39.2

* Данная работа.

ных атомов азота плоского имидазолинового кольца, образуя самособирающийся монослой [2, 12, 21], на гидрофобной части которого происходит адсорбция последующего рыхлого мицеллярного слоя молекул имидазолина. Наличие близкорасположенной амидной группы в положении 1 имидазолинового кольца положительно сказывается на ингибирующей способности, так как *p*-орбиталь С=О-связи амидной группы может взаимодействовать с вакантной *d*-орбиталью металла, образуя на его поверхности более прочную защитную пленку [22]. Устойчивые слои формируются, если длина гидрофобной алкильной цепи в молекуле имидазолина превышает 7–8 атомов углерода [23]. В растворах кислот *sp*³-гибридизованные атомы азота имидазолинового кольца протонированы, и гидрофобные алкильные заместители экранируют положительно заряженные атомы азота и снижают кулоновское отталкивание соседних зарядов, способствуя образованию более плотной упаковки монослоя [12]. На основании данного механизма можно предполагать, что имидазолин, в молекуле которого присутствует пendantsкая амидная группа и два гидрофобных α, α' -разветвленных алкильных заместителя с 9 атомами углерода, обладает хорошим защитным действием при коррозии стали.

В растворе 1 М соляной кислоты 1-(2-неононил-амидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин эффективно ингибирует коррозию стали при достаточно низких концентрациях (табл. 3), и в интервале концентраций 0.025–0.3 г·л⁻¹ его защитный эффект почти не зависит от концентрации. Мы также оценили возможность применения 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в качестве ингибитора коррозии при травлении стали соляной кислотой (4.8 М HCl, 40°C). В этих условиях защитное действие имидазолина снижается, но при увеличении концентрации до 0.15–0.20 г·л⁻¹ он обеспечивает 90%-ную степень

защиты. Как и при комнатной температуре, линейной зависимости коэффициентов торможения от концентрации имидазолина не наблюдается.

В растворах 2 М серной кислоты степень защиты увеличивается с ростом концентрации имидазолина (табл. 4): зависимости коэффициентов торможения от концентрации ингибитора и при 25, и при 50°C линеаризуются в координатах $\lg \gamma - \lg c$. Следует отметить, что при малых концентрациях (0.025–0.05 г·л⁻¹) 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин не только показал низкие значения коэффициентов торможения коррозии, но и привел к изъязвлению краев стальных пластинок. Высокий защитный эффект достигался при концентрации имидазолина свыше 0.10 г·л⁻¹. По сравнению с солянокислыми растворами увеличение температуры привело к более существенному снижению ингибиторной эффективности имидазолина — заметный защитный эффект наблюдался только при концентрациях имидазолина 0.50 г·л⁻¹ и выше.

В целом 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин показал лучшее защитное действие в растворах соляной кислоты, поскольку при травлении в серной кислоте из-за неравномерного растворения металла и его перетравливания получается менее качественная поверхность, чем в соляной кислоте. На поверхности защищаемого металла может оседать труднорастворимый моногидрат FeSO₄·H₂O, препятствуя образованию равномерной защитной пленки ингибитора и увеличивая его расход.

Эффективность ингибиторов в том числе определяется их скоростью адсорбции на поверхности защищаемого металла. В растворах 4.8 М соляной или 2.0 М серной кислоты степень защиты не менее 90% достигается через 3–4 ч и сохраняется как минимум в течение 2 сут (табл. 5). Очевидно, что при кратковременных процессах травления (1–5 мин) для

Таблица 3

Результаты исследования защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в растворах соляной кислоты

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Коэффициент торможения коррозии γ	Степень защиты Z, %
1.0 М HCl, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 72 ч	0.025	14.50	93.10
	0.05	15.26	93.45
	0.10	15.26	93.45
	0.20	19.33	94.83
	0.30	18.13	94.48
4.8 М HCl, $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.08	3.95	74.69
	0.16	13.62	92.65
	0.32	10.86	90.79

Таблица 4
Результаты исследования защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в растворах 2.0 М серной кислоты

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Коэффициент торможения коррозии γ	Степень защиты Z, %
$T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 48 ч	0.025	1.22	17.94
	0.05	1.75	42.92
	0.10	12.57	92.05
	0.20	51.69	96.07
$T = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.08	1.98	49.59
	0.16	3.30	69.67
	0.40	8.30	87.95
	0.80	9.63	89.61

существенной защиты стали потребуются высокие концентрации 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина. По этой причине его применение в качестве ингибитора кислотной коррозии целесообразно при более длительной экспозиции.

Поскольку выделение целевого имидазолина из реакционной массы экономически невыгодно, в качестве потенциального ингибитора коррозии испы-

тывали не только 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин, но и продукт его синтеза (мольное соотношение диэтилентриамин:неодекановая кислота = 1:3, $T = 250\text{--}260^\circ\text{C}$, 3.5 ч), представляющий собой смесь 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина (59%), побочного 1-(2-аминоэтил)-2-неононил-имидазолина (1%), предшественника N,N'-(иминодиэтан-2,1-диил)ди(неононанамид)

Таблица 5
Изменение защитной способности 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в зависимости от времени экспозиции пластинки в растворах 4.8 М соляной или 2.0 М серной кислоты
Концентрация ингибитора 0.1 г·л⁻¹, температура $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$

Время, ч	Степень защиты Z, %, 4.8 М HCl	Время, ч	Степень защиты Z, %, 2.0 М H ₂ SO ₄
2	87.90	3	90.70
4	91.75	6.5	92.70
8	93.10	16	93.50
24	95.40	24	94.45
48	93.0	48	92.05

Таблица 6
Результаты исследования защитной способности образца неочищенного имидазолинового продукта

Условия проведения коррозионных испытаний	Концентрация ингибитора, г·л ⁻¹	Степень защиты Z, %
1.0 М HCl, $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 72 ч	0.01	89.30
	0.03	93.80
	0.06	93.40
	0.12	93.50
	0.24	92.20
4.8 М HCl, $T = 40 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.32	91.85
2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 48 ч	0.20	92.45
	0.30	94.80
2.0 М H ₂ SO ₄ , $T = 50 \pm 0.1^\circ\text{C}$, 1 ч	0.80	88.20

а (4%) и непрореагировавшей неодакановой кислоты (36%). В настоящее время хорошо известны эффективные ингибирующие композиции на основе нетоксичных солей синтетических карбоновых кислот [24], ведется поиск дешевых ингибиторов на основе высших ненасыщенных кислот растительных масел [25, 26]. Однако подобные ингибиторы применяют для защиты стали в сероводородных и углекислотных средах и ингибирования атмосферной коррозии (рН 3–7). В условиях нашего эксперимента неодакановая кислота находится в неионизированной форме, поэтому маловероятно, что ее присутствие усилит ингибирующее действие синтезированного имидазолина. Из приведенных в табл. 6 результатов гравиметрических испытаний следует, что в пересчете на содержание 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина неочищенный имидазолиновый продукт обладает аналогичным защитным действием, при концентрации ингибитора 0.2 г·л⁻¹ и выше наблюдалась заметная опалесценция ингибированных растворов. Как и ожидалось, высокое содержание неодакановой кислоты в образце неочищенного имидазолинового продукта не повлияло на его защитную способность.

Выводы

Предложен простой одностадийный способ синтеза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина из доступных промышленных реагентов: диэтиленetriамина и неодакановой кислоты.

Введение разветвленного неононильного заместителя в α -положение к реакционному центру существенно замедлило скорость гидролиза 1-(2-неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолина в щелочной среде (рН 12.5): эффективные константы гидролиза при 25 и 75°C равны $(0.20 \pm 0.03) \cdot 10^{-6}$ и $(6.0 \pm 0.5) \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ соответственно. 1-(2-Неонониламидоэтил)-2-неононил-2-имидазолин устойчив к кислотному гидролизу, не деградируя в достаточно жестких условиях (40% H₂SO₄, 80°C, 8 ч).

Синтезированный имидазолин показал хорошее ингибирующее действие по отношению к низкоуглеродистой стали Ст3 в 2 М серной кислоте и 1–5 М соляной кислоте. При комнатной температуре степень защиты не менее 90% достигается через 3–4 ч и сохраняется в течение 2 сут. С ростом температуры 90%-ную степень защиты в растворах соляной кислоты обеспечивает концентрация имидазолина свыше 0.10 г·л⁻¹, в растворах серной кислоты заметный защитный эффект наблюдается при концентрациях имидазолина 0.50 г·л⁻¹ и выше. Неочищенный ими-

дазолиновый продукт является практически готовым ингибитором коррозии.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» УФИХ УФИЦ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена по теме госзадания «Комплексообразование моно- и полидентатных сера-азоторганических соединений с ионами металлов и фармаконами».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Бондарева Светлана Олеговна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8545-4092>
Муринов Юрий Ильич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8199-1912>

Список литературы

- [1] Tyagi R., Tyagi V.K., Pandey S.K. Imidazoline and its derivatives: An overview // *J. Oleo Sci.* 2007. V. 56. N 5. P. 211–222. <https://doi.org/10.5650/jos.56.211>
- [2] Jevremovic' I., Singer M., Nešic' S., Miškovic'-Stankovic' V. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide // *Corros. Sci.* 2013. V. 77. P. 265–272. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.08.012>
- [3] Фролов В. И. Противокоррозионная активность ингибитора «олазол» // *Тр. Рос. гос. ун-та нефти и газа им. И. М. Губкина.* 2009. № 2. С. 165–175.
- [4] Abbasov V. M., Mammadova T. A., Veliyev K. R., Kasamanli K. H. Hydroxy- and aminoethyl imidazolines of cottonseed oil fatty acids as additives for diesel fuels // *Open J. Synth. Theory Appl.* 2015. V. 4. N 2. P. 33–39. <https://doi.org/10.4236/ojsta.2015.42004>
- [5] Watt M. M. Imidazoline hydrolysis in alkaline and acidic media — A review // *JAOCS.* 1990. V. 67. N 12. P. 993–995. <https://doi.org/10.1007/BF02541864>
- [6] Shamsa A., Barmatov E., Hughes T. L., Hua Y., Neville A., Barker R. Hydrolysis of imidazoline based corrosion inhibitor and effects on inhibition

- performance of X65 steel in CO₂ saturated brine // *J. Pet. Sci. Eng.* 2021. V. 208. Part B. P. 109235. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2021.109235>
- [7] *Wu Y., Herrington Ph. R.* Thermal reactions of fatty acids with diethylene triamine // *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1997. V. 74. N 1. P. 61–64. <https://doi.org/10.1007/s11746-997-0120-2>
- [8] *Martin J. A., Valone F. W.* The existence of imidazoline corrosion inhibitors // *Corrosion.* 1985. V. 41. N 5. P. 281–287. <https://doi.org/10.5006/1.3582003>
- [9] *Алцыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузинова Т. М., Палатик Г. Ф., Решетников С. М.* Особенности поведения амидоимидазолиновых ингибиторов коррозии в водно-углеводородных средах // *Коррозия: материалы, защита.* 2006. № 1. С. 25–31.
- [10] *Бондарева С. О., Лисицкий В. В., Яковцева Н. И., Муринов Ю. И.* Гидролиз 1,2-дизамещенных имидазолинов в водной среде // *Изв. АН. Сер. хим.* 2004. № 4. С. 767–771 [*Bondareva S. O., Lisitskii V. V., Yakovtseva N. I., Murinov Yu. I.* Hydrolysis of 1,2-disubstituted imidazolines in aqueous media // *Russ. Chem. Bull.* 2004. V. 53. N 4. P. 803–807. <https://doi.org/10.1023/B:RUCB.0000037846.18796.e8>].
- [11] *Muktiarti N., Ditama I., Soegijonoa B.* Characterization of imidazoline derivates synthesized from soybean oil fatty acids as corrosion inhibitors on mild steel // *AIP Conf. Proc.* 2020. V. 2242. N 1. P. 020023-1–020023-6. <https://doi.org/10.1063/5.0007980>
- [12] *Yoo S. H., Kim Y. W., Chung K., Baik S. Y., Kim J. S.* Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil // *Corros. Sci.* 2012. V. 59. P. 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.02.011>
- [13] *Tripathy D., Mishra A.* Convenient synthesis, characterization and surface active properties of novel cationic gemini surfactants with carbonate linkage based on C12-C18 sat./unsat. fatty acids // *J. Appl. Res. Technol.* 2017. V. 15. N 2. P. 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.jart.2016.12.004>
- [14] Пат. RU 2641148 C2 (опубл. 2018). Ингибитор коррозии для защиты оборудования для добычи сырой нефти, трубопроводов и резервуаров для сырой нефти, а также способ его получения.
- [15] Пат. CN 102964306A (publ. 2012). Preparation method of imidazoline corrosion inhibitor.
- [16] *Wang S. F., Furuno T., Cheng Z.* Synthesis of 1-hydroxyethyl-2-alkyl-2-imidazoline and its derivative sulfonate amphoteric surfactant from tall oil fatty acid // *J. Wood Sci.* 2003. V. 49. P. 371–376. <https://doi.org/10.1007/s10086-002-0476-8>
- [17] *Бондарева С. О., Нугуманов Т. Р., Назаров И. С., Муринов Ю. И.* Синтез экстрагента на основе неодакановой кислоты для концентрирования и разделения редкоземельных металлов // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 11. С. 1435–1440 [*Bondareva S. O., Nugumanov T. R., Nazarov I. S., Murinov Yu. I.* Synthesis of an extractant based on neodecanoic acid for rare earth metal preconcentration and separation // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 11. P. 1531–1536. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110107>].
- [18] *Коломиец Б. С., Герман В. К., Сучков В. В.* Кинетика и механизм щелочного гидролиза 1-оксиэтил-2-алкил-2-имидазолинов в водной среде // *ЖПХ.* 1978. Т. 51. № 5. С. 1141–1145.
- [19] *Иванов Е. С.* Ингибиторы коррозии в кислых средах. М.: Металлургия, 1986. С. 98–101.
- [20] *Verma C., Quraishi M. A., Ebenso E. E.* Corrosive electrolytes // *Int. J. Corros. Scale Inhib.* 2020. V. 9. N 4. P. 1261–1276. <https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-9-4-5>
- [21] *Jovancicevic V., Ramachandran S., Prince P.* Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors // *Corrosion.* 1999. V. 55. N 5. P. 449–455. <https://doi.org/10.5006/1.3284006>
- [22] *Rodriguez-Valdez L. M., Villamizar W., Casales M., González-Rodríguez J. G., Martínez-Villafañe A., Martínez L., Glossman-Mitnik D.* Computational simulations of the molecular structure and corrosion properties of amidoethyl, aminoethyl and hydroxyethyl imidazolines inhibitors // *Corros. Sci.* 2006. V. 48. N 12. P. 4053–4064. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.05.036>
- [23] *Gouron A., Le Mapihan K., Camperos S., Al Farra A., Lair V., Ringuedé A., Cassir M., Diawara B.* New insights in self-assembled monolayer of imidazolines on iron oxide investigated by DFT // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 456. P. 437–444. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.119>
- [24] *Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П., Агафонкина М. О.* О совместной адсорбции на пассивном железе из водных растворов 1,2,3-бензотриазола и фенилундеканата натрия // *Электрохимия.* 2010. Т. 46. № 5. С. 593–598 [*Kuznetsov Y. I., Andreeva N. P., Agafonkina M. O.* On co-adsorption on passive iron from aqueous 1,2,3-benzotriazole and sodium phenylundecanoate // *Russ. J. Electrochem.* 2010. V. 46. N 5. P. 560–564. <https://doi.org/10.1134/S1023193510050101>].
- [25] *Swathi P. N., Rasheeda K., Samshuddin S., Alva V. D.* Fatty acids and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel // *J. Asian Sci. Res.* 2017. V. 7. N 8. P. 301–308. <https://doi.org/10.18488/journal.2.2017.78.301.308>
- [26] *Rehioui M., About S., Benzidia B., Hammouch H., Erramli H., Daoud N. A., Badrane N., Hajjaji N.* Corrosion inhibiting effect of a green formulation based on *Opuntia Dillenii* seed oil for iron in acid rain solution // *Heliyon.* 2021. V. 7. N 4. e06674. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e06674>

ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК PbS МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА АЭРОЗОЛЯ РАСТВОРОВ ТИОМОЧЕВИННЫХ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ СВИНЦА

© В. Н. Семенов¹, Н. М. Овечкина², М. Ю. Крысин¹,
В. В. Волков³, Т. В. Самофалова^{1*}

¹ Воронежский государственный университет,
394018, г. Воронеж, Университетская пл., д. 1

² Воронежский государственный медицинский университет им. Н. Н. Бурденко,
394036, г. Воронеж, ул. Студенческая, д. 10

³ Воронежский государственный технический университет,
394006, г. Воронеж, ул. 20-летия Октября, д. 84

* E-mail: TSamofalova@bk.ru

Поступила в Редакцию 9 июля 2021 г.

После доработки 18 февраля 2022 г.

Принята к публикации 18 февраля 2022 г.

Определены концентрационные области существования различных координационных соединений в системе $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ путем построения распределительных диаграмм и диаграмм преобладания комплексных форм в исходном растворе. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что при температурах осаждения 300–500°C пленки PbS кристаллизуются в кубической структуре, при этом параметр решетки этого соединения от температуры осаждения не зависит. Методом оптической спектроскопии определена ширина запрещенной зоны синтезированного PbS, составляющая 0.41–0.45 эВ для прямых разрешенных переходов.

Ключевые слова: тиомочевинные координационные соединения; комплексообразование; сульфид; спектры пропускания; рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044461822020049, EDN: DDXKLQ

Одним из доступных и экономичных методов получения полупроводниковых соединений с контролируемыми свойствами является пиролиз аэрозоля растворов тиомочевинных координационных соединений на нагретой подложке. Метод основан на термической деструкции этих соединений [1, 2].

Ранее было показано [3], что процессы, приводящие к формированию сульфида на нагретой подложке, начинаются уже в исходном растворе с образования ковалентной связи между катионом свинца и атомом серы $(NH_2)_2CS$. Для выяснения механизма

процесса осаждения слоев PbS с варьируемыми свойствами [4] необходимо знать не только состав образующихся комплексных форм, но и их количественное распределение в растворе.

Цель работы — изучение комплексообразования в водных растворах $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ и определение оптимальных концентрационных областей существования тиомочевинных комплексов, являющихся исходными соединениями при формировании пленок PbS методом пиролиза аэрозоля.

Экспериментальная часть

Для получения координационных соединений и осаждения пленок PbS использовали чистые PbCl₂ (ч., АО «Вектон») и (NH₂)₂CS (ч., АО «Вектон»). Концентрация PbCl₂ составляла 2·10⁻² моль·л⁻¹, а концентрацию (NH₂)₂CS варьировали в интервале 2·10⁻²–1·10⁻¹ моль·л⁻¹.

Элементный состав комплексов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6510LV (JEOL Ltd). Погрешность определения содержания химических элементов в комплексе составляла ±3%. Растворимость твердых координационных соединений определяли добавлением в 1 мл дистиллированной воды небольшими порциями тиомочевинного комплекса до выпадения его в осадок при температуре 25°C. Дистиллированная вода была получена на электрическом аквадистилляторе PHS AQUA 10 (ОАО «Тюменский завод медицинского оборудования и инструментов»). Подготовку образцов к анализу проводили по методике.* Значение растворимости комплекса [Pb((NH₂)₂CS)₂Cl₂] составило 2.3·10⁻² моль·л⁻¹.

Пленки PbS получали пиролизом аэрозоля водных растворов PbCl₂–(NH₂)₂CS на нагретой подложке в интервале температур 300–500°C. В качестве подложки применяли стекло кварцевое оптическое марки «КВ» (АО «Гусевский стекольный завод имени Ф. Э. Дзержинского»). Подложка размещалась на плоской печи резистивного нагрева, температура в процессе напыления поддерживалась постоянной с колебаниями в пределах 1°C с помощью автоматической регулировки и контролировалась хромель-алюмелевой термопарой. Термопара была размещена внутри массивного стального покрытия печи непосредственно под подложкой. Аэрозоль раствора получали с помощью пневматической форсунки, причем газожидкостный факел направляли непосредственно на подложку. Газом-распылителем служил воздух.

Спектры пропускания осажденных пленок PbS регистрировали с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker) в диапазоне энергии квантов света $h\nu$ 0.31–0.62 эВ при переходе электронов из валентной зоны в зону проводимости. Согласно данным [5, 6], для PbS наблюдаются как прямые, так и непрямые оптические переходы. С использованием формулы Ламберта–Бугера из экспериментально полученных

спектров была рассчитана зависимость оптической плотности D от энергии квантов $h\nu$. Определение оптической ширины запрещенной зоны проводили путем экстраполяции к нулю линейных участков функций $(D_{\text{нормир}})^{1/2} = f(h\nu)$ для прямых разрешенных переходов [6]. Погрешность определения ширины запрещенной зоны составляла ±0.02 эВ. Также была проверена возможность обнаружения непрямых разрешенных переходов, для чего спектры строили в координатах $(D_{\text{нормир}})^2 = f(h\nu)$.

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре PANalytical EMPYREAN (PANalytical) (излучение CuK_{α1}). Погрешность определения параметра решетки не превышала 0.0003 нм. Фазовый состав пленок был выявлен при сравнении полученных из дифрактограмм значений межплоскостных расстояний d_{hkl} с табличными данными.**

Построение срезов концентрационных зависимостей долей присутствующих в растворе комплексов (α) от исходных концентраций $c_{\text{Pb}^{2+}}$ и $c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}$ осуществлялось с использованием прикладного пакета COMSOL Multiphysics методом Ньютона–Рафсона [7]. Доли всех присутствующих в растворе PbCl₂–(NH₂)₂CS комплексных форм были найдены по соотношениям $\alpha = \frac{[\]}{c_{\text{Pb}^{2+}}}$, где [] — равновесная концентрация конкретных комплексов. Для нахождения экстремума концентраций солей одного из предикторов в ходе итерационного поиска в математической оболочке MATLAB построен многочлен, описывающий поведение исследуемой области в многомерном пространстве концентраций. Использование данного алгоритма с применением прикладного пакета позволило методом конечных элементов разрешить концентрационные зависимости без пропуска малых локальных областей соответствующих координационных соединений. Таким образом построены трехмерные распределительные диаграммы и сечения линий равных долей для 15 комплексных форм: [Pb(H₂O)_{*n*}]²⁺, PbCl⁺, PbCl₂, PbCl₃⁻, PbCl₄²⁻, [Pb((NH₂)₂CS)]²⁺, [Pb((NH₂)₂CS)₂]²⁺, [Pb((NH₂)₂CS)₃]²⁺, [Pb((NH₂)₂CS)₄]²⁺, [PbCl((NH₂)₂CS)]⁺, [PbCl₂((NH₂)₂CS)]⁻, [PbCl₃((NH₂)₂CS)]⁻, [PbCl((NH₂)₂CS)₂]⁺, [PbCl((NH₂)₂CS)₃]⁺, [PbCl₂((NH₂)₂CS)₂].

Методика построения диаграмм преобладания заключалась в определении концентрационных обла-

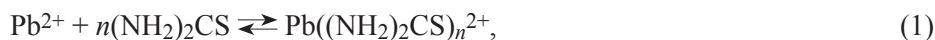
* Елисеева Т. В., Воронюк И. В., Золотарева Л. В., Семенов В. Ф. Классические методы анализа. Практические работы по аналитической химии. Воронеж: Научная книга, 2016. С. 6–7.

** Powder Diffraction File. Inorganic Phases. Swarthmore: Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1996. N 01-077-0244.

стей доминирования конкретных комплексных ионов и фиксации точек (линий), в которых наблюдается равенство мольных долей преобладающих в водном растворе координационных соединений.

Обсуждение результатов

В исходном растворе $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$ могут существовать следующие ионные равновесия [8, 9]:



где n и $m = 1-4$, $n + m = i = 2-4$.

Как показано в работе [10], в данном случае гидроксокомплексы свинца не образуются.

Выражения для исходных концентраций катионов свинца, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и анионов хлора могут быть записаны как

$$c_{\text{Pb}^{2+}} = [\text{Pb}^{2+}] \left(1 + \sum_{n=1}^4 K_n [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n + \sum_{m=1}^4 K_m [\text{Cl}^-]^m + \sum_{i=2}^4 K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n [\text{Cl}^-]^m \right), \quad (4)$$

$$c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = [(\text{NH}_2)_2\text{CS}] \left\{ 1 + [\text{Pb}^{2+}] \left(\sum_{n=1}^4 n K_n [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^{n-1} + \sum_{i=2}^4 n K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^{n-1} [\text{Cl}^-]^m \right) \right\}, \quad (5)$$

$$c_{\text{Cl}^-} = [\text{Cl}^-] \left\{ 1 + [\text{Pb}^{2+}] \left(\sum_{m=1}^4 m K_m [\text{Cl}^-]^{m-1} + \sum_{i=2}^4 m K_{nm} [(\text{NH}_2)_2\text{CS}]^n [\text{Cl}^-]^{m-1} \right) \right\}, \quad (6)$$

где $[\text{Pb}^{2+}]$, $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ и $[\text{Cl}^-]$ — равновесные концентрации ионов Pb^{2+} , $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ и ионов Cl^- ; K_n и K_m — константы устойчивости однороднолигандных тиомочевинных и хлоридных комплексов соответственно, образованных в результате реакций (1) и (2); K_{nm} — константы устойчивости разнолигандных комплексов согласно равновесию (3).

Значения констант K_n и K_m были взяты из работы,* K_{nm} рассчитаны по формуле

$$\lg K_{nm} = \frac{n \lg K_n + m \lg K_m}{n + m} + \lg \frac{i!}{n!m!}. \quad (7)$$

Решением системы уравнений (4)–(6) были найдены равновесные концентрации $[\text{Pb}^{2+}]$, $[(\text{NH}_2)_2\text{CS}]$ и $[\text{Cl}^-]$ для различных соотношений концентраций $c_{\text{Pb}^{2+}}:c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}}$. Анализ полученных результатов показал, что в диапазоне долей от 0.3 до 0.85 формируются устойчивые комплексы $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$ (рис. 1, 2).

Поскольку в первую очередь нас интересовало формирование координационных соединений, во внутреннюю сферу которых входит $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, в качестве примера приводим распределительную диаграмму $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$, составляющего наибольшую до-

лю тиомочевинных комплексов в растворе $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$ (рис. 1).

Также была построена диаграмма преобладания различных комплексов в исследуемом растворе (рис. 3). Такое графическое изображение наиболее информативно, так как позволяет конкретизировать концентрационные интервалы доминирования определенных комплексных форм и выбирать области формирования тиомочевинных координационных соединений, являющихся промежуточным звеном в процессе формирования пленок PbS.

По данным,** растворимость PbCl_2 при 25°C составляет $4 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ (пунктирная линия на диаграмме (рис. 3). Это позволяет выделить комплексные формы, реально существующие в водном растворе $\text{PbCl}_2\text{-(NH}_2)_2\text{CS}$ при 25°C (область диаграммы выше пунктирной линии). Данная диаграмма справедлива в области концентраций $c_{\text{Pb}^{2+}} 1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$. Формирование тиомочевинных прекурсоров $[\text{Pb}((\text{NH}_2)_2\text{CS})_4]^{2+}$ происходит в интервале концентраций $c_{\text{Pb}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ и $c_{(\text{NH}_2)_2\text{CS}} = 1.1 \cdot 10^{-1}$ – 1 моль \cdot л $^{-1}$ (рис. 3). В других концентрационных интервалах доминируют аква- и хлоридные комплексы PbCl^+ , присутствие которых при термодеструкции будет способствовать вхождению в состав пленок PbS нежелательных примесей.

* Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Т. 3 / Под ред. С. А. Симановой. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004. С. 118.

** Волков А. И., Жарский И. М. Большой химический справочник. М.: Современная школа, 2005. С. 404.

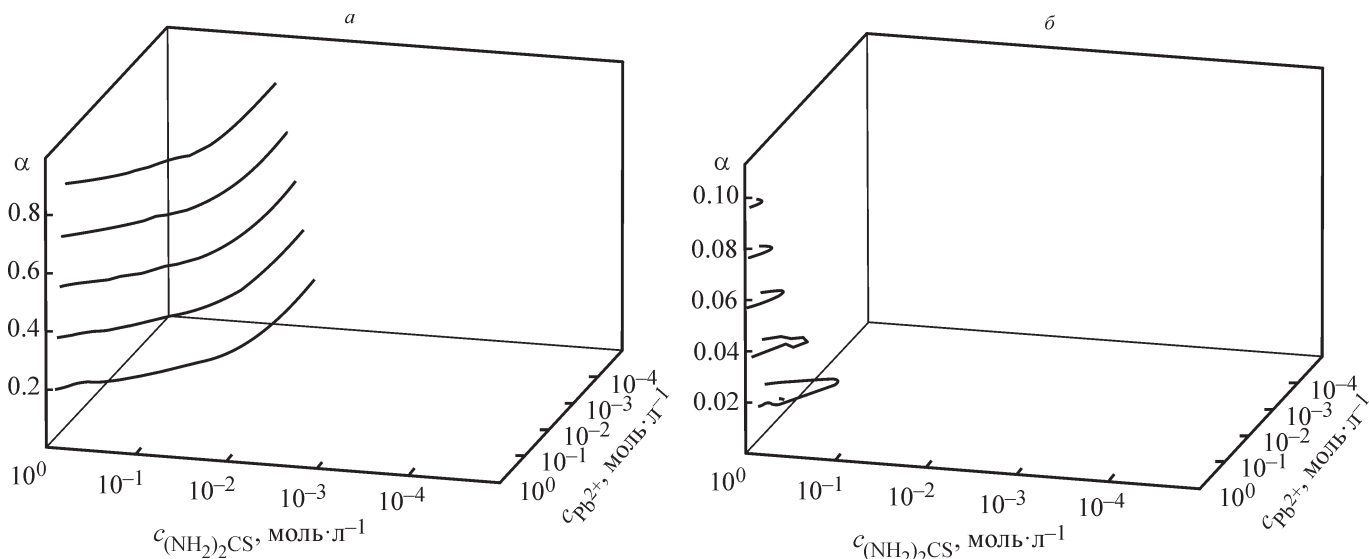


Рис. 1. Трехмерные распределительные диаграммы комплексов $[Pb((NH_2)_2CS)_4]^{2+}$ (а) и $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ (б).

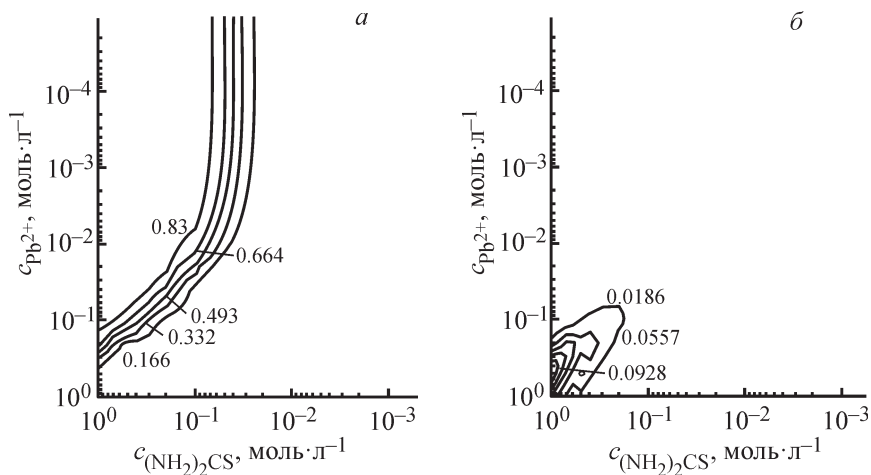


Рис. 2. Сечения линий равных долей комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_4]^{2+}$ (а) и $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ (б).

Следует отметить, что при попадании распыляемого раствора на нагретую подложку происходит испарение воды, приводящее к возрастанию концентрации раствора и выпадению осадка $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, и ионные равновесия в этом случае нарушаются. О присутствии этого комплекса свидетельствует ИК-спектроскопия осадков, полученных из горячих более концентрированных ($c_{Pb^{2+}} = 7.5 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$) растворов $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ с различным молярным соотношением компонентов [10]. Состав этого осаждаемого комплекса остается постоянным даже при четырехкратном избытке $(NH_2)_2CS$. Образование комплексной формы $[Pb((NH_2)_2CS)_4]^{2+}$ методом ИК-спектроскопии не обнаружено. Результаты элементного анализа осадков, полученных при различном соотношении исходных компонентов,

также свидетельствуют о выделении комплекса $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ (табл. 1).

При всех соотношениях $c_{Pb^{2+}}:c_{(NH_2)_2CS}$ наблюдается практически двукратный избыток ионов хлора и серы по отношению к комплексообразователю Pb^{2+} . Хотя доля $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ в исходном растворе не превышает 0.1, а доля комплексной формы $[Pb((NH_2)_2CS)_4]^{2+}$ равна 0.83 (рис. 2) при определенных концентрационных интервалах, процесс формирования PbS в связи с малой растворимостью $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ будет контролироваться термодеструкцией этого нейтрального комплекса.

Таким образом, в водном растворе $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ формируется координационное соединение, в котором $(NH_2)_2CS$ входит во внутреннюю сферу. Можно предполагать, что при осаждении пленок методом

Таблица 1

Состав тиомочевинных комплексов свинца, выпавших в осадок из растворов $PbCl_2$ ($c = 7.5 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹) с различным молярным соотношением $(NH_2)_2CS$

Соотношение $c_{Pb^{2+}}:c_{(NH_2)_2CS}$	Содержание элемента, ат%			Содержание элемента на 1 атом Pb	
	Pb	S	Cl	S	Cl
1:1	3.86	7.50	7.82	2.03	1.94
1:2	4.09	8.50	8.40	2.07	2.05
1:3	4.26	9.10	9.02	2.13	2.11
1:4	3.61	7.67	7.31	2.12	2.02
1:5	4.34	9.37	8.73	2.15	2.01

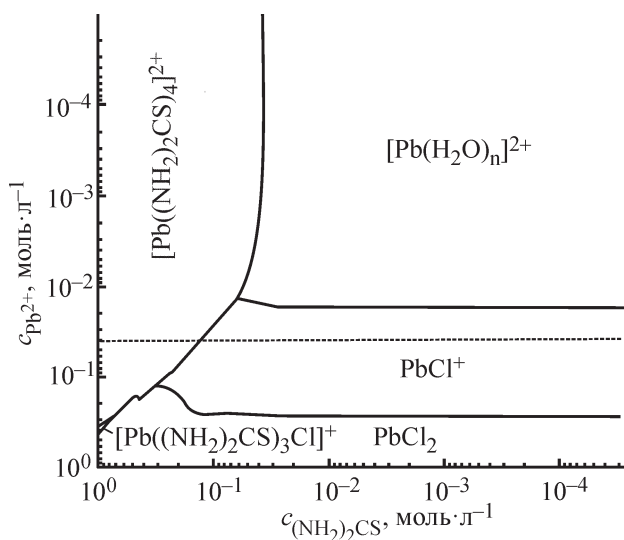


Рис. 3. Диаграмма преобладания различных комплексов в водном растворе $PbCl_2-(NH_2)_2CS$.

пиролиза аэрозоля $(NH_2)_2CS$ связывается с катионом металла донорным атомом серы уже в исходном растворе. Формирование фрагментов структуры сульфида происходит во внутренней сфере координационного соединения, образующегося при взаимодействии соли металла и $(NH_2)_2CS$ без участия вспомогательных реагентов, как, например, в методе химического осаждения [8, 11–13]. Разложение координационных соединений иона свинца с $(NH_2)_2CS$ на нагретой подложке приводит к выделению термически наиболее устойчивого продукта — PbS.

Результаты оптических исследований полученных пленок PbS показали, что соотношение компонентов в распыляемом растворе практически не влияет на значение ширины запрещенной зоны $E_{пр}$ (табл. 2) и хорошо совпадает с литературными данными [5, 6]. Следует отметить, что край фундаментального поглощения наилучшим образом спрямляется в коорди-

Таблица 2

Значения ширины запрещенной зоны пленок PbS

Соотношение $c_{Pb^{2+}}:c_{(NH_2)_2CS}$	$E_{пр}$, эВ
1:1	0.41
1:2	0.43
1:3	0.45
1:4	0.44

натах $D^{1/2} = f(h\nu)$, что отвечает прямым разрешенным переходам.

Данные рентгенофазового анализа (табл. 3) однозначно свидетельствуют о том, что осаждаются слои PbS кубической структуры, структурного типа NaCl. При увеличении температуры осаждения появление в пленке примеси PbO не наблюдается, и параметр решетки сульфида практически не изменяется. Пленки сульфида, полученные химическим осаждением [12–14], также характеризуются кубической структурой. Нужно отметить, что использование $Pb(NO_3)_2$ в качестве исходной соли приводит к частичному окислению PbS до оксида.

В работах [15, 16] проведено детальное исследование кристаллической структуры пленок PbS и показано, что они могут кристаллизоваться в кубической структуре, приближающейся к типу $D0_3$, с распределением атомов серы между октаэдрическими и тетраэдрическими позициями. Преимущественно заняты октаэдрические позиции, отвечающие структурному типу B1 (NaCl), поэтому можно говорить о том, что полученные в [15, 16] результаты отвечают сильнодефектной структуре B1 с высокой концентрацией как вакансий серы в регулярных октаэдрических позициях, так и междоузельных атомов серы в тетраэдрических позициях.

Таблица 3

Межплоскостные расстояния и параметр решетки в пленках PbS, осажденных из $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$ при разных температурах

Отнесение	Данные литературы*		300°C		350°C		400°C		450°C		500°C	
	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %	d, нм	I, %
111	0.3425	84	0.3426	14.1	0.3459	22.4	0.3486	11.2	0.3425	14	0.3484	9.6
200	0.2966	100	0.2966	100	0.2997	100	0.3011	100	0.2966	100	0.3012	100
220	0.2097	57	0.2100	7.4	0.2110	11.5	0.2110	7.2	0.2097	6	0.2116	5.5
311	0.1788	35	0.1792	4.7	0.1799	8.8	0.1798	6.5	0.1798	5	0.1801	4.1
400	0.1483	10	0.1483	5.8	0.1489	6.3	0.1488	5.2	0.1483	6	0.1490	6.2
Параметр решетки			0.5936 ± 3		0.5936 ± 3		0.5933 ± 2		0.5933 ± 2		0.5934 ± 3	

* Новый справочник химика и технолога. Химическое равновесие. Свойства растворов. Т. 3 / Под ред. С. А. Симановой. СПб: АНО НПО «Профессионал», 2004.

Выводы

Распределительные диаграммы, построенные по результатам расчета ионных равновесий в водных растворах $PbCl_2-(NH_2)_2CS$ при комнатной температуре, позволили установить, что в интервале концентраций $c_{Pb^{2+}} = 1 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-2}$ моль \cdot л $^{-1}$ и $c_{(NH_2)_2CS} = 1.1 \cdot 10^{-1} - 1$ моль \cdot л $^{-1}$, пригодных для осаждения PbS методом пиролиза аэрозоля, доминирует комплекс $[Pb((NH_2)_2CS)_4]^{2+}$. Однако при температурах осаждения пленок 300–500°C равновесие должно смещаться в сторону образования малорастворимого координационного соединения $[Pb((NH_2)_2CS)_2Cl_2]$, хотя его доля в водном растворе не превышает 10%.

По данным спектров пропускания пленок сульфида были определены значения ширины запрещенной зоны PbS для прямых переходов (0.41–0.45 эВ). Соотношения исходных компонентов в растворе практически не влияют на это значение. Рентгенофазовый анализ показал, что из растворов тиомочевинных комплексов свинца образуется PbS кубической структуры. С ростом температуры осаждения от 300 до 500°C параметр кристаллической решетки PbS практически не изменяется.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования Центра коллективного пользования Воронежского государственного университета. URL: <http://ckp.vsu.ru>

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

В. Н. Семенов и Н. М. Овечкина разработали методику эксперимента; Н. М. Овечкина синтезировала образцы тиомочевинных координационных соединений, определила их растворимость и элементный состав по данным сканирующей электронной микроскопии; В. В. Волков проводил теоретический расчет процесса комплексообразования в растворе $PbCl_2-(NH_2)_2CS$, построение распределительных диаграмм и диаграмм преобладания различных комплексных форм, а также анализ и интерпретацию полученных данных совместно с В. Н. Семеновым и М. Ю. Крысиным; Т. В. Самофалова синтезировала пленки PbS, провела изучение оптических свойств, а также кристаллической структуры и фазового состава полученных образцов.

Информация об авторах

Семенов Виктор Николаевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4247-5667>

Овечкина Надежда Митрофановна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5841-0403>

Волков Виталий Витальевич, к.ф.-м.н., доц.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1114-984X>

Крысин Михаил Юрьевич, д.х.н., проф.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-8935>

Самофалова Татьяна Владимировна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-42774536>

Список литературы

- [1] Krunks M., Mellikov E. Metal sulfide thin films by chemical spray pyrolysis // Proceedings of SPIE. 2001. V. 4415. P. 60–65. <https://doi.org/10.1117/12.425472>

- [2] Егоров Н. Б., Ерёмин Л. П., Ларионов А. М., Усов В. Ф. Термолит тиосульфато-тиомочевинных комплексов свинца // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 11. С. 1374–1380 [Egorov N. B., Usov V. F., Eremin L. P., Larionov A. M. Thermolysis of lead thiosulfate thiourea complexes // Inorg. Mater. 2010. V. 46. N 11. P. 1248–1253. <https://doi.org/10.1134/S0020168510110166>].
- [3] Кожевникова Н. С., Марков В. Ф., Маскаева Л. Н. Химическое осаждение сульфидов металлов водных растворов: от тонких пленок до коллоидных частиц // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 12. С. 1752–1766. <https://doi.org/10.31857/S0044453720120134> [Kozhevnikova N. S., Markov V. F., Maskaeva L. N. Chemical deposition of metal sulfides from aqueous solutions: From thin films to colloidal particles // Russ. J. Phys. Chem. 2020. V. 94. N 12. P. 2399–2412. <https://doi.org/10.1134/S0036024420120134>].
- [4] Марков В. Ф., Шнайдер А. В., Миронов М. П., Дьяков В. Ф., Маскаева Л. Н. Получение высокочувствительных к ИК-излучению пленок PbS, осажденных из галогенидсодержащих растворов // Перспективы материалов. 2008. № 3. С. 28–32.
- [5] Садовников С. И., Кожевникова Н. С., Гусев А. И. Оптические свойства наноструктурированных пленок сульфида свинца с кубической структурой D0₃ // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 12. С. 1621–1627 [Sadovnikov S. I., Kozhevnikova N. S., Gusev A. I. Optical properties of nanostructured lead sulfide films with a D0₃ cubic structure // Semiconductors. 2011. V. 45. N 12. P. 1559–1570. <https://doi.org/10.1134/S1063782611120116>].
- [6] Ахмедов О. Р., Гусейналиев М. Г., Абдуллаев Н. А., Абдуллаев Н. М., Бабаев С. С., Кусумов Н. А. Оптические свойства тонких пленок PbS // ФТП. 2016. Т. 50. № 1. С. 51–54 [Akhmedov O. R., Guseinaliyev M. G., Abdullaev N. A., Abdullaev N. M., Babaev S. S., Kasumov N. A. Optical properties of PbS thin films // Semiconductors. 2016. V. 50. N 1. P. 50–53. <https://doi.org/10.1134/S1063782616010036>].
- [7] Малозёмов В. Н., Тамасян Г. Ш. О направлении наискорейшего спуска // Вестн. СПбГУ. Прикл. математика. Информатика. Процессы управления. 2019. Т. 15. Вып. 4. С. 489–501. <https://doi.org/10.21638/11702/spbu10.2019.406>
- [8] Марков В. Ф., Маскаева Л. Н., Иванов П. Н. Гидрохимическое осаждение пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. С. 15–49.
- [9] Семенов В. Н., Нечаева Л. С., Овечкина Н. М., Волков В. В. Формирование координационных соединений в системе Pb(CH₃COO)₂–N₂H₄CS // Вестн. Башкир. ун-та. 2014. Т. 19. № 3. С. 817–822.
- [10] Семенов В. Н., Овечкина Н. М. Формирование пленок SnS, SnS₂ и PbS из тиомочевинных координационных соединений // ЖПХ. 2011. Т. 84. № 12. С. 1950–1956 [Semenov V. N., Ovechkina N. M. Formation of SnS, SnS₂, and PbS films from thiourea coordination compounds // Russ. J. Appl. Chem. 2011. V. 84. N 12. P. 2033–2039].
- [11] Sonavane D. K., Jare S. K., Kathare R. V., Bulakhe R. N., Shim J. J. Chemical synthesis of PbS thin films and its physicochemical properties // Mater. Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 7743–7747. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2017.11.451>
- [12] Navale S. T., Bandgar D. K., Chougule M. A., Patil V. B. Facile method of preparation of PbS films for NO₂ detection // RSC Advances. 2014. N 5. P. 6518–6527. <https://doi.org/10.1039/C4RA15644G>
- [13] Tohidi T., Jamshidi-Ghaleh K., Namdar A., Abdi-Ghaleh R. Comparative studies on the structural, morphological, optical, and electrical properties of nanocrystalline PbS thin films grown by chemical bath deposition using two different bath compositions // Mater. Sci. Semicon. Process. 2014. V. 25. P. 197–206. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mssp.2013.11.028>
- [14] Bhatt S. V., Deshpande M., Soni B. H., Garg N., Chaki S. Chemical bath deposition of lead sulphide (PbS) thin film and their characterization // Solid State Phenom. 2014. V. 209. P. 111–115. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.209.111>
- [15] Садовников С. И., Гусев А. И., Ремпель А. А. Наноструктурированный сульфид свинца: синтез, структура, свойства // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 7. С. 731–758 [Sadovnikov S. I., Gusev A. I., Rempel A. A. Nanostructured lead sulfide: Synthesis, structure and properties // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. N 7. P. 731–758. <https://doi.org/10.1070/RCR4594>].
- [16] Sadovnikov S. I., Gusev A. I. Structure and properties of PbS films // J. Alloys Compd. 2013. V. 573. P. 65–75. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2013.03.290>

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДЕГАЗАЦИИ ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ ГИДРОЦИКЛОНЕ*

© В. О. Яблонский

Волгоградский государственный технический университет,
400005, г. Волгоград, пр. им. В. И. Ленина, д. 28
E-mail: everest58@mail.ru

Поступила в Редакцию 29 августа 2020 г.
После доработки 1 марта 2022 г.
Принята к публикации 13 марта 2022 г.

Разработана математическая модель дегазации вязкопластических жидкостей в цилиндрическом гидроциклоне, учитывающая действие сил инерции, сил Кориолиса и присоединенную массу жидкости. Система дифференциальных уравнений в частных производных, описывающая процесс дегазации, сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений и решена численным методом. На основе разработанной математической модели проанализировано влияние числа пластичности при различных значениях фактора разделения и показателя нелинейности кривой течения на степень извлечения пузырьков газа. Приведено физическое обоснование полученных результатов, которые могут быть использованы при разработке оборудования для очистки буровых растворов и дегазации нефти при подготовке к транспортировке.

Ключевые слова: вязкопластическая жидкость; предел текучести; дегазация; цилиндрический гидроциклон; число пластичности; фактор разделения; показатель нелинейности; индекс консистентности; степень извлечения

DOI: 10.31857/S0044461822020050, EDN: DEETWB

Бурение скважин в нефтедобывающей промышленности сопровождается обогащением промывочной жидкости воздухом или газом, что приводит к резкому изменению ее плотности, реологических и структурно-механических свойств. При этом ухудшается работа насосов и уменьшается их подача, поэтому своевременная и эффективная дегазация промывочных жидкостей является важным условием обеспечения нормального процесса бурения.

Основной показатель, на значения которого следует ориентироваться при выборе сепаратора для промывочных жидкостей, — остаточный объем газа:

чем меньше содержится газа в жидкости, тем лучше справляется сепаратор со своей задачей.

Применяемые в настоящее время гравитационные сепараторы** не обеспечивают высокой степени дегазации из-за низкой скорости движения газа, что в сочетании с высокой металлоемкостью и потребностью в значительных производственных площадях делает их применение во многих случаях нерациональным. Поэтому разработка новых конструкций сепараторов и теоретическое изучение процесса дегазации с целью повышения его эффективности

* Научное редактирование проведено научным редактором журнала «Нефтехимия» к.х.н. Н. В. Шелеминой.

** Аксенова Н. А., Рожкова О. В. Буровые промывочные жидкости и промывка скважин. Учебное пособие. В 3 т. Т. 3. Тюмень: Изд-во ТИУ, 2016. 120 с.

является актуальной задачей, представляет научный интерес и направлена на решение важной практической проблемы.

В работах [1, 2] на основе математической модели численно исследован процесс дегазации в гидроциклоне. Показана возможность применения метода гидроциклонирования для удаления воздушной фазы из жидкости, однако полученные результаты применимы лишь для дегазации турбулентного потока ньютоновской жидкости в цилиндрическом гидроциклоне, имеющем невысокую эффективность в процессах дегазации.

В работе [3] рассмотрен процесс дегазации аэрированной жидкости с неньютоновской дисперсионной средой и отмечается, что наиболее перспективным путем интенсификации процессов дегазации аэрированных жидкостей является соединение двух известных факторов — реализации процесса в тонкой пленке и наложения центробежного поля. Разработка методики моделирования и расчета аппаратов для осуществления таких процессов представляет значительный теоретический и прикладной интерес, что позволит расширить сферу их внедрения в промышленность.

Как отмечается в [4], наиболее экономичными методами дегазации являются механические. Один из перспективных механических методов — дегазация в центробежном поле, а именно в центрифугах и гидроциклонах.

В статье [5] выполнено численное моделирование гидродинамики цилиндрического гидроциклона с вязкопластической разделяемой средой. Полученные результаты показали, что одним из аппаратов, позволяющих интенсифицировать процесс дегазации за счет использования центробежного поля в сочетании с пленочным режимом течения, является цилиндрический гидроциклон, обеспечивающий минимальную толщину пленки жидкости и имеющий сравнительно небольшие габаритные размеры.

В связи с этим актуальной задачей является разработка конструкции гидроциклонного сепаратора, использующего интенсификацию процесса выделения пузырьков газа из жидкости в центробежном поле и обеспечивающего пленочный режим течения. Для эффективного использования цилиндрического гидроциклона в процессе дегазации бурового раствора необходимо определить его конструктивные параметры и оптимальные режимы работы при дегазации среды с различными реологическими свойствами.

Цель работы — моделирование дегазации вязкопластической жидкости в цилиндрическом гидроциклоне и выявление влияния пластических свойств

среды на эффективность процесса дегазации при различных значениях числа Фруда (фактора разделения) и различных реологических свойствах разделяемой среды.

Численное моделирование

Гидроциклон (рис. 1) состоит из цилиндрического корпуса 1, в который через входной патрубок 2, установленный в его верхней части, тангенциально подается исследуемая жидкость, содержащая выделившиеся из нее пузырьки газа. Поступившая в корпус гидроциклона жидкость стекает, образуя вращающуюся пленку 3 толщиной δ , по его стенкам вниз, обладая радиальной V_r , окружной V_φ и осевой V_z составляющими скорости. Пузырьки газа извлекаются из жидкости под действием центростремительной силы Архимеда на поверхность пленки. Очищенная

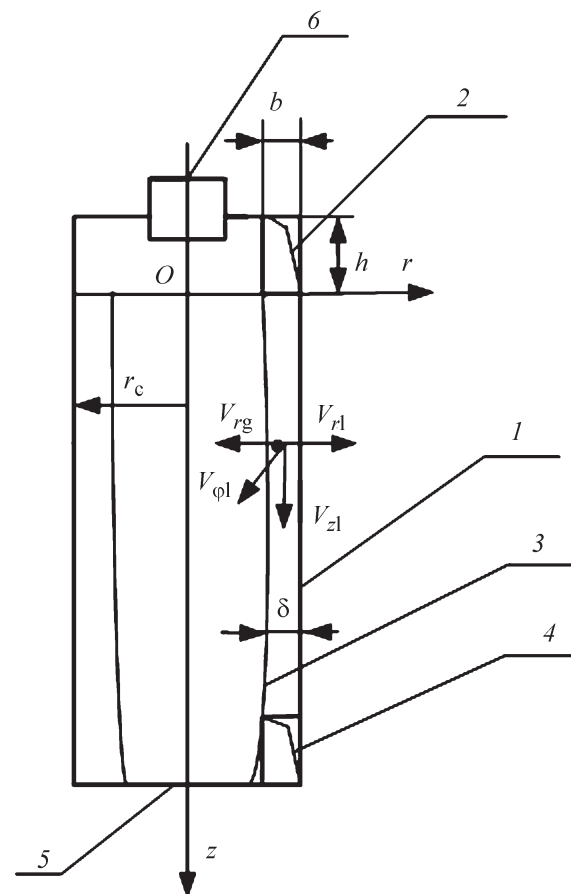


Рис. 1. Схема дегазации жидкости в цилиндрическом гидроциклоне.

1 — корпус гидроциклона, 2 — входной патрубок, 3 — вращающаяся пленка жидкости, 4 — патрубок для отвода жидкой фазы, 5 — днище гидроциклона, 6 — патрубок для отвода газа.

от пузырьков газа жидкость удаляется через нижний слив гидроциклона 4, установленный на днище 5, а газ — через верхний отводящий патрубок 6.

Эффективность дегазации в гидроциклоне определяется гидродинамическими параметрами предварительно закрученной пленки жидкости, стекающей по стенкам корпуса под действием силы тяжести и давления, создаваемого центробежной силой.

Перерабатываемые в нефтедобывающей промышленности жидкости, в частности буровые растворы, во многих случаях обладают нелинейно-вязкопластическими свойствами. Такие жидкости имеют предел текучести, и их эффективная вязкость уменьшается с увеличением интенсивности скоростей

$$\tau_{ij} = \left(\frac{\tau_0}{A} + kA^{n-1} \right) \gamma_{ij}, \quad (1)$$

$$A = \sqrt{\left(\frac{\partial V_r}{\partial r} \right)^2 + 2 \left(\frac{V_r}{r} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial V_z}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_\varphi}{\partial r} - \frac{V_\varphi}{r} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_\varphi}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial V_z}{\partial r} + \frac{\partial V_r}{\partial z} \right)^2},$$

где τ_{ij} — компоненты тензора напряжений (Па); τ_0 — предельное напряжение сдвига (Па); γ_{ij} — компоненты тензора скоростей деформаций (с^{-1}); A — интенсивность скоростей деформаций (с^{-1}); n — показатель нелинейности кривой течения; k — индекс консистентности ($\text{Па} \cdot \text{с}^n$); r, z — радиальная и осевая координаты (м); φ — окружная координата (рад).

При $n = 1$ уравнение (1) переходит в уравнение Шведова–Бингама для вязкопластической среды, при $\tau_0 = 0$ — в уравнение Оствальда–де Вилля для псевдопластической жидкости, при $n = 1$ и $\tau_0 = 0$ — в уравнение Ньютона–Петрова для ньютоновской жидкости.

Математическая постановка задачи производится при следующих допущениях: в корпус гидроциклона подается вязкопластическая жидкость, насыщенная равномерно распределенными в ней пузырьками выделившегося газа, объемная доля которых на входе в гидроциклон равна c_{g0} ; для пленочного течения вязкопластической жидкости, обладающей высокой

деформаций, что оказывает влияние на гидродинамику аппаратов.

В работе [6] сделано заключение, что к многофазным гетерогенным системам применимо реологическое уравнение состояния неньютоновской жидкости, которое для процессов очистки буровых растворов записывают в виде закона Гершеля–Балкли. Полагаем, что этим законом [7] описываются свойства нелинейно-вязкопластической жидкости.

Реологическое уравнение состояния Гершеля–Балкли для трехмерного течения с учетом условия пластичности фон Мизеса, записанное через компоненты тензора скоростей деформаций в цилиндрической системе координат, имеет вид

эффективной вязкостью, режим течения и режим всплывания пузырьков газа ламинарный [8]; ростом пузырька газа за счет изменения давления в пленке жидкости и массопередачи можно пренебречь. Полагаем, что пузырьки являются монодисперсными, что при моделировании процесса дегазации для пузырьков наиболее мелкой фракции позволит добиться заданной степени их извлечения.

При разработке модели дегазации вязкопластической жидкости в гидроциклоне необходимо учитывать силы инерции, действующие на пузырек газа и присоединенную массу жидкости в радиальном направлении, которые являются существенными при высоких значениях числа Фруда. При условии действия на пузырек газа и присоединенную массу жидкости центробежной силы Архимеда, силы сопротивления и кориолисовой силы с учетом того, что масса газа в объеме пузырька пренебрежимо мала, уравнение движения пузырька газа в проекциях на оси r, φ имеет вид

$$\begin{aligned} V_{rg} \frac{\partial V_{rg}}{\partial r} + V_{zg} \frac{\partial V_{rg}}{\partial z} &= - \frac{2V_{\varphi g}^2}{r} - \frac{3}{2} \frac{K_{fr}(V_{rg} - V_{rl})|V_{rg} - V_{rl}|}{d_g \Phi(c)}, \\ V_{rg} \frac{\partial V_{\varphi g}}{\partial r} + V_{zg} \frac{\partial V_{\varphi g}}{\partial z} &= - \frac{V_{\varphi g} V_{rg}}{r} - \frac{3}{2} \frac{K_{f\varphi}(V_{\varphi g} - V_{\varphi l})|V_{\varphi g} - V_{\varphi l}|}{d_g \Phi(c)}, \end{aligned} \quad (2)$$

где $V_{rg}(r, z), V_{zg}(r, z), V_{\varphi g}(r, z)$ — радиальная, осевая и окружная составляющие скорости пузырька газа ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$); $V_{rl}(r, z)$ и $V_{\varphi l}(r, z)$ — радиальная и окружная составляющие скорости жидкости ($\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$); d_g — диаметр пузырька газа (м); $K_{fr}, K_{f\varphi}$ — коэффициенты сопротивления движению пузырька газа в неньюто-

новской жидкости в радиальном и окружном направлениях, определяемые как для твердой сферы [9] при условии полной заторможенности адсорбционным слоем ПАВ поверхности пузырька [10] и всплывании пузырька при малых значениях числа Рейнольдса $Re_{ng} < 1$ по следующим зависимостям:

$$K_{fr} = \frac{24f_1(n)}{\text{Re}_{ng}} + \frac{f_2(n)}{(\text{Re}_{ng})^{f_3(n)}}, \quad (3)$$

где

$$f_1(n) = 3^{1.5(n-1)} \frac{2 + 29n - 22n^2}{n(n+2)(2n+1)};$$

$$f_2(n) = 10.5n - 3.5; \quad f_3(n) = 0.32n = 0.13;$$

$\text{Re}_{ng} = \frac{\rho_l(d_g)^n(V_{rg} - V_{rl})^{2-n}}{\text{Re}_{ng}}$ — локальное число Рейнольдса, характеризующее режим всплывания пузырька газа; n — показатель нелинейности кривой течения; k — индекс консистентности (Па·с ^{n}); ρ_l — плотность жидкости (кг·м⁻³).

Индекс консистентности k рассчитывался как эффективная вязкость псевдопластической жидкости согласно реологическому уравнению (1) с учетом наличия у разделяемой среды предельного напряжения сдвига τ_0 .

Коэффициент сопротивления при окружном движении пузырька газа $K_{f\phi}$ вычисляли по аналогичным зависимостям, но в качестве характерной разности скоростей принимали соответствующую разность скоростей пузырька газа и жидкости в окружном направлении.

Φ — коэффициент, учитывающий стесненность движения пузырьков газа, определяемый по формуле Бреннера [10]:

$$\Phi(c) = \frac{3 - \frac{9}{2}c_g^{\frac{1}{3}} + \frac{9}{2}c_g^{\frac{5}{3}} - 3c_g^2}{3 + 2c_g^{\frac{5}{3}}}, \quad (4)$$

где c_g — объемная доля пузырьков газа (м³·м⁻³).

Для математического моделирования поля концентраций при дегазации вязкопластической жидкости в цилиндрическом гидроциклоне использовалось дифференциальное уравнение конвективной диффузии в цилиндрических координатах [11], которое при отсутствии молекулярной диффузии может быть записано для объемной доли пузырьков газа следующим образом:

$$\text{div}(\bar{V}_g c_g) = 0, \quad (5)$$

где \bar{V}_g — вектор скорости пузырьков газа, c_g — объемная доля пузырьков газа (м³·м⁻³).

Уравнение (5) может быть преобразовано к виду

$$\bar{V}_g \text{grad} c_g + c_g \text{div} \bar{V}_g = 0. \quad (6)$$

Поскольку скорость пузырьков газа отлична от скорости неразрывного потока дисперсионной среды,

$$\text{div} \bar{V}_g = \frac{1}{r} \frac{\partial [r(V_{rg} - V_{rl})]}{\partial r},$$

уравнение (6) принимает вид

$$V_{rg} \frac{\partial c_g}{\partial r} + V_{zg} \frac{\partial c_g}{\partial z} = - \frac{c_g}{r} \frac{\partial [r(V_{rg} - V_{rl})]}{\partial r}. \quad (7)$$

Уравнение (7) решалось совместно с уравнениями (2), описывающими движение пузырька газа. Дифференциальные уравнения в частных производных (2) и (7) сводятся в соответствии с методом характеристик [12] к системе обыкновенных дифференциальных уравнений, одно из которых описывает траекторию пузырька газа, а другое — изменение объемной доли пузырьков газа на траектории. В результате была получена система уравнений в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dZ} &= \frac{G_g}{H_g}, \\ \frac{dG_g}{dZ} &= - \frac{2\Theta_g^2}{H_g R} - \frac{3}{2} \frac{K_{fr}(G_g - G_l)|G_g - G_l|}{H_g D_g \Phi(c_g)}, \\ \frac{d\Theta_g}{dZ} &= - \frac{\Theta_g G_g}{H_g R} - \frac{3}{2} \frac{K_{f\phi}(\Theta_g - \Theta_l)|\Theta_g - \Theta_l|}{H_g D_g \Phi(c_g)}, \\ \frac{dC_g}{dZ} &= - \frac{C_g}{H_g} \left[\frac{d(G_g - G_l)}{dR} + \frac{G_g - G_l}{R} \right], \end{aligned} \quad (8)$$

где $G_g(R, Z) = \frac{V_{rg}(r, z)}{U_0}$, $H_g(R, Z) = \frac{V_{zg}(r, z)}{U_0}$, $\Theta_g(R, Z) = \frac{V_{\phi g}(r, z)}{U_0}$ — безразмерные радиальная, осевая и

окружная составляющие скорости пузырьков газа;

$G_l(R, Z) = \frac{V_{rl}(r, z)}{U_0}$, $H_l(R, Z) = \frac{V_{zl}(r, z)}{U_0}$, $\Theta_l(R, Z) = \frac{V_{\phi l}(r, z)}{U_0}$ — безразмерные радиальная, осевая и

окружная составляющие скорости жидкости; $C_g =$

$\frac{c_g}{c_{g0}}$ — безразмерная объемная доля пузырьков газа;

$D_g = \frac{d_g}{r_c}$ — безразмерный диаметр пузырька газа;

$R = \frac{r}{r_c}$; $Z = \frac{z}{r_c}$ — безразмерные радиальная и осевая

координаты; U_0 — средняя скорость жидкости во входном патрубке гидроциклоне (м·с⁻¹); c_{g0} —

объемная доля пузырьков газа во входном патрубке гидроциклоне (м³·м⁻³); r_c — радиус корпуса гидроциклоне (м).

Система обыкновенных дифференциальных уравнений (8) решалась в проекциях на оси координат методом Рунге–Кутты с фиксированным шагом по программе, составленной на языке Compaq Visual Fortran, применительно к геометрии рабочего пространства цилиндрического гидроциклона при граничном условии

$$Z = 0, \quad R_c - B \leq R \leq R_c, \quad C_g = C_{g0}, \quad (9)$$

где R_c — безразмерный радиус корпуса гидроциклона, $B = \frac{b}{r_c}$ — безразмерная ширина входного патрубка, b — ширина входного патрубка (м); C_{g0} — безразмерная объемная доля пузырьков газа во входном патрубке гидроциклона.

На основании результатов моделирования полей составляющих скорости и давления при течении нелинейно-вязкопластической жидкости в цилиндрическом гидроциклоне [5] и последующей аппроксимации расчетных данных было выполнено моделирование процесса дегазации нелинейно-вязкопластической жидкости в гидроциклоне, которое заключалось в численном решении полученной системы дифференциальных уравнений при граничном условии (9) для различных значений определяющих чисел подобия и реологических констант дисперсионной среды при изменении их в широком диапазоне.

Течение нелинейно-вязкопластической жидкости в цилиндрическом гидроциклоне характеризуется [5] числом пластичности Pl , характеризующим отношение сил пластичности к силам инерции, центробежным числом Фруда Fr (фактором разделения), модифицированным числом Рейнольдса Re_n и параметром безразмерного расхода Q_0 . Числа подобия определялись следующим образом:

$$Pl = \frac{\tau_0}{\rho U_0^2}, \quad Fr = \frac{U_0^2}{gr_c}, \quad Re_n = \frac{\rho r_c^n U_0^{2-n}}{k}, \quad Q_0 = \frac{hb}{\pi r_c^2},$$

где h — высота входного патрубка гидроциклона (м).

Реологические свойства среды характеризуются предельным напряжением сдвига τ_0 (которое входит в число пластичности Pl), показателем нелинейности кривой течения n и индексом консистентности k . Всплывание пузырька газа в поле центробежной силы Архимеда в нелинейно-вязкопластической дисперсионной среде характеризуется локальным числом Re_{ng} [13], изменяющимся вдоль траектории пузырька.

Показателем эффективности протекания процесса дегазации в гидроциклоне является среднеинтеграль-

ная степень извлечения пузырьков газа S [13], представляющая собой для процесса дегазации среднюю безразмерную объемную долю пузырьков газа, извлеченных из жидкости в данном сечении пленки (при $Z = \text{const}$), вычисляемая по формуле

$$S = 1 - \frac{\int_0^1 C_g H_g(R, Z) R dR}{\int_{1-B}^1 C_{g0} H_{g0}(R, Z) R dR}, \quad (10)$$

где C_{g0} — безразмерная объемная доля пузырьков газа во входном патрубке гидроциклона, $\Delta(Z) = \frac{\delta(z)}{r_c}$ — безразмерная толщина пленки жидкости, $\delta(z)$ — толщина пленки жидкости (м).

Обсуждение результатов

Результаты численного моделирования приведены на рис. 2, 3.

На рис. 2, *a*, *б* приведены зависимости степени извлечения S пузырьков газа в цилиндрическом гидроциклоне от безразмерной осевой координаты Z при различных значениях числа Pl для значений $Fr = 20$, $k = 0.3132 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$ (*a*) и $Fr = 30$, $k = 0.3836 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$ (*б*); $Re_n = 4 \cdot 10^3$; $Q_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$; $n = 1.0$ (ньютоновская жидкость при $Pl = 0$ и вязкопластическая среда Шведова–Бингама при $Pl > 0$). Из представленных зависимостей следует, что степень извлечения пузырьков газа возрастает с увеличением осевой координаты Z , что обусловлено выходом пузырьков газа на поверхность пленки жидкости. С увеличением числа Pl (что соответствует повышению предельного напряжения сдвига τ_0) степень извлечения пузырьков газа существенно увеличивается. Это объясняется уменьшением толщины пленки жидкости, увеличением окружной составляющей скорости пузырьков газа и, как следствие, возрастанием действующей на них центробежной силы Архимеда [5]. Сравнивая рис. 2, *a* и рис. 2, *б*, можно установить, что увеличение числа Fr также сопровождается ростом степени извлечения пузырьков газа S вследствие роста их окружной составляющей скорости. Таким образом, наибольшая эффективность процесса дегазации наблюдается для высоких значений чисел Pl и Fr .

На рис. 3, *a*, *б* приведены те же зависимости, что и на рис. 2, для значений $Fr = 20$ и $n = 0.6$ (рис. 3, *a*) и $Fr = 30$ и $n = 0.6$ (рис. 3, *б*) (нелинейно-вязкопластическая среда Гершеля–Балкли) для тех же значений определяющих параметров. Из представленных зависимостей следует, что степень извлечения пузырьков газа S возрастает с увеличением осевой

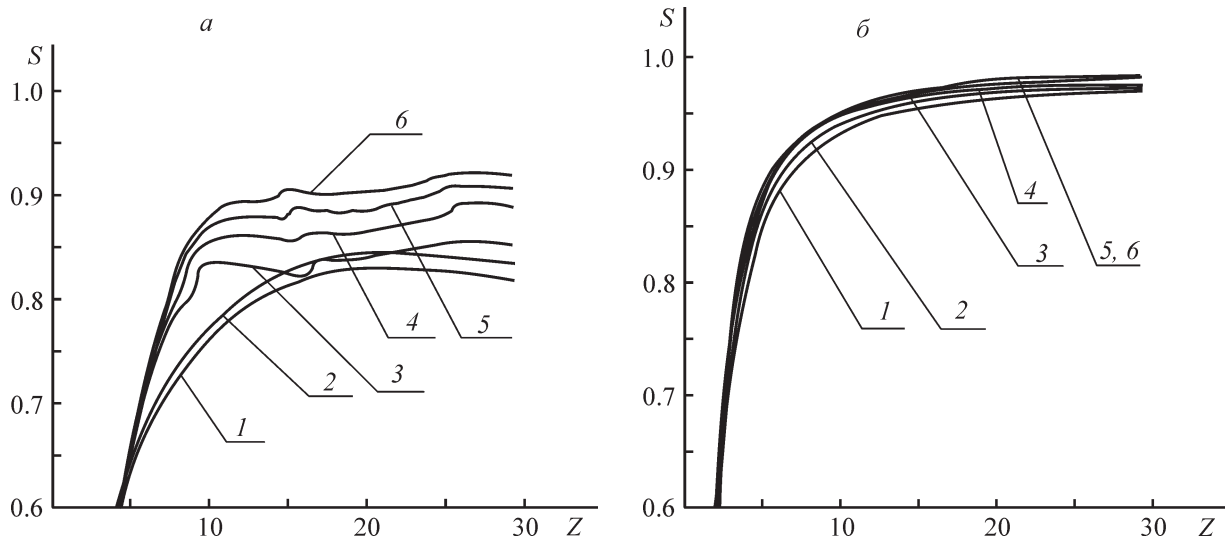


Рис. 2. Зависимости степени извлечения S пузырьков газа в цилиндрическом гидроциклоне от осевой координаты Z при различных значениях числа PI .

a — $Fr = 20, k = 0.3132 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$; b — $Fr = 30, k = 0.3836 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$; $Re_n = 4 \cdot 10^3$; $Q_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$; $n = 1.0$.
 $PI: 1 — 0, 2 — 2.548 \cdot 10^{-3}, 3 — 5.097 \cdot 10^{-3}, 4 — 7.645 \cdot 10^{-3}, 5 — 1.019 \cdot 10^{-2}, 6 — 1.274 \cdot 10^{-2}$.

координаты Z при $n = 0.6$ более интенсивно, чем при $n = 1.0$, особенно при высоких значениях числа PI , когда толщина пленки жидкости минимальна [5]. С ростом числа PI степень извлечения пузырьков газа возрастает до более высоких значений, чем для жидкости Шведова–Бингама (рис. 2), и влияние числа PI для среды Гершеля–Балкли при меньшей толщине пленки жидкости [5] сильнее. Из сравнения зависимостей на рис. 3, a и рис. 3, b следует, что степень извлечения

пузырьков газа S возрастает с увеличением числа пластичности PI вследствие уменьшения толщины пленки жидкости [5], особенно при высоких значениях числа Fr . Это является следствием возрастания степени выраженности аномалии неньютоновских свойств разделяемой среды с увеличением числа пластичности PI , уменьшения толщины пленки жидкости и повышения степени наполненности радиального распределения окружающей составляющей скорости $V_{\phi 1}(r, z)$ [5].

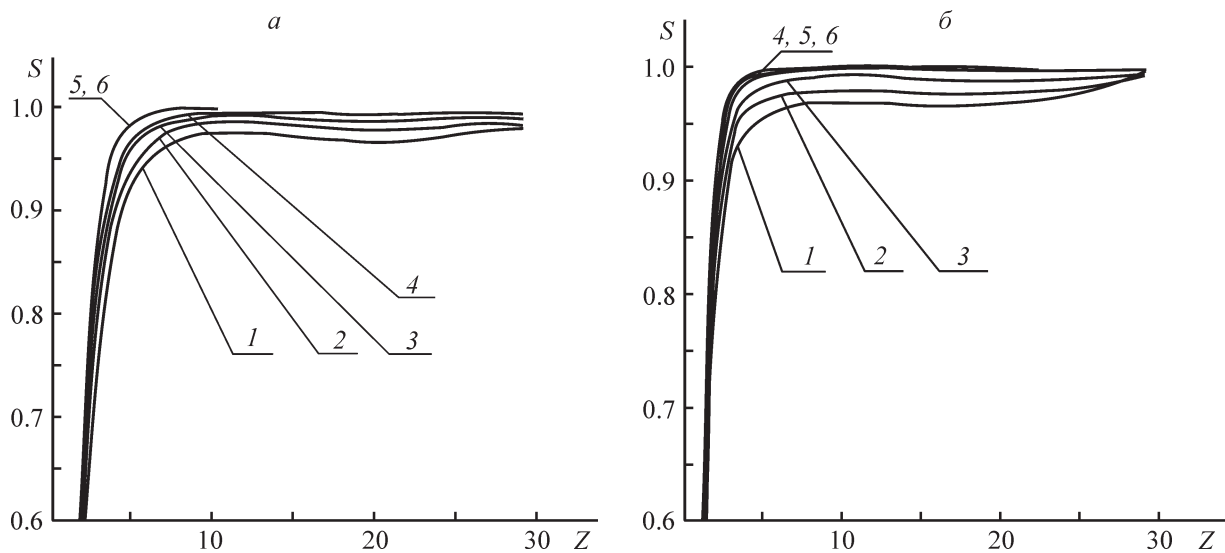


Рис. 3. Зависимости степени извлечения S пузырьков газа в цилиндрическом гидроциклоне от осевой координаты Z при различных значениях числа PI .

a — $Fr = 20, k = 1.242 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$; b — $Fr = 30, k = 1.650 \text{ Па} \cdot \text{с}^n$; $Re_n = 4 \cdot 10^3$; $Q_0 = 2.0 \cdot 10^{-2}$; $n = 0.6$.
 $PI: 1 — 0, 2 — 2.548 \cdot 10^{-3}, 3 — 5.097 \cdot 10^{-3}, 4 — 7.645 \cdot 10^{-3}, 5 — 1.019 \cdot 10^{-2}, 6 — 1.274 \cdot 10^{-2}$.

С ростом числа Fg степень извлечения пузырьков газа также возрастает вследствие увеличения действующей на них центробежной силы Архимеда [5]. Следовательно, при дегазации нелинейно-вязкопластических сред и высоких значениях фактора разделения высота корпуса цилиндрического гидроциклона может быть уменьшена.

Выводы

1. С использованием разработанной математической модели дегазации вязкопластических жидкостей в цилиндрическом гидроциклоне установлено влияние числа пластичности, фактора разделения и реологических свойств среды на процесс дегазации.

2. Показано, что наибольшая эффективность процесса дегазации наблюдается для нелинейно-вязкопластических жидкостей при высоких значениях чисел Pl и Fg . Эффективность процесса дегазации возрастает с увеличением аномалии неньютоновских свойств среды, что соответствует уменьшению показателя нелинейности кривой течения n . Влияние чисел Pl и Fg с увеличением аномалии неньютоновских свойств среды усиливается.

3. Полученные результаты могут быть использованы для разработки методики инженерного расчета гидроциклонов для дегазации вязкопластических сред, в частности, при разработке оборудования для дегазации буровых растворов в нефтедобывающей промышленности.

Благодарности

Автор выражает благодарность научному консультанту профессору Волгоградского государственного технического университета д.т.н. Г. В. Рябчуку за помощь в разработке теоретических аспектов процессов разделения и очистки неоднородных жидких систем в центробежном поле и ценные советы.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Яблонский Владимир Олегович, к.т.н., доцент кафедры «Процессы и аппараты химических и пищевых производств» Волгоградского государственного технического университета,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0893-1187>

Список литературы

- [1] Варавва А. И., Вершинин В. Е., Трапезников Д. В. Численное моделирование процесса дегазации газожидкостной смеси в гидроциклоне // Вестн. Тюмен. гос. ун-та. Физ.-мат. моделирование. Нефть, газ, энергетика. 2019. Т. 5. № 3. С. 213–229. https://elibrary.ru/download/elibrary_41430031_62471749.pdf
- [2] Матвиенко О. В., Агафонцева М. В. Численное исследование процесса дегазации в гидроциклонах // Вестн. Том. гос. ун-та. 2012. № 12. С. 107–118. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18396385>
- [3] Щукина А. Г. Математическое моделирование процессов разделения неоднородных систем с неньютоновской дисперсионной средой: Автореф. канд. дис. Волгоград, 1996. 16 с.
- [4] Терновский И. Г., Кутенов А. М. Гидроциклонирование. М.: Наука, 1994. 350 с.
- [5] Яблонский В. О. Гидродинамика нелинейно-вязкопластической жидкости в цилиндрическом гидроциклоне // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 8. С. 1236–1243. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=23200479> [Yablonskii V. O. Hydrodynamics of nonlinear viscoplastic fluid in cylindrical hydrocyclone // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 8. P. 1212–1219. <https://doi.org/10.1134/S1070427213080107>].
- [6] Вайнштейн И. А. Об уравнениях кинетики разделения суспензий // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45. № 4. С. 602–608.
- [7] Левич В. Г. // Физико-химическая гидродинамика. М.; Ижевск: Изд-во «ИКИ», 2016. С. 66–69.
- [8] Dyakowski T., Hornung G., Williams R. A. Simulation of non-newtonian flow in a hydrocyclone // Chem. Eng. Res. Des. A. 1994. V. 72. N 4. P. 513–520.
- [9] Acharya A., Mashelkar R. A., Ulbrecht J. Flow of inelastic and viscoelastic fluids past a sphere // Rheol. Acta. 1976. V. 15. N 9. P. 454–463.
- [10] Дерягин Б. В., Духин С. С., Рулев Н. Н. Микрофлотация: Водоочистка, обогащение. М.: Химия, 1986. 112 с.
- [11] Берд Р. Б., Стьюарт В. Е., Лайтфут Е. Н. Явления переноса. М.: Химия, 1974. 687 с. [Bird R. B., Stewart W. E., Lightfoot E. N. Transport Phenomena. Second Rev. Ed. New York; London: J. Wiley, 1965. 920 p.].
- [12] Матвеев Н. М. Дифференциальные уравнения. М.: Просвещение, 1988. 261 с.
- [13] Яблонский В. О. Влияние конструктивных параметров гидроциклона на извлечение твердых частиц суспензии напорной флотацией // Хим. и нефтегаз. машиностроение. 2006. № 3. С. 3–7. URL: http://www.library.ugatu.ac.ru/pdf/magazines/chma06_no3.pdf [Yablonskii V. O. Effect of structural parameters of hydrocyclones on the extraction of solid suspension particles by pressurized flotation // Chem. Petrol. Eng. 2006. V. 42, P. 119–127. <https://doi.org/10.1007/s10556-006-0064-7>].

СИНТЕЗ И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ 3-ЗАМЕЩЕННЫХ 8-ПРОПЕНИЛБЕНЗО[e][1,3]ОКСАЗИНОВ

© Г. М. Мехтиева

Бакинский государственный университет,
Азербайджан, AZ-1148, г. Баку, ул. З. Халилова, д. 23
E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в Редакцию 1 сентября 2021 г.
После доработки 14 февраля 2022 г.
Принята к публикации 13 марта 2022 г.

*Тройной конденсацией 2-пропенилфенола, формальдегида и первичных аминов (анилина, пропиламина, гексиламина и бензиламина) по Манниху получен ряд производных 1,3-бензоксазина. Структуры синтезированных соединений подтверждены данными элементного анализа, ИК-, а также ЯМР-спектроскопии. Антимикробная активность исследована в растворах полученных соединений с концентрацией 5, 15 и 35 мг·л⁻¹ по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Shigella flexneri*, *Salmonella enterica* и *Aspergillus niger*. Выявлено, что наилучшими антимикробными свойствами обладает бензоксазин, содержащий в структуре бензильный фрагмент. Для подтверждения антимикробной активности синтезируемых соединений при более низких концентрациях были проведены испытания методом серийных разведений и выявлена их минимальная подавляющая концентрация (0.035 мг·л⁻¹). Методом электронной микроскопии исследована ультраструктура клетки *Escherichia coli* в присутствии соединения с бензильным заместителем.*

Ключевые слова: 1,3-бензоксазины; 2-пропенилфенол; амины; реакция Манниха; антимикробная активность

DOI: 10.31857/S0044461822020062, EDN: DEFREZ

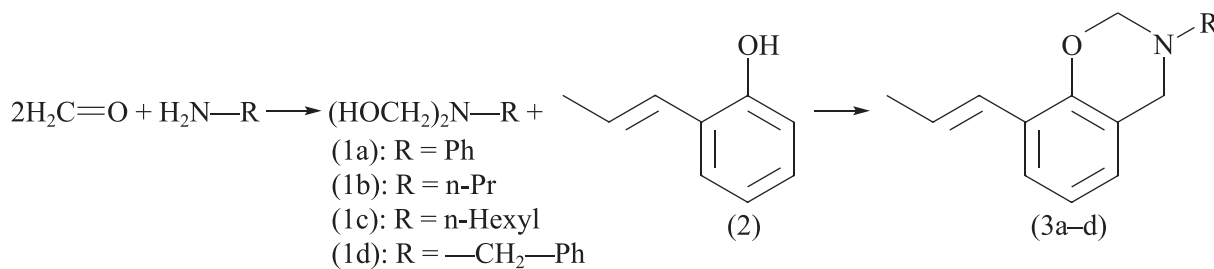
Скрининговый поиск соединений, обладающих антимикробной активностью, ведется с конца XX столетия. К числу подобных соединений относятся 1,3-бензоксазины [1–5], в основе синтеза которых лежит реакция тройной конденсации фенолов, бисфенолов и их производных с формальдегидом и первичными аминами по Манниху [6, 7]. Включая в процесс тройной конденсации ранее не использованные алкенилфенолы, особенно с С=C-связью, сопряженной с ароматическим кольцом, и функциональнозамещенные амины, можно получить 1,3-бензоксазины с высокими бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Цель работы — синтез 1,3-бензоксазинов на основе 2-пропенилфенола, формальдегида и первичных аминов (анилин, пропиламин, гексиламин и бензиламин) и исследование антимикробных свойств синтезированных соединений.

Экспериментальная часть

¹H и ¹³C ЯМР-спектры синтезированных соединений (3a–d) зарегистрированы с помощью ЯМР-спектрометра AVANCE 300 (Bruker). Растворителем служил CDCl₃ (99.8%, кат. номер 151831, Sigma-Aldrich). ИК-спектры соединений (3a–d) зарегистрированы

Схема синтеза 3-замещенных 8-пропенилбензо[e][1,3]оксазинов



стрированы на ИК-Фурье-спектрофотометре (Bruker Lumos) в области 4000–600 см⁻¹ при комнатной температуре. Элементный анализ выполнен на приборе Carlo Erba EA 1108 (Science Exchange). Показатель преломления (n_D^{20}) определяли на рефрактометре AbbeMAT 350/500 (Anton Paar), плотность (d) измеряли на приборе DMA 4500M (Anton Paar).

В работе в качестве исходных реагентов использовали: 2-пропенилфенол (98%, кат. номер 6380-21-8, Sigma-Aldrich, $T_{\text{кип}} = 230\text{--}231^\circ\text{C}$, $d = 1.044 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $n_D^{20} 1.578$), анилин (99%, Karmalab, $T_{\text{кип}} = 184^\circ\text{C}$, $d = 0.8786 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), пропиламин (99%, кат. номер 107-10-8, Sigma-Aldrich, $T_{\text{кип}} = 48^\circ\text{C}$, $d = 0.7173 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, $n_D^{20} 1.3879$), гексиламин (99%, Karmalab, $T_{\text{кип}} = 131\text{--}132^\circ\text{C}$, $d = 0.765 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$), а также KOH (ч.д.а., ЗАО «Вектон»), безводный прокаленный Na₂SO₄ (ч.д.а., ЗАО «Вектон») и формалин (37%-ный водный раствор формальдегида) (Karmalab). В реакции и экстракции применяли осушенный и перегнанный бензол (ч.д.а., ЗАО «Вектон») (в качестве растворителя). Для перекристаллизации соединения (3d) использовали изобутиловый спирт (ч.д.а., ЗАО «Вектон»). Для исследования антимикробной активности использовали диметилсульфоксид (99%, Karmalab, $T_{\text{кип}} = 189^\circ\text{C}$, $d = 1.1004 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$).

Найдено (%):

C₁₇H₁₇NO. Вычислено (%):

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м. д.): 2.14 д (3H, $J = 6 \text{ Гц}$, =CH—CH₃), 4.75 с (2H, N—CH₂—Ar), 5.56 с (2H, O—CH₂—N—), 6.31–6.41 м (1H, CH₃—CH=), 6.69 д (1H, $J = 15 \text{ Гц}$, Ar—CH=), 6.83–7.41 м (8H, аром.). ¹³C ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м. д.): 19.1, 50.8, 118.2, 121.0, 121.5, 124.5, 125.0, 126.0, 126.6, 127.0, 127.6, 128.4, 129.4, 148.5, 151.5. ИК-спектр (см⁻¹):

Найдено (%):

C₁₄H₁₉NO. Вычислено (%):

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ , м. д.): 1.01 т (3H, $J = 7 \text{ Гц}$, CH—CH₃), 1.63–1.70 м (2H, —CH₂—CH₃),

Синтез соединений (3a–d) (общая методика). В трехгорлую колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, содержащую рассчитанное количество формальдегида, охлажденного до температуры 5–10°C, добавляли по каплям первичный амин. Реакционную смесь перемешивали при температуре 5–10°C в течение 0.5 ч, затем к образовавшемуся продукту (1a–d) (см. схему) по каплям добавляли 2-пропенилфенол и полученную смесь перемешивали 1.5 ч при 95–98°C (по реакции Манниха). Реакционную смесь охлаждали, разбавляли бензолом (15 мл), органический слой промывали 5%-ным водным раствором KOH (30 мл) и сушили над Na₂SO₄. Растворитель и непрореагировавшую исходную смесь реагентов удаляли из массы с помощью роторного испарителя. Продукты (3a–c) извлекали перегонкой в вакууме; при получении соединения (3d) остаток несколько раз промывали 5%-ным водным раствором KOH и перекристаллизовывали из изобутилового спирта.

(E)-3-Фенил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазин (3a) получен по общей методике взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-пропенилфенола (2) со смесью 16.2 мл формалина и 9.3 г (0.1 моль) анилина. Выход 78%. $T_{\text{кип}} = 169\text{--}172^\circ\text{C}/3\text{--}4 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1.5350$, $d = 1.121 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

C — 81.19, H — 6.79, N — 5.54.

C — 81.24, H — 6.82, N — 5.57.

3030, 2910, 2851, 1651, 1594, 1495, 1445, 1372, 1221, 1157, 936, 749, 690.

(E)-8-(Проп-1-ен-1-ил)-3-пропил-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазин (3b) получен по общей методике взаимодействием 13.4 г (0.1 моль) 2-пропенилфенола (2), 16.2 мл формалина (0.2 моль) и 5.9 г (0.1 моль) пропиламина. Выход (3b) 81%. $T_{\text{кип}} = 144\text{--}146^\circ\text{C}/3\text{--}4 \text{ мм рт. ст.}$, $n_D^{20} 1.5140$, $d = 1.045 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

C — 77.32, H — 8.79, N — 6.44.

C — 77.38, H — 8.81, N — 6.45.

1.98 д (3H, $J = 7 \text{ Гц}$, CH₃—CH=), 2.78 т (2H, $J = 8 \text{ Гц}$, N—CH₂—CH₂—CH₃), 4.05 с (2H, N—CH₂—Ar), 4.95 с

(2H, O—CH₂—N), 6.25–6.35 м (1H, CH₃—CH=), 6.62 д (1H, *J* = 12 Гц, =CH—Ar), 6.82–7.40 м (3H, аром.). ¹³C ЯМР-спектр (CDCl₃; δ, м. д.): 12.0, 15.0, 18.1, 21.0, 50.0, 53.5, 83.1, 119.2, 120.0, 125.0, 126.0, 127.0, 127.6, 152.0. ИК-спектр (см⁻¹): 3028, 2959, 2931, 1652, 1591, 1447, 1373, 1218, 1141, 923, 754.

Найдено (%):
C₁₇H₂₅NO. Вычислено (%):

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ, м. д.): 0.96 т (3H, *J* = 6 Гц, CH₃), 1.28–1.62 (8H, (CH₂)₄), 1.95 д (3H, *J* = 6 Гц, CH₃—CH=), 2.79 т (2H, *J* = 6 Гц, N—CH₂—CH₂), 4.05 с (2H, N—CH₂—Ar), 4.95 с (2H, O—CH₂—N), 6.23–6.33 м (1H, CH₃—CH=), 6.74 д (2H, *J* = 15 Гц, =CH—Ar), 6.81–7.39 м (3H, аром.). ¹³C ЯМР-спектр (CDCl₃; δ, м. д.): 14.0, 19.0, 23.1, 27.0, 28.0, 32.1, 51.0, 52.5, 83.2, 119.6, 120.0, 125.0, 126.0, 126.7, 127.0, 127.8, 152.0. ИК-спектр (см⁻¹): 3025, 2925, 1652, 1590, 1449, 1373, 1223, 1139, 925, 755.

Найдено (%):
C₁₈H₁₉NO. Вычислено (%):

¹H ЯМР-спектр (CDCl₃; δ, м. д.): 2.02 д (3H, *J* = 7 Гц, CH₃—CH=), 4.02 с (2H, N—CH₂—Ar), 4.03 с (2H, N—CH₂—C₆H₅), 5.05 с (2H, O—CH₂—N), 6.33–6.40 м (1H, CH₃—CH=), 6.79–6.94 м (1H, =CH, 3H, аром.), 7.37–7.94 м (5H, аром.). ¹³C ЯМР-спектр (CDCl₃; δ, м. д.): 19.0, 49.5, 56.5, 82.5, 120.0, 121.1, 125.0, 125.6, 126.0, 127.0, 127.5, 128.0, 128.5, 129.0, 138.1, 151.8. ИК-спектр (см⁻¹): 3058, 3029, 2917, 1651, 1590, 1447, 1367, 1205, 1123, 925, 737, 696.

Соединения (3а–с) являются вязкими жидкостями оранжевого и желтого цвета с характерным запахом, не смешиваются с водой, но хорошо смешиваются с органическими растворителями (ацетон, бензол, CCl₄, CHCl₃). Соединение (3d) является твердым веществом желтого цвета (*T*_{пл} = 82°C).

Антимикробная активность синтезированных соединений (3а–d) исследована диско-диффузным методом, а также методом серийных разведений* в жидкой питательной среде в мясо-пептонном бульоне при микробной концентрации 1.5·10⁸ КОЕ/мл. В работе использовали следующие микроорганизмы: *Staphylococcus aureus* NCTC 6571, *Staphylococcus aureus* ATCC®25923, *Escherichia coli* ATCC®25922, *Candida albicans* NSTC-3255/ATCC2091, *Shigella*

(*E*)-3-Гексил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазин (3с) получен по общей методике конденсацией 13.4 г (0.1 моль) 2-пропенилфенола (2), 16.2 мл формалина и 8.4 г (0.1 моль) гексиламина. Выход (3с) 89%. *T*_{кип} = 164–166°C/3–4 мм рт. ст., *n*_D²⁰ 1.4950, *d* = 0.909 г·см⁻³.

С — 78.66, Н — 9.68, N — 5.38.
С — 78.72, Н — 9.71, N — 5.4.

(*E*)-3-Бензил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2H-бензо[e][1,3]оксазин (3d) получен по общей методике путем взаимодействия 13.4 г (0.1 моль) 2-пропенилфенола (2), 16.2 мл формалина и 10.7 г (0.1 моль) бензиламина, реакцию образования (1d) проводили при 25°C, а реакцию образования (3d) — при 90°C. В качестве растворителя использовали бензол (15 мл). Выход 75%. *T*_{пл} = 82°C.

С — 81.36, Н — 7.18, N — 5.25.
С — 81.47, Н — 7.22, N — 5.28.

flexneri ATCC®12022, *Salmonella enterica* ATCC®13076, *Aspergillus niger* (изолят, полученный из воды). Использованные в работе контрольные штаммы культур получены в Республиканском санитарно-карантинном центре Министерства здравоохранения Азербайджанской республики. Равные объемы микробной флоры по 1 мл наслаивали на чашки Петри с селективной средой для каждого возбудителя и использовали стандартный инокулем, соответствующий по плотности 0.5 по стандарту МакФарланда и содержащий примерно 1.5·10⁸ КОЕ/мл. Противогрибковую активность определяли в жидкой питательной среде Sabouraud Dextrose Agar (Himedia). Приоткрытые чашки подсушивали в боксе при комнатной температуре в течение 15 мин. Затем в лабораторных условиях готовили диски, пропитанные растворами испытуемых соединений в концентрации 35, 15 и 5 [для (3d)] мг·л⁻¹ в диметилсульфоксиде, которые стерильным пинцетом накладывали на агаризованные питательные среды. Степень чувствительности испытуемого микроорганизма определяли по диаметру подавления роста (в мм). Одновременно проводили холостые опыты без добавления соединений (3а–d).

Чашки Петри инкубировали 24 ч (в присутствии бактерий при 37°C и грибов при 28°C) в термостате ТС1/80 (ОАО Смоленское СКТБ СПУ). Степень активности тестируемых соединений определяли по диаметру зоны подавления роста микроорганизмов. В качестве образцов сравнения использовали амоксициллин капс. 250 мг (Хемофарм А. Д. Вршац) и

* Методические указания МУК 4.2.1890–04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам. М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.

флюконазол капс. 150 мг (ООО Фармацевтическая компания «Здоровье») в концентрации 35 мг·л⁻¹.

С целью проведения антимикробных исследований методом серийных разведений из растворов, содержащих соединения в концентрации 35 мг·л⁻¹, были приготовлены растворы с разведением 1:10, 1:100 и 1:1000. Указанные растворы добавляли в пробирки с 4 мл стерильного мясо-пептонного бульона (Научно-исследовательский центр фармакотерапии). Спустя 1 сут в эти пробирки вводили 0.1 мл суспензии суточной культуры штаммов бактерий и грибов *E. coli*, *S. flexneri*, *S. enterica*, *S. aureus*, *C. albicans* и *A. niger* и проводили инкубацию в течение 24 ч при 28 и 37°C.

С помощью трансмиссионного электронного микроскопа JEM-1400 (JEOL) получены изображения ультраструктуры клетки *E. coli* в присутствии (3d) (35 мг·л⁻¹), амоксициллина (35 мг·л⁻¹), а также в их отсутствие. Образцы инкубировали в термостате в течение 24 ч при 37°C, затем центрифугировали при 4500 об·мин⁻¹ в течение 10 мин. Затем образцы фиксировали погружением на 15 мин в смесь 1.8%-ного водного раствора глутарового альдегида (1.8%-ный водный раствор, кат. номер 111-30-8, Sigma-Aldrich), 2.5%-ного раствора параформальдегида (99%, ч.д.а., ЗАО «Вектон»), и 0.1%-ного раствора пикриновой кислоты (99%, ч.д.а., ЗАО «Вектон») в фосфатном буферном растворе (pH 7.4) (IbisLab). Затем биоптаты помещали на ночь в свежую порцию фиксатора (2.5%-ного раствора глутарового альдегида). Постфиксацию проводили в 1%-ном растворе OsO₄ (98%, ч.д.а., ЗАО «Вектон») и 1.5%-ном растворе K₄[Fe(CN)₆] (98%, ч.д.а., ЗАО «Вектон») в 0.1 М фосфатном буферном растворе (pH 7.4) в течение 1.5–2 ч. Полученный материал обезвоживали и заливали в метакрилат Аралдит 502 (25068-38-6 SPI-Chem) и Эпон-812 (эпоксидная смола-812) (кат. номер 45345, Sigma-Aldrich) по общепринятой методике.* Полу- и ультратонкие срезы, полученные на ультрамикротоме Leica EM UC7, исследовали с помощью светового микроскопа Zeiss (Primo Star). Для повышения контраста изображения образцов ультратонких срезов (50–70 нм) их окрашивали 2%-ным водным раствором уранилацетата (ООО «ГРАНХИМ»), затем 0.4%-ным раствором цитрата свинца (ч., Karmalab) по Рейнольдсу.** Просмотр и фотографирование окрашенных и неокрашенных ультратонких срезов проводили

* Kuo J. Electron microscopy: methods and protocols. Totowa: Humana Press. 2007. P.47.

** Сальникова М. М., Малютина Л. В., Саитов В. Р., Голубев А. И. Трансмиссионная электронная микроскопия в биологии и медицине. Казань, 2016. С. 23–56.

на трансмиссионном электронном микроскопе JEM-1400 (JEOL) при ускоряющем напряжении 80–120 кВ.

Обсуждение результатов

Соединения (3a–d) в концентрации 35 мг·л⁻¹ обладают антимикробной активностью по отношению ко всем исследуемым микроорганизмам (см. таблицу). В концентрации 15 мг·л⁻¹ соединения (3a–c) активны по отношению к бактериям *S. aureus*, *Sh. flexneri*, *S. enterica* и *E. Coli*, однако практически не активны по отношению к грибам *C. albicans* и *A. niger*. Сравнительно высокой антимикробной активностью против всех используемых в работе микроорганизмов обладает (3d).

Выявлена бактерицидная и фунгицидная активность растворов 5 мг·л⁻¹ соединения (3d). Это, вероятно, связано с одновременным присутствием в структуре молекулы двух ароматических групп и 1,3-бензоксазинового кольца, связанного с метиленовой группой. Наличие бензильного фрагмента, по-видимому, влияет на антимикробную активность соединения (3d) в сравнении с (3a).

Выявлено, что антимикробная активность соединений (3a–c) и препаратов сравнения (амоксициллин и флюконазол) практически одинакова, соединение (3d) в сравнении с эталонами обладает сравнительно более высокой бактерицидной и фунгицидной активностью. Антимикробная активность соединений (3a–d) максимальна при концентрации 35 мг·л⁻¹; при разведении активность уменьшается в большей или меньшей степени. Соединение (3c) показывает наиболее высокую активность против *S. flexneri* при концентрации 0.035 мг·л⁻¹, однако в указанной концентрации не подавляет рост *S. enterica* (рис. 1). Соединение (3a) при концентрации 0.035 мг·л⁻¹ также показывает наивысшую активность против *S. flexneri*, в данном случае диаметр зоны подавления составляет 2 мм. Однако по отношению к другим бактериям его активность отсутствует (рис. 1).

Так как соединение (3d) при концентрации 35 мг·л⁻¹ показало эффективность в отношении подавления роста грибов, его антимикробная активность была исследована не только по отношению к бактериям, но и к грибам. Соединение (3d) при концентрациях 3.5, 0.35 и 0.035 мг·л⁻¹ эффективно по отношению ко всем исследованным микроорганизмам (рис. 2). Наибольшая эффективность (3d) наблюдается против *C. albicans* и *E. coli*. Минимальная бактерицидная активность соединения (3a) по отношению ко всем исследованным бактериям составляет 3.5 мг·л⁻¹, (3b) и (3c) — 0.35 мг·л⁻¹; минимальная бактерицид-

Антимикробная активность 8-пропенилбензо[e][1,3]оксазинов

Соединение	Концентрация, мг·л ⁻¹	Диаметр зоны уничтожения микроорганизмов, мм					
		<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Escherichia coli</i>	<i>Shigella flexneri</i>	<i>Salmonella enterica</i>	<i>Candida albicans</i>	<i>Aspergillus niger</i>
(E)-3-Фенил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]-оксазин (3a)	15	4	6	10	4	0	0
	35	6	10	16	8	2	3
(E)-8-(Проп-1-ен-1-ил)-3-пропил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e][1,3]оксазин (3b)	15	8	6	6	5	0	0
	35	12	10	11	10	4	4
(E)-3-Гексил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]-оксазин (3c)	15	6	9	11	8	0	0
	35	10	13	18	11	0	2
(E)-3-Бензил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e]-[1,3]-оксазин (3d)	5	7	6	5	4	8	6
	15	12	13	11	10	14	12
	35	21	28	20	22	31	27
Амоксициллин	35	15	10	9	9	—	—
Флюконазол	35	—	—	—	—	29	22

Примечание. «—» — испытание не проводили.

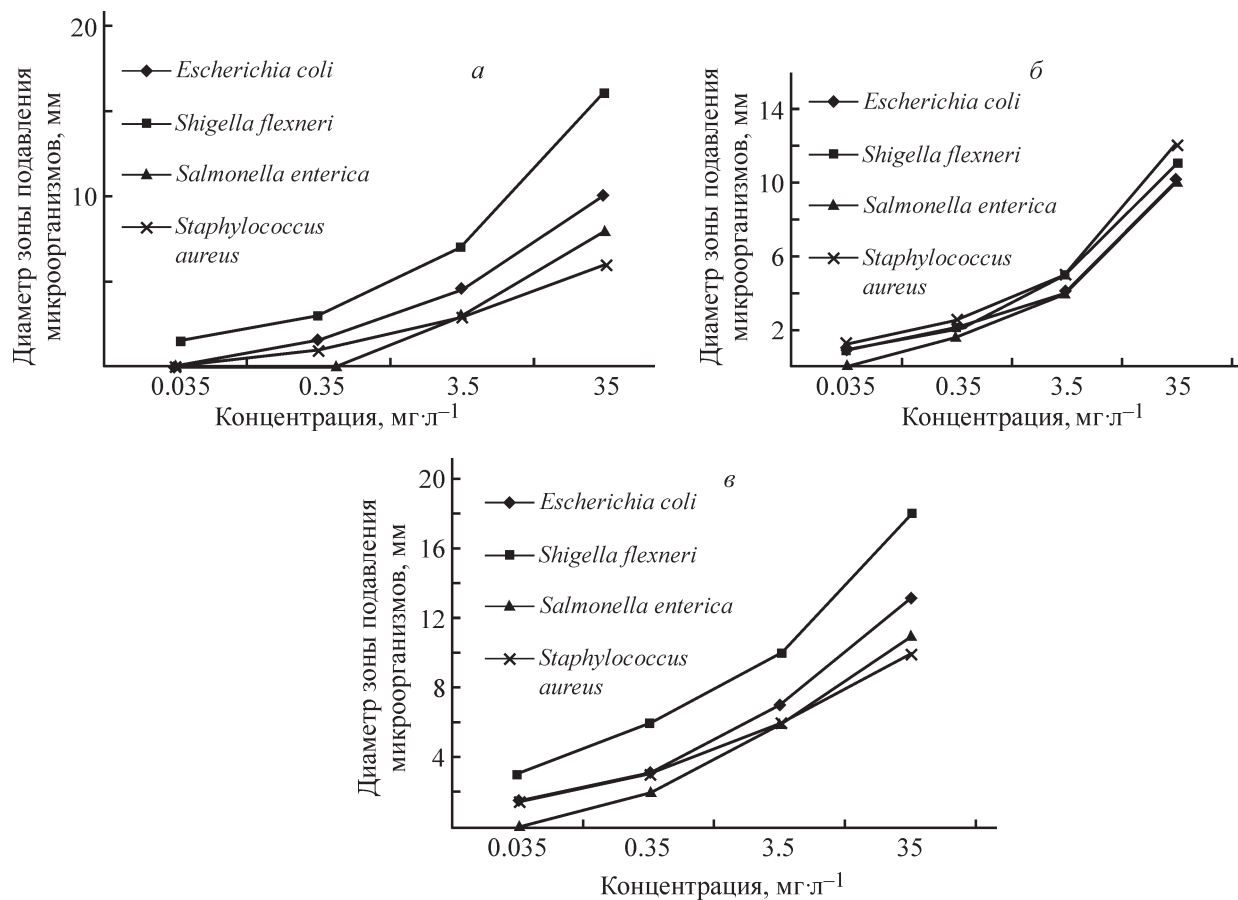


Рис. 1. Зависимость антибактериальной активности от концентрации (E)-3-фенил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e][1,3]оксазина (а), (E)-8-(проп-1-ен-1-ил)-3-пропил-3,4-дигидро-2Н-бензо[e][1,3]оксазина (б), (E)-3-гексил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e][1,3]оксазина (в).

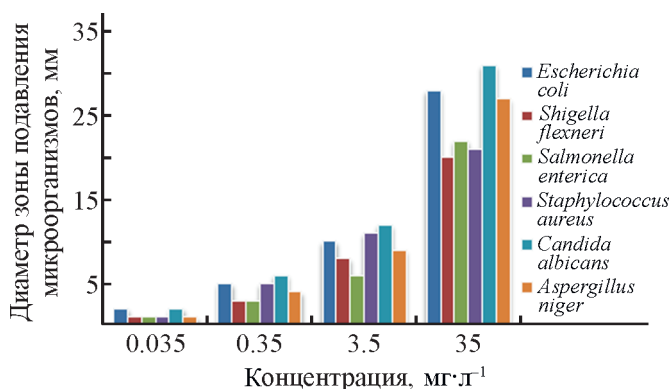


Рис. 2. Противомикробная активность (Е)-3-бензил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[е][1,3]оксазина (3d).

ная и фунгицидная активности (3d) — 0.035 мг·л⁻¹ (рис. 1, 2).

Под действием амоксициллина наблюдается повреждение клеточной стенки и клеточной мембраны *E. coli* (рис. 3, б), рост бактерий прекращается и они теряют способность размножаться. В присутствии соединения (3d) происходит патоморфологическое изменение ультраструктуры *E. coli* (рис. 3, в) — разрушаются внутренние и внешние слои оболочки *E. coli*, степень повреждения бактерии *E. coli* много выше, чем в присутствии амоксициллина. Полученные результаты согласуются с результатами более ранних исследований [8, 9].

Таким образом, наличие в соединении (3d) бензоксазинового и бензильного фрагментов значительно повышает его антимикробную активность в сравнении с соединениями (3а–с) и амоксициллином.

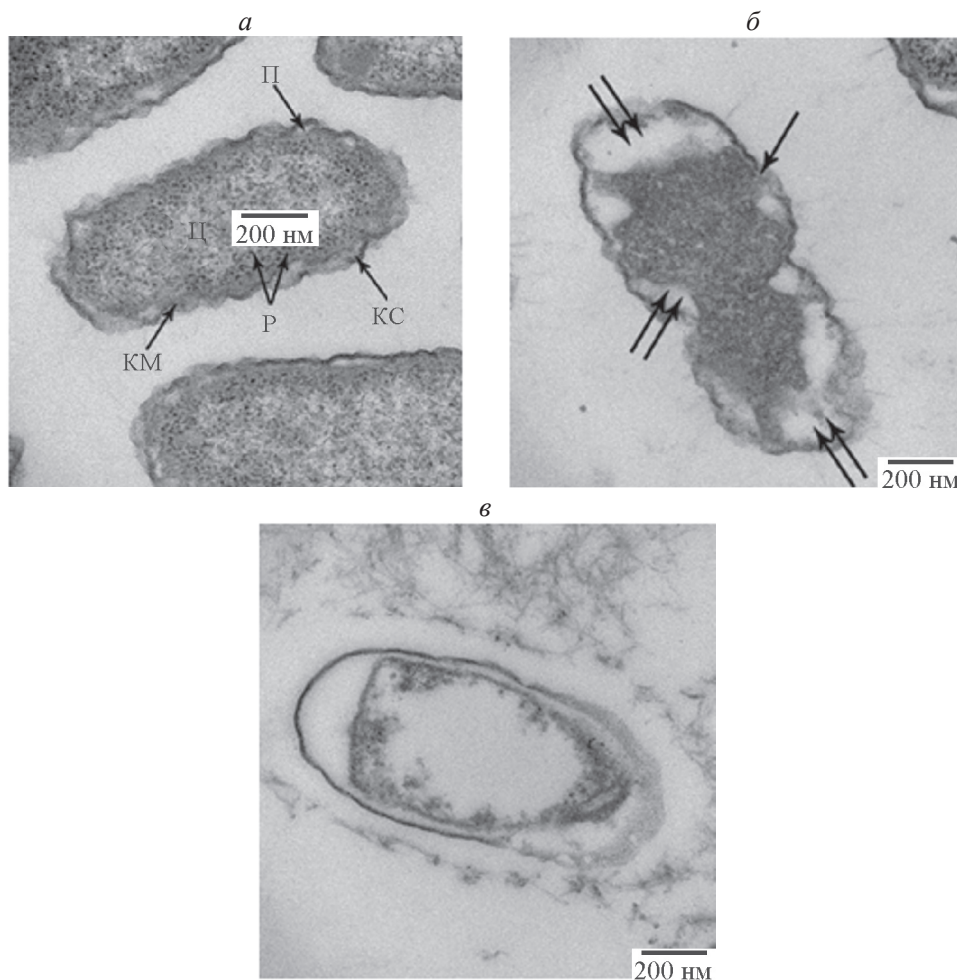


Рис. 3. Ультраструктура клетки *Escherichia coli* в отсутствие (3d) и амоксициллина (а), частично поврежденной амоксициллином (б) (повреждение клеточной стенки и клеточной мембраны показано двумя стрелками, повреждение клеточной стенки показано одной стрелкой) и разрушенной (Е)-3-бензил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[е][1,3]оксазином (в).

Ц — цитоплазма, КМ — клеточная мембрана или плазматическая мембрана, КС — клеточная стенка, Р — рибосома, П — пептидогликан.

Выводы

Бензоксазины, синтезированные путем взаимодействия 2-пропенилфенола, формальдегида и первичных аминов, проявляют высокую антимикробную активность в отношении микроорганизмов *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans*, *Shigella flexneri*, *Salmonella enterica* и *Aspergillus niger*. Наиболее высокой бактерицидной и фунгицидной активностью обладает (Е)-3-бензил-8-(проп-1-ен-1-ил)-3,4-дигидро-2Н-бензо[e][1,3]оксазин, содержащий в структуре как 1,3-бензоксазиновый, так и бензильный фрагменты.

Благодарности

Автор выражает благодарность и глубокую признательность заведующей отделом микробиологии Республиканской санитарно-карантинной инспекции Министерства здравоохранения Ph. D. по биологическим наукам Г. А. Гулиевой за оказанную помощь в исследовании антимикробных свойств синтезируемых соединений, а также старшему научному сотруднику лаборатории электронной микроскопии Азербайджанского медицинского университета Ph. D. по медицине Ф. Г. Рзаеву за помощь в исследовании ультраструктуры клетки *E. coli* методом электронной микроскопии.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики — Грант № EIF/MQM/Elm-Tehsil-1-2016-1(26)-71/01/3.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Мехтиева Гюнай Мюзакир кызы, к.х.н., научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории «Химия алкенилфенолов» химического факультета Бакинского государственного университета, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4293-6555>

Список литературы

- [1] Mansouri S. G., Zali-Boeini H., Zomorodian K., Khalvati B., Pargali R. H., Dehshahri A., Rudbari H. A., Sahihi M., Chavoshpour Z. Synthesis of novel naphtho[1,2-e][1,3]oxazines bearing an arylsulfonamide moiety and their anticancer and antifungal activity evaluations // Arab. J. Chem. 2020. N 13. P. 1271–1282. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.10.009>
- [2] Mymoona A., Shaikh H., Syed M. H., Mohammad M. A., Akhter N. Synthesis of some new 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines under microwave irradiation in solvent-free conditions and their biological activity // Med. Chem. Res. 2010. N 20. P. 1147–1153. <https://doi.org/10.1007/s00044-010-9451-x>
- [3] Arslan M. Synthesis and characterization of novel mussel-inspired benzoxazines by thiol-benzoxazine chemistry // Turk. J. Chem. 2019. N 43. P. 1472–1485. <https://doi.org/10.3906/kim-1905-26>
- [4] Periyasamy Th., Asrafalia Sh. P., Muthusamy S. New benzoxazines containing polyhedral oligomeric silsesquioxane from eugenol, guaiacol and vanillin // New J. Chem. 2015. N 39. P. 1691–1702. <https://doi.org/10.1039/C4NJ02047B>
- [5] Hao Z., Lv S., Song Sh., Li Y., Zhang H. Dynamic mechanical and thermal properties of copolymer from o-allylphenol and 4,4-diaminodiphenyl methane-based benzoxazine and bisphenol-A type novolac epoxy resin // J. Therm. Anal. Calorim. 2015. N 119. P. 1439–1444. <https://doi.org/10.1007/s10973-014-4239-8>
- [6] Burke W. J. 3,4-Dihydro-1,3,2H-benzoxazines. Reaction of p-substituted phenols with N,N-dimethylolamines // JACS. 1949. N 71. P. 609–612. <https://doi.org/10.1021/ja01170a063>
- [7] Burke W. J., Bishop J. L., Glennie E. L. M., Bauer W. N. A new aminoalkylation reaction. Condensation of phenols with dihydro-1,3-oxazines // J. Org. Chem. 1965. N 30. P. 3423–3427. <https://doi.org/10.1021/jo01021a037>
- [8] Famuyide I. M., Fasina F. O., Eloff J. N., McGaw L. J. The ultrastructural damage caused by *Eugenia zeyheri* and *Syzygium legatii* acetone leaf extracts on pathogenic *Escherichia coli* // BMC Veter. Res. 2020. N 16. P. 326. <https://doi.org/10.1186/s12917-020-02547-5>
- [9] Wang J., Ma M., Yang J., Chen L., Yu P., Wang J., Gong D., Deng Sh., WEN X., Zeng Z. In vitro antibacterial activity and mechanism of monocaprylin against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. // J. Food Protection. 2018. V. 12. N 81. P.1988–1996. <http://doi.org/10.4315/0362-028X.JFP-18-248>

ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ — КАТАЛИЗАТОР ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ ТРИГЛИЦЕРИДОВ

© А. В. Курзин, А. Н. Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна,
191186, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, д. 18
E-mail: zakora@mail.ru

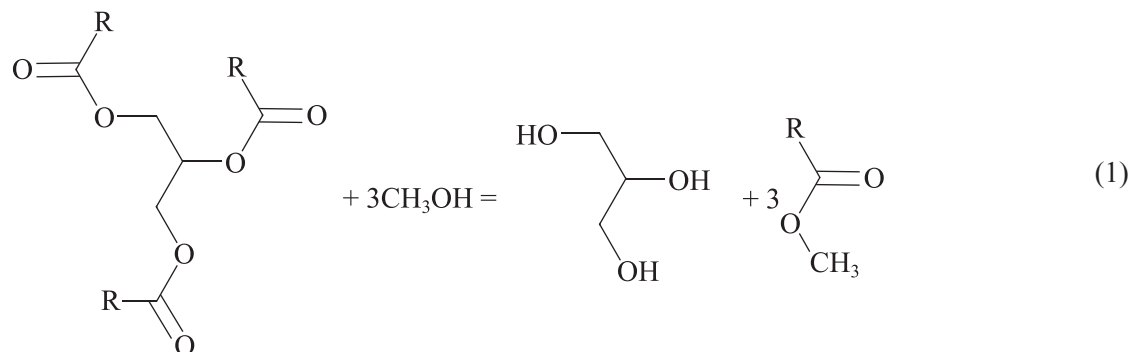
Поступила в Редакцию 8 октября 2021 г.
После доработки 12 марта 2022 г.
Принята к публикации 14 марта 2022 г.

Оценена возможность применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализатора переэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного масла) метанолом с целью получения биодизельного топлива. Установлено, что при мольном соотношении смеси подсолнечное масло:метанол 1:12, температуре 65°C , времени реакции 2 ч и концентрации катализаторов до 5 мас% максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот составил 65 и 95% при использовании $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ соответственно. Установлено, что $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можно использовать повторно в качестве катализатора переэтерификации триглицеридов не менее 3 раз без существенного снижения выхода метиловых эфиров жирных кислот. $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть рекомендован в качестве катализатора переэтерификации с участием других сложных эфиров и спиртов.

Ключевые слова: тетраборат натрия; подсолнечное масло; биодизельное топливо; переэтерификация
DOI: 10.31857/S0044461822020074, EDN: DEFXVB

Реакция переэтерификации широко используется в лабораторной практике и промышленных масштабах для получения сложных эфиров [1], в частности, при производстве биодизельного топлива — низших алкиловых (наиболее часто — метиловых) эфиров высших карбоновых кислот [2–5]. Сырьем для получения биодизеля являются триацилглицериды

(триглицериды) — растительные масла (в том числе липиды водорослей) и животные жиры (включая их отходы), а также жирные кислоты таллового масла [2–5]. В основе получения биодизельного топлива метанолизом триглицеридов лежит переэтерификация [1] в присутствии основных катализаторов:



В качестве основных катализаторов переэтерификации триглицеридов применяются в том числе гидроксиды калия и натрия, а также соли неорганических кислот и щелочных металлов (карбонаты, кислые и средние ортофосфаты, пирофосфаты) [2, 4–6], вступающие в реакцию алкоголиза [7] с образованием алколюлят-иона.

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — крупнотоннажный продукт технологии неорганических веществ, получаемый из природных минералов, например буры (боракс, тинкал) и кернита, используется в различных отраслях промышленности, наиболее часто в виде тетра-, пента- и декагидратов.* В [8] сообщается о применении смеси $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ (при различных соотношениях) в качестве катализатора переэтерификации триглицеридов.

Цель работы — установление возможности применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в качестве катализаторов переэтерификации триацилглицеридов (на примере подсолнечного масла) для получения метиловых эфиров высших карбоновых кислот, использующихся в качестве биодизельного топлива.

Экспериментальная часть

В работе были использованы следующие реактивы: тетраборат натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), метиловый спирт (х.ч., АО «Вектон»), гексан (х.ч., АО «Экос-1»), подсолнечное масло (рафинированное дезодорированное вымороженное, первый сорт, ООО «МЭЗ Юг Руси»), магний (тех., стружка, МГ-95, АО «ЛенРеактив»), натрий (ч.д.а., ООО «Октант»), иод (ч.д.а., АО «ЛенРеактив»), соляная кислота (0.1 н раствор, стандарт-титр, ООО «Октант»). Сульфат магния ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ч.д.а., ООО «Октант») прокаляли при 210–215°C в течение 3 ч. Гексан хранили над натрием перед использованием. Дистиллированную воду для экспериментов получали с применением аквадистиллятора ДЭ-4-2 (АО «Медоборудование»). Метиловый спирт после абсолютизации кипячением в смеси Mg и I_2 хранили над молекулярными ситами SYLOSIV A 3 (W. R. Grace & Co.-Conn.). Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ получали нагреванием $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в муфельной печи в течение 5 ч при температуре 500°C и 0.5 ч при 900°C. Содержание воды в прокаленном

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ определяли титрованием по Фишеру.** Переэтерификацию триглицеридов осуществляли в колбе, обогреваемой на водяной бане и снабженной термометром, мешалкой и обратным холодильником. Во всех экспериментах использовали смесь метанол–подсолнечное масло с мольным соотношением 12:1, температура реакции 65°C, время реакции 3 ч. Количество катализатора и метанола рассчитывали исходя из массы подсолнечного масла: 200 г масла — при первичном использовании $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 100 г масла — при повторных. Анализ реакционной массы осуществляли газохроматографическим методом*** через каждые 30 мин на хроматографе Agilent 7890A. Условия: пламенно-ионизационный детектор, капиллярная колонка DB-WAX (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм); температура детектора 265°C; температура испарителя 255°C; начальная температура колонки 200°C, скорость повышения температуры 2 град·мин⁻¹ до 235°C; газ-носитель — гелий, скорость 30 мл·мин⁻¹, коэффициент разделения потока 10:1, объем пробы 1 мкл. В качестве стандарта использовали метиловый эфир гептадекановой кислоты (analytical standard, Supelco).

Выделение и очистку метиловых эфиров жирных кислот подсолнечного масла осуществляли по следующей методике. По окончании переэтерификации реакционную массу отделяли от осадка, который промывали метанолом. Далее жидкую фазу вместе с промывным метанолом выливали в дистиллированную воду, перемешивали в течение 2 мин на магнитной мешалке, нейтрализовали 0.1 М раствором соляной кислоты и отделяли верхний слой — метиловые эфиры жирных кислот, которые сушили сульфатом магния и дистиллировали в вакууме, собирая фракцию 180–193°C/4 мм рт. ст. [эта фракция является наибольшей (более 96 мас%) при дистилляции метиловых эфиров жирных кислот рафинированного подсолнечного масла (марка «Экстра», ООО «АВК-ХИМ»)].

Для определения эффективности кратного использования безводного $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ отделяли осадок от реакционной массы по окончании каждого цикла, промывали метанолом, а затем выдерживали и промывали в абсолютном гексане, сушили в вакууме при температуре 120°C в течение 1 ч, размалывали до порошкообразного состояния, вновь сушили в вакууме

** ГОСТ 14870–77. Продукты химические. Методы определения воды.

*** ГОСТ Р ЕН 14103–2008. Производные жиров и масел. Метиловые эфиры жирных кислот (FAME). Определение содержания эфиров и метилового эфира линоленовой кислоты.

* Schubert D. M. Boron oxides, boric acid, and borates. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2015. P. 12–15. https://doi.org/10.1002/14356007.a04_263.pub2

при 120°C в течение 0.5 ч. Охладив до комнатной температуры в эксикаторе, катализатор на основе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вновь использовали при переэтерификации триглицеридов.

Обсуждение результатов

Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ проявил бóльшую каталитическую активность, чем его декагидрат (табл. 1). Эффективность применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ с точки зрения выхода метиловых эфиров (а не степени превращения триглицеридов) в зависимости от концентрации использованного катализатора сравнима со случаями применения солевых алкоголят-генерирующих катализаторов переэтерификации: K_3PO_4 , Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ [6].

Наиболее оптимально применение следующих количеств катализаторов: 4 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и 5 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть повторно использован в качестве катализатора метанолиза подсолнечного масла (табл. 2).

Отметим, что по данным [8] максимальный выход метиловых эфиров жирных кислот 87% наблюдался в следующих условиях переэтерификации: время реакции 2.5 ч, мольное соотношение метанол:масло 8:1, температура реакции 60–65°C, соотношение $\text{KOH}/\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 0.4:10 (мас%). В [8] каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в составе системы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$ при метанолизе триглицеридов объясняется, с одной стороны, тем, что, являясь кислотой Льюиса, он

Таблица 1

Характеристики каталитического процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла в присутствии тетрабората натрия (масса масла 200 г, масса метанола 87 г, масса катализатора 2.9–17.2 г)

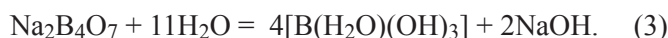
Катализатор	Количество катализатора, мас%	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1	71
	2	78
	3	88
	4	94
	5	95
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	1	52
	2	59
	3	62
	4	63
	5	65

Таблица 2

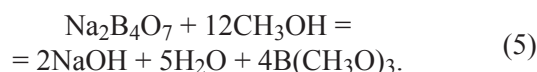
Выход продукта каталитического процесса переэтерификации триглицеридов подсолнечного масла при повторном использовании безводного тетрабората натрия в качестве катализатора (масса масла 100 г, масса метанола 43.5 г, начальная масса катализатора 7.2 г)

Кратность использования безводного тетрабората натрия	Выход метиловых эфиров жирных кислот, %
2	87
3	85
4	76

активирует кислород $\text{C}=\text{O}$ -группы, образуя соответствующий комплекс, а с другой — за счет буферного действия предотвращает омыление триглицерида. Мы считаем, что каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при переэтерификации можно также объяснить его гидролизом и алкоголизом. Известно,* что при гидролизе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуются гидроксоаквакомплексы и NaOH :



Как было показано выше, каталитическое действие соединений щелочных металлов при переэтерификации объясняется образованием алкоголят-иона [7], т. е. при метанолизе $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ образуются:



Таким образом, каталитическое действие $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ можно объяснить образованием CH_3ONa и NaOH . Меньшая каталитическая эффективность $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ объясняется наличием воды в составе кристаллогидрата и, как следствие, гидролизом метилат-иона. Известно [4], что некоторые катализаторы переэтерификации, прежде всего гидроксиды, карбонаты и другие соли щелочных металлов, применяются также в смесях или в нанесенном на различные носители (Al_2O_3 , оксиды и карбонаты магния и кальция, цеолиты и др.) виде, поэтому $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть также рекомендован к использованию и в такой форме.

* Степин Б. Д., Ружк Н. С., Аликберова Л. Ю., Савинкина Е. В. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии. М.: Владос, 2003. С. 101–102.

Выводы

Результаты проведенного исследования свидетельствуют о возможности применения $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при переэтерификации триглицеридов на примере подсолнечного масла. Метилловые эфиры высших карбоновых кислот (биодизельное топливо) получены с максимальным выходом 95% при использовании 5 мас% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Безводный $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ может быть использован повторно не менее 3 раз без дополнительной активации.

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Курзин Александр Вячеславович, к.х.н., доцент кафедры органической химии, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Scopus Author ID: 6602875595,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6108-041X>,

Евдокимов Андрей Николаевич, к.х.н., заведующий кафедрой материаловедения и технологии машиностроения, Высшая школа технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна,

Scopus Author ID: 7006217216,
ResearcherID: G-5637-2016,
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1419-9017>,

Список литературы

- [1] *Otera J.* Transesterification // *Chem. Rev.* 1993. V. 93. N 4. P. 1449–1470. <https://doi.org/10.1021/cr00020a004>
- [2] *Zulqarnain, Ayoub M., Yusoff M. H. M., Nazir M. H., Zahid I., Ameen M., Sher F., Floresyona D., Budi Nursanto E.* A comprehensive review on oil extraction and biodiesel production technologies // *Sustainability.* 2021. V. 13. N 2. ID 788. <https://doi.org/10.3390/su13020788>
- [3] *Issariyakul T., Dalai A. K.* Biodiesel from vegetable oils // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2014. V. 31. P. 446–471. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.11.001>
- [4] *Biernat K.* Biofuels: state of development. London: IntechOpen, 2018. P. 93–119. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72955>
- [5] *Mishra V. K., Goswami R.* A review of production, properties and advantages of biodiesel // *Biofuels.* 2018. V. 9. N 2. P. 273–289. <https://doi.org/10.1080/17597269.2017.1336350>
- [6] *Курзин А. В., Евдокимов А. Н.* // Получение биодизельного топлива переэтерификацией триглицеридов в присутствии пирофосфата натрия // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 10. С. 1283–1290. <https://doi.org/10.1134/S0044461819100074> [*Kurzin A. V., Evdokimov A. N.* Production of biodiesel fuel by transesterification of triglycerides in the presence of sodium pyrophosphate // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 10. P. 1377–1382. <https://doi.org/10.1134/S1070427219100070>].
- [7] *Евдокимов А. Н., Курзин А. В., Сиваков А. А., Голикова В. С.* Растворимость в спиртах и алкохолиз карбонатов, сульфидов, цианидов и фосфатов щелочных металлов // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. № 12. С. 14–23. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5735>
- [8] *Belyani S., Behzad M., Tamaddon F.* Synthesis of biodiesel using KOH/Borax as suitable mixed catalyst via transesterification of waste sesame oil // *J. Appl. Chem. (Iran).* 2014. V. 8. N 29. P. 15–18. <https://doi.org/10.22075/CHEM.2013.2457>

ПРОДУКТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ВОДОЙ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИК НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

© О. Б. Бельская^{1,3}, А. И. Низовский^{2,*}, Т. И. Гуляева¹,
И. В. Муромцев¹, В. И. Бухтияров²

¹ Центр новых химических технологий Федерального исследовательского центра «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54

² Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН»,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

³ Омский государственный технический университет,
644050, г. Омск, пр. Мира, д. 11

* E-mail: niz@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 9 ноября 2021 г.

После доработки 10 марта 2022 г.

Принята к публикации 10 марта 2022 г.

Получены продукты взаимодействия активированных Ga-In эвтектикой технических алюминиевых сплавов с водой. Установлено, что основными примесями в образующемся гидроксиде алюминия являются Ga (5 мас%), In и Cu (0.6–0.7 мас%), также обнаружено присутствие Fe, Zn, Ca, Mg и Mn в количествах менее 0.1 мас%. Предложен метод очистки загрязненной Ga-In эвтектики, использованной при активации Al, для последующего применения. Оксидная фаза, полученная на основе синтезированного продукта, представлена γ -Al₂O₃, модифицированным Ga и In. Она характеризуется развитой поверхностью $\sim 300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, мезопористой структурой и может быть использована в качестве адсорбента и носителя катализаторов дегидрирования. Платиновый катализатор, полученный на основе полученного оксидного носителя, сравним по своим свойствам в дегидрировании пропана с модельными системами на основе алюминиевого сплава Al.

Ключевые слова: Ga-In эвтектика; активированный сплав алюминия; оксид алюминия; платиновый катализатор; дегидрирование пропана

DOI: 10.31857/S0044461822020086, EDN: DEGIQF

При использовании реакции взаимодействия воды с металлами для получения водорода в водородных картриджах возникает задача утилизации побочных продуктов. Выбор Al для использования в качестве реагента в реакции с водой для получения газообразного H₂ оптимален [1–3]. Известно [4–6], что высокодисперсные порошки алюминия интенсивно взаимодействуют с водой либо в сильнощелочной среде, либо при высоких температурах и давлении. Для повышения реакционной способности алюминия при нейтральном pH необходима предварительная его активация. С целью повышения активности алю-

миния по отношению к воде готовят специальные многокомпонентные алюминиевые сплавы с высоким содержанием Ga, In, Bi, Zn, Sn, Mg, что существенно удорожает полученный материал. Применение механохимической обработки алюминия также приводит к увеличению его реакционной способности [7, 8]. Особенностью развиваемого авторами метода приготовления активированного материала для получения водорода из воды является обработка массивных алюминиевых конструктивных сплавов Ga-In эвтектикой без дополнительного механохимического воздействия [9].

Ранее нами проводились исследования возможности использования продуктов взаимодействия активированного алюминия с водой для получения материалов с высокой добавочной стоимостью, а именно в качестве исходного сырья для производства носителей металлических нанесенных катализаторов. Были проведены исследования носителей и катализаторов, полученных на основе алюминиевого сплава А0, активированного чистым Ga или Ga-In эвтектикой [10, 11]. Также была показана возможность проведения реакции Al с водой при использовании активированных материалов не только на основе сплава А0, но и промышленных конструкционных алюминиевых сплавов, содержащих существенное количество легирующих компонентов [10].

Цель работы — получение носителей для нанесенных металлических Pt-катализаторов при использовании продуктов реакции активированных промышленных конструкционных алюминиевых сплавов типа Д16Т и Д1Т с водой.

Экспериментальная часть

Метод активации алюминия заключался в обработке поверхности массивных образцов из конструкционных алюминиевых сплавов Д1Т, Д16Т (ОАО «КУМЗ») Ga-In эвтектикой, содержащей 76 мас% Ga и 24 мас% In ($T_{пл} = 15.9^\circ\text{C}$), полученной путем сплавления Ga (Гл0, ОАО «Новосибирский завод редких металлов») и In (Ин00, ОАО «Челябинский цинковый завод»), в сушильном шкафу (ШС-80-01-СПУ, ОАО «Смоленское СКТБ СПУ») при $T = 180^\circ\text{C}$ в течение 10 ч и последующим охлаждением до $T = 20^\circ\text{C}$. Активацию проводили путем смачивания эвтектикой поверхности среза при $T = 150^\circ\text{C}$ в герметичной емкости с силикагелем (силикагель индикаторный, ООО «АКВАХИМ») в течение 300 ч по методике [9]. После охлаждения избыток эвтектики удаляли с поверхности образцов механическим способом. Реакцию активированного продукта с водой проводили при атмосферном давлении в 100 см^3 реакторе из нержавеющей стали, внешняя поверхность которого была покрыта теплоизоляционным материалом. Количество дистиллированной воды (аквадистиллятор медицинский электрический АЭ-5, ООО ПФ «ЛИВАМ») для проведения реакции было взято с пятикратным избытком относительно стехиометрии реакции. Реактор с водой предварительно термостатировали при $T = 20^\circ\text{C}$, затем происходил контакт с активированным материалом. Наблюдалось интенсивное выделение водорода практически без индукционного периода, которое завершалось в течение 5 мин.

В качестве способа разделения полученных продуктов была выбрана методика гравитационной седиментации. В прозрачную пластиковую емкость цилиндрической формы помещали десятикратно разбавленную взвесь продуктов реакции взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой. По мере оседания осадка излишки воды удаляли. После прекращения седиментации визуально взвесь представляла собой слоистую систему, слои которой различались по цвету. Из средней части каждого слоя отбирали образцы, которые затем отдельно сушили. Образцы обозначены как N1, N2, N3, N4 (N1 — верхний слой, N4 — нижний слой, N2, N3 — промежуточные слои). На дне емкости собирался осадок непрореагировавших частиц и остатки эвтектики. Размер частиц оценивали методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе SALD-2101 (Shimadzu) с диапазоном измерений 0.03–1000 мкм. Определение проводили в водных суспензиях.

Концентрацию металлов в образцах продуктов взаимодействия алюминиевого сплава с водой определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ОПТИМА 4300 DV, Perkin Elmer).*

Для получения оксидных форм $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N}(1-4)$ продукты взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой прокаливали в токе воздуха при $T = 550^\circ\text{C}$. При приготовлении катализаторов в качестве соединения — прекурсора платины использовали $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (массовая доля платины не менее 37.5%, ОАО «АУРАТ»). Ее сорбцию на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ выполняли из водного раствора при отношении объема раствора к объему носителя, равном 10. Данное отношение было принято из расчета нанесения 1 мас% металла на носитель. В течение 1 ч происходило полное извлечение металлокомплекса из пропиточного раствора. После стадий сушки при 25 и 120°C и прокалки при 550°C проводили восстановление платины в токе водорода (сорт 2, 99.994 об%, ООО «НИИ КМ») при 550°C .

Фазовый состав полученных образцов оксидов был охарактеризован с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker) в CuK_α -излучении (длина волны 0.15406 нм, позиционно-чувствительный детектор Lynxeye). Режимы измерения: шаг сканирования 0.1° , время накопления сигнала 3 с, напряжение и ток эмиссии 40 кВ

* Томпсон М., Уолли Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / Пер. с англ. под ред. В. Б. Беленко. М.: Недра, 1988. С. 153–160.

и 40 мА соответственно, область углов сканирования 5–80 2 θ . Расшифровка полученных дифрактограмм проведена с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2.

Спектры ЯМР ^{27}Al образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Condea Chemia GmbH), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ были получены на ЯМР-спектрометре Avance-400 (Bruker) с многоядерным датчиком SB4 в условиях простого одноимпульсного эксперимента при вращении образцов под магическим углом в роторах из ZrO_2 . Параметры эксперимента: резонансная частота 104 МГц, длительность импульсов 2.5 мкс, интервал повторения импульсов 0.5 с, ширина окна 20 800 Гц, число точек на спектр 4096, внешний стандарт — 1 М раствор AlCl_3 .

Текстурные характеристики исследуемых образцов были определены из анализа изотерм адсорбции–десорбции азота при 77.4 К, полученных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M (Micromeritics). Перед проведением адсорбционных измерений образцы, прокаленные при 550 $^\circ\text{C}$, вакуумировали при 300 $^\circ\text{C}$ в течение 6 ч. Расчеты удельной поверхности выполняли в интервале равновесных относительных значений давления паров азота $P/P_0 = 0.05\text{--}0.25$ по изотерме адсорбции с учетом величины молекулярной площадки азота в заполненном монослое 0.162 nm^2 . Адсорбционный объем пор определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0.990$, принимая плотность адсорбата равной плотности нормальной жидкости для азота. Для получения кривых распределения пор по размерам применяли метод Баррета–Джойнера–Халенды.

Исследование процесса поглощения водорода при температурно-программируемом восстановлении Pt проводили на прецизионном хемосорбционном анализаторе AutoChem-2920 (Micromeritics) с детектором по теплопроводности с использованием смеси 10% $\text{H}_2\text{-Ar}$. Для определения дисперсности нанесенного металла $D(\text{H}_2)$ хемосорбцию водорода проводили после температурно-программируемого восстановления и охлаждения катализатора в потоке Ar до комнатной температуры. Дисперсность металла рассчитывали с учетом стехиометрии сорбции $\text{H:Pt} = 1:1$.

Реакцию дегидрирования пропана (UN 1978, «PBM GAS») проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (загрузка 0.5 г) при 550 $^\circ\text{C}$, атмосферном давлении, мольном отношении $\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_8 = 0.25$ и массовой скорости подачи сырья 8 $\text{г}\cdot\text{ч}^{-1}$. Длительность каждого эксперимента составляла 5 ч. Перед испытанием катализаторы были прокалены при 550 $^\circ\text{C}$ и восстановлены в токе водорода непосредственно в каталитической установке при 550 $^\circ\text{C}$. Состав продуктов анализировали хромато-

графически (газовый хроматограф «Цвет 500», ЗАО СКБ «ХРОМАТЭК», колонка Rt-Alumina PLOT, 50 м, пламенно-ионизационный детектор) в режиме online.

При проведении всех экспериментов в работе использовались газы: аргон газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.), водород газообразный (ос.ч., АО «Сибтехгаз» им. Кима Ф. И.). В качестве растворителя в работе использовался этиловый спирт (спирт этиловый ректифицированный из пищевого сырья. Сорт первый, не менее 96.0 об%, АО «Маринский ЛВЗ»).

Обсуждение результатов

Продукты, полученные при взаимодействии активированных материалов с водой и разделенные с использованием методики гравитационной седиментации, были исследованы методами лазерной дифракции и элементного анализа. Из данных распределения частиц по размерам (рис. 1) следует, что материал, находящийся в нижнем слое полученного осадка, характеризуется более широким распределением частиц по размерам и присутствием большей доли крупных частиц 20–60 мкм. В то же время продукт однороден по химическому составу независимо от размера частиц. Основным примесным металлом является Ga, его содержание составляет ~5 мас%, и ~1 мас% приходится на In и Cu (табл. 1). Также были обнаружены Fe, Zn, Ca, Mg, Mn в количествах, не превышающих 0.1 мас%.

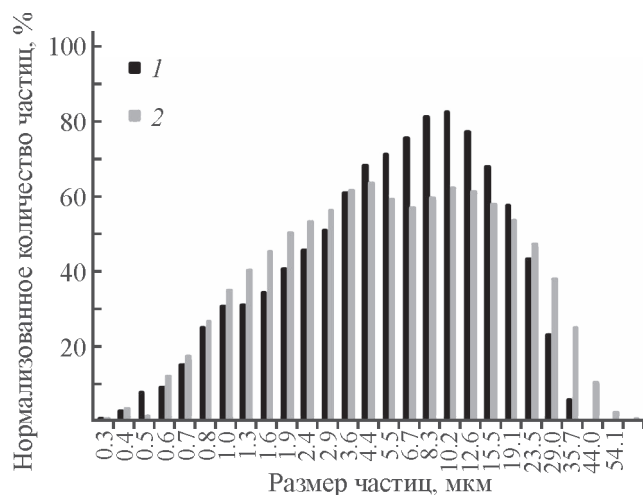


Рис. 1. Распределение частиц по размерам продуктов взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой, полученных в процессе гравитационной седиментации, в зависимости от точки отбора образцов по слоям: образец N2 — второй слой от поверхности (1), образец N4 — нижний слой (2).

Таблица 1

Содержание примесных катионов в образцах гидроксидов алюминия — продуктов взаимодействия активированного алюминиевого сплава с водой в зависимости от точки отбора образцов (N1 — верхний слой, N4 — нижний слой).

Элемент	Содержание элемента, мас%			
	N1	N2	N3	N4
Cu	0.74	0.74	0.68	0.56
Ga	4.89	5.15	4.72	4.46
In	0.75	0.62	0.70	0.59

Оксидная фаза была получена из образцов смеси гидроксидов алюминия, отобранных из продуктов взаимодействия активированных алюминиевых сплавов с водой, при прокаливании при 550°C в течение 3 ч со ступенчатым подъемом температуры. Для исследования были выбраны образцы Al₂O₃-N1 (1) и Al₂O₃-N3 (2) из материала, отобранного в верхнем и среднем слоях продуктов, полученных в результате гравитационной седиментации (рис. 2).

Образцы имеют одинаковый фазовый состав, представленный γ -Al₂O₃ и In₂O₃ (рис. 2, табл. 2). Рефлексы, относящиеся к Ga₂O₃, не наблюдаются. Вероятно, Ga₂O₃ присутствует в составе твердого раствора с γ -Al₂O₃ и находится в кубической модификации. Это подтверждается некоторым увеличением параметра решетки *a* 7.941 и 7.943 Å по сравнению со значением *a* решетки γ -Al₂O₃ (7.903 Å).

Обнаруженные структурные изменения, связанные с образованием твердого раствора Ga₂O₃-Al₂O₃, хорошо согласуются с данными, полученными методом ЯМР (рис. 3). В спектре ЯМР γ -Al₂O₃ наблюдаются два пика в области 10 и 75 ppm, характеризующие состояние атомов Al в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении атомов кислорода соответственно [12, 13]. В присутствии Ga при образовании Ga₂O₃-Al₂O₃ наблюдается уменьшение интенсивности пика, соответствующего тетраэдрическому окружению при взаимодействии оксидов, в

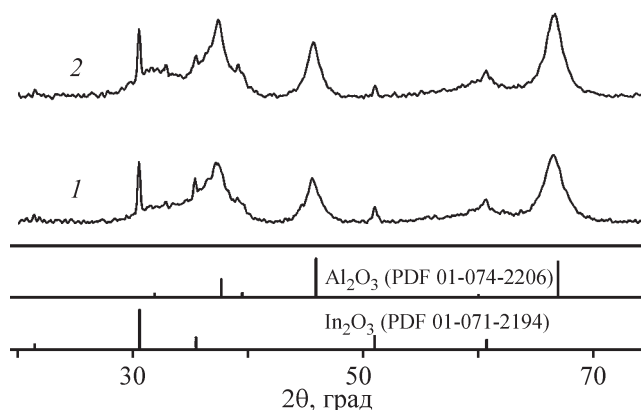


Рис. 2. Дифрактограммы образцов, полученных в процессе гравитационной седиментации продуктов реакции.

Al₂O₃-N1 (1) — верхний слой, Al₂O₃-N3 (2) — третий из четырех от поверхности слой продуктов седиментации.

результате которого Ga включается в структуру Al₂O₃, вытесняя Al из тетраэдрического положения [13].

Несмотря на близкое массовое содержание In и Cu, фаз, относящихся к соединениям Cu, обнаружено не было. Вероятно, оксидные формы Cu присутствуют в исследованных образцах в высокодисперсном состоянии.

Полученные образцы оксидов имеют развитую текстуру с величиной удельной поверхности ~300 м²·г⁻¹. По сравнению с образцом Al₂O₃(Ga-2),

Таблица 2

Фазовый состав образцов оксидов, полученных в процессе гравитационной седиментации из слоев осадков N1 и N3 после прокаливании при 550°C

Образец	Фазовый состав	Параметр ячейки <i>a</i> , Å
Al ₂ O ₃ -N1	Al ₂ O ₃ (PDF 01-074-2206)	7.941
	In ₂ O ₃ (PDF 01-071-2194)	10.129
Al ₂ O ₃ -N3	Al ₂ O ₃ (PDF 01-074-2206)	7.943
	In ₂ O ₃ (PDF 01-071-2194)	10.125

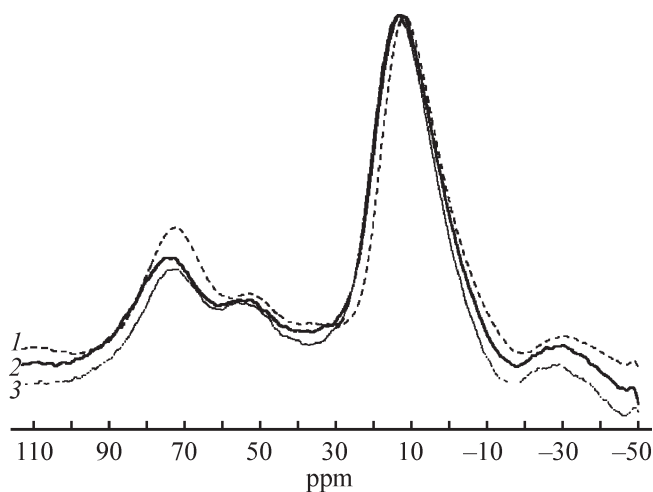


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1), $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (2) и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ (3).

полученным из активированного сплава А0 [11], образцы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (N3) характеризуются несколько меньшим объемом порового пространства при меньшем среднем значении диаметра пор (табл. 3). Хотя основное поровое пространство всех исследованных образцов формируется за счет мезопор размером до 10 нм, в случае $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ распределение

пор по размерам менее однородно (табл. 3, рис. 4). Заметно увеличивается доля пор меньшего диаметра, и на кривой распределения фиксируются пики, максимумы которых соответствуют размерам пор 3.8 и 3.0 нм. Кроме того, большой вклад вносят крупные мезопоры диаметром >20 нм. Вероятно, наблюдаемые различия связаны с химическим составом полученных оксидных фаз. Ранее было показано [11, 12], что присутствие более узких пор может быть результатом формирования агломератов частиц твердого раствора $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Увеличение содержания Ga в образце способствует образованию твердого раствора. Наличие в составе образцов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (N3) оксидов In и Cu также может влиять на морфологию оксидов.

При получении платинового катализатора с использованием в качестве носителя прокаленного продукта взаимодействия активированного технического алюминиевого сплава с водой нанесение Pt проводили из раствора $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. После высушивания и прокаливания при 550°C процесс восстановления Pt на примере образца $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ был исследован методом температурно-программируемого восстановления. На профиле температурно-программируемого восстановления наблюдается четкий максимум погло-

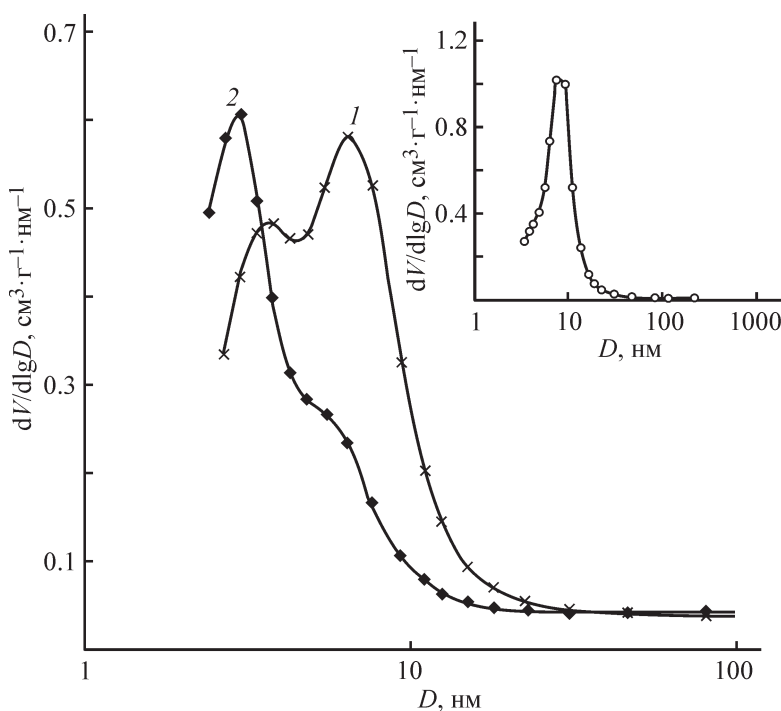


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по размерам для образцов, полученных из осадков в процессе гравитационной седиментации продуктов реакции.

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ (1) — верхний слой и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$ (2) — третий из четырех от поверхности слой продуктов седиментации. На вставке — данные для образца $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$, полученного из активированного сплава А0 с содержанием Ga 2.2 мас% и In 0.17 мас% [12].

Таблица 3
Основные текстурные характеристики оксидов алюминия

Образец	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Адсорбционный объем пор, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	Средний диаметр пор, нм	Объем пор, * $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (%)		
				3–10 нм	10–20 нм	> 20 нм
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ [22]	249	0.435	7.0	0.321 (77)	0.074 (18)	0.022 (5)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$	280	0.381	5.4	0.279 (79)	0.030 (9)	0.044 (12)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N3}$	312	0.312	4.0	0.211 (76)	0.016 (6)	0.050 (18)

* Оценен из данных расчета кривых распределения пор по размерам (методом Баррета–Джойнера–Халенды).

щения H_2 при 230°C , характерный для восстановления оксидных форм Pt на поверхности Al_2O_3 (рис. 5). Однако положение данного максимума смещено в область более высоких температур по сравнению с ранее опубликованными данными для Pt, нанесенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и оксиды на основе сплава A0 [10, 11]. Это может быть результатом взаимодействия Pt с Al_2O_3 и (или) присутствующими в составе носителя металлами. При проведении температурно-программируемого восстановления наблюдается поглощение H_2 во всей высокотемпературной области (до 550°C). Заметное превышение количества поглощенного H_2 ($460 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) относительно стехиометрии реакции восстановления Pt ($100 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) является подтверждением того, что помимо восстановления Pt происходит восстановление катионов других металлов, присутствующих в составе носителя.

Дисперсность нанесенной Pt в образце $1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$, определенная методом хемосорбции H_2 после обработки образца в режиме температурно-программируемого восстановления, составляла 50%,

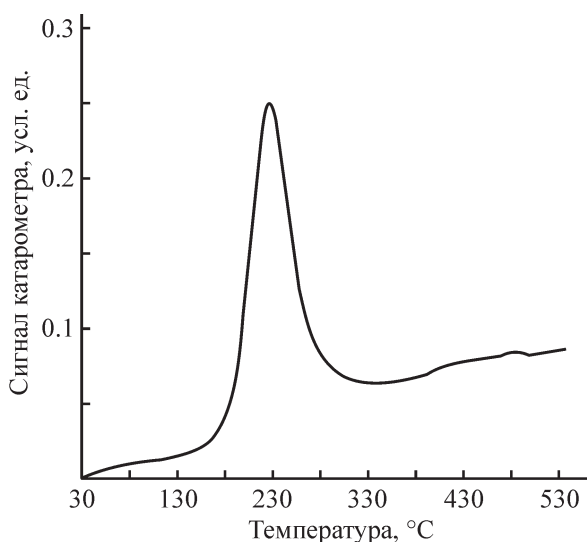


Рис. 5. Профиль температурно-программируемого восстановления образца $\text{PtO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$, прокаленного при 550°C .

что близко к значению, определенному ранее для $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ (56%) [11]. Следовательно, присутствие заметного количества примесных металлов (Ga, In, Cu) не оказывает влияния на доступность частиц Pt.

Перед тестированием полученного катализатора в модельной реакции дегидрирования пропана проводили восстановление Pt в токе H_2 при температуре 550°C , соответствующей температуре проведения реакции дегидрирования пропана. Несколько более высокая начальная конверсия при пониженной селективности образования пропилена (рис. 6, а), вероятно, связана с протеканием побочных реакций (рис. 6, б). Однако после проведения тестовой реакции в течение 1 ч селективность образования пропилена составляет 90–94% и соответствует данному параметру реакции дегидрирования пропана с использованием катализатора $1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{Ga-2})$ с меньшим содержанием Ga и In [10]. При этом выходы продуктов C_3+ и гидрогенолиза $\text{C}-\text{C}$ -связей для катализатора $1\% \text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-N1}$ ниже и составляют 1.2–0.5 и 0.2–0.15 мас% соответственно.

Селективность образования пропилена на монометаллических платиновых катализаторах в данных условиях реакции не превышает 60 мас% вследствие интенсивного протекания гидрогенолиза $\text{C}-\text{C}$ -связей [10, 14]. Модифицирование Pt компонентами носителя приводит к увеличению селективности. Важно подчеркнуть, что все основные примесные катионы — Ga, In и Cu, присутствующие в продукте взаимодействия активированного технического сплава с водой, модифицируют платиновые центры в реакциях дегидрирования алканов [15–18]. Данные модификаторы вводятся либо при формировании носителя, либо совместно с предшественником Pt. В условиях восстановительной предобработки ($550\text{--}650^\circ\text{C}$) соединения металлов частично или полностью восстанавливаются с образованием с Pt либо твердых растворов (в случае Cu), либо сплавов (в случае Ga и In). При этом лишь интерметаллиды определенного состава обладают высокой дегидрирующей активностью [15, 16].

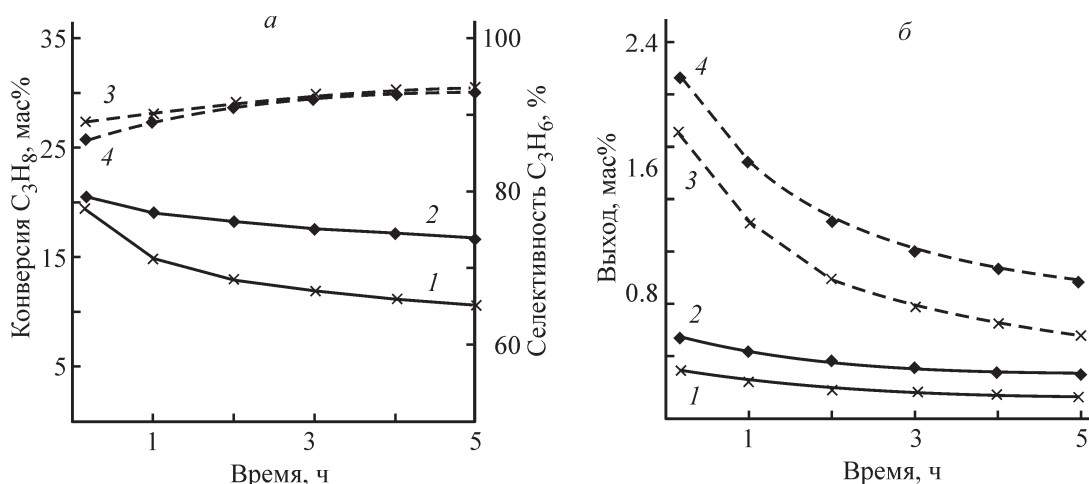


Рис. 6. Каталитические характеристики образцов 1% Pt/Al₂O₃(Ga-2) (2, 4) и 1% Pt/Al₂O₃-N1 (1, 3) в реакции дегидрирования пропана.

$T = 550^\circ\text{C}$, атмосферное давление, $H_2:C_3H_8 = 0.25$, массовая скорость подачи сырья $8 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$.

Катализатор, полученный с использованием технического алюминиевого сплава, является менее активным и менее стабильным в выбранных реакционных условиях по сравнению катализатором на основе сплава А0, также модифицированного Ga-In эвтектикой (рис. 6). Как было показано выше, алюмооксидный носитель катализатора 1%Pt/Al₂O₃-N1 содержит большее количество модифицирующих металлов, и, возможно, в данном случае соотношение модификатор/платина и (или) условия предобработки являются неоптимальными. Для уточнения данных о максимально допустимом содержании компонентов-модификаторов при их совместном присутствии необходимо выяснение индивидуального влияния каждого из них на характеристики носителя и нанесенной Pt.

Важной задачей при создании водородных картриджей является регенерация загрязненной в процессе активирования алюминиевых сплавов Ga-In эвтектики, являющейся активирующим агентом. После проведения реакции активированных материалов с водой остатки эвтектики, загрязненные непрореагировавшими частицами, собираются на дне емкости. Для регенерации эвтектики образовавшийся осадок непрореагировавших частиц алюминия с эвтектикой объединяли с эвтектикой, которую удаляли с поверхности образцов после их активации как избыточную. Затем полученную смесь заливали дистиллированной водой при $T = 50\text{--}70^\circ\text{C}$. После выдержки в стеклянной емкости в течение нескольких суток происходило расслоение системы, а на поверхности формировался пористый слой смеси гидроксидов алюминия. Эвтектику отделяли и подвергали дополнительной

доочистке при 60°C в стеклянной емкости дистиллированной водой при постоянном перемешивании. Критерием завершения очистки эвтектики от примесей, затрудняющих ее дальнейшее использование для активирования, было прекращение выделения газовых пузырьков. Затем полученную эвтектику отделяли от осадка и многократно промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, после чего высушивали при $T = 25^\circ\text{C}$. Регенерированная таким методом Ga-In эвтектика имела характерный зеркальный блеск, сохранявшийся в течение продолжительного времени.

Выводы

Побочный продукт, образующийся при взаимодействии активированных технических сплавов алюминия с водой в реакции получения H_2 , может быть использован (наряду с чистым алюминиевым сплавом) в качестве предшественника носителя катализаторов, поскольку обеспечивает формирование необходимых структурных и текстурных свойств оксидной фазы. Свойства платинового катализатора данной серии (на основе образца N1) близки к описанным в предыдущих работах авторов. Основными примесями в составе алюмооксидного носителя, полученного на основе активированных технических алюминиевых сплавов, являются металлы (Ga, In, Cu), способные взаимодействовать с Pt и изменять ее каталитические свойства в реакции дегидрирования пропана, обеспечивая высокую селективность образования пропилена. В то же время обнаруженный эффект дезактивации катализатора в данной реакции тре-

бует проведения дополнительных исследований для выяснения его причины и установления диапазона концентраций примесных металлов, при котором не происходит ухудшения текстурных и каталитических свойств катализатора.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е. Н. Кудре за определение размера частиц методом лазерной дифракции, О. В. Маевской за участие в синтезе катализаторов, к.х.н. Л. Н. Степановой за их тестирование в каталитической реакции.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (проекты АААА-А21-12101139 0009-1, АААА-А21-12101149 0008-3).

Конфликт интересов

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

Информация о вкладе авторов

О. Б. Бельская — обобщение результатов экспериментальных исследований; А. И. Низовский — приготовление активированного алюминия, получение продукта его взаимодействия с водой; Т. И. Гуляева — выполнение экспериментов по низкотемпературной адсорбции азота, температурно-программируемого восстановления, хемосорбции водорода; И. В. Муромцев — выполнение экспериментов по рентгенофазовому анализу; В. И. Бухтияров — концепция работы.

Информация об авторах

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>
Низовский Александр Иванович, к.х.н., доцент,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2687-1678>
Гуляева Татьяна Ивановна,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2319-4990>
Муромцев Иван Владимирович,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2210-0160>

Бухтияров Валерий Иванович, д.х.н., академик РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4382-1207>

Список литературы

- [1] Deng Z-Y., Ferreira J. M. F., Sakka Y. Hydrogen generation materials for portable applications // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. N 12. P. 3825–3834. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02800>
- [2] Ouyang L., Jiang J., Chen Zhu K. M., Liu Z. Hydrogen production via hydrolysis and alcoholysis of light metal-based materials: A Review // Nano-Micro Lett. 2021. V. 13. P. 134–164. <https://doi.org/10.1007/s40820-021-00657-9>
- [3] Wang H. Z., Leung D. Y. C., Leung M. K. H., Ni M. A review on hydrogen production using aluminum and aluminum alloys // Renew. Sust. Energ. Rev. 2009. V. 13. N 4. P. 845–853. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2008.02.009>
- [4] Parmuzina A. V., Kravchenko O. V. Activation of aluminium metal to evolve hydrogen from water // Int. J. Hydrogen Energy. 2008. V. 33. P. 3073–3076. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.025>
- [5] Razavi-Tousi S. S., Szpunar J. A. Effect of addition of water-soluble salts on the hydrogen generation of aluminum in reaction with hot water // J. Alloys Compd. 2016. V. 679. P. 364–374. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.04.038>
- [6] Шейндлин А. Е., Жук А. З. Концепция алюмоводородной энергетики // Рос. хим. журн. 2006. Т. L. № 6. С. 105–108 [Sheindlin A. E., Zhuk A. Z. Concept of aluminum hydrogen energy industry // Russ. J. Gen. Chem. 2007. V. 77. P. 778–782. <https://doi.org/10.1134/S107036320704038X>].
- [7] Trowell K. A., Goroshin S., Frost D. L., Bergthorson J. M. The use of supercritical water for the catalyst-free oxidation of coarse aluminum for hydrogen production // Sust. Energy Fuels. 2020. V. 4. N 11. P. 5628–5635. <https://doi.org/10.1039/d0se00996b>
- [8] Macanás J., Soler L., Candela A. M., Muñoz M., Casado J. Hydrogen generation by aluminum corrosion in aqueous alkaline solutions of inorganic promoters: The AlHidro process // Energy. 2011. V. 36. N 5. P. 2493–2501. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.01.041>
- [9] Тренихин М. В., Бубнов А. В., Низовский А. И., Дуплякин В. К. Взаимодействие эвтектики системы In-Ga с алюминием и его сплавами // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 298–303 [Trenikhin M. V., Bubnov A. V., Nizovskii A. I., Duplyakin V. K. Chemical interaction of the In-Ga eutectic with Al and Al-base alloys // Inorg. Mater. 2006. V. 42. N 3. P. 256–260. <https://doi.org/10.1134/S0020168506030083>].

- [10] Бельская О.Б., Низовский А.И., Гуляева Т.И., Бухтияров В.И. Оксид алюминия, полученный с использованием активированного алюминия, как носитель платиновых катализаторов // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 11. С. 1602–1609.
<https://doi.org/10.1134/s0044461818110105>
[Belskaya O. B., Nizovskii A. I., Gulyaeva T. I., Bukhtiyarov V. I. Aluminum oxide produced with the use of activated aluminum as support for platinum catalysts // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 11. P. 1814–1820.
<https://doi.org/10.1134/S1070427218110113>].
- [11] Бельская О. Б., Низовский А. И., Гуляева Т. И., Леонтьева Н. Н., Бухтияров В. И. Катализаторы Pt/(Ga)Al₂O₃, полученные с использованием металлического алюминия, активированного галлием // ЖПХ. 2020. Т. 93. № 1. С. 132–141.
<https://doi.org/10.31857/S0044461820010132>
[Belskaya O. B., Nizovskii A. I., Gulyaeva T. I., Leont'eva N. N., Bukhtiyarov V. I. Catalysts Pt/(Ga)Al₂O₃ obtained using aluminum metal activated with gallium // Russ. J. Appl. Chem. 2020. V. 93. N 1. P. 118–126.
<https://doi.org/10.1134/S1070427220010139>].
- [12] Афонасенко Т. Н., Леонтьева Н. Н., Талзи В. П., Смирнова Н. С., Савельева Г. Г., Шилова А. В., Цырульников П. Г. Синтез и свойства твердого раствора γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ // ЖФХ. 2017. Т. 91. № 10. С. 1712–1718.
<https://doi.org/10.7868/S004445371710003X>
[Afonasenko T. N., Leont'eva N. N., Talzi V. P., Savel'eva G. G., Shilova A. V., Tsyrul'nikov P. G., Smirnova N. S. Synthesis and properties of γ -Ga₂O₃-Al₂O₃ solid solution // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. N 10. P. 1939–1945.
<https://doi.org/10.1134/S003602441710003X>].
- [13] Kwak J. H., Hu J. Z., Kim D. H., Szanyi J., Peden C. H. F. Penta-coordinated Al³⁺ ions as preferential nucleation sites for BaO on γ -Al₂O₃: An ultra-high-magnetic field ²⁷Al MAS NMR study // J. Catal. 2007. V. 251. P. 189–194.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.06.029>
- [14] Ma Z., Wu Z., Miller J. T. Effect of Cu content on the bimetallic Pt–Cu catalysts for propane dehydrogenation. Catalysis // Structure & Reactivity. 2017. V. 3. N 1–2. P. 43–53.
<http://dx.doi.org/10.1080/2055074X.2016.1263177>
- [15] Filez M., Redekop E. A., Poelman H., Galvita V. V., Meledina M., Turner S., Van Tendeloo G., Detavernier C., Marina G. B. One-pot synthesis of Pt catalysts based on layered double hydroxides: An application in propane dehydrogenation // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 1863–1869.
<https://doi.org/10.1039/c5cy01274k>
- [16] Wegener E. C., Wu Z., Tseng H-T., Gallagher J. R., Ren Y., Diaz R. E., Ribeiro F. H., Miller J. T. Structure and reactivity of Pt–In intermetallic alloy nanoparticles: Highly selective catalysts for ethane dehydrogenation // Catal. Today. 2018. V. 299. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.03.054>
- [17] Tolek W., Suriye K., Praserthdam P., Panpranot J. Effect of preparation method on the Pt–In modified Mg(Al)O catalysts over dehydrogenation of propane // Catal. Today. 2020. V. 358. P. 100–108.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.08.047>
- [18] Passos F. B., Lopes I. S., Silva P. R. J., Saitovitch H. Hyperfine interactions studies on Pt–In/Nb₂O₅ catalysts // Catal. Today. 2003. V. 78. P. 411–417.
[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00308-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00308-5)
-