



Научно-практическая конференция
«ФТОРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ»
15 – 19 апреля 2024 | Москва ИОНХ РАН

СБОРНИК ТЕЗИСОВ



**Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН**



**ТВЭЛ
РОСАТОМ
АО «ТВЭЛ»**

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Академик РАН **Бузник В.М.** (ИОНХ РАН)
председатель ОК

Академик РАН **Ярославцев А.Б.** (ИОНХ РАН)
заместитель председателя ОК

Профессор **Угрюмов А.В.** (АО «ТВЭЛ»)
заместитель председателя ОК

Д.х.н **Сафронова Е.Ю.** (ИОНХ РАН)
учёный секретарь конференции

Академик РАН **Бойнович Л.Б.** (ИФХЭ РАН)

Академик РАН **Золотов Ю.А.** (ИОНХ РАН)

Академик РАН **Калмыков С.Н.**
(Президиум РАН, МГУ)

Академик РАН **Лысак В.И.** (ВолгГТУ)

Академик РАН **Музафаров А.М.** (ИНЭОС РАН)

Академик РАН **Новаков И.А.** (ВолгГТУ)

Академик РАН **Рудской А.И.** (СПбПУ)

Академик РАН **Стороженко П.А.**
(АО ГНИИХТЭОС)

Академик РАН **Хохлов А.Р.** (ИНЭОС РАН)

Академик РАН **Чарушин В.Н.** (ИОС УрО РАН)

Академик РАН **Чурбанов М.Ф.** (ИХВВ РАН)

Член-корреспондент РАН **Гнеденков С.В.**
(ИХ ДВО РАН)

Член-корреспондент РАН **Дильман А.Д.**
(ИОХ РАН)

Член-корреспондент РАН **Лукашин А.В.** (МГУ)

Член-корреспондент РАН **Пономаренко С.А.**
(ИСПМ РАН)

Профессор **Апель П.Ю.** (ОИЯИ)

Профессор **Бермешев М.В.** (ИНХС РАН)

Профессор **Кауль А.Р.** (МГУ)

Профессор **Мурин И.В.** (СПбГУ)

Д.х.н. **Игумнов С.М.** (ИНЭОС РАН)

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Член-корреспондент РАН **Иванов В.К.**
(ИОНХ РАН), председатель ПК

Член-корреспондент РАН **Вошкин А.А.**
(ИОНХ РАН)

Член-корреспондент РАН **Синебрюхов С.Л.**
(ИХ ДВО РАН)

Профессор **Алентьев А.Ю.** (ИНХС РАН)

Профессор **Алиханян А.С.** (ИОНХ РАН)

Профессор **Бадамшина Э.Р.** (ФИЦ ПХФ и МХ)

Профессор **Стенина И.А.** (ИОНХ РАН)

Профессор **Фёдоров П.П.** (ИОФ РАН)

Д.т.н. **Фомин С.В.** (ВятГУ)

Д.ф.-м.н. **Козлова С.Г.** (ИНХ СО РАН)

Д.т.н. **Соколова М.Д.** (ИПНГ СО РАН)

Д.х.н. **Ткачева О.Ю.** (ИВТЭ УрО РАН)

Д.х.н. **Хохлов В.А.** (ИВТЭ УрО РАН)

Д.т.н. **Пророкова Н.П.** (ИХР РАН)

ЛОКАЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Д.х.н. **Сафронова Е.Ю.** (ИОНХ РАН)

К.х.н. **Кузнецов С.В.** (ИОФ РАН)

К.т.н. **Макасева А.Ю.** (АО «ТВЭЛ»)

К.х.н. **Мокрушин А.С.** (ИОНХ РАН)

К.х.н. **Жданов А.П.** (ИОНХ РАН)

К.х.н. **Ямбулатов Д.С.** (ИОНХ РАН)

ISBN 978-5-6050309-8-0



9 785605 030980 >

ПРЕДИСЛОВИЕ

Уважаемые коллеги, благодарим за то, что Вы нашли возможность принять участие в Научно-практической конференции «Фторидные материалы и технологии»!

Известный специалист в химии твёрдого тела профессор П. Хагенмюллер (Франция) в докладе на XII Менделеевском съезде высказал мысль, что фтор является «краеугольным» элементом Периодической системы. Его «краеугольность» связана не с позицией в таблице Менделеева, а с тем, что, обладая максимальной электроотрицательностью, фтор взаимодействует со всеми другими элементами, и среди фторидов имеются все типы существующих химических соединений. В этой связи чрезвычайно важно академическое изучение фторидов для углублённого понимания их физико-химии и, соответственно, природы химической связи во всех проявлениях.

С другой стороны, фториды интересны и важны в практическом применении. Одним из первых примеров их использования был фторид кальция (плавиковый шпат или флюорит), применённый в металлургии для снижения температуры плавления руды, что позволило уменьшить энергозатраты и повысить качество выплавляемого продукта. Другой металлургический пример – криолит, применяемый при электрохимическом производстве алюминия. Ряд фторидов металлов являются летучими и используются промышленно для разделения изотопов тяжелых металлов, включая радиоактивные. Фториды металлов отличаются высокими оптическими показателями, что обеспечило их применение при производстве пассивных оптических материалов, а также в генераторах лазерного излучения и в качестве люминофоров. Ряд неорганических фторидов способен обеспечивать быстрый перенос ионов фтора, что позволило причислить их к твёрдым электролитам. Фторсодержащие вещества важны и как реагенты, в первую очередь, это плавиковая кислота и бифториды аммония, используемые при различных технологических процессах. Органические фториды нашли применение при создании целого спектра важных материалов – от фармакологических препаратов до ракетных окислителей.

Отдельно стоит отметить фторполимеры, обладающими уникальным набором свойств, к которым следует отнести высокую химическую и термостойкость, прекрасные трибологические свойства, биосовместимость, что обеспечило их применение в атомной и химической промышленности, машиностроении и в медицинских целях. Сочетание высокой термостабильности фторполимеров и поляризация функциональных сульфогрупп позволило синтезировать на их основе широко известные перфторированные мембраны типа Нафион, используемые в процессах электрохимического синтеза. Такие материалы становятся основным звеном развивающейся водородной энергетики, как для электрохимического получения водорода, так и производства из него энергии с высокими коэффициентом полезного действия.

Естественно, что как в России, так и в других развитых странах активно развивались исследования фторидных материалов и химических процессов с их применением. С начала семидесятых годов прошлого столетия в стране системно проводились «Всесоюзные симпозиумы по химии неорганических фторидов» и «Координационные

совещания по химии фтора». Эти мероприятия служили площадками обмена информацией по результатам исследований и обозначали потребности промышленности в конкретных научных разработках. К настоящему времени исчезли некоторые отраслевые организации, сократилось отечественное промышленное производство фторидных продуктов, а рынок стали заполнять зарубежные производители.

Поскольку фториды и многие области их применения относятся к категории высокотехнологичных, то ныне на их поставку в РФ наложены санкции. Как следствие на повестку дня вышли импортозамещение и технологический суверенитет страны, все более актуальным становится ускоренное развитие отечественных исследований и производства. Хочется надеяться, что свой вклад в решение проблем фторидного материаловедения может внести Научно-практическая конференция «Фторидные материалы и технологии», инициаторами которой стали Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН и Акционерное общество «ТВЭЛ». Участие в конференции примут представители научных организаций, производителей фторидных продуктов разных форм собственности, а также отечественных потребителей продуктов и технологий. Одна из задач конференции – установление прямых деловых контактов между участниками, что будет полезным для всех сторон. Кроме традиционного представления научно-технических докладов планируется проведение круглого стола «Фторидный технологический суверенитет», посещение лабораторий и Центра коллективного пользования физическими методами исследования веществ и материалов ИОНХ РАН. Хочется надеяться, что конференция будет способствовать развитию научных исследований, а также даст импульс к производству ряда высокотехнологичных фторидных материалов, и практическому применению новых достижений российских исследователей и производителей для развития этой важной отрасли.

Удачи нам в проведении этой конференции и в продвижении физико-химии фторидных материалов!

Организационный комитет конференции

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	6
КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ.....	17
ФТОРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ	37
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	38
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	63
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ	100
НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ.....	110
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	111
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	120
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ	161
ОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ.....	174
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	175
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	191
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ	201
ФТОРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ.....	202
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	203
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	233
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ	248
АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	262



**ПЛЕНАРНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ФТОРПОЛИМЕРЫ: ИСТОРИЯ, СОСТОЯНИЕ, ПЕРСПЕКТИВА

Бузник В.М.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

buznikv@list.ru

Фторполимеры (ФП), имея небольшую долю по объёму и коммерческому выходу в мировом производстве полимеров, во многих случаях не могут быть заменены, и потому находят определённое применение, несмотря на высокую стоимость. Они используются в атомном и химическом производстве, машиностроение, включая космическое, авиационное, судовое, в специальной технике и устройствах, на всех видах транспорта, в электротехнике и микроэлектронике, в медицине, в спорт и быту. ФП относятся к высокотехнологичным материалам как по применению, так и сложности производства.

Случайное открытие ФП не является случайностью, поскольку исследователи не занимались их специальным поиском, поскольку отсутствовали природные аналоги в отличие от углеводородных природных полимеров, к примеру каучуков, и не было ориентиров для поиска. Замещение водорода на фтор сильно меняет свойства полимеров: они имеют удивительную химическую стойкость, рекордно низкий коэффициент трения, широкий для полимеров температурный интервал функционирования, биосовместимость и др., именно это предопределило их широкое и разнообразное применение.

Базовый фторполимер (политетрафторэтилен, тефлон) был открыт в компании Дюпон и долгое время был «закрытым», в СССР о нём узнали, обнаружив в подшипниках ленд-лизинговской техники специальные тефлоновые прокладки. Поскольку нашей стране было отказано в продаже лицензии на производство ФП, то потребовались организация собственных научных исследований, разработка технологий и организация промышленного производства. Страна успешно справилась – были созданы специальные отраслевые исследовательские институты, на ФП тематику были сориентированы академические организации, а в рамках Министерства среднего машиностроения СССР было создано масштабное производство. К началу девяностых годов прошлого столетия страна, наряду с США, была «фторидной супердержавой». Последовавшие реформы строя и экономики государства негативно сказались на состоянии исследований и производства ФП: ослабли или совсем исчезли отраслевые институты; сократилась активность и число исследователей в академических организациях; сменились владельцы ранее государственных производств ФП (монополистов), что привело к изменению основных целей и задач предприятий, а также способов их достижения. Производство упало с 40% мирового объёма до 9%, резко уменьшился ассортимент производимых типов ФП. Но появились и позитивы, основной из которых создание малых инновационных предприятий (МИП) по производству высокотехнологичных фторполимерных материалов и изделий, как правило это сотрудники научно-исследовательских институтов и университетов, которые отчаялись внедрить на стороне свои разработки и начали организовать своё производство. Другая группа – бывшие сотрудники больших промышленных предприятий, имевших профессиональные навыки работы со фторполимерами, знавших конъюнктуру рынка и решившие заняться собственным бизнесом. Особенностью таких МИП является то, что во многих случаях они не только организуют производство оригинальных продуктов, но и создают новые сегменты рынка. Разумеется, что наиболее активно такие предприятия открывались в Кирово-Чепецке и Перми, Санкт-Петербурге – основных отечественных центрах исследований и производства фторполимеров.

Весь исследовательский и производственный путь отечественных фторполимеров можно разбить на ряд этапов. Всё начиналось с химического подхода, когда создавался определённый мономер, обеспечивший создание нового фторидного полимера или сополимера. Затем наступила материаловедческий период, когда известные фторполимеры модифицировались (создавались композиты и ультрадисперсные порошки, делалось терморadiационное и радиационное химическое усовершенствование, получались тонкие плёночные материалы, применялась лазерная абляция и термоэкспандирование и др.), чтобы придать фторполимерам новые свойства и улучшить существующие эксплуатационные и потребительские характеристики.

Следующий этап, в соответствии с тенденциями развития современного материаловедения, следует связать с применением ко фторполимерам новых технологических приёмов, к примеру электроформование и аддитивные технологии, что обеспечит создание нового типа пористых материалов различного применения, создаст возможность изготовления индивидуальных изделий из фторполимером, что особенно важно для персонифицированной медицины. Представляются перспективным применение фторполимеров при создании сенсорных, адаптируемых материалов и устройств, придающих материалам интеллектуальность. Что касается потребителей фторполимеров, то они будут продолжать поиск уменьшения использования дорогих ФП, без ущерба для функциональности.

Список литературы:

1. Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы. Москва. 2013. 320 с.
2. Фторполимерные материалы / отв. редактор В.М. Бузник. – Томск: Изд-во НТЛ. 2017. - 600 с.

МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва
dilman@ioc.ac.ru

Фторорганические соединения применяются в самых разных областях, включая медицинскую химию, агрохимию и науки о материалах [1]. Введение в органическую молекулу фторсодержащей группы или даже одного атома фтора может оказать существенное влияние на биологические и физико-химические свойства. Поэтому развитие методов, которые позволяют получать органические соединения, содержащие в определенных положениях фторированный фрагмент, является очень важной задачей [2].

В докладе будут рассматриваться современные методы введения перфторированных и частично фторированных групп. Эти методы основываются на ионных и радикальных реакциях. Будут обсуждаться процессы, которые реализуются с участием короткоживущих интермедиатов, таких как фторированные радикалы и карбены [3]. Также будут рассмотрены ключевые реагенты, которые используются в качестве предшественников для генерирования этих высоко реакционноспособных частиц.

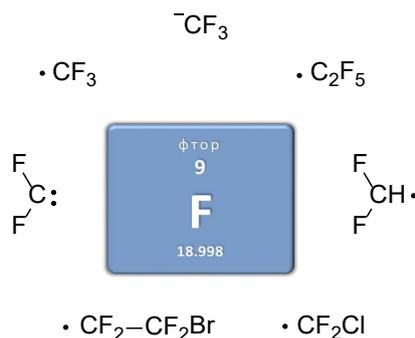


Рис. 1. Фторсодержащие интермедиаты.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 23-43-00026).

Список литературы:

1. Inoue M., Sumii Y., Shibata N. // ACS Omega, 2020. V. 5. P. 10633.
2. Liang T., Neumann C.N., Ritter T. // Angew Chem. Int. Ed. 2013. V. 52. P. 8214.
3. Dilman A.D., Levin V.V. // Acc. Chem. Res. 2018. V. 51. P. 1272.

СОВРЕМЕННАЯ ФТОРОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ВЫЗОВЫ И ВОЗМОЖНОСТИ

Ненайденко В.Г.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва
nenajdenko@gmail.com

Фторорганическая химия является одной из самых бурно развивающихся областей химической науки. Фторорганические соединения играют ключевую роль в разработке новых лекарств и создании современных материалов. Действительно, около четверти всех агрохимикатов и фармацевтических препаратов содержат по крайней мере один атом фтора. Свойства этого элемента и его соединений с углеродом имеют яркие различия. Наибольшая электроотрицательность фтора среди всех химических элементов (4,0) делает связь С – F достаточно полярной (дипольный момент 1,4 D). С другой стороны, Ван-дер-Ваальсов радиус фтора (1,47 Å) только на 23% больше соответствующего значения для водорода (1,20 Å). Высокая прочность связи С – F (116 ккал / моль) и ее низкая поляризуемость делают фторорганические соединения уникальными, и использование этих свойств нашло широкое применение в современном дизайне лекарств. Включение фтора в целевую молекулу изменяет ее липофильность и растворимость и значительно влияет на основность и кислотность функциональных групп, а также на их тенденцию к образованию водородных связей. Важные характеристики, такие как скорость метаболизма, проницаемость мембран, эффективность связывания, биодоступность и другие соответствующие параметры биологически активных молекул, могут быть изменены путем включения фтора или фторированного фрагмента. Повышенная стабильность также делает фторорганические соединения чрезвычайно популярными в области материаловедения.

Использование фторсодержащих строительных блоков для конструирования фторсодержащих гетеро- и карбоциклических систем является очень привлекательным подходом, поскольку введение фтора на поздней стадии часто сопровождается необходимостью использования дорогих фторирующих реагентов и низкими выходами. В докладе приводятся примеры синтеза фторсодержащих лекарств, красителей и лигандов.

ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРА И ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОДУКТОВ В ГК «РОСАТОМ»

Угрюмов А.В.

АО "ТВЭЛ", г. Москва

Технологии фтора и его производных имеют ключевое значение для ядерной энергетики не только для обеспечения ядерным топливом с необходимыми параметрами и для развития технологий, позволяющих осуществить переход от дорогостоящих лабораторных процессов обогащения урана по изотопу ^{235}U на промышленные объемы, но и для решения целого ряда задач, не связанных с ядерными технологиями. Первое промышленное производство фтористого водорода, фтора и гексафторида урана было запущено на «Кирово-Чепецком химическом заводе» в 1949 году. В том же 1949 в Новоуральске было открыто первое в стране промышленное газодиффузионное разделительное производство, позволившее нарабатывать ^{235}U . Высокая востребованность в производстве фтора его соединений определило его бурное развитие в России, в результате чего в течение десятка лет были реализованы новые фторидные технологии на предприятиях Северска и Ангарска.

В настоящее время все производственные технологии и предприятия, связанные с производством фтористого водорода, фтора, гексафторида урана и фторсодержащих соединений объединены в контуре Топливной компании (АО «ТВЭЛ»). В структуре Госкорпорации Росатом АО «ТВЭЛ» представляет Топливный дивизион, обеспечивая 17 % мирового рынка и все потребности отечественных АЭС в ядерном топливе.

Помимо этого, АО «ТВЭЛ» активно развивает и другие, неядерные направления фторной химии, включая производство фторуглеродов различного назначения, фторидов легких, тугоплавких и редкоземельных металлов, титана, циркония и гафния, а также фторидов бора, азота и фосфора. АО «ТВЭЛ» обеспечивает поставку электролитов для производства химических источников тока для ГК «Роскосмос». Кроме того, на предприятиях АО «ТВЭЛ» и в партнерских институтах развивается ряд технологий, включая производство фторорганических импортозамещающих и перспективных продуктов, локализацию материалов для литий-ионных источников тока, прекурсоров для получения протонообменных мембран и других функциональных фторсодержащих материалов. Значительное внимание уделяется переработке «ядерного наследия», а также решению экологических проблем, связанных с хранением токсичных фторсодержащих продуктов, включая извлечение фтора из отвалного гексафторида урана.

Имеется ряд задач, связанных с неядерной активностью АО «ТВЭЛ», в числе которых в последнее время важную роль стало играть решение задач, связанных с развитием водородной энергетики и накопителей энергии. Хорошо известно, например, что разработки наиболее востребованных низкотемпературных топливных элементов и электролизеров основаны на использовании перфторированных ионообменных мембран. Высокая стабильность перфторированных полимеров определяет их широкое использование в бытовом, энергетическом секторе и для ряда решения ряда специальных задач. Поэтому разработка таких материалов также лежит в сфере интересов АО «ТВЭЛ».

С целью повышения эффективности коммерциализации технологий Топливной компанией созданы «отраслевые интеграторы», основная задача которых – координация становления конкретного бизнеса с привлечением производственных и научных предприятий, имеющих необходимые компетенции, в том числе за пределами атомной отрасли. Интеграторы консолидируют маркетинговые, поисковые и технологические ресурсы по направлениям химическая технология «Русатом Химия», металлургия «Русатом Металл Тех», «РЭНЕРА» накопители энергии, «РусвэллГруп» - технологии нефтесервиса, а также «Русатом Аддитивные технологии», «Вывод из эксплуатации», «Цифровые продукты» и «Электромобильность».

Не менее важной задачей является взаимодействие АО «ТВЭЛ» с институтами РАН и ведущими университетами РФ с целью использования разработок отечественной науки для дальнейшего развития описанных технологий и производств. С этой целью на предприятиях Топливной компании формируются исследовательские центры по основным и неядерным технологиям. Так, например, в этом году будет введена в строй совместная лаборатория ИОНХ и АО «ТВЭЛ», целью которой является решение задач, связанных с развитием водородной энергетики и накопителей энергии в России. Надеемся, что развивающаяся совместная активность АО «ТВЭЛ» и научных организаций РФ позволит не только повысить эффективность и скорость внедрения новых технологий, но и обеспечить предприятия «АО «ТВЭЛ» высококвалифицированными кадрами.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

Федоров П.П.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва
ppfedorov@yandex.ru

Рассмотрены достижения химии неорганических фторидов с точки зрения материаловедения. Мощными импульсами к развитию химии безводных фторидов были проблемы атомной энергетики [1], а также потребности оптики, в том числе ИК и УФ диапазонов. Дальнейшее развитие технологий роста монокристаллов связано с лазерной тематикой [2,3]. Наиболее используемыми фторидными твердотельными лазерами являются монокристаллы на основе матриц LiRF_4 [4], BaR_2F_8 (R – редкоземельные элементы) LiMAlF_6 (M = Ca, Sr) и др. Актуальным является разработка магнитооптических кристаллов для управления мощными потоками лазерного излучения (т.н. «ротаторы Фарадея»), в качестве которых рассматриваются, например, $\text{KTb}_3\text{F}_{10}$; $\text{Na}_{0.3}\text{Tb}_{0.7}\text{F}_{2.4}$.

Физико-химической основой выращивания монокристаллов из расплава являются фазовые диаграммы, которые достаточно подробно изучены для систем с участием фторидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов [5,6]. Получение монокристаллов твердых растворов высокого оптического качества требует устойчивости фронта кристаллизации по отношению к концентрационному переохлаждению [7]. Особую роль играют составы конгруэнтного плавления – точки максимумов и минимумов на кривых плавления бинарных твердых растворов в системах $\text{MF}_2\text{-RF}_3$ и $\text{MF}_2\text{-M}'\text{F}_2$. соответственно, а также впервые выявленные седловинные точки на поверхностях ликвидуса в тройных системах $\text{MF}_2\text{-M}'\text{F}_2\text{-RF}_3$ [8].

Существенным параметром, который определяет возможность использования оптических материалов является их теплопроводность. Проведенные систематические исследования [9] позволили сформулировать общие закономерности изменения теплопроводности фторидных материалов при варьировании их химического состава.

Серьезным достижением оптического материаловедения является разработка технологий получения керамик, по своим спектрально-генерационным характеристикам не уступающим монокристаллам [10, 11].

Обширный класс материалов, который наряду с гетеровалентными твердыми растворами демонстрирует высокую степень разупорядоченности, являются фторидные стекла [12-14]. Стеклокерамика, содержащая фторидные функциональные наночастицы в оксидных матрицах, является перспективным классом композиционных материалов [15].

Структурные типы флюорита и тисонита (LaF_3) демонстрируют удивительные феномены разупорядочения анионной подрешетки, приводящей к суперионной проводимости [16]. Электрохимические устройства на основе фтор-проводящих твердых электролитов рассматриваются как альтернатива литиевым батареям [17]. Соответствующие аккумуляторы перспективны для работы при повышенных температурах [18]. Композиционные материалы на основе фторидов лития и переходных элементов (Fe, V, Cr и др.) рассматриваются в качестве катодов литиевых аккумуляторов.

Бурное развитие химии фторидов в последние годы наблюдается в области нанотехнологии [19, 20]. Синтезируемые люминесцентные материалы перспективны для использования в различных областях, в том числе в биофотонике. Предложен стандарт ап-конверсионной люминесценции [21]. Особенности низкотемпературных синтезов нанопорошков является систематическое получение неравновесных фаз в соответствии с правилом ступеней Оствальда, а также выраженные процессы гидролиза. Систематически наблюдается проявление неклассического механизма роста кристаллов за счет ориентированного сращивания первичных наночастиц [22]. Актуальной проблемой, на которую зачастую не обращается внимание, является установление реального катионного и анионного состава синтезируемых продуктов.

Список литературы:

1. Тананаев И.В., Николаев Н.С., Лукьянычев Ю.А., Аленичкова И.Ф. Химия фтористых соединений актиноидов. М.: Изд. АН СССР. 1963 г.
2. Kaminskii A.A. // *Laser Photon. Rev.* 2007. V. 1. № 2. P. 93–177.
3. Fedorov P.P., Osiko V.V. *Crystal Growth of Fluorides* // In: *Bulk Crystal Growth of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. Ed. P. Capper. Chichester: Wiley, UK. 2005. P. 339
4. Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л. // *Неорг. матер.* 2022. Т. 58. №3. С. 235.
5. Sobolev V.P. *The Rare Earth Trifluorides. P.1. The High-temperature Chemistry of the Rare Earth Trifluorides*. Barcelona 2000.
6. Федоров П.П. // *Журн. неорганич. химии*. 1999. Т.44. № 11. С. 1792.
7. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. // *Inorganic Materials*. 2008. V. 44(13). P. 1434.
8. Федоров П.П., Бучинская И.И. // *Успехи химии*. 2012. Т. 81(1). С. 1.
9. Попов П.А., Федоров П.П. *Теплопроводность фторидных оптических материалов*. Брянск: «Десяточка», 2012. – 210 с.
10. Fedorov P.P. *Fluoride laser ceramics*. In: *Handbook on solid-state lasers: materials, systems and applications*. Ed. by V. Denker and E. Shklovsky. - Oxford e.a.: Woodhead, UK, 2013.
11. Кузнецов С.В., Александров А.А., Федоров П.П. // *Неорг. матер.* 2021. Т.57(6). С.583.
12. Федоров. П.П. // *Кристаллография*. 1997. Т.42. №6. С.1141
13. Федоров. П.П. // *Неорганические материалы*. 1997. Т.33. №12. С.1415.
14. Федоров П.П., Закалюкин Р.М., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // *Успехи химии*. 2000. Т. 69. № 8. С. 767.
15. Fedorov P.P., Luginina A.A., Popov A.I. // *J. Fluorine Chem.* 2015. V.172. P. 22.
16. Иванов-Шиц А.К., Мурын И.В. *Ионика твердого тела*. Т. 2. Изд. С.-ПбУ. 2010.
17. Mohammad I., Witter R., Fichter M. // *ACS Appl. Energy. Mater.* 2018. V.1. P. 4766.
18. Потанин А.А. // *Рос. хим. журн.* 2001. Т. 45. С. 58.
19. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. // *J. Fluorine Chem.* 2011. V. 132(12). P. 1012.
20. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // *J. Fluorine Chem.* 2019. V. 227. 109374
21. Madirov E. et al. // *Advanced Photonics Research*. 2022. 2200187
22. Иванов В.К., Федоров П.П., Баранчиков А.Е., Осико В.В. // *Успехи химии*. 2014. Т. 83, №12. С.1204.

ИОНООБМЕННЫЕ ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Ярославцев А.Б.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

² Высшая школа экономики, г. Москва

yaroslav@igic.ras.ru

В современной индустрии, как и в бытовом секторе, огромное значение имеет энергия, без которой невозможно их развитие. Вместе с тем в последние годы повышенное внимание уделяется вопросам экологии, что определяет тенденции к энергосбережению, декарбонизации и развитию возобновляемой энергетики, основанной на использовании энергии солнца, ветра, воды. Одним из важных шагов в продвижении этой идеологии в России сыграло принятие программы развития водородной энергетики. Основной направленностью последней в России исходно было получение водорода, однако за прошедшее время ее содержание существенно трансформировалось и в настоящий момент существенное внимание в данной программе уделяется электрохимическим технологиям получения и аккумуляции энергии, среди которых главенствующую роль играют топливные элементы и электролизеры на основе мембран, обладающих ионной проводимостью. Поскольку данные устройства являются достаточно дорогостоящими, для их комплектации в первую очередь используются перфторированные мембраны, отличающиеся высокой химической стабильностью.

Большая часть продающихся топливных элементов в мире основаны на протонпроводящих мембранах, которые, в свою очередь, почти полностью представлены перфторированными мембранами типа Нафион или Аквивион, различающихся длиной боковой цепи, содержащей функциональные сульфогруппы. Поскольку именно сегментальная подвижность этих цепочек определяет формирование системы пор и каналов, кажется, преимущество должен иметь Нафион с более длинной цепью, однако за счет большей концентрации функциональных групп большей проводимостью отличается именно короткоцепочечный Аквивион [1]. Несколько большая газопроницаемость последнего не перекрывает этого преимущества.

Основным недостатком перфторированных мембран является их высокая стоимость. В связи с этим предпринимаются попытки получения их более дешевых аналогов, например, можно отметить синтез высокопроводящего полимера под высоким давлением [2]. Вместе с тем активно ведутся поисковые работы, связанные с синтезом привитых мембран [3]. Такие мембраны показали завидное сочетание ионной проводимости и селективности, по которым они не уступали Nafion [4]. Однако, в процессе работы топливных элементов и электролизеров в мембранах формируются кислородсодержащих радикалы, которые определяют протекают процессы дегградации, затрагивающие как основную, так и боковую цепочки [5]. Поскольку связи С-Н легче подвергаются атаке радикалами, они будут быстрее дегградировать. Поэтому наряду с использованием мембран на основе полностью или частично фторированных полимеров, предпринимаются попытки стабилизации свойств мембран путем внедрения в них наночастиц некоторых переходных металлов, отличающихся способностью нейтрализовать радикалы за счет окислительно-восстановительных процессов. Одним из наиболее активных в этом отношении является оксид церия. Однако при его внедрении в поры ионообменных мембран происходит формирование «солевых мостиков», приводящих к падению его ионообменной емкости и ионной проводимости. Разрешить эту проблему удастся путем модификации поверхности оксида кислотными группами [6].

Несмотря на достигнутые на настоящий момент успехи, поиск новых типов мембран и создание топливных элементов на их основе активно продолжается. Одним из возможных перспективных подходов может стать разработка анионообменных мембран, использование которых в топливных элементах может позволить использовать неплатиновые катализаторы и неперфторированные мембраны.

Большое внимание в последние годы уделяется созданию «полностью твездотельных» литий-ионных аккумуляторов, которые отличаются повышенной стабильностью и могут позволить повысить их

мощность. В качестве одного из наиболее перспективных электролитов для этих систем стоит выделить перфторированные ионообменные мембраны [7]. Можно отметить и еще ряд перспективных направлений их использования, включая проточные батареи и установки обратного электролиза, развитию которых в последние годы уделяется повышенное внимание [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, грант 21-73-20229.

Список литературы:

1. Prikhno I.A., Safronova E.Yu., Stenina I.A., Yurova P.A., Yaroslavtsev, A.B.// Membranes and Membrane Technologies 2020. V.2, P. 265
2. Polunin E.V., Pogodina Y.E., Prikhno I.A., Yaroslavtsev A.B.// Mendeleev communications 2019. V.29, P.661.
3. Golubenko D.V., Yurova P.A., Desyatov A.V., Stenina I.A., Kosarev S.A., Yaroslavtsev A.B.// Membranes and Membrane Technologies 2022. V.4. P.398.
4. Golubenko D.V., Korchagin O.V., Voropaeva D.Y., Bogdanovskaya V.A., Yaroslavtsev A.B.// Polymers 2022. V.14. P.3833.
5. Apel P.Yu., Velizarov S., Volkov A.V., Eliseeva T.V., Nikonenko V.V., Parshina A.V., Pismenskaya N.D., Popov K.I., Yaroslavtsev A.B.// Membranes and Membrane Technologies 2022. V.4, 69.
6. Yurova P.A., Malakhova V.R., Gerasimova E.V., Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.// Polymers 2021. V.13. N2513.
7. Bushkova O.V., Sanginov E.A., Chernyuk S.D., Kayumov R.R., Shmygleva L.V., Dobrovolsky Yu.A., Yaroslavtsev A.B.// Membranes and Membrane Technologies 2022. V.4, P.433.
8. Stenina I.A., Yaroslavtsev A.B.// Mendeleev communications 2021. V.31. P.423.



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

ВЛИЯНИЕ ФТОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ ДИКЕТОНОВ

Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О., Салоутин В.И.

Институт органического синтеза им. И.Я. Пастера УрО РАН, г. Екатеринбург

dnbazhin@gmail.com

Хорошо известно, что введение фтора может значительно изменять свойства молекул, поэтому фторированные соединения вызывают неизменно высокий интерес у фундаментальной и прикладной науки. В данном докладе будет представлена химия дикарбонильных соединений, содержащих дополнительную функциональную группу [1,2]. Отличительные свойства полифторалкилсодержащих производных от углеводородных аналогов будут продемонстрированы на примере реакций конденсации β -дикетонных и 1,2,4-трикетонных с различными бинуклеофилами [3-8]. Преимуществом использования поликарбонильных «билдинг-блоков» является эффективная сборка молекул различной сложности, что перспективно для синтеза аналогов лекарственных веществ и поиска новых биоактивных соединений [9].

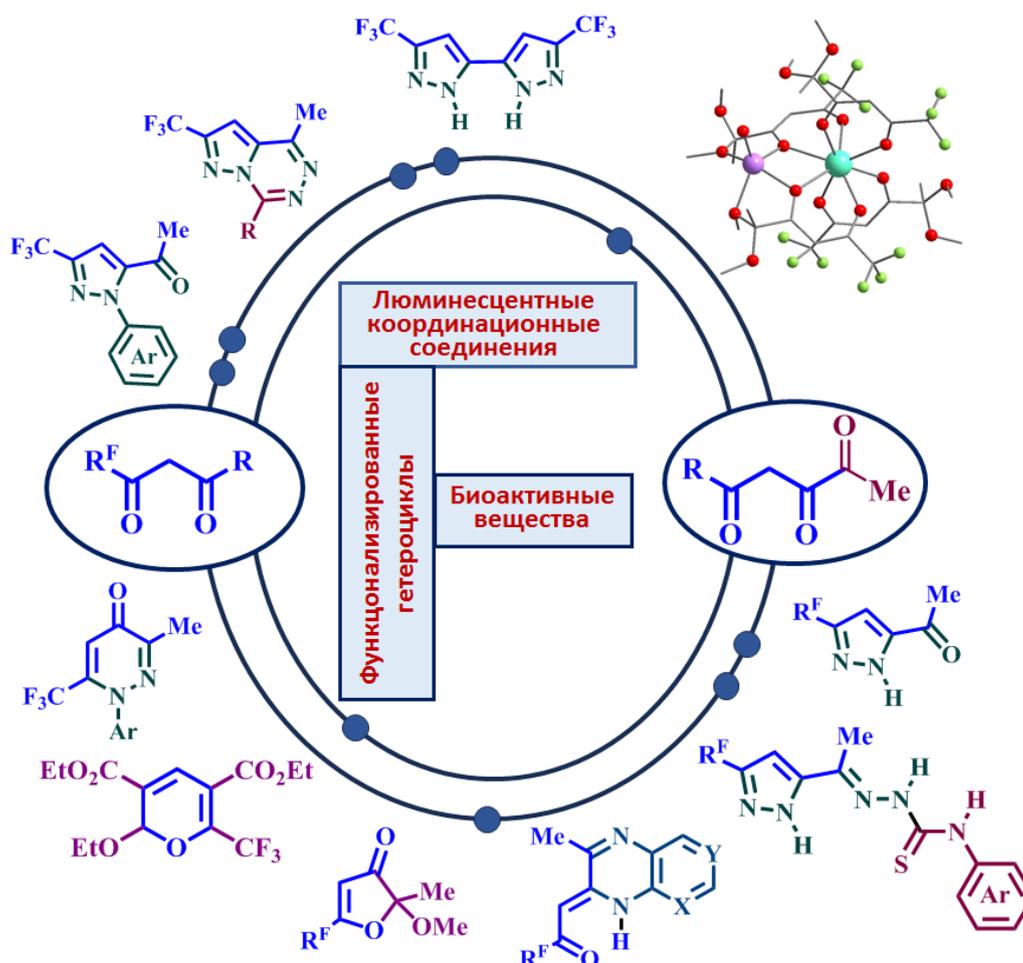


Рис. 1. Фторсодержащие β -дикетоны и 1,2,4-трикетоны, а также избранные структуры их производных

Влияние фтора на комплекс физико-химических свойств будет показано на примере химии дикетонатов и их производных, представляющих собой полидентатные лиганды [10-15]. Различия люминесцентных характеристик лантанидных комплексов сопоставлены с особенностями их кристаллической структуры, что определяется природой фторалкильного либо углеводородного заместителя при β -дикарбонильном остове [14,15].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 23-23-00425, <https://rscf.ru/en/project/23-23-00425/>).

Список литературы:

1. Бажин Д.Н., Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. // Изв. АН. Сер. хим. 2022. Т. 71. С. 1321.
2. Кудякова Ю.С., Бажин Д.Н., Горяева М.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И. // Успехи химии. 2014. Т. 83. С. 120.
3. Bazhin D.N., Chizhov D.L., Rösenthaller G.-V., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Charushin V.N. // Tetrahedron lett. 2014. V. 55. P. 5714.
4. Kudyakova Yu.S., Bazhin D.N., Slepukhin P.A., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Charushin V.N. // Tetrahedron lett. 2017. V. 58. P. 744.
5. Bazhin D.N., Kudyakova Y.S., Rösenthaller G.-V., Burgart Y.V., Slepukhin P.A., Isenov M.L., Saloutin V.I., Charushin V.N. // Eur. J. Org. Chem. 2015. P. 5236.
6. Edilova Y.O., Osipova E.A., Slepukhin P.A., Saloutin, V.I., Bazhin D.N. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. 14234.
7. Edilova Y.O., Kudyakova Y.S., Kiskin M.A., Burgart Y.V., Saloutin V.I., Bazhin D.N. // J. Fluor. Chem. 2022. V. 253. 109932.
8. Bazhin D.N., Kudyakova Yu.S., Nemytova N.A., Burgart Y.V., Saloutin V.I. // J. Fluor. Chem. 2016. V. 186. P. 28.
9. Кудякова Ю.С., Эдилова Ю.О., Штро А.А., Галочкина А.В., Николаева Ю.В., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Бажин Д.Н. // Патент РФ 2772460 С1 (2022).
10. Saloutin V.I., Edilova Y.O., Kudyakova Y.S., Burgart Y.V., Bazhin D.N. // Molecules. 2022. V. 27. 7894.
11. Кудякова Ю.С., Слепухин П.А., Валова М.С., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Бажин Д.Н. // Журн. коорд. химии. 2020. Т. 46. С. 485.
12. Kudyakova Yu.S., Slepukhin P.A., Valova M.S., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Bazhin D.N. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. P. 523.
13. Bazhin D.N., Kudyakova Yu.S., Bogomyakov A.S., Slepukhin P.A., Kim G.A., Burgart Ya.V., Saloutin V.I. // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. P. 40.
14. Kudyakova Yu.S., Slepukhin P.A., Valova M.S., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Bazhin D.N. // J. Mol. Struct. 2021. V. 1226. 129331.
15. Smirnova K.A., Edilova Y.O., Kiskin M.A., Bogomyakov A.S., Kudyakova Y.S., Valova M.S., Romanenko G.V., Slepukhin P.A., Saloutin V.I., Bazhin D.N. // Int. J. Mol. Sci. 2023. V. 24. 9778.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ФТОРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Барановская В.Б., Марьина Г.Е.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, г. Москва
baranovskaya@list.ru

Фтор обладает уникальными свойствами, востребованными в современном мире, во множестве технологий и сфер применения. Такие отрасли как нефтегазовая, атомная, медицинская, полупроводниковая и ряд других демонстрируют высокую заинтересованность в применении фторидных технологий и получении перспективных функциональных фторсодержащих материалов.

О роли и значении фтора можно сказать много. Учитывая его биологическую роль, фито и биотоксичность, большинство аналитических методов, связанных с его определением в объектах окружающей среды, водах, фармацевтических препаратах и гигиенических средствах стандартизовано и постоянно актуализируется. Речь в данном докладе пойдет о методах аналитического контроля и исследования фторсодержащих (фторидных) материалов, к которым относятся оптическое и химически стойкое стекло, фторидная оптическая нанокерамика, полимеры и пластики. Это отнюдь не исчерпывающий перечень актуальных фторидных материалов, но интерес к особенностям их состава, структуры и свойств можно обозначить как «пиковый».

Для аналитических и диагностических исследований указанных фторидных материалов применяются методы элементного анализа (рентгенофлуоресцентная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), инфракрасной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии для получения информации о молекулярном строении химических веществ, рентгеновской дифракционной спектрометрии, а также методы электронной микроскопии, синхронного термического анализа, спектроскопия комбинационного рассеяния и ряд других. Следует отметить, что применение аналитических методов, связанных с переводением проб в раствор, сложно осуществимо для конечных фторидных продуктов. Решение этого вопроса требует разработки и применения способов разложения образцов в замкнутых системах в весьма агрессивных химических средах.

Методы химического анализа, в основном, используются для контроля качества прекурсоров, исходных веществ. Целью данных исследований может быть как оценка «академической» чистоты веществ, используемых в синтезе и производстве фторидных материалов, так и «целевой» чистоты, обусловленной техническими и функциональными требованиями к конечному продукту. В докладе рассмотрены особенности применения методов оптической, рентгеновской и масс-спектрометрии на примере опыта работы с оптической керамикой, исходными веществами и полупродуктами для ее получения, обсуждены возможности и ограничения диагностических методов применительно к фторидным материалам, приведен обзор публикаций.

Часть исследований выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект No 20-13-00180-П).

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ПОВЕРХНОСТНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ

Белов Н.А.¹, Пашкевич Д.С.², Никифоров Р.Ю.¹, Алентьев А.Ю.¹, Сырцова Д.А.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза, г. Москва

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

belov@ips.ac.ru

Фторсодержащие и перфторированные полимеры занимают особое место среди всех полимеров благодаря уникальной комбинации свойств (термостойкость, химическая и окислительная стабильности, гидро- и олеофобность, слабая адгезия, индифферентность к природным тканям и жидкостям) и находят широкое применение в качестве материалов для химически стойкого оборудования в химической промышленности, электроизоляции, для биомедицинского оборудования, упаковочных материалов в фармацевтике, электрохимических источников тока (батареи и топливные элементы) и др. [1]. Они также используются в качестве пористых мембран для мембранной дистилляции и родственных процессов. Частично фторированные полимеры различных классов довольно подробно изучались и продолжают изучаться как газоразделительные мембраны и показано, что эффект присутствия фтора в структуре полимера оказывается зачастую незначительным вследствие его малого содержания [2]. Напротив, перфторированные полимеры обладают выгодным сочетанием проницаемости и селективности, формируя верхние границы Робсона на зависимостях проницаемость-селективность по многим парам газов (рис. 1б). За последние десятилетия синтезированы и изучены около десятка перфторированных полимеров, обобщенных в обзоре [3], среди которых заметное место занимают отечественные перфторированные полимеры (рис. 1а), такие как полигексафторпропилен (ПГФП), сополимеры гексафторпропилена с тетрафторэтиленом (Со-ГПФ-ТФЭ), полиперфторпропилвиниловый эфир (ПФПВЭ) и полиперфторметилэтилдиоксол (ППФМЭД). Исследования показали, что они относятся к группе аморфных стеклообразных полимеров со средней и высокой газопроницаемостью. В частности, ПГФП обладает наиболее выгодными газоразделительными характеристиками по парам газов He-CH₄, H₂-CH₄, N₂-CH₄.

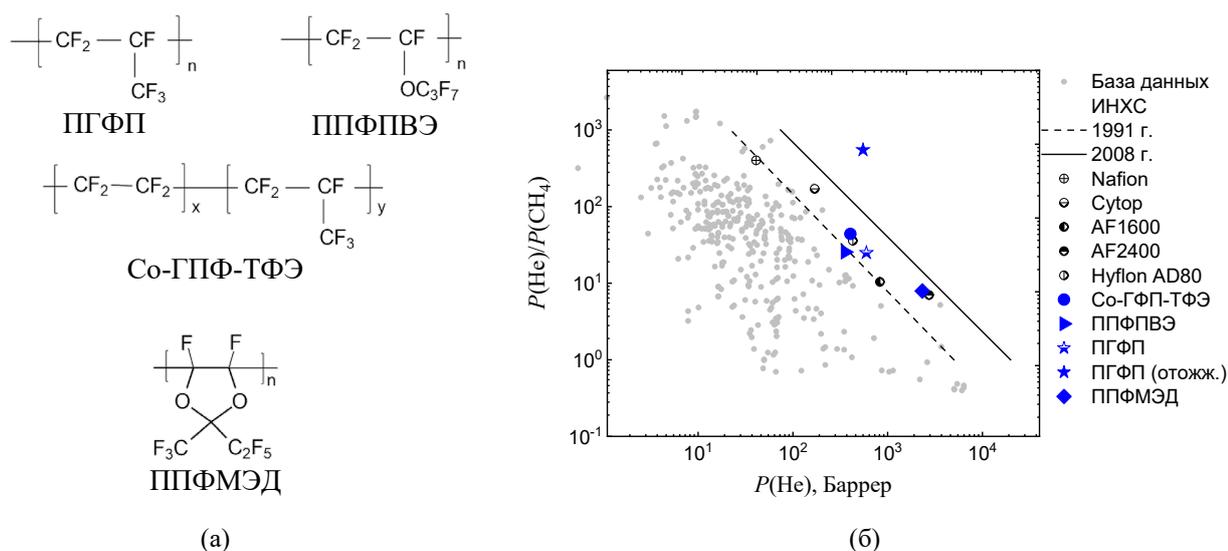


Рис. 1. Химические структуры исследованных перфторированных полимеров (а) и зависимость проницаемость-селективность для пары газов He-CH₄ в логарифмических координатах с верхними границами Робсона 1991 и 2008 годов (б)

Однако синтез перфторированных полимеров осложняется различными факторами: высокая стоимость реактивов и растворителей, сложный и многостадийный синтез мономеров, которые часто обладают слабой полимеризационной активностью, приводящей к продуктам с низкой молекулярной массой, - что отражается, например, на высокой стоимости коммерческих перфторированных полимеров (Teflon AF, Nuflon AD, Nafion). Одним из способов преодоления этих затруднений может быть насыщение поверхностного слоя полимерного изделия фтором путем химической модификации. Среди методов внедрения атомов фтора в структуру полимера (полимеризация новых фторированных мономеров, химическая модификация полимеров по функциональным группам, плазмохимическая обработка в присутствии фторсодержащих соединений) прямое фторирование можно рассматривать как относительно простой способ формирования слоя фторированного полимера. Последние пять лет этот метод интенсивно исследуется с применением перфторированной жидкости (перфтордекалина) для увеличения отвода тепла из зоны реакции и получением продуктов фторирования, далёких от термодинамически равновесных. Таким образом были получены и изучены фторированные представители различных классов соединений (полисахариды, простые и сложные полиэферы, полинорборнены, полибензодиоксаны, полиацетилены), с широким варьированием газопроницаемости. Обработку полимерных материалов элементарным фтором проводили при комнатной температуре в течение 5 – 240 мин в среде перфтордекалина, который предварительно насыщали фтор-азотной смесью (содержание фтора варьировали от 2 до 22 об.%). Химический состав фторированного поверхностного слоя изучали различными структурными методами (¹⁹F-ЯМР-, ИК-, рентгеновская фотоэлектронная и энергодисперсионная спектроскопии). Основной реакцией, протекающей в ходе фторирования, является замещение атомов водорода на фтор и насыщение кратных связей. Было показано, что фторирование кремний- и азотсодержащих полимеров сопровождается разрывом связей C-Si и C-N с образованием летучих фторпроизводных. Практически во всех случаях прямого фторирования полимеров было отмечено появление кислородсодержащих групп (C-OH, >C=O, -C(O)F, -COOH) – даже для углеводородных полимеров вследствие контакта реакционной зоны с кислородом воздуха. Глубина фторирования, оцененная методами СЭМ-ЭДС, часто представляет собой степенную зависимость от времени с показателем степени 0.5, что свидетельствует о том, что лимитирующей стадией гетерофазного фторирования является диффузия фтора во фторированном слое, и составляет от 10⁻¹ (для низкопроницаемых полимеров) до 10 мкм (для высокопроницаемых полимеров). Появляющийся фторированный слой полимера имеет в несколько раз и более высокие барьерные свойства по сравнению с необработанным полимером. И уменьшение проницаемости обработанных пленок более выражено для пенетрантов с большим размером молекул. Это обстоятельство приводит к значительному увеличению селективности по различным парам газов (водородсодержащие, метансодержащие, O₂-N₂ и др.), что показывает перспективность данной методики модификации для улучшения газоразделительных характеристик полимерных мембран.

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН. Авторы выражают благодарность А.А. Жарову, И.Б. Коноваловой, Е.В. Полунину (ИОХ РАН) за предоставление перфторированных полимеров, В.В. Шагалову, А.А. Андрееву, Э.С. Двилису, Ф.А. Ворошилову (Томский политехнический университет), П.С. Камбуру (СПбПУ) за помощь в приготовлении, анализе фтор-азотной смеси и проведении жидкофазного фторирования.

Список литературы:

1. Handbook of fluoropolymer science and technology / ed. Smith D.W., Iacono S.T., Iyer S.S. Hoboken, New Jersey: Wiley, 2014. 1 p.
2. Yampolskii Yu.P., Belov N.A., Alentiev A.Yu. // Russ. Chem. Rev. 2019. V. 88, № 4. P. 387–405.
3. Yampolskii Yu., Belov N., Alentiev A. // Journal of membrane science. 2020. V. 598. P. 117779.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЙ ХИРУГИИ

**Большасов Е.Н.¹, Кульбакин Д.Е.², Чойнзонов Е.Л.², Дамбаев Г.Ц.³,
Варакута Е.Ю.³, Ахмедов Ш.Д.⁴, Бузник В.М.⁵**

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

² НИИ Онкологии Томского национального исследовательского центра РАН, г. Томск

³ Сибирский государственный медицинский университет, г. Томск

⁴ НИИ кардиологии Томского национального исследовательского центра РАН, г. Томск

⁵ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

Ftoroplast@tpu.ru

Современная реконструктивно-восстановительная хирургия, остро нуждается различных искусственных материалах способных стимулировать процессы регенерации и восстановления функции поврежденных органов и тканей. Одним из наиболее динамично развивающихся направлений исследований в этой области, являются исследования по стимуляции процессов регенерации и восстановления поврежденных тканей с помощью пьезоэлектрических полимерных материалов, позволяющих осуществлять электрическую стимуляцию без использования внешнего источника электрической энергии, имплантации батарей или электродов. Поливинилиденфторид (ПВДФ) и его сополимеры с три- и тетрафторэтиленом благодаря высокой биологической совместимости, хорошим механическим свойствам, способность перерабатываться из раствора или расплава, а также уникальным пьезоэлектрическим свойствам являются одними из наиболее перспективных полимеров для создания на их основе “умных” имплантатов для приложений реконструктивно-восстановительной хирургии. Следует отметить что прогресс в области создания “умных” имплантатов, не возможен без развития современных технологий переработки фторполимеров, среди которых можно выделить электроформование и 3Д печать – методам которые позволяют изготавливать широкую гамму материалов и индивидуальных имплантатов, внедряемых в различных областях реконструктивно-восстановительной хирургии.

В докладе представлены результаты по использованию метода электроформования для изготовления пьезоэлектрических полимерных мембран для регенерации слизистых оболочек ротовой полости, получению композиционных пьезоэлектрических мембран для заживления гнойных ран, созданию эффективных противоспаечных материалов для абдоминальной хирургии, искусственного перикарда и искусственных кровеносных сосудов для сердечно-сосудистой хирургии [1]

Представлены результаты исследований структуры и свойств изготовления индивидуальных фторполимерных имплантатов, изготовленных методом 3Д печати. Показаны уникальные возможности первой отечественной технологии изготовления индивидуальных фторполимерных имплантатов для реконструкции челюстно-лицевой области у онкологических больных [2].

Продемонстрирована возможность использования композиционных пьезоэлектрических покрытий, сформированные на поверхности эластичных интрамедуллярных имплантатов для внутрикостного остеосинтеза, для стимуляции формирования костной ткани в зоне остеотомии при удлинении длинной трубчатой кости методом комбинированного остеосинтеза по Илизарову [3].

Список литературы:

1. I. V. Lukiev, L.S. Antipina, S.I. Goreninskii, T.S. Tverdokhlebova, D. V. Vasilchenko, A.L. Nemoykina, D.A. Goncharova, V.A. Svetlichnyi, G.T. Dambaev, V.M. Bouzник, E.N. Bolbasov, Antibacterial Ferroelectric Hybrid Membranes Fabricated via Electrospinning for Wound Healing, Membranes (Basel). 11 (2021) 986. <https://doi.org/10.3390/membranes11120986>.

2. A.O. Vorobyev, D.E. Kulbakin, S.G. Chistyakov, A.D. Mitrichenko, G.E. Dubinenko, I.O. Akimchenko, A.S. Gogolev, E.L. Choynzonov, V.M. Bouzник, E.N. Bolbasov, Influence of Internal Microarchitecture on the Shape of Individual Implants Made from Vinylidene Fluoride Copolymer by 3D Printing with High-Temperature Crystallization, *Russ. J. Phys. Chem. B.* 17 (2023) 1316–1322. <https://doi.org/10.1134/S1990793123060106>.
3. E.N. Bolbasov, D.A. Popkov, N.A. Kononovich, E.N. Gorbach, I.A. Khlusov, A.S. Golovkin, K.S. Stankevich, V.P. Ignatov, V.M. Bouzник, Y.G. Anissimov, S.I. Tverdokhlebov, A. V Popkov, Flexible intramedullary nails for limb lengthening: a comprehensive comparative study of three nails types, *Biomed. Mater.* 14 (2019) 025005. <https://doi.org/10.1088/1748-605X/aaf60c>.

НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ АО «СХК» В ОБЛАСТИ ФТОРИДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Галата А.А., Зозуля М.В., Котов С.А., Теровская Т.С.,
Ходус Д.Г., Черных М.Ю.

АО «Сибирский Химический Комбинат», г. Северск
shk@atomsib.ru

АО «Сибирский химический комбинат» в настоящий момент является самым крупным в Российской Федерации производителем элементного фтора.

АО «СХК» - предприятие контура Государственной корпорации «Росатом». Производственное ядро комбината составляют четыре завода по обращению с ядерными материалами:

- Завод разделения изотопов (разделительное производство)
- Сублиматный завод (конверсионное производство)
- Радиохимический завод (аффинажное производство)
- Химико-металлургический завод

АО «Сибирский химический комбинат» является единственным предприятием в отрасли, где производится гексафторид урана для обогащения. Гексафторид урана в конверсионном производстве получается методом прямого фторирования уранового сырья. В свою очередь, элементный фтор производится электролизом расплава безводного фтороводорода (фторное производство) который получается по классической технологии сернокислотного разложения плавико-шпатового концентрата.

Электролиз БФВ проводится в среднетемпературных электролизерах типа СТЭ-10 и СТЭ-20. Объем производства – несколько тысяч тонн фтора в год. В период с 2017 по настоящее время объем производства элементного фтора увеличен почти в полтора раза, что связано с ростом производственной программы конверсии урана.

Вместе с тем в АО «СХК» исторически развивалось неурановое направление, связанное с разработкой технологий и оборудования для производства неорганических фторидов: гексафторида вольфрама, тетрафторбората лития, гексафторфосфата лития, трифторида бора, трифторида хлора, поликарбонфторидов и т.д.

АО «СХК» также имеет богатый опыт и компетенции в области фторидных технологий по направлению общепромышленной деятельности, накопленные на комбинате за весь период его существования. Имеется своя экспериментальная база, на которой не только разрабатываются и испытываются фторидные технологии, но и производились или производятся в настоящее время опытные партии фторидной продукции. Разработаны и освоены технологии получения:

- нетипичных фторидов, таких как гексафторид ксенона (XeF_6), гептафторид йода (IF_7), трифторид хлора (ClF_3) и других, а также фторидов практически любых химических элементов;
- гексафторида вольфрама (WF_6), а также изделий из металлического вольфрама с использованием CVD-процесса («Chemical Vapor Deposition»);
- ионогенных солей ГФФЛ, ТФБЛ и ГБЛ-электролита на его основе для химических источников тока;
- терморасширенного фторграфита (ТРФГ) для применения в медицинских целях (раневые повязки, адсорбенты);
- переработки ильменитового концентрата до диоксида титана по аммонийно-фторидной технологии
- производство поликарбонфторидов и другие.

За последнее время АО «СХК» расширяет перечень видов перерабатываемого сырья, и работает как с российскими, так и зарубежными поставщиками. В связи с четким ориентиром АО «ТВЭЛ» на расширение доли рынка компании на мировом уровне, количество перерабатываемых видов сырья в АО «СХК» будет увеличиваться. Кроме того, рост потребности развития технологий и производств,

направленных на импортозамещение в области общепромышленной деятельности привел к необходимости создания на базе АО «СХК» научно-технического центра (НТЦ).

Научно-технический центр в настоящее время ведет работы по трем основным направлениям: конверсия, новые направления бизнеса (общепромышленная деятельность) и новые виды топлива, технологии переработки РАО и ОЯТ. Основными задачами НТЦ являются:

1. Укрепление конкурентного преимущества комбината и отрасли в целом за счет высокотехнологичной инфраструктурной базы, высококвалифицированного персонала, обеспечения выполнения исследовательских проектов и разработок с ориентиром на глобальные прорывные и стратегические направления, высокое качество и результативность научных исследований и разработок.

2. Осуществление интеграционной деятельности с организацией трансфера знаний и созданных технологий до завершающей стадии проектов – выпуска готовой целевой продукции.

3. Проведение исследований, разработка и освоение технологий для выпуска новых видов продукции, улучшение качества продукции, повышение технико-экономических показателей действующих производств АО «СХК» и внедряемых.

Таким образом, Сибирский химический комбинат в настоящее время реализовывает направления не только по росту качества продукции и производственных мощностей, но занимается развитием научно-технического потенциала с целью выхода на рынки с новыми видами продукции и предоставления услуг.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ФТОРПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Гнеденков С.В.¹, Синебрюхов С.Л.¹, Бузник В.М.,^{1,2}
Цветников А.К.¹, Гнеденков А.С.¹**

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва
svg21@hotmail.com

Уникальные свойства фторполимеров (ФП) предопределили их разноплановое применение во многих промышленных областях: в атомной, химической, авиационной, судоремонтной, судостроительной промышленности, машиностроении, электротехнике, в транспортной сфере, в спорте и медицине. Основным фактором, сдерживающим активизацию применения ФП является их высокая стоимость, и потому актуален поиск способов уменьшения их массовой доли в товарных продуктах. В этой связи представляется эффективным нанесение на детали и механизмы тонких фторполимерных покрытий, что обеспечивает повышение эксплуатационных свойств изделий, но не приводит к существенному удорожанию производимой продукции.

Системные и комплексные исследования процессов модификации поверхности металлов и сплавов, развёрнутые в Институте химии ДВО РАН, позволили разработать новое научное направление, связанное с формированием функциональных композиционных полимерсодержащих материалов и гибридных покрытий нового типа. С использованием оригинальной технологии термоградиентного синтеза и знакопеременной импульсной поляризации, реализуемой в процессе плазменного электролитического оксидирования (ПЭО), были разработаны новые способы формирования гибридных структур, содержащих в поверхностном пористом слое покрытия наноразмерные порошки различных низкомолекулярных фракций политетрафторэтилена, что существенно расширяет область практического использования обрабатываемых материалов. Более того, разработанная технология газодинамической термодеструкции, обеспечивающая термоградиентный синтез фторполимерных наночастиц, принципиально решала вопрос утилизации отходов фторопласта-4.

Нанесение на металлы и сплавы функциональных композиционных слоёв и гибридных фторполимерных покрытий, обладающих антикоррозионными, антинакипными, антифрикционными, биоактивными, биоинертными, гидрофобными и антиобледенительными свойствами, существенно расширяет арсенал методов модификации поверхности различных материалов. На основе полученных в Институте химии ДВО РАН результатов разработаны промышленные технологии, внедрённые на ряде ведущих заводов судоремонтного, судостроительного профиля РФ. Так, на АО «ДВЗ «Звезда» внедрена технология формирования композиционных полимерсодержащих функциональных покрытий, разработанная в отделе электрохимических систем и процессов модификации поверхности ИХ ДВО РАН. Установлен механизм физико-химических процессов, происходящих на границе раздела, агрессивная среда/композиционное покрытие/сплав и определяющих свойства функциональных слоёв на титановых, магниевых, алюминиевых сплавах, в том числе полученных по аддитивной технологии лазерной порошковой наплавки. Полученные научные результаты ориентированы на внедрение новых материалов и технологий в судостроительную, судоремонтную, ракетно-космическую, автомобильную промышленность, приборостроение и медицину.

Материалы исследований опубликованы в десяти монографиях и более чем в пятистах публикациях высокорейтинговых отечественных и международных журналов, по этой тематике защищено пять докторских и девять кандидатских диссертаций.

Источники финансирования. Электрохимические и технологические исследования проводились в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWFN(0205)-2022-0001). Синтез материалов и изучение защитных свойств покрытий были выполнены при поддержке Гранта РНФ (проект № 20-13-00130).

Список литературы:

1. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Сергиенко В.И. Композиционные многофункциональные покрытия на металлах и сплавах, формируемые плазменных электролитическим оксидированием. Владивосток: Дальнаука, 2013. 460 с. (монография)
2. Адаменко Н.А., Бузник В.М., Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Машталяр Д.В. и др. Фторполимерные материалы: монография. Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с. (монография)
3. Физико-химические основы локальной гетерогенной коррозии магниевых и алюминиевых сплавов: монография / А.С. Гнеденков, С.Л. Синябрюхов, В.С. Филонина, В.И. Сергиенко, С.В. Гнеденков; под общ. ред. С.В. Гнеденкова. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2022. 424 с. (монография)
4. Трибологические и полифункциональные покрытия на металлах // Арктическое материаловедение: Состояние и развитие: монография / под ред. В.М. Бузника, Е.Н. Каблова, С.М. Алдошина. М.: Изд. центр РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина. 2021. С. 142–148. (коллективная монография)

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ $Pb_{1-x}Ca(Sr)_xF_2$ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕНИЙ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ-ГАЗ

Гулина Л.Б.¹, Привалов А.Ф.², Толстой В.П.¹, Мурин И.В.¹

¹ Кафедра химии твердого тела Санкт-Петербургского государственного университета, г. Санкт-Петербург

² Институт физики конденсированного состояния вещества Технического университета, г. Дармштадт
l.gulina@spbu.ru

Материалы на основе неорганических фторидов находят широкое применение в биомедицине, оптике, ионике. Хорошо известно, что изовалентно допированные бинарные фториды металлов, например, состава $Pb_{1-x}M_xF_2$ где $M - Ca, Sr, Ba$ со структурой флюорита часто демонстрируют более высокие транспортные характеристики по сравнению с чистым $\beta-PbF_2$ [1]. Кроме состава, значительное влияние на подвижность ионов фтора в неорганических фторидах оказывают размерный фактор, морфология, значение площади поверхности [2, 3]. Для создания новых материалов с контролируемыми транспортными свойствами представляется актуальным развивать перспективные экспериментальные методы получения бинарных фторидов металлов. При этом особое внимание следует уделить совершенствованию низкотемпературных методов «мягкой» химии, позволяющих контролировать состав, структуру, свойства и морфологию материалов.

В докладе рассматривается возможность получения кристаллов бинарных фторидов состава $Pb_{1-x}M_xF_2$ где $M - Ca, Sr$ в результате взаимодействия и кристаллизации на поверхности раствора смеси солей металлов $Pb/Ca(Sr)$ под действием газообразного HF . При синтезе на границе раздела реализуется ряд пространственных и диффузионно-кинетических ограничений, управляя которыми возможно осуществить синтез кристаллов с нетипичной формой, например, полых структур [4]. Примерами объектов с подобной морфологией и кристаллической структурой флюорита могут служить бинарные фториды $Pb_{1-x}Ca_xF_2$ и $Pb_{1-x}Sr_xF_2$, СЭМ изображения которых приведены на рисунке 1 а, б соответственно.

На основе экспериментальных данных и результатов исследования продуктов реакции методами оптической и электронной микроскопии, микроанализа, РФЭС, РФА предлагается модель образования кристаллов с подобной морфологией, а также приводятся результаты исследования подвижности ионов фтора в полых кристаллах $Pb_{1-x}Sr_xF_2$, полученные с помощью спектроскопии ЯМР.

В заключение доклада делается вывод о перспективах использования развиваемого метода синтеза для получения неорганических материалов с фторионной проводимостью.

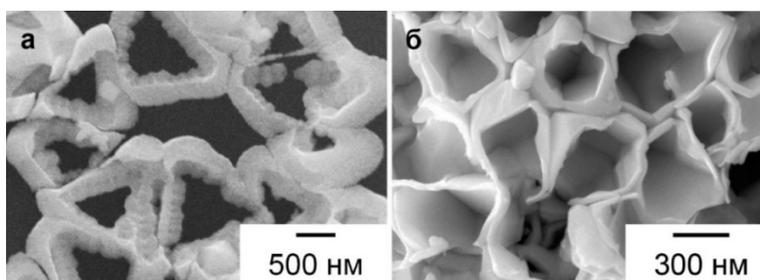


Рис. 1. СЭМ изображения кристаллов $Pb_{1-x}Ca_xF_2$ (а) и $Pb_{1-x}Sr_xF_2$ (б), полученных в результате обработки парами HF поверхности растворов $Pb(NO_3)_2/Ca(NO_3)_2$ и $Pb(CH_3COO)_2/Sr(CH_3COO)_2$ соответственно

Список литературы:

1. Бучинская, И. И.; Федоров, П. П. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 404.
2. Gulina, L. B.; Weigler, M.; Privalov, A. F.; Kasatkin, I. A.; Groszewicz, P. B.; Murin, I. V.; Tolstoy, V. P.; Vogel, M. // Solid State Ionics. 2020. V. 352. 115354.
3. Гулина, Л. Б.; Толстой, В. П.; Мурин, И. В. // Журнал неорганической химии. 2024. Т. 69. № 3. В печати.
4. Gulina, L. B.; Kasatkin, I. A.; Tolstoy, V. P.; Danilov, D. V.; Platonova, N. V.; Murin, I. V. // CrystEngComm. 2023. V. 25. P. 6644.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

Кузнецов С.В., Федоров П.П.

Институт общей физики им.А.М. Прохорова Российской академии наук, г.Москва

kouznetzovsv@gmail.com

В докладе представлены результаты по синтезу и характеристике нанопорошков, композитов на их основе, монокристаллов и оптических керамик на основе фторидов.

Разработаны лазерные фторидные керамики на основе щелочноземельных фторидов, легированных редкоземельными элементами, методами глубокой пластической деформации монокристаллов и горячего прессования порошков [1]. Представлен обзор текущего состояния [2].

Определены условия устойчивости фронта кристаллизации и выращивания монокристаллов высокого оптического на основе фторидов щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными фторидами [3].

Разработаны методики синтеза наночастиц фторидов на основе щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными элементами для их использования в качестве ап-конверсионных люминофоров. Проведена физико-химическая и спектроскопическая характеристика с измерением квантовых выходов люминесценции в широком диапазоне плотностей мощности накачки. Определены составы, демонстрирующие наибольшие величины квантового выхода ап-конверсионной люминесценции для использования в качестве биовизуализации, скрытой маркировки и термометрии [4-8].

Разработаны референсы ап-конверсионной люминесценции на основе монокристаллов фторидов для точного определения квантовых выходов ап-конверсионной люминесценции наночастиц и дисперсий на их основе без использования трудоемких методик, основанных на интегрирующей сфере [9-10].

Синтезированы и исследованы люминесцентные пленочные композиты на основе наночастиц наоцеллюлозы с нанопленками целлюлозы с внедренными люминесцентными частицами фторидов. Определены условия получения гидрофобных и гидрофильных, хрупких и гибких композитов для использования в качестве элементов фотоники [11-12].

Разработаны новые классы материалов для алмазной фотоники на основе наночастиц фторидов, внедренных в пленки алмазов. Определены условия синтеза и требования к наночастицам для достижения интенсивного люминесцентного отклика [13-15].

Список литературы:

1. Fedorov P.P., Kuznetsov S.V., Osiko V.V. Elaboration of nanofluorides and ceramics for optical and laser applications. / Chapter in the book "Photonic & Electronic Properties of Fluoride Materials" Ed. A. Tressaud, K. Poepelmeier, Print Book pp.7-31 2016.
2. Kuznetsov S.V., Aleksandrov A.A., Fedorov P.P. // Inorganic Materials. 2021. V. 57. P. 555.
3. Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. // Inorganic Materials. 2008. V. 44, P.1434.
4. Kuznetsov S.V., Ermakova Yu., Voronov V., Fedorov P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A. // J. Mat. Chem. C. 2018. V. 6, P. 598.
5. Pominova D.V., Proydakova V.Yu., Romanishkin I.D., Ryabova A.V., Grachev P.V., Makarov V.I., Kuznetsov S.V., Uvarov O.V., Voronov V.V., Yaprntsev A.D., Ivanov V.K., Loschenov V.B. // Laser Physics Letters. 2020. V. 17. P. 125701
6. Pominova D., Proydakova V., Romanishkin I., Ryabova A., Kuznetsov S., Uvarov O., Fedorov P., Loschenov V. // Nanomaterials. 2020. V. 10. P. 1992.
7. Singh R., Madirov E., Busko D., Hossain I.M., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Kuznetsov S.V., Farooq A., Gharibzadeh S., Paetzold U.W., Richards B.S., Turshatov A. // ACS Applied Materials & Interfaces. 2021. V.13. P. 54874.
8. Brites C.D.S., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Carlos L.D. // Eur. J. Inorg. Chem. 2020. V.2020. P. 1555.

9. Madirov E., Busko D., Cardona F.A., Hudry D., Kuznetsov S.V., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Alexandrov A.A., Howard I.A., Richards B.S., Turshatov A. // *Advanced Photonics Research*. 2022. #2200187.
10. Reig D.S., Grauel B., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Fedorov P.P., Busko D., Howard I.A., Richards B.S., Resch-Genger U., Kuznetsov S., Turshatov A., Würth C. // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. P.4093.
11. Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Ivanov V.K., Voronov V.V., Yapryntsev A.D., Lyapin A.A., Chernova E.V., Pynenkov A.A., Nishchev K.N., Gainutdinov R.V., Bogach A.V., Fedorov P.P. // *Cellulose*. 2021. V. 28. P. 10841.
12. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Yapryntsev A.D., Lyapin A.A., Pynenkov A.A., Nishchev K.N., Chernova E.V., Petukhov D.I., Kuryakov V.N., Gainutdinov R.V., Ivanov V.K. // *Carbohydrate polymers*. 2020. V. 250. #116866.
13. Sedov V., Kuznetsov S., Martyanov A., Ralchenko V. // *Functional Diamond*. 2022. V.2:1. P. 53.
14. Sedov V.S., Kuznetsov S.V. et al. // *Diamond and Related Materials*. 2017. v.72. P. 47.
15. Sedov V., Kuznetsov S. et al. // *ACS Appl. Nano Mater*. 2020. V.3. P.1324.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ В МУЛЬТИСЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И МЕДИЦИНСКОЙ ДИАГНОСТИКИ

**Паршина А.В.¹, Сафронова Е.Ю.², Ельникова А.С.¹, Юрова П.А.², Жучков Т.Р.¹,
Халлыев Ы.Ш.¹, Бобрешова О.В.¹**

¹ Воронежский государственный университет, г. Воронеж

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва
parshina_ann@mail.ru

Современные требования к контролю качества фармацевтической продукции и тенденции развития персонализированных подходов к профилактике, ранней диагностике и лечению социально-значимых заболеваний, обуславливают необходимость разработки инструментальных методов, позволяющих выполнять надежный анализ биологически активных сред быстро, без использования реагентов и дорогостоящего оборудования. Применительно к анализу реальных сред мультисенсорные системы могут быть более универсальными по сравнению с большинством традиционных методов, поскольку проявляют перекрестную чувствительность к различным неорганическим и органическим ионам [1]. Это становится возможным при объединении в массив достаточного числа сенсоров на основе мембран, отличающихся сродством к компонентам исследуемой среды. В этой связи поиск новых сенсорных материалов и разработка подходов, позволяющих направленно варьировать их чувствительность к широкому кругу аналитов, являются принципиально важными для расширения областей применения мультисенсорных систем.

Для разработки сенсорных материалов с управляемой микроструктурой, биосовместимостью, устойчивостью к хемо- и биоотравлению, большой интерес представляют перфторированные сульфокислотные полимерные (ПФСП) мембраны [2]. В электрохимических сенсорах ПФСП могут служить для стабилизации наночастиц каталитического слоя, защиты материала сенсора от отравления, а также для иммобилизации аптамеров [3,4]. В этих случаях специфичность сенсоров обеспечивается свойствами модификаторов, а природа аналитов может быть различной. В мультисенсорных системах, функционирующих на основе оценки потенциала Доннана (ПД), ПФСП мембраны могут выступать в качестве основного чувствительного элемента, при этом требуемые сорбционные и транспортные свойства в отношении неорганических и низкомолекулярных органических ионов достигаются оптимизацией состава дисперсий полимеров и условий формирования пленок [5], а также введением в их поры наночастиц различной природы [6,7].

Разработаны потенциометрические мультисенсорные системы с ПД-сенсорами для определения компонентов противомикробных препаратов широкого спектра действия с помощью ПФСП мембран, содержащих функционализированные углеродные нанотрубки (УНТ) и высокомолекулярные допанты (поли-3,4-этилендиокситиофен, полианилин). Композиционные мембраны получали методом отливки из дисперсий ПФСП и УНТ, поверхность которых предварительно модифицировали карбокси-, сульфо- или (3-аминопропил)триметоксисиланольными группами [6]. При этом варьировали концентрацию УНТ и их поверхностных групп, а также режим ультразвукового воздействия на дисперсии. Синтез поли-3,4-этилендиокситиофена и полианилина в порах мембран осуществлялся методом окислительно-восстановительной полимеризации [7]. Варьируемыми факторами были концентрации растворов прекурсоров, порядок обработки ими мембраны и условия гидротермальной обработки полученных мембран. Массивы перекрестно чувствительных ПД-сенсоров на основе композиционных мембран апробированы для контроля качества комбинированных препаратов на основе сульфаметоксозола и триметоприма, а также препаратов сульфациетамида, подвергшихся воздействию УФ-излучения с образованием сульфаниламида в качестве одного из продуктов дегградации. Достигнуты низкие значения

предела обнаружения аналитов (до $8.5 \cdot 10^{-8}$ М) и высокая точность их определения (погрешность 1.2-5% при относительном стандартном отклонении 5-9%) без предварительного разделения или дериватизации. Подобраны условия регенерации и хранения мембран, обеспечивающие долговременную стабильность характеристик сенсоров.

Для определения низкомолекулярных биомаркеров вирусных заболеваний (N-ацетил-L-метионина, L-карнитина и L-лизина) разработаны перекрестно чувствительные ПД-сенсоры на основе мембран, полученных из дисперсий ПФСП с длинной и короткой боковой цепью в N-метил-2-пирролидоне и смеси изопропилового спирта с водой [5]. Установлены взаимосвязи между характеристиками дисперсий полимеров, формируемых из них мембран и организованных на их основе ПД-сенсоров. Погрешность совместного определения ионов трех биомаркеров в растворах, имитирующих слюну человека, с помощью мультисенсорной системы составила 3-18%, а их группового определения с помощью отдельных сенсоров – 0.3-9%. Повторная градуировка сенсоров после длительного контакта с биологически активными средами показала высокую устойчивость мембран к отравлению.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

Список литературы:

1. Savosina J., Agafonova-Moroz M., Naumov A., Nikolaev A., Lumpov A., Babain V., Legin A., Olivieri A., Parastar N., Kirsanov D. // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2023. V. 380. P. 133315.
2. Апель П.Ю., Велизаров С., Волков А.В., Елисеева Т.В., Никоненко В.В., Паршина А.В., Письменская Н.Д., Попов К.И., Ярославцев А.Б. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 2. С. 81-106.
3. Mohammadzadeh Kakhki R. // *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2023. P. 1-18.
4. Kim M., Park J., Park H., Jo W., Lee W., Park J. // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2023. V. 11. №. 18. P. 6844-6855.
5. Parshina A.V., Safronova E.Y., Novikova S.A., Stretton N., Yelnikova A.S., Zhuchkov T.R., Bobreshova O.V., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes*. 2023. V. 13. №. 8. P. 701.
6. Parshina A., Yelnikova A., Safronova E., Kolganova T., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // *Polymers*. 2023. V. 15. №. 12. P. 2682.
7. Parshina A., Yelnikova A., Kolganova T., Titova T., Yurova P., Stenina I., Bobreshova O., Yaroslavtsev A. // *Membranes*. 2023. V. 13. № 3. P. 311.

РОЛЬ ЭЛЕКТРЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В МОДИФИЦИРОВАНИИ ФТОРПОЛИМЕРОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ

Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва
yabl1@yandex.ru

Обработка полимерных материалов в низкотемпературной плазме для улучшения их адгезионных свойств и смачивания широко используется в промышленности. Основными преимуществами плазмохимического способа обработки, по сравнению с химической обработкой, являются следующие: модифицированию подвергается только поверхностный слой материала без изменения его объемных свойств, при этом расходуется незначительное количество химических материалов и энергии, и практически не загрязняется окружающая среда [1]. Однако, полимерные материалы после плазмохимического модифицирования проявляют нестабильность свойств: наблюдается эффект восстановления гидрофобности и ухудшение адгезионных свойств с течением времени [2]. Угол смачивания исходно гидрофобных полимеров после обработки снижается существенно, т.е. поверхность становится гидрофильной, и затем, после некоторого времени хранения, угол смачивания возрастает в ряде случаев практически до исходного значения. Установление причины такой нестабильности свойств поверхности обработанных в низкотемпературной плазме полимеров является весьма важным, особенно для практических применений. Несмотря на большое количество работ, посвященных вопросам улучшения смачиваемости и стабилизации свойств поверхности полимеров, в литературе, по нашему мнению, недостаточно внимания уделяется эффекту появления поверхностного заряда, или электретного состояния, в полимерах, обработанных в плазме. Причиной гидрофилизации, как указывается в публикациях, является изменение химического состава поверхности, а ключевым фактором в увеличении смачиваемости является увеличение количества полярных кислородсодержащих групп в поверхностном слое полимера. Однако, как было установлено, концентрация полярных групп в поверхностном слое не изменяется при хранении в течение длительного времени. Это свидетельствует о том, что восстановление гидрофобности происходит без изменения концентрации полярных групп, и, следовательно, увеличение содержания полярных групп не есть единственная причина гидрофилизации поверхности при плазменной обработке [3,4].

Целью данной работы является установление влияния электретного состояния, возникающего в пленках ПТФЭ, обработанных в тлеющем разряде постоянного тока, на свойства этих пленок, и в частности, на гидрофильность и адгезионные свойства. В данной работе было изучено изменение угла смачивания водой и электретных свойств поверхности, а именно поверхностного заряда, при хранении обработанных в плазме образцов ПТФЭ в воздушной среде с различной относительной влажностью. Было показано, что краевой угол при хранении полимеров в средах с относительной влажностью 1, 33, 75% увеличивается, и после примерно 100 часов стабилизируется на величине 80-90°, что меньше, чем значение угла смачивания необработанной пленки ПТФЭ, составляющее 114°. Чем выше влажность, тем быстрее и до более высоких значений растет угол смачивания. Было показано, что эффективная плотность поверхностного заряда уменьшается со временем. Этот результат объясняется хорошо известным эффектом стекания поверхностного заряда по адсорбированному слою воды.

В данной работе представлен механизм увеличения смачиваемости полимеров, обработанных в плазме, как результат накопления электрических зарядов в поверхностном слое. Появление зарядов в пленках ПТФЭ при обработке в плазме может быть связано с образованием свободных фторалкильных радикалов. Высокое сродство к электрону данных радикалов дает возможность образования зарядов в поверхностном слое за счет электронов, осажденных на поверхность из плазмы, а также фотоэлектронов, образованных в результате воздействия вакуумного ультрафиолетового излучения плазмы на полимер. Заряды в поверхностном слое могут локализоваться на дефектах поверхностного слоя, а также на границах аморфной и кристаллических фаз полимера. Стабильность этих зарядов достаточно высока [5].

В данной работе приводятся расчеты относительного вклада межмолекулярного взаимодействия между молекулами воды и зарядами, а также молекулами воды и полярными карбонильными группами, образовавшимися на поверхности ПТФЭ после плазменной обработки [6]. Расчеты показывают, что заряд-дипольное взаимодействие более чем на порядок превосходит диполь-дипольное взаимодействие, на основании чего можно сделать вывод о вкладе зарядов в появление гидрофильности полимеров, обработанных в плазме.

Таким образом, наблюдаемая корреляция между смачиваемостью и эффективной плотностью поверхностного заряда пленок ПТФЭ, обработанных в плазме [7], а также проведенные модельные расчеты, позволяют утверждать, что поверхностный заряд играет существенную роль в смачивании полимеров, обработанных в плазме.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006

Список литературы:

1. Cvelbar U., Walsh J. L., Černák M., de Vries H. W., Reuter S., Belmonte T., Weltmann K. D. // Plasma Processes and Polymers. 2019. V.16. P. 1700228.
2. Primc G., Mozetič, M. // Polymers. 2022. V. 14. P. 2496.
3. Vandenbossche, M., Hegemann, D. // Current Opinion in Solid State and Materials Science. 2018. V. 22. P. 26.
4. Ghobeira R., Tabaei, P. S. E., Morent, R., De Geyter, N. // Surfaces and Interfaces. 2022. V. 31. 102087.
5. Rychkov D., Yablokov M. Rychkov A. // Applied Physics A: Materials Science & Processing. 2012. V. 107. P. 589.
6. Израелашвили. Д. Межмолекулярные и поверхностные силы. // М.: «Научный мир». 2011. 456 с.
7. Яблоков М.Ю., Пискарев М.С., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. С. 235.



ФТОРИДНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

**ПРИВИТЫЕ АНИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА
ОСНОВЕ АМИНИРОВАННОГО
ПОЛИХЛОРЕТИЛСТАДИОЛА
И ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ****Бондаренко К.А.^{1,2}, Манин А.Д.^{1,2}, Юрова П.А.¹, Стенина И.А.¹, Ярославцев А.Б.¹**¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва² Высшая школа экономики, г. Москва*bondarenko541@yandex.ru*

Одной из главных тенденций современного производства является обеспечение экологической чистоты и минимизации отходов. Поскольку одним из источников загрязнений являются сточные воды, возникает потребность их возвращения в производственный цикл с извлечением содержащихся в них ценных компонентов. Для обеспечения такого подхода наиболее целесообразно использование электрохимических технологий, в первую очередь электродиализа с использованием высокоселективных мембран. В современных электродиализных установках обычно используются сравнительно дешевые гетерогенные мембраны, которые получают прессованием или прокаткой ионообменной смолы (обычно на основе функционализированного полистирола) и связующего (например, полиэтилена). Однако при этом между гранулами используемых компонентов сохраняются довольно объемные поры с размером порядка одного микрометра, наличие которых определяет низкую селективность гетерогенных мембран [1]. В связи с этим возникает потребность в создании более дешевых катионо- и анионообменных мембран. Недавно мы описали их высокую эффективность в установках обратного электродиализа [2]. Кроме того, известно, что повышение селективности можно добиться при использовании фторсодержащих мембран, отличающихся повышенной гидрофобностью. Целью данной работы был синтез новых анионообменных мембран с использованием фторсодержащих матриц и исследование возможности их использования в процессе электродиализного обессоливания.

Разработан метод получения новых анионообменных радиационно-привитых мембран на основе аминированного полихлорметилстирола и фторированных гамма-облученных пленок политетрафторэтилена (ЭТФЭ) и поливинилиденфторида (ПВДФ). Путем варьирования времени и температуры синтеза получен ряд радиационно-привитых анионообменных мембран. Полученные мембраны охарактеризованы с помощью импедансной и ИК-спектроскопии в режиме НПВО. В области 700 см^{-1} появляются С-Н колебания бензольного кольца полихлорметилстирола, а после проведения реакции аминирования на ИК-спектрах исследуемых мембран появляются колебания $\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3$ групп в районе 1480 см^{-1} . Успешность проведения синтеза также подтверждена полученными значениями влагопоглощения, ионообменной емкости и ионной проводимости. При увеличении степени прививки для обоих типов мембран наблюдается закономерное увеличение влагопоглощения, ионообменной емкости, обусловленных ростом содержания четвертичных аминогрупп, а также ионной проводимости.

С использованием полученных анионообменных мембран проведены модельные электродиализные эксперименты по обессоливанию многокомпонентных смесей электролитов хлорид-сульфат и нитрат-сульфат и нитрат-хлорид по методике, описанной в работе [3]. Показано, что исследуемые мембраны обладают специфической селективностью к транспорту нитрат-ионов. Данная особенность объясняется отсутствием вторичной пористости и гидрофобными свойствами матрицы исходных гамма-облученных пленок. Таким образом, продемонстрирована эффективность подхода к синтезу анионообменных мембран с повышенной селективностью на основе фторсодержащих полимерных матриц.

Исследования проведены при поддержке Российского научного фонда № 23-43-00138.

Список литературы:

1. Kononenko N., Nikonenko V., Grande D., Larchet C., Dammak L., Fomenko M., Volfkovich Y. // Adv. Colloid Interface Science. 2017. V.246 P. 196.
2. Golubenko D.V., Van der Bruggen B., Yaroslavtsev A.B. // Journal of Power Sources. 2021. V.511, N230460.
3. Golubenko D.V., Manin A.D., Wu L., Xu T., Yaroslavtsev A.B. // Desalination. 2024. V. 573. N 117178.

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЛЬТРОВ С ФТОРОПЛАСТОВЫМ ВОЛОКНИСТО-ПОРИСТЫМ МАТЕРИАЛОМ «ГРИФТЕКС» ДЛЯ ОЧИСТКИ КОМПРЕМИРОВАННОГО УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА

Гракович П.Н., Шумская В.Ю, Иванов Л.Ф., Жандаров С.Ф

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси, г. Гомель

grapn@rambler.ru

Компримированный CO_2 широко используется в химической промышленности, например при синтезе карбамида. Для его сжатия используются поршневые или центробежные компрессоры. Как правило, технический газ содержит значительное количество муравьиной, уксусной кислот, а так же воды. При производстве карбамида требуется сжать CO_2 до давления 20...25 МПа, для чего используются 5-ступенчатые поршневые компрессора или турбины с 2-ступенчатыми дожимными поршневыми компрессорами. Применение поршневых компрессоров приводит к попаданию в сжатый углекислый газ смазочного масла, что снижает качество карбамида или карбамидо-аммиачной смеси.

Проблема очистки CO_2 связана с тем, что при температуре 31 °С и давлении 7,38 МПа. он переходит в сверхкритическое состояние. Будучи одним из самых мощных растворителей, сверхкритический углекислый газ растворяет любое нефтяное масло и воду, что исключает наличие в нем аэрозолей и, соответственно, использование сепарационных методов для его очистки. Улавливание аэрозолей возможно только до перехода CO_2 в сверхкритическое состояние.

Работа проводилась по инициативе ОАО «Гродно-Азот» в цехе «Карбамид-2», где установлены 5 компрессоров 4ГМ-16-100/200 с паспортной производительностью 6080 $\text{nm}^3/\text{час}$ (около 12 тонн/час) CO_2 и реальной – 5300...5500 $\text{nm}^3/\text{час}$. После холодильника 3-й ступени сжатия температура двуокиси углерода газа составляла 40-45 °С, а давление - 3,1 МПа. В этих условиях содержащаяся в газе вода и масло находятся в виде аэрозоля.

В ходе работы нами была рассчитана необходимая эффективная площадь фильтрации, количество фильтр-элементов (ФЭ) и их конструкция, а так же эскизный проект фильтра-сепаратора. Рабочий проект сепараторов с привязкой к конкретному месту цеха и изготовление двух корпусов выполнили специалисты ОАО «Гродно-Азот», имеющие соответствующие лицензии на проектирование и изготовление сосудов под давлением.

Разработанные в Институте ФЭ «Гриф-К» представляют собой с многослойную конструкцию из слоев жесткого волокнисто-пористого полипропилена, выполняющих функции коалесцера и дренажного слоя, обеспечивающего удаление собранной жидкости. Главным сепарационным слоем ФЭ был слой волокнисто-пористого фторопласта «Грифтекс» толщиной около 3 мм, полученный методом лазерной абляции фторопласта-4 в вакууме. При высокой пористости (около 85%) «Грифтекс», обладает развитой поверхностью (около 4 $\text{m}^2/\text{г}$) и уникальной гидрофобностью (угол смачивания водой 135...140°). Внешний вид материала Грифтекс показан на рис.1, а схема сепаратора - на Рис. 2.

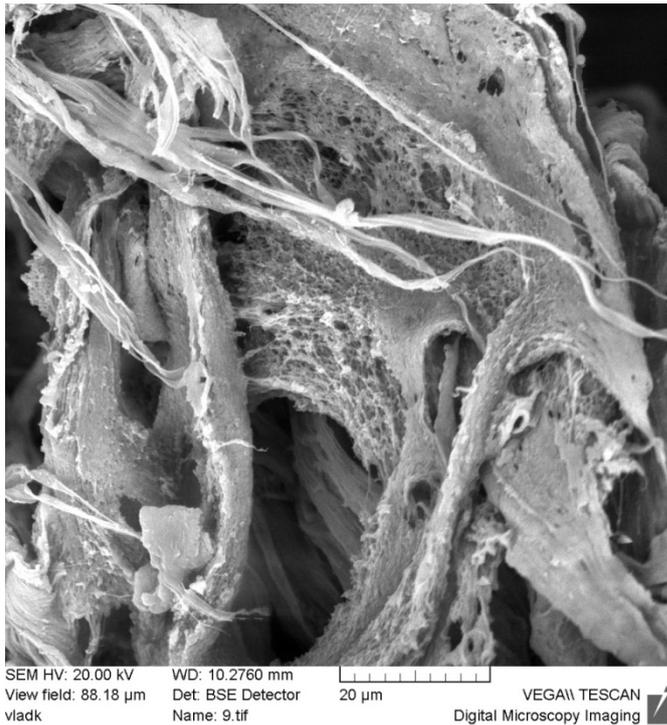


Рис. 1 Волокнисто-пористый «Грифтекс»

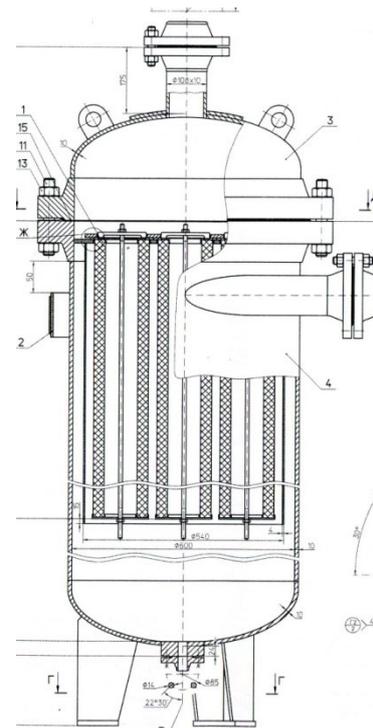


Рис. 2 Схема сепаратора для ФЭ «Гриф-К»

Опытно-промышленные испытания сепараторов с ФЭ «Гриф-К» проходили с начала января 2022 по февраль 2023. Сепараторы были установлены на компрессоры поз. К-302 и К-303 и за время испытаний отработали около 340 суток, в т.ч. в различных комбинациях с другими компрессорами, в т.ч. не имеющих системы очистки. В ходе испытаний было установлено, что установка сепараторов с ФЭ «гриф-К»:

- Не повлияла на производительность компрессоров и агрегатов синтеза карбамида;
- Оказалась чрезвычайно эффективной для улавливания воды в углекислом газе. Общий объем кислой (рН 3,9...4) воды составил около 50 л в сутки;
- Обеспечила снижение содержания смазочного масла после 3-й ступени примерно на 75%, а в карбамиде - примерно на 25%;
- За счет снижения количества агрессивной кислой воды снизилась коррозия цилиндров и особенно коробок клапанов 4-й и 5-й ступеней компрессоров. За время испытаний сепараторов по этой причине на ремонт компрессора не останавливались.

Руководством ОАО «Гродно-Азот» принято решение о комплектации ФУ с ФЭ «Гриф-К» остальных компрессоров цеха Карбамид-2, а так же цеха Карбамид-4 с турбиной на первой стадии сжатия.

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кириухин Д.П.

ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

kir@icp.ac.ru

В результате радиационно-инициированной теломеризации тетрафторэтилена (ТФЭ) в ряде растворителей получены растворы теломеров $R_1(C_2F_4)_nR_2$ с различными концевыми функциональными группами R_1 и R_2 [1, 2]. Значение n зависит от исходной концентрации ТФЭ в растворе, типа растворителя и условий проведения реакции. Различные концевые группы R_1, R_2 определяют свойства полученных теломеров (растворимость, адгезию, антифрикционные, гидрофобные и др. свойства). Рассмотрены перспективные направления использования теломеров ТФЭ: 1) получение функциональных гибридных полимерных композиционных материалов на основе эпоксидных связующих и функционализированных нанотрубок для авиационной и ракетной техники; 2) для гидрофобизации высокопористых материалов на основе кварцевых волокон (ТКВ и ТЗМК-10) и покрытий на основе фторлаков, в том числе за счет регулирования шероховатости поверхности; 3) новая технология изготовления стеклополимерных композиционных материалов, 4) физико-химические основы и технологии придания полиэфирным текстильным материалам гидрофобности, 5) формирования защитных композиционных покрытий на металлах и сплавах с использованием плазменного электролитического оксидирования (ПЭО); 6) модификация свойств природных целлюлозосодержащих композиционных материалов (в том числе, гидрофобизация пленок целлюлозы из стебля борщевика Сосновского); 7) новые гидрофобные материалы с высокими эксплуатационными характеристиками, позволяющие существенно расширить возможности практического применения меламиновых губок; 8) модифицирование эпоксидного углепластика; 9) новые функциональные нанокompозитные материалы на основе оксидов цинка; 10) новый композиционный материал трибологического назначения на основе полититаната калия; 11) модификация высокоэффективных энергетических композитов, 12) синтез новых теломеров ТФЭ с перфторированными концевыми функциональными звеньями. Анализ полученных результатов показывает, что синтезированные теломеры применимы для создания защитных покрытий и новых функциональных композитов и могут найти применение в экстремальных климатических условиях Арктики и космического пространства (низкие температуры, перепад температур, влажность, обледенение и др.), а также в таких отраслях промышленности, как автомобилестроение, авиастроение, создание высокотехнологичных изделий медицинского назначения.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. Регистрации FFSG-2024-0007).

Список литературы:

1. Фторполимерные материалы // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с. (гл. 4).
2. Кириухин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII. № 4. С. 12.

КОМПОЗИТНЫЕ ПРОТОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ ТИПА NAFION®, ПОЛУЧЕННЫЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МОНОМЕРОВ С НАНОАЛМАЗАМИ

Кульвелис Ю.В.¹, Лебедев В.Т.¹, Одинокоев А.С.², Примаченко О.Н.³, Швидченко А.В.⁴, Гофман И.В.³, Мариненко Е.А.³, Евлампиева Н.П.⁵

¹ Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
НИЦ «Курчатовский институт», г. Гатчина

² Российский научный центр «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург

³ Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

⁴ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

⁵ Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет, г. Санкт-Петербург
kulvelis_yv@pnpi.nrcki.ru

Развитие индустрии водородной энергетики требует усовершенствования свойств протонопроводящих мембран как важнейшего рабочего компонента топливного элемента. Наилучшим сочетанием электрохимических и прочностных свойств обладают перфторированные мембраны, содержащие сульфокислотные группы на концах боковых цепей фторсодержащего полимера, из которого формируется мембрана. Такие мембраны, как Nafion® (сополимер с длинными боковыми цепями) широко применяются в работе топливных элементов различных силовых установок. Мембраны Aquivion® (с короткими боковыми цепями) обладают большей протонной проводимостью, способны работать при повышенных температурах, и в настоящее время рассматриваются в качестве альтернативы мембран Nafion®.

Для улучшения проводящих свойств в мембраны вводят модификаторы – наночастицы с ионногенными группами на поверхности. Нами разработаны композиты на основе сополимеров типа Nafion® и Aquivion® с детонационными наноалмазами (ДНА), различающимися типами привитых ионных групп, знаками и величинами электрокинетического потенциала. Частицы ДНА вводились в состав мембраны на стадии полива раствора мембранного сополимера на подложку, предварительным смешиванием раствора сополимера с суспензией ДНА. При оптимальном содержании частиц ДНА в таких мембранах достигается увеличение протонной проводимости до 30% (при 50°C) вместе с упрочнением материалов [1-4] – перфторированных сополимеров с длинными и короткими боковыми цепями (типа Nafion® и Aquivion®), синтезированных водно-эмульсионным методом с использованием тетрафторэтилена (ТФЭ) и сульфосодержащих мономеров [5].

В настоящей работе авторы модифицировали водно-эмульсионный метод синтеза сополимера типа Nafion®, внедрив в его состав частицы детонационных наноалмазов на стадии сополимеризации. Были использованы наноалмазы с положительным зарядом поверхности и знаком ζ -потенциала (ДНА Z+), с поверхностью, покрытой атомами водорода, которые были наиболее эффективны при введении в состав мембран на стадии полива раствора.

В реакцию водную эмульсию мономера ФС-141 (перфтор-3,6-диоксо-4-метил-7-октен-сульфонилфторида), стабилизированного эмульгатором ПФНА (перфторнонаноат аммония), добавляли водную суспензию ДНА с избытком ПФНА, для сохранения стабильности системы. В ней при сополимеризации ФС-141 и ТФЭ получили полимерный коагулят, содержащий 4,1 вес. % ДНА. После очистки из него изготовили мембрану поливным способом. Полученная композитная мембрана продемонстрировала лабиринтную структуру с однородным распределением частиц ДНА (Рис. 1b,c), что свидетельствовало о высокой степени интеграции алмазов в сополимер. Напротив, в композитной мембране (3,1 вес. % ДНА Z+) на той же основе, но из готовых компонент, алмазы сильно агрегировали, образуя субмикронные и микронные включения (Рис. 1a).

Благодаря однородному распределению алмазов в мембране, приготовленной новым способом, в ней стало возможным образование дополнительных связных зон проводимости, где частицы ДНА соединяются в цепи, по поверхности которых могут мигрировать протоны. За счет этого протонная проводимость сохраняется на высоком уровне, в отличие от мембраны с неоднородной структурой, где проводимость резко падает из-за блокирования части полимерных ионных каналов алмазными агрегатами. При этом новая композитная мембрана обладает необходимой механической прочностью для применений в водородных топливных элементах.

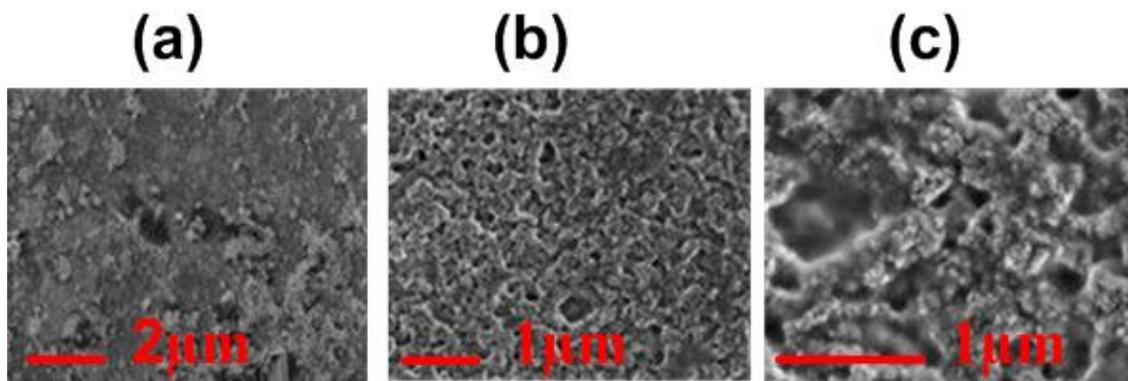


Рис. 1. СЭМ-изображения композитных мембран типа Nafion® с ДНА Z⁺: (а) композит получен смешиванием готовых компонентов; (b,c) композит получен сополимеризацией в присутствии алмазов.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 23-23-00129).

Список литературы:

1. Kulvelis Yu.V., Primachenko O.N., Odinsonov A.S., Shvidchenko A.V., Bayramukov V.Yu., Gofman I.V., Lebedev V.T., Ivanchev S.S., Vul A.Ya., Kuklin A.I., Wu B. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. P. 140.
2. Primachenko O.N., Kulvelis Yu.V., Odinsonov A.S., Glebova N.V., Krasnova A.O., Antokolskiy L.A., Nechitailov A.A., Shvidchenko A.V., Gofman I.V., Marinenko E.A., Yevlampieva N.P., Lebedev V.T., Kuklin A.I. // Membranes. 2022. V. 12. 827.
3. Shvidchenko A.V., Odinsonov A.S., Primachenko O.N., Gofman I.V., Yevlampieva N.P., Marinenko E.A., Lebedev V.T., Kuklin A.I., Kulvelis Yu.V. // Membranes. 2023. V. 13. 712.
4. Lebedev V.T., Kulvelis Yu.V., Shvidchenko A.V., Primachenko O.N., Odinsonov A.S., Marinenko E.A., Kuklin A.I., Ivankov O.I. // Membranes. 2023. V. 13. 850.
5. Primachenko O.N., Odinsonov A.S., Marinenko E.A., Kulvelis Yu.V., Barabanov V.G., Kononova S.V. // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. V. 244. 109736.

ПРОТОН-ПРОВОДЯЩИЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ДИГИДРОФОСФАТА ЦЕЗИЯ И ФТОР-ПОЛИМЕРОВ

Кунгурцев Ю.Е.^{1,2}, Багрянцева И.Н.^{1,2}, Пономарёва В.Г.¹

¹ ФГБОУ науки Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск.

² ФГАОУ ВО «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», г. Новосибирск.

k.e88@mail.ru

Среднетемпературные топливные элементы (ТЭ) на основе дигидрофосфата цезия - перспективные химические источники тока, работающие при температурах 230-300°C. Важным технологическим преимуществом таких ТЭ являются оптимальный рабочий диапазон температур с точки зрения кинетики электродных реакций, возможность использования менее чистого водорода, устойчивость Pt-содержащих катализаторов к различным примесям, что значительно сокращает расходы на очистку водорода от примесей. [1]. Дигидрофосфат цезия обладает высокими значениями протонной проводимости при 240°C $\sigma \sim 6 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что является одним из самых высоких значений протонной проводимости среди семейства соединений кислых солей щелочных металлов [2]. Однако протонная мембрана имеет ограниченный диапазон существования суперионной фазы и растворима в воде. Данные недостатки можно нивелировать с помощью метода гетерогенного допирования, а в качестве такой гетерогенной добавки к CsH_2PO_4 можно использовать фтор-полимеры. Они термически устойчивы при рабочих температурах среднетемпературных ТЭ, химически инертны, гидрофобны, обладают хорошими механическими свойствами [3]. Сочетая высокие значения протонной проводимости соли и хорошие механические характеристики фтор-полимеров, можно получать композиционные электролиты в виде тонких плёнок, что позволит уменьшить омические потери [4].

В данной работе в качестве полимерной добавки использовались фторопласт-2М (Ф-2М) и фторопласт-42 (Ф-42). Композиционные электролиты на основе фтор-полимеров и CsH_2PO_4 были получены в виде таблеток и тонких плёнок. Мембраны были охарактеризованы методами РФА, ИК-спектроскопии, СЭМ и проведены детальные исследования протонной проводимости. Наиболее интересные результаты были получены для композитов $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-2М}$, где x – массовая доля фтор-полимера ($x=0-0.5$).

Полученные электролиты характеризуются высокими значениями протонной проводимости $\sigma=10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3} \text{ См/см}$, но с ростом содержания полимерной добавки наблюдается снижение проводимости из-за перколяционного эффекта по типу «проводник-изолятор» (рис. 1). Распределение частиц мелкодисперсной кислой соли в полимерной матрице равномерное.

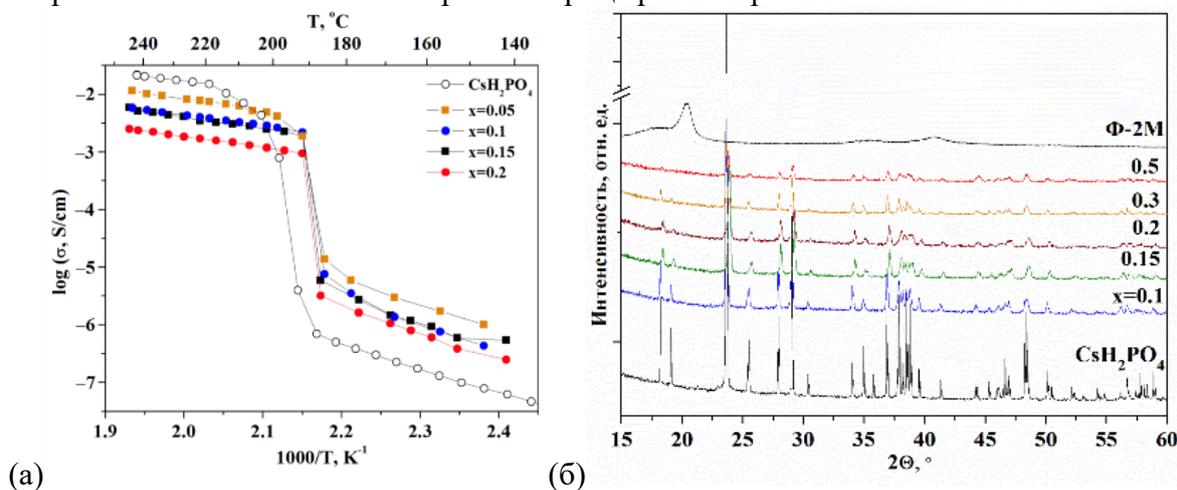


Рис. 1. Температурные зависимости протонной проводимости для $\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-2М}$ (а) РФА $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-2М}$ (б).

Наблюдается смещение фазового перехода в сторону более низких температур в сравнении с чистой солью, что является важным преимуществом для использования ТЭ в более широкой области температур. Исследовалась природа сдвига фазового перехода $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-2М}$ с помощью методов РФА и ИК-спектроскопии. По данным РФА химического взаимодействия между солью и полимером не наблюдается. Показано, что смещение фазового перехода в область меньших температур для $(1-x)\text{CsH}_2\text{PO}_4 - x\text{Ф-2М}$ обусловлено незначительным межфазным взаимодействием и усилением Р-О связей кислой соли в полимерной матрице.

Список литературы:

1. Baranov A. I. Crystals with disordered hydrogen-bond networks and superprotonic conductivity. Review //Crystallography Reports. – 2003. – Т. 48. – С. 1012-1037.
2. Boysen and D. A. et al. High-temperature behavior of CsH_2PO_4 under both ambient and high pressure conditions //Chemistry of materials. – 2003. – Т. 15. – №. 3. – С. 727-736.
3. Фторполимерные материалы // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с.
4. Qing G. et al. CsH_2PO_4 /polyvinylidene fluoride composite electrolytes for intermediate temperature fuel cells //Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Т. 161. – №. 4. – С. F451.

НАНООРГАНИЗАЦИЯ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

Лосев А.В., Соколова Л.В.

МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва

losevandrey95@mail.ru

При анализе поведения полимеров различного химического строения в ряде случаев допускается формирование упорядоченных образований флуктуационной природы как проявление их самоорганизации [1]. Однако, в нескольких работах было показано, что во время синтеза формируется наноорганизация полимеров – их фазовое состояние, которое включает упорядоченные образования разного содержания, размера и строения, соединенные между собой проходными цепями в единую систему [2, 3].

Объектами исследования служили двойные (фторкаучук СКФ-26 и элафтор 1000Р) и тройные фторсополимеры (СПЛ) (ФПМ-260LT, Viton GFLT200 S и Viton GFLT 600 S). На дифрактограммах РСА этих СПЛ присутствует рефлекс разной интенсивности с максимумом при $2\theta \sim 17^\circ$, обусловленный нанообразованиями размером 4, 2, 2, 3 и 3.5 нм соответственно. Характер дифрактограмм в малых и больших углах СПЛ изменяется при множественных фазовых переходах неодинаково. Так, обнаружено формирование нанообразований одного–двух новых видов размером 37–130 и 26–80 нм со средними межплоскостными расстояниями 3.5–7.2 и 2.0–3.5 Å в ФПМ-260LT при переходе ρ_5' и в элафторе при $\rho_2' - \rho_5'$ переходах соответственно, т.е. в вязкотекучем состоянии (рис. 1). На примере Viton GFLT 200S и Viton GFLT 600S рассмотрено влияние молекулярной массы на этот процесс. Наноорганизация каучука СКФ-26 наиболее существенно изменяется при переходе ρ_6' согласно данным МУРР. Обнаруженные изменения наноорганизации определяют температурное поведение СПЛ и вулканизаторов на их основе.

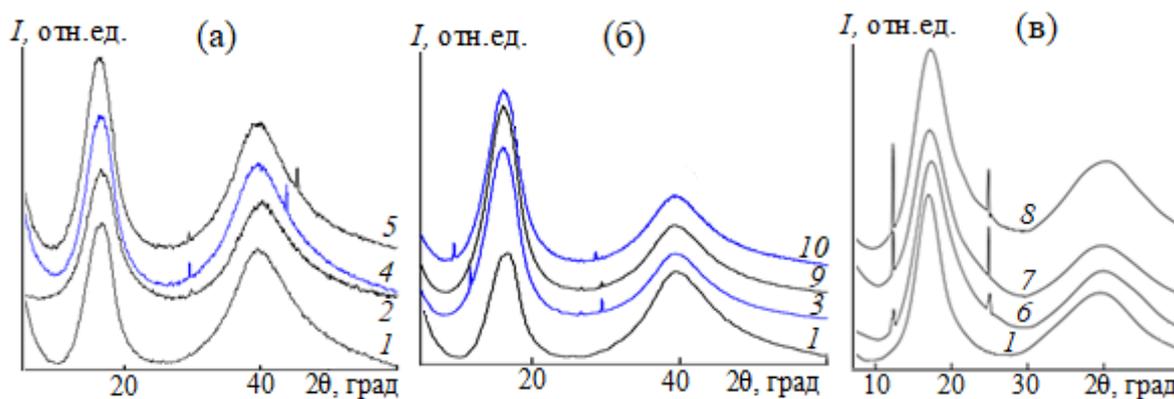


Рис. 1. Дифрактограммы элафтора (а, б) и ФПМ 260LT (в) (1) после выдерживания при 80 (2, 3), 160 (4, 5), 170 (6–8) и 230°C (9, 10) в течение 20 (4, 6), 40 (5), 45 (7), 80 (2), 90 (8), 120 (9) и 180 мин (3, 10) в свободном состоянии (а, в) и в прессе (б).

Список литературы:

1. Вольтинский А.Л., Бакеев Н.Ф. Структурная самоорганизация аморфных полимеров. М.: ФИЗМАТ-ЛИТ. 2005. 232 с.
2. Соколова Л.В. // Пластич. массы. – 2006. № 5. С. 13-18.
3. Соколова Л.В., Лосев А.В., Пронин Д.С. // Кристаллография – 2022. Т. 67. № 3 С. 479-487.

ИСКУССТВЕННЫЙ ПЕРИКАРД НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ИЗГОТОВЛЕННЫЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОСПИННИНГА

Мельник Е.Ю.¹, Ахмедов Ш.Д.², Луговский В.А.², Козлов Б.Н.², Бузник В.М.³,
Большасов Е.Н.¹

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

² Научно-исследовательский институт кардиологии – филиал Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Томский национальный исследовательский медицинский центр Российской академии наук», г. Томск

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск
eum13@tpu.ru

Использование искусственного перикарда в сердечно-сосудистой хирургии важно для пациентов, подлежащих повторным операциям на сердце. Это особенно актуально для детей с врожденными пороками сердца. Искусственный перикард помогает минимизировать спаечный процесс и упрощает повторный доступ к различным отделам сердца, что снижает риски осложнений. В настоящее время «золотым стандартом» искусственного перикарда, является перикард компании Gore® (США) произведенный из политетрафторэтилена (ПТФЭ) методом термоэкспандирования. Данный искусственный перикард больше не доступен на российском рынке, что требует разработки отечественных материалов, высокого качества и удовлетворяющих потребности практикующих сердечно-сосудистых хирургов.

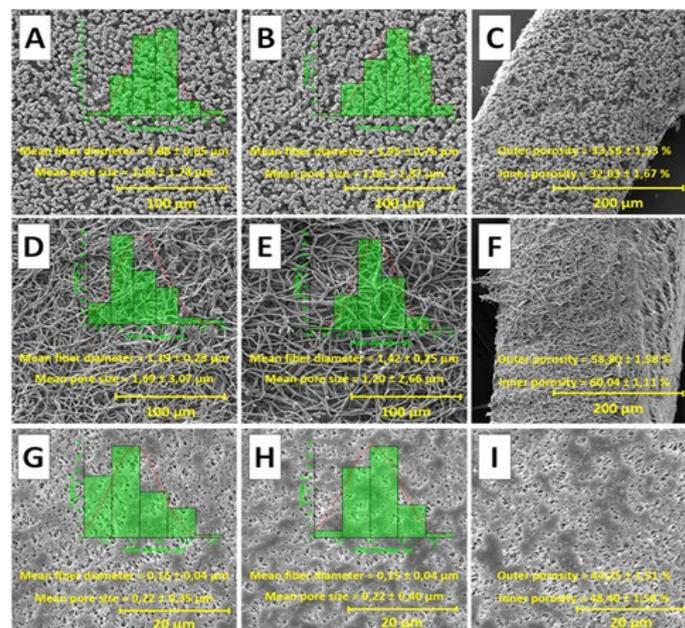


Рис. 1. СЭМ-изображения исследуемых образцов на основе ПТФЭ: а-с образец со сферической структурой изготовленный методом электроспиннинга, d-f образец с волокнистой структурой изготовленный методом электроспиннинга, g-i образец компании Gore®

В настоящей работе представлены результаты сравнительных исследований экспериментальных образцов отечественного искусственного перикарда основе ПТФЭ [1], изготовленного методом

электроспиннинга с различной структурой с образцом клинически используемого искусственного перикарда компании Gore®.

Для исследований было подготовлено два типа образцов. Образцы первого типа сформированы спечёнными между собой сферами диаметром $3,88 \pm 0,65$ мкм для внешней и $3,95 \pm 0,76$ мкм для внутренней поверхности. Пористость образцов составила $33,56 \pm 1,53$ % для внешней и $33,02 \pm 1,67$ % для внутренней поверхности (Рис. 1a-c). Образцы второго типа сформированы хаотично переплетающимися волокнами диаметром $1,19 \pm 0,23$ мкм для внешней и $1,42 \pm 0,25$ мкм для внутренней поверхности. Пористость образцов составила $58,80 \pm 1,58$ % для внешней и $60,04 \pm 1,11$ % для внутренней поверхности (Рис. 1d-f). Образец компании Gore® обладает типичной структурой для образцов расширенного ПТФЭ и представляет узелково-волоконистую структуру.

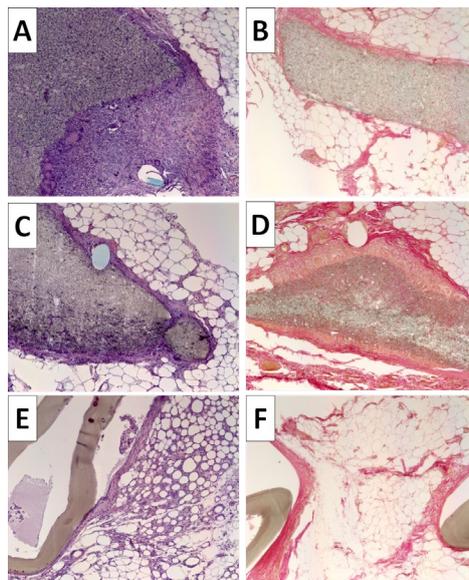


Рис. 2. Морфологические изображения исследуемых образцов:
a, b – образец со сферической структурой изготовленный методом электроспиннинга,
c, d – образец с волоконистой структурой изготовленный методом электроспиннинга,
e, f – образец компании Gore®

Недостатком искусственного перикарда, изготовленного методом электроспиннинга для обеих групп по сравнению с контрольной группой компании Gore® является низкая стойкость к прорезыванию хирургическими нитями. Морфологические исследования показали наличие воспалительных явлений на границах контакта образцов с большим сальником лабораторных животных во всех исследуемых группах, что является нормальной реакцией организма на имплантат. Однако, использование образца со сферической пористой структурой (Рис. 2a, b) минимизирует эти проявления, даже в сравнении с образцом компании Gore® (Рис. 2c, d) и образцом с волоконистой структурой (Рис. 2e, f).

Все типы имплантированных экспериментальных образцов искусственных перикардов, показали свою относительную инертность. При этом, образец со сферической пористой структурой вызывал наименьшую воспалительную реакцию по сравнению как с образцом компании Gore®, так и образцом, имеющим волоконистую структуру.

Список литературы:

1. Melnik E. et al. Effect of heat treatments and aggressive media on mechanical properties of porous polytetrafluoroethylene membranes fabricated via electrospinning //Journal of Fluorine Chemistry. – 2022. – Т. 264. – С. 110062.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛЗУЧЕСТИ И ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПТФЭ И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ, ПОЛУЧЕННЫХ ПЛАСТИЧЕСКИМИ ДЕФОРМИРОВАНИЕМ

Петрова П.Н., Маркова М.А., Федоров А.Л.

ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

markovamusa@mail.ru

Одним из основных недостатков ПТФЭ является низкая износостойкость и повышенная ползучесть (хладотекучесть), что ограничивает ресурс работы и возможность его широкого использования без модифицирования различными наполнителями и методами. Износостойкость ПТФЭ если можно повысить путем модифицирования различными наполнителями, для существенного повышения прочности и сопротивляемости к деформациям ползучести ПТФЭ необходимо уже использовать различные технологические приемы получения ПКМ. Одним из способов получения композитов с повышенной прочностью и со сниженной ползучестью является структурная модификация полимеров, основанная на процессы пластической деформации полимерных заготовок, направленная на создание высокоориентированного состояния.

Для осуществления технологии пластического деформирования выбраны заготовки из ПТФЭ марки ПН (ГОСТ 10007-80), а также из полимерных композитов, содержащих углеродные волокна марки УВИС-АК-П в количестве 5 мас.%, полученные с использованием технологии совместной механической активации компонентов [1]. Образцы подвергались пластическому деформированию 2-мя способами: 1) одноосное сжатие заготовок под давлением, при этом изменяется толщина образца при постоянстве ширины; 2) при сжатии заготовок изменяется как толщина, так и ширина образцов.

Установлено, что в зависимости от способа деформирования характеры кривых «нагрузка-деформация» для ПТФЭ и ПКМ различаются. При использовании первого способа образцы характеризуются повышенной в 2-3 раза прочностью при растяжении по сравнению с исходным ПТФЭ, однако при нагружении они испытывают в основном упругие деформации, незначительное превышение которых вызывает разрушение материала. У образцов ПТФЭ и ПКМ, полученных с использованием способа № 2, наблюдается пластический вид разрушения как у исходного ПТФЭ, при этом повышение прочности составляет в 1,5 раза при некотором снижении относительного удлинения при разрыве по сравнению с исходным полимером. Учитывая, что для данного способа деформирования заготовок реализуется разнотечное течение, было изучено влияние направления течения заготовки на их деформационно-прочностные показатели (таблица 1, рис.1). Как видно из таблицы 1 значения σ_r и ϵ_r при растяжении сильно не различаются в зависимости от направления ориентирования образцов в процессе их получения, что свидетельствует об изотропности их свойств. Сопротивляемость к деформациям под статической нагрузкой и модуль ползучести ПКМ, полученных с использованием этой технологии пластического деформирования, в зависимости от нагрузки повышается в 18-23 раза, тогда как ПКМ, полученные по стандартной технологии, характеризуются сниженной ползучестью только в 2-6 раз по сравнению с исходным ПТФЭ.

Таблица 1. Зависимость разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве от направления вытягивания при деформировании образца под давлением (технология №2)

№	Материал	Направление течения образца по отношению растягивающей силе (к оси растяжения)	σ_p , МПа	ϵ_p , %
1	ПТФЭ	вдоль и поперек (а)	32-34	165-170
2		поперек (б)	30-32	190-192
3		поперек (в)	29-31	195-200
4	ПТФЭ+УВ	вдоль и поперек (а)	31-32	180-182
5		поперек (б)	30-31	190-193
6		поперек (в)	30-31	155-160

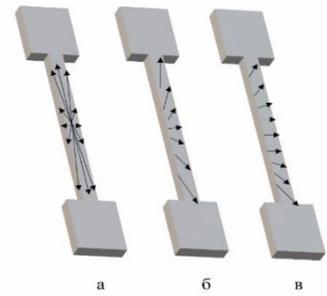


Рис. 1. Направление течения образцов (технология №2) по отношению к растягивающей силе

На основании исследований с использованием ИК-спектроскопии установлено [2], что при использовании пластической деформации ПТФЭ и его композитов независимо от способа изменяется спиральная конформация макромолекул: переход с конформации 13₆ к более стабильной конформации 15₇, в которой усилены как межмолекулярные связи между макромолекулами, так и внутримолекулярные связи между атомами в макромолекулах (рис. 2).

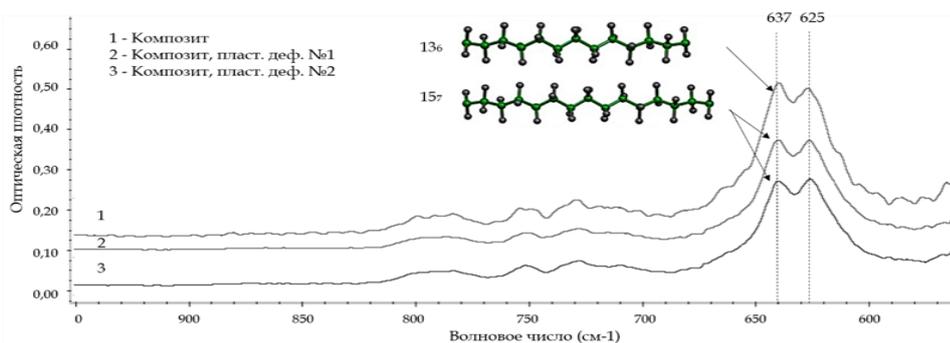


Рис. 2. ИК-спектры в зависимости от технологии получения ПКМ

Таким образом, разработаны технологии пластического деформирования полимерных заготовок, позволяющая получать полимерные материалы с улучшенными прочностными свойствами и со сниженной ползучестью при растяжении. Применение разработанных технологий позволяет получать полимерные материалы на основе ПТФЭ, перспективных для применения в конструкциях подвижных и неподвижных уплотнений, особенно для схем нагружения с высокими растягивающими нагрузками.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН, грант №13.ЦКП.21.0016

Список литературы:

1. Маркова М.А., Петрова П.Н. // Нанотехнологии. Информация. Радиотехника (НИР-23). Омск, 2023. С. 55.
2. Петрова П.Н., Маркова М.А., Федоров А.Л. // Сб. тр. X Евразийского симпозиума по проблемам прочности и ресурса в условиях климатически низких температур. – Киров: МЦИТО, 2022.– С. 357.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАЗРЯДАХ АТМОСФЕРНОГО И ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Гильман А.Б., Кузнецов А.А.

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

mikhailpiskarev@gmail.com

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) является одним из наиболее гидрофобных полимеров и для улучшения его контактных свойств поверхность изделий из ПТФЭ необходимо модифицировать. В промышленности наиболее распространен химический способ модифицирования, заключающийся в воздействии на поверхность ПТФЭ агрессивных щелочных составов и приводящий к заметному разрушению поверхностного слоя полимера. В последние годы все большее применение находит метод модифицирования поверхности ПТФЭ с использованием различных газовых разрядов. Данный подход позволяет изменять химическую структуру и морфологию тонкого поверхностного слоя без использования химических реагентов и с сохранением объемных свойств материала. Для модификации полимерных материалов применяют разряды атмосферного и пониженного давления. Первые характеризуются высокой скоростью процесса, возможностью встраивания в технологическую линию получения пленочных полимерных материалов и, как следствие, большей экономичностью. Вторые отличаются эффективностью, однородностью обработки и лучшей сохранностью эффекта модифицирования при большей стоимости как оборудования, так и организации процесса. Ранее нами было показано, что обработка в тлеющем разряде постоянного тока пониженного давления является эффективным способом улучшения контактных свойств пленок различных полимеров [1]. Целью настоящего исследования является сравнение эффективности воздействия на поверхность пленок ПТФЭ диэлектрического барьерного разряда атмосферного давления (БР) и тлеющего разряда постоянного тока пониженного давления (РПТ).

В качестве объекта исследования использовали пленки ПТФЭ толщиной 50 мкм (ГОСТ 24222–80). Процесс модифицирования в барьерном разряде проводили на лабораторной установке КР 1-500 («Коронатор», Россия). Параметры обработки: мощность – 500 Вт, рабочая частота – 22-27 кГц, скорость перемотки пленки – 3 м/мин.

Установка и методика обработки пленок ПТФЭ в РПТ подробно описаны в [2]. Модифицирование проводили при следующих параметрах: рабочий газ – воздух, давление рабочего газа – 15 Па, время обработки – 60 с, мощность разряда – 50 Вт, расположение образца – на аноде или на катоде.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания (θ), по двум рабочим жидкостям – деионизованной воде и глицерину (погрешность $\pm 1^\circ$). На основании полученных результатов согласно методике [3] рассчитывали работу адгезии (W_a), полную поверхностную энергию (γ), ее полярный (γ^p) и дисперсионный (γ^d) компоненты.

Адгезионные свойства пленок изучали с помощью методики ASTM D3359-02 с использованием адгезионной ленты Scotch® 810 [4]. Величину сопротивления отслаивания (A) определяли на разрывной машине Shimadzu EZ-LX при скорости 100 мм/мин.

Для изучения химического состава поверхности пленок применяли метод РФЭС – прибор РН15500Versa Probe II с монохроматическим излучением AlK_α ($h\nu = 1486.6$ эВ) мощностью 50 Вт, нейтрализация зарядов – двойная, диаметр области анализа – 200 мкм.

Поверхностные и контактные свойства пленок ПТФЭ значительно изменяются после обработки в РПТ, в большей степени на аноде – величина $\theta_{\text{вода}}$ уменьшается от 123° до 33° , поверхностная энергия значительно возрастает и адгезионные свойства многократно улучшаются (Таблица 1). Обработка в БР приводит к снижению величины $\theta_{\text{вода}}$ до 74° , однако практически не сказывается на адгезионных свойствах полимера.

Таблица 1. Поверхностные и адгезионные свойства пленок ПТФЭ

Образец	Угол смачивания, град		Поверхностная энергия, мДж/м ²			А, Н/м
	вода	глиц.	γ	γ^p	γ^d	
Исходный	120	106	13.18	0.03	13.15	30±6
БР	74	68	30.4	16.5	13.9	46±4
РПТ на аноде	33	26	61.5	42.0	19.5	200±10
РПТ на катоде	49	40	50.7	29.3	21.4	134±4

По данным РФЭС обработка в РПТ приводит к значительно более заметным изменениям по сравнению с БР, на поверхности появляется значительное количество кислородсодержащих групп – отношение О/С после обработки составляет 0.17 и 0.02 соответственно.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, номер темы FFSM-2021-0006. Измерения контактных свойств пленок проведены в Центре коллективного пользования "Центр исследований полимеров" ИСПМ РАН. Исследования методом РФЭС проведены на оборудовании Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСиС.

Список литературы:

1. Пискарев М.С., Зиновьев А.В., Кечекьян А.В., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Клеи. Герметики. Технологии. 2020. № 6. С. 2.
2. Demina T.S., Drozdova M.G., Yablokov M.Y., Gaidar A.I., Gilman A.B., Zaytseva-Zotova D.S., Markvicheva E.A., Akopova T.A., Zelenetskii A.N. // Plasma Proc. Polym. 2015. V. 12. № 8. P. 710.
3. Wu S. Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. 630 с.
4. Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 569.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТОРПОЛИМЕРОВ В МОДИФИЦИРОВАНИИ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пророкова Н.П.¹, Бузник В.М.²

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

²Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва
npp@isc-ras.ru

Наиболее рациональным путем расширения спектра свойств волокон и материалов на их основе, а также качественного улучшения их характеристик является модифицирование волокнистых материалов. В последние десятилетия наблюдается тенденция замены натуральных волокнистых материалов на химические и расширяется их использование. Особенно актуальной становится задача модифицирования химических волокон. Проблема является сложной и нетривиальной, что определяется особенностями структуры синтетических волокон (малым диаметром, высокой степенью ориентации и плотностью упаковки субмолекулярных образований, малой или полностью отсутствующей пористостью), а также, в большинстве случаев, низкой химической активностью и адгезионными свойствами волокнообразующего полимера (последнее особенно характерно для волокнистых материалов на основе полиолефинов, в частности, полипропилена). В настоящее время в объемном и поверхностном модифицировании синтетических волокнистых материалов реализуются новые подходы, которые основаны на использовании наноразмерных наполнителей при получении синтетических нитей из расплава и формировании наноразмерных покрытий при отделке нитей и волокнистых материалов на их основе. Качественные характеристики модифицированных волокнистых материалов во многом определяются свойствами используемых модификаторов. Эффективными модифицирующими агентами для волокон являются фторполимеры с их низкой поверхностной энергией, чрезвычайно малым коэффициентом трения, исключительно высокой химической инертностью.

В докладе представлен обзор новых способов модифицирования химических волокон и изделий из них с использованием различных фторполимерных материалов и методов их нанесения на волокнистые материалы.

Разработан способ объемного модифицирования полипропиленовых волокнистых материалов для улучшения их потребительских характеристик, основанный на введении малых количеств ультрадисперсного политетрафторэтилена в расплав волокнообразующего полимера на стадии формирования нитей. Модифицированные полипропиленовые нити обладают повышенной прочностью, высоким модулем упругости, улучшенной способностью к переработке. При получении окрашенных в массу нитей значительно снижается обрывность. Ткань из модифицированных полипропиленовых нитей отличается высокими модулем упругости и износостойкостью, повышенной гидрофобностью. Модифицированный нетканый полипропиленовый материал характеризуется высокой равномерностью полотна по плотности, повышенной прочностью, большей устойчивостью к воздействию деформаций.

В процессе формирования термопластичных нитей из расплава предложен способ формирования сплошного фторполимерного покрытия на поверхности нитей из термопластичных полимеров. Он обеспечивает повышение устойчивости нитей к действию агрессивных сред и снижение коэффициента трения. Способ осуществляется за счет нанесения разбавленной суспензии высокодисперсного фторопласта на поверхность полуотвержденной нити и последующего ориентационного вытягивания. Нить из термопластичного полимера с фторопластовым покрытием обладает высокой устойчивостью к эксплуатационным воздействиям. Волокнистые материалы, полученные по новому способу, по характеристикам не уступают фторопластовым волокнам, но имеют в десятки раз меньшую стоимость. Для придания нити с фторопластовым покрытием дополнительных свойств предложено внедрять в структуру покрытия наноразмерные металлсодержащие частицы, предварительно стабилизированных термостойким поверхностно-активным веществом – стеаратом натрия. Исследовано влияние на свойства

нити введения в покрытие металлсодержащих наночастиц с биологической активностью (оксид железа, серебро, медь). Внедрение небольшого количества стабилизированных металлсодержащих наночастиц обеспечивает значительное снижение поверхностного электрического сопротивления нитей с фторопластовым покрытием и придание им барьерных антибактериальных свойств.

Одним из направлений поверхностного модифицирования тканей в целях придания им повышенных гидрофобных свойств является также формирование на поверхности каждой отдельной нити ультратонкого покрытия из олигомеров тетрафторэтилена со свойствами фторполимеров. Оно осуществляется обработкой волокнистого материала растворами низкомолекулярной фракции ультрадисперсного политетрафторэтилена торговой марки Форум® в сверхкритическом диоксиде углерода или растворами теломеров тетрафторэтилена, синтезированных в ацетоне, хлористом бутиле или триметилхлорсилане. Обработанная ткань приобретает высокую гидрофобность, уникально низкое водопоглощение и высокую устойчивость к эксплуатационным воздействиям – сухому и мокрому трению, стиркам, химическим чисткам.

Разработаны способы поверхностного модифицирования полипропиленовых нетканых материалов и полиэфирных тканей, связанные не с образованием покрытия, а с химическим взаимодействием фтора с волокнообразующим полимером. Одним из таких методов является прямое газовое фторирование, другим – фторирование посредством обработки волокнистого материала плазмой низкого давления с помощью генерирования плазмы в среде фторсодержащего газа. Варьирование состава фторсодержащей газовой смеси и условий реакции фторирования, изменения тока разряда, давления и потока газа, продолжительности обработки образца и других условий воздействия плазменного разряда позволяют регулировать гидрофильно-гидрофобные свойства синтетических волокнистых материалов и обеспечивают придание барьерных антимикробных свойств полипропиленовому нетканому материалу медицинского назначения.

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМ ФТОР- И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

Рудакова А.В., Назаров В.Г., Доронин Ф.А., Рытиков Г.О.

Московский политехнический университет, г. Москва

110505n@gmail.com

Существенная часть эксплуатационных характеристик полимеров и композитов определяется химическим строением и морфологией поверхностей, поэтому их поверхностная обработка является целесообразным подходом к направленной трансформации функциональных свойств. Настоящее исследование направлено на получение газовой фторированием новых полимеров с интегрированным фтор- и кислородсодержащим слоем, обеспечивающим целенаправленное регулирование в широких пределах смачивания, адгезии, биостойкости, износостойкости и других функциональных свойств. В качестве объектов исследования в работе использованы ПЭНП, ПП, ПЭТФ, СВМПЭ-композиты, содержащие наполнители различной химической природы, а также полимеры экструзионной 3D-печати. Модификацию полимеров и композитов осуществляли поверхностным газовой фторированием (рис. 1) – посредством воздействия на поверхность полимера газовыми смесями в течение заданного временного интервала.

Фторированные полимеры по толщине имеют слоистую структуру, в которой поверхностный слой отражается химическим составом, близким к фторполимерам, переходный слой имеет смешанную структуру (немодифицированные и фторированные участки), а объем - исходная полимерная матрица.

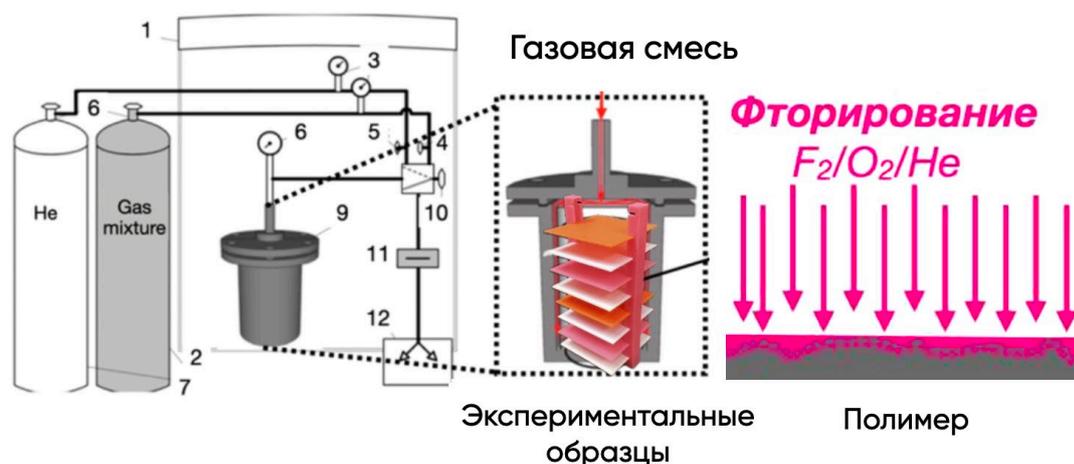


Рис. 1. Установка газовой фторирования полимеров и схематичная структура поверхностно фторированного полимера по толщине

Чем выше содержание кислорода в составе газовой смеси, тем в большей степени формируется нано- и микроразмерная шероховатость поверхности полиэтилена с характерными впадинами, что связано как разницей в кинетике фторирования аморфных и кристаллических участков, так и с изменением химического строения поверхностных слоев полимера, что подтверждено методами сканирующей электронной микроскопии (в т.ч. в режиме ЭДС анализа) и ИК-спектроскопией.

Установлены взаимосвязи соотношения компонентов газовой смеси, продолжительности модификации, структуры и химического состава поверхностного слоя полимеров с функциональными свойствами: достигнуто полное смачивание поверхности полиэтилентерефталата дистиллированной водой;

разработан прототип устройства микрофлюидики на оксифторированной ПЭТФ-подложке, позволяющей осуществлять целенаправленный поверхностный массоперенос функциональных жидкостей; показана эффективность фторирования как для повышения биостойкости полимеров к микроскопическим грибам и микроводорослям, так и для улучшения трибологических свойств наполненных композитов СВМПЭ (достигнуто снижение коэффициента трения до 2 раз, износа до 8 раз).

Установлено, что исходный ПЭТФ имеет природную биостойкость, в то время как у полиолефинов она отсутствует, что может свидетельствовать об использовании микроорганизмами полимеров в качестве пищи и среды обитания. Фторирование в течение 30 минут оказалось достаточным для существенного повышения биостойкости полиолефинов – развитие микроорганизмов за 29 суток не обнаружено вследствие формирования поверхностного слоя, близкого к фторполимерам. Оксифторирование, в свою очередь, способствует снижению биостойкости полиолефинов, что связано с ростом поверхностной энергии и ее полярной составляющей в несколько раз. Установлено, что микроводоросли адгезируют к поверхностям полимеров преимущественно на 14 сутки и только после того, как их микроскопические фракции сформировали покрытие, обеспечивающее возможность их механического прикрепления и/или питания.

Функциональное проявление синергетического эффекта объемной и поверхностной модификации фторированием наблюдали при исследовании износостойкости 3D-печатных дисков с содержанием наполнителя 0.5 вес.%. Объемная модификация дисульфидом молибдена уменьшает износ в 5 раз в сравнении с ненаполненным полимером, фторирование дополнительно снижает износ композита, что обусловлено уменьшением коэффициента трения в 3 раза вследствие формирования фторопластоподобного интегрированного с объемом покрытия на поверхности композитов. Зафиксировано уменьшение в 2 раза температуры нагрева 3D-печатных дисков в зоне контакта с металлическим индентором, что обусловлено снижением адгезии в паре «композит-металл» в сравнении с исходными немодифицированными экспериментальными образцами.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № FZRR-2023-0003).

КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ ХОЛОДНОГО КЛИМАТА

Соколова М.Д., Петрова П.Н.

ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр СО РАН»», обособленное подразделение Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

marsokol@mail.ru

В докладе будут представлены результаты исследований композиционных материалов триботехнического назначения на основе политетрафторэтилена, проводимых в лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН (ИПНГ СО РАН). В качестве наполнителей, способными повышать прочностные свойства и износостойкость, использованы различные дисперсные наполнители, в том числе природного происхождения. Для интенсификации взаимодействия на границе раздела фаз «полимер-наполнитель» и более равномерного распределения дисперсных наполнителей в полимерной матрице разработаны технологии активации наполнителей и различные технологии переработки полимерных композиционных материалов на основе фторопластов.

При разработке эластомерных материалов уплотнительного назначения в работах сотрудников ИПНГ СО РАН фторопласты использованы как полимерные модификаторы для бутадиен-нитрильных резин. Показано, что модифицированные вулканизаты характеризуются повышенной масло-, износ- и морозостойкостью, пониженным коэффициентом трения при достаточном сохранении уровня упруго-прочностных характеристик.

При создании резин, которые сочетают морозостойкость с высокой стойкостью в углеводородных средах и высокими прочностными характеристиками, особое место занимают фторсилоксановые каучуки, которые являются наиболее распространенной основой уплотнительных эластомеров для экстремальных условий эксплуатации в авиации, космосе, Антарктиде. Необходимость обеспечения надежной эксплуатации техники в арктических условиях, минимизации аварийных и чрезвычайных ситуаций, использование этих каучуков для производства резино-технических изделий, особенно уплотнений, представляется целесообразным, несмотря на их высокую стоимость. В докладе будет представлен краткий обзор фторсилоксановых каучуков, перспективных для использования в арктической технике.

Список литературы:

1. Арктическое материаловедение: состояние и развитие / В. М. Бузник, Н. П. Бурковская, И. В. Зибарева [и др.]. – Москва: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, 2021. – 414 с.
2. Разработка высокопрочных полимерных материалов на основе политетрафторэтилена / М. А. Маркова, П. Н. Петрова, А. Л. Федоров, С. Н. Попов // Природные ресурсы Арктики и Субарктики. – 2020. – Т. 25, № 2. – С. 157-165.
3. Исследование влияния фторопласта Ф-42 на свойства бутадиен-нитрильной резины / М. Л. Давыдова, Н. В. Шадрин, А. Ф. Федорова, М. Д. Соколова // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2023. – № 9. – С. 41-47.

ФТОРПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ ИЗ НИХ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В МИКРОЭЛЕКТРОННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

**Трусова М.Е.¹, Большасов Е.Н.¹, Дубиненко Г.Е.¹, Варламов Д.А.²,
Бузник В.М.³**

¹ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

² НИИ молекулярной электроники, г. Зеленоград

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
г. Томск
trusova@tpu.ru

Отличительной особенностью микроэлектронного производства является высочайшее требование к чистоте изделий, поскольку лишь в этом случае удастся обеспечить требуемое качество функционирования электронных приборов и оборудования. Предъявляемые по чистоте требования в микроэлектронике на порядки выше, чем в таких чистых отраслях как медицинский инструментарий и фармацевтика. Сказанное накладывает специальные требования к используемому оборудованию, исходному сырью, производственным помещениям. Для достижения этих требований зачастую применяются химически агрессивные вещества, и естественно, требуется применение устойчивых к ним материалов и оборудования.

Таковыми могут быть фторполимеры, полимеры в которых все или некоторые атомы водорода замещены на фтор. Замещение сильно влияет на физико-химические и эксплуатационные свойства полимеров, в частности политетрафторэтилен проявил удивительную химическую стойкость ко многим наиболее агрессивным веществам (минеральным и органическим кислотам, щелочам, маслам и топливам, различным органическим растворителям), а потому его сразу стали использовать в качестве футеровки реакторов для фторирования агрессивными реагентами при получении уранового ядерного топлива. По этой причине в Минсредмаше (предшественнике Государственной корпорации «Росатом») были разработаны отечественные фторполимеры и организовано их крупнотоннажное производство.

Естественным стало привлечение фторполимеров в производстве микроэлектронных изделий [1]. Поверхности комплектующих систем распределения и доставки жидких химических реагентов в основное технологическое оборудование, непосредственно контактирующих с веществом (трубопроводы, запорная и регулирующая арматура, насосы и т.д.), изготавливаются из фторполимеров, которые обладают высокой химической стойкостью и необходимой чистотой по экстракции загрязняющих примесей катионов и анионов. Концентрации примесей катионов в реагентах не должны превышать, как правило, 100 ppt (1×10^{-8} % мас.), они не генерируют микрочастицы при контакте реагентов с окружающим воздухом, что осуществляется отсечкой от атмосферы с помощью «подушки» азота высокой чистоты. Фторполимеры применяются в качестве фильтров очистки жидких и газообразных реагентов, изготовления реакторов и микрореакторов, а также лабораторной посуды и другого оборудования.

В последние годы отечественная микроэлектронная промышленность в основном пользовалась импортным оборудованием, которое ныне находится под санкциями и потому возникла настоятельная необходимость создания отечественных фторполимеров и изделий из них для применения в микроэлектронном производстве.

В докладе представлена классификация фторполимеров, перспективных для применения в микроэлектронике, с перечислением их физико-химических и эксплуатационных свойств и сделано сопоставление отечественной и международной номенклатур фторполимеров. Проведен анализ фторполимеров, которые могут быть произведены в стране и показана возможность их использования при создании требуемого оборудования. В табличном формате представлены области применения конкретных типов фторполимеров в изделиях и устройствах, применяемых в микроэлектронике. Сделан анализ

отечественных производителей фторполимеров и изделий из них, которые могут быть полезными для отечественной микроэлектроники. Обсуждаются актуальные проблемы, связанные с производством фторполимеров и изделий из них и требующие скорейшего решения для повышения уровня отечественного микроэлектронного производства. Предложены конкретные организационные и научно-организационные действия со стороны исследователей, производителей фторполимеров, с одной стороны, а с другой, разработчиков и производителей микроэлектронных изделий. Одна из задач данного доклада - содействие установлению прямых контактов между представителями этих групп.

Список литературы:

1. Maier G. Polymers for microelectronics // Mater. Today. 2001. Vol. 4, № 5. P. 22–33.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧНОСТИ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ СЛИЗИСТОЙ ОБОЛОЧКИ ПОЛОСТИ РТА

Чернова У.В., Большасов Е.Н., Плотников Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

chernova489@gmail.com

Поскольку в настоящее время ни один из существующих материалов для закрытия открытых раневых дефектов слизистой оболочки полости рта не обладает всеми свойствами идеального материала [1], очевидна потребность разработки и внедрения в практику новых материалов для этой цели. В настоящем исследовании изучена цитотоксичность композитных полимерных мембран из сополимера винилиденфторид-тетрафторэтилена (ВДФ-ТеФЭ), поливинилпирролидона (ПВП) и ванкомицина, сформированных методом многоканального электроспиннинга для закрытия дефектов слизистой оболочки полости рта в зависимости от соотношения полимерных компонентов в композитных мембранах.

Для приготовления мембран готовили 7 масс.% прядильный раствор, содержащий 1 масс.% ванкомицина и 99 масс.% полимеров, растворенных в смесевом растворителе ацетон–N, N-диметилформамид. Содержание полимеров – ВДФ-ТеФЭ/ПВП – варьировали от 100/0 до 50/50 масс.%, соответственно. Формирование композитных мембран осуществляли на установке многоканального электроспиннинга на вращающийся сборочный коллектор.

После этого проводили исследование цитотоксичности водных экстрактов из композитных полимерных мембран. Для стерилизации полимерных композитных мембран применяли оксид этилена, для анализа использовали фибробласты клеточной линии 3T3-L1 (ATCC CL-173) и питательную среду (DMEM (Gibco, США) с добавкой GlutaMAX (cell supplement #35050061, Gibco, США), 10 %-ной сывороткой ((FBS), One Shot™ format, Thermo Fisher Scientific, Бразилия) и антибиотиком (смесь пенициллина и стрептомицина, Рапесо, Россия)). Всего было получено три группы, в которых оценивалось влияние элюатов из композитных полимерных мембран на жизнеспособность фибробластов: в 1 группе экстракция длилась 24 часа, во 2-й группе – 72 часа, в 3-й группе – 120 часов. Контрольной группой была группа без водного экстракта из композитных полимерных мембран. Оценку жизнеспособности культуры проводили с помощью МТТ-теста и оптической микроскопии. Более подробно методика эксперимента описана в [2]. Полученные данные представлены как среднее значение ± стандартное отклонение и обработаны в программе Origin 2020.

Результаты расчетов жизнеспособности клеток представлены на рисунке 1.

Воздействие элюатов из образцов полимерных композитных мембран на жизнеспособность клеток после 24 часов экстракции выявило значительную разницу в скорости пролиферации клеток после воздействия экстрактов образцов полимерных композитных мембран, где соотношение полимерных материалов ВДФ-ТеФЭ/ПВП составило 80/20 и 60/40 масс. %. Для большинства образцов данный параметр соответствовал контролю. Наблюдался рост клеток, без гибели. Плотность роста не отличалась от контроля. Визуально все наблюдаемые клетки находились в нормальном состоянии роста, клетки делились.

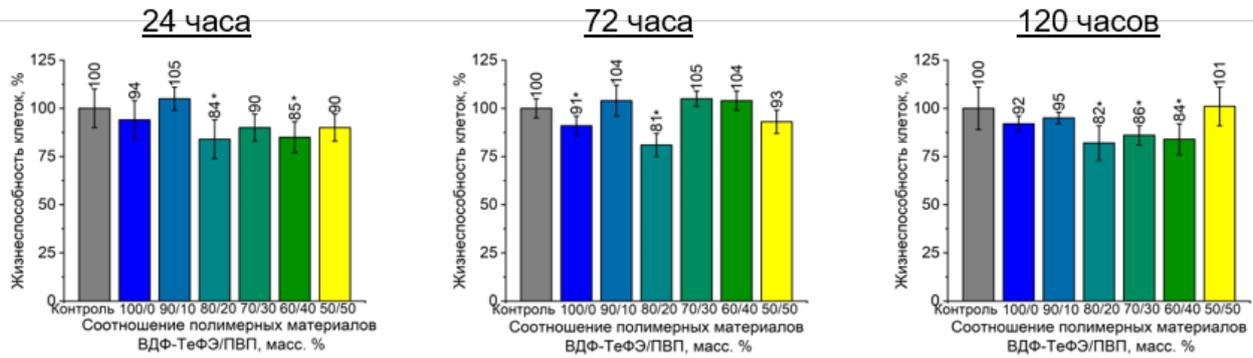


Рис. 1. Диаграммы жизнеспособности клеток фибробластов линии 3ТЗ-Л1 после 24, 72, 120 часов экстракции по результатам МТТ-теста (* – отличие от контроля по результатам t-теста, $p = 0,05$)

Воздействие элюатов из образцов полимерных композитных мембран на жизнеспособность клеток после 72 часов экстракции выявило разницу в скорости пролиферации клеток после воздействия экстрактов в диапазоне 82–102 %. Наблюдался рост клеток, без гибели. Визуально все наблюдаемые культуры находились в нормальном состоянии роста, клетки делились. Культура была жизнеспособна и видимых отличий между образцами не наблюдалось.

Воздействие элюатов из образцов полимерных композитных мембран после 120 часов экстракции на жизнеспособность клеток выявило некоторое незначительное замедление в скорости пролиферации клеток после воздействия экстрактов, а в некоторых случаях усиление этого параметра (образец, где соотношение полимерных материалов ВДФ-ТеФЭ/ПВП составило 50/50 масс. %) и его вариации в диапазоне 84–105 %. Наблюдался рост клеток, без гибели. Плотность роста визуально не отличалась. Морфологически клетки находились в пределах нормы.

Таким образом, для всех исследованных образцов не отмечено выраженного токсического воздействия и гибели клеток. Наблюдался рост фибробластов разной степени интенсивности в течение всего периода наблюдения. Оценка токсичности водных экстрактов полимеров выявила замедление роста в образце, где соотношение полимерных материалов ВДФ-ТеФЭ/ПВП составило 80/20 масс. %. В остальных образцах наблюдались колебания в скорости роста, однако, в пределах статистических различий от контроля. Плотность роста в целом соответствовала контрольной группе с учетом разного характера роста ввиду дефектов поверхности полимеров.

Список литературы:

- Scheller E. L., Krebsbach P. H., Kohn D. H. // Journal of Oral Rehabilitation. 2009. V. 36 № 5 P. 368–389.
- Yuriev Yu., Goreninskii S., Runts A., Prosetskaya E., Plotnikov E., Shishkova D., Kudryavtseva V., Bolbasov E. // Membranes. 2021. V. 11 № 9 P. 690.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

**КОМПОЗИЦИОННАЯ НИТЬ НА ОСНОВЕ
ПОЛИПРОПИЛЕНА С ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОВЫМ
ПОКРЫТИЕМ****Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П.**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново
sjv@isc-ras.ru

Волокна, нити и ткани, обладающие высокой химической стойкостью, пользуются постоянным высоким спросом. Они применяются для изготовления тканей для фильтрации горячих газов и сильно агрессивных жидкостей, кислотоупорных набивок для центробежных насосов, спецодежды и других изделий. Как известно, максимально высокой химической стойкостью обладают фторсодержащие волокнистые материалы, особенно волокна из политетрафторэтилена (ПТФЭ) - Teflon®, Toyoflon®, Polifer®. Однако переработка ПТФЭ (фторопласта) в волокна затрудняется из-за того, что этот полимер не может быть переведен в расплав без разложения и не растворяется в большинстве известных растворителей. Фторполимерные волокна получают, в зависимости от вида волокнообразующего полимера, или способом мокрого формования из растворов сополимеров фторпроизводных этилена в органических кетонах, или формованием из суспензии полимера в загустителе с последующим спеканием частичек политетрафторэтилена и ориентационным вытягиванием [1]. В последние десятилетия начато получение волокон из фторопласта методом твердофазного формования, в основе которого лежит явление сверхпластичности ПТФЭ, обнаруженное при исследовании ориентационного деформирования полимеров под гидростатическим давлением [2,3]. Способы получения фторполимерных нитей технологически весьма сложны и экологически опасны. Такие нити отличаются чрезвычайно высокой стоимостью. Перспективным путем снижения материалоемкости и, как следствие, стоимости волокон и нитей, является замена нитей из фторопласта на бикомпонентные нити, сердцевина которых состоит из дешевого термопластичного волокнообразующего полимера, например, полипропилена (ПП), а на поверхности находится слой фторопласта. Однако ряд свойств фторопласта делает решение такой задачи очень сложным. В частности, низкая адгезионная способность фторопласта препятствует формированию на поверхности ПП нити устойчивого покрытия путем нанесения дисперсии ПТФЭ обыкновенной пропиткой или пульверизацией. Неустойчивым к эксплуатационным воздействиям является также и покрытие из фторопласта, нанесенное на синтетические волокнистые материалы методом магнетронного напыления.

В Институте химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук разработан новый способ получения ПП нити с покрытием на основе фторопласта, при реализации которого для обеспечения адгезии фторопласта к ПП использовали нанесение разбавленной суспензии ПТФЭ СФ-4Д (ООО «Галополимер», Россия) на поверхность полуотвержденной, еще горячей, ПП нити при формовании её из расплава, на стадии замасливания. За счет ориентационного вытягивания при повышенных температурах нити с нанесенным фторопластом обеспечивались ориентация и перераспределение ПТФЭ, приводящие к формированию ультратонкого, сплошного, равномерного покрытия [4,5].

Было установлено, что ПП нить с устойчивым ПТФЭ покрытием обладает чрезвычайно высокой химической стойкостью, низким коэффициентом трения, отличается высокой прочностью. Кроме того, она значительно дешевле нитей, полностью состоящих из фторполимеров [7,8]. Однако такая нить сильно электризуется в процессе эксплуатации.

Для снижения поверхностного электрического сопротивления ПП нити с ПТФЭ покрытием и придания нити антимикробных свойств в структуру покрытия вводили небольшое количество биологически активных металлосодержащих наночастиц ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Ag, Cu). Для снижения агрегации наночастиц было использовано поверхностно-активное вещество - стеарат натрия.

Введение в покрытие наноразмерных металлсодержащих частиц, обладающих биологической активностью и проводимостью, обеспечивает придание нити барьерных антимикробных свойств и пониженного поверхностного электрического сопротивления. После введения в покрытие на основе ПТФЭ, стабилизированных наночастиц, нить сохраняет экстремально высокую химическую стойкость, подобную химической стойкости фторполимерных нитей.

Нити с покрытием на основе ПТФЭ, содержащим стабилизированные металлсодержащие наночастицы, пригодны для изготовления интерьерных материалов, которые можно эксплуатировать в салонах транспорта, а также местах большого скопления детей или людей с ослабленным иммунитетом.

Список литературы:

1. Moncrieff R-W. Man-Made fibres. N.-Y.: John Wiley and Sons, Inc, 1975. 1086 P.
2. Mc Gee R.L., Collier, J.R. Solid state extrusion of polytetrafluoroethylene fibers // Polymer Eng. & Sci. 1986. V. 26, N 3. P. 239–242.
3. <http://www.formoplast-spb.ru/volokna-f4/>
4. Пат. 2522337 РФ / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Синтетические нити с высокой хемостойкостью и низким коэффициентом трения. Заявлено 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014. Бюл. №19. Приоритет 14.12.2012.
5. Пат. 2522338 РФ / Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Кумеева Т.Ю., Морыганов А.П., Бузник В.М. Способ получения синтетических нитей. Заявлено 14.12.2012. Опубликовано 10.07.2014. Бюл. №19. Приоритет 14.12.2012.
6. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. Рентгенографический анализ бимодальной структуры кристаллитов в полипропиленовых нитях // Известия ВУЗов. Химия и химич. технология. 2014. Т. 57, № 9. С. 66-70.
7. Prorokova N.P., Vavilova S.Y., Bouzник V.M. A novel technique for coating polypropylene yarns with polytetrafluoroethylene // Journal of Fluorine Chemistry. 2017. V. 204. P. 50 – 58.
8. Prorokova N.P., Vavilova S.Y. Bulk and surface modification of polypropylene filaments at the stage of their formation from a melt // Fibre Chemistry. 2018. V. 50, No. 3. P. 233-238.

СОЗДАНИЕ МОДЕЛИ ФТОРИРОВАННОГО ПОЛИЭФИРА ПЭФ-216 ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ЕГО ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

Воронина К.А.¹, Пеганова Н.В.^{1,2}, Муравьев А.А.^{1,3}, Ибрагимова Р.И.^{1,4}

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна», г. Санкт-Петербург

²Акционерное общество Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

⁴Акционерное общество «Полиметалл Инжиниринг», г. Санкт-Петербург
kseniya_voronina@mail.ru

Воздействие на окружающую среду многочисленных производимых промышленностью полимеров охватывает все больше исследований [1]. Перфторированные полимеры редко подвергаются вторичной переработке из-за особенностей своих свойств [2], отнесенные к низким классам опасности и химически инертные могут накапливаться в водоемах, оказывая негативное воздействие на состояние находящейся в них биоты [3] и условия естественной фильтрации грунтовых вод. Поэтому важно разрабатывать универсальные методы очистки и рециклинга устойчивых полимеров, особенно новых, впервые синтезируемых веществ.

Быстрое развитие способов квантово-химических расчётов и появление мощных компьютерных средств позволяет определять и предсказывать свойства сложных органических веществ, но с фторорганическими ещё нет всеобъемлющей базы сравнения. Построение молекулярно-динамических моделей взаимодействия фторорганических молекул между собой, с природными объектами и структурами важно для понимания закономерностей и механизмов их естественной деградации или накопления, а может быть и возможностей извлечения и использования. Для оценок взаимодействия создана модель отдельной молекулы, корректность которой оценена сравнением с реальными данными по существующему ПЭФ-216 и расчетных характеристик с литературными данными.

Установление точной структуры ПЭФ-216 произведено методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса фтора-19 [4], используемого как для идентификации индивидуального вещества, так и для точной количественной оценки содержания фторсодержащего соединения в растворах и смесях.

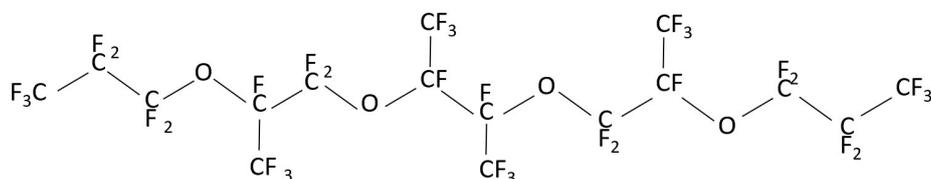


Рис. 1. 1,1,1,2,2,3,3,5,6,6,8,9,11,11,12,14,14,15,15,16,16,16-докозафторо-5,8,9,12-тетракис(трифторметил)-4,7,10,13-тетраоксагексадекан (ПЭФ-216)

Установлено, что преобладает структура ПЭФ-216, приведенная на Рис.1. Квантово-химические расчёты и оптимизация геометрического строения осуществлены с применением теории функционала плотности (DFT-density functional theory) и методом гибридного функционала плотности B3LYP, базисным набором 6-311G++(d, p), с установленным значением допуска сходимости градиента по Хартри/Бору (OPTOL) равным $8,0 \times 10^{-6}$, используя программное обеспечение Firefly на базе QСpackage [5] и GAMESS (US).

Расчетные значения величин зарядов на конкретных атомах можно использовать для предсказания взаимодействия с различными функциональными группами веществ. Сравнение длин связей и

углов в структурах молекул перфторированных эфиров соответствует литературным данным для подобных соединений [6].

Предлагаемый метод квантово-химических расчётов показал высокую сходимость с литературными данными по длинам и углам связей, а также по распределению зарядов атомов молекулы, что говорит о целесообразности использования и надёжности этого метода квантовых расчетов для 1,1,1,2,2,3,3,5,6,6,8,9,11,11,12,14,14,15,15,16,16,16-докозафторо-5,8,9,12-тетраakis(трифторметил)-4,7,10,13-тетраоксагексадекана.

Полученные данные можно использовать для разработки методов очистки сточных вод от исследуемого полимера.

Список литературы:

1. Суворова А.А. // Экология гидросферы. 2021. №1 (6). С.1-7.
2. Ананьев В.В., Губанова М.И., Кирш И.А., Семенов Г.В., Хмелевский Г.К. // Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. 2006. 110 с.
3. Юрлов А.А., Сунцова Н.А., Мусихина Т.А., Земцова Е.А., Кошкина Н.А., Девятерикова С.В., Казинков С.А. // Вода и экология: проблемы и решения. 2018. №3 (75).
4. Поспелова Н.Б., Мокрушин И.Г. // Вестник пермского университета. 2016. № 3 (23). С. 85-91
5. Granovsky A.A. // Firefly version 8.0.0. URL: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (Дата обращения: 19.12.2023).
6. Саймонс Дж. // «Фтор и его соединения» в 2х томах. 1953. 510 с.

ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ СУЛЬФОКАТИОНИТНЫЕ МЕМБРАНЫ AQUIVION КАК ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Воропаева Д.Ю., Сафронова Е.Ю., Новикова С.А., Ярославцев А.Б.

Институт Общей и Неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, г. Москва

voropaeva@igic.ras.ru

Гель-полимерные электролиты на основе перфторированных литий-проводящих сульфосодержащих мембран являются перспективными электролитами для литиевых аккумуляторов благодаря прочности и химической стабильности политетрафторэтиленовой матрицы, высоким значениям ионной проводимости и чисел переноса катионов, что способствует подавлению дендритообразования. Коммерчески доступные перфторированные мембраны, такие как Nafion, Aquivion, Nepem, Flemion, MF-4SC и др., нашли широкое применение в качестве электролита в промышленно выпускаемых водородно-воздушных топливных элементах и электролизерах для получения водорода, где они используются для переноса протона между электродами. Наиболее распространенными являются мембраны Nafion, производимые компанией DuPont (США), и Aquivion (Solvay, Belgium). Они состоят из неполярной матрицы, образованной тетрафторэтиленовыми звеньями, и боковых цепей, образованных эфирными и фторуглеродными группами с полярными функциональными сульфо-группами на конце. Понижение длины боковой цепи при переходе от Nafion к Aquivion способствует повышению ионообменной емкости и, следовательно, концентрации носителей электричества. Это, наряду с низкой степенью кристалличности в мембранах короткими боковыми цепочками приводит к повышению степени их сольватации. Целью данной работы было сравнить основные характеристики полимерных электролитов на основе перфторированных сульфокатионитных мембран Aquivion и полярных апротонных растворителей, включая их литиевую проводимость, числа переноса и стабильность относительно металлического лития для оценки их применимости в аккумуляторах с литиевым анодом.

Для получения полимерных электролитов сухие мембраны Aquivion-87 и Aquivion-98 в форме Li^+ помещали в сухой аргоновый перчаточный бокс с содержанием влаги и кислорода <5 м.д. и помещали в раствор, содержащий равные объемы этиленкарбоната - пропиленкарбоната (ЭК-ПК) или ЭК - N,N-диметилацетамида (ЭК-ДМА). Мембраны выдерживали в растворителях в течение суток.

Ионная проводимость мембран, сольватированных смесью ЭК-ПК, не превышает $9 \cdot 10^{-5}$ См/см. Использование амидсодержащего растворителя ЭК-ДМА приводит к увеличению ионной проводимости мембран на порядок. Полученные значения ионной проводимости мембран, сольватированных смесью ЭК-ДМА ($\sim 10^{-3}$ См/см) удовлетворяют требованиям, предъявляемым к электролитам для литиевых аккумуляторов. Полученные значения T_{Li^+} составили 0.88 и 0.93 для мембран Aquivion-87 и Aquivion-98, сольватированных ЭК-ПК и 0.69 для образцов, сольватированных ЭК-ДМА, что сопоставимо со значениями, описанными в литературе для полимерных одноионных проводников.

Для оценки стабильности полученных электролитов по отношению к литиевым электродам симметричные ячейки $\text{Li}|\text{мембрана}|\text{Li}$ были собраны и протестированы путем гальваностатического циклирования при комнатной температуре и плотности тока ± 0.1 мА/см², ± 0.05 мАч/см². Показано, что значения перенапряжения коррелируют с сопротивлением границы раздела электролит/Li электрод. Так, значения потенциала и сопротивления границы раздела электролит/Li электрод увеличиваются в ряду Aquivion-98-ЭК-ДМА < Aquivion-87-ЭК-ПК < Aquivion-98-ЭК-ПК, а значения проводимости в этом ряду уменьшаются. Из общей закономерности выбивается мембрана Aquivion-87-ЭК-ДМА. Наиболее вероятно, это обусловлено негативным взаимодействием между металлическим литием и ДМА.

Начальная разрядная емкость аккумуляторов LFP/Li с электролитами Aquivion-87-ЭК-ДМА и Aquivion-98-ЭК-ДМА составила 142 и 136 мАч/г при скорости циклирования 0.1С, а Aquivion-87-ЭК-ПК и Aquivion-98-ЭК-ПК – 141 и 132 мАч/г, соответственно, и практически не уступает емкости

аналогичной ячейки с жидким электролитом. Значения емкости практически не изменяются в течение 70 циклов при 0.1С и сохраняют высокую кулоновскую эффективность 98-100%

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПО СКОРОСТЯМ И РАЗМЕРАМ ПРОДУКТОВ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ ФТОРОПЛАСТА-4

Гракович П.Н., Ковалёва Я.А.

Государственное научное учреждение «Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси», г.Гомель, Беларусь

yara.kov@tut.by

Воздействие на полимеры интенсивных потоков энергии (электронных и ионных пучков, синхротронного и лазерного излучений, плазмы) вызывает разнообразные физико-химические процессы в зоне облучения, зависящие как от химической природы полимера и окружающей среды, так и от режима облучения [1]. В результате термо-, фото-, радиационной деструкции полимера образуется большое количество продуктов различной молекулярной массы, которые выбрасываются из зоны облучения, формируя в мишени кратер. В ряде случаев интенсивный поток продуктов разложения захватывает и уносит из кратера нано- и микрокластеры полимера. Для обозначения такого комплексного процесса уноса вещества под действием потока энергии в последнее время используют термин «абляция», подразделяя процесс по виду воздействующего энергетического фактора.

Цель работы – получить распределение по скоростям и размерам продуктов лазерной абляции Фторопласта-4 (ГОСТ 1007-80) под действием излучения непрерывного CO₂-лазера ($\lambda = 10,6$ мкм, P = 100 Вт).

Для определения скорости частиц Фторопласта-4 на пути газочапельного потока продуктов лазерной абляции (ЛА) в вакуумной камере устанавливались два быстро вращающиеся на общей оси диска (рис.1), передний из которых имел отверстие. Пролетевшие через него частицы осаждались на заднем диске, где, в последствии, фотографировались.

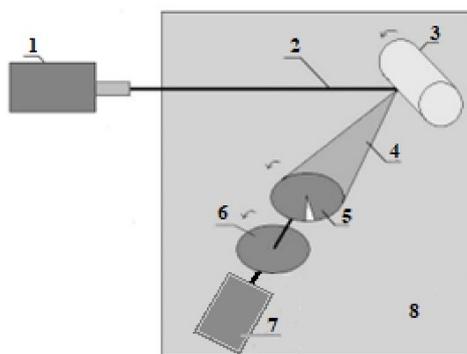
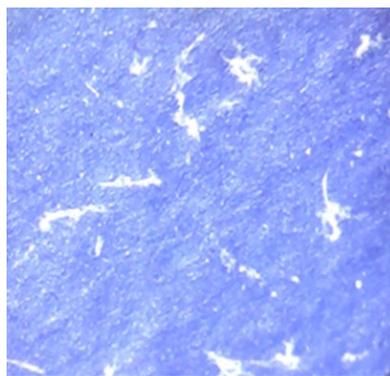


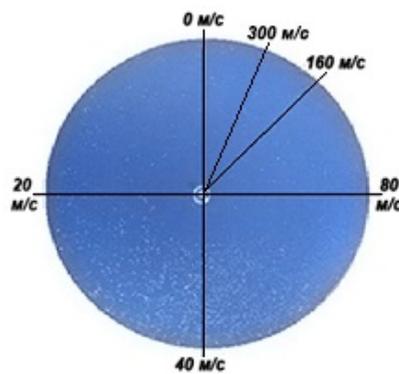
Рис.1 Схема эксперимента: 1) лазер; 2) луч; 3) мишень ПТФЭ; 4) поток частиц ПТФЭ; 5) диск с отверстием; 6) диск с осажденными частицами; 7) электродвигатель; 8) вакуумная камера

На дисках по изображениям, полученным с помощью микроскопа на участках 3,5x2,5 см (50% от области попадания основной массы частиц) в графической программе вручную определялись длина и ширина частиц с пересчетом из пикселей в микрометры. Таким образом, получилось распределение частиц по размерам на небольших областях исследуемых дисков, с разделением на крупную и мелкую фракции.

На рис.2а показана фотография части заднего диска (3x3 мм), на которой хорошо видно наличие частиц двух типов: крупных, размером в несколько сот мкм, представляющих собой преимущественно вытянутые тяжи расплава, и мелких, размером в несколько мкм и более, округлой формы.



а)

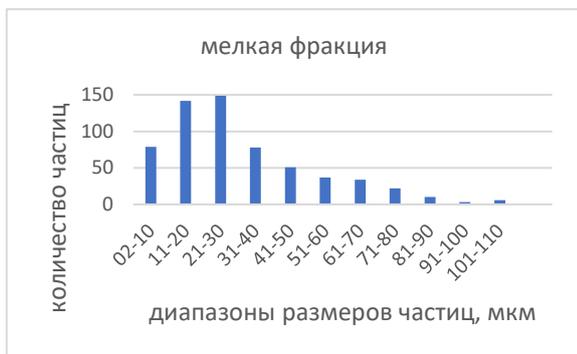


б)

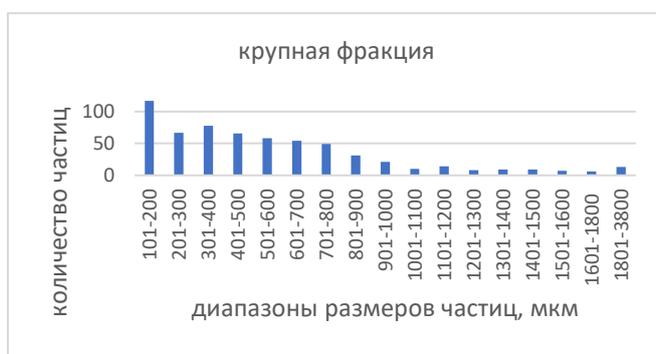
Рис.2 Фотографии после эксперимента: а) Частицы, осажденные на нижний диск (3х3 мм); б) фотография заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц

На рис. 2б показана типичная фотография заднего диска устройства для измерения скорости полета частиц. Видно, что основная масса частиц имеет скорость 20-80 м/с, однако существует большое количество мелких частиц, летящих со скоростью 160-300 м/с и более [2]. Очевидно, что скорость газа, исходящего из кратера, превышает скорость полета частиц. Это хорошо коррелирует с оценкой скорости потока 20 мг/с тетрафторэтилена при давлении 100 Па и температуре 800 К, выходящего из кратера площадью 10 мм² – 800 м/с, что превышает скорость звука в воздухе.

На рис.3 представлены распределения размеров частиц, крупной и мелкой фракции, политетрафторэтилена, полученных путем ЛА. Из полученных распределений видно, что основной размер частиц, исходя из их количества, для мелкой фракции лежит в диапазоне 2-40 мкм, для крупной фракции данный диапазон составляет – 100-800 мкм. Все полученные значения подтверждают ранее сделанные теоретические оценки размеров частиц для определенных скоростей [3].



а



б

Рис. 3. Распределение количества частиц по размерам: а – мелкой фракции, б - крупной фракции.

Заключение. Получены распределения по скоростям и размерам продуктов Фторопласта-4 при лазерной абляции. Основная масса частиц имеет скорость 20-80 м/с и размерность от 100 до 4000 мкм, но также присутствуют частицы со скоростью более 160 м/с и размерностью от 2 до 40 мкм.

Список литературы:

1. Получение тонких пленок распылением полимеров в вакууме // А. М. Красовский, Е. М. Толстопятов. Минск: «Наука и техника». 1989. 181 с.
2. Гракович П. Н., Иванов Л. Ф., Калинин Л. А., Рябченко И. Л., Толстопятов Е. М., Красовский А. М. // Лазерная абляция политетрафторэтилена. 2008. Т. 3. С. 97-100.
3. П.Н. Гракович, Л.Ф. Иванов, Л.А. Калинин, Я.А. Ковалёва, В.М. Макаренко, В.Ю. Шумская, Е.М. Толстопятов // Формирование пористых слоёв политетрафторэтилена путём лазерной абляции. 2021. С. 47-52.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИКРОГРАНУЛ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦ

Кириллов В.Е.^{1,2}, Пророкова Н.П.³, Бузник В.М.⁴

¹ ФГБУН ФИЦ химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

² Центр НТИ "Цифровое материаловедение: новые материалы и вещества" МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

³ ФГБОУ ВО "Ивановский государственный политехнический университет", Иваново

⁴ ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

kirillovladislav@gmail.com

Одной из основных проблем при создании наноматериалов является эффективная стабилизация наночастиц при сохранении характерных особенностей наноразмерного состояния. Для этой цели используется метод стабилизации наночастиц с использованием различных полимерных матриц, в частности, распределение частиц на поверхности подложек. При таком подходе наночастицы жестко прикрепляются к поверхности, что предотвращает их агломерацию. Кроме того, состояние поверхности может оказывать существенное влияние на структуру образующихся наночастиц. Одним из привлекательных стабилизирующих материалов является мелкодисперсный политетрафторэтилен (ПТФЭ), состоящий из гранул размером от 0,1 до 0,5 мкм. Длительный срок службы ПТФЭ в агрессивных средах делает его привлекательным для многих инновационных применений. Однако, ПТФЭ обладает довольно низкой износостойкостью, поэтому разработка подходов к модификации этого полимера также является важным практическим вопросом. Одним из потенциально привлекательных способов является металлизация микрогранул ПТФЭ наночастицами.

В данной работе были получены и исследованы полимерные нанокomпозиционные материалы на основе монометаллических и биметаллических наночастиц, стабилизированных на поверхности микрогранул политетрафторэтилена. Представлена эффективная одностадийная методика синтеза. Впервые проведены исследования магнитных, прочностных и биоцидных свойств материалов подобного строения. Благодаря этому было получено более полное представление о структуре и свойствах полученного материала, что может быть полезно для изготовления изделий на его основе, например, для модификации полимерных волокон.

Учитывая совокупность результатов исследования полученных нанокomпозиционных материалов комплексом физико-химических методов была предложена модель строения синтезированных нанокomпозитов (рис.1). В рамках предложенной модели образуются наночастицы сложного состава и строения, за счёт поверхностного дефторирования блочного политетрафторэтилена частицами металла.

Полученные данные согласуются и с результатами, полученными для биметаллических наночастиц, на основе кобальта и железа. В них ядро сформировано металлическим кобальтом дифторированным по поверхности и окруженным внешней сферической оболочкой из фторида железа (II) и оксида железа (III).

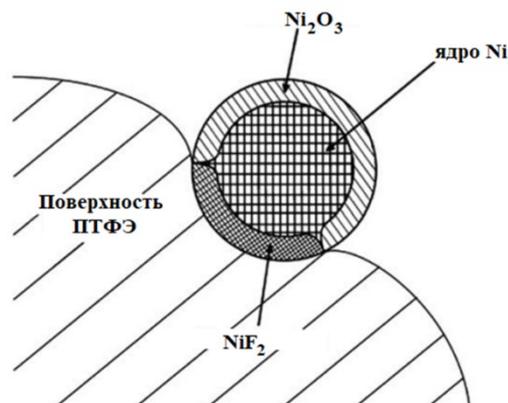


Рис. 1. Структурная модель никельсодержащих наночастиц на поверхности ПТФЭ.

Подобная структура наночастиц оказывает влияние на магнитное поведение образцов. Кроме того, оно определяется природой используемого исходного соединения, которое влияет на состав частиц. Так, например, использование в качестве исходного соединения оксалата никеля магнитное поведение частиц Ni характерно для суперпарамагнетиков, а в случае использования других солей (формиата, ацетата, аммиаката) – ферромагнетиков.

Полимерные волокна на основе полипропилена, с поверхностью, сформированной из политетрафторэтилена и наночастиц сульфида цинка, приводит к заметному увеличению модуля упругости E (табл. 1). Тенденция к росту наблюдается также для предела прочности σ_p полученных композитов. Данный эффект является следствием залечивания микродефектов поверхности исходной полипропиленовой нити. Диаметр d полученных волокон остается в пределах погрешности измерений, что свидетельствует о том, что тефлоновое покрытие распределяется тонким слоем.

Таблица 1. Механические свойства полипропиленовых волокон, модифицированных покрытием на основе политетрафторэтилена и наночастиц сульфида цинка

Вид нити	σ_p	d	E
	МПа	мкм	ГПа
Без модифицирования	572±50	44±7	6.6±0.7
Объемное модифицирование 0,25 % УПТФЭ+ZnS	553±40	44±6	6.8±0.5
ПТФЭ покрытие, содержащее 0,2 % УПТФЭ+ZnS	581±62	44±6	7.3±0.9
ПТФЭ покрытие, содержащее 0,2 % УПТФЭ+ZnS, сформированное после УЗ обработки композиции	620±57	43±7	7.7±0.7

Помимо этого, модификация полипропиленовых волокон покрытием на основе политетрафторэтилена и сульфида цинка приводит к возрастанию противомикробных свойств модифицированной нити по сравнению с исходной.

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ПРИДАНИЯ ТКАНЯМ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ

Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново
tyk@isc-ras.ru

Водоотталкивающая отделка тканей предусматривает придание текстильным материалам способность не смачиваться водой, сохраняя при этом воздухо- и паропроницаемость. Таким образом, нанесение из раствора препарата, максимально понижающего поверхностную энергию, который проникает в сложную поверхностную структуру объекта и сохраняет эту структуру, представляется наиболее рациональным методом для гидрофобизации ткани.

Целью настоящей работы являлась оценка эффективности использования в качестве гидрофобизаторов в процессах придания водоотталкивающих свойств полиэфирным (ПЭФ) тканям теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ). В исследовании применялись теломеры тетрафторэтилена, синтезированные в ИПХФ РАН с использованием метода радиационно-иницируемой теломеризации в ряде растворителей различной природы и реакционной способности [1]. В работах [1, 2, 3] показано, что свойствами, необходимыми для использования в качестве гидрофобизаторов для тканей (высокими пленкообразующими, адгезионными свойствами и хорошей термической устойчивостью) обладают теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ), синтезированные в ацетоне (АЦ), хлористом бутиле (БХ) и триметилхлорсилане (ТМХС).

Для обработки образцов ПЭФ ткани использовались растворы теломеров ТФЭ/АЦ, ТФЭ/БХ, разбавленные ацетоном, и ТФЭ/ТМХС, разбавленные этилацетатом до концентрации 2 %. Образцы ПЭФ ткани погружались в раствор теломеров, время пропитки составляло ~ 10 сек. Пропитка тканей проводилась многократно (до 3-х раз). После каждой пропитки образцы ткани подвергались сушке при $T = 20-25$ °С в течение 24 часов для удаления растворителя. После сушки образцов осуществлялась термообработка при $T = 150$ °С в течение 1 мин. В результате были получены образцы с одно-, двух-, и трехслойным покрытием из теломеров.

Наличие соединений фтора на поверхности после проведения процесса подтверждено методом ИК спектроскопии (МНПВО). В спектрах обработанной ткани появляются полосы поглощения в области 1153 см^{-1} и 1208 см^{-1} , которые относятся к валентным колебаниям $-\text{CF}_2-$ групп.

Изображение модифицированной ПЭФ ткани, полученное методом сканирующей электронной микроскопии свидетельствует, что межниточные пространства в ткани остаются свободными.

Количественное исследование состава покрытий, проведенное энергодисперсионным методом, обнаруживает незначительное содержание фтора – от 1,39 % при использовании ТФЭ/АЦ до 3,25 % при использовании ТФЭ/БХ.

О морфологии покрытий, сформированных с использованием растворов теломеров ТФЭ, судили по данным атомно-силовой микроскопии. Данный метод позволил сделать вывод, что поверхность фторполимерного покрытия на нитях полиэфирной ткани, сформированного из ТФЭ/АЦ и ТФЭ/ТМХС отличается более высокой шероховатостью. Покрытие, полученное на основе ТФЭ/БХ, является более равномерным.

Краевой угол смачивания водой измерялся методом Оуэнса-Вендта. Водопоглощение тканей определялось в соответствии с ГОСТ 3816-81 (ИСО 811-81). Устойчивость эффекта к истирающим воздействиям оценивалась по изменению величины краевого угла смачивания модифицированной ПЭФ ткани после истирающего воздействия с использованием прибора оценки устойчивости окраски к трению ПТ-4. Жесткость покрытий определялась методом силовой спектроскопии с помощью атомно-

силового сканирующего зондового микроскопа. Метод основан на измерении величины отклонения (степени изгиба) кантилевера в процессе подъема и опускания образца. Экспериментальная оценка жесткости позволила установить, что этот показатель для теломеров ТФЭ/АЦ составляет 0,015, ТФЭ/БХ – 0,024, ТФЭ/ТМХС – 0,042.

Установлено, что ПЭФ ткань после обработки различными теломерами ТФЭ приобретает высокие краевые углы смачивания и низкие показатели водопоглощения (Таблица 1).

Таблица 1. Водоотталкивающие свойства ПЭФ ткани с покрытиями на основе различных теломеров ТФЭ

Кратность нанесения	Краевой угол смачивания, град	Водопоглощение, %
Ткань без гидрофобизатора		
0	Вода впитывается мгновенно	38,0 ± 0,9
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/АЦ		
2	127 ± 2	22,4 ± 0,2
3	127 ± 2	18,2 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/БХ		
2	131 ± 2	10,3 ± 0,2
3	132 ± 2	4,9 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе теломеров ТФЭ/ТМХС		
2	125 ± 2	1,2 ± 0,1
3	123 ± 2	2,4 ± 0,2
Ткань с покрытием на основе препарата Nuva ТТН		
1 (30 г/л)	132 ± 4	12,0 ± 0,2

Таким образом, установлено, что исследованные теломеры ТФЭ являются эффективными гидрофобизаторами для ПЭФ тканей, использование которых может обеспечить придание тканям высокого краевого угла смачивания и низкого водопоглощения. Основное их отличие связано с разной пластичностью формируемых покрытий, характеризуемых показателем жесткости покрытий.

Список литературы:

1. Фторполимерные материалы // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с.
2. Prorokova N.P., Kumeeva T.Yu., Kiryukhin D.P., Kichigina G.A., Kushch P.P. // Prog. Org. Coat. 2020, V. 139. P. 105485.
3. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Хореев А.В., Бузник В.М., Кирюхин Д.П., Большаков А.И., Кичигина Г.А. // Хим. волокна. 2010. № 2. С. 25

СКФ-32 – ПОЛИМЕРНАЯ СОСТАВЛЯЮЩАЯ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ПРОТОННОГО КОМПОЗИЦИОННОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ CsH₂PO₄

Кунгурцев Ю.Е., Багрянцева И.Н., Пономарева В.Г., Сидоров И.Е.^{1,2}

¹ ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск,

² Новосибирский Государственный технический Университет, г. Новосибирск
ponomareva@solid.nsc.ru

Дигидрофосфат цезия имеет наиболее высокую протонную проводимость среди кислых солей семейства $M_nH_m(AO_4)_p$ ($M = Cs, Rb, K, NH_4$; $A = S, Se, P, As$). Это создает возможность его использования в качестве протонной мембраны в среднетемпературных топливных элементах (ТЭ) [2]. Диапазон средних температур является наиболее оптимальным в сравнении с низко- и высокотемпературными ТЭ. Для CsH₂PO₄ характерно наличие двух фаз: низкотемпературной (P2₁/m) и суперионной (Pm-2m). Введение полимерных добавок позволяет значительно улучшить механические и гидрофобные свойства соли, получать тонкопленочные материалы с высокими значениями протонной проводимости [3,4]. В качестве гетерогенной добавки используются фторсодержащие полимеры с высокой термической и химической стабильностью в рабочем интервале рабочих температур ТЭ. В данной работе для создания полимерных композиционных систем на основе CsH₂PO₄ впервые использован сополимер винилиденфторида с трифторхлорэтиленом (СКФ – 32). СКФ – 32 обладает высокой термической и химической стабильностью. Композиционная система (1-x) CsH₂PO₄- xСКФ – 32 (x- массовая доля, x=0-0.2) была исследована с помощью рентгенофазового анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, импедансной и ИК спектроскопии, электронной сканирующей микроскопии.

Исходя из данных РФА, фаза CsH₂PO₄ (P2₁/m) сохраняется в полимерных композитах различного состава. Наблюдается непропорциональное изменение интенсивности рефлексов в зависимости от массовой доли полимера, что означает наличие слабого поверхностного взаимодействия компонентов и диспергирование соли. Происходит уширение пиков и небольшое смещение положения рефлексов на рентгенограммах в сторону больших углов из-за незначительного уменьшения параметров элементарной ячейки CsH₂PO₄ в полимерной матрице.

ИК-спектры полимерных систем представляет собой суперпозицию полос поглощения, характерных для CsH₂PO₄ и СКФ-32. Наблюдается слабое смещение полос поглощения CsH₂PO₄, связанное с незначительным усилением связей P-O соли в композитах и сдвиги в области OH- групп, вовлеченных в водородные связи, что характеризует их незначительное ослабление. Данные ИК-спектроскопии и РФА подтверждают разупорядочение и диспергирование соли вследствие слабого межфазного взаимодействия с полимерной матрицей. Данные СЭМ показали значимое изменение размера частиц соли и их относительно равномерное распределение.

Температурные зависимости проводимости систем CsH₂PO₄ – СКФ-32 близки к исходной соли. Значения проводимости в высокотемпературной области составляют $\sim 10^{-2}$ См/см, но с ростом доли полимера наблюдается ее снижение вследствие эффекта перколяции «проводник-изолятор». Протонная проводимость в НТ области возрастает на порядок величины и проходит через незначительный максимум при x=0.1-0.15. Показана неизменность высоких значений протонной проводимости и структурных характеристик при длительных изотермических выдержках при 232°C и pH₂O=0.3 атм.

Композитные полимерные электролиты CsH₂PO₄–СКФ-32 с оптимальным значением протонной проводимости (10^{-2} См/см) и улучшенными механическими свойствами перспективны в качестве протонпроводящих мембран в области средних температур.

Список литературы

1. Baranov. Crystals with Disordered Hydrogen-Bond Networks and Superprotonic Conductivity. Review // Physical properties of crystals. 2003. V. 48. № 6. P. 1012 – 1037.
2. Boysen, D.A., Uda, T., Chisholm, C.R.I., Haile, S.M. High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization. Science 2004, 303, 68–70.
3. Bagryantseva, I.N.; Ponomareva, V.G.; Lazareva, N.P. Proton-conductive membranes based on CsH₂PO₄ and ultra- dispersed polytetrafluoroethylene. Ionics 2019, 329, 61–66.
4. Bagryantseva, V. Ponomareva, Y. Kungurtsev High-conductive CsH₂PO₄ membranes with PVDF-based polymers additives for solid acid fuel cells. Membranes 2023 -2421268

КАТИОНООБМЕННЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИ(ЭТИЛЕНА-ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА) И ПРИВИТОГО СУЛЬФИРОВАННОГО ПОЛИСТИРОЛА С ЧАСТИЦАМИ ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ

Манин А.Д.^{1,2}, Голубенко Д.В.¹, Стенина И.А.¹, Ярославцев А.Б.¹

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва
manin1609@mail.ru

Модель устойчивого развития основывается на принципах экологического императива, включающих в себя также требования по рациональному использованию ресурсов пресной воды, объем которых ограничен. Простым решением данной проблемы является получение питьевой воды из морской путем ее обессоливания. Одним из способов реализации данного подхода является использование электродиализного обессоливания, при котором ионы из раствора соли под действием градиента потенциала перемещаются к соответствующим электродам, а в качестве селективного барьера выступает ионообменная мембрана. Основным недостатком существующих установок является протекание процесса осадкообразования в камерах концентрирования, ввиду повышенной селективности ионообменных мембран к транспорту многозарядных ионов. Повышение селективности мембран по отношению к транспорту однозарядных ионов является нетривиальной задачей, при этом на данный момент существуют различные варианты ее решения. Одним из эффективных подходов повышения селективности ионообменных мембран к однозарядным ионам является внедрение в систему пор и каналов неорганических наночастиц некоторых фосфатов и оксидов.

В данной работе исследованы физико-химические и транспортные свойства гибридных мембран на основе фосфата циркония и сульфированных радиационно-привитых мембран, полученных методом прививочной полимеризации стирола на гамма-облученную пленку поли(этилена-тетрафторэтилена). Варьированием температуры проведения реакции прививки и природы фосфорсодержащего осадителя получена серия объемно-модифицированных мембран с гидрофильной и гидрофобной поверхностью. Так, изменение температуры реакции прививочной полимеризации позволило контролировать распределение фазы полистирола по толщине исходной пленки, что напрямую влияло на значение ионной проводимости мембран. Показано, что выбор осадителя сильно влияет как на физико-химические свойства, так и на транспортные характеристики мембран.

С помощью модельных экспериментов по электродиализному обессоливанию четырехкомпонентной эквимольной смеси нитратов натрия, лития, магния и кальция в лабораторной шестикамерной ячейке показано, что для исходных радиационно-привитых мембран характерна повышенная селективность к транспорту однозарядных катионов, тогда как внедрение фосфата циркония в систему пор и каналов приводит к увеличению вклада транспорта ионов магния и кальция.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (23-43-00138)

ПРОЦЕССЫ ИЗНАШИВАНИЯ ПТФЭ КОМПОЗИТОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ

Маркова М.А., Петрова П.Н., Федоров А.Л.

ФГБУН ФИЦ ЯНЦ СО РАН Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск

markovamusya@mail.ru

Износостойкость ПТФЭ можно регулировать в широком диапазоне не только содержанием наполнителя, но и технологией получения ПКМ (рис.1). В качестве объектов исследования выбраны: ПТФЭ марки ПН (ГОСТ 10007-80) и углеродный волокнистый материал (УВ) марки УВИС-АК-П (ООО “НПЦ “УВИКОМ”). Содержание УВ составляла 1, 3 и 5 мас.%, при этом использованы разные технологии их введения в полимерную матрицу (рис.1): 1. Стандартная технология получения ПКМ; 2. Введение наполнителя в полимерную матрицу через концентрат; 3. Введение наполнителя через концентрат и использование технологии совместной механоактивации концентрата [1]. Как видно из рис.1 износостойкости ПКМ отличаются, в связи с этим, в данной работе рассмотрены возможные механизмы их изнашивания с привлечением методов РЭМ и ИК-спектроскопии.

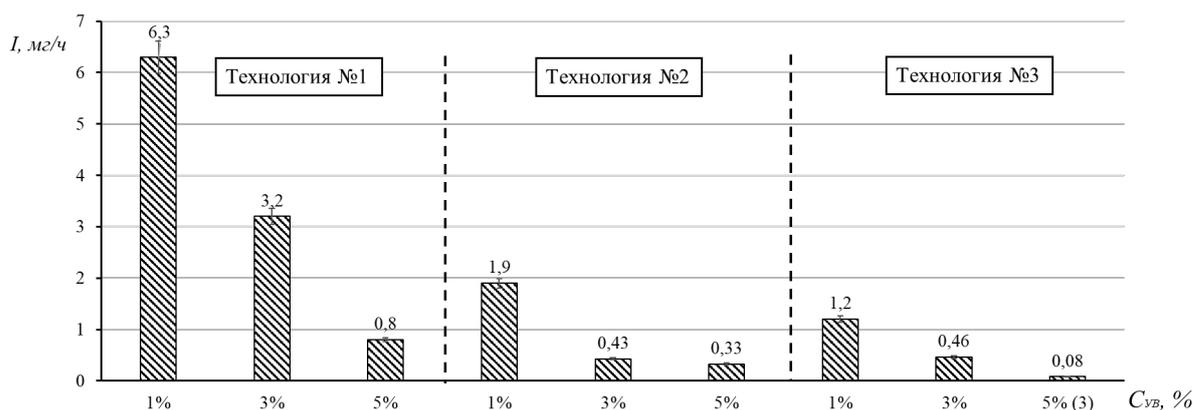


Рис. 1. Скорость массового изнашивания ПКМ в зависимости от технологии получения и содержания УВ.

Видно, что с повышением количества УВ в ПТФЭ износостойкость повышается. Это связано с тем, что при малой концентрации УВ (1-3 мас.%) в процессе трения изнашивается, в первую очередь, полимерная составляющая композита, а затем в процесс трения включаются частицы УВ и скорость изнашивания начинает тормозиться. При повышении количества УВ до 5 мас.% уже на начальном этапе трения частицы УВ становятся микровыступами, вследствие чего, контурная и фактическая площадь контакта полимерного материала с контртелом уменьшается, за счет этого ингибируется процесс вовлечения полимерного связующего в процесс трения.

При использовании технологии №2 и №3 износ ПКМ снижается за счет более равномерного распределения наполнителя и снижением процессов агломерации частиц УВ в полимерной матрице. Использование технологии совместной активации компонентов в планетарной мельнице в процессе получения ПКМ обеспечивает существенное изменение процесса кристаллизации полимера, приведя к образованию различных надмолекулярных структурных элементов в ПТФЭ, имеющих четко выраженные границы. Наиболее износостойкими являются ПКМ, полученные по технологии №3, в котором использован технологический прием механоактивации. Это обеспечивает повышение адгезионного взаимодействия УВ с полимерной матрицей, что не дает частицам наполнителя сразу вырываться из полимерной матрицы, при этом они являются элементами, выступающими на поверхности и

воспринимающими нагрузку. Все это придает композиту дополнительную трибоустойчивость в процессе трения.

По результатам структурных исследований методом ИК-спектроскопии выявлено что, чем меньше содержание УВ, тем более выражен пик поглощения хелатных образований на поверхности трения после испытаний (рис.2)

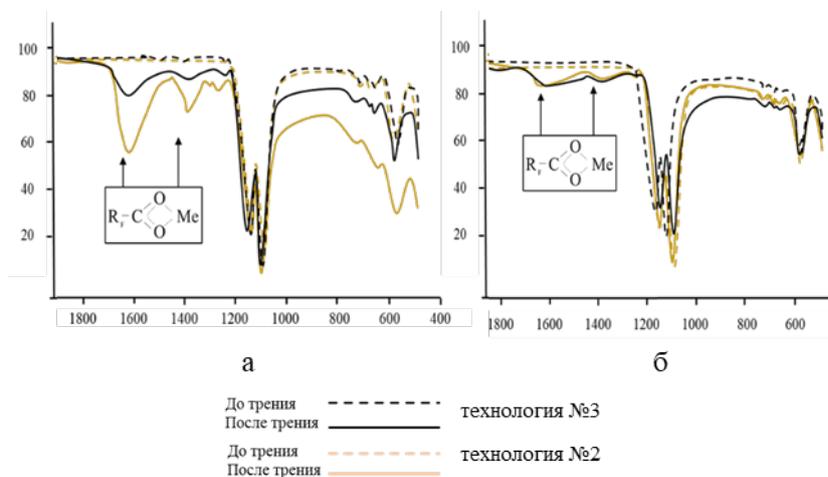


Рис. 2. ИК-спектры поверхностей трения до и после трения:
а) ПТФЭ+3 мас.%УВ; б) ПТФЭ+5 мас.%УВ.

Наличие этих групп указывает на протекание окислительных процессов на поверхности полимерных образцов при трении. Полимерная составляющая композита подвергается механохимическому разрушению С-С связи, которая в дальнейшем взаимодействует с кислородом и водой окружающей среды образуя карбоксилат-анионы [2]. Интенсивность данных пиков снижается у композитов, полученных по технологии №3, что может быть связано с повышением адгезионного взаимодействия между полимером и наполнителем, что, в свою очередь, не дает частицам оторваться от матрицы, и уходить из зоны трения. Все это в комплексе ингибирует процесс вовлечения полимерного связующего в химические реакции в зоне контакта трения ПТФЭ – стальное контртело с образованием перфторированных карбоксилатов (хелатов).

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ №122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН, грант №13.ЦКП.21.0016

Список литературы:

1. Маркова М.А., Петрова П.Н. // Перспективные материалы. 2020. № 11. С. 59.
2. Harris K.L., Pitenis A.A., Sawyer W.G. et al. //Macromolecules. – 2015. – Vol. 48, No 11. P. 3739.

ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛИДЕНФТОРИДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Никифоров Р.Ю., Алентьев А.Ю., Левин И.С., Белов Н.А.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва

nru@ips.ac.ru

Поливинилиденфторид (ПВДФ) является частично-кристаллическим термопластичным промышленным полимером, широко используемым для производства труб, пленок, изоляционных покрытий, волокон и медицинских изделий. ПВДФ растворим в амидных апротонных растворителях, что позволяет его использовать в мембранной технологии для получения микрофильтрационных и обратноосмотических мембран. Однако, оценивая возможности применения этого полимера в газоразделительных процессах, следует учитывать, что ПВДФ является низкопроницаемым и низкоселективным полимером [1]. Сополимеры винилиденфторида и тетрафторэтилена с различным содержанием звеньев тетрафторэтилена также хорошо известны, выпускаются в РФ и вследствие повышенной растворимости по сравнению с ПВДФ широко применяются на практике для получения волокон, покрытий и формованных изделий. Данные по тройному сополимеру винилиденфторида, тетрафторэтилена и гексафторпропилена Duneon™ THV™ [1] показывают, что коэффициент проницаемости кислорода для этого полимера по сравнению с ПВДФ возрастает в 36 раз, азота – в 7.5 раз, а углекислого газа – в 21 раз. Следовательно, и для сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена можно предположить существенное улучшение газопроницаемости по сравнению с ПВДФ. Таким образом, задачей настоящей работы стало исследование газотранспортных характеристик двух отечественных растворимых сополимеров винилиденфторида (ВДФ) и тетрафторэтилена (ТФЭ) с разным содержанием мономерных звеньев.

В работе использованы два типа коммерчески доступных сополимера ВДФ и ТФЭ (рис. 1), производимых АО «ГалоПолимер» (Кирово-Чепецк, Россия) [2]. Сополимер первого типа – Фторопласт-2М марки “В” содержит около 5% ТФЭ звеньев (ПВДФ-5%ТФЭ). Сополимер второго типа – Фторопласт-42 марки “Л” содержит около 15% ТФЭ звеньев (ПВДФ-15%ТФЭ). Порошки сополимеров ПВДФ-5%ТФЭ и ПВДФ-15%ТФЭ были предоставлены для исследования Томским политехническим университетом.



Рис. 1. Химическая структура сополимеров ПВДФ:
m=0.05 (ПВДФ-5%ТФЭ); m=0.15 (ПВДФ-15%ТФЭ)

Коэффициенты проницаемости и диффузии газов He, H₂, N₂, O₂, CO₂, а также низших углеводородов CH₄, C₂H₄ и C₂H₆ для сополимеров ПВДФ-ТФЭ [2] получены интегральным методом на барометрической термостатированной установке с воздушным термостатом при 35 °С.

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости газов и идеальная селективность пары газов для сополимеров ПВДФ с различным содержанием звеньев ТФЭ ($t = 35^\circ\text{C}$).

Газ	<i>P</i> . Баррер*			Пары газов	α_P		
	ПВДФ [1]	ПВДФ-5%ТФЭ	ПВДФ-15%ТФЭ		ПВДФ [1]	ПВДФ-5%ТФЭ	ПВДФ-15%ТФЭ
He	0.9	2.5	6.0	O ₂ /N ₂	0.7	4.0	3.4
H ₂	0.3	0.81	1.9	CO ₂ /CH ₄	-	25	21
O ₂	0.03	0.14	0.47	CO ₂ /N ₂	3.3	24	18
Ar	-	0.090	0.30	CO ₂ /H ₂	0.46	1.0	1.3
N ₂	0.04	0.035	0.14	H ₂ /N ₂	7.2	23	14
CO ₂	0.15	0.85	2.5	H ₂ /CH ₄	-	24	16
CH ₄	-	0.034	0.12	CH ₄ /C ₂ H ₆	-	2.1	1.7
C ₂ H ₆	-	0.016	0.071	C ₂ H ₄ /C ₂ H ₆	-	3.6	2.8
C ₂ H ₄	-	0.057	0.20	C ₂ H ₄ /CH ₄	-	1.7	1.7

* 1 Баррер = $1 \cdot 10^{-10}$ см³ (н.у.) см/см² с см рт. ст.

Таким образом, в работе изучено влияние содержания групп тетрафторэтилена (ТФЭ) на газотранспортные свойства сополимеров винилиденфторида и тетрафторэтилена. Из экспериментальных значений коэффициентов проницаемости P и диффузии D для газов H₂, He, N₂, O₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ и C₂H₆ рассчитаны их коэффициенты растворимости S . Показано, что значения коэффициентов растворимости CO₂ и C₂H₄ отклоняются от корреляционной прямой зависимости $\log S$ от потенциала Леннарда-Джонса и предложено объяснение этого эффекта на основе моделей облегченного транспорта. Установлено, что повышение содержания групп ТФЭ приводит к существенному увеличению коэффициентов проницаемости исследуемых пенетрантов преимущественно за счет возрастания их коэффициентов диффузии. Так, для He и H₂ коэффициент проницаемости увеличивается приблизительно в 2.5 раза, для CO₂ – в 3 раза, для аргона, кислорода, метана и этилена – в 3.5 раз, а для азота и этана – в 4.4 раза, соответственно, что в сочетании с хорошими пленкообразующими свойствами и коммерческой доступностью позволяет рассматривать исследованные сополимеры как перспективные материалы для получения композиционных газоразделительных мембран.

Работа выполнена по Госзаданию ИНХС РАН. Авторы благодарят Е.Н. Большасова (Томский политехнический университет) и академика В.М. Бузника (Томский государственный университет) за предоставленные порошки исследуемых сополимеров и данные по их составу.

Список литературы:

1. Permeability properties of plastics and elastomers. // Edited by McKeen L. W. Amsterdam: William Andrew. 2016. 374 p.
2. Alentiev A.Y., Nikiforov R.Y., Levin I.S., Tsarev D.A., Ryzhikh, V.E., Syrtsova D.A., Belov N.A. // Membranes and Membrane Technologies. 2023. V. 5. №. 6. P. 430-439.

СУЛЬФОКАТИОНИТОВЫЕ ПЕРФТОРИРОВАННЫЕ МЕМБРАНЫ НАФИОН В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОЛИТА И СЕПАРАТОРА В LI-S АККУМУЛЯТОРАХ

Новикова С.А., Воропаева Д.Ю., Ярославцев А.Б.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Российской академии наук, г. Москва

novikova@igic.ras.ru

Литий-серные аккумуляторы рассматриваются в качестве перспективных “пост-литий-ионных” накопителей энергии и из-за высокой плотности энергии и низкой стоимости серосодержащих катодов. Одной из основных проблем является необходимость устранения миграции продуктов катодных процессов (полисульфидов) в сторону анода. Предполагается, что ее существенного ограничения можно достичь при использовании электролитов с высокой скоростью переноса катионов щелочного металла и низкой проницаемостью полисульфидов. В этой связи значительный интерес представляют катионообменные мембраны [1]. Электрохимические характеристики аккумуляторных ячеек с электролитами на основе мембран определяются не только их удельной электропроводностью, но и толщиной электролита.

Толщина сухих мембран Nafion-212 и Nafion-117 составляет 50 и 180 мкм, соответственно. Гель-полимерные электролиты на основе мембран Nafion-212 и Nafion-117 были получены из сухих образцов в H^+ или Li^+ формах при сольватации в смесях органических растворителей, таких как ДО-ДМЭ и ЭК-ПК. При этом протонную форму выдерживали в растворах соли 1M LiTFSI (литиевая соль бис(трифторсульфонилимида)) в смеси диметоксиэтана и диоксолана (далее обозначены Nafion-212-Н-ДО-ДМЭ) или 1M LiTFSI в смеси этиленкарбоната и пропиленкарбоната (далее обозначены Nafion-212-Н-ЭК-ПК). Li^+ форму мембран выдерживали в аналогичных растворителях без добавления соли (далее обозначены Nafion-212-Li-ЭК-ПК и Nafion-117/212-Li⁺-ДО-ДМЭ). Полученные электролиты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, импедансной спектроскопии, протестированы в качестве электролита и сепаратора в лабораторном макете литий-серного аккумулятора. Механические свойства сольватированных мембран исследовали по кривым напряжение-деформация.

Наблюдается увеличение ионной проводимости мембран Nafion-212 при повышении степени сольватации мембран (Таблица 1). Низкие значения сольватации в смеси ДО-ДМЭ обусловлены низкой сольватирующей способностью эфиров за счет их низкого дипольного момента. Более высокие значения сольватации мембраны Nafion-112-Н-ДО-ДМЭ по сравнению с Nafion-212-Li⁺-ДО-ДМЭ наиболее вероятно обусловлены процессами полимеризации диоксолана в присутствии протонов, что также подтверждается тем, что на поверхности мембраны наблюдалась гелеобразная пленка после выдерживания мембраны в растворе соли в течение суток.

Таблица 1. Сольватация и Li^+ проводимость исследуемых мембранных электролитов.

Электролит	Сольватация, молекул растворителя/функциональная группа	Li^+ проводимость (25°C), См/см
Nafion-117-Li-ДО-ДМЭ	1.8	$4.4 \cdot 10^{-7}$
Nafion-212-Li-ДО-ДМЭ	0.7	$7.5 \cdot 10^{-6}$
Nafion-212-Н-ДО-ДМЭ	3.1	$9.3 \cdot 10^{-6}$
Nafion-212-Li-ЭК-ПК	8.2	$2.94 \cdot 10^{-4}$

С использованием пиролизованного полианилина (C_{pani}) и промышленного мезопористого углерода (C_{mez} , ООО "НаноТехЦентр", Россия), получены композиционные катодные материалы состава сера-углерод. Разрядная емкость S/C_{mez} и S/C_{pani} на первом цикле в ячейке с полипропиленовым сепаратором и жидким электролитом составляет 1247 и 985 мАч*г⁻¹, соответственно. К 10-тому циклу

разрядная емкость $S/C_{\text{мез}}$ и $S/C_{\text{рани}}$ составляет 270 и 313, соответственно. Снижение емкости, скорее всего, связано с растворением полисульфидов и переносом активных материалов в сторону анода с последующими необратимыми реакциями, приводящими к потере активного материала.

На примере ячеек с катодами $S/C_{\text{мез}}$, $S/C_{\text{рани}}$ и мембран Nafion-117-Li-ДО-ДМЭ, Nafion-212-Li-ДО-ДМЭ показано, что темпы уменьшения разрядной емкости снижаются при использовании мембраны. При этом ячейка с более толстой и менее проводящей мембраной Nafion-117 сохраняет более высокие значения емкости. В ячейке с Nafion-117-Li-ДО-ДМЭ и катодом $S/C_{\text{мез}}$ разрядная емкость сохраняет 77% от начальной величины после 10 циклов. Однако наряду с этим наблюдается уменьшение исходных емкостей. Разрядная емкость на первом цикле для ячеек с Nafion-117-Li-ДО-ДМЭ составила 500 и 256 мАч/г для катодов $S/C_{\text{мез}}$ и $S/C_{\text{рани}}$, соответственно. К 10-му циклу разрядные емкости равнялись 385 и 120 мАч/г. Полученные данные свидетельствуют о том, что использование мембранных электролитов способно подавлять диффузию полисульфидов, однако значений проводимости мембраны порядка 10^{-7} - 10^{-6} См/см недостаточно для эффективной работы литий-серного аккумулятора. Более высокими значениями проводимости характеризуется мембрана Nafion-212-Li-ЭК-ПК (Таблица 1), однако наряду с увеличением проводимости происходит увеличение проницаемости полисульфид-анионов. Разрядная емкость Li-S ячейки с Nafion-212-Li-ЭК-ПК на первом цикле составила ~800 мАч/г, но к 3-му циклу ее значение уменьшается до 150 мАч/г, то есть темпы уменьшения емкости сопоставимы с ячейкой с полипропиленовым сепаратором, что свидетельствует о том, что такая мембрана не предотвращает диффузии полисульфидов в сторону анода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 23-19-00642).

Список литературы:

1. Voropaeva D., Novikova S., Yaroslavtsev A. // Russ. Chem. Rev. 2020. V. 89. P. 1132.

ВЛИЯНИЕ ВЫБОРА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ НА ЗНАЧЕНИЯ КОНСТАНТЫ ГАМАКЕРА В РАМКАХ ТЕОРИИ ЛИФШИЦА

Обвинцев А.Ю.¹, Серов С.А.¹, Садовская Н.В.^{1,2}, Хатипов С.А.¹

¹ООО «НПП «Арфлон», г. Москва

²Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
obvsun@mail.ru

Взаимодействия Ван-дер-Ваальса вносят существенный вклад в поверхностную энергию, адгезию, трение и др. Актуален вопрос о методике и точности количественного определения энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий.

В теории Лифшица количественной характеристикой энергии ван-дер-ваальсовых взаимодействий материалов A и B , разделенных пространством m , является константа Гамакера (A_{AmB}), которая определяется диэлектрическими свойствами взаимодействующих материалов [1]. Сама A_{AmB} определяется выражением:

$$A_{AmB} = \frac{3kT}{2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{[\Delta_{Am}(i\xi_n) \Delta_{Bm}(i\xi_n)]^s}{s^3} \quad (1)$$

$$\Delta_{Am}(i\xi_n) = \frac{\varepsilon_A(i\xi_n) - \varepsilon_m(i\xi_n)}{\varepsilon_A(i\xi_n) + \varepsilon_m(i\xi_n)}, \quad \Delta_{Bm}(i\xi_n) = \frac{\varepsilon_B(i\xi_n) - \varepsilon_m(i\xi_n)}{\varepsilon_B(i\xi_n) + \varepsilon_m(i\xi_n)},$$

где s – индекс суммирования (целые числа от единицы до бесконечности), $\varepsilon(i\xi_n)$ – диэлектрическая проницаемость вещества на мнимых мацубаровских частотах $i\xi_n$, n – целые числа от нуля до бесконечности – номер мацубаровской частоты, ε_A , ε_m , ε_B – диэлектрические проницаемости материалов A , m и B , соответственно.

Для определения функции $\varepsilon(i\xi)$ применяются различные диэлектрические модели материалов, например [1–5]. Диэлектрические модели включают в себя спектральные данные, которые могут быть описаны набором осцилляторов и релаксаторов с соответствующими параметрами, тогда $\varepsilon(i\xi)$ можно рассчитать по формуле:

$$\varepsilon(i\xi) - 1 = \sum_j \frac{C_j}{1 + \left(\frac{\xi}{\omega_j}\right)^{1-\alpha_j}} + \sum_i \frac{C_i}{1 + \frac{g_i \xi + \xi^2}{\omega_i^2}} \quad (2)$$

где ω_i , C_i и g_i – круговая частота, сила осциллятора, и ширина полосы (параметр затухания) для i -й лоренцевской полосы поглощения; ω_j , C_j и α_j – частота, сила и коул-коуловский показатель степени для j -й коул-коуловской полосы поглощения, соответственно.

Диэлектрические модели периодически обновляются с выходом новых спектральных данных. Ранее мы провели расчет констант Гамакера для систем ПТФЭ с водой и тетрадеканом [6] с использованием диэлектрических моделей [1, 3]. Поскольку значения A_{AmB} чувствительны к деталям диэлектрической модели, в данной работе был проведен количественный анализ дисперсионного взаимодействия поверхности ПТФЭ с полярной и неполярной жидкостями (тетрадеканом и водой) в зависимости от выбранных моделей.

Константы Гамакера были рассчитаны для систем ПТФЭ/ПТФЭ, ПТФЭ/тетрадекан, ПТФЭ/вода. В качестве материала m принимали воздух, для которого $\varepsilon = 1$ на всех частотах. Использовали диэлектрические модели с разным количеством осцилляторов (с учетом и без учета затухания) и релаксаторов, обозначим их: ПТФЭ1 [2] и ПТФЭ2 [3]; тетрадекан1 [4] и тетрадекан2 [1]; вода1 [1] и вода2 [4]. Полученные значения констант Гамакера для всех рассматриваемых систем приведены в таблице.

Таблица. Значения констант Гамакера для исследуемых систем

Система	$A, 10^{-20}$ Дж	Диэлектрические модели
ПТФЭ1/ПТФЭ1	5.0506	[2]/[2]
ПТФЭ2/ПТФЭ2	5.1561	[3]/[3]
ПТФЭ1/тетрадекан1	5.0744	[2]/[4]
ПТФЭ2/тетрадекан1	4.9999	[3]/[4]
ПТФЭ1/тетрадекан2	4.9551	[2]/[1]
ПТФЭ2/тетрадекан2	4.8939	[3]/[1]
ПТФЭ1/вода1	4.2903	[2]/[1]
ПТФЭ2/вода1	4.2605	[3]/[1]
ПТФЭ1/вода2	5.1182	[2]/[5]
ПТФЭ2/вода2	5.1606	[3]/[5]

Из таблицы видно, что абсолютные значения констант Гамакера для систем ПТФЭ/ПТФЭ и ПТФЭ/тетрадекан изменяются в зависимости от выбора диэлектрической модели не более, чем на 2.4 %, в то время как для систем ПТФЭ/вода эти отличия достигают 21 %. Столь большие различия между значениями констант Гамакера для систем ПТФЭ с водой связаны с большими отличиями функций $\varepsilon(i\xi)$ в рассматриваемых диэлектрических моделях воды [1, 5]. Для систем ПТФЭ с ПТФЭ и ПТФЭ с тетрадеканом различия в функциях $\varepsilon(i\xi)$ в моделях ПТФЭ [2, 3] и тетрадекана [1, 4] - незначительны.

Результаты расчетов констант Гамакера в зависимости от изменений плотности и диэлектрического инкремента ПТФЭ показали, что выбор диэлектрической модели существенно влияет на абсолютные значения констант Гамакера и практически не влияет на их относительные изменения в зависимости от плотности и диэлектрического инкремента ПТФЭ. Этот результат согласуется с данными работы [6].

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Parsegian V.A. Van der Waals Forces // Cambridge university press. 2006. P. 396.
2. Drummond C.J., Georgaklis G., Chan D.Y.C. // J. Langmuir. 1996. V. 12. №. 11. P. 2617.
3. Van Zwol P.J., Palasantzas G. // Physical review. 2010. V. 81. № 6.
4. Hough. D.B., White. L.R. // J. Adv. Colloid Interface Sci. 1980. V. 14. №. 1. P. 3.
5. Fiedler J., Bostrom M., Persson C. et al // J. Phys. Chem. B. 2020. V. 124. №. 15. P. 3103.
6. Обвинцев А.Ю., Серов С.А., Садовская Н.В., Хатипов С.А., Бузник В.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 10. С. 52.

МЕХАНИЗМ ВОДНО-ЭМУЛЬСИОННОЙ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ СУЛЬФОНИЛФТОРИДНЫХ МОНОМЕРОВ С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

**Одинокв А.С.¹, Барабанов В.Г.¹, Базанова О.С.¹, Примаченко О.Н.²,
Мариненко Е.А.², Кононова С.В.²**

¹ ФГУП РНЦ «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург

² Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург

a.odinokov@giph.su

Созданием фирмой Du Pont (США), разработавшей и освоившей промышленный выпуск перфторированных мембран по растворной технологии под торговой маркой Nafion[®] на основе сополимера тетрафторэтилена и перфторированного сульфосодержащего мономера, открылась эпоха применения этих материалов в различных направлениях водородной энергетики. В СССР по такой же технологии ОНПО «Пластполимер» был осуществлен выпуск мембран МФ-4СК. Механизм растворного процесса детально исследован нами в [1]. В этой работе впервые были определены константы сополимеризации фтормономеров для растворного процесса в хладоне X-113. Однако растворная технология синтеза прекурсоров мембран обладает рядом недостатков, главным из которых является ограничение предельной конверсии по сульфомономеру в пределах 20-25%, что требует повторной регенерации сульфомономера для последующего использования. Этим в основном и объясняется высокая стоимость перфторированных мембран.

Альтернативой растворному процессу может служить водно-эмульсионный процесс получения перфторированных ионообменных мембранных материалов. Реализация такого синтеза требует знания механизма и топохимии протекания процесса в эмульсии. Процесс сополимеризации в водно-эмульсионной среде осуществляется в ансамбле микрореакторов, где каждая микрокапля сульфосодержащего перфторированного мономера является реакционной системой, в отличие от растворного макрореакторного процесса. Сополимеризация в водно-эмульсионных системах позволяет формировать микрозоны в микрокаплях эмульсии, в которых в соответствующих условиях (давление, температура) устанавливается нужное и постоянное концентрационное соотношение сополимеризующихся функциональных мономеров, что обеспечивает постоянный состав образующегося сополимера до глубоких степеней превращения сульфомономера. Такой подход реализован нами при получении прекурсоров мембран типа Nafion[®] [2]. Этот подход обосновывает снижение потерь дорогого сомономера, а водно-эмульсионная система – безопасность технологии. Проведение процесса в эмульсии позволяет избежать проблем, связанных с нарастанием вязкости реакционной системы с увеличением степени превращения сульфомономера, характерной для растворной технологии. По проведенным нами расчетам, водно-эмульсионный процесс получения аналогов мембранного сополимера Nafion[®] позволяет значительно снизить себестоимость сополимера по сравнению с растворным процессом.

Применение мембран типа Nafion[®] ограничено температурой эксплуатации в PEMFC не выше 90°C из-за сильной дегидратации мембран, снижении ее ионной проводимости и, вследствие этого, снижении характеристик PEMFC. Поэтому актуально получение мембран нового типа на основе сополимеров с короткими, по сравнению с Nafion[®], боковыми сульфокислотными цепями. Исследования таких мембран, в частности мембран Aquivion[®], показали, что они позволяют повысить верхний температурный диапазон эксплуатации мембран в составе PEMFC до 120-140°C [3].

Нами была разработана водно-эмульсионная технология получения прекурсоров мембран типа Aquivion[®] и исследован механизм и топохимия этого процесса [2]. В отличие от механизма сополимеризации мономера перфтор(3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторида (ФС-141) при получении прекурсором мембран типа Nafion[®], для мономера перфтор-3-оксапентенсульфонилфторида (ФС-81) при получении прекурсоров мембран типа Aquivion[®] не наблюдается выделения из реакционной

системы полимерных латексных частиц, а весь процесс сополимеризации фторомономеров происходит в полимерно-мономерных частицах средних размеров ~ 100-140 нм, с тенденцией к укрупнению по мере увеличения степени превращения ФС-81.

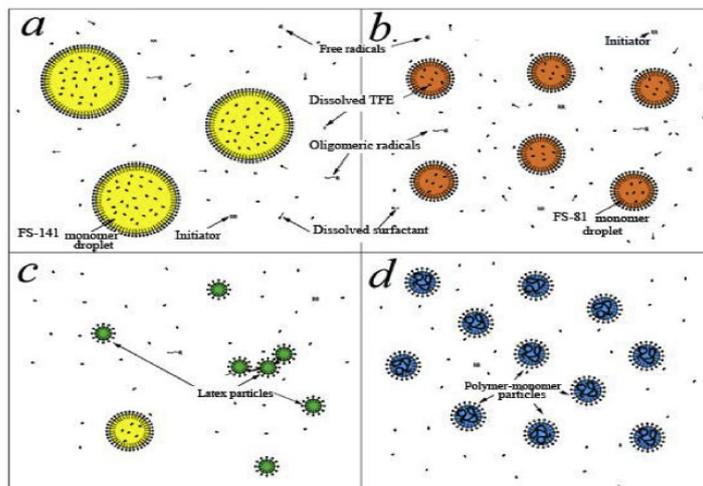


Рис. 1. Схема механизма сополимеризации ФС-141 (а,с) и ФС-81 (b,d) с ТФЭ

Также принципиальным отличием при сополимеризации ФС-81 с ТФЭ является изменение состава образующегося сополимера в зависимости от степени конверсии ФС-81. Нами было предложено новое решение для регулирования молекулярных характеристик и постоянства химического состава получаемого сополимера при сополимеризации ТФЭ с ФС-81 с применением перфторированной модифицирующей добавки (перфторированного углеводорода C₆-C₁₀), используемой на стадии приготовления исходной микроэмульсии ФС-81. Также нами впервые определены константы сополимеризации фторомономеров в эмульсионной процессе [2].

Работа выполнена по госзаданию Российского министерства науки и высшего образования, проект № 121040200129-2

Список литературы:

1. Одинокоев А.С., Базанова О.С., Соколов Л.Ф., Барабанов В.Г., Тимофеев С.В. // Журнал прикладной химии 2009, Т. 82, С. 112
2. Primachenko O. N., Odinokov A. S., Marinenko E. A., Kulvelis Yu. V., Varabanov V. G., Kononova S. V. // Journal of Fluorine Chemistry 2021, V. 244, P. 109736.
3. Primachenko O.N., Marinenko E.A., Odinokov A.S., Kononova S.V., Kulvelis Yu.V., Lebedev V.T. // Polymers for Advanced Technologies. 2021, V. 32, P. 1386.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ФТОРПОЛИМЕРОВ ПУТЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Пичурова А.А., Трифонова И.П., Бурмистров В.А.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

mis_pichurova@mail.ru

В последние годы отмечается значительное повышение интереса к такому полимеру, как поливинилиденфторид, который обладает специфическими электрическими свойствами по сравнению с другими полимерами [1]. Электрические свойства обусловлены разной полярностью чередующихся групп CH_2 и CF_2 , расположенных вдоль полимерной цепи.

Четыре возможные надмолекулярные структуры поливинилиденфторида получили названия α -, β -, γ -, δ -фазы. Поскольку связи C–F полярны, то максимальный дипольный момент достигается, когда все диполи полимерной молекулы располагаются в одном и том же направлении. Такая структура соответствует β -фазе ПВДФ, наличие которой способствует достижению оптимальных пьезоэлектрических характеристик полимера. Дипольные моменты α -кристаллитов ориентируются в обратном направлении, в результате чего достигается нулевая степень поляризации [2].

Высокоэнергетическое воздействие осуществлялось путем обработки плазмой пленок, полученных из 40% раствора в ДМФА. Известно, что воздействие плазмы заключается в сочетании двух основных эффектов: травление поверхности, т.е. образование рельефа и возникновении на поверхности полярных групп. Критериями для оценки полярности были выбраны краевые углы смачивания поверхности пленки водой и глицерином (Θ), а также значения поверхностной энергии σ и ее компоненты: дисперсионный σ_d , и полярный σ_p .

Таблица 1. Краевые углы смачивания плёнок ПВДФ

Жидкость	Θ , гр.сред	σ_d , мДж/м ²	σ_p , мДж/м ²	σ , мДж/м ²
Необработанная пленка ПВДФ				
Вода	126,1	0,6	5,3	5,9
Глицерин	140,4			
Пленка ПВДФ обработанная плазмой воздуха (3мин, давление 75 Pa)				
Вода	106,6	0,02	11,9	11,9
Глицерин	117,9			
Пленка ПВДФ обработанная плазмой кислорода (3мин, давление 75 Pa)				
Вода	104,5	0,004	12,8	12,8
Глицерин	115,6			
Пленка ПВДФ обработанная плазмой азота (3мин, давление 75 Pa)				
Вода	102,1	0,3	12,2	12,5
Глицерин	109,7			

Анализ данных табл. 1 показывает, что поверхность ПВДФ обладает очень слабой гидрофильностью, о чем свидетельствуют значения полярного и дисперсионного вкладов в поверхностную энергию.

Снижение краевого угла смачивания свидетельствует о заметном воздействии плазмы тлеющего разряда на поверхность пленок на основе ПВДФ. Обработка пленок плазмой азота и кислорода

очевидно в большей степени способствует образованию полярных групп на поверхности полимерной пленки, что находит отражение в увеличении поверхностной энергии σ и ее полярного компонента σ_p .

Работа выполнена в рамках госконтракта тема № FZZW-2023-0009

Список литературы:

1. Фторполимерные материалы // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с.
2. Branciforti M.C., Sencadas V., Lancers-Mendez S., Gregorio R. // J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 2007. V. 45. P. 2793-2801.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ПТФЭ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ

Садовская Н.В.^{1,2}, Хатилов Р.С.², Авилов А.С.¹, Хатилов С.А.², Бузник В.М.³

¹ Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

² ООО «НПП «Арфлон», г. Москва

³ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

nataly_sadovska@mail.ru

Ограничения по применению ПТФЭ возникают в связи с его высокой ползучестью и низкой износостойкостью, обусловленными особенностями микроstructures ПТФЭ. В отличие от термопластичных полимеров (например, полиэтилена), кристаллизующихся из расплава с образованием ламеллярных сферолитов, в ПТФЭ приблизительно на том же масштабе (1–10 мкм), формируются крупные ламели, обладающие низкой прочностью к сдвигу. Легкость сдвиговой деформации ламелей, сопровождаемой ориентацией фибрилл (и макромолекул) вдоль направления действующей силы, является причиной хладотекучести ПТФЭ. Очевидно, что изменение микроstructures направленное на блокирование внутриламеллярного скольжения должно оказать значительное влияние на деформационные свойства ПТФЭ. Возможность подобного изменения микроstructures была подтверждена с использованием радиационного модифицирования выше температуры плавления кристаллитов [1]. Кристаллизация облученного расплава приводила к образованию центрально-симметричных структур на масштабе 10–50 мкм и радиальной ориентацией макромолекул, снижение скоростей изнашивания и ползучести ПТФЭ при таком структурном переходе достигало 3–4 порядков величины [2]. Было сделано предположение о том, что ключевую роль в наблюдаемом структурном переходе играет снижение вязкости расплава в процессе воздействия ионизирующего излучения. С этой точки зрения, представляло интерес исследование характера структурообразования ПТФЭ в условиях пониженной вязкости расплава. Получение таких данных затруднено в связи нерастворимостью ПТФЭ и отсутствием набухания в обычных растворителях. Ограниченную растворимость и набухание этого полимера наблюдали в высококипящих перфторрастворителях и сверхкритических средах [3]. Выше температуры плавления в ск-среде наблюдали гелеобразное состояние ПТФЭ, в котором вязкость расплава снижена значительно.

В настоящей работе проведено исследование влияния обработки ПТФЭ в ск-среде выше температуры плавления кристаллической фазы на микроstructure, формирующуюся в процессе последующей кристаллизации, и характеристики фазовых переходов.

Исследовали частицы порошка полимеризата ПТФЭ суспензионной полимеризации марки ПН, а также блочные образцы, полученные из этого порошка одноосным прессованием с последующим спеканием при температуре 380 °С. В качестве ск-среды использовали двуокись углерода и перфтороктан. Нагрев сосуда с образцами в растворителе осуществляли в программируемом режиме со скоростью 1 °С/мин до достижения заданных температуры 365 °С и давления. Затем образцы выдерживали в этих условиях в течение 12, 24, 48 и 60 часов и проводили охлаждение и неизотермическую кристаллизацию образцов со скоростью 1 °С/мин непосредственно в ск-среде, либо при атмосферном давлении после удаления растворителя путем открытия игольчатого крана. Микроstructure образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Термограммы плавления/кристаллизации получали методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК). Степень кристалличности определяли с использованием теплоты плавления, равной 82 Дж/г для ПТФЭ со 100% кристалличностью.

Обработка частиц полимеризата и спеченного блочного ПТФЭ в ск-среде выше температуры плавления кристаллической фазы приводила к существенному изменению микроstructures и характеристик фазовых переходов. В зависимости от условий кристаллизации после выдержки ПТФЭ в ск-среде формировалась крупно-ячеистая сотовая структура (рис. 1а), области с радиальной или плоскопараллельной ориентацией фибрилл (рис. 1б, в). При атмосферном давлении в условиях высокой вязкости образуются в основном частично-кристаллические блоки (ламели) (рис. 1г), в пластифици-

рованном состоянии сохраняющиеся в расплаве фибриллы самопроизвольно формируют структуры с радиальной ориентацией.

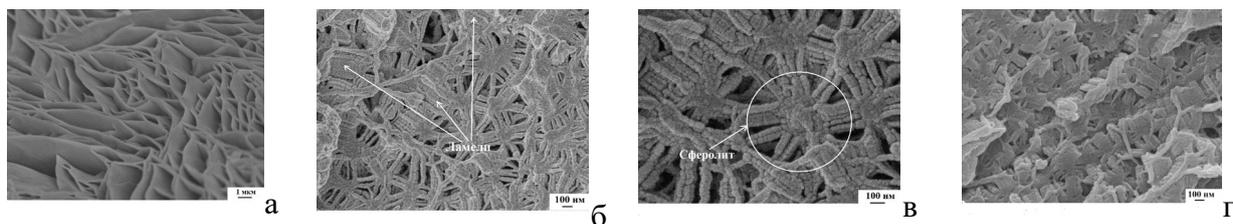


Рис. 1. РЭМ-изображения микроструктуры ПТФЭ в зависимости от условий обработки: а – обработка в ск-СО₂. Условия обработки: 365 °С, 60 МПа, 24 час, $\eta = 0.9$, охлаждение и кристаллизация в ск-СО₂; б, в – обработка в ск-ПФО. Условия обработки: 365 °С, 8 МПа, 48 час, $\eta = 0.7$, охлаждение и кристаллизация в ск-ПФО, г – обработка в ск-СО₂. Условия обработки: а – 365 °С, 60 МПа, 24 час, $\eta = 0.9$, охлаждение и кристаллизация в ск-СО₂.

Независимо от условий кристаллизации после обработки в ск-среде теплоты плавления и кристаллизации и, соответственно степень кристалличности необратимо увеличиваются в 1.5–2 раза, по сравнению со значениями для исходного ПТФЭ до обработки. Сделан вывод о том, что рост кристалличности связан с необратимым изменением микроструктуры расплава ПТФЭ в ск-среде: высвобождением части сегментов макромолекул из физических узлов в процессе набухания и пластификации полимерной матрицы. Распутывание подобных узлов, ограничивающих молекулярную подвижность, способствует увеличению количества звеньев макромолекул, участвующих в формировании кристаллических доменов, и необратимому увеличению степени кристалличности.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Khatipov S.A., Serov S.A., Sadovskaya N.V., Konova E.M. // Rad. Phys. Chem. 2012. V. 81. № 3. P. 256.
2. Хатипов С.А., Серов С.А., Садовская Н.В. // Вопросы материаловедения. 2012. № 4 . С. 19.
3. Tuminello William H., Dee Gregory T. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 3. P. 2061.

МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПОЗИТАХ ПТФЭ: ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ И ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ НАПОЛНИТЕЛЯ

Садовская Н.В.^{1,2}, Хатипов Р.С.², Авилов А.С.¹, Серов С.А.², Хатипов С.А.²

¹ Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

² ООО «НПП «Арфлон», Москва

nataly_sadovska@mail.ru

Среди фторполимеров ПТФЭ является лучшим антифрикционным материалом. Этому способствует низкий коэффициент трения и низкая поверхностная энергия. Вместе с тем легкость деламинации ПТФЭ в зоне трения приводит к слишком высокому массовому и линейному износу. Поэтому в мировой практике используют в качестве антифрикционных материалов композиты на основе ПТФЭ. Одной из проблем композитов ПТФЭ является их высокая пористость, которая возникает из-за отсутствия смачиваемости частиц наполнителя полимерной матрицей ПТФЭ. Ранее [1] нами было показано, что воздействие гамма-облучения выше температуры плавления ПТФЭ приводит к усилению межфазного взаимодействия, что качественно иллюстрировалось данными растровой электронной микроскопии. На электронных изображениях был отчетливо виден переход от пористой к плотной структуре, связанный с исчезновением зазоров на межфазных границах и смачиванием частиц наполнителя полимером. При этом наблюдалось значительное улучшение трибологических и механических свойств: линейный износ снижался в 10–100 раз, по сравнению с исходными необлученными композитами, а величина необратимой деформации при сжатии снижалась до 4 раз. Наличие межфазного взаимодействия может приводить к формированию новой кристаллической фазы вблизи поверхности частиц наполнителя отличной от таковой для основной полимерной матрицы.

Целью настоящей работы было получение количественных доказательств усиления межфазного взаимодействия в композитах ПТФЭ на основе анализа аддитивности значений плотности и характеристик фазовых переходов в зависимости от объемной доли наполнителя и дозы гамма-облучения выше температуры плавления.

Исследовали термостойкие композиты на основе ПТФЭ, приготовленные с применением традиционных методов сухого смешения, холодного прессования с последующим спеканием при температуре 380 °С. Наполнителями являлись микроразмерные частицы кокса, измельченного угле- и стекловолокна. Концентрации наполнителя составляли 5, 10, 20 и 30 масс.%. Облучение композитов проводили при температуре 365±2 °С в инертной среде гамма-квантами ⁶⁰Со со средней энергией 1.25 МэВ при мощности поглощенной дозы 5 кГр/час. Дозы облучения составляли 50, 10, 200 кГр. Исследовали зависимости плотности композитов, термограмм плавления/кристаллизации, микроструктуры от поглощенной дозы, объемной доли и природы наполнителя методами денситометрии, ДСК и растровой электронной микроскопии высокого разрешения.

Для исходных (необлученных) композитов ПТФЭ существенные отклонения от аддитивных значений плотности наблюдаются: 1) для частиц кокса при $\chi \geq 5\%$ об., углеволокна $\chi \geq 10\%$ об. и стекловолокна $\chi \geq 10\%$ об. Воздействие гамма-облучения увеличивает область аддитивных значений до 25% об. практически независимо от дозы облучения:

$$\chi = 1 - \rho_k(1 - x)/\rho_{\text{ПТФЭ}},$$

где χ – объемная доля наполнителя, ρ_k и $\rho_{\text{ПТФЭ}}$ – плотности композита и ПТФЭ, x – массовая доля наполнителя. Таким образом, после облучения пористость снижается (плотность композита возрастает), что указывает на смачивание, исчезновение пустот вблизи поверхности наполнителя. Полученный результат является количественным подтверждением усиления межфазного взаимодействия в композитах ПТФЭ при облучении.

В исходных композитах независимо от типа и концентрации наполнителя наблюдается один пик кристаллизации (рис. 1а), свидетельствующий о существовании одной кристаллической фазы полимерной матрицы. Для которой характерно наличие ламеллярной структуры с плоскопараллельной упаковкой фибрилл (и макромолекул) перпендикулярно направлению вытяжки ламелей (рис. 1в).

После облучения в ненаполненном ПТФЭ наблюдается также один пик кристаллизации (рис. 1б, кривая 1), свидетельствующий о наличии одной кристаллической фазы с температурой кристаллизации, отличной от необлученного ПТФЭ. При этом структура полимерной матрицы претерпевает изменения: происходит переход от ламеллярной к фибриллярной с центрально симметричной упаковкой фибрилл (рис. 1г) В гамма-облученных композитах появляется второй пик (рис. 1б, кривые 2–5). Появление второго пика объясняется усилением адгезионного взаимодействия полимера с частицами наполнителя и формированием второй кристаллической фазы вблизи поверхности наполнителя, имеющей более низкую температуру плавления, при этом частицы наполнителя выступают в качестве центров нуклеации в процессе кристаллизации.

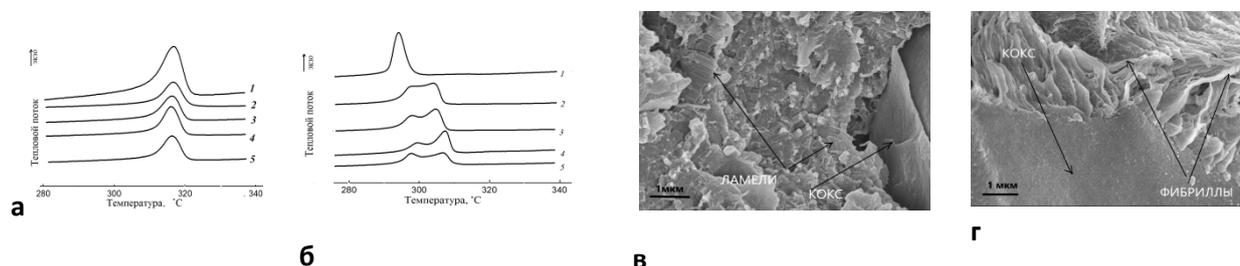


Рис. 1. Термограммы кристаллизации (а, б) и РЭМ-изображения (в, г) исходных (а, в) и облученных (б, г) композитов ПТФЭ с различным содержанием кокса, масс. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30. Доза модифицирования 200 кГр.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Садовская Н.В., Обвинцев А.Ю., Хатипов Р.С., Селиверстов Д.И., Хатипов С.А. // Поверхность. Рентген-, синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 91. С. 1.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТРАНСПОРТНЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ МЕМБРАН

Сафронова. Е.Ю., Ярославцев А.Б.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

safronova@igic.ras.ru

Сегодня становится очевидным, что устойчивое развитие человечества невозможно без перехода в ближайшем будущем к возобновляемой и ресурсосберегающей энергетике. Среди альтернативных источников генерации и хранения энергии большой потенциал имеют топливные элементы, в особенности, низкотемпературные, окислительно-восстановительные проточные батареи, а также металл-ионные аккумуляторы. Объединяет эти устройства то, что одним из их ключевых компонентов является электролит, в качестве перспективного материала для которого рассматривают полимерные ионообменные мембраны. Перфторированные сульфосодержащие полимеры (ПФСП) широко используются для этих целей. Их свойства сильно зависят от предыстории (способов получения, обработки и предподготовки), что можно использовать для получения материалов, обладающих заданными свойствами. Для научных и практических целей при получении пленок полимеров используют их растворы или дисперсии в различных жидкостях. Отливка подобных мембран из дисперсий в различных растворителях будет приводить к получению материалов с различными свойствами, определяя качество упаковки полимерных цепей, степень их переплетения. Таким образом этот подход можно рассматривать в качестве эффективного метода предподготовки мембран, определяющего комплекс их свойств.

Получены и исследованы дисперсии ПФСП, отличающиеся эквивалентной массой (ЭМ) и длиной боковой цепи, в различных диспергирующих жидкостях. Были использованы ПФСП иностранного производства (Nafion, Aquivion), а также полимеры, полученные в России, с длинной боковой цепью (ФСП-ДЦ), которые являются аналогом Nafion, и с короткой боковой цепью (ФСП-КЦ), которые являются аналогом 3M Polymer®. Природа диспергирующей жидкости определяет морфологию полимера как в дисперсии, так и в пленке, существенно влияя на механические и транспортные свойства мембран. Увеличение количества функциональных сульфогрупп ПФСП сопровождается ростом вязкости дисперсий. Можно выделить тенденцию к увеличению прочности и эластичности мембран на основе ПФСП с короткой боковой цепью по сравнению с длинной. Наибольшие величины модуля Юнга получены для мембран ФСП-ДЦ и ФСП-КЦ. Их значения в ~1.4 раза выше, чем аналогичного образца Nafion 212 с близкой ЭМ и сопоставимым влагосодержанием.

Состава полимера и дисперсии определяет влагосодержание и транспортные (ионная проводимость, селективность, газопроницаемость) свойства мембран. Влагосодержание мембран с короткой боковой цепью как в контакте с водой, так и при низкой влажности выше, чем с длинной из-за меньшей удельной доли полимерных цепей, ограничивающих способность деформации матрицы при набухании. Для мембран, полученных отливкой из дисперсий в апротонных полярных растворителей, характерно большее влагосодержание, чем из смеси водно-спиртовых смесей за счет меньшей степени агломерации макромолекул полимера в дисперсии.

Протонная проводимость мембран, полученных в лабораторных условиях, выше, чем коммерческих за счет оптимизации системы пор и каналов. В контакте с водой наиболее высокая проводимость и низкая энергия ее активации получены для мембран, отлитых из дисперсий в апротонных полярных растворителей. Газопроницаемость мембран на основе ПФСП с короткой боковой цепью ниже, чем с длинной и уменьшается с понижением ЭМ. Для мембран на основе ПФСП одинакового химического состава, полученных отливкой из дисперсий в водно-спиртовой смеси, газопроницаемость на 20% выше, чем из дисперсий в N-метилпирролидоне.

Показана возможность увеличения мощности топливного элемента на 27% за счет использования в качестве электролита мембраны Nafion, полученной отливкой в лабораторных условиях, по

сравнению с Nafion 212. За счет улучшения микроструктуры мембран, полученных отливкой из дисперсии в апротонных полярных растворителях, и роста проводимости достигается снижение сопротивления мембранно-электродных блоков топливных элементов.

Варьирование состава ПФСП и условий формирования мембран позволяет получать материалы с оптимизированными свойствами, которые могут быть использованы создания топливных элементов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

ГИБРИДНЫЕ МЕМБРАНЫ НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ СУЛЬФОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ДОПАНТОВ

Стреттон Н.С.^{1,2}, Сафронова. Е. Ю.¹, Ярославцев А.Б.^{1,2}

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

² Высшая школа экономики, г. Москва

stretton.nastasia@gmail.com

В 21 веке довольно остро стоит вопрос поиска новых экологически чистых источников энергии. Одним из его решений является создание топливных элементов (ТЭ). В ТЭ в качестве электролита преимущественно используют мембраны на основе перфторированных сульфосодержащих полимеров типа Nafion [1]. К сожалению, доступные мембраны не вполне удовлетворяют требованиям, предъявляемым к твердополимерным электролитам. Основной проблемой является снижение их проводимости при низкой влажности. Решением этой проблемы может быть создание гибридных материалов, содержащих неорганические допанты, способствующие сохранению влагосодержания и повышению протонной проводимости мембран [2]. Интерес представляет изучение влияния допантов на свойства полимеров с различной длиной боковой цепи. В результате целью данной работы являлось получение гибридных материалов на основе перфторсульфополимеров с длинной (Nafion®) и короткой (Aquivion®) боковой цепью, допированных гидратированными оксидами кремния (SiO₂) и титана (TiO₂), а также кислой цезиевой соли фосфорно-вольфрамовой гетерополиоксидной кислоты (Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀).

Методом отливки из дисперсий перфторсульфополимеров Nafion (эквивалентная масса 1100) и Aquivion (эквивалентная масса 790) в N-метил пирролидоне были получены гибридные мембраны, содержащие 3 мас.% допантов. Были изучены влагосодержание и протонная проводимость полученных мембран.

В таблице 1 представлены значения влагосодержания полученных образцов. В контакте с водой наблюдается существенное отличие в значениях влагосодержания исследуемых мембран. Влагосодержание материалов на основе полимера Aquivion выше, чем на основе Nafion, что связано с более высокой концентрацией функциональных сульфогрупп, обеспечивающих сорбцию дополнительного количества воды. Внедрение допантов приводит к увеличению влагосодержания мембран на 1.1-4.8 мас.% в случае мембран на основе Nafion и на 7.0-10.1 мас.% в случае мембран на основе Aquivion. Наиболее существенный гибридный эффект наблюдается при внедрении гидратированных оксидов.

Таблица 1. Влагосодержание (W, %) исследуемых мембран, выдержанных в контакте с водой

Мембрана	Nafion	Nafion + Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	Nafion+ SiO ₂	Nafion + TiO ₂
W, %	31.7	32.8	35.8	36.5
Мембрана	Aquivion	Aquivion + Cs _x H _{3-x} PW ₁₂ O ₄₀	Aquivion + SiO ₂	Aquivion + TiO ₂
W, %	42.9	49.9	53.0	50.3

Значения протонной проводимости полученных мембран коррелируют с изменением их влагосодержания. Модификация мембран приводит к увеличению их протонной проводимости. При высокой влажности наиболее высокие значения протонной проводимости получены для мембран, содержащих гидратированные оксиды (рис. 1). Так проводимость гибридных мембран в 1.3-2 раза выше, чем у исходных образцов.

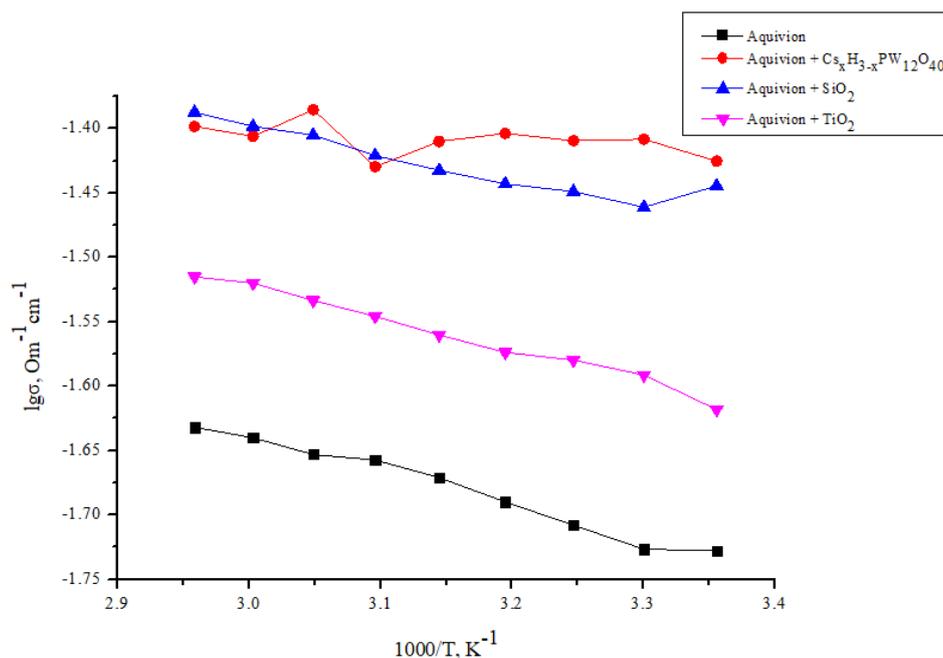


Рис. 1. Температурная зависимость протонной проводимости, измеренной в контакте с водой, для некоторых мембран

Таким образом, полученные гибридные мембраны обладают более высокими значениями влаго-содержания и протонной проводимости по сравнению с немодифицированными мембранами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10149, <https://rscf.ru/project/21-73-10149>.

Список литературы:

1. Филиппов С.П., Ярославцев А.Б. // Успехи химии. 2021. Т. 90. С. 627.
2. Wong C.Y., Wong W.Y., Ramya K., Khalid M., Kadhum A.A.H. // Int. J. Hydr. Energy. 2019. V.44. P. 6116.

ГАЗОЖИДКОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПОРОШКОВ

Суворов А.В.¹, Блиннов И.А.¹, Белов Н.А.², Алентьев А.Ю.², Камбур М.П.¹,
Чирков С.В.², Мухортов Д.А.¹

¹ АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург,
Россия, 193232, ул. Крыленко, 26А

² Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991,
Ленинский проспект, 29
ilya.blinov.7@gmail.com

Использование аморфных перфторированных (и фторсодержащих) полимеров в качестве материалов для газоразделительных мембран является весьма перспективным. Однако широкое использование этих материалов сталкивается с трудностями, вызванными рядом факторов, в числе которых – сложность синтеза исходных мономеров и затруднение в полимеризации фторомономеров. Одним из альтернативных подходов является получение полимеров путем прямого фторирования полимерных прекурсоров в стационарном тепловом режиме, который обеспечивается в газожидкостном реакторе, заполненном перфторированной органической жидкостью, инертной к F₂ (например, перфтордекалином) [1-2]. Ранее была показана возможность неdestructивного фторирования низкомолекулярных углеводородов в реакторе такой конструкции [3].

Работа велась с мелкодисперсными порошками кислородсодержащих полимеров: поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксида), ацетилцеллюлозы, этилцеллюлозы, поликарбоната и полистирола. Показано, что увеличение парциального давления фтора в газовой смеси приводит к пропорциональному увеличению количества прореагировавшего фтора, при этом повышение температуры фторирования оказывает существенно меньшее влияние на скорость реакции фторирования.

Поли-(2,6-диметил-1,4-фениленоксид). Фторирование полимера происходит с замещением водорода вплоть до степени замещения 85%. Показано, что реакция проходит через две стадии: "мягкое" фторирование порошка полимера, образующего фторированный полимер "первого поколения", и глубокое фторирование полимера "первого поколения". Основным путем фторирования на первом этапе является замещение водорода фтором, а также введение фтора в цикл с разрушением ароматических связей. Перфторированный продукт прямого фторирования полимера "второго поколения" по химической структуре соответствует поли(перфторциклогексениловому эфиру) [4].

Ацетил и этилцеллюлоза. Показано, что изменение содержания фтора в смеси для фторирования существенно не влияет на скорость фторирования. Кроме того, скорость фторирования стабилизируется с увеличением продолжительности времени, степень фторирования исходного полимера примерно одинакова для всех фторированных образцов и варьируется в диапазоне 2,3–4,9 мас. %. Обнаружено глубокое селективное фторирование метильных групп в ацетил- и этилцеллюлозе. Из-за низкой степени фторирования образцов полимера можно предположить, что происходит только фторирование поверхностных слоев частиц полимера. Фторирование ацетата целлюлозы приводит к частичному разрушению полимера (с выделением уксусной кислоты) и получению фторированной целлюлозы.

Полистирол. Фторирование происходит в основном в полимерной основе и частично наблюдается фторирование в пара-положении ароматического кольца полимера. Увеличение содержания элементарного фтора в смеси для фторирования и увеличение времени фторирования увеличивают глубину фторирования полимера. Достигнутая максимальная степень фторирования составляет около 26%.

Поликарбонат. Обнаружено, что преобладает неразрушающее фторирование с замещением водорода; фторирование происходит главным образом в метильные группы. Установлено, что увеличение содержания элементарного фтора во фторирующей смеси до 10-20 об. % и повышение температуры

до 60-90°C значительно увеличивают массовую долю фтора во фторированном полимере до 23-46 мас. %. При низкой степени фторирования не происходит существенного изменения теплофизических свойств полимера, но при максимальной степени замещения фторированный полимер проявляет дополнительные фазовые переходы второго рода, которые могут указывать на образование новой полимерной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 18-19-00258).

Ссылки

1. Pashkevich D. S. et al. Research of the heat and mass exchange features of gas saturation into gas-liquid apparatus with high-speed agitator in a flow circuit // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82 P. 1565–1569.
2. Kambur P. S. et al. Interaction of perfluorinated fluids with fluorine in gas-liquid reactor // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92 P. 661–666.
3. Kambur P. S. et al. Gas-liquid fluorination of 1,1,1,2-tetrafluoroethane and methane with elemental fluorine in a perfluorinated liquid // Russ. J. Appl. Chem. 2019, V. 92 P. 958–963.
4. Blinov I. A. et al. Fluorination of polystyrene by elemental fluorine in liquid media // Journal of fluorine chemistry. 2021. V. 246 P. 109777.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

РАЗРАБОТКА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

Исакова Т.А., Петрова П.Н., Маркова М.А.

Институт проблем нефти и газа СО РАН, г. Якутск
tanchik1985@mail.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), благодаря своим свойствам таким, как возможности работать при разных рабочих температурах, отличной стойкости к растворителям и низкому трению, часто используется в различных инженерных задачах. Однако, несмотря на его превосходные свойства, ПТФЭ обладает высокой склонностью к износу и значительной хладотекучестью, что ограничивает его применение. В связи с этим, необходимо повысить не только износостойкость, но и ползучесть полимерных композиционных материалов (ПКМ), при этом сохраняя физико-механические свойства. В качестве наполнителей для данного полимера обычно используются дисперсные частицы, такие как графит и бронза, а также углеродные и стеклянные волокна [1-3]. Углеродные нановолокна привлекли большое внимание ученых своими термическими, электрическими и механическими свойствами. Благодаря своим исключительным свойствам и низкой стоимости, они нашли применение в различных материалах [4, 5]. Цель данного исследования заключается в разработке новых материалов на основе ПТФЭ и углеродных нановолокон.

В качестве полимерной матрицы использовали ПТФЭ - фторопласт-4 (Ф-4) марки ПН, ГОСТ 10007-80. В качестве наполнителей были выбраны углеродные нановолокна (УНВ-01, УНВ-02) производства Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, полученные методом каталитического пиролиза двух типов смесей углеводородов (C_2H_4 , C_3+C_4) на никель-медных катализаторах. Тип упаковки УНВ – стопчатый, волокна в диаметре не превышают 1 мкм. Были проведены исследования физико-механических свойств (ГОСТ 11262-2017) и триботехнических свойств ПКМ (ГОСТ 11629-2017). Зависимость деформационно-прочностных и триботехнических характеристик ПКМ от концентраций УНВ-01 и УНВ-02 представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Деформационно-прочностные и триботехнические характеристики ПКМ на основе ПТФЭ и углеродных нановолокон УНВ-01 и УНВ-02

Состав	σ_p , МПа	ε_p , %	E_p , МПа	$\sigma_{сж}$, МПа			I, мг/ч	f
				5%	10%	25%		
ПТФЭ	20	310	470	10	14	23	221,9	0,16
ПТФЭ+0,5%УНВ-01	25	313	453	12	14	24	10,8	0,19
ПТФЭ+1%УНВ-01	25	306	463	12	15	25	15,8	0,21
ПТФЭ+2%УНВ-01	20	187	527	12	15	26	11,6	0,25
ПТФЭ+0,5%УНВ-02	13	317	360	14	18	25	11,4	0,21
ПТФЭ+1%УНВ-02	20	433	371	13	17	23	3,8	0,25
ПТФЭ+2%УНВ-02	16	344	345	13	17	23	2,9	0,24
ПТФЭ+5%УНВ-02	9	35	335	12	16	27	0,7	0,24
ПТФЭ+5%УНВ-02 Мехакт, конц.	18	245	538	14	17	26	0,4	0,26

Примечание: σ_p – предел прочности при растяжении, МПа; ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; E_p – модуль упругости при растяжении, МПа; $\sigma_{сж}$ – предел прочности при сжатии, МПа; I – скорость массового изнашивания, мг/ч; f – коэффициент трения.

При введении УНВ-01 в ПТФЭ до 1 мас.% повышается прочность композитов, остальные характеристики остаются на уровне исходного полимера, при этом отмечено небольшое снижение скорости массового изнашивания (до 20 раз). Однако при повышении количества УНВ-02 до 5 мас.% износостойкость возрастает в 317 раз, что возможно связано с влиянием металлических частиц катализатора на триботехнические характеристики композитов, при этом зарегистрировано снижение деформационно-прочностных показателей. В связи с этим, была предложена технология совместной механоактивации компонентов на стадии получения композитов при содержании УНВ-02 5 мас.% [6]. Полученный композит обладает деформационно-прочностными характеристиками на уровне исходного ПТФЭ, а износостойкость возрастает в 554 раза, что связано с равномерным распределением и с повышением адгезионного взаимодействия частиц УНВ-02 с полимерной матрицей. Проведены триботехнические испытания при различных нагрузочно-скоростных режимах и испытания на ползучесть при растяжении. Показано, что ползучесть ПТФЭ снижается в 2,5 раз, и этот показатель на 30 % меньше по сравнению с ранее разработанным в ИПНГ СО РАН композитом на основе ПТФЭ, наполненного УВ марки УВИС-АК-П [7].

Таким образом, на основании проведенных исследований показана перспективность использования углеродных нановолокон при наполнении фторопластовой матрицы для повышения триботехнических свойств наполненных композитов. Установлено положительное влияние использования технологии совместной механической активации компонентов на свойства ПКМ на основе ПТФЭ и углеродных нановолокон УНВ-02.

Работа выполнена в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ № 122011100162-9 с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования ФИЦ ЯНЦ СО РАН (грант № 13.ЦКП.21.0016).

Список литературы:

1. Tanaka K., Kawakami S. // *Wear*. 1982. V. 79. P. 221–234. DOI: 10.1016/0043-1648(82)90170-3
2. Khedkar J., Negulescu I., Meletis E.I. // *Wear*. 2002. V. 252. P. 361–369. DOI: 10.1016/S0043-1648(01)00859-6
3. Conte M., Igartua A. // *Wear*. 2012. V. 296. P. 568–574. DOI: 10.1016/j.wear.2012.08.015
4. Tibbetts G.G., Lake M.L., Strong K.L., Rice B.P // *Composites Science and Technology*. 2007. V. 67(7-8). P. 1709-1718.
5. Chen, Y., Tu, C., Liu, Y., Liu P., Gong P., Wu G., Huang X., Chen J., Liu T., Jiang J. // *Carbon Letters*. 2023. V. 33 (2). P. 561–571
6. Маркова М.А., Петрова П.Н. // *Перспективные материалы*. 2020. №11. С.59-68.
7. Маркова М.А., Петрова П.Н., Федоров А.Л., Попов С.Н. // *Природные ресурсы Арктики и Субарктики*. 2020. Т.25. №2. С. 157-164.

ФОРМИРОВАНИЕ ПЛЕНОЧНОГО КОМПОЗИТА С ВКЛЮЧЕНИЕМ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Колзунова Л.Г.¹, Щитовская Е.В.^{1,2}

¹ Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток.

² Дальневосточный государственный университет, г. Владивосток.

kolzunova@ich.dvo.ru

Показана возможность одностадийного электрохимического формирования композита полиметилоакриламид (ПМАА) / ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) [1, 2]. Установлено, что при введении УПТФЭ в мономерную композицию, содержащую акриламид, N,N'-метилден-бис-акриламид и формальдегид, электролиз в потенциостатическом режиме приводит к электрохимическому иницированию полимеризации акриламида и формированию на катоде ПМАА-пленки, которая захватывает частицы УПТФЭ в процессе роста толщины слоя. В результате формируется пленочный композит ПМАА/УПТФЭ.

Внедрение УПТФЭ в ПМАА-матрицу подтверждено методами РФА (рис. 1), СЭМ, МУРР. Разработана методика создания устойчивых водных дисперсий ультрадисперсного политетрафторэтилена. Установлено, что стабильность дисперсии зависит от природы и концентрации ПАВ. Наиболее эффективными стабилизаторами дисперсии УПТФЭ показали себя лаурилсульфат натрия и силоксан-акрилатная эмульсия КЭ 13-36.

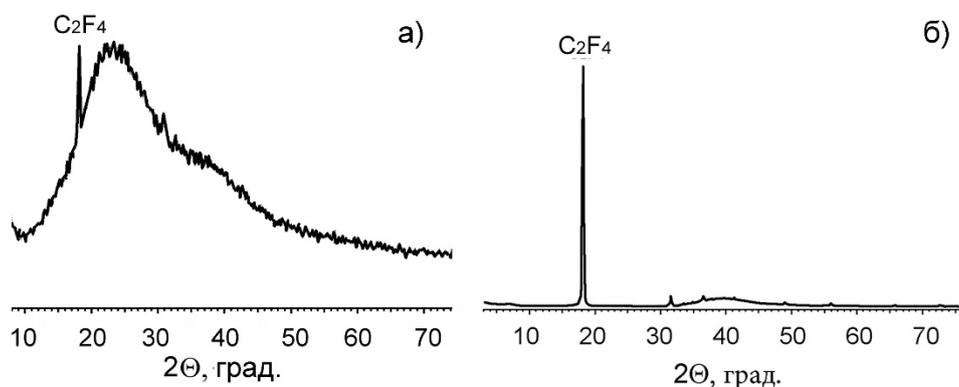


Рис. 1. Рентгенограммы композита ПМАА/УПТФЭ/ЛС (а) и УПТФЭ ((ФОРУМ)[®]) (б)

По данным МУРР и СЭМ установлено, что композит включает как крупные (~1 мкм), так и наноразмерные (2–10 нм) частицы УПТФЭ. Средний радиус частиц включения составляет 2.60 и 1.70 нм в присутствии КЭ 13-36 и лаурилсульфата натрия соответственно. При этом агломерация частиц в кластеры большего диаметра как сферической, так и несферической формы, более выражена в дисперсиях с добавкой КЭ 13-36.

Методами СЭМ и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии изучена морфология поверхности и элементный состав ПМАА/УПТФЭ композита. Установлено, что частицы УПТФЭ распределены в объеме ПМАА-пленки в виде отдельных включений. Цвет композитных пленок в присутствии УПТФЭ и КЭ 13-36, изменяется из бесцветного и прозрачного, характерного для ПМАА, до молочно-белого, соответствующего цвету добавок. Одновременно снижается светопроницаемость композитных пленок, достигая минимального значения для композита ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36 вследствие гомогенного распределения эмульсии в полимере, в отличие от локального включения частиц УПТФЭ (рис. 2).

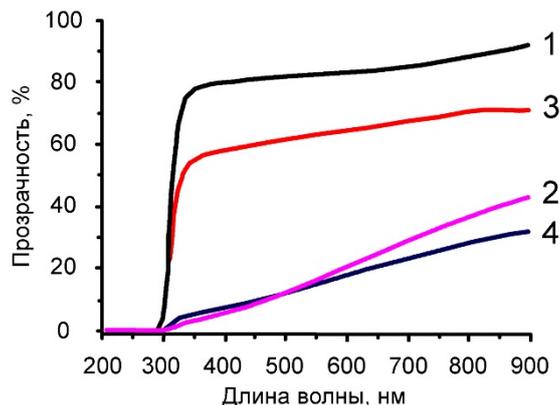


Рис. 2. Пропускание света сквозь пленку: 1 – ПМАА; 2 – композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС; 3 – композит ПМАА/КЭ 13-36; 4 – ПМАА/УПТФЭ/КЭ 13-36

Масса ПМАА/УПТФЭ-композитной пленки возрастает с увеличением времени электрополимеризации, а остаточный ток, характеризующий степень изоляции электрода, снижается. При этом наилучшей изолирующей способностью обладает композит ПМАА/УПТФЭ/ЛС.

Набухаемость (L) ПМАА/УПТФЭ-пленки зависит от природы и концентрации модифицирующей добавки. Снижение L составляет соответственно 1.25 и 1.35 раза при одинаковой концентрации КЭ 13-36 и УПТФЭ/КЭ13-36. Тогда как в присутствии УПТФЭ/ЛС в базовом электролите в той же концентрации происходит уменьшение набухаемости в 1.60 раза. Для этой добавки увеличение времени набухания до 600 с позволяет дополнительно снизить L в 2.6 раза по сравнению с ПМАА. Следовательно, использование УПТФЭ/ЛС для модификации ПМАА-пленок является наиболее эффективным. Полученные результаты показывают, что внедрение в базовую ПМАА матрицу ультрадисперсного политетрафторэтилена, стабилизированного лаурилсульфатом натрия, позволяет значительно снизить как набухаемость, так и улучшить изоляционные свойства композита ПМАА/УПТФЭ(ЛС) по сравнению с исходным ПМАА.

Таким образом, предложенный подход, включающий стадию электрополимеризации мономеров, позволяет в течение одностадийного кратковременного процесса, не превышающего 10 мин электролиза, формировать в потенциостатическом режиме электролиза композит ПМАА/УПТФЭ, состоящий из двух непроводящих полимерных фаз.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН, тема 3 FWFN 0205-2022-0001.

Список литературы

1. Пат. № 2810491. Способ электрохимического получения пленочного композита с включением ультрадисперсного политетрафторэтилена // Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В. Заявка на изобретение № 2023108450. Дата приоритета 05.04.2023. Опубл. 27.12.2023.
2. Колзунова Л.Г., Щитовская Е.В. // Электрохимия. 2023. Т. 59. С. 617-631. DOI: 10.31857/S0424857023100109

ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ, ПОЛИФТОРИРОВАННЫХ СПИРТОВ И МОНТМОРИЛЛОНИТА

Кудашев С.В., Желтобрюхов В.Ф.

ФГБОУ ВО «Волгоградский государственный технический университет», г. Волгоград
kudashev-sv@yandex.ru

Фторсодержащие полимеры привлекают интерес исследователей в связи с уникальными свойствами получаемых материалов [1]. Исследована [1,2] модификация эластичных полиуретанов композициями на основе полифторированных спиртов $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-6$), иммобилизованных на монтмориллоните, и предложены пути практического использования разработанных композитов для получения монолитных спортивных, гидроизоляционных и кровельных материалов, которые характеризуются повышенными упругопрочностными и триботехническими характеристиками, термо-, свето-, озono- и биостойкостью, гидролитической устойчивостью, пониженной горючестью.

С привлечением комплекса инструментальных методов анализа веществ и материалов установлены закономерности модификации эластичных полиуретанов композициями на основе полифторированных спиртов и монтмориллонита, заключающиеся во взаимосвязи химического строения спирта (включая его продукты взаимодействия с носителем, морфологии адсорбционных слоев во внутрислоевых пространствах глины, характера распределения частиц добавки в полимерной матрице) с формируемой надмолекулярной структурой полученных фторсодержащих композиционных материалов.

Список литературы:

1. Кудашев С.В., Желтобрюхов В.Ф., Даниленко Т.И. Фторсодержащие полимерные композиционные материалы: особенности надмолекулярной структуры и свойства: монография / ВолгГТУ. Волгоград. 2023. 148 с.
2. Кудашев С.В., Терехов А.А., Бабкин В.А., Нистратов А.В., Желтобрюхов В.Ф., Андреев Д.С., Игнатов А.В., Арисова В.Н., Богданов А.И., Кузнецова Н.В. // Трение и износ. 2023. Т. 44, № 2. С. 135.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КИСЛОГО ФОСФАТА ЦИРКОНИЯ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПЕРФТОРИРОВАННЫХ МЕМБРАН И МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРОДНО-ВОЗДУШНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА

Ляпишев К.М., Фалина И.В., Иванченко А.В., Кононенко Н.А.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

k.m.lyapishev@gmail.com

Для повышения протонной проводимости перфторированных мембран при работе в водородно-воздушном топливном элементе (ТЭ) в условиях пониженной влажности их модифицируют гидрофильными компонентами, однако это может привести к увеличению кроссовера водорода, что снижает мощностные характеристики ТЭ. Определить кроссовер водорода можно на основании анализа состава газа катодной области ТЭ (в режиме N_2/H_2) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии, а также электрохимическими методами, которые включают вольтамперометрию с линейной разверткой, циклическую вольтамперометрию и метод ступенчатого изменения потенциала [1]. Целью настоящей работы являлось изучение влияния кислого фосфата циркония (КФЦ) на мощностные характеристики ТЭ и газопроницаемость мембраны МФ-4СК при ее работе в ТЭ. Количество КФЦ в мембране варьировалось от 0 до 10% по массе. Образцы изготовлены в ОАО «Пластполимер» (г. С.-Петербург) методом полива из раствора полимера. Газопроницаемость мембран оценивалась на основании измерения тока кроссовера водорода методами циклической вольтамперометрии и ступенчатого изменения потенциала. Ток кроссовера водорода определялся как среднее арифметическое между обратным и прямым током отклика при напряжении 400 мВ на циклической вольтамперограмме, измеренной в диапазоне напряжений от 0,1 до 1,2 В со скоростью развертки 0,01 В/с, и как отсечка на ось ординат касательной к плато предельного тока в диапазоне потенциалов 250 – 400 мВ на потенциостатической вольтамперной кривой, измеренной методом ступенчатого изменения потенциала в диапазоне напряжений от 0,025 В до 0,4 В с шагом 0,025 В.

На основании анализа результатов измерения мощностных характеристик и тока кроссовера водорода установлено, что оптимальное содержание КФЦ в мембране 6%. Максимум мощности ТЭ при этом выше на 29%, чем для ТЭ с мембраной без модификатора, а ток кроссовера водорода минимальный. Полученные результаты качественно согласуются с изменением диффузионной проницаемости мембран с разным содержанием КФЦ для раствора электролита [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Кубанского научного фонда № 22-19-20101, <https://rscf.ru/project/22-19-20101/>.

Список литературы:

1. Li S., Wei X., Dai H. [et al.] // iScience. 2022. V. 25. P. 103576.
2. Titskaya E., Varich A., Timofeev S. [et al.] // Ion transport in organic and inorganic membranes. International Conference. Sochi, 2023. P. 293.

ОЦЕНКА ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА

Садуртинова Р.М., Краева И.С., Широкова Е.С., Фомин С.В.

Вятский государственный университет, г. Киров

usr06779@vyatsu.ru

Одним из широко используемых мембранных материалов, предназначенных для фильтрации, является поливинилиденфторид (ПВДФ), который обладает высокой термической и механической стабильностью, отличной химической стойкостью, устойчивостью к УФ-излучению. В то же время при использовании мембран из поливинилиденфторида для очистки водных сред возникают сложности с гидрофобностью ее поверхности, биообрастанием, что ведет к засорению пор, снижению проницаемости и, в результате, приводит к сокращению срока службы мембраны. Преодолеть этот недостаток позволяет прививка на поверхность мембраны функциональных групп [1].

В работе использовались мембраны на основе ПВДФ, полученные по [2] из раствора в диметилсульфоксиде (концентрация ПВДФ в растворе составляла 25 мас.%) методом фазовой инверсии, совместно с методом «замораживания».

Придание гидрофильности поверхности полученных мембран осуществлялось обработкой раствором окислителя (смесь серной кислоты и перекиси водорода) в течении различного времени с целью образования гидроксильных групп. Последовательность обработки, а также данные, подтверждающие образование гидроксильных групп на поверхности мембран, приведены в [3].

Для оценки гидрофильности поверхности обработанных мембран определяли поверхностное натяжение образцов. Степень взаимодействия на границе твёрдой и жидкой фаз (смачивание) обычно оценивается по показателю косинуса угла смачивания твёрдой поверхности жидкостью. Поверхностное натяжение, компоненты поверхностного натяжения оценивали с использованием метода Оуэнса-Вендта-Рабел-Кэлби (1)[4]:

$$\frac{\sigma_{ж} * (\cos\theta + 1)}{2 * \sqrt{\sigma_{ж}^D}} = \frac{\sqrt{\sigma_{ж}^P}}{\sqrt{\sigma_{ж}^D}} * \sqrt{\sigma_{ТВ}^P} + \sqrt{\sigma_{ТВ}^D} \quad (1)$$

где $\sigma_{ж}$ - поверхностное натяжение на границе жидкость-газ; $\sigma_{ж}^D$ - дисперсионная составляющая поверхностного натяжения на границе жидкость-газ; $\sigma_{ТВ}^D$ - дисперсионная составляющая поверхностного натяжения на границе твёрдая поверхность – газ; $\sigma_{ж}^P$ - полярная составляющая поверхностного натяжения на границе жидкость-газ; $\sigma_{ТВ}^P$ - полярная составляющая поверхностного натяжения на границе твёрдая поверхность – газ.

Применение указанного метода позволяет с достаточной степенью точности оценить компоненты поверхностной энергии материалов со средней и низкой полярностью, например, полимерных.

Тестовые жидкости для определения компонент поверхностного натяжения поверхностей мембран были выбраны таким образом, чтобы они имели достаточно широкий разброс по величине поверхностного натяжения. В работе использовали следующие тестовые жидкости: дистиллированная вода, глицерин, этиленгликоль, диметилсульфоксид. Поверхностные характеристики тестовых жидкостей даны в таблице 1.

Краевой угол смачивания поверхности мембран жидкостями определяли при помощи цифрового микроскоп марки U1600x («Espada», Россия). В таблице 2 представлены результаты оценки.

Таблица 1. Поверхностные характеристики тестовых жидкостей

Тестовые жидкости	Поверхностное натяжение, мДж/кв. м		
	σ	$\sigma_{\text{ж}}^{\text{D}}$	$\sigma_{\text{ж}}^{\text{P}}$
Дистиллированная вода	72,75	22,0	50,2
Глицерин	59,40	34,0	30,0
Этиленгликоль	46,10	29,3	19,0
ДМСО	42,98	34,9	8,7

Таблица 2. Результаты оценки поверхностного натяжения мембран, обработанных раствором окислителя в течении различного времени

Время обработки, мин	Угол смачивания, °				Поверхностное натяжение, мДж/кв.м		
	дистиллированная вода	глицерин	этилен-гликоль	ДМСО	σ	$\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{P}}$	$\sigma_{\text{ТВ}}^{\text{D}}$
0	70	74	43	27	32,4	13,2	19,2
1	66	72	32	28	34,7	16,5	18,1
2	65	70	38	26	34,9	17,7	17,2
3	76	76	65	31	27,7	10,4	17,3
5	78	84	79	32	23,9	10,4	13,5
10	73	71	42	23	33,4	9,7	23,7

Сравнивая исходную мембрану с обработанными, можно высказать следующее предположение. Обработка раствором окислителя в течение короткого времени сохраняет морфологию поверхности, поверхностное натяжение увеличивается (за счет возникновения на поверхности гидроксильных групп), при этом прирост полярной составляющей в поверхностном натяжении поверхности мембраны оказывается значителен. Это может однозначно свидетельствовать об увеличении гидрофильности поверхности. Затем при увеличении времени обработки предположительно изменяется морфология поверхности и больший вклад в смачиваемость поверхности вносит её шероховатость: чем больше шероховатость, тем больше краевой угол смачивания. Также отмечено, что при больших временах обработки больший вклад в величину поверхностного натяжения вносит дисперсионная составляющая.

Высказанные предположения планируется проверить путем оценки шероховатости поверхностей и размера пор обработанных мембран.

Список литературы:

1. Liu F., Hashim A., Liu Y., Moghareh Abed M.R., Li K. // Progress in the production and modification of PVDF membranes // Journal of Membrane Science. 2011. V. 375. P. 1–27.
2. Fomin S., Shirokova E., Kraeva I., Tolstobrov I., Bushuev A., Yuzhanin K., Ananchenko B., Vetcher A., Iordanskii A. // Effect of Polyvinylidene Fluoride Membrane Production Conditions on Its Structure and Performance Characteristics // polymers. - 22. - №14. - С. 15.
3. Краева И. С., Фомин С. В., Широкова Е.С. // Обработка поверхности мембран на основе поливинилиденфторида раствором окислителя // Южно-сибирский-научный вестник. - 2023. С. 62.
4. Миронюк А. В., Придатко А. В., Сиволапов П. В., Свицерский В. А. // Особенности оценки смачивания полимерных поверхностей // Технологии органических и неорганических веществ. 2014. №1729-3774. С. 67.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГЕКСИЛАМИНА С ФТОРКАУЧУКОМ СКФ-26

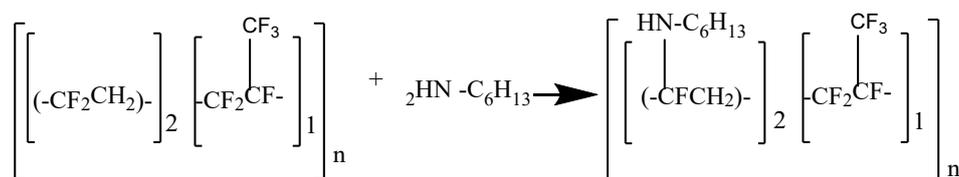
Ярош А.А., Попович М.Ю., Сахаров А.М.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

yar@ioc.ac.ru

До начала выполнения данной работы в научно-технической литературе не было единого мнения о механизме вулканизации фторкаучука СКФ-26 в присутствии аминов (реакция дегидрогалогенирования). Происходит эта реакция при участии атома фтора, связанного с третичным углеродным атомом гексафторпропиленового фрагмента цепи или с атомом фтора дифторметиленовых групп?

Методом ЯМР-спектроскопии высокого разрешения на ядрах ^1H и ^{19}F нами впервые было установлено, что присоединение гексиламина происходит преимущественно по фрагменту CF_2 группы дифторэтилена, а при избытке амина также и к группе CF - гексафторпропилена. Таким образом, нам удалось доказать, что в зависимости от условий реакции присоединение амина может происходить по двум механизмам реакции.



Список литературы

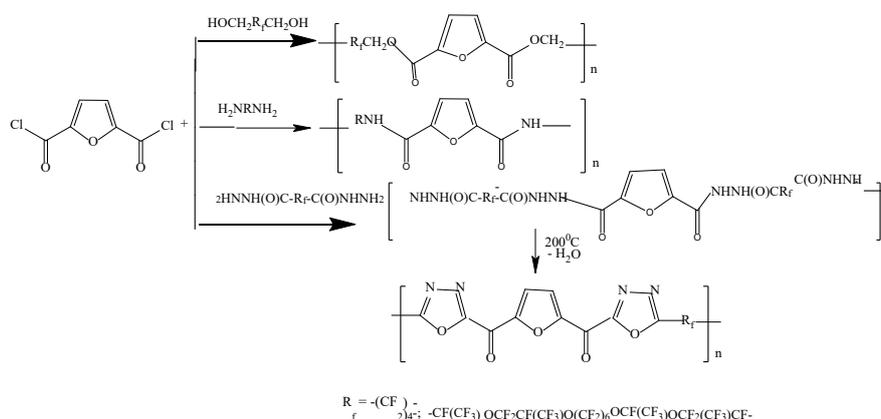
1. Известия АН, сер. хим. 2023, 76(2), 1474-1477. IF 1,704 Электронный ISSN 1573-9171

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ 2,5- ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ.

Ярош А.А., Смирнова О.У., Сахаров А.М.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

yar@ioc.ac.ru



Разработаны методы синтеза ряда фторсодержащих полиэфиров, полиамидов, полигидразидов и поли-1,3,4-оксадиазолов. Строение полимеров доказано с помощью ЯМР на ядрах 1H , ^{19}F и ИК-спектроскопии. Изучены их некоторые свойства: ГПХ, ТМА, ТГА

Список литературы:

1. А.М. Сахаров, О.У. Смирнова, А.А. Глазков, А.А. Ярош. «Синтез фторсодержащих эфиров 2,5-фурандикарбонической кислоты». Известия АН, сер. хим., 2018г, № 10, с.1899-1902. Russ.Chem. Bull. Int. Ed. V.67, #10, October, 2018, p.p 1-4.
2. О.У. Смирнова, А.А. Ярош, А.М. Сахаров. Синтез и изучение свойств полиамидов из 2,5-фурандикарбонической кислоты и ароматических и алифатических диаминов. Известия АН, сер. хим. 2020, № 2, 378-381.
3. О. У. Смирнова, А. А. Ярош, А. М. Сахаров. «Синтез и изучение свойств фторсодержащих полигидразидов и поли-1,3,4-оксадиазолов на основе 2,5-фурандикарбонической кислоты. Известия АН. Сер. хим., 2024, том 73, № 1, с. 153-161. Электронный ISSN 1573-9171



НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ
BaF₂-LaF₃

**Александров А.А.^{1,2}, Шевченко А.Г.¹, Сорокин Н.И.³, Лугинина А.А.¹,
 Табачкова Н.Ю.¹, Короткова Н.А.², Архипенко А.А.², Пастернак Д.Г.¹,
 Воронов В.В.¹, Кузнецов С.В.¹, Иванов В.К.², Фёдоров П.П.¹**

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
 Российской академии наук, г. Москва

³ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», г. Москва
alexandrov1996@yandex.ru

Система BaF₂-LaF₃ представляет интерес с точки зрения создания функциональных материалов. Монокристаллы состава Ba_{0.7}La_{0.3}F_{2.3} рассматривались в качестве оптической матрицы ИК-диапазона, а твёрдые растворы Ba_{1-x}La_xF_{2+x} со структурой флюорита (фаза F) и La_{1-y}Ba_yF_{3-y} со структурой тисонита (фаза T), являются фтор-проводящими твёрдыми электролитами. При этом проводимость тисонитового выше, чем флюоритового. Одним из требований к электролиту при его эксплуатации в электрохимических устройствах является устойчивости электролита при рабочих температурах.

В системе BaF₂-LaF₃ низкотемпературная область не исследована [1]. Целью работы было изучение фазообразования в системе BaF₂-LaF₃ при температуре ниже 800 °С. В качестве экспериментальных методик использованы синтез из раствора в расплаве NaNO₃ в интервале 350-550 °С, синтез соосаждением из водного раствора с использованием NH₄F в качестве фторирующего агента и последующим отжигом образцов при 575-625 °С, твёрдофазное спекание при температуре 750 °С и рост монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера [2,3].

Анализ образцов проведён с помощью рентгенофазового анализа (Bruker D8), растровой электронной микроскопии (Carl Zeiss NVision 40) с приставкой для энергодисперсионного анализа (Oxford Instruments X-MAX 80 mm²), просвечивающей электронной микроскопией (JEOL JEM 2100), синхронного термического анализа (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter), рентгенофлуоресцентной спектрометрии (СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM), атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (Thermo Electron Corp. ICAP PRO XP), спектроскопией комбинационного рассеяния (Horiba LabRam), и химического анализа.

Обнаружено, что загрязнение образцов натрием в процессе синтеза пренебрежимо мало. Результаты исследований приведены в виде фазовой диаграммы на рисунке 1. Обнаружено, что тисонитовый твёрдый раствор термодинамически неустойчив ниже 700 °С, а флюоритовый твёрдый раствор (фаза F) при понижении температуры ниже 600 °С претерпевает распад на практически чистый BaF₂ и фазу с содержанием 40-50 мол. % LaF₃. Эта фаза является перспективным фтор-ионным электролитом, пригодным для эксплуатации при ~ 300 °С. Для выполнения требований третьего закона термодинамики предполагается низкотемпературное упорядочение с выделением тригональной флюоритоподобной фазы Ba₄La₃F₁₇.

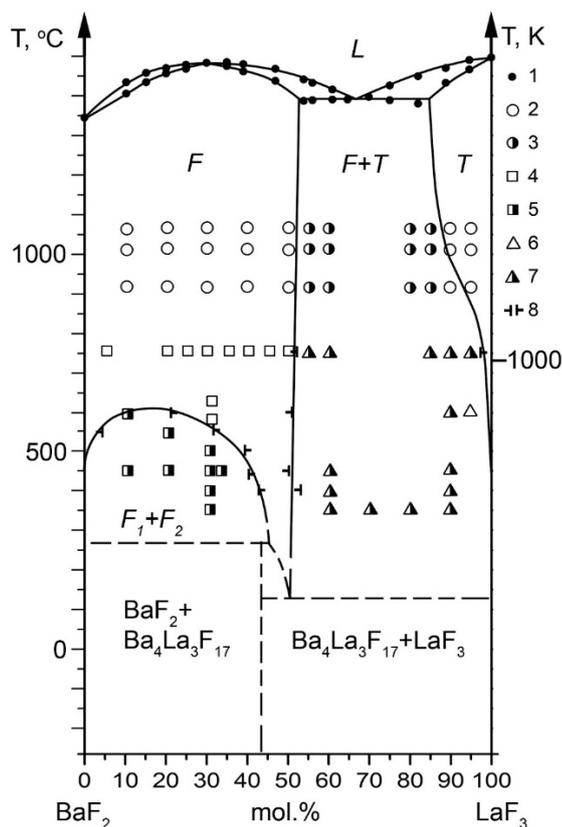


Рис. 1. Сводная фазовая диаграмма системы $\text{BaF}_2\text{-LaF}_3$, включающая данные [1]

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>. Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП ИОФ РАН и ЦКП ИОНХ РАН.

Список литературы:

1. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // J. Less Common Met. 1982. V. 85. P. 155. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(82\)90067-4](https://doi.org/10.1016/0022-5088(82)90067-4)
2. Alexandrov A.A., Bragina A.G., Sorokin N.I., et al. // Inorganic Materials. 2023. V. 59. I. 3. P. 295-305. <https://doi.org/10.1134/S0020168523030019>
3. Fedorov P.P., Alexandrov A.A., Bragina A.G., et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. I. 6. P. 861-867. <https://doi.org/10.1134/S0036023622060079>

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ НАНОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДА ГАДОЛИНИЯ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В РЕНТГЕНОФОТОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕРАПИИ

Бахметьев В.В.¹, Зыкова П.Д.¹, Устабаев П.Ш.²

¹ Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), г. Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург
vadim_bakhmetyev@mail.ru

Рентгенофотодинамическая терапия (РФДТ) – перспективный метод лечения онкологических заболеваний. Для его реализации необходим фармакологический препарат, в состав которого входит нанолюминофор, светящийся под действием рентгеновского излучения и фотосенсибилизатор, вырабатывающий под действием излучения люминофора активный кислород, уничтожающий опухолевые клетки [1]. Несмотря на то, что данный процесс является двухстадийным, по эффективности он превосходит одностадийный процесс генерации активного кислорода рентгеноенсибилизатором непосредственно под действием рентгеновского излучения [2]. Важным компонентом препарата для РФДТ является нанолюминофор, размеры частиц которого не должны превышать 100 нм (предпочтительно 60...70 нм) [3].

Объектом исследования в данной работе был люминофор $GdF_3:Tb$. Особенностью фторидных люминофоров является то, что их можно синтезировать в жидких средах без последующей высокотемпературной обработки, что позволяет получать образцы с наноразмерными частицами. Для получения люминофора было использовано два метода:

1. Золь-гель синтез в водном растворе при комнатной температуре;
2. Гидротермальный синтез в среде этиленгликоля при температуре 200 °С.

Синтез серии образцов с различным содержанием активатора позволил установить, что наибольшая яркость люминесценции достигается при концентрации тербия 25 мольных %. При этом люминофор, полученный гидротермальным способом, имеет яркость на 45 % выше, чем образец, полученный золь-гель методом [4].

Частицы люминофора $GdF_3:Tb$, синтезированного золь-гель методом, имели форму тонких игл, длиной 100...200 нм и шириной не более 20 нм, вытянутых, по данным рентгенофазового анализа, в направлениях кристаллографических плоскостей [020] и [210]. Эти частицы образовывали более крупные продолговатые агрегаты длиной до 400 нм и шириной до 150 нм (рис.1). Люминофор с таким гранулометрическим составом не подходит для использования в РФДТ. Частицы образца $GdF_3:Tb$, синтезированного гидротермальным способом, представляли собой отдельные мелкие кристаллы правильной формы со средним размером 60...70 нм (рис. 1), что идеально подходит для использования в РФДТ.

В спектрах люминесценции синтезированных нанолюминофоров наибольшую интенсивность имеет полоса с длиной волны максимума 543 нм, что позволяет использовать данный люминофор в РФДТ совместно с фотосенсибилизатором «Бенгальский розовый», имеющим максимум в спектре поглощения с длиной волны 546 нм (рис. 2).

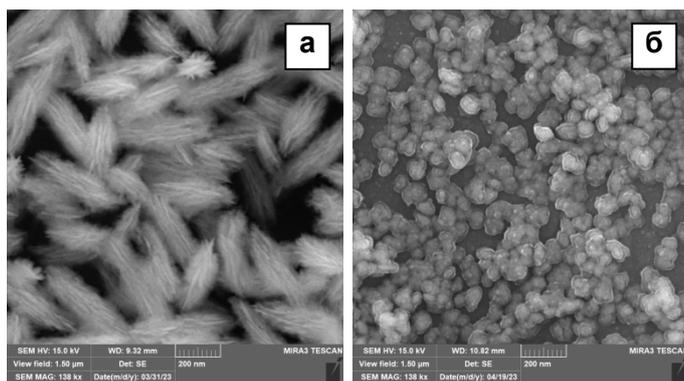


Рис. 1. Электронные микрофотографии нанолуминофоров $GdF_3:Tb$, синтезированных: а – золь-гель методом, б – гидротермальным методом

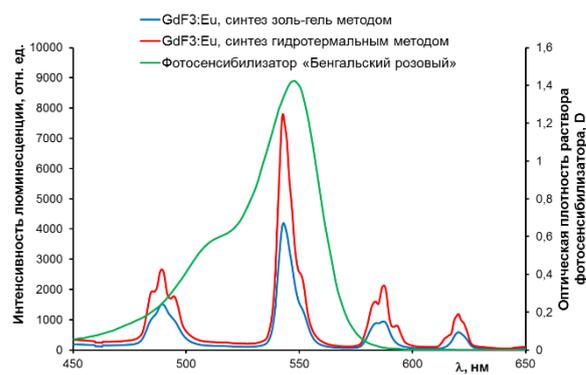


Рис. 2. Спектры люминесценции $GdF_3:Tb$ и спектр поглощения фотосенсибилизатора «Бенгальский розовый»

В работе было проведено исследование генерации активного кислорода препаратом, в состав которого входил нанолуминофор $GdF_3:Tb$, синтезированный гидротермальным методом, и фотосенсибилизатор «Бенгальский розовый». Количество выработанного активного кислорода определялось методом химических ловушек, для чего в раствор, содержащий нанолуминофор и фотосенсибилизатор, добавлялся 1,3-дифенилизобензофуран – вещество, обесцвечивающееся под действием активного кислорода. Приготовленный раствор облучался в течение 16 минут «жестким» рентгеновским излучением с параметрами, соответствующими излучению медицинских рентгенотерапевтических установок. Для сравнения, рентгеновскому облучению при аналогичных условиях был подвергнут контрольный образец – раствор, содержащий фотосенсибилизатор «Бенгальский розовый» и химическую ловушку, не содержащий нанолуминофора. Было установлено, что добавление в раствор нанолуминофора повышает выработку активного кислорода на 18 % по сравнению с контрольным образцом, что является положительным результатом.

Таким образом, нанолуминофор $GdF_3:Tb$, синтезированный гидротермальным способом, подходит для использования в составе препаратов для рентгенофотодинамической терапии онкологических заболеваний.

Список литературы:

1. Bakhmetyev V.V., Minakova T.S., Mjakin S.V., Lebedev L.A., Vlasenko A.B., Nikandrova A.A., Ekimova I.A., Eremina N.S., Sychov M.M., Ringuede A. // *European Journal of Nanomedicine*. 2016. V. 8. No. 4. P. 173-184.
2. Власенко А.Б., Бахметьев В.В., Няникова Г.Г. // *Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета)*. 2022. № 62 (88). С. 12-15.
3. Бахметьев В.В., Сычев М.М., Орлова А.И., Потанина Е.А., Совестьнов А.Е., Кульвелис Ю.В. // *Наноиндустрия*. 2013. № 8. С. 46-51.
4. Зыкова П.Д., Бахметьев В.В. // *Нанофизика и наноматериалы: Сборник научных трудов Международного симпозиума, посвященного 250-летию со дня основания Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и 20-летию работы Международного симпозиума «Нанофизика и наноматериалы»*. Санкт-Петербург, СПбГУ императрицы Екатерины II, 22-23 ноября 2023. С. 115-121.

ХИМИЧЕСКОЕ ДАВЛЕНИЕ – ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНСТРУМЕНТ УПРАВЛЕНИЯ БАРОКАЛОРИЧЕСКИМ ЭФФЕКТАМИ В КОМПЛЕКСНЫХ ФТОРИДАХ.

Богданов Е.В.^{1,2}, Горев М.В.^{1,3}, Флёров И.Н.^{1,3}

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

² Институт инженерных систем и энергетики,
Красноярский государственный аграрный университет, г. Красноярск

³ Институт инженерной физики и радиоэлектроники,
Сибирский федеральный университет, г. Красноярск
evbogdanov@iph.krasn.ru

В работе выполнен анализ влияния химического давления на интенсивные и экстенсивные барокалорических свойства комплексных фторидов $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{4+}\text{F}_7$ (M^{4+} : Sn, Ti), которые испытывают в зависимости от размера R центрального атома одиночные и/или последовательные фазовые переходы. типа порядок-беспорядок [1], близкие к трикритической точке и сопровождающиеся большим изменением энтропии [2, 3].

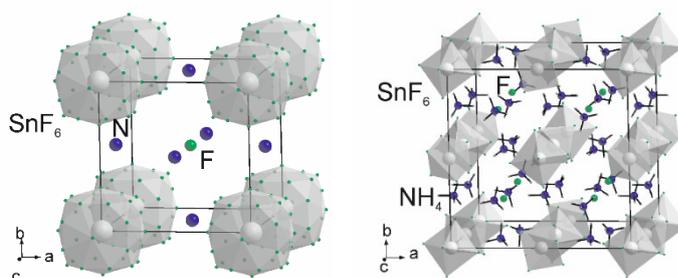


Рис. 1. Кристаллическая структура $Pm-3m$ и $Pa-3$ фаз.

В исследованных соединениях $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{4+}\text{F}_7$ (M^{4+} : Sn, Ti) реализуются одиночные ($Pm-3m \leftrightarrow Pa-3$; $R(\text{Sn}) = 0.690 \text{ \AA}$) и последовательные ($Pm-3m \leftrightarrow P4/mbm \leftrightarrow P4/mcn \leftrightarrow Pa-3$; $R(\text{Ti}) = 0.605 \text{ \AA}$) фазовые переходы, характеризующиеся упорядочением структурных элементов ($\Delta S_0 = 33.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ и $\Delta S_i = 34.9 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$).

Исследования фазовых T - p диаграмм показали, что прямой переход между двумя кубическими фазами ($Pm-3m \leftrightarrow Pa-3$) возможен и в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$, но при приложении внешнего гидростатического давления выше 0.4 ГПа .

При частичном замещении катиона $\text{Ti} \rightarrow \text{Sn}$ устойчивость прямого фазового перехода ($Pm-3m \leftrightarrow Pa-3$) сохраняется только при относительно малых концентрациях титана. В $(\text{NH}_4)_3\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{F}_7$ ($x = 0.15$, $R(\text{Ti}/\text{Sn}) = 0.678 \text{ \AA}$) фазовый переход остается переходом первого рода с малой величиной гистерезиса ($\delta T_1 \approx 0.5 \text{ К}$), что свидетельствует о его близости к трикритической точке. Дальнейшее уменьшение размера центрального атома сопровождается появлением двух промежуточных тетрагональных фаз в твердом растворе ($x = 0.40$, $R(\text{Ti}/\text{Sn}) = 0.656 \text{ \AA}$) с довольно узким температурным диапазоном их существования ($T_0 - T_2 \approx 60 \text{ К}$) по сравнению с $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ ($T_0 - T_2 \approx 140 \text{ К}$).

В следствии высокой чувствительности к внешнему гидростатическому давлению и сильного разупорядочения кристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{M}^{4+}\text{F}_7$ демонстрируют большую барокалорическую эффективность при достаточно низком давлении, $p < 0.3 \text{ ГПа}$. Уступая в ряде случаев другим материалам по абсолютным величинам БКЭ, фториды удовлетворяют широкому кругу других не менее важных требований, предъявляемых к перспективным твердотельным хладагентам.

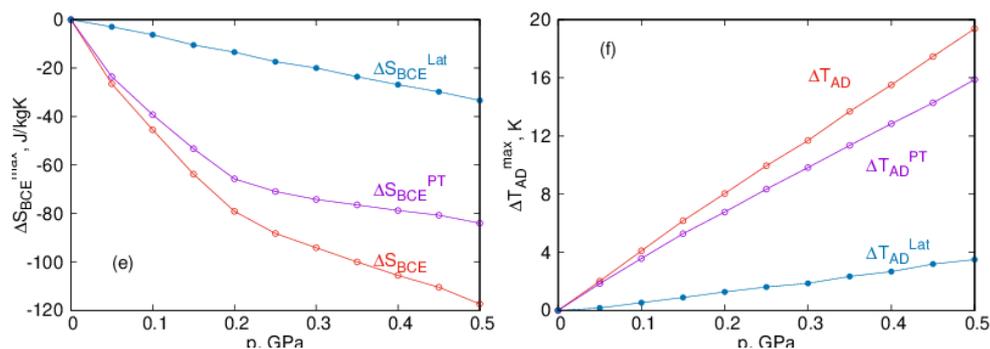


Рис. 2. Зависимости от давления максимальных значений экстенсивного $\Delta S_{\text{БКЭ}}$ и интенсивного $\Delta T_{\text{АД}}$ БКЭ в $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$. Величины $\Delta S_{\text{БКЭ}}^{\text{ФП}}$, $\Delta T_{\text{АД}}^{\text{ФП}}$ и $\Delta S_{\text{БКЭ}}^{\text{PEU}}$, $\Delta T_{\text{АД}}^{\text{PEU}}$ – вклады в БКЭ, связанные соответственно с параметром порядка и кристаллической решеткой.

Сравнительный анализ обоих фторидов $(\text{NH}_4)_3M^{4+}\text{F}_7$ (M^{4+} : Sn, Ti) с другими барокалорическими материалами показал, что максимально достижимый БКЭ связанный с фазовыми переходами $\Delta S_{\text{БКЭ}}^{\text{ФП}}$ ($\Delta S_0(\text{Sn}) = -110$ Дж/кг К и $\Delta S_0(\text{Ti}) = 152$ Дж/кг·К) превышает аналогичные значения, характерные для других материалов, за исключением двумерного металл-галогенидного перовскита $(\text{DA})_2\text{MnCl}_4$ (DA = дециламмоний) [4]. При этом параметр объемной энтропии ($\Delta S_0(\text{Sn}) = -0.252$ Дж/см³ К и $\Delta S_0(\text{Ti}) = 0.289$ Дж/см³ К) оказался меньше только по сравнению с неорганическими соединениями AgI и $\text{NdCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [4], которые характеризуются высокой плотностью. То есть $(\text{NH}_4)_3\text{SnF}_7$ и $(\text{NH}_4)_3\text{TiF}_7$ демонстрируют достойные значения максимально возможного экстенсивного БКЭ, равно энтропии фазового перехода.

Химическое давление в соединениях комплексных фторидов, изменение которого, в частности, может быть реализовано путем катион-анионных замещений, является действенным инструментом для варьирования характеристик фазовых переходов (температура, гистерезис, энтропия, деформация, чувствительность к внешнему давлению и др.) и, как следствие, параметров барокалорической эффективности в системе комплексных фторидов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-22-00115, <https://rscf.ru/project/23-22-00115/>.

Список литературы:

1. I.N. Flerov, M.S.Molokeev, N.M.Laptash, A.A.Udovenko, E.I.Pogoreltsev, S.V. Mel'nikova, S.V.Misyul // Journal of Fluorine Chemistry. 2015. 178, 86–92.
2. A.V.Kartashev, M.V.Gorev, E.V.Bogdanov, I.N.Flerov, N.M.Laptash // Journal of Solid State Chemistry. 2016. 237, 269–273.
3. E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov, A.V. Kartashev, E.V. Bogdanov, N.M. Laptash // Journal of Fluorine Chemistry. 2014. 168, 247–250.
4. I.N. Flerov, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, N.M. Laptash. // Journal of Physics D: Applied Physics. 2023.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ФТОРИДОВ МЕТАЛЛОВ И АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФТОРОПЛАСТА

Курявый В.Г.¹, Зверев Г.А.¹, Бузник В.М.²

¹Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

²ИОНХ РАН, г. Москва

kvg@ich.dvo.ru

В данном сообщении описан плазмохимический метод использования фторопласта в качестве реагента, сопровождающийся образованием наночастиц фторидов либо оксифторидов металлов, либо наночастиц благородных металлов, а так же различных наноразмерных аллотропных форм углерода, составляющих вместе нанокompозитный материал. Применялась деструкция фторопласта в плазме импульсного высоковольтного разряда, инициированного между металлическими либо углеродными электродами в различных газовых средах при атмосферном давлении.

Состав наночастиц образующихся в получаемых образцах задается в широких пределах путем использования различных по составу электродов и различной газовой среды.

Интервалы, в которых располагаются размеры получаемых наночастиц, регулируется различным способом размещения фторопласта в плазме, толщиной электродов, мощностью разряда, выбором газовой среды в которой инициируется плазма.

В случае Pt электродов после выключения плазмы, из обработанного в плазме образца ПТФЭ происходит выделение наночастиц ПТФЭ, которые содержат платину.

Прокаливание образцов на воздухе приводит к удалению углеродных и фторуглеродных компонент композитов и к преобразованию наночастиц фторидов металлов в их оксиды.

Прокаливание в аргоновой атмосфере или в вакууме приводит к образованию из исходного углеродного материала образца различных аллотропных модификаций углерода.

Изучены магнитные и каталитические свойства ряда из полученных образцов. Выявлены особенности свойств образцов, связанные с наноразмерами входящих в них частиц. Такие как: наличие суперпарамагнитной фазы, сдвиг температур перехода в антиферромагнитную фазу, повышенная каталитическая активность.

Примеры изображений наночастиц в полученных образцах приведены на рис. 1.

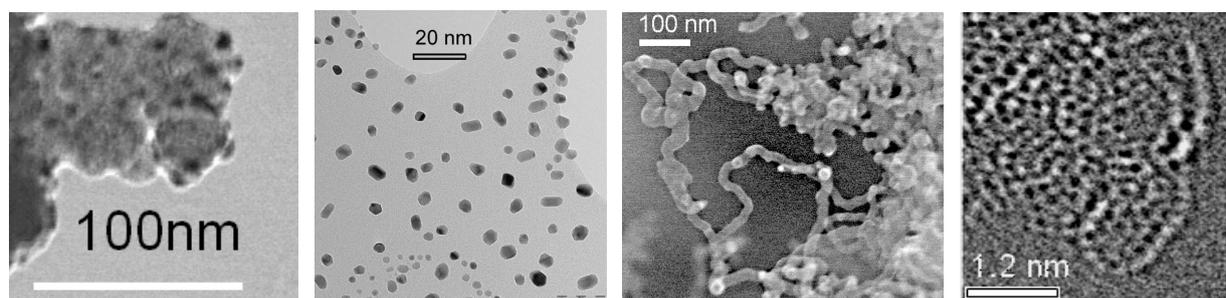


Рис.1. Наночастицы NiF₂ (а), наночастицы CuO (б), нанотрубки (г), нанографен (д).

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН, тема № 0205-2022-0003.

КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА БАРИЯ ДЛЯ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ГАММА И РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ С ПИКОСЕКУНДНЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ

**Непомнящих А.¹, Шендрик Р.¹, Раджабов Е.¹, Мясникова А.¹, Егранов А.¹,
Панкратова В.², Панкратов В.²**

¹ Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск

² Институт физики твердых тел Латвийского Университета, г. Рига

r.shendrik@gmail.com

В настоящее время ведется поиск сцинтилляторов, которые имеют сверхкороткие компоненты в затухании люминесценции. Преодоление временного разрешения в 100 пс в современных детекторах позволит совершить существенный прорыв в медицинской диагностике, например, времяпролетной позитронно-эмиссионной томографии (PET-TOF), времяпролетной компьютерной томографии (TOF-CT). Регистрация одиночных гамма-квантов с энергией 511 кэВ или фотонов рентгеновского излучения с энергией от 60 до 140 кэВ с временным разрешением до 10 пс является необходимым условием для развития этих технологий. На сегодняшний день неорганические сцинтилляторы на основе ортосиликата лютеция LYSO:Ce, обладающие относительно высокой плотностью, применяются в детекторах для TOF томографии. Однако LYSO:Ce и аналогичные активированные ионами церия сцинтилляторы имеют предельно-достижимое временное разрешение порядка 100 пс.

Кросс-люминесцентные сцинтилляторы позволят существенно улучшить характеристики современных времяпролетных детекторов, также они являются экономически более эффективными по сравнению с кристаллами ортосиликатов. В будущем это позволит создать PET-сканеры большого размера, например, для сканирования всего тела, и удовлетворить высокий спрос на материалы, ожидаемый при внедрении TOF-CT.

В настоящей работе приводятся последние результаты по исследованию кросс-люминесценции в кристаллах фторида бария, активированного ионами лантана и кадмия. В этих кристаллах обнаружена сверхкороткая компонента (<100 пс) в кросс-люминесценции, вклад которой возрастает с увеличением концентрации активатора, что позволяет достичь временного разрешения порядка 50 пс.

На станции фотолюминесценции FINESTLUMI, FinEstBeAMS с ондулятором на накопителе 1,5 ГэВ синхротрона MAX IV (Лунд, Швеция) были измерены спектры с временным разрешением этой сверхбыстрой компоненты. Обнаружено, что ее максимум смещен на 0.7 эВ в область меньших энергий относительно 0.8 нс компоненты с максимумом в области 5.6 эВ. Расчеты из первых принципов показали, что данная компонента может быть обусловлена возбуждением остовных уровней Cd и La.

Авторы благодарят Кирилла Черненко за помощь в проведении экспериментов. Работа выполнена за счет средств государственного задания по проекту № 0284-2021-0004.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ФТОР-ПРОВОДЯЩИХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Цзи Ц., Мельникова Н.А., Глумов О.В., Мурин И.В.

Институт Химии Санкт-Петербургского государственного университета,
г. Санкт-Петербург
jiqianlong@yandex.ru

Фторпроводящие суперионные проводники обладают большим потенциалом для практического применения в различных областях науки и техники, в частности, альтернативной энергетики, химической сенсорики, оптики и т.п. Флюоритовая матрица дифторида свинца представляет несомненный интерес в силу возможности получения на ее основе сильно нестехиометрических твердых растворов с высокой изоморфной емкостью путем замещения ионов свинца практически любыми гомо- и гетеровалентными катионами. Твердый раствор $\beta\text{-Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ имеет одно из самых высоких значений электропроводности среди известных фтор-ионных проводников. Однако, $\text{Pb}_{0.95}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$, как и дифторид свинца при комнатной температуре кристаллизуется в орторомбической модификации и для перехода в суперионную флюоритовую фазу требуются повышенные температуры. Целью данной работы было изучение возможности получения высокопроводящих твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) в условиях механохимического синтеза и исследование их физико-химических свойств. Механохимический синтез твердых электролитов в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) и $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) был выполнен с использованием планетарной шаровой мельницы РМ100 Retsch. Характеризация фазового состава, структуры и морфологии полученных твердых электролитов проведена с использованием методов рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа. Температурные зависимости электропроводности твердых электролитов исследованы методом импедансной спектроскопии. Электропроводность твердого электролита $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Sr}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$, полученного механохимическим синтезом без отжига, при 20°C имеет значение 4.70×10^{-4} См/см. Электропроводность твердого электролита $\beta\text{-Pb}_{0.75}\text{Ca}_{0.20}\text{K}_{0.05}\text{F}_{1.95}$ после отжига при 350°C , при 20°C имеет значение 1.46×10^{-3} См/см, что на четыре порядка выше электропроводности $\beta\text{-PbF}_2$, и позволяет в настоящее время отнести этот материал к лучшим фтор-ионным проводникам. Таким образом, полученные данные демонстрируют принципиальную возможность синтеза новых суперионных проводников с ультравысокой подвижностью ионов фтора в системах $\text{PbF}_2\text{-MF}_2\text{-KF}$ ($\text{M}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 22-23-00465. Исследования проводились с использованием оборудования Ресурсных центров СПбГУ «Инновационные технологии композиционных наноматериалов», «Рентгенодифракционные методы исследования», «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» и «Нанотехнологии».

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
**ДВУХДИАПАЗОННЫЙ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ
 ТЕРМОМЕТР**

**Александров А.А.^{1,2}, Петрова Л.А.^{1,3}, Поминова Д.В.¹,
 Романишкин И.Д.¹, Цыганкова М.В.³, Кузнецов С.В.¹,
 Иванов В.К.², Фёдоров П.П.²**

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
 Российской академии наук, г. Москва

³ МИРЭА — Российский технологический университет
 (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), г. Москва
alexandrov1996@yandex.ru

Фториды щелочноземельных (ЩЗ) элементов служат эффективными матрицами при создании люминофоров, используемых в качестве оптических термометров. Измерение термоотклика основано на определении соотношения интенсивностей двух полос люминесценции, одна из которых является термически связанной, а вторая термнезависимой. Такие полосы люминесценции в ближнем ИК-диапазоне (БИК) известны для Ho^{3+} ($^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_8$) и Er^{3+} ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$), которые реализуются при совместном легировании с Yb^{3+} ($^7\text{F}_{7/2} \rightarrow ^5\text{F}_{5/2}$) [1]. Измерение термоотклика в видимом диапазоне осуществляют по соотношению красной (660 нм) и зелёной (525 нм) полос люминесценции.

В качестве матрицы выбран BaF_2 , легированный Gd^{3+} с целью увеличения молекулярной массы матрицы, что приводит к улучшению люминесцентных характеристик. В качестве метода синтеза использован метод спонтанной кристаллизации в расплаве нитрата натрия. Фторирующий агент – NaF . Температура синтеза – 500 °С при 1 ч выдержки.

Образцы охарактеризованы рентгенофазовым анализом (Bruker, D8 Advance), растровой электронной микроскопией (Carl Zeiss, NVision 40), рентгеноспектральным микроанализом (Oxford Instruments, X-Max 80 mm²), дифференциальной сканирующей калориметрией (Netzsch, STA 449 F3 Jupiter), люминесцентной спектроскопией на установке, состоящей из лазера с длиной волны 974 нм, спектрометра (StellarNet, DWARF-Star) в БИК диапазоне 1000-1700 нм, спектрометра (BIOSPEC, LESA-01-BIOSPEC) в видимом диапазоне 300-900 нм и тепловизионной инфракрасной камеры (CEDIP, JADE MWIR SC7300M) для измерения температуры в диапазоне от 24 до 44 °С.

Получены образцы $\text{Ba}_{0.5-x}\text{Ln}_{0.5}\text{Na}_x\text{F}_{2.5-x}$ ($x = 0.08$) тетрагональной сингонии, пространственная группа I4, $a = 4.123(1)$ Å, $c = 17.683(1)$ Å. По данным термического анализа образец устойчив до 960 °С. Определены относительные коэффициенты температурной чувствительности (S_r) в диапазоне температур от 24 до 44 °С в видимом диапазоне ($5.55 \% \times \text{K}^{-1}$) и БИК диапазоне ($0.34 \% \times \text{K}^{-1}$). Полученные значения находятся на уровне литературных аналогов для сходных фторидных матриц на основе ЩЗ элементов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>.

Список литературы:

1. Alexandrov A.A., Petrova L.A., D.V. Pominova D.V. et al. // Appl. Sci. 2023. V. 13. 9999. <https://doi.org/10.3390/app13189999>

ВЫРАЩИВАНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$: Sc^{3+} ФЛЮОРИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

Бучинская И.И., Сорокин Н.И

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва
buchinskayai@gmail.com, nsorokin1@yandex.ru

Твердый раствор состава $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, отвечающий минимуму на кривых плавкости в системе $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$, является модельным кристаллом для изучения взаимосвязи ионной проводимости с особенностями кристаллического строения фтор-ионных суперионных проводников флюоритовой структуры. Продолжая исследования влияния катионных замещений на ионную проводимость флюоритового твердого раствора в системе $\text{PbF}_2\text{--CdF}_2$, проведены температурные (298–425 К) измерения ионной проводимости монокристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$, легированного ScF_3 (3 мол. % по шихте).

Кристаллы $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$: Sc^{3+} были выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации Бриджмена в графитовом тигле во фторирующей атмосфере продуктов термолитиза политетрафторэтилена [1, 2]. Его структура относится к кубической сингонии, пр. гр. $Fm\bar{3}m$, параметр элементарной ячейки $a = 5.7237 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ (рентгеновский дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение $\text{CuK}\alpha$). Электропроводность (σ_{dc}) кристалла на постоянном токе определяли из спектров импеданса в диапазоне частот 5 Гц–500 кГц (прибор Tesla BM-507). В качестве контактов использовали серебряную пасту Leitsilber.

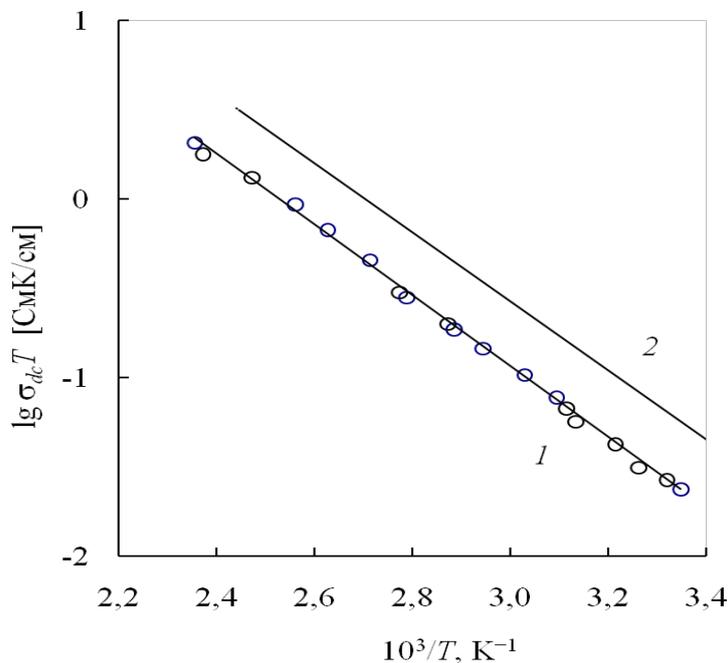


Рис. 1. Температурные зависимости $\sigma_{dc}(T)$ для кристаллов $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$: Sc^{3+} (кривая 1) и $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ [2] (кривая 2)

Величина σ_{dc} для $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$: Sc^{3+} равна $2.9 \times 10^{-3} \text{ См/см}$ при 400 К, его энергия активации ионного транспорта составляет $E_a = 0.393 \pm 0.005 \text{ эВ}$ (рис. 1). Легирование флюоритовой матрицы катионами Sc^{3+} уменьшает величину σ_{dc} в 2.1 раза, но не изменяет величину E_a . Обсуждается эффект уменьшения фтор-ионной проводимости кристалла $\text{Pb}_{0.67}\text{Cd}_{0.33}\text{F}_2$ при гетероаллотропных катионных замещениях

Pb^{2+} (Cd^{2+}) на Sc^{3+} в связи с особенностями его атомного строения. Появление во флюоритовой структуре твердого раствора дополнительных ионов F^- (за счет введения катионов Sc^{3+}) приводит, по-видимому, к частичному размещению их в вакантных анионных позициях. Такие вакантные позиции исключаются из ионного переноса. В результате, концентрация подвижных вакансий фтора (носителей заряда) снижается, что приводит к уменьшению проводимости скандий-легированного образца.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Сорокин Н.И., Бучинская И.И. // Кристаллография. 2022. Т. 67. № 6. С. 971-976.
2. Сорокин Н.И., Бучинская И.И., Соболев Б.П. // Журн. неорганической химии. 1992. Т. 37. № 12. С. 2653-2656.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ NaF–BaF₂–LnF₃

**Волчек А.А.¹, Александров А.А.^{1,2}, Кузнецов С.В.¹,
Воронов В.В.¹, Федоров П.П.¹**

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Курнакова Российской академии наук, г. Москва
angelina.vol4ek@yandex.ru

В литературе достаточно полно представлены бинарные системы BaF₂–LnF₃ и NaF–LnF₃ (где Ln = редкоземельные элементы) с описанием их химических и физических свойств [1]. Для тройных систем NaF–BaF₂–LnF₃, изучены избранные изотермические сечения. Более пристальное изучение этих систем, в том числе с использованием легкоплавких растворителей, например, нитрата натрия, приводит к получению новых фаз. Потенциально новые фазы фторидов могут использоваться как эффективные материалы фотоники. Цель настоящей работы изучение фазообразования в системах NaF–BaF₂–LnF₃.

Для синтеза образцов был использован метод спонтанной кристаллизации в расплаве нитрата натрия [2]. Стехиометрическое количество нитратов бария, редкоземельного элемента и фторида натрия смешивали с десятикратным мольным избытком нитрата натрия. Шихту переносили в керамический тигель. Нагревали со скоростью 10 С/мин, выдерживали при 500°C в течение 1 часа. Шихта медленно остывала в печи до комнатной температуры. Полученный спёк перетирали в агатовой ступке, промывали в дистиллированной воде с помощью декантации до отрицательной реакции на нитрат ионы. Полученные образцы исследовали с помощью методов рентгенофазового анализа (РФА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА).

По данным РФА образцы многофазные. Одна из фаз не определена в базах данных. Фаза относится к моноклинной сингонии (пространственная группа C2). По данным РСМА фаза имеет ориентировочный состав NaBaLn₂F₉. Параметры решетки изменяются от $a = 12.205 \text{ \AA}$; $b = 8.268 \text{ \AA}$; $c = 7.103 \text{ \AA}$; $\beta = 119.9$ для Но до $a = 12.129 \text{ \AA}$; $b = 8.137 \text{ \AA}$; $c = 6.994 \text{ \AA}$; $\beta = 119.97$ для Lu. Рентгенограмма образца NaBaY₂F₉ оказалась наиболее близкой к однофазной, параметры решетки $a = 12.196 \text{ \AA}$; $b = 8.249 \text{ \AA}$; $c = 7.087 \text{ \AA}$; $\beta = 119.94$ (рис. 1). По данным РЭМ размер частиц порядка 10 микрон. По данным ДСК установлена её температура устойчивости – 808°C (рис. 2).

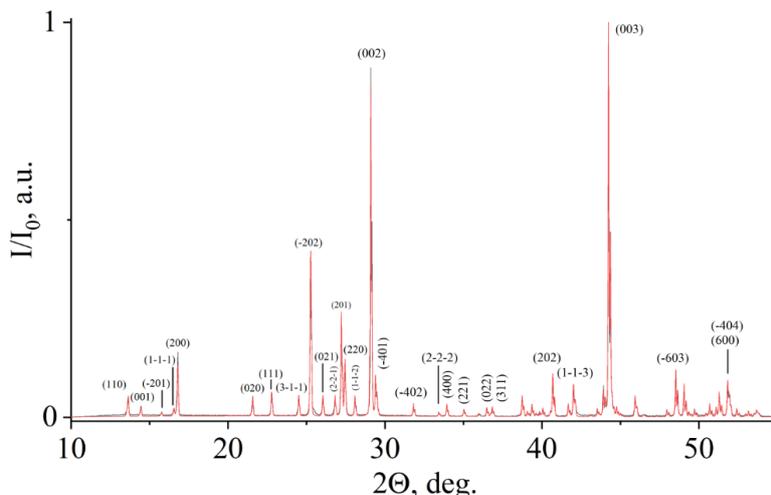


Рис. 1. Рентгенограмма фазы NaBaY₂F₉ (дифрактометр Bruker D8 Advance, $\lambda = \text{CuK}\alpha$).

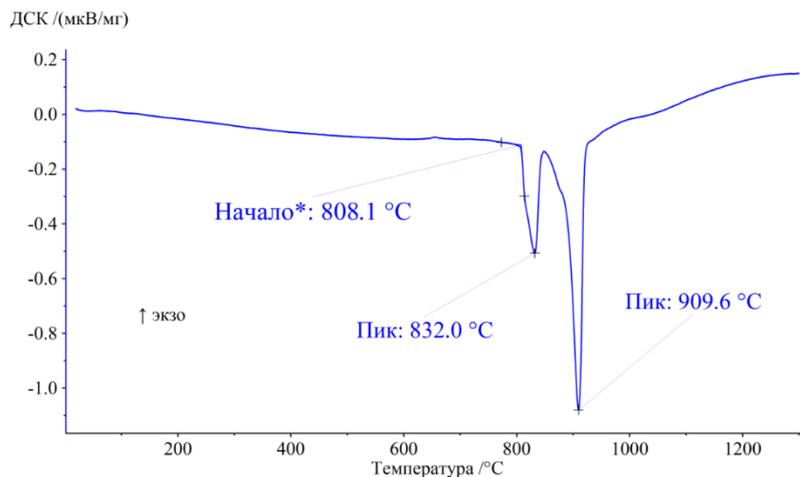


Рис. 2. ДСК кривая образца NaBaY_2F_9
(термоанализатор Netzsch STA 449 F3 Jupiter, нагрев 20 С/мин).

Таким образом, в системах $\text{NaF-BaF}_2\text{-LnF}_3$ получена моноклинная фаза состава $\text{NaBaLn}_2\text{F}_9$. Изучение её функциональных свойств и выделение в чистом виде, в том числе в виде монокристаллов является задачей дальнейших исследований.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

Список литературы:

1. The Rare Earth Trifluorides. Part 1. //Sobolev B.P. Barcelona: Institut d'Estudis Catalans. 2000. 521 p
2. Fedorov P., Mayakova M., Alexandrov A., Voronov V., Kuznetsov S., Baranchikov A., Ivanov V. // Inorganics. 2018. 6. 38.

РОСТ, СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ПРЕДЕЛЬНО НАСЫЩЕННОГО ФЛЮОРИТОВОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА В СИСТЕМЕ $\text{SrF}_2 - \text{LaF}_3$

Гридчина В.М., Хрыкина О.Н., Каримов Д.Н.

НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
gridchina.v@crys.ras.ru

Усложнение химического состава кристаллов является важным методом, применяемом при поиске новых материалов с необходимыми и контролируемыми свойствами. Гетеровалентные изоморфные замещения в кристаллах фторидов щелочноземельных элементов (MF_2) со структурой типа флюорита вызывают наиболее радикальные изменения свойств, в общем случае нелинейно зависящих от состава. Поэтому изучение твердых растворов в бинарной системе $\text{MF}_2 - \text{RF}_3$ (R – редкоземельные элементы) позволит существенно расширить круг фторидных кристаллических материалов с отличными от исходных матриц MF_2 свойствами. Возможности практического применения кристаллов с общей формулой $\text{M}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$, особенно предельно насыщенных твердых растворов (соответствующих границам существования фаз), для разных областей физики и химии твердого тела практически не изучены. Получение предельно насыщенных твердых растворов затруднено инконгруэнтным характером их плавления, что определяет существенные трудности в получении оптически однородных кристаллов такого состава.

В качестве объекта получения и исследования в работе выбраны кристаллы твердых растворов $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$, $x = 0.50$ и 0.55 . Кристаллы были выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Для повышения оптического качества кристаллов, снижения рисков образования ячеистой морфологии, связанной с концентрационным переохлаждением, использовали резкоградиентные тепловые условия и высокие скорости кристаллизации расплава (градиентное замораживание).

Согласно рентгенофазовому анализу, проведенному с помощью дифрактометра Rigaku Miniflex 600 (CuK_α -излучение) при 293 К, кристаллы, полученные при соотношении 50% SrF_2 к 50% LaF_3 , однофазные и являются предельно насыщенным твердым раствором $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{F}_{2.5}$, согласно фазовой диаграмме (рис. 1).

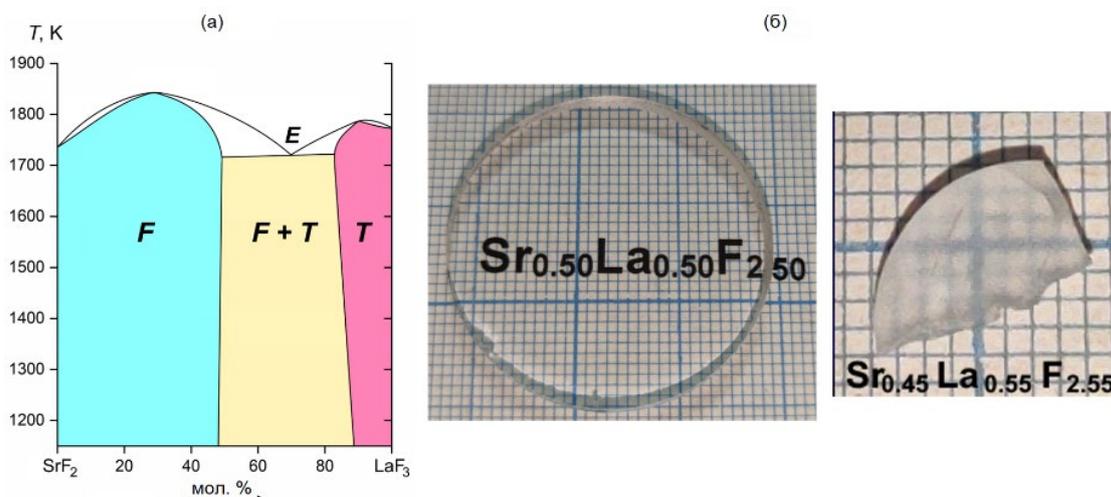


Рис. 1. Фазовая диаграмма (а) с указанием областей кристаллизации флюоритовой (F) и тисонитовой фаз (T) и внешний вид кристаллов указанного номинального состава (б).

С отобраным монокристаллическим образцом состава $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{F}_{2.5}$ были проведены полные дифракционные эксперименты при 293 К с помощью рентгеновского дифрактометра XtaLAB Synergy-DW (MoK_α -излучение) с детектором счета фотонов HyPix-Arc 150°. В результате рентгеноструктурного анализа выявлено, что монокристаллы $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{F}_{2.5}$ имеют кубическую флюоритоподобную решетку с периодом $a = 5.86984(4) \text{ \AA}$ (пр. гр. $Fm\bar{3}m$). Проведенное уточнение структуры показало сходство атомного строения этих кристаллов с другими, полученными в ряду $M_{1-x}R_x\text{F}_{2+x}$ и относящимися к этому же структурному типу. Проанализированные межатомные расстояния и остаточная электронная плотность позволили сделать вывод о соответствии номинального состава кристалла (заложенного при росте) уточненному по результатам рентгеноструктурного анализа.

В образцах, полученных при соотношении 45% SrF_2 + 55 % LaF_3 , согласно рентгенофазовому анализу, сосуществуют две кристаллические фазы: структурного типа флюорита (SrF_2) и тисонита (LaF_3) в процентном соотношении 0.885(3) : 0.115(2) (рис. 2). Дальнейший анализ проведен методом Ритвельда для выявления соотношения стронция и лантана в обнаруженных фазах. Положениям и интенсивностям экспериментально полученных дифракционных отражений наилучшим образом удовлетворяют предельная флюоритовая фаза предельно насыщенного твердого раствора $\text{Sr}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{F}_{2.5}$ и тисонитовая фаза состава $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{F}_{2.85}$ (пр. гр. $P6_3/mmc$), также являющаяся предельно насыщенным твердым раствором.

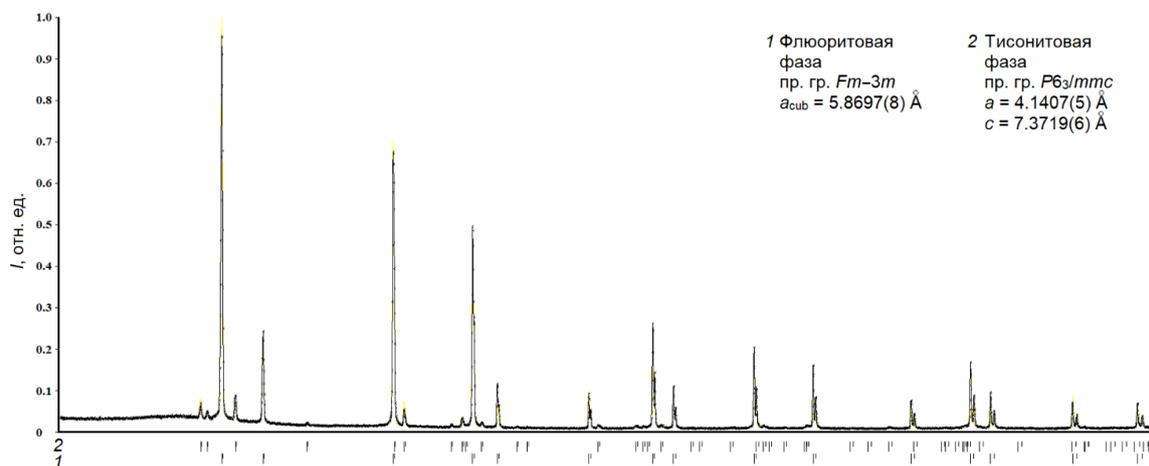


Рис. 2. Рентгенограмма, полученная от образцов номинального состава $\text{Sr}_{0.55}\text{La}_{0.45}\text{F}_{2.45}$ и штриховые диаграммы (внизу), демонстрирующие принадлежность дифракционных отражений указанной фазе.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НАНОПОРОШКОВ

$\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$

Ермакова Ю.А.¹, Александров А.А.¹, Воронов В.В.¹, Батыгов С.Х.¹, Федоров П.П.¹, Болдырев К.Н.², Седов В.С.¹, Табачкова Н.Ю.^{1,3}, Кузнецов С.В.¹

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

²Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Троицк

³НИТУ МИСИС, г. Москва

julia.r89@mail.ru

Материалы на основе фторидов щелочноземельных металлов (ЩЗМ) обладают уникальными физико-химическими свойствами, что обеспечивает их применение в различных областях фотоники: лазерные материалы, просветляющие покрытия, сцинтилляторы, увеличение КПД работы солнечных панелей, ИК-визуализаторы, люминесцентные сенсоры высокого давления, дозиметрия, биовизуализация и рентгеновизуализация интенсивных синхротронных пучков [1]. Актуальной задачей является поиск и синтез эффективных люминофоров.

Фториды ЩЗМ, такие как CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , имеют широкие области существования однофазных твердых растворов (вплоть до 50 мол.%). В ряду фторидов ЩЗМ фторид бария обладает наименьшей энергией фононов матрицы, что благоприятно для достижения высоких величин световых выходов, однако синтез порошков твердых растворов флюоритовой структуры $\text{Ba}_{1-x}\text{R}_x\text{F}_{2+x}$ на его основе методами растворной химии невозможен по причине образования в продуктах реакции BaF_2 и $\text{Ba}_4\text{R}_3\text{F}_{17}$. Альтернативным подходом является синтез твердых растворов $\text{Sr}_{1-x-y}\text{Ba}_x\text{R}_y\text{F}_{2+y}$, так как происходит уменьшение энергии фононов матрицы за счет замены стронция на более тяжелый катион бария.

Целью работы было исследование синтеза нанопорошков твердых растворов $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ с переменным содержанием бария, определение областей существования однофазных твердых растворов и выявление составов, демонстрирующих наибольшую интенсивность рентгенолюминесценции.

Методом соосаждения из водных растворов был синтезирован концентрационный ряд твердых растворов $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ ($x = 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.30, 0.35, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.75$ и 0.80) и определен широкий диапазон существования однофазных твердых растворов $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ ($x = 0-0.70$ мол.д.) [2]. По данным просвечивающей электронной микроскопии синтезированные частицы имели размер около 17 нм после сушки на воздухе при 45 °С и около 50 нм после термообработки при 600 °С (рис. 1). Данные о размерах частиц согласуются с данными рентгенографии по областям когерентного рассеяния. Это означает, что каждая частица является монокристаллической ввиду кооперативного механизма роста наночастиц. Анализ спектров рентгенолюминесценции позволил выявить концентрационную зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от содержания бария, которая имеет вид зависимости с максимумом для состава $\text{Sr}_{0.35}\text{Ba}_{0.50}\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ (рис. 2). Интенсивность рентгенолюминесценции данного состава в несколько раз выше, чем у составов без бария или с низким содержанием бария.

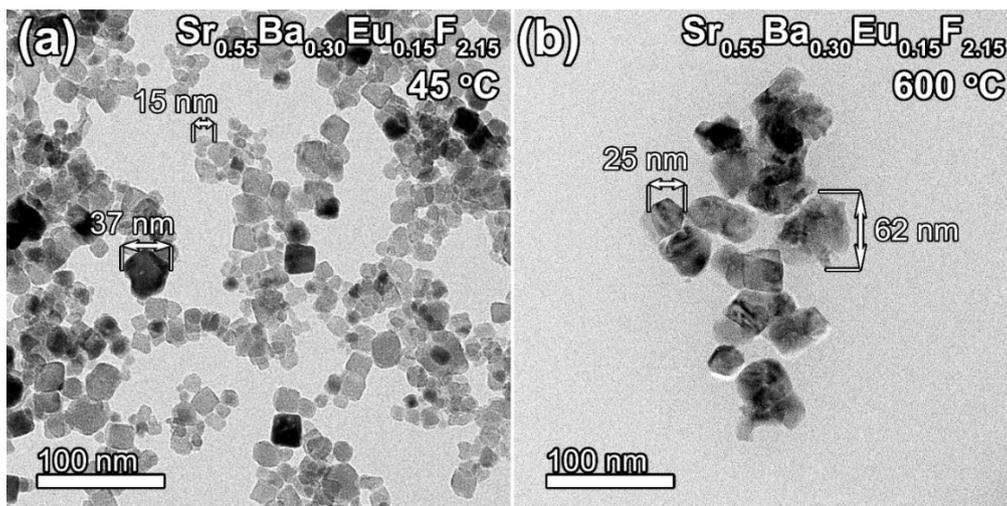


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образца $\text{Sr}_{0.55}\text{Ba}_{0.30}\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$: (a) сушка на воздухе при $45\text{ }^\circ\text{C}$, (b) термообработка при $600\text{ }^\circ\text{C}$.

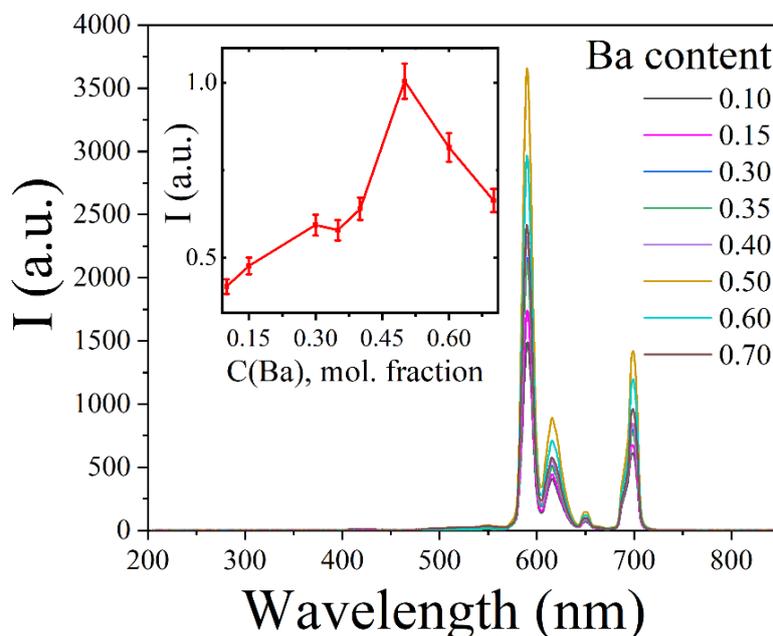


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов твердых растворов $\text{Sr}_{0.85-x}\text{Ba}_x\text{Eu}_{0.15}\text{F}_{2.15}$ после термообработки при $600\text{ }^\circ\text{C}$. На вставке – интенсивность люминесценции от содержания бария.

Синтезированные наночастицы по размеру и интенсивности люминесценции пригодны для формирования рентгеновизуализационных композитов типа алмаз-наночастицы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>.

Список литературы:

1. Sedov V., Kuznetsov S., Martyanov A., Ralchenko V. // *Functional Diamond*. 2022. V. 2. P. 53–63.
2. Kuznetsov S., Ermakova Yu., Boldyrev K., Sedov V. et al. // *Ceramics International*. 2023. V. 49. P. 39189–39195.

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ АП-КОНВЕРСИОННЫХ ЛЮМИНОФОРОВ В СИСТЕМАХ KF-GdF₃ И KF-YF₃

**Захарова А.С.^{1,2,3}, Кузнецов С.В.², Александров А.А.^{1,2}, Поминова Д.В.²,
Фёдоров П.П.², Иванов В.К.¹**

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Академии Наук, г. Москва

³ Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва

AnyaZakharova2606@mail.ru

Ап-конверсионные люминофоры перспективны для применения в термометрии, биовизуализации и защиты от подделок. Наиболее широко исследуемыми являются матрицы на основе SrF₂, низкотемпературных модификаций NaYF₄ и NaGdF₄. Менее исследуемыми являются твёрдые растворы на основе систем KF-GdF₃ и KF-YF₃.

Недостаточный объём информации по синтезу порошков в данных системах обусловлен плохой воспроизводимостью результатов синтеза. Регистрируемые фазы и их спектральные характеристики сильно отличаются из-за различного содержания калия в синтезируемых веществах. Целью работы являлось исследование методики синтеза порошков твёрдых растворов в системах KF-GdF₃ и KF-YF₃, определение концентрационных пределов их существования, а также спектрально-люминесцентных характеристик синтезированных ап-конверсионных люминофоров.

Методом соосаждения из водных нитратных растворов при варьировании порядка смешения реагентов и концентраций исходных веществ были синтезированы порошки KF-RF₃ с переменным содержанием иттрия и гадолиния. Рентгенофазовый анализ (рис. 1.) образца с содержанием (50 мол.% Gd-50 мол.% Y) подтвердил его однофазность ($Fm\bar{3}m$ $a=5,68607(33)$ Å).

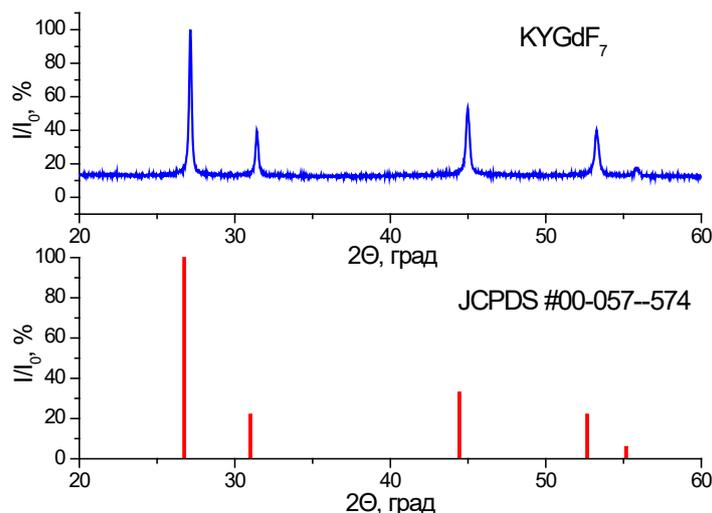


Рис. 1. Рентгенограмма порошка KYGdF₇ и карточки KGd₂F₇ (JCPDS #00-057-0574).

После выявления условий синтеза однофазных образцов были синтезированы ап-конверсионные люминофоры KGd₂F₇:Yb:Er и KY₃F₁₀:Yb:Er, для которых была проведена физико-химическая и спектрально-люминесцентная характеристика.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №22-13-00167).

МЕХАНОСИНТЕЗ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $R_{1-x}Pb_xF_{3-x}$ ТИСОНИТОВОЙ СТРУКТУРЫ

Ивановская Н.А., Бучинская И.И

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ "Курчатовский институт", г. Москва

nivanovskaya007@gmail.com

Синтез соединений путем механической обработки исходных материалов является эффективным методом получения соединений и твердых растворов, метастабильных в нормальных условиях [1, 2]. Например, таким образом был получен твердый раствор $Ba_{1-x}Ca_xF_2$ во всем диапазоне концентраций компонентов [1].

Фторидные нестехиометрические тисонитовые анион-дефицитные гетеровалентные твердые растворы состава $R_{1-x}Pb_xF_{3-x}$, где $R - La-Nd$, представляют большой интерес, как фторионные твердые электролиты [3]. В настоящей работе докладывается о впервые осуществленном механосинтезе твердых растворов состава $La_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$ и $Pr_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$.

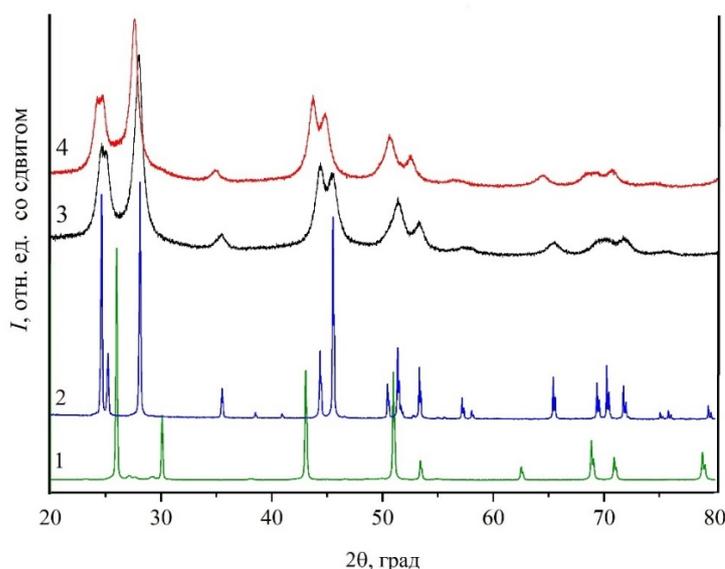


Рис. 1. Дифрактограммы исходных компонентов и твердых растворов: 1 – PbF_2 (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) 2 – PrF_3 (пр. гр. $P\bar{3}c1$), 3 – $Pr_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$ и 4 – $La_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$

Синтез проводили в планетарно-шаровой мельнице Retsch PM-200 с использованием коммерческих реактивов LaF_3 , PrF_3 (99.99 мас. %, ЛАНХИТ) и PbF_2 (чистота 99.995 мас. %, Sigma-Aldrich), предварительно проплавленных во фторирующей атмосфере ($Ar+CF_4$) для очистки от кислорода. Процесс проводился при частоте вращения 600 об/мин и времени активации 11 часов. Прохождение химической реакции контролировалось методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре MiniFlex-600 (Rigaku, Япония), Ni-фильтр, излучение $CuK\alpha$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью электронной базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарной ячейки фаз использовался пакет программ JANA2006, позволяющий проводить полнопрофильный анализ порошковых дифрактограмм методом Le Bail для известных структур.

В результате механосинтеза сформировались однофазные твердые растворы тисонитовой структуры $R_{0.85}Pb_{0.15}F_{2.85}$ (пр. гр. $P\bar{3}c1$) с параметрами решетки $a = 7.1897 \pm 0.0007$, $c = 7.3545 \pm 0.0008$ Å для

$R = \text{La}$ и $a = 7.09097 \pm 0.0005$, $c = 7.2465 \pm 0,0006 \text{ \AA}$ для $R = \text{Pr}$. Из них будут приготовлены керамики для дальнейших исследований.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Düvel A., Heitjans P., Fedorov P.P et al. // Solid State Sci. 2018. 83. P. 188-191.
<https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
2. Цзи Ц, Трефилов И.О. // Матер. междунар. молодеж. научного форума “ЛОМОНОСОВ-2021” [электронный ресурс] Москва. МАКС Пресс. 2021.
3. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. // Электрохимия. 2021. Т 57. С 465.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ NaRF_4 ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ РЗЭ, МЕТОДОМ ЗАТРАВОЧНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Кошелев А.В.¹, Архарова Н.А.¹, Seyed Dorraji M.S.², Каримов Д.Н.¹

¹ ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, г. Москва

² University of Zanjan, Zanjan, Iran

avkoshelev03@gmail.com

Фторидные наночастицы NaRF_4 ($R = \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$), легированные различными комбинациями РЗЭ, демонстрируют эффективное преобразование ИК-излучения по стоксовому и ап-конверсионному механизмам возбуждения в фотолюминесценцию широкого спектрального диапазона и являются востребованными материалами в различных областях фотоники и биотехнологий [1]. Особый практический интерес представляют соединения NaRF_4 гексагональной β -модификации (пр. гр. $P6_3/m$, $Z = 1$) на основе тяжелых РЗЭ ($R = \text{Yb}, \text{Lu}$) с низкосимметричным локальным окружением C_{3h} активных ионов в матрице [2-4], что определяет более высокие показатели их спектрально-люминесцентных свойств по сравнению с кубическими аналогами. На сегодняшний день частицы $\beta\text{-Na}(\text{Yb}, \text{Lu})\text{F}_4$ не получили широкого распространения в связи с трудностью их химического получения в наносостоянии, обусловленной кристаллизацией кубической α -модификации на начальном этапе синтеза и замедленной кинетикой фазового $\alpha \rightarrow \beta$ перехода. Для реализации практического потенциала нанолюминофоров $\beta\text{-Na}(\text{Yb}, \text{Lu})\text{F}_4$ весьма актуальным остается вопрос разработки подходов к их контролируемому и воспроизводимому синтезу с заданными структурными и размерными характеристиками.

В данной работе представлены результаты оптимизации двухстадийного метода синтеза наночастиц $\beta\text{-NaRF}_4$ ($R = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Lu}$), легированных ионами $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}(\text{Er}^{3+})$, путем гетерогенной кристаллизации на ультрамелких нанозатравках. Подобраны условия синтеза нанозатравок NaYF_4 (пр. гр. $P6_3/m$), Fe_3O_4 (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и YF_3 (пр. гр. $Pnma$) размером 5 – 15 нм методом высокотемпературного соосаждения и изучено влияние их кристаллической структуры на процесс эпитаксиального наращивания и фазовый состав конечных частиц (рис. 1).

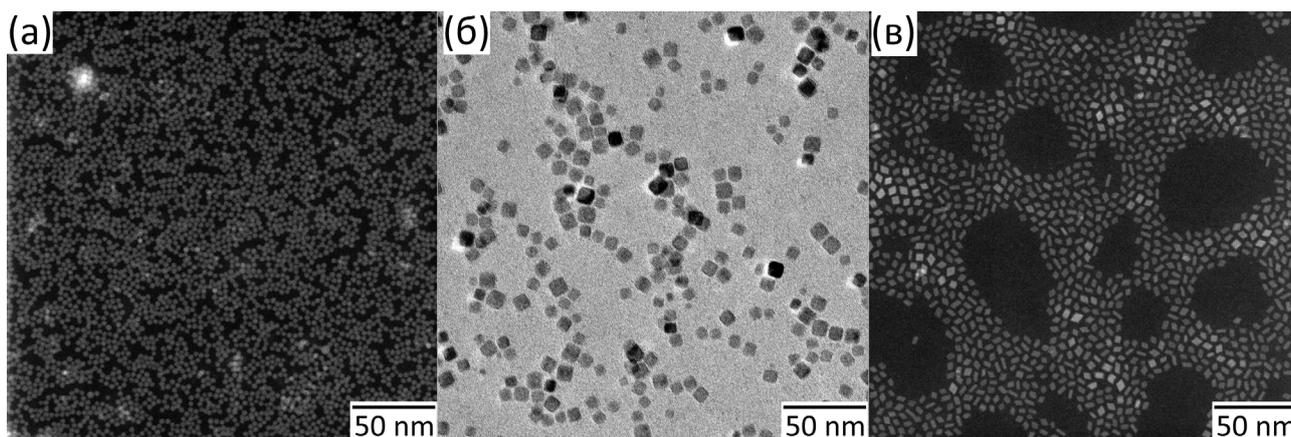


Рис. 1. ПЭМ-изображения нанозатравок (а) NaYF_4 , (б) Fe_3O_4 , (в) YF_3 .

Полученные образцы были комплексно охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и флуоресцентной спектроскопии. Присутствие затравок в реакционной среде обеспечивает кристаллизацию однофазных наночастиц $\beta\text{-NaRF}_4$, а варьирование мольного соотношения прекурсоров для нанесения оболочки и нанозатравок открывает возможности управляемого синтеза частиц в размерном диапазоне от 10 до 50 нм, что подтверждено методами ПЭМ и РФА (рис.

2). В работе приведены результаты оптимизации катионного состава матрицы $\beta\text{-NaRF}_4$ ($R = \text{Y, Yb, Lu}$), обеспечивающего максимальную эффективность конверсии ИК-излучения, и обсуждаются перспективы применения полученных частиц в биомедицине и фотокатализе.

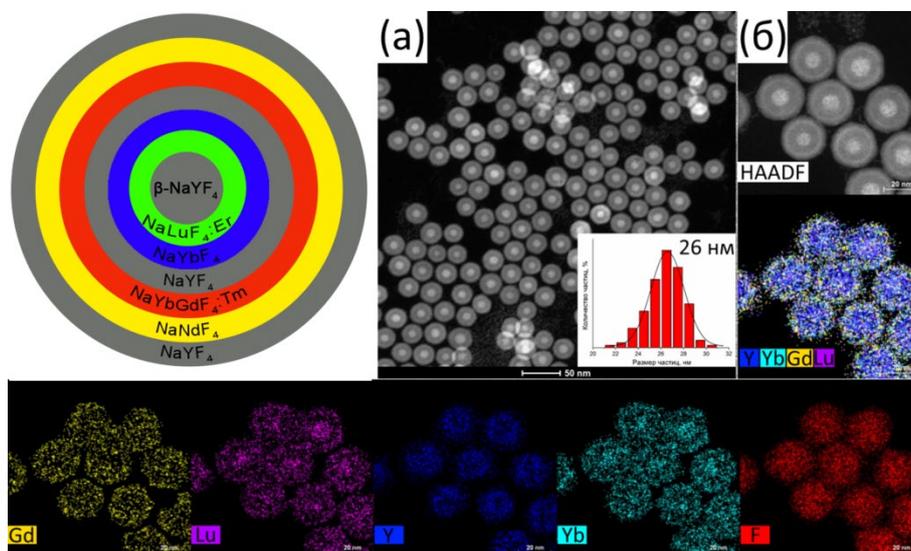


Рис. 2. (а) ПЭМ-изображение частиц после процедуры нанесения 4 эпитаксиальных оболочек различного катионного состава на затравки $\beta\text{-NaYF}_4$; (б) ПРЭМ-изображение и карты элементного картирования: GdL – желтый, LuL – сиреневый, YL – синий, YbM – голубой, FK – красный.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-52-56017) и Национального научного фонда Ирана (проект No. 99004620).

Список литературы:

1. Каримов Д.Н., Демина П.А., Кошелев А.В. и др. // Российские нанотехнологии. 2020. Т. 15. №. 6. С. 699-724
2. Zhai X., Liu S., Zhang Y. et al. // Journal of Materials Chemistry C. 2014. V. 2. № 11. P. 2037-2044
3. Shen B., Cheng S., Gu Y. et al. // Nanoscale. 2017. V. 9. № 5. P. 1964-1971
4. Zhai X., Chen X., Wang S. et al. // Journal of Luminescence. 2022. V. 244. P. 118694

ПОЛУЧЕНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЗМ С ЛЁГКИМИ ЦВЕТНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ СИСТЕМАХ

Крылосов А.В., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет, г. Екатеринбург

Редкоземельные металлы (РЗМ) применяются при легировании различных металлов с целью изменения их свойств. Широкое применение находит легирование лёгких металлов, например, алюминия и магния. Один из перспективных способов получения подобных сплавов заключается в реализации высокотемпературной реакции взаимодействия солей РЗМ с металлом-восстановителем, например, алюминием или магнием в смеси хлоридов щелочных металлов с добавками фторида натрия. Были проведены исследования по выбору состава солевой смеси и термодинамической возможности протекания высокотемпературной обменной реакции при различных технологических параметрах упоминается в [1].

Согласно [2,3] алюминий и магний образуют целый ряд интерметаллических соединений (ИМС) в широком диапазоне температур. Диаграммы состояния систем с РЗМ имеют похожий вид.

Были проведены уточняющие термодинамические расчёты реакции образования различных интерметаллических соединений (ИМС) для систем Al-РЗМ и Mg-РЗМ [4], с учётом температуры процесса. Показано, что учёт процесса образования ИМС с РЗМ делает возможным протекание большинства реакций с участием хлоридов и фторидов всего ряда РЗМ (La-Lu).

Также был проведён расчёт энергии диссоциации металлической составляющей G_i с учётом энтальпии образования ИМС, согласно формуле (1) [5]:

$$G_i = (\rho_i/M_i)[x\Delta H_f(Me, gas) + y\Delta H_f(Ln, gas) - \Delta H_f(Me_xLn_y, crys) - (x+y)RT] \quad (1).$$

По данным [5] для РЗМ и магния характерно образование гексагональной плотной упаковки (ГПУ) при комнатной температуре, а для алюминия кубической плотной упаковки (КПУ) при тех же условиях. По этой причине могут образовываться ИМС РЗМ с Al и Mg различных сингоний.

Для цериевой подгруппы РЗМ, в системах Al-РЗМ образуются ИМС: $Al_{11}Ln_3$, Al_3Ln , Al_2Ln , $AlLn$, Al_2Ln_3 , $AlLn_2$, $AlLn_3$, а в системах Mg-РЗМ ИМС следующего состава: $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, Mg_3Ln , Mg_2Ln , $MgLn$.

В диапазоне концентраций 0 – 50 мас. % РЗМ, для систем Al-РЗМ образуется в основном ИМС состава $Al_{11}Ln_3$, а для систем Mg-РЗМ возможно образование целого ряда ИМС, в зависимости от концентрации РЗМ, таких как $Mg_{12}Ln$, $Mg_{17}Ln_2$, $Mg_{41}Ln_5$, Mg_3Ln .

Принимая во внимание вариативность различных технологических параметров проведения процесса, таких как соотношения $LnF_3:NaF$ и $Me:сопь$, время проведения реакции, возможно получить ИМС разного состава, в особенности для систем Mg-РЗМ. Главным образом, на состав образующегося ИМС влияет соотношение $LnF_3:NaF$. Изменение этого соотношения от эвтектической точки до 1:6 приводит к образованию более богатых по РЗМ интерметаллических соединений. Это возможно объяснить смещением потенциала металла-восстановителя в более электроотрицательную область, согласно уравнения Нернста, для системы «Me-РЗМ-солевая композиция».

Список литературы

1. Иванов В.А., Крылосов А.В. // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2005. № 2. С. 48-54.
2. Диаграммы состояния металлических систем. Т.1 // под ред. Лякишев Н.П. Москва: «Машиностроение». 1996. 994 с.
3. Диаграммы состояния металлических систем. Т.2 // под ред. Лякишев Н.П. Москва: «Машиностроение». 1997. 1024 с.
2. Program HSC Chemistry 6.1, Outotec Research Oy.
3. L. Abd El Latif. // Journal of Pure and Applied Ultrasonics. 2005. V. 27. P. 80-91
4. Химия и периодическая таблица // под ред. К. Сайто. Москва: Мир. 1982. 320 с.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С НАНОЧАСТИЦАМИ ФТОРИДОВ

**Кузнецов С.В.¹, Седов В.С.¹, Пройдакова В.Ю.¹, Ермакова Ю.А.¹,
Мартьянов А.К.¹, Тяжелов И.А.¹, Александров А.А.¹, Воронов В.В.¹,
Батыгов С.Х.¹, Попович А.Ф.¹, Болдырев К.Н.², Коршунов В.М.³,
Тайдаков И.В.³, Федоров П.П.¹**

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Троицк

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва

kouznetzovsv@gmail.com

Разработан новый класс пленочных люминесцентных алмазных материалов на основе алмаза с внедренными наночастицами фторидов [1-3]. Наночастицы фторидов были синтезированы методом осаждения из водных растворов с последующей высокотемпературной обработкой и сольвотермальной методикой получения. Определены условия внедрения наночастиц фторидов ($\text{SrF}_2:\text{Eu}$, $\text{SrF}_2:\text{Eu:Ba}$, $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ и EuF_3) в процессе роста алмаза методом осаждения из паровой фазы (CVD-способ) и процессы, протекающие с наночастицами в вакууме при воздействии водородной и метан-водородной плазмы в CVD-реакторе. Для твердых растворов $\text{SrF}_2:\text{Eu}$, $\text{SrF}_2:\text{Eu:Ba}$ и $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}$ определены составы, демонстрирующие наибольшие интенсивности фото- и рентгенолюминесценции. Для наночастиц с архитектурой ядро-оболочка $\beta\text{-NaGdF}_4:\text{Eu}@\text{NaYF}_4$ выявлено влияние одной и двух оболочек на основе NaYF_4 на фото- и рентгенолюминесцентные характеристики наночастиц как в виде порошка, так и после их внедрения в алмаз. Фотолюминесцентное картирование поверхности пленок выявило однородное распределение внедряемых наночастиц в алмазную пленку с образованием композита.

Разработанные алмазные композиты демонстрируют эффективную фото- и рентгенолюминесценцию и перспективны для использования в качестве радиационно-стойких визуализаторов высокоярких источников рентгеновского излучения.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00401, <https://rscf.ru/project/22-13-00401/>.

Список литературы:

1. Sedov V., Kuznetsov S., Martyanov A., Ralchenko V. // *Functional Diamond*. 2022. V.2:1. P. 53.
2. Sedov V., Kuznetsov S. et al. // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V.3. P.1324.
3. Sedov V.S., Kuznetsov S.V. et al. // *Diamond and Related Materials*. 2017. v.72. P.47.

КУБИЧЕСКИЕ ФТОРПЕРОВСКИТЫ

NH_4MF_3 (M= Mg, Mn, Co, Ni, Zn)

Лугинина А.А., Александров А.А., Воронов В.В., Кузнецов С.В., Федоров П.П.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской Российской академии наук, г. Москва
annaluginina@mail.ru

Фторперовскиты аммония NH_4MF_3 (Mg, Mn, Co, Ni, Zn) интенсивно изучаются на протяжении нескольких десятилетий. При комнатной температуре они кристаллизуются в кубической структуре типа CaTiO_3 , а при охлаждении претерпевают структурный фазовый переход в фазу ромбической сингонии. NH_4MF_3 (M = Mn, Co, Ni) демонстрируют магнитные фазовые переходы на уровне или ниже структурных фазовых переходов.

NH_4MF_3 обычно синтезируются реакцией MBr_2 с NH_4F в метаноле [1]. Низкотемпературный фазовый переход NH_4MgF_3 изучен на образце, содержащем примесь $(\text{NH}_4)_2\text{MgF}_4$, полученном нагреванием MgF_2 с избытком NH_4HF_2 при 425 К в Pt тигле в течение 2 суток [2]. Сведения о NH_4MgF_3 в базе данных JCPDS отсутствуют. Имеющиеся сведения о температуре разложения NH_4MgF_3 противоречивы.

Целью данной работы является исследование низкотемпературного фазового перехода и пределов температурной устойчивости до разложения соединения NH_4MgF_3 . Однофазный образец NH_4MgF_3 был синтезирован нагреванием при 493 К гомогенной смеси $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и NH_4HF_2 (избыток от стехиометрии 26 мас. %) в течение 10 часов в закрытом платиновом тигле. Количественный химический анализ на содержание NH_4^+ и Mg^{2+} , рентгеноспектральный микроанализ, а также термogravиметрический анализ позволили точно определить химическую формулу и температуру начала разложения 553 К. Дифрактограмма образца NH_4MgF_3 (Рис.1) проиндексирована в пространственной группе $Pm\bar{3}m$ с параметром решетки $a = 4.0681(3)$ Å и областью когерентного рассеяния 80(2) нм.

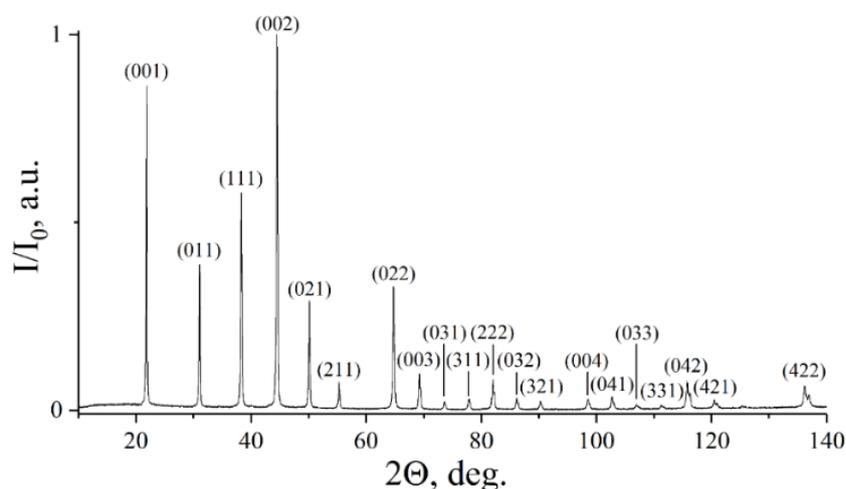


Рис. 1. Порошковая рентгенограмма NH_4MgF_3 при комнатной температуре.

Методом низкотемпературного фазового анализа определена температура скачка линейного коэффициента термического расширения при 133 К (Рис.2). Коэффициент линейного термического расширения в диапазоне температур от 223 до 143 К составляет $1.6 \cdot 10^{-5}$ Å/град.

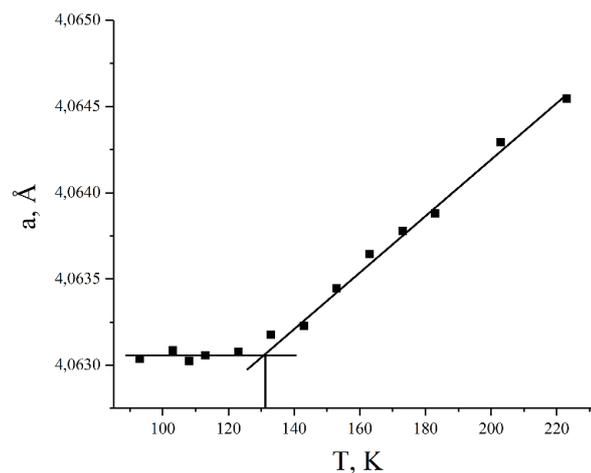


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки NH_4MgF_3 .

На изображении растровой электронной микроскопии (РЭМ) различимы наночастицы с первичной гранкой в виде куба (рис. 3). Зафиксировано срастание нескольких первичных наночастиц кубической морфологии с одним кристаллографическим направлением в частицы большего размера (120-300 нм), которые образуют агрегаты микронных размеров.

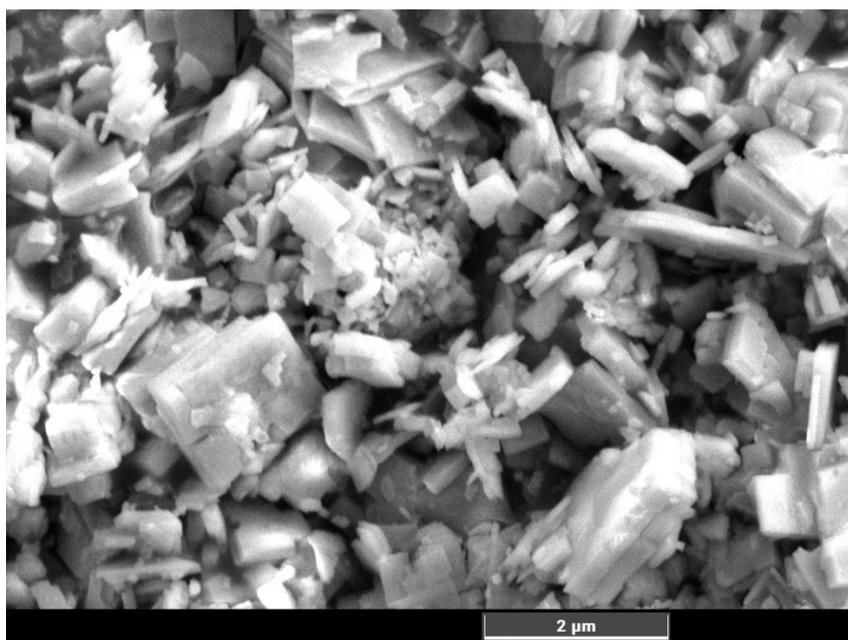


Рис. 3. Микрофотография РЭМ образца NH_4MgF_3 .

Список литературы:

1. Haendler H.M., Johnson F.A, Crockett D.S. // J. American Chem. Soc. 1958. V. 80 P. 2662.
2. Palacios E., Navarro R. // J. Chem. Thermodynamics. 1986. V. 18 P. 1089.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ С АП-КОНВЕРСИОННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ФТОРИДОВ ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ И ФОТОНИКИ

Лугинина А.А.¹, Пройдакова В.Ю.¹, Ермакова Ю.А.¹, Антонова О.Ю.²,
Воронов В.В.¹, Федоров П.П.¹, Кузнецов С.В.¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт теоретической и экспериментальной биофизики, г. Пущино

annaluginina@mail.ru

Одним из направлений развития материаловедения является разработка возобновляемых и биоразлагаемых материалов, соответствующих концепции «зеленой химии». В последнее десятилетие значительные усилия предприняты по разработке биоразлагаемых композитных материалов на основе наночастиц и нанофибрилл целлюлозы для фотоники [1-3].

Целью данного исследования являлись синтез и исследование люминесцентных пленок на основе ТЕМПО-окисленных нанофибрилл целлюлозы и наночастиц $\text{NaGd}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$ и $\text{Sr}_{0,935}\text{Yb}_{0,050}\text{Er}_{0,015}\text{F}_{2,065}$ для фототермического управления активностью клеток.

Порошки $\text{Sr}_{0,935}\text{Yb}_{0,050}\text{Er}_{0,015}\text{F}_{2,065}$ синтезировали методом соосаждения из водных растворов нитратов и фторида аммония с последующей термообработкой при 600 °С. Наночастицы $\beta\text{-NaGd}_{0,78}\text{Yb}_{0,20}\text{Er}_{0,02}\text{F}_4$ синтезировали сольвотермальным методом в октадецене при температуре 290°С в течение 90 мин в атмосфере аргона. Смешением водных дисперсий нанофибрилл целлюлозы (2,2-3,2 мас.%) и наночастиц целлюлозы (3,1 мас%) с ап-конверсионными частицами с последующей ультразвуковой обработкой получены гомогенно-диспергированные композиции, к которым добавляли глицерин (0,5153-1,0687 г/г сухой наноцеллюлозы). Из полученных дисперсий методом формования из раствора осуществлен синтез гибких нанокомпозитных пленок. Содержание ап-конверсионных частиц в пленке варьировали в диапазоне 12-20 мас.%. Проведена *in vitro* оценка биосовместимости ап-конверсионных нанокомпозитов, подобраны условия стерилизации и обработки поверхности. Пленки предварительно обрабатывали в плазме (аргоновой или воздушной), либо дополнительно покрывали поли-L-лизинном. В качестве модели нервной ткани была использована культура нейробластомы человека SH-SY5Y. Клетки культивировали на поверхности пленок с последующим воздействием лазерного излучения с длиной волны 980 нм. Показано, что материалы на основе наночастиц и нанофибрилл целлюлозы весьма благоприятны для адгезии, роста и дифференцировки клеток нейробластомы. Варьируя режим воздействия лазерного излучения, а также содержание ап-конверсионных частиц в составе материала можно достигнуть как разрушения клеток, так и фототермической стимуляции роста отростков нервных клеток.

Список литературы:

1. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. et al. Cellulose. 2019. V. 26 P. 240337.
2. Fedorov P.P., Luginina A.A., Kuznetsov S.V. Carbohydr Polym. 2020. V. 250 P. 116866.
3. Luginina A.A., Kuznetsov S.V., Ivanov V.K. et al. Cellulose. 2021. V. 28 P. 1084.

НОВЫЕ СТЕКЛА В СИСТЕМАХ MnNbOF₅–BaF₂–InF₃ (M–Mn, Cd, Zn)

**Пикалов Д.О., Игнатъева Л.Н., Савченко Н.Н., Марченко Ю.В.,
Мащенко В.А., Сарин С.А.**

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток
dimpiks95@gmail.com

С использованием специально синтезируемых соединений MnNbOF₅•4H₂O, CdNbOF₅•4H₂O, ZnNbOF₅•6H₂O, трифторида индия и реактива безводного BaF₂ марки «хч» получены новые стекла в системах MnNbOF₅–BaF₂–InF₃ (M–Mn, Cd, Zn). Стеклообразование во всех полученных системах происходит в характерной для оксифторниобатных стекол области температур 280–350 °С с тенденцией к снижению температур стеклования с увеличением содержания в системе компонента InF₃. Все три компонента систем, MnNbOF₅, BaF₂ и InF₃, играют роль в кристаллизации, и поэтому закономерности изменения термической устойчивости стекол от состава могут носить противоположный характер. В каждой системе определены стекла с наиболее высоким интервалом термической устойчивости и наиболее высокой устойчивостью стекол к кристаллизации. Эти характеристики выше, чем в стеклах в той же системе, не содержащей InF₃.

По данным колебательной спектроскопии стекла в полученных системах MnNbOF₅–BaF₂–InF₃ (M= Mn, Cd, Zn) формируются оксифторниобатными и фториндатными полиэдрами, объединяющимися в смешанные сетки из полиэдров InF₆, NbO₂F₄ и NbO₃F₃, при высоком содержании трифторида индия, формируются также слои из InF₆ полиэдров. Такие структурные особенности являются причиной выявленной при прогреве стекол в зависимости от состава как одностадийной, так и многостадийной кристаллизации. Стекла ряда составов даже при появлении кристаллических фаз после термообработки, в целом, остаются аморфными, что указывает на возможность получить прозрачную стеклокерамику.

Для стекол в системах CdNbOF₅–BaF₂–InF₃ и ZnNbOF₅–BaF₂–InF₃ методом анализа спектров неупругого рассеяния света при возбуждении рассеяния лазерами с длиной волны 532, 483, 633 нм зафиксирован вклад фотолюминесценции, зависящий от присутствия и концентрации в стекле трифторида индия (Рис. 1а). Этот вклад соответствует уровням эмиссии 542, 573 и 673, 751 нм. Сделанное заключение подтверждено спектрами люминесценции (рис. 1б).

По данным метода МУРР в стеклах в системах CdNbOF₅–BaF₂–InF₃ и ZnNbOF₅–BaF₂–InF₃ присутствуют три типа нанобразований: агрегированные, изолированные нанокристаллиты размерами 9–13 нм (при наличии InF₃ в составе стекла) и образования размером не выше 4 нм неясной природы. Прослеживается связь наличия люминесцентных свойств с присутствием нанокристаллитов в стекле. Люминесцентные свойства показывают стекла, в которых обнаружены нанокристаллиты, и только в присутствии в составе стекла трифторида индия. В стеклах в системе MnNbOF₅–BaF₂–InF₃ не выявлено присутствия кристаллических нанофаз и не зафиксировано наличия люминесцентных свойств при возбуждении рассеяния лазером с длиной волны $\lambda=532$ нм.

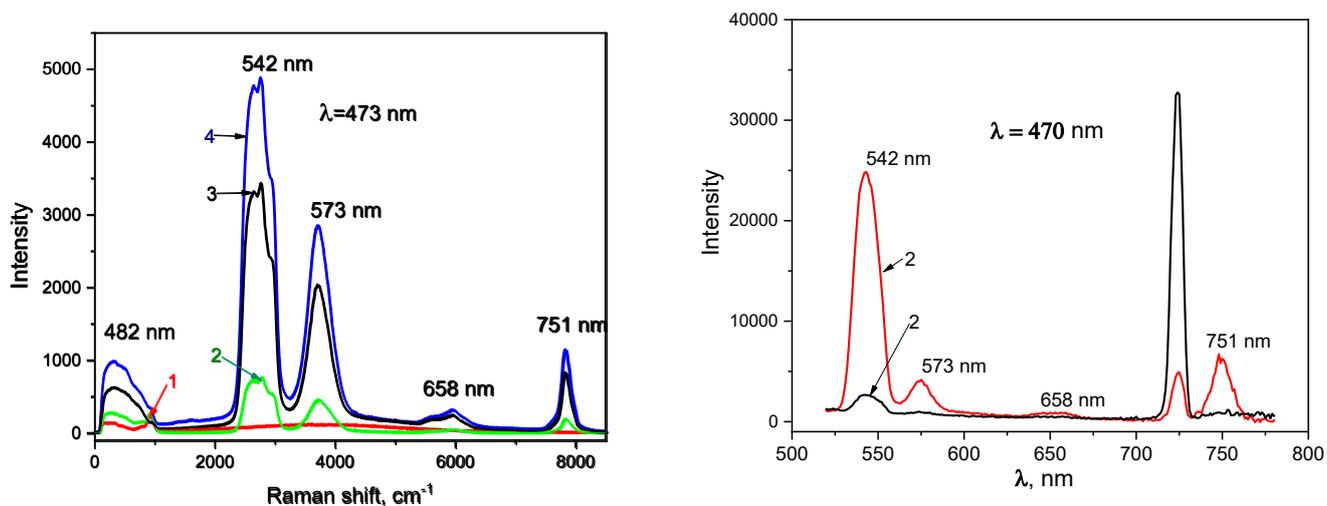


Рис. 1. Спектры неупругого рассеяния света (а) и люминесценции (б) стекол:
 1 - $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}50\text{BaF}_2$; 2 - $50\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}10\text{InF}_3$; 3 - $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}30\text{BaF}_2\text{-}50\text{InF}_3$;
 4 - $20\text{ZnNbOF}_5\text{-}40\text{BaF}_2\text{-}40\text{InF}_3$.

Благодарности. Работы выполнялись по ГЗ № 0003.

Авторы выражают благодарность сотруднику ИАПУ к.х.н. Галкину за помощь в проведении измерений спектров КР и люминесценции.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫМ МЕТОДОМ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ SrF₂ И CaF₂, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

**Пройдакова В.Ю., Поминова Д.В., Романишкин И.Д., Воронов В.В.,
Кузнецов С.В., Федоров П.П.**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва
vera.proydakova@gmail.com

Синтез неагломерированных наночастиц на основе щелочноземельных элементов, легированных редкоземельными элементами, возможно реализовать гидро- и сольвотермальными методами. В зависимости от метода синтеза происходят изменения в спектроскопических и электрохимических характеристиках.

Целью работы является разработка сольвотермального метода получения неагломерированных наночастиц на основе SrF₂ и CaF₂.

Наночастицы SrF₂ и CaF₂, легированные редкоземельными элементами Yb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, были синтезированы сольвотермальным методом при температуре 270°C в атмосфере аргона. Ап-конверсионные наночастицы были исследованы методами: РФА (дифрактометр Bruker D8 Advanced), растровой электронной и лазерной сканирующей микроскопии (CarlZeiss LSM 710 NLO).

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов представлены в табл. 1 и на рис. 1. Полученные образцы кристаллизуются в кубической гранцентрированной решетке, пр.гр. Fm $\bar{3}m$. РФА показал, что рассчитанный параметр решетки флюоритовой фазы для образцов на основе SrF₂ меньше стандартной величины ($a = 5.800 \text{ \AA}$, JCPDS card #06-0262), а для образца на основе CaF₂ больше стандартной величины ($a = 5.463 \text{ \AA}$, JCPDS card #35-0816). Это свидетельствует о вхождении в решетку ионов РЗЭ.

Таблица 1. Параметры решетки твердых растворов на основе SrF₂ и CaF₂

№ образца	T°,C	Выдержка,(ч)	D,nm	Параметры, Å	V, Å ³
SrF ₂ :Yb(10%),Er(1%),Tm(0.5%)	270	1.5	5.4(4)	$a = 5.786(3)$	193.7(3)
SrF ₂ : Yb(10%),Er(1%),Tm(0.5%)@SrF	270	1.5	7.4(3)	$a = 5.792(3)$	194.3(1)
CaF ₂ :Yb(10%)	270	1.5	8.2(2)	$a = 5.4801 (6)$	164.58(6)

В спектрах люминесценции (рис. 2) были идентифицированы полосы Er (⁴I_{17/2} - ⁴I_{15/2}) с максимальной интенсивностью на длине волны 1526 нм. Наблюдается увеличение интенсивности люминесценции эрбия при добавлении инертной оболочки SrF₂.

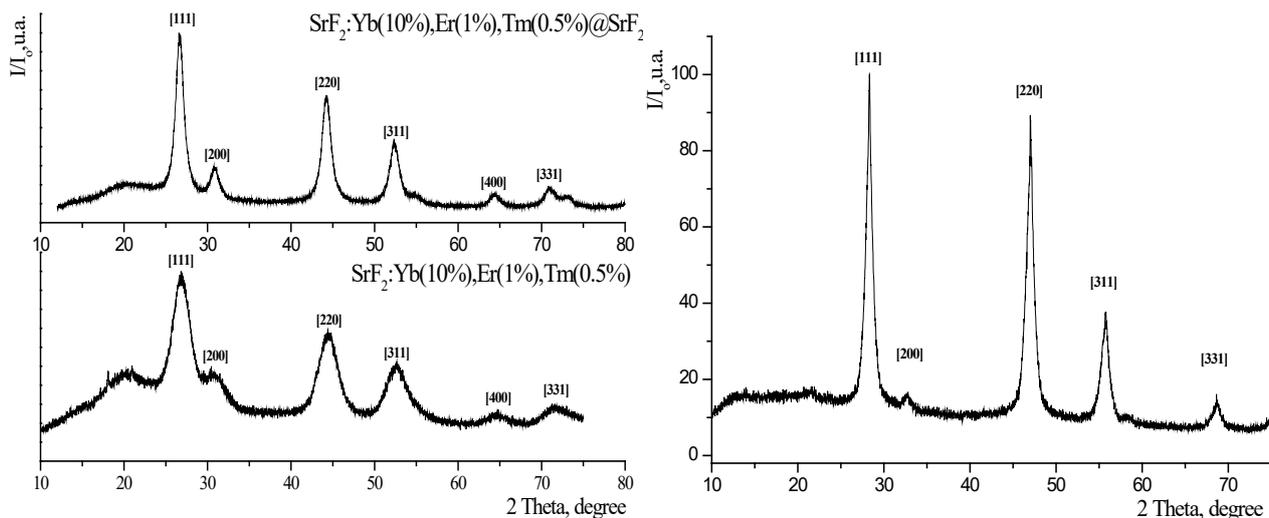


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{SrF}_2:\text{Yb}(10\%), \text{Er}(1\%), \text{Tm}(0.5\%)$, $\text{SrF}_2:\text{Yb}(10\%), \text{Er}(1\%), \text{Tm}(0.5\%)@ \text{SrF}_2$ – а, $\text{CaF}_2:\text{Yb}(10\%)$ – б

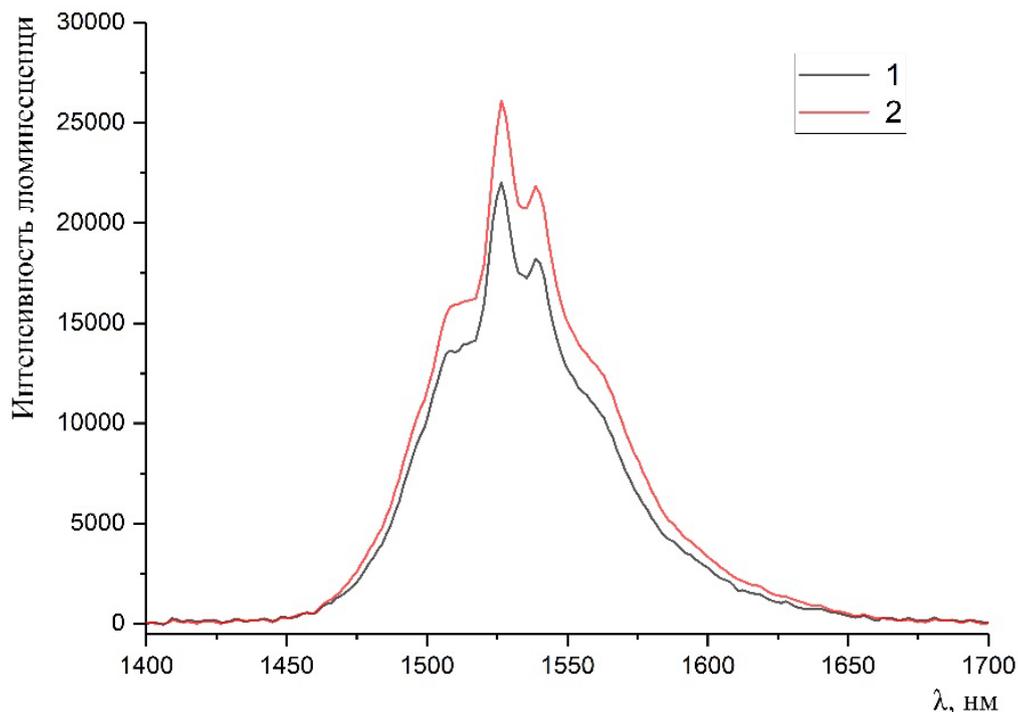


Рис. 2. Спектры люминесценции образцов $\text{SrF}_2:\text{Yb}(10\%), \text{Er}(1\%), \text{Tm}(0.5\%)$ - (1), $\text{SrF}_2:\text{Yb}(10\%), \text{Er}(1\%), \text{Tm}(0.5\%)@ \text{SrF}_2$ - (2)

Разработана сольвотермальная методика синтеза неагломерированных наночастиц с размером области когерентного рассеяния менее 10 нм на основе SrF_2 и CaF_2 , легированных редкоземельными элементами, в том числе с архитектурой ядро-оболочка.

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫДЕРЖКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАЗМЕР И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ NaYF_4 .

**Пройдакова В.Ю., Поминова Д.В., Романишкин И.Д., Воронов В.В.,
Кузнецов С.В., Федоров П.П.**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва
vera.proydakova@gmail.com

Наночастицы NaYF_4 , легированные редкоземельными элементами, стали новым поколением функциональных наноматериалов, обладающих интересными оптическими, магнитными и химическими свойствами, лежащими в основе их разнообразных применений. Для получения наночастиц различной формы и размеров используют всевозможное варьирование параметров при синтезе. Эта выборка из обширного многомерного пространства параметров должна осуществляться рационально, с надлежащим пониманием механизмов, лежащих в основе роста [1,2].

Целью данного исследования был синтез и исследование структурных и физических свойств нанокристаллов NaYF_4 и $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ в зависимости от изменения двух параметров в процессе синтеза.

Наночастицы NaYF_4 и $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ были синтезированы сольвотермальным методом при различных температурах с разной выдержкой по времени в атмосфере аргона. Исследовали методами: РФА (дифрактометр Bruker D8 Advanced), просвечивающей электронной микроскопией (микроскоп JEM 2100 высокого разрешения, фирмы JEOL) и люминесцентной спектроскопией.

По данным РФА синтезированные частицы $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ имеют гексагональную сингонию (пр.гр. $R\bar{6}3/m$). Варьирование продолжительности выдержки при $T = 320^\circ\text{C}$ приводит к увеличению параметров решетки, размеру частиц, и как следствие растет интенсивность люминесценции. Нелегированные наночастицы NaYF_4 при повышении температуры от 260°C до 320°C постепенно и переходят из кубической α -фазы в гексагональную β -фазу, а при $T = 320^\circ\text{C}$ на дифрактограммах присутствует единственная фаза β - NaYF_4 .

Таким образом температура синтеза и продолжительность времени выдержки определяет скорость зарождения и роста, а также созревание частиц $\text{NaY}_{0.78}\text{Yb}_{0.20}\text{Er}_{0.02}\text{F}_4$ и NaYF_4 .

Список литературы:

1. Ding M., Yin S., Ni Y., Lu C., Chen. D., Zhong J., Ji Z., Xu Z. // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 6. P. 7411.
2. Pominova D., Proydakova V., Romanishkin I., Ryabova A., Grachev P., Makarov V., Kuznetsov S., Uvarov U., Voronov V., Yaprntsev A., Ivanov V., Loschenov V. // Laser Physics Letters. 2020. V. 17. P. 125701.

РАСЧЕТ ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСПЛАВА LiF-NaF-KF С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧАЕМЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рыбин Н.Е.¹, Максимов Д.А.², Зайков Ю.П.², Шапеев А.В.²

¹ Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

² Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург

N.Rybin@skoltech.ru

Расплавы солей фторидов являются перспективными материалами для применения в ядерных реакторах нового поколения и их термофизические свойства при различных условиях представляют особый интерес с технологической точки зрения [1]. Компьютерный расчет термофизических свойств расплавленных солей может ускорить подбор оптимального расплава, однако для этого необходимы надежные и точные методы численного моделирования. В данной работе показано, что потенциалы МТР (moment tensor potentials) [2, 3] могут быть успешно использованы для расчета термофизических свойств расплава LiF-NaF-KF (FLiNaK). Мы рассчитали температурную зависимость плотности расплава FLiNaK, коэффициентов диффузии атомов, вязкости и теплопроводности. Полученные величины хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 1,2). Важнейший компонент нашей работы – активная схема обучения [4], которая позволила сгенерировать минимальную обучающую выборку и точный потенциал межатомного взаимодействия.

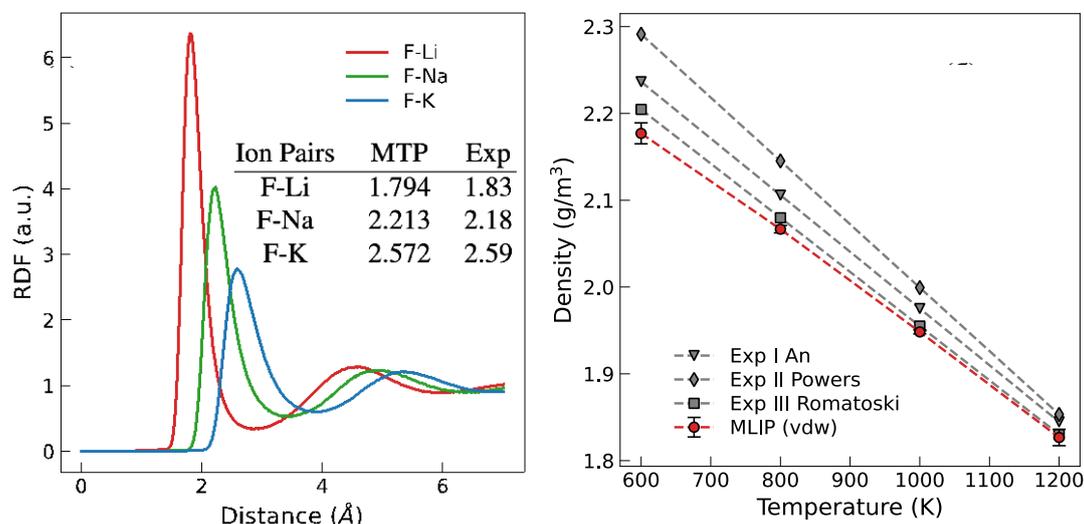


Рис. 1. (а) Радиальные функции распределения, рассчитанные в молекулярной динамике с использованием МТР, при температуре $T=793\text{K}$. Экспериментальные значения пиков радиальных функций взяты из [5]. (б) Расчетная температурная зависимость плотности расплава FLiNaK и сравнение с экспериментальными данными из [6, 7, 8].

Список литературы:

1. David LeBlanc. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea. *Nuclear Engineering and Design*, 240(6):1644–1656, 2010.
2. Ivan S Novikov, Konstantin Gubaev, Evgeny V Podryabinkin, and Alexander V Shapeev. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning. *Machine Learning: Science and Technology*, 2(2):025002, 2020.

3. Evgeny V. Podryabinkin and Alexander V. Shapeev. Active learning of linearly parametrized interatomic potentials. *Computational Materials Science*, 140:171–180, 2017
4. Alexander V. Shapeev. Moment tensor potentials: A class of systematically improvable interatomic potentials. *Multiscale Modelling and Simulation*, 14(3):1153–1173, 2016
5. Kazuo Igarashi, Yoshihiro Okamoto, Junichi Mochinaga, and Hideo Ohno. X-ray diffraction study of molten eutectic LiF–NaF–KF mixture. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84:4407–4415, 1988.
6. Xue-Hui An, Jin-Hui Cheng, Tao Su, and Peng Zhang. Determination of thermal physical properties of alkali fluoride/carbonate eutectic molten salt. *AIP Conference Proceedings*, 1850(1):070001, 06 2017
7. S. I. Cohen W. D. Powers and N. D. Greene. Physical properties of molten reactor fuels and coolants. *Nuclear Science and Engineering*, 17(2):200–211, 1963.
8. R.R. Romatoski and L.W. Hu. Fluoride salt coolant properties for nuclear reactor applications: a review. *Annals of Nuclear Energy*, 109:635–647, 2017.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ “ФТОРИДНЫЙ ТВЕРДЫЙ ЭЛЕКТРОЛИТ–ПОЛИМЕР” И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Ивановская Н.А.

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва
nsorokin1@yandex.ru

Твердофазные композиты, представляющие собой гетерогенные структуры из микрочастиц фтор-проводящего твердого электролита (ФТЭЛ) и полимера, являются перспективными материалами для фтор-ионных источников тока [1, 2]. Наряду с высокой ионной проводимостью композитные материалы обладают хорошими механическими свойствами и не требуют значительных коммерческих затрат для их получения. В [1, 2] в качестве ФТЭЛ и полимера использовались твердый раствор $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ со структурой тисонита и политетрафторэтилен (ПТФЭ) соответственно. По сравнению с $\text{La}_{1-y}\text{Ba}_y\text{F}_{3-y}$ тисонитовый твердый раствор состава $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ обладает более высокими электролитическими характеристиками [3].

В данной работе исследуются особенности синтеза и электропроводящих свойств композитных материалов $(1-x)\text{ФТЭЛ} \times x\text{ПТФЭ}$, где в качестве ФТЭЛ выступает твердый раствор $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ (x - объемные проценты полимерной добавки).

Кристаллы твердого раствора $\text{Pr}_{1-y}\text{Sr}_y\text{F}_{3-y}$ были выращены из расплава методом вертикальной направленной кристаллизации. Однофазность кристаллов и отнесение их структуры к типу тисонита (пр. гр. $R\bar{3}c1$) подтверждены рентгенографически (дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, излучение $\text{CuK}\alpha$). Состав выращенного твердого раствора ($y = 0.047 \pm 0.005$) уточнялся по концентрационным зависимостям параметров кристаллической решетки [4]. Исходную механическую смесь $(1-x)\text{ФТЭЛ} \times x\text{ПТФЭ}$ приготавливали перемешиванием в ступке частиц твердого электролита $\text{Pr}_{0.953}\text{Sr}_{0.047}\text{F}_{2.953}$ (размер зерна 70–100 мкм) и полимера ПТФЭ (2–4 мкм), взятых при соотношении $x = 0, 5, 20, 30, 40$ и 50 об.%. Образцы были получены методом статического прессования (нагрузка 10 тс). В качестве электрических контактов использовали серебряную пасту.

Проведены импедансные измерения $Z^*(\omega) = Z' + jZ''$ электрохимических ячеек $\text{Ag}|\text{комполит}|\text{Ag}$ в вакууме (~ 1 Па) в температурном интервале 293–495 К. Электропроводность образцов σ_{dc} на постоянном токе определяли из анализа спектров $Z^*(\omega)$ в диапазоне частот $5 - 5 \times 10^5$ Гц (прибор Tesla BM-507). Общее сопротивление R_{comp} композитов находили из пересечения годографов комплексного импеданса $Z^*(\omega)$ электрохимических ячеек с осью действительных сопротивлений Z' . Удельное сопротивление образцов рассчитывали с учетом их геометрии: $\sigma_{dc} = h/(R_{comp}S)$, где h и S – толщина и площадь электродов соответственно.

Температурные зависимости проводимости для композитов удовлетворяют уравнению Аррениуса-Френкеля:

$$\sigma_{dc}T = A \exp(-E_a/kT),$$

где E_a – энергия активации ионного переноса. Значения энергии активации E_a (0.3–0.4 эВ) для композитных образцов соответствуют энергии миграции вакансий фтора по границам кристаллических зерен ФТЭЛ со структурой тисонита.

На рисунке 1 показана концентрационная зависимость проводимости композитных материалов $(1-x)\text{ФТЭЛ} \times x\text{ПТФЭ}$. Можно видеть, что порог перколяции электропереноса наступает при значении $x \approx 20$ об.% ПТФЭ.

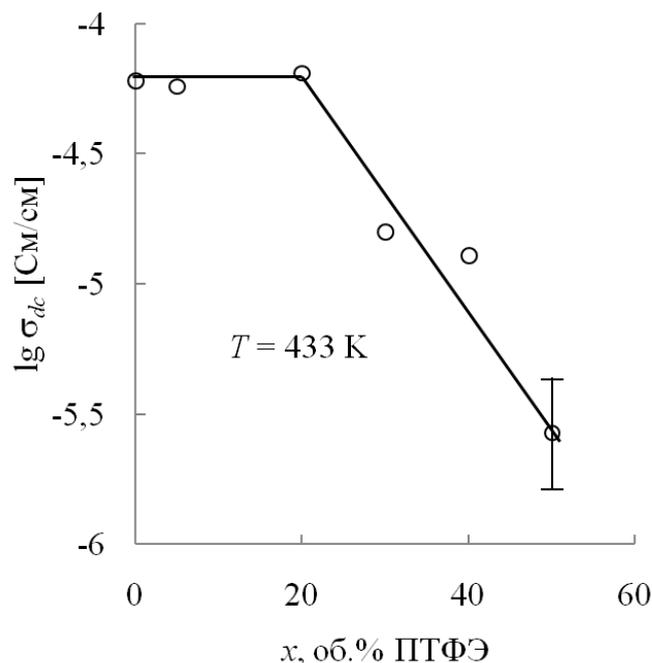


Рис. 1. Проводимость композитов $(1-x)\text{ФТЭЛ} \times x\text{ПТФЭ}$.

Введение полимерных микрочастиц ПТФЭ (до 20 об.%) практически не снижает проводимость композитов ($\sigma_{dc} \sim 6 \times 10^{-5}$ См/см при 433 К), но улучшает их механические свойства (в том числе пластичность) по отношению к исходному керамическому образцу $\text{Pr}_{0.953}\text{Sr}_{0.047}\text{F}_{2.953}$.

Показана перспективность исследованных твердофазных композитов “ФТЭЛ–полимер”, но требуется дальнейшее развитие технологических основ синтеза для повышения фтор-ионной проводимости.

Работа выполнена в рамках выполнения исследований по гранту РНФ № 23-23-00479.

Список литературы:

1. Liu L., Yang L., Liu M., Wang X., Li X., Shao D., Luo K., Luo Z., Chen G. // J. Energy Storage. 2019. V. 25. P. 100886.
2. Vasiliev A.A., Godovski D.Yu., Bezmelnitsyn V.N., Gazkov V.S. // Sensors and Actuators B. 1993. V. 13-14. P. 649.
3. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Криванлина Е.А., Жмурова З.И. // Кристаллография. 2015. Т. 60. № 1. С. 123.
4. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona. 2000-2001. 960 p.

ВЫРАЩИВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ $\text{La}_{1-x-y}\text{Sm}^{3+}_x\text{Sm}^{2+}_y\text{F}_{3-y}$, РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТИСОНИТОВОЙ ФАЗЫ С ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТЬЮ САМАРИЯ

Сорокин Н.И., Каримов Д.Н.

Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники
Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва
nsorokin1@yandex.ru

Целью работы являлось выращивание кристаллов $\text{La}_{1-y-x}\text{Sm}^{3+}_x\text{Sm}^{2+}_y\text{F}_{3-y}$ ($\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$) при изменении мольной доли самария в разных степенях окисления в интервале $0 \leq (x+y) \leq 0.12$, исследование их методами РФА и импедансной спектроскопии для выяснения возможностей потенциального применения этого класса материалов в ионике твердого тела.

Рост кристаллов проводился методом вертикальной направленной кристаллизации из расплава в смешанной атмосфере $\text{He}+\text{HF}$. Исходными реактивами служили порошки LaF_3 и SmF_3 (99.99 %, Ланхит). В качестве восстановителя использовали непосредственно графит, из которого изготовлен ростовой тигель, без добавок дополнительных восстанавливающих компонентов в реакционном объеме.

Для ростовых экспериментов выбраны составы LaF_3 с содержанием 0–12 мол. % SmF_3 (по шихте). Температурный градиент в ростовой зоне составлял 80 К/см, скорость опускания тигля – 3 мм/ч, средняя скорость охлаждения кристалла после роста – 100 К/ч. Кристаллические були имели диаметр 12 мм и длину до 30 мм. Потери на испарение не превышали 1–2 масс. %.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре MiniFlex 600 (Rigaku) на излучении $\text{CuK}\alpha$ в диапазоне углов дифракции $2\Theta = 10^\circ\text{--}120^\circ$. Идентификацию фаз осуществляли с помощью базы данных ICDD PDF-2 (2014). Для расчета параметров элементарной ячейки наблюдаемых фаз использовался пакет программ Jana2006.

Электрофизические измерения проводили на неориентированных плоскопараллельных образцах, вырезанных из центральных участков выращенных кристаллов. В качестве инертных электродов использовали серебряную пасту Leitsilber. Измерения импеданса $Z^*(\nu)$ при комнатной температуре (292 ± 2 К) выполняли в диапазонах частот $5\text{--}5 \times 10^5$ Гц и сопротивлений $1\text{--}10^7$ Ом (импедансметр Tesla VM-507) в вакууме ~ 1 Па. Относительная погрешность измерений $Z^*(\nu)$ составляла 5 %.

Рентгенофазовый анализ показал, что выращенные образцы $\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$ однофазные, кристаллизуются в структурном типе тисонита (пр. гр. $P\bar{3}c1$, $Z = 6$). Наличие у кристаллов $\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$ окраски зеленого цвета, указывает на присутствие ионов самария в двухвалентном состоянии [1], что подтверждалось дополнительным исследованием спектров поглощения кристаллов.

Параметры тригональной элементарной ячейки (a , c), ионная (σ_{ion}) и электронная (σ_{el}) составляющие электропроводности образцов приведены в таблице.

Таблица. Характеризация полученных образцов $\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$

Образцы	$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\sigma_{\text{ion}}, \text{СМ/см}$	$\sigma_{\text{el}}, \text{СМ/см}$
LaF_3	7.1874(2)	7.3533(2)	4.5×10^{-7}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$
$\text{LaF}_3: 1\% \text{ Sm}$	7.1860(1)	7.3525(2)	7.5×10^{-6}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$
$\text{LaF}_3: 2\% \text{ Sm}$	7.1851(1)	7.3515(1)	6.2×10^{-7}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$
$\text{LaF}_3: 3\% \text{ Sm}$	7.1834(1)	7.3496(2)	$\sigma_{\text{ion}} \ll \sigma_{\text{el}}$	1.4×10^{-5}
$\text{LaF}_3: 4\% \text{ Sm}$	7.1849(1)	7.3514(2)	4.7×10^{-5}	3.0×10^{-5}
$\text{LaF}_3: 5\% \text{ Sm}$	7.1825(1)	7.3493(1)	3.2×10^{-5}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$
$\text{LaF}_3: 6\% \text{ Sm}$	7.1721(2)	7.3387(3)	$\sigma_{\text{ion}} \ll \sigma_{\text{el}}$	2.4×10^{-4}
$\text{LaF}_3: 8\% \text{ Sm}$	7.1775(1)	7.3434(2)	3.2×10^{-6}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$
$\text{LaF}_3: 9\% \text{ Sm}$	7.1729(1)	7.3385(2)	$\sigma_{\text{ion}} \ll \sigma_{\text{el}}$	3.3×10^{-4}
$\text{LaF}_3: 12\% \text{ Sm}$	7.1693(2)	7.3353(3)	2.7×10^{-6}	$\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$

Для образцов LaF_3 и LaF_3 с 1, 2, 5, 8 и 12% Sm обнаружена доминирующая ионная проводимость ($\sigma_{\text{el}} \ll \sigma_{\text{ion}}$), для образцов LaF_3 с 3, 6 и 9% Sm – доминирующая электронная проводимость ($\sigma_{\text{ion}} \ll \sigma_{\text{el}}$), для образца LaF_3 с 4% Sm ионная и электронная проводимости сопоставимы по величине. Ионная проводимость изученных кристаллов появляется вследствие замещений катионов La^{3+} на Sm^{2+} . Гетеровалентные замещения в катионной подрешетке обуславливают появление подвижных вакансий фтора в анионной подрешетке кристаллов:



где V_{F}^+ – ионный носитель заряда.

Механизм ионной проводимости в тисонитовой фазе $\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$ связан с миграцией примесных вакансий V_{F}^+ в анионной подрешетке. Электронная проводимость возникает из-за переменной валентности самария Sm^{3+} и Sm^{2+} :



На данном этапе исследований представляется важным отработка технологии управления соотношением Sm^{2+} и Sm^{3+} в тисонитовых кристаллах $\text{LaF}_3:(x+y)\text{Sm}$ и, тем самым, изучение возможности контролировать величины проводимостей σ_{ion} и σ_{el} . Исследование кристаллов тисонитовых твердых растворов, содержащих самарий в смешанной степени окисления, открывает фундаментальные основы создания новых эффективных ионно-электронных фторидных проводников.

Работа выполнена в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 23-23-00479 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Структурная диагностика материалов».

Список литературы:

1. Radzhabov E.A., Kozlovsky V.A. // Physics Procedia. 2015. V. 76. P. 47

УТОЧНЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ РАДИУСОВ ФТОР- И КИСЛОРОД-ИОНОВ ИЗ КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ФТОРИДНЫХ И ОКСИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

Сорокин Н.И.

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, г. Москва

nsorokin1@yandex.ru

В работе [1] проведен расчет величины радиуса фтор-иона из кристаллохимического рассмотрения лантаноидного и актиноидного сжатия во фторидах и плотнейшей шаровой упаковки фтор-ионов. Согласно [1] радиус фтор-иона равен $R_{an} = 1.246 \text{ \AA}$. В данном сообщении приводится альтернативный путь определения величины радиусов фтор- и кислород-ионов из кристаллохимических данных для фторидов и оксидов со структурой флюорита.

Для описания структуры флюорита будем использовать геометрические модели шаровых упаковок. В основе структурного типа флюорита кристаллов MF_2 и MO_2 лежит кубическая плотнейшая упаковка (КПУ) катионов. Степень заполнения пространства идеальной КПУ равна 74.05%. В ее междоузельных (тетраэдрических R_{tet} и октаэдрических R_{oct}) пустотах размещаются анионы. Для идеальной КПУ катионов размер тетраэдрических и октаэдрических пустот составляет $R_{tet} = 0.225R_{cat}$ и $R_{oct} = 0.414R_{cat}$, где R_{cat} – ионный радиус катионов. В идеальной структуре флюорита анионы находятся в тетраэдрических позициях КПУ. Однако в реальных кристаллах ни тетраэдрические, ни октаэдрические поры идеальной КПУ катионов не пригодны для размещения анионов. Размеры анионов R_{an} являются большими ($R_{an} > R_{tet}$, $R_{an} > R_{oct}$), поэтому при вхождении в тетраэдрические и октаэдрические позиции они раздвигают катионы (катионы не образуют контактов в катионных слоях). Катионная упаковка перестает быть идеальной плотнейшей (сохраняется только мотив расположения катионов), при этом катионы и анионы образуют контакты между катионными слоями.

Для геометрической модели флюоритовой структуры выполняется формула $a = 4(R_{cat} + R_{an})/\sqrt{3}$, где a – параметр элементарной ячейки. Взяв значения ионных радиусов катионов из широко используемой системы «эффе́ктивных» радиусов Шеннона (1976) [2] (как это сделано в [1]), можно уточнить значения ионных радиусов фтор- и кислород-ионов. В таблице приведены данные для расчета этих величин. Можно видеть, что полученная величина радиуса фтор-иона $1.249 \pm 0.017 \text{ \AA}$ хорошо совпадает с найденным в [1] значением 1.246 \AA .

Таблица. Кристаллохимические данные для фторидных и оксидных кристаллов со структурой флюорита

MF ₂	<i>a</i> , Å [3]	<i>R</i> _{cat} , Å	<i>R</i> _{an} , Å	MO ₂	<i>a</i> , Å [4]	<i>R</i> _{cat} , Å	<i>R</i> _{an} , Å
CaF ₂	5.463	1.12	1.245	PbO ₂	5.349	0.94	1.376
SrF ₂	5.800	1.26	1.251	CeO ₂	5.411	0.97	1.373
BaF ₂	6.200	1.42	1.265	PrO ₂	5.392	0.96	1.375
CdF ₂	5.388	1.10	1.233	ThO ₂	5.600	1.05	1.375
PbF ₂	5.940	1.32	1.252	UO ₂	5.468	1.00	1.368
среднее			1.249±0.017	NpO ₂	5.433	0.98	1.373
				PuO ₂	5.386	0.96	1.372
				AmO ₂	5.376	0.95	1.378
				CmO ₂	5.360	0.95	1.371
				среднее			1.373±0.005

Работа выполнена в рамках выполнения работ по Государственному заданию НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Соболев Б.П. // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 2. С. 173.
2. Shannon R.D. // Acta Cryst. A. 1976. V. 32. P. 751-767.
3. Sobolev B.P. The Rare Earth Trifluorides. Barcelona. 2000-2001. 960 p.
4. West A.R. Basic Solid State Chemistry. Willey. 1988. 415 p.

ПРИМЕСНЫЙ СОСТАВ МОНОИЗОТОПНОГО ТЕТРАФТОРИДА КРЕМНИЯ $^{28}\text{SiF}_4$

Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
г.Нижний Новгород
sorochkina@ihps-nnov.ru

Моноизотопный тетрафторид кремния $^{28}\text{SiF}_4$, нашедший применение, как исходное вещество в силиановой технологии получения монокристаллического кремния-28 с высокой изотопной и химической чистотой, является одним из основных источников примесей в конечном кремнии. Молекулярный состав примесей в $^{28}\text{SiF}_4$ исследовали методами ИК-Фурье-спектроскопии и газовой хроматографии [1]. Однако, для расширения сведений о его примесном составе целесообразно использовать метод хромато-масс-спектрометрии (ХМС), позволяющий надежно идентифицировать и с высокой чувствительностью проводить определение различных групп примесей в одной пробе.

Тetraфторид кремния с естественным содержанием изотопов, используемый в качестве соединения для центробежного обогащения, получают двумя способами: по реакции термического разложения Na_2SiF_6 (1) и по реакции прямого фторирования кремния (2).

Целью данной работы являлось изучение примесного состава образцов $^{28}\text{SiF}_4$, полученных по методу (1) и (2), и обогащенных по 28 изотопу, с применением метода ХМС, сравнение содержания примесей в $^{28}\text{SiF}_4$ и получаемом из него силане.

По методике [2] проводили удаление основного вещества (SiF_4) из анализируемой пробы и концентрировали примеси в криогенной ловушке. Анализ полученного концентрата примесей проводили с использованием хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором. Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (ЭИ) (энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Для разделения примесей использовали кварцевые газоадсорбционные капиллярные колонки. Примеси с невысокими молекулярными массами и температурами кипения (атмосферные газы; оксиды углерода, азота; углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$; фреоны; силан; гексафторид серы; сульфурилфторид) разделяли на колонке GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с модифицированным силикагелем. Время хроматографирования данных веществ не превышало 18 мин. Для определения менее летучих веществ использовали колонку 25 м × 0.26 мм × 0.25 мкм с сорбентом политриметилсилилпропином. Ее применение позволило эффективно разделить углеводороды $\text{C}_3\text{--C}_8$ линейного и разветвленного строения, фреоны, ароматические углеводороды.

Газом-носителем являлся гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02). Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли автоматическим двухпозиционным краном-дозатором Valco EN2C6WEZPH-CER5. Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении 0.1–1 атм.

Идентификацию примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров, полученных в режиме Scan, с библиотечными из базы данных NIST и сведениями из литературы.

Количественное определение примесей проводили методом абсолютной градуировки по площадям хроматографических пиков, записанных в режиме мониторинга заданных ионов (SIM). Для каждой примеси выбирали ионы со значениями m/z , для которых наблюдалось максимальное соотношение сигнал/шум. Для выполнения градуировки использовали аттестованные смеси на основе высокочистого гелия, а также смеси, приготовленные в баллонах из нержавеющей стали постадийным разбавлением индивидуальных веществ. Определение примесей, для которых отсутствовали образцы сравнения, осуществляли с использованием зависимости чувствительности детектирования от величин полных сечений их ионизации. По результатам количественного определения примесей в концентратах с учетом количества проб, из которых проводилось концентрирование, рассчитывали содержание примесей в исследуемых образцах $^{28}\text{SiF}_4$.

Исследуемые образцы $^{28}\text{SiF}_4$ анализировали также методом газовой хроматографии по разработанным ранее методикам [3] на определение углеводородов $\text{C}_1 - \text{C}_4$ и SF_6 , и сравнивали результаты содержания примесей, полученных различными методами анализа.

В образце $^{28}\text{SiF}_4$, полученном по методу (2), установлено присутствие 17 примесей, 11 из которых обнаружены впервые. Подтверждено содержание углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_4$, среди которых максимальное содержание имеет этан - $3 \cdot 10^{-4}$ об.%. В наибольших концентрациях присутствуют примеси диоксида углерода, азота, кислорода, аргона на уровне $9 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-4}$ об.%, а также бутана, бензола, трифторхлорметана, сульфурилфторида на уровне $1 \cdot 10^{-5}$ об.%. Содержание остальных примесей находится на уровне $8 \cdot 10^{-6} - 6 \cdot 10^{-7}$ об.%.
 В образце $^{28}\text{SiF}_4$, полученном по методу (1), установлено присутствие 30 примесей, 25 из которых обнаружены впервые. Концентрации этана и этилена составляют $(2 - 5) \cdot 10^{-3}$ об.%, углеводородов $\text{C}_5 - \text{C}_8 - 1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-6}$ об.%. Среди кремнийсодержащих веществ присутствуют силан, дисилан, дисилоксан, диметилдифторсилан на уровне $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$ об.%. Содержание хлор-, фторуглеводородов - $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6}$ об.%. Подтверждено содержание SF_6 . На высоком уровне концентраций - $(1 - 2) \cdot 10^{-3}$ об.% находится содержание N_2 и NO , а также $\text{CO}_2 - 2 \cdot 10^{-2}$ об.%. Содержание других атмосферных газов в интервале $3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ об.%.
 При сравнении результатов содержания примесей углеводородов $\text{C}_2 - \text{C}_4$ и SF_6 в исследуемых образцах $^{28}\text{SiF}_4$, полученных хромато-масс-спектрометрическим и газохроматографическим методами, наблюдается удовлетворительное согласие.
 В образце $^{28}\text{SiF}_4$, полученном по реакции термического разложения Na_2SiF_6 , количество примесей в два раза больше, а их содержание на два порядка выше по сравнению с образцом тетрафторида, полученном по реакции прямого фторирования кремния. Это, по-видимому, связано с выделением при термическом разложении Na_2SiF_6 широкого круга примесей: углеводородов, серо-, кислород- и хлорсодержащих соединений. Присутствие примесей углеводородов в $^{28}\text{SiF}_4$, полученном по реакции прямого фторирования кремния, обусловлено атмосферой остаточного вакуума в центробежном каскаде или контейнере для конденсации обогащенного изотопом ^{28}Si газа.
 Содержание примесей в $^{28}\text{SiF}_4$, исходном для синтеза моносилана, качественно коррелирует с их содержанием в получаемом гидриде, это, по-видимому, является результатом перехода примесей из $^{28}\text{SiF}_4$ в силан в процессе его синтеза.
 Таким образом, использование метода хромато-масс-спектрометрии позволило идентифицировать в образцах $^{28}\text{SiF}_4$ 35 примесных веществ, 28 из которых обнаружены впервые.
 Показано, что $^{28}\text{SiF}_4$, полученный по реакции прямого фторирования кремния, по чистоте превосходит $^{28}\text{SiF}_4$, полученный по реакции термического разложения гексафторсиликата натрия.
 Установлено, что $^{28}\text{SiF}_4$ является одним из источников примесей в получаемом из него силане.

Список литературы:

1. Крылов В.А., Сенников П.Г., Чернова О.Ю., Сорочкина Т.Г., Созин А.Ю. // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 7. С. 1-7.
2. Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // ЖАХ. 2005. Т.60. № 12. С.1262-1266.
3. Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // Заводская лаборатория. 2008.Т.74. №11. С.22-26.

ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕСНОГО СОСТАВА ТЕТРАФТОРИДА ГЕРМАНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

Сорочкина Т.Г., Буланов А.Д., Созин А.Ю., Чернова О.Ю.

Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девярых Российской академии наук,
г.Нижний Новгород
sorochkina@ihps-nnov.ru

Высокочистый тетрафторид германия является исходным соединением для разделения изотопов германия и получения в конечном итоге изотопно и химически чистого германия, перспективного для создания новых функциональных устройств и материалов. Такое применение GeF_4 может быть ограничено присутствием в нем примесей различных веществ, содержание которых не должно превышать 10^{-5} - 10^{-6} ат. %.

Методами ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения и газовой хроматографии в GeF_4 различного изотопного состава было обнаружено присутствие примесей углеводородов C_1 - C_4 , фтористых соединений водорода, углерода, кремния, серы, фторгерманов, фторсиланов, оксидов углерода и азота [1]. Перспективным для исследования примесного состава GeF_4 является выделение и концентрирование из него примесей с последующим их определением методом хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

Целью данной работы являлась хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в высокочистом GeF_4 природного изотопного состава.

GeF_4 обладает высокой реакционной активностью к различным веществам и материалам. Для предотвращения попадания GeF_4 в хромато-масс-спектрометр, проводили его удаление из анализируемой пробы [2]. Применение такого подхода позволяло выделять из образца примеси и их концентрировать. Анализ проб-концентратов проводили на установке, созданной на базе хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/5973N с квадрупольным масс-анализатором.

Для разделения примесей использовали капиллярные колонки DB-5MS, GS-GasPro и колонку с адсорбентом политриметилсилилпропином 25 м x 0.26 мм. Разделение примесей вели при следующих условиях: начальная температура колонки - 30°C , затем ее повышали до 130°C . Скорость газа-носителя гелия - 30 см/с. Дозирование пробы в хроматографическую колонку осуществляли краном-дозатором Valco. Объем пробы, вводимый в колонку, составлял 50 мкл при давлении 0.1–1 атм.

Масс-спектры примесей регистрировали в режиме ионизации электронами (энергия ионизирующих электронов 70 эВ).

Идентификацию примесей проводили путем сравнения экспериментальных масс-спектров с библиотечными из базы NIST, входящей в состав программного обеспечения хромато-масс-спектрометра.

Использование метода хромато-масс-спектрометрии позволило идентифицировать в GeF_4 примеси предельных и непредельных углеводородов C_3 - C_9 линейного, разветвленного и циклического строения, фреонов, алкилфторсиланов, фторхлоргерманов, тетрафторида кремния, тетрахлорида германия, постоянных газов. Всего установлено присутствие 30 примесных веществ, 28 из которых обнаружены впервые.

Список литературы:

1. Сенников П.Г., Буланов А.Д., Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 10. С. 1-4.
2. Крылов В.А., Сорочкина Т.Г. // Заводская лаборатория. 2008. Т.74. №11. С.22-26.

ОБРАЗОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ИЗ БИНАРНЫХ ФТОРИДОВ

Федоров П.П., Чернова Е.В.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

ppfedorov@yandex.ru

Целью данной работы является систематизация явления образования соединений в системах из бинарных фторидов. Анализ проводится для групп бинарных систем с одним постоянным компонентом, типа MgF_2-MF_n [1] или YF_3-MF_n [2]. Для этой цели используется диаграмма обобщенный момент $M = Z/r$ (отношение заряда катиона Z к ионному радиусу r) - электроотрицательность X [3]. На такой диаграмме нанесены фигуративные точки катионов и выделяются области образования соединений в соответствующих бинарных системах (рис. 1). Методика позволяет систематизировать имеющиеся данные и осуществлять прогнозирование фазообразования в еще не изученных системах. Эта же диаграмма использована для оценки стеклообразования во фторидных системах [4].

Построены соответствующие диаграммы для 85 групп бинарных систем. В качестве базы данных использованы текущие публикации (более 650 ссылок) и справочные данные. Наиболее надежные сведения об образовании/ или не образовании соединений дают фазовые диаграммы соответствующих систем, а не отдельные сообщения об удачных или неудачных синтезах. Сделан прогноз существования сотен еще не описанных соединений.

ДИФФУЗНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ФЛЮОРИТА

**Федоров П.П.¹, Александров А.А.^{1,2}, Конюшкин В.А.¹, Накладов А.Н.¹,
Кузнецов С.В.¹**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

ppfedorov@yandex.ru

Во фторидах MF_2 ($M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb$) со структурой флюорита (пр. группа симметрии $Fm\bar{3}m$) при температуре около $T \sim 0.7 \cdot T_{пл}$ имеет место специфическая аномалия физических свойств, которая получила название «diffuse phase transition» [1]. Концентрация точечных дефектов в структуре возрастает с повышением температуры, приводя к кооперативному эффекту «плавления» анионной подрешетки. Предполагалось на основе модельного рассмотрения и единичных экспериментов, что температурная область этого превращения снижается при введении в матрицу гетеровалентных добавок с образованием твердых растворов типа $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ [2,3], но систематически это явление не изучалось. Целью данной работы является исследование размытого фазового перехода на основе флюоритовой матрицы в системах $CaF_2 - YF_3$ [4] и $BaF_2 - LaF_3$.

На термоанализаторе STA 449 F3 Jupiter в режиме DSC сняты температурные зависимости теплоемкости $C_p(T)$ в интервале температур от комнатной до 1300 °С в атмосфере аргона марки 6.0 для образцов оптически прозрачных монокристаллов твердых растворов $M_{1-x}R_xF_{2+x}$ (рис. 1). Результаты оказались совершенно неожиданными.

Температуры диффузных фазовых переходов, зафиксированных по максимумам эффектов на аномалиях теплоемкости чистых CaF_2 и BaF_2 , соответствуют литературным данным. При малых содержаниях легирующей добавки (1-3 мол.%, рис. 1а) характер температурной зависимости теплоемкости меняется слабо, термические эффекты размыты и имеют полуширину около 200 К. При увеличении содержания фторида иттрия в CaF_2 характер зависимостей теплоемкости от температуры существенно изменяется. Появляется низкотемпературная составляющая, формируется выраженное начало эффектов, аномалия теплоемкости структурируется: начиная с 10 мол.% YF_3 можно отчетливо выделить три экстремума [4]. При изменении концентрации фторида иттрия температуры этих эффектов меняются слабо (Рис. 2а). Такое поведение резко отличается от первоначального ожидания монотонного падения максимума на аномалии теплоемкости с ростом температуры. По-видимому, наблюдаемые эффекты можно связать с перестройкой кластеров дефектов [4]. Поскольку эти эффекты, по крайней мере, частично обратимы при нагревании – охлаждении, можно сделать вывод, что перестройка в основном связана с изменениями в анионной подрешетке.

Аномалии теплоемкости в монокристаллах $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (рис. 1, 2b) носят аналогичный характер.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>

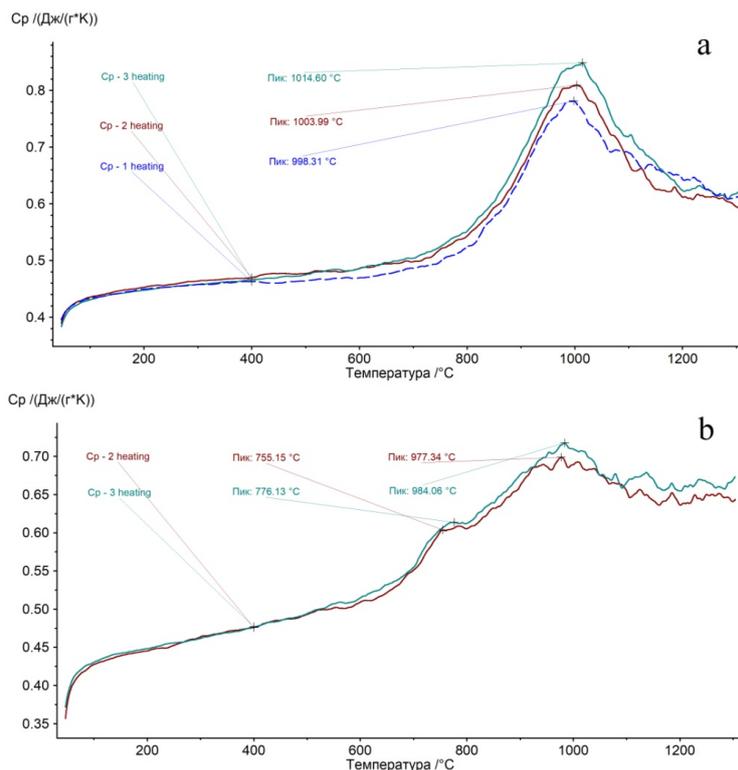


Рис.1. Температурная зависимость теплоемкости монокристаллов $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$. а – $x = 0.03$ (3 мол.% LaF_3), б – $x = 0.10$ (10 мол.% LaF_3).

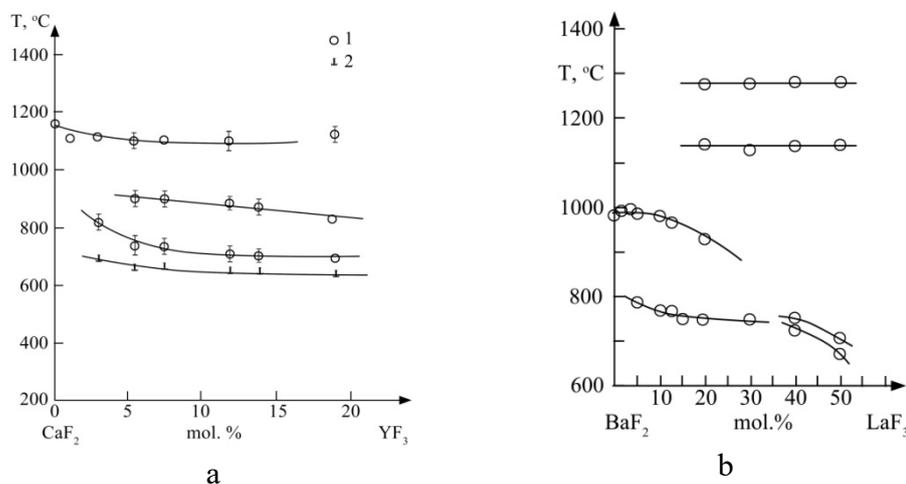


Рис. 2. Температуры аномалий теплоемкости в монокристаллах $Ca_{1-x}Y_xF_{2+x}$ (а) и $Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$ (б). 1 – положение максимума на кривой $C_p(T)$, 2 – начало эффекта.

Список литературы:

1. Hull S. // Rep. Prog. Phys. 2004. V. 67. P. 1233.
2. Vlieg E., den Hartog H.W. // J. Phys. Chem. Solids. 1986. V. 47(5). P. 521.
3. Catlow C.R.A., Comins J.D., Germano F.A., Harley R.T., Hayes W. // Phys. Lett. A. 1979. V. 71. P. 97.
4. Alexandrov A.A., Rezaeva A.D., Konyushkin V.A., Nakladov A.N., Kuznetsov S.V., Fedorov P.P. // Nanosystems: Phys. Chem. Math.. 2023. V. 14 (2). 279.

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ BaF₂-NdF₃ И BaF₂-PrF₃

**Федоров П.П.¹, Александров А.А.^{1,2}, Лугинина А.А.¹,
Воронов В.В.¹, Кузнецов С.В.¹**

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

ppfedorov@yandex.ru

Согласно исследованию высокотемпературных фазовых равновесий [1], в этих системах образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов на основе компонентов Ba_{1-x}R_xF_{2+x}, $x \leq 0.51$ (фазы *F*), и R_{1-y}Ba_yF_{3-y} (фазы *T*), причем концентрационные границы существования этих твердых растворов не зависят от температуры в интервале от ~ 920 °С до температуры плавления. При этом имеются сообщения о синтезе упорядоченных тригонально-искаженных фаз Ba₄R₃F₁₇ в этих системах [2-4]. На основе Ba₄Nd₃F₁₇ зафиксирована небольшая область гомогенности [3,4]. Целью данной работы является изучение фазовых равновесий при более низких температурах.

Химически активный порошок BaF₂ для использования в твердофазном синтезе получали прокалкой синтезированного гидрофторида бария BaF₂·HF при 550°С. Порошки PrF₃, NdF₃, х.ч., предварительно перетирались с NH₄F во фторопластовой ступке, после чего прокачивались при 600°С в платиновом тигле для полного обезвоживания. Все образцы хранились в эксикаторе. Рассчитанные навески перемешивались и измельчались растиранием с этиловым спиртом в агатовой ступке. Подготовленные образцы запаковывались в никелевые капилляры и помещались вместе капилляром с гидрофторидом бария в медные контейнеры, которые заваривались аргоно-дуговой сваркой. При нагревании гидрофторид бария разлагается, обеспечивая фторирующую атмосферу. Температура первого цикла отжига 700°С, продолжительность 336 часов. Контейнеры вскрывались, образцы перетирались по ~15 мин и заново запаковывались в никелевые капилляры и медные контейнеры. Температура второго цикла отжига 750°С, продолжительность 672 часа. Закалка после отжига проводилась в жидком азоте.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Bruker D8 Advance. Термический анализ был проведен на термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в платиновой печи, в атмосфере аргона, скорость нагрева составляла 20°С/мин. Навеска образца около 20 мг, помещалась в платиново-родиевый тигель.

На рис.1. представлена фазовая диаграмма системы BaF₂-NdF₃, построенная по данным [1,4] и нашим данным. Высокотемпературный твердый раствор Ba_{1-x}R_xF_{2+x} (фаза *F*) претерпевает упорядочение с выделением фазы *R* при 917 ± 5 °С. Фазовый переход обратим. Однофазные образцы получены при 750 °С для составов с содержанием 40 и 45 мол % NdF₃. Образование этой фазы приводит к резкому уменьшению областей гомогенности сосуществующих фаз переменного состава в соответствии и с правилом Юм-Розери. Фазовая диаграмма согласуется с третьим законом термодинамики.

Фазовая диаграмма системы BaF₂-PrF₃ имеет аналогичный характер. Температура разупорядочения фазы Ba₄Pr₃F₁₇ составляет 860 °С.

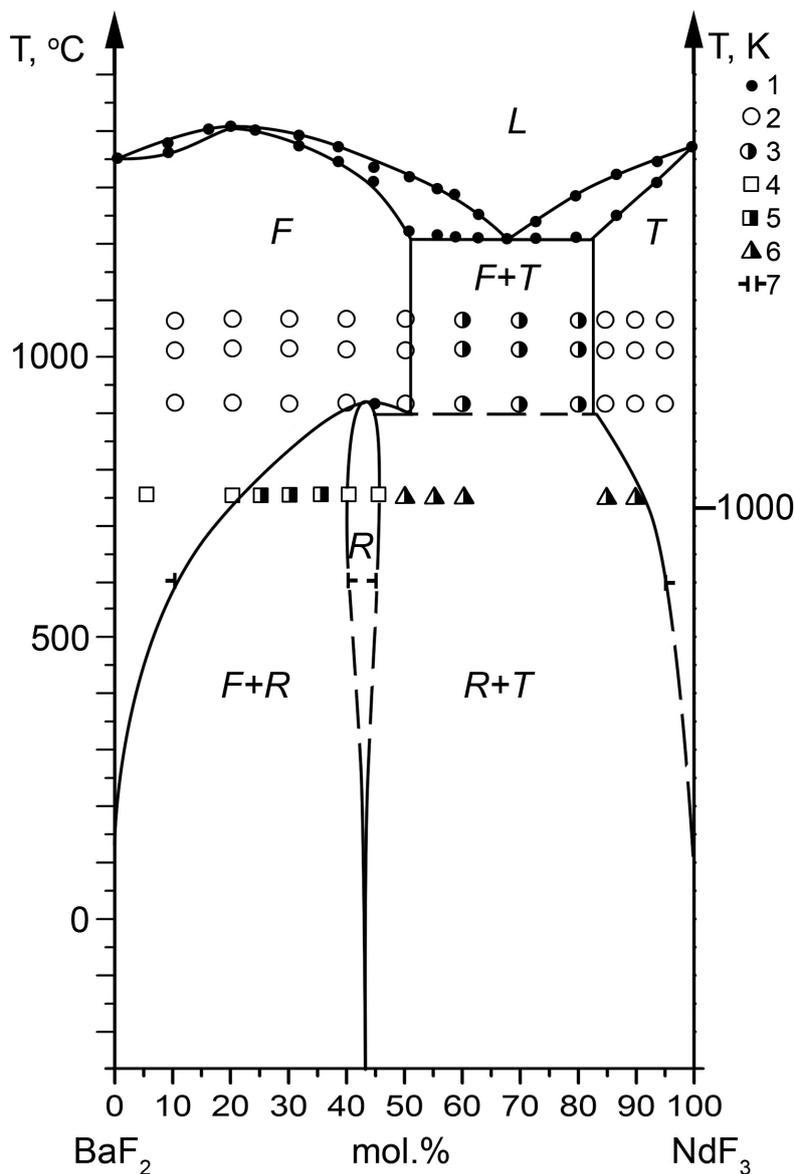


Рис.1. Фазовая диаграмма системы $\text{BaF}_2\text{-NdF}_3$. Обозначения: 1- данные ДТА по [1], 2- однофазные образцы по [1], 3 - двухфазные образцы по [1], 4 - однофазные образцы по нашим данным (фазы F и R), 5 – двухфазные образцы F + R, 6 – двухфазные образцы R+T, 7- границы областей твердых растворов по [4].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>

Список литературы:

1. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. // *J. Less Common Metals*. 1982. V. 85. P. 155.
2. Kieser M., Greis O. // *Z. anorg. allg. Chem.* 1980. Bd.469. S. 164.
3. Grover V., Achary S.N., Patwe S.J., Tyagi A.K. // *Mater. Res. Bull.* 2003. V. 38. P. 1101.
4. Золотова К.Н., Колбанев И.В., Ардашникова Е.И., Абакумов А.М., Долгих В.А.// *Журн. неорган. химии*. 2012. Т.56. № 10. С. 1705.

ЗАОЧНЫЕ УЧАСТИЕ
**СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
 ФТОРЦИРКОНАТНЫХ СТЕКОЛ, ЛЕГИРОВАННЫХ
 ИОНАМИ ХРОМА**

Бреховских М.Н.¹, Винокурова В.В.¹, Моисеева Л.В.², Батыгов С.Х.²

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

mbrekh@igic.ras.ru

Стекла на основе фторидов тяжелых металлов нашли широкое применение в лазерной технике в качестве сцинтилляторов и элементов ИК оптики. Их энергия фононов мала по сравнению с оксидными стеклами, что делает их привлекательными матрицами ИК оптики для введения РЗ ионов и ионов переходных металлов в качестве активаторов [1]. Ионы Cr^{3+} в стеклообразной матрице занимают позиции с различной силой кристаллического поля и очень чувствительны к модификации химического состава стекла, что может найти применение во многих оптоэлектронных устройствах, излучающих в широком диапазоне спектра (красном и ближнем инфракрасном) [2].

Синтезированы стекла в системе $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$ (ZBLAN), в том числе с частичным замещением фтора хлором, легированные ионами Cr^{3+} . Проведены исследования люминесценции, а также оптического пропускания в диапазоне 200-1200 нм в зависимости от состава стекла.

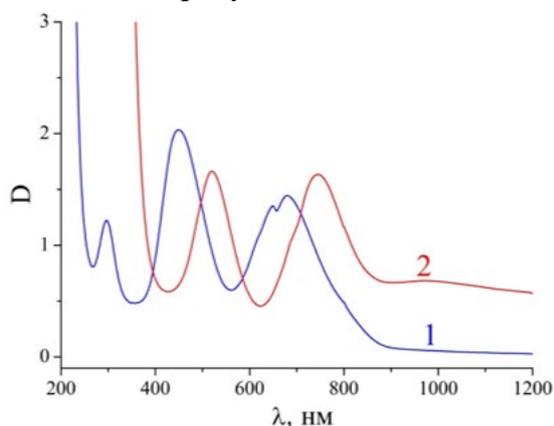


Рис. 1. Спектры поглощения стекол:

1 - $55,8\text{ZrF}_4 \cdot 14,4\text{BaF}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3,8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} + 0,5\text{CrF}_3$

2 - $55,8\text{ZrF}_4 \cdot 14,4\text{BaCl}_2 \cdot 6\text{LaF}_3 \cdot 3,8\text{AlF}_3 \cdot 20\text{NaF} + 0,5\text{CrF}_3$

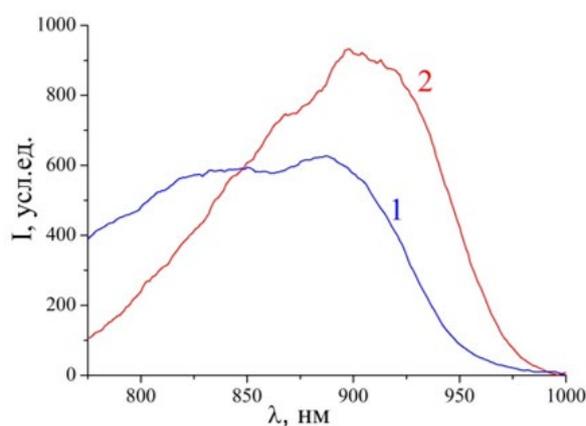


Рис. 2. Спектры люминесценции стекол:

Показано, что ионы хрома входят в структуру как фторидных, так и фторид-хлоридных стекол, демонстрирующих широкополосную люминесценцию, обусловленную переходом ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ в ионе Cr^{3+} . Замещение ионов фтора ионами хлора приводит к ослаблению силы кристаллического поля, действующего на ионы Cr^{3+} , что выражается в длинноволновом сдвиге полосы широкополосной люминесценции и полос поглощения Cr^{3+} в фторид-хлоридном стекле по сравнению с фторидным стеклом (рис. 1, 2). При комнатной температуре люминесценция ионов Cr^{3+} сильно потушена из-за низкой энергии излучающего состояния ${}^4\text{T}_2$ иона Cr^{3+} , что приводит к высокой вероятности безызлучательного перехода из возбужденного состояния ${}^4\text{T}_2$ в основное состояние ${}^4\text{A}_2$.

Список литературы:

1. Boulard B. Ch. 11. in Functionalized Inorganic Fluorides // «John Wiley & Sons.» Ltd. UK. 2010. P. 538.
2. Kowalska K., Kuwik M., Polak J., Pisarska J., Pisarski W.A. // Journal of Luminescence. 2022. V. 245. P. 118775.

СИНТЕЗ БЕЗВОДНОГО ТЕТРАФТОРИДА ЦЕРИЯ

Бреховских М.Н.¹, Ваймугин Л.А.¹, Моисеева Л.В.², Демина Л.И.³

¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

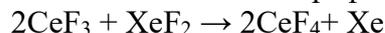
² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

³ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

mbrekh@igic.ras.ru

Известно, что тетрафторид церия является перспективным твердым фторирующим агентом для синтеза фторфуллеренов, фторсодержащих простых эфиров и фторуглеводородов [1]. Кроме того, CeF_4 является источником кристаллохимической информации для сравнения структур тетрафторидов тяжелых металлов (Zr, Ce, Hf, Th, U, Pu) и информации о лантанидах в малоустойчивой степени окисления +4 [2]. Сцинтилляторы на основе фторидных стекол, легированных Ce^{3+} , представляют перспективу использования в качестве сенсоров для позитронных томографов, ускорителей частиц и ядерного мониторинга. Обнаружено, что легирование CeF_4 повышает радиационную стойкость фторгафнатных стекол [3]. При синтезе фторидных стекол важное значение имеет чистота по кислородсодержащим примесям, которые вносят полосы поглощения, перекрывающиеся с полосами излучения активаторов, также с кислородом связаны высокочастотные фононы, увеличивающие скорость безызлучательных переходов в ионах активаторов, что приводит к ухудшению люминесцентных и лазерных характеристик активных сред. Поэтому задача получения бескислородных исходных компонентов для синтеза фторидных стекол остается актуальной.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по получению безводного CeF_4 по реакции между CeF_3 и XeF_2 . Низкая гигроскопичность и высокая кинетическая устойчивость делают XeF_2 чрезвычайно удобным в обращении твердым фторирующим агентом. Единственным продуктом его восстановления является элементарный ксенон. Синтез тетрафторида церия проводили по реакции:



Реакционную смесь CeF_3 с избытком XeF_2 вносили в тефлоновый реактор с герметичной крышкой и тефлоновой прокладкой, который, в свою очередь, помещали в керамический сосуд, нагреваемый в печи. Фторирование проводили при 330°C в четыре этапа, каждый по 1 ч. При этой температуре дифторид ксенона находится в газовой фазе, поскольку его температура кипения составляет 155°C . После охлаждения до комнатной температуры в тефлоновый реактор загружали новую порцию XeF_2 и повторяли процесс. Контроль полноты прохождения синтеза на каждом этапе проводили методом РФА. После каждого последующего этапа синтеза интенсивность пиков CeF_3 на рентгенодифрактограммах образцов уменьшалась, а CeF_4 росла. После проведения 4-го этапа фторирования рефлексы на рентгенодифрактограммах соответствовали только CeF_4 (Рис. 1).

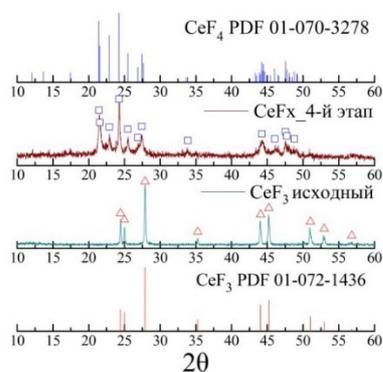


Рис. 1. Рентгенодифрактограммы исходного CeF_3 и образца после 4-го этапа синтеза.

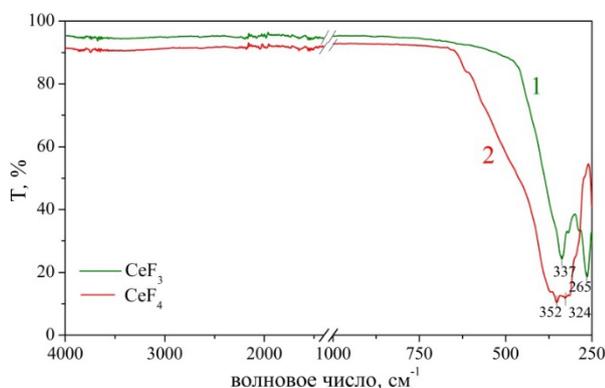


Рис. 2. ИК спектры НПВО порошков исходного CeF_3 (кривая 1) и синтезированного CeF_4 (кривая 2).

Таким образом, фторид церия (IV) без примесей фторида церия (III) был получен за четыре стадии фторокисления дифторидом ксенона.

Для контроля содержания гидроксильных примесей снимали ИК-спектры НПВО порошков исходного CeF_3 (Рис. 2, кривая 1) и полученного CeF_4 (Рис. 2, кривая 2). Отсутствие полос $\nu(\text{OH})$ в диапазоне $3800\text{-}3100\text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{HOH})$ в диапазоне $1700\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ свидетельствует о том, что синтезированный в данной работе CeF_4 является безводным.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 23-23-00586).

Список литературы:

1. Rau J.V., Chilingarov N.S., Leskiv M.S., Sukhoverkhov V.F., Albertini V.R., Sidorov L.N. // J. Phys. IV France. 2001. V. 11. P. 109-113.
2. Gompa T.P., Ramanathan A., Rice N.T., La Pierre H.S. // Dalton Trans. 2020. V. 49. P. 15945-15987.
3. Батыгов С.Х., Бреховских М.Н., Виноградова Н.Н., Дмитрук Л.Н., Моисеева Л.В., Федоров В.А. // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. № 6. С. 755-761.

ОПТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ЛЮМИНОФОРОВ $\text{LiYF}_4:\text{Nd}^{3+}$, Yb^{3+} , $\text{LiYF}_4:\text{Tm}^{3+}$, Yb^{3+}

Докудовская А.К., Пудовкин М.С., Олейникова Е.И., Кораблева С.Л., Морозов О.А.

Казанский федеральный университет Институт Физики, г. Казань

fyz0561999@gmail.com

Введение. Перспективными люминофорами для создания температурных сенсоров считаются кристаллические частицы, активированные ионными парами $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ и $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Целью работы является исследование механизмов температурной чувствительности спектрально-кинетических характеристик кристаллических микрочастиц $\text{Nd}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ и $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ в матрице LiYF_4 для целей температурной сенсорики.

Результаты и обсуждения. Результаты и обсуждения. В данной работе была проведена спектрально-кинетическая характеристика кристаллических микрочастиц Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$ и Tm^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$ в диапазоне 80 – 320 К, а также их фазовая характеристика. Для образцов Nd^{3+} , $\text{Yb}^{3+}:\text{LiYF}_4$ установлено, что функция LIR зависит от температуры и концентрации Yb^{3+} . В частности, функция возрастает в диапазоне температур 80 – 220 К. Данную тенденцию можно объяснить тем фактом, что в указанном диапазоне температур Nd^{3+} менее эффективно передает энергию Yb^{3+} , так как вероятность появления фононов низкая. При повышении температуры, Nd^{3+} начинает более эффективно передавать энергию Yb^{3+} , таким образом интенсивность люминесценции Nd^{3+} начинает уменьшаться по отношению к Yb^{3+} , а люминесценция Yb^{3+} увеличиваться. Также, данная функции LIR исследовались при различных длинах волн возбуждения 355 нм (полоса поглощения $^4\text{I}_{9/2} - ^4\text{D}_{3/2}$ Nd^{3+}) и 520 нм (полоса поглощения $^2\text{K}_{13/2} - ^2\text{G}_{9/2}$ Nd^{3+}). Показано, что кросс-релаксация не оказывает заметного влияния на температурную чувствительность спектральных характеристик образцов. Максимальное значение S_a достигается для Nd^{3+} (0,3 ат. %), Yb^{3+} (1,0 ат. %): LiYF_4 ($S_a = 0,007 \text{ K}^{-1}$ при 320 К) и S_r Nd^{3+} (0,3%), Yb^{3+} (5,0%): LiYF_4 ($S_r = 1,03\% \cdot \text{K}^{-1}$ при 260 К). Данные значения превышают многие мировые аналоги (Рис.1. а). Микрочастицы Tm^{3+} (0,2 ат.%), Yb^{3+} (0, 20, 40, 60, 80 ат.%): LiYF_4 имеют тетрагональную структуру. Образцы возбуждались импульсным лазерным излучением с $\lambda_{\text{ex}} = 688$ нм (полоса поглощения $^3\text{H}_6 - ^3\text{F}_{2,3}$ Tm^{3+}). Аналогично ионной паре, рассмотренной выше, наличие полосы люминесценции Yb^{3+} при возбуждении ионов Tm^{3+} свидетельствует о передаче энергии от Tm^{3+} к Yb^{3+} . Соотношение интенсивностей люминесценции (LIR) Tm^{3+} ($^3\text{H}_4 - ^3\text{H}_6$) и Yb^{3+} ($^2\text{F}_{5/2} - ^2\text{F}_{7/2}$) приводит к значениям абсолютной температурной чувствительности 0,0025–0,0035 K^{-1} . Двухэкспоненциальная зависимость кинетики затухания люминесценции, предположительно, связана с двумя типами центров Tm^{3+} с разным окружением, таким образом кинетика затухания люминесценции состоит из короткоживущей и долгоживущей составляющих. Каждый ион иттрия имеет четыре ближайших соседа Y^{3+} на расстоянии около 0,37 нм, который отвечает за короткую составляющую, и еще четыре позиции Y^{3+} на расстоянии 0,52 нм, отвечающий за долгоживущую составляющую. В качестве температурно- зависимого параметра было взято время короткоживущей составляющей кинетики люминесценции, так как он сильнее зависит от температуры. Максимальное значение S_a достигается для Tm^{3+} (0,2 ат. %), Yb^{3+} (20 ат. %): LiYF_4 ($S_a = 1.21 [\mu\text{s}/\text{K}]$ при 250 К) и S_r Tm^{3+} (0,2 ат. %), Yb^{3+} (20 ат. %): LiYF_4 ($S_r = 0.35 \% \cdot \text{K}^{-1}$ при 320 К) (Рис.1.б).

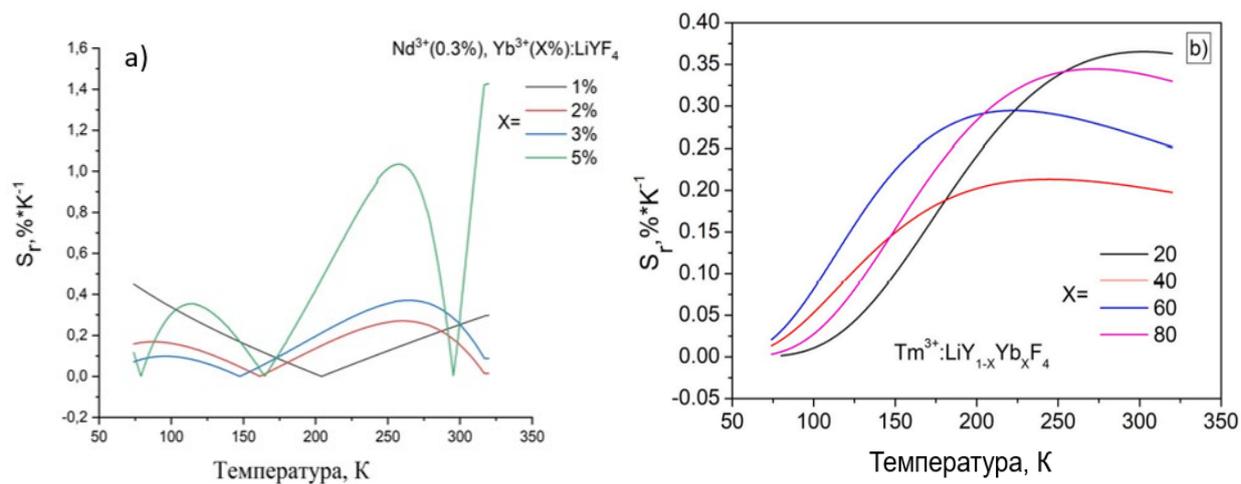


Рис. 1. а) Относительная температурная чувствительность Nd^{3+} , Yb^{3+} : $LiYF_4$,
 б) Относительная температурная чувствительность Tm^{3+} , Yb^{3+} : $LiYF_4$

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-72-00129.

КРИСТАЛЛОСТРУКТУРНОЕ УТОЧНЕНИЕ СИСТЕМЫ LiF-NaF-KF-CaF₂-AlF₃-Al₂O₃ В ЦЕЛЯХ КОНТРОЛЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ АЛЮМИНИЯ

**Кирик С.Д.^{1,2}, Зайцева Ю.Н.², Самойло А.С.¹, Залого А.Н.¹,
Безрукова О.Е.¹, Дубинин П.С.¹, Якимов И.С.¹**

¹Сибирский федеральный университет Россия, г. Красноярск,

²Институт химии и химической технологии СО РАН Россия, г. Красноярск,

При производстве металлического алюминия на заводах РУСАЛ постоянно задействовано более миллиона тонн электролита, представляющего высокотемпературный расплав фтористых солей. Только для корректировки состава электролита ежегодно дополнительно производится более 100 тыс. т AlF₃. Столь значительные количества фторидных материалов находятся под постоянным технологическим контролем, так как состав электролита влияет на расход электроэнергии и качество конечного металла. Современный технологический контроль состава электролита основан на анализе охлажденных проб. Количество требуемых анализов за одни сутки составляет несколько сотен или по времени от 3 до 5 мин/проба. Высокую точность и скорость может обеспечить рентгендифракционный метод. Определение состава состоит в определении концентрации присутствующих фаз, что предполагает точные структурные данные по каждой кристаллической фазе. В настоящем сообщении представлены результаты уточняющих физико-химических исследований кристаллических фаз в условной системе (LiF-NaF-KF-CaF₂-AlF₃-Al₂O₃), выполненные авторами при разработке системы дифрактометрического контроля состава электролита для отечественной алюминиевой промышленности.

При исследовании усеченной системы NaF-CaF₂-AlF₃ установлены причины присутствия трех Ca-содержащих фаз. Исследованы условия превращения NaCaAlF₆ в Na₃Ca₂Al₃F₁₄ при 640°C с выделением газообразной фазы NaAlF₄ [1]. Появление NaAlF₄ также наблюдалось над хиолитом Na₅Al₃F₁₄ при 800°C. Показано, что метастабильная фаза NaAlF₄ отвечает за разбалансировку ванны по составу. Установлена структура NaAlF₄ [2], в которой алюминий имеет октаэдрическое окружение. Исследованы формы кристаллизации из расплава Li-содержащих фаз. Выделена и исследована структура фазы LiNa₂AlF₆ [3]. Обнаружено образование четверного фторида LiNaCa₂Al₂F₁₂ [4]. Фаза устойчива при нагревании до 600°C. Катионы кальция и изолированные октаэдрические анионы [AlF₆]³⁻ образуют смешанные слои, разделенные плоскими сетками из катионов лития и натрия. Катионы лития имеют тетраэдрическое окружение из фтора. Короткое межатомное расстояние Li...F 1.89 Å обуславливают недоступность позиции для других катионов. Установленная структура позволяет высказать гипотезу о механизме растворения Al₂O₃. При добавлении KF образуются новые фазы: K₂NaAl₃F₁₂ и K₂NaAlF₆. Для состава K₂NaAl₃F₁₂ существует две полиморфных формы [5]. Для низкотемпературной формы решена структура, которая состоит из тригонально-гексагональных двумерных волнообразных сеток, построенных из октаэдров [AlF₆], соединенных вершинами. Изучено образование твердых растворов [6]. Хиолит образует твердые растворы состава (Na_(5-x)K_x)Al₃F₁₄ в ограниченном диапазоне 0 < x < 0.4. Широкий спектр твердых растворов на основе бета-криолита (Na₃AlF₆) и эльпасолита (K₂NaAlF₆) образуется выше 540°C. Установлено, что в эльпасолите натрий постепенно замещается литием с образованием K₂LiAlF₆. Растворение LiF в криолите и хиолите не обнаружено.

Список литературы:

1. Kirik S.D., Zaitseva Yu.N., Yakimov I.S Thermal transformation of quaternary compounds in NaF–CaF₂–AlF₃ system. J. Solid State Chem. 2009, 182, 2246–2251.
2. Kirik S.D., Zaitseva J.N. NaAlF₄: Preparation, crystal structure and thermal stability. J. Solid State Chem. 2010. 183. P.431-436.

3. Kirik, S. D.; Zaitseva, Yu. N.; Yakimov, I. S.; Golovnev, N. N. LiNa₂AlF₆: a powder structure solution. *Acta Crystallographica, Section C*, 2002, 58, i159 – i160.
4. Kirik S.D., Samoilo A.S., Zaitseva Yu.N., Zaloga A.N., Bezrukova O.E., Dubinin P.S., Yakimov I.S The quaternary fluoride LiNaCa₂Al₂F₁₂ in aluminum electrolytes: synthesis, structure, thermal stability. *J.Solid State Chem.* 2023. V. 319. N. 123825.
5. Kirik, S. D., Zaitseva, Y. N., Leshok D.Yu, Samoilo, A. S.; Dubinin, P. S.; D.A. Simakov, A.O. Gusev Yakimov, I. S.; NaF-KF-AlF₃ System: Phase Transition in K₂NaAl₃F₁₂ Ternary Fluoride. *Inorganic Chemistry*.- 2015. -V.54.- N12.- P.5960-5969.
6. Samoilo, A. S.; Zaitseva, Y. N.; Dubinin, P. S.; Piksina, O. E.; Ruzhnikov, S. G.; Yakimov, I. S.; Kirik, S. D., Structural aspects of the formation of solid solutions in the NaF-KF-AlF₃ system. *J. Solid State Chem.* 2017, 252, 1-7.

ВЛИЯНИЕ ФТОРИДОВ ОЛОВА И СВИНЦА НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРЦИРКОНАТФОСФАТНЫХ СТЕКОЛ И СТЕКЛОКЕРАМИК

Масленникова И.Г.¹, Гончарук В.К.^{1,2}, Мирочник А.Г.¹

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

² ТОВВМУ им. С.О. Макарова, г. Владивосток

masl@ich.dvo.ru

Большое внимание к стеклам и стеклокерамике, активированным ионами редкоземельных элементов (РЗЭ), связано с их потенциальным применением в твердотельных лазерах, оптических усилителях, телекоммуникационных системах [1]. Работа касается исследования влияния фторидов олова и свинца на термические и люминесцентные свойства Er^{3+} -допированных фторцирконатфосфатных стекол и стеклокерамик с целью поиска новых активированных РЗЭ материалов.

Образцы стекол состава $55\text{ZrF}_4-(34,5-x)\text{BaF}_2-10\text{NaPO}_3-x\text{SnF}_2(\text{PbF}_2)-0,5\text{ErF}_3$ ($x=0-20$ мол. %) готовили плавлением исходных реагентов в платиновом тигле в две стадии (560-600 и 900-950°C) в течение 20-30 минут в атмосфере воздуха. Расплав стекла быстро охлаждали между двумя никелевыми пластинами. Прозрачные образцы стекол исследовали методами ДТА, РФА, люминесцентной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии.

Введение дифторидов олова / свинца понижает температуры стеклования и кристаллизации образцов примерно на 65°C и 30°C для SnF_2 и PbF_2 соответственно. При этом устойчивость образцов к кристаллизации (ΔT) повышается и достигает максимума при значениях концентрации 10-15 мол. % SnF_2 / PbF_2 . Добавка SnF_2 расширяет диапазон оптического пропускания по сравнению с исходным стеклом (рис. 1).

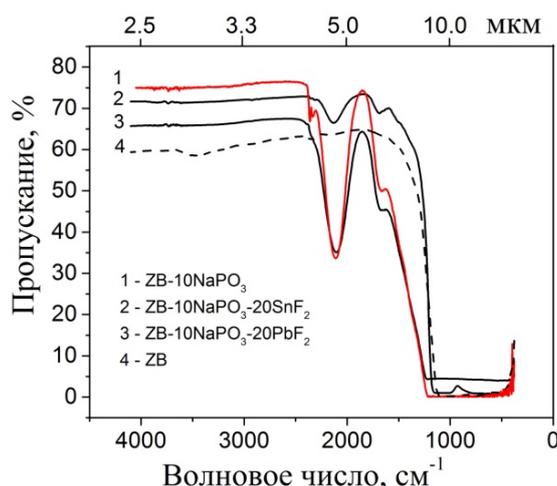


Рис. 1. Пропускание пластинок стекол, содержащих 20 мол. % SnF_2 (2) и 20 мол. % PbF_2 (3), в сравнении с исходным стеклом $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-NaPO}_3$ (1) и стеклом $\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2$ (4). Толщина стекла 1,5 мм

Добавки фторидов PbF_2 / SnF_2 уменьшают интенсивность люминесценции переходов ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ и ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ $\text{Er}(\text{III})$. Однако при концентрации 20 мол. % SnF_2 отмечается увеличение интенсивности люминесценции примерно в 1,6 раза (рис. 2а).

С целью получения стеклокерамики проводили термообработку стекол в интервале температур T_g - T_x : 235-325 и 250-305°C для образцов, содержащих SnF_2 и PbF_2 , соответственно. Наибольшую устойчивость к кристаллизации показали свинецсодержащие стекла. Потеря прозрачности образцов

начинается с концентрации 20 мол. % PbF_2 и 15 мол. % SnF_2 после 1-часовой выдержки при 305 и 325°C соответственно, что связано с образованием кристаллитов BaZrF_6 в объеме стекла. Интенсивность люминесценции после термообработки образцов, содержащих SnF_2 и PbF_2 , уменьшается, что характерно для стекол на основе ZrF_4 [2,3]. Но следует отметить, что для образцов, содержащих 20 мол. % PbF_2 , наблюдается заметный рост интенсивности люминесценции после термообработки (рис. 2б).

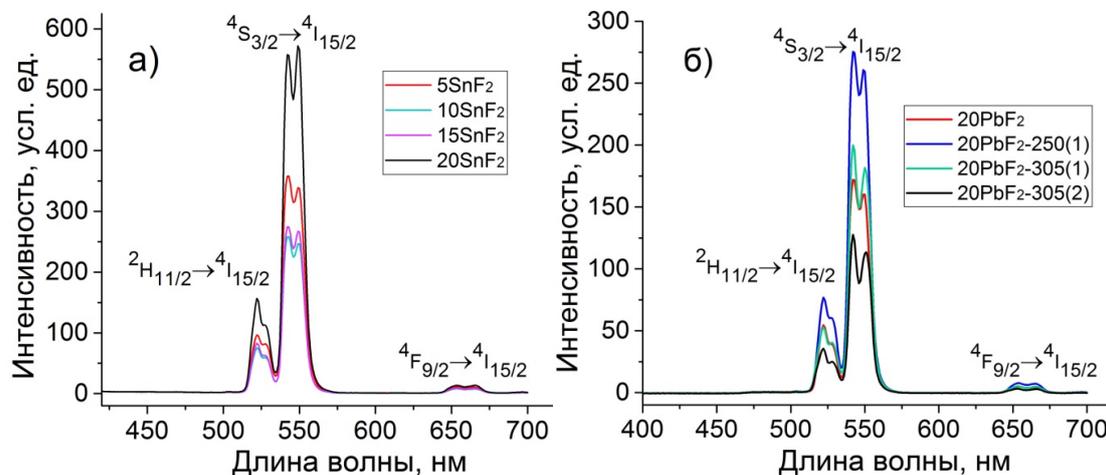


Рис. 2. Спектры люминесценции Er(III)- активированных образцов до и после термообработки: а) SnF_2 ; б) PbF_2 . Время термообработки (t, час) указано в скобках. $\lambda_{\text{ex}} = 375$ нм. $[\text{ErF}_3] = 0,5$ мол. %. $T = 298$ К

Исследование микроструктуры образцов после 1 часа термообработки (305 и 325°C) показало образование в оловосодержащих образцах крупных агрегатов до 180-250 нм наряду с мелкими наночастицами 12-20 нм, при этом для свинецсодержащих образцов характерно наличие наночастиц 5-15 нм. Рост размера частиц способствует повышению внутри них концентрации ионов эрбия; снижение интенсивности люминесценции может быть связано с эффектом концентрационного тушения вследствие повышения локальной концентрации ионов P^{3+} .

Получена прозрачная стеклокерамика во фторцирконатфосфатных системах, допированных фторидами SnF_2 и PbF_2 , наиболее оптимальными являются составы с содержанием 5-10 мол. % SnF_2 и 10-15 мол. % PbF_2 .

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН Института химии ДВО РАН (тема № FWFN(0205)-2023-0003).

Список литературы:

1. Савикин А.П., Егоров А.С., Будруев А.В., Гришин И.А. // Физика и химия стекла. 2016. Т. 42. С. 627.
2. Goncharuk V.K., Kavun V.Ya., Slobodyuk A.B. and et all. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2018. V. 480. P. 61.
3. Yu C., Zhang J., Jiang Z. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2007. V. 353. P. 2654.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ

Пинегина О.А.¹, Мокрушин И.Г.²

¹ АО "Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»
(АО РНЦ ПХ ПФ), г. Санкт-Петербург

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь
olgpng@psu.ru

Трис(пентафторэтил)трифторфосфат анион (FAP-анионом, $[(C_2F_5)_3PF_3]^-$), за счёт наличия трёх больших неполярных перфторэтильных групп обладает низкой нуклеофильностью, термической устойчивостью, гидрофобностью и, как следствие, повышенной устойчивостью к гидролизу, в сравнении с его аналогом гексафторфосфат анионом ($[PF_6]^-$) [1], соли которого применяются в качестве проводящих солей в металл-ионных аккумуляторах [2, 3], добавок к электролитам, способствующих улучшению его свойств и увеличению срока службы аккумулятора [4]. Свойства, которыми обладают соли на базе FAP аниона, делают их потенциальной заменой более изученным и имеющим широкое применение гексафторфосфатным солям. Однако публикации по фторфосфатам одновалентных металлов содержат пробелы, отсутствуют данные о продуктах гидролиза, что и стало целью исследования.

Синтез перфторфосфатов щелочных металлов, осуществлялся по ранее предложенной методике [5] в соответствии со *схемой 1* в рамках описания полупромышленной технологии. Реакция осуществляется в одном реакторе постадийно, на первой стадии генерируется трис(пентафторэтил)трифторфосфорная кислота из которой затем путём взаимодействия с карбонатом/гидрокарбонатом желаемого металла получают целевой продукт.

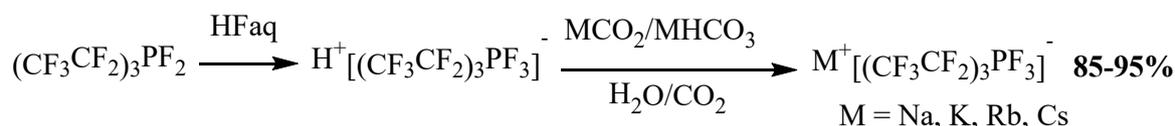


Схема 1. Синтез трифтортрис(пентафторэтил)фосфатов одновалентных металлов

На ЯМР спектрах сырья были зарегистрированы химические сдвиги характерные для соединений, получаемых в ходе побочных процессов, приведенных на *схеме 2*. Строение продуктов подтверждено спектроскопией ЯМР ^{19}F , ^{31}P (5% раствор в D_2O на приборе Bruker AVANCE III HD 400) и приведено на *рисунке 1*.

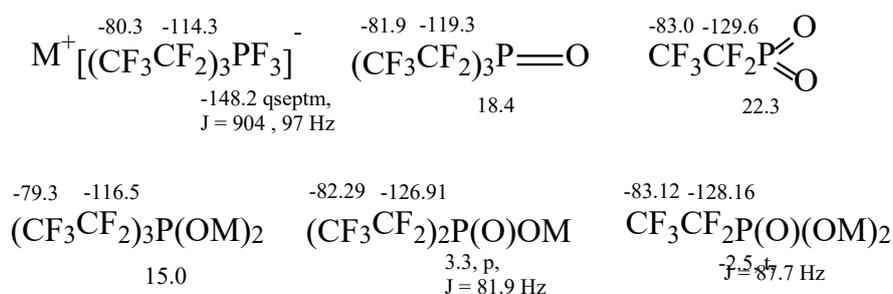


Рис. 1. Химические сдвиги ЯМР соединений, обнаруженных в продуктах в ходе обработки технологии

Особый интерес представляет способ получения фосфинатов и фосфонатов металлов, гидролизом при повышенных температурах, протекающего по схеме 2 [6]. Данная реакция может быть положена в основу новой технологии получения соответствующих солей. Выделение пентафторэтана C_2F_5H доказано синхронным термическим анализом на приборе STA 449 F1 Jupiter® с установленным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos®. Методика определения степени гидролиза основана на методиках, описанных в литературе [7].

Спектроскопия фосфора-31 может применяться для определения степени гидролиза, так как этот изотоп является единственным стабильным и обеспечивает 100% интенсивности сигнала.

$$h = \frac{\sum I - I_{\text{цел.пр.}}}{\sum I}, \quad (1)$$

где h – степень гидролиза,
 $I_{\text{цел.пр.}}$ – интегральная интенсивность целевого продукта,
 $\sum I$ – сумма интегральных интенсивностей продуктов реакции

Для расчета по формуле 1 берутся суммарные интегральные интенсивности сигналов соответствующих атомов фосфора, химические сдвиги которых приведены на рисунке 1.

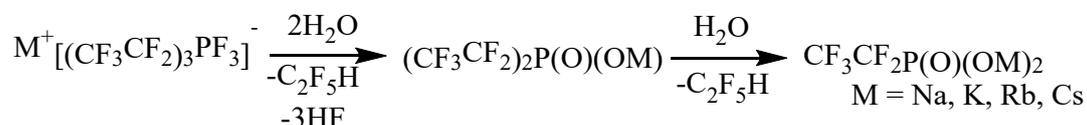


Схема 2 Схема постадийного гидролиза трифтортрис(пентфторэтил)фосфатов одновалентных металлов

Структура продукта гидролиза доказана на примере $Rb_2[C_2F_5PO_3]$ методом PCA на дифрактометре Xcalibur Ruby (Agilent Technologies) и приведена на рисунке 2.

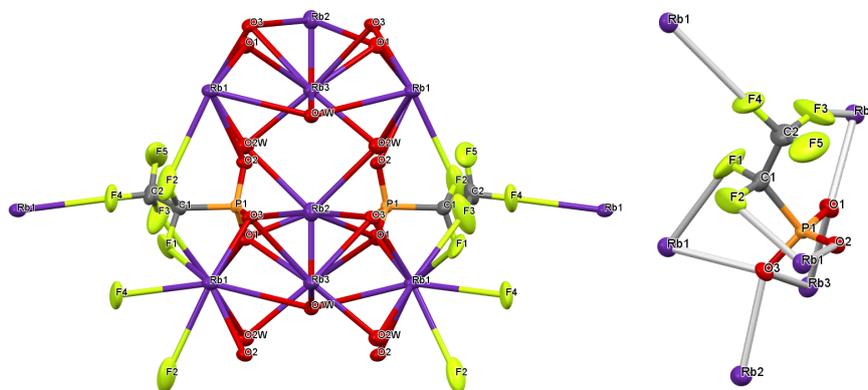


Рис. 2. Общий вид структуры фрагмента элементарной ячейки аниона и координационной сферы катиона, образующегося фосфината рубидия, в виде эллипсоидов тепловых колебаний с вероятностью 50%

Список литературы

1. Föhrenbacher S. A., Krahfuss M. J., Zapf L., Friedrich A., Ignat'ev N. V., Finze M., Radius U. // Chem. Eur. J., 2020, V. 27, №. 10, P. 3504-3516.
2. Han J. G., Kim, K., Lee, Y., & Choi, N. S. // Adv. Mater., 2019, V. 31, №. 20, P. 1804822
3. Mogensen R., Brandell D., Younesi R. // ACS Energy Lett., 2016, V 1, №. 6, P. 1173-1178.
4. Xiao L., Chen X., Cao R., Qian J., Xiang H., Zheng J., Xu, W. // J. Power Sources, 2015, V 293, P. 1062-1067
5. Мокрушин И.Г., Красновских М.П., Пермьяков П.А., Пинегина О.А. // пат. 2023107468 РФ, 2023.
6. Ignat'ev N. V., Bader J., Koppe K., Hoge B., Willner H. // J. Fluor. Chem., 2015, V 171, P. 36-45.
7. Cox D. G., Burton D. J. // J. Org. Chem., 1988, V 53, №. 2, P. 366-374.

МАГНИТНЫЕ И МАГНИТОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ТЕТРАФТОРИДОВ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ LiLnF_4

**Романова И.В.¹, Андреев Г.Ю.¹, Парфишина А.С.¹, Кораблева С.Л.¹,
Морозов О.А.^{1,2}, Батулин Р.Г.¹, Глазков В.Н.^{3,4}, Сосин С.С.^{3,4},
Мацумото К.⁵, Абэ С.⁵, Тагиров М.С.⁶.**

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань

² Казанский физико-технический институт
им. Е.К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, г. Казань

³ Институт физических проблем им. П. Л. Капицы РАН, г. Москва

⁴ Факультет физики, НИУ ВШЭ, г. Москва

⁵ Канадзавский университет, г. Канадзава, Япония

⁶ Институт прикладных исследований Академии наук Республики Татарстан, г. Казань

romanova.irina.vladimirovna@gmail.com

Благодаря разнообразию магнитных свойств, тетрафториды LiLnF_4 (Ln – редкоземельный ион) являются объектом интенсивных исследований в течение полувека. Они представляют интерес для физики дипольного магнетизма, квантовых фазовых переходов [1-3] и как материалы для лазерной техники и квантовой электроники [4].

Образцы микроразмерных порошков LiLnF_4 (Ln = Tb-Er, Yb) синтезированы спеканием [5-7]. Наноразмерный порошок LiTbF_4 синтезирован гидротермальным методом [7]. Концентрированные монокристаллы LiLnF_4 (Ln = Gd-Yb) и разбавленные монокристаллы $\text{Li}(\text{Tm}_{0,02}\text{Y}_{0,98})\text{F}_4$ выращены методом Бриджмена – Стокбаргера. Контроль образцов и поиск кристаллографических осей монокристаллов осуществлялся на автоматическом рентгеновском дифрактометре *Bruker D8 Advance*. Измерения полевых и температурных зависимостей намагниченности образцов проводились на вибрационном магнитометре *VSM* установки *PPMS Quantum Design* и СКВИД-магнитометре (Канадзава, Япония) в пределах температур 2-300 К и магнитных полей до 9 Тл. Установка по измерению магнитострикции включает в себя ёмкостный дилатометр, сверхпроводящий магнит и систему охлаждения *PPMS* (Канадзава, Япония) [8]. Исследования методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводились на импульсном спектрометре ЯМР лабораторного изготовления [9].

Впервые исследован сигнал ЯМР ^{169}Tm в разбавленном ван-флековском парамагнетике $\text{Li}(\text{Tm}_{0,02}\text{Y}_{0,98})\text{F}_4$. Получены рекордные значения магнитострикции в монокристаллах DyLiF_4 ($\Delta L/L \sim 10^{-2}$). Обнаружен уникальный гистерезисный эффект в парамагнитной фазе LiDyF_4 [5]. Выявлена сильная анизотропия магнитокалорического эффекта в монокристалле LiGdF_4 [10]. Наблюдался размерный эффект в образце наноразмерного порошка LiTbF_4 : уменьшение температуры Кюри на 0,1 К по сравнению с макрокристаллами [7]. Из анализа полученных данных в рамках модели обменных зарядов с учётом электрон-деформационного и электрон-фононного взаимодействий определены параметры кристаллического поля и параметры электрон-деформационного взаимодействия, предложено самосогласованное описание экспериментальных данных намагниченности и магнитострикции тетрафторидов LiLnF_4 (Ln = Tb-Yb) [3, 5-7].

Работа поддержана грантом РФФ 22-12-00259.

Список литературы:

1. Aminov L.K, Malkin B.Z., Teplov M.A. // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1996. Vol. 22. P. 295.
2. Babkevich P., Finco A, Jeong M. et al. // Physical Review B. 2015. V. 92. Art. No 144422.
3. Romanova I.V., Tagirov M.S. // Magnetic Resonance in Solids. 2019. V. 21. I. 4. Art. No 19412.

4. Семашко В.В., Кораблева С.Л., Фёдоров П.П. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 5. С. 467.
5. Andreev G.Iu., Romanova I.V., Korableva S.L. et al. // Materials Research Bulletin. 2022. V. 156. Art. No 112002.
6. Romanova I.V., Abe S., Andreev G. Iu., Cherosov M.A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2023. V. 586. Art. No 171199.
7. Андреев Г.Ю., Романова И.В., Кораблева С.Л. и др. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2023. Т. 87. № 4. С. 462.
8. Abe S., Saaki F., Oonishi T. et al. // Cryogenics. 2012. V.52. P. 452.
9. Dolgorukov G.A., Kuzmin V.V., Bogaychuk A.V. et al. // Magnetic Resonance in Solids. 2018. V. 20. No 2. Art. No 18206.
10. Andreev G.Iu., Romanova I.V., Morozov O.A. et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2024. V. 589. Art. No 171600.



ОРГАНИЧЕСКИЕ ФТОРИДЫ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
**СИНТЕЗ И ФОТОХИМИЯ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
 ХИНОЛИН-2-ОНОВ**

**Верхов Ф.К.^{1,2}, Васильев Е.В.¹, Краснов В.И.¹, Багрянская И.Ю.¹,
 Таможникова В.С.^{2,3}, Глебов Е.М.^{2,3}, Селиванова Г.А.¹**

¹Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

²Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

³Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского, г. Новосибирск

f.verkhov@g.nsu.ru

Фотохимические превращения под действием видимого света и ультрафиолета — уникальный класс реакций, позволяющий подбором условий облучения тонко контролировать образование или разрыв связей в пределах заданного молекулярного каркаса. Обратимое фотохимическое [2+2] циклоприсоединение кумаринов и их производных является хрестоматийным и широко изученным примером фотодимеризации и фоторасщепления. Эти процессы возможно проводить количественно в обе стороны, изменяя длину волны возбуждающего излучения. Инкорпорирование димеров кумаринов в высокомолекулярные соединения придаёт последним фотоотзывчивость за счёт супрамолекулярного характера обратимой димеризации кумариновых остовов. Это открывает путь к самозаживляющимся материалам, фотополимерам для аддитивных технологий, фоторезистам, молекулярным контейнерам, фотоотзывчивым наногелям для 3D-культур клеток, биофабрикации и биопринтинга и т. д [1]. Для лактамового аналога кумарина — хинолин-2-она также продемонстрированы фотодимеризация и фоторасщепление. В сравнении с кумаринами, производные хинолин-2-она проявляют большие квантовые выходы реакций фотодимеризации и фоторасщепления, димеризуются регио- и стереоселективно [2,3]. Несмотря на приведённые факты, отсутствуют какие-либо упоминания о фотоотзывчивых материалах на основе хинолин-2-онов, как и информация о димеризации фторсодержащих хинолин-2-онов.

Совокупность этих фактов мотивировала к изучению поведения при облучении широкого ряда фторсодержащих хинолин-2-онов, полученных нами из коммерчески доступных анилинов [4,5] (рис. 1).

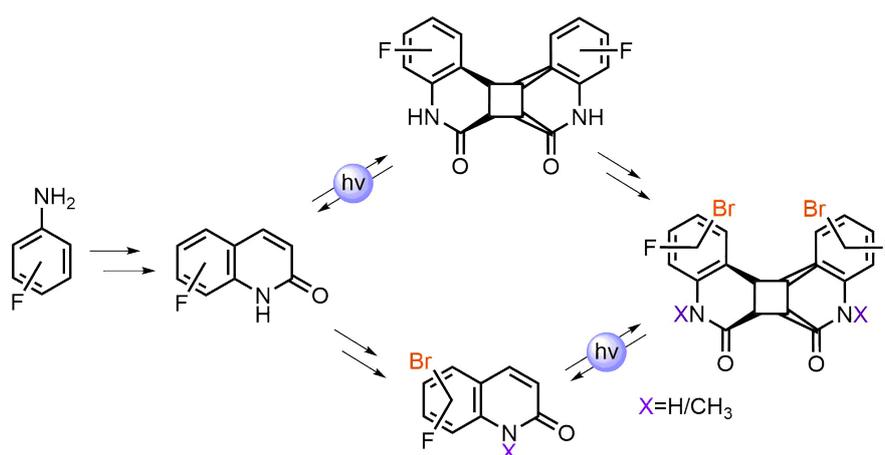


Рис. 1. Схема синтеза и фотопревращений фторсодержащих хинолин-2-онов

Обнаружено, что под действием солнечного света или искусственного ультрафиолета группы А образуются только димеры типа анти- голова к голове. Их строение однозначно доказано с помощью спектроскопии ЯМР и рентгеноструктурного анализа. Продемонстрировано, что димеры фторсодержащих хинолин-2-онов расщепляются ультрафиолетом группы С. Методом лазерного флэш-фотолиза исследованы свойства триплетного состояния модельного хинолин-2-она. С помощью кинетических измерений методом онлайн УФ-спектроскопии установлено, что наличие или отсутствие метильной

группы у атома азота не влияет на квантовый выход реакции димеризации кардинальным образом, а присутствие атомов фтора в бензольном кольце значительно увеличивает его по сравнению с незамещённым аналогом. Появление атомов фтора в бензольном кольце повышает устойчивость димеров к окислению при облучении в аэробных условиях.

Исследуются пути химической модификации димеров с целью получения привлекательных билдинг-блоков для создания функциональных полимерных материалов. В отличие от кумаринов, атом азота хинолин-2-онов позволяет легко вводить в молекулу дополнительные линкерные заместители.

Благодарим ЦКП НИОХ СО РАН за проведение спектральных измерений!

Список литературы:

1. Kaur G., Johnston P., Saito K. // Polymer Chemistry. 2014. V. 5. №. 7. P. 2171-2186.
2. Bieniek N., Inacker S., Hampp N. // Physical Chemistry Chemical Physics. 2021. V. 23. №. 32. P. 17703-17712.
3. Bieniek N. et al. // Photochemical & Photobiological Sciences. 2021. V. 20. №. 6. P. 773-780.
4. Verkhov F. K. et al. // Journal of Fluorine Chemistry. 2023. V. 268. P. 110-132.
5. Верхов Ф. К. и др. // Журнал Структурной Химии. 2024. Т. 65. №. 3. С. 123874.

ФТОРИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ NF-РЕАГЕНТАМИ: МЕХАНИЗМ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Заикин П.А., Еланов И.Р., Генаев А.М., Сальников Г.Е., Дян О.Т.

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова
Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск
zaikin@nioch.nsc.ru

Фторорганические соединения занимают около ~20% и 25% фармацевтического и агрохимических рынков, соответственно [1]. Одним из удобных методов создания C-F-связи является электрофильное фторирование ненасыщенных соединений, позволяющее получать продукты сопряженного присоединения, содержащие как атом фтора, так и дополнительную функциональную группу. Несмотря на существенный прогресс в развитии методов электрофильного фторирования, многие вопросы, касающиеся механизма реакции, остаются дискуссионными [2]. В представленной работе мы исследовали фторирование 9,9-диметил-10-метилден-9,10-дегидрофенантрена (**I**) реагентом F-TEDA-BF₄ (**II**) в ацетонитриле. Остов феноантрена представляет собой удобную модель для изучения катионидных реакций, в частности перегруппировок карбокатионов, образующихся в результате атаки электрофила по двойной связи 9,9-диметил-10-метилден-9,10-дегидрофенантрена [3].

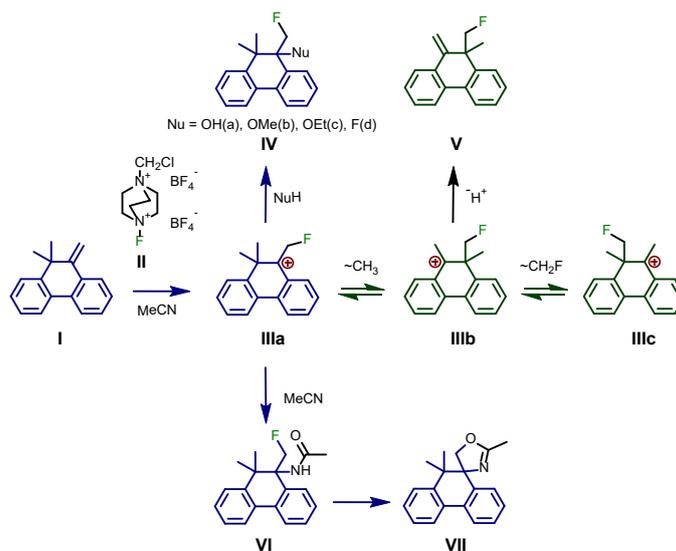


Рис. 1. Схема фторирования 9,9-диметил-10-метилден-9,10-дегидрофенантрена

Обнаружено, что в отсутствии в реакционной смеси сильных нуклеофилов основным продуктом реакции является алкен (**V**) с изомеризованным углеродным скелетом. В присутствии жестких нуклеофилов, таких как вода, спирты или фторид-ион образуются ожидаемые продукты сопряженного присоединения (**IVa-d**). В присутствии мягких нуклеофилов реакция протекает с образованием продукта реакции Риттера (**VI**). Катион **IIIa** – основной интермедиат процесса, генерирован в условиях «долгой жизни», изучены процессы его изомеризации в катионы **IIIb,c**, экспериментально определены кинетические параметры миграции CH₂F-группы.

Список литературы:

- Inoue M., Sumii Y., Shibata N. // ACS omega, 2020, V. 5, No.19, P. 10633.
- P.A. Zaikin, G.I. Borodkin. In: Late-Stage Fluorination of Bioactive Molecules and Biologically Relevant Substrates. Elsevier. 2019, С. 105-135.
- Г.И. Бородкин, В.Г. Шубин, Усп. хим., 1995, Т. 64, № 7, С. 672.

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРА-ХИНОМЕТИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФТОР-1,1-ДИАРИЛАЛКАН-1-ОЛОВ

Зонов Я.В.^{1,2}, Голохвастова Д.С.^{1,2}, Карпов В.М.¹, Меженкова Т.В.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

yzonov@nioch.nsc.ru

Полифторированные органические соединения, содержащие *para*-хинометидный фрагмент, как в виде отдельного структурного блока, так и в составе остова конденсированных гетероциклических систем молекул являются перспективными продуктами для создания новых фотоактивных функциональных материалов, таких как материалы для органической электроники, фотолюминесцентные материалы, органические фотокатализаторы. Нами разработан метод получения такого рода соединений на основе взаимодействия полифторированных 1,1-диарилалкан-1-олов с олеумом (Схема 1). Взаимодействие сопровождается замещением атомов фтора в ароматическом цикле, что селективно приводит к *para*-хинометидным производным, содержащим полифторарилный заместитель в *экзо*-метиленовом фрагменте. При этом в случае перфторированных 1,1-дифенилалкан-1-олов и трифенилметанола происходит замещение атомов фтора в *para*-положениях всех фенильных групп, тогда как в полифтор-1-фенилбензоциклоалкен-1-олах превращению подвергается только ароматический цикл бензоциклоалкенового фрагмента.

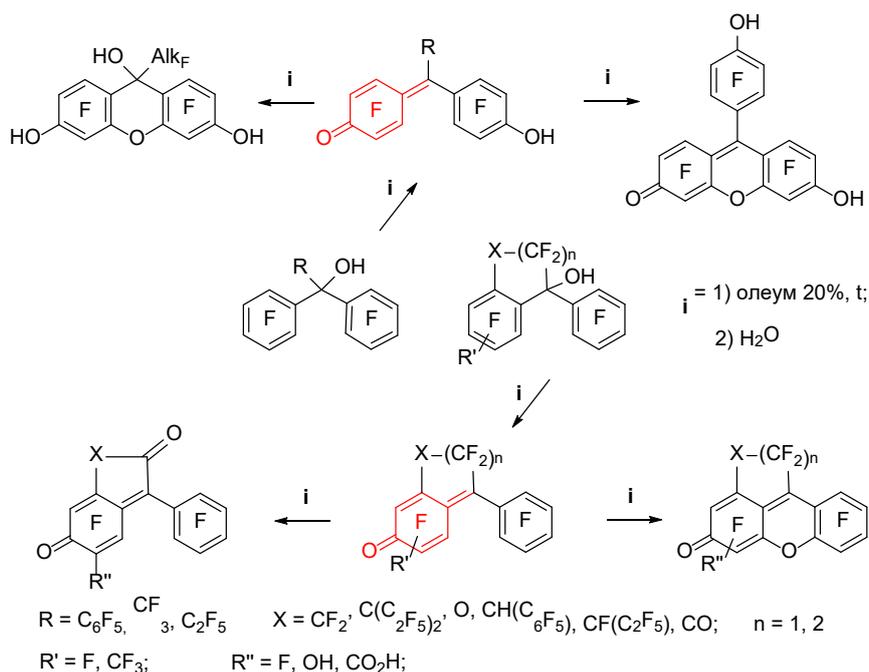


Схема 1. Превращения полифторированных 1,1-диарилалкан-1-олов и их *para*-хинометидных производных в реакции с олеумом

Под действием олеума в более жестких условиях возможна дальнейшая модификация образующихся хинометидных производных (Схема 1). В зависимости от структуры молекулы реакция с олеумом может приводить как к образованию карбонильной функции в результате превращений перфторалкильного фрагмента, так и к дальнейшему замещению атомов фтора в ненасыщенной части молекулы на гидроксигруппы. В ряде случаев происходит селективное замещение атомов фтора в бета-положении к карбонильной группе хинометидного фрагмента и внутримолекулярная гетероциклизация с участием соседнего арильного фрагмента, что приводит к образованию конденсированных полициклических соединений ряда ксантена.

Для ряда синтезированных *para*-хинометидных производных перфтор-1,1-диарилалкан-1-олов изучены превращения в реакциях с аммиаком и первичными аминами, которые в зависимости от строения алифатического фрагмента и растворителя могут приводить как к продуктам присоединения аммиака по хинометидному фрагменту, так и к продуктам замещения в нем атомов фтора (Схема 2). При этом на примере превращений *para*-хинометидных производных ряда 1-фенилтетралин-1-ола обнаружена возможность селективного получения полициклических соединений с акридиновым фрагментом в результате внутримолекулярной гетероциклизации с участием атома азота аминогруппы.

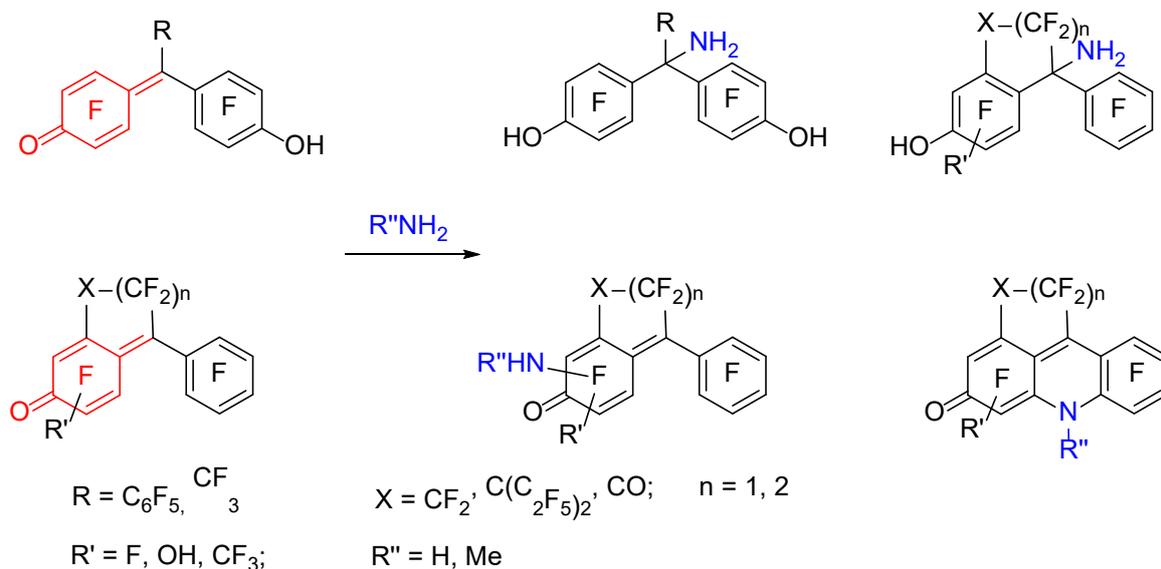


Схема 2. Превращения пара-хинометидных производных полифторированных 1,1-диарилалкан-1-олов в реакциях с аммиаком и метиламином.

ГЕНЕРАЦИЯ АЛКИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ПЕРФТОРАРЕНОВ

Зубков М.О., Дильман А.Д.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва
zubkowmisha@gmail.com

Одной из актуальных задач современной органической химии является разработка мягких и селективных методов активации химических связей. Уникальные подходы к решению этой задачи в последние годы были найдены в области фотокатализа. Нашей группой предложен новый источник радикалов **1**, основанный на производных 4-(меркапто)-перфторпиридина (Рис. 1) [1]. Алкильные радикалы, образующиеся из данных сульфидов в условиях фотокатализа, присоединяются к донорным и акцепторным алкенам [1], а также вступают в реакции алкилирования гетероциклов [2].

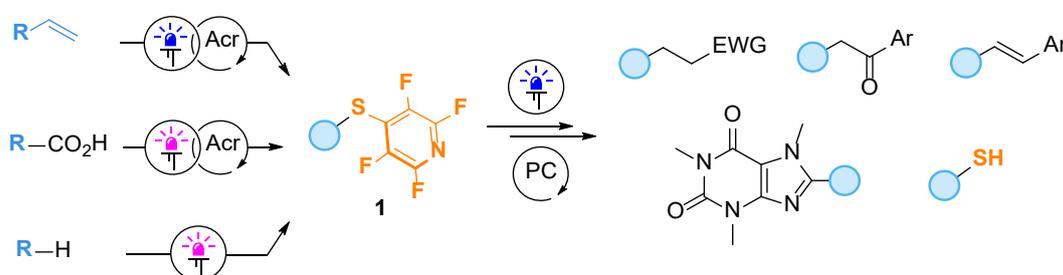


Рис. 1. Синтез и применение производных 4-(меркапто)-перфторпиридина.

Однако, перфторированные ароматические фрагменты могут применяться для активации и других связей, таких как N–O, I–O, C–O и P–S [3-5]. Данные реакции протекают как в фотокаталитических условиях при облучении видимым светом, так и в классических радикальных условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 21-73-10129.

Список литературы:

- Zubkov, M. O.; Kosobokov, M. D.; Levin, V. V.; Kokorekin, V. A.; Korlyukov, A. A.; Hu, J.; Dilman, A. D. *Chem. Sci.* 2020, 11, 737.
- Panferova, L.I.; Zubkov, M. O.; Kokorekin, V. A.; Levin, V. V.; Dilman, A. D. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2021, 60, 2849.
- Zhang, J.-J., Duan, X.-H.; Wu, Y., Yang, J.-C.; Guo, L.-N. *Chem. Sci.*, 2019, 10, 161.
- Li, G.-X.; Hu, X.; He, G.; Chen, G. *Chem. Sci.*, 2019, 10, 688.
- Nassir, M., Ociepa, M., Zhang, H.-J., Grant, L. N., Simmons, B. J.; Oderinde, M. S.; Kawamata, Y.; Cauley, A. N.; Schmidt, M. A. et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, 145, 15088.

СВОЙСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ НОРБОРНЕНОВОГО РЯДА

Карпов Г.О.¹, Лунев И.В.², Борисов И.Л.¹, Волков А.В.¹, Бермешев М.В.¹

¹ Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва

² Институт физики Казанского федерального университета, г. Казань

karpov@ips.ac.ru

Полимеры на основе производных норборнена являются уникальными объектами для исследований в области направленного дизайна материалов с требуемым комплексом характеристик [1]. В первую очередь, это связано с возможностью синтеза серий мономеров с закономерно изменяемым строением. Напряженная структура норборненового бицикла и удаленность заместителей от двойной связи обуславливают высокую активность производных норборнена в полимеризации даже при наличии объемных или электроноакцепторных заместителей. Сочетание этих особенностей делает полимеры на основе производных норборнена важными объектами для систематического изучения взаимосвязей между строением полимера и его свойствами, что является особенно актуальным для фторсодержащих полимеров. Прежде всего, это обусловлено трудоемкостью или невозможностью получения серий фторсодержащих полимеров с закономерно изменяемым строением на основе других классов мономеров из-за значительного влияния фторорганических заместителей на полимеризационную активность. В данной работе впервые систематически и детально изучено влияние числа и строения фторорганических заместителей на газотранспортные и диэлектрические свойства полимеров на основе производных норборнена.

Для исследования взаимосвязей между строением фторсодержащих полимеров и их свойствами была синтезирована серия мономеров – фторсодержащих трициклононенов. В структуре таких мономеров заместители значительно удалены от двойной связи. Синтез основан на реакции термического $[2\sigma+2\sigma+2\pi]$ -циклоприсоединения фторалкенов к квадрициклану. В результате была синтезирована серия мономеров с *экзо*-ориентацией циклобутанового фрагмента, которые являются наиболее активными в полимеризации.

Благодаря наличию двойной связи в структуре напряженного норборненового фрагмента синтезированные фторсодержащие *экзо*-трициклононены были вовлечены в метатезисную полимеризацию с раскрытием цикла в присутствии катализатора Граббса I-го поколения (Рис.1). Найдены оптимальные условия метатезисной полимеризации, при которых с хорошими выходами образуются растворимые высокомолекулярных продуктов. Изучена аддитивная полимеризация фторсодержащих *экзо*-трициклононенов. Впервые найдены эффективные каталитические системы и условия для получения аддитивного полимера фторсодержащего *экзо*-трициклононена.

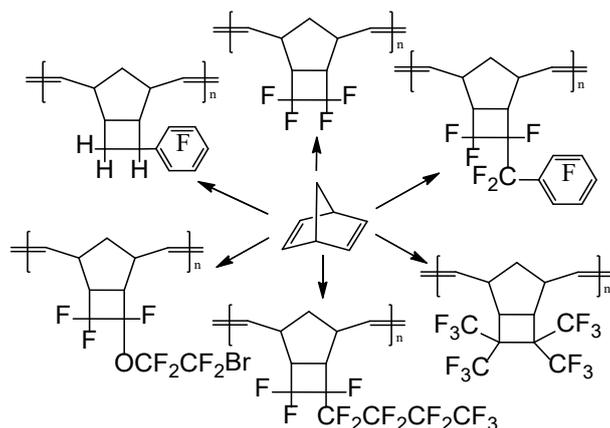


Рис. 1. Фторсодержащие политрициклононенны, впервые синтезированные в данной работе.

Детально исследованы диэлектрические свойства полученных полимеров. Оценено влияние числа и природы заместителей, а также структуры основной цепи на диэлектрическую проницаемость полинорборненов. Синтезированный метатезисный полимер, содержащий четыре трифторметильных заместителя, обладает рекордно низким значение диэлектрической проницаемости среди изученных полинорборненов.

Установлены новые взаимосвязи между природой и числом фторорганических заместителей в мономерном звене полимера и коэффициентами газопроницаемости, диффузии и растворимости газов. Показано, что синтезированные полимеры являются наиболее проницаемыми среди полинорборненов с фторорганическими заместителями, исследованных до настоящей работы.

Список литературы:

1. Bermeshev M., Chapala P. // Progress in Polymer Science. 2018. V. 84 P. 1.

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ 5,6,7,8-ТЕТРАФТОР-1H-БЕНЗО[F]ИНДОЛ-4,9-ДИОНОВ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИИ ГЕКСАФТОР-1,4-НАФТОХИНОНА С МЕТИЛ 3-АМИНОКРОТОНАТАМИ

Кудрявцева Е.Н., Личицкий Б.В., Третьяков Е.В.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

kudryavtzeva.catya@gmail.com

Перфторнафтохинон (**1**) является удобным исходным соединением для синтеза разнообразных фторсодержащих продуктов. Это связано с высокой реакционной способностью атомов фтора в хиновом фрагменте. При этом в литературе отсутствуют примеры получения конденсированных гетероциклических систем на основе соединения **1**. В настоящей работе мы впервые показали возможность использования перфторнафтохинона **1** в синтезе гетероциклов.

Нами было исследовано взаимодействие хинона **1** с различными замещенными аминокротонатами **2** (Схема 1). Было показано, что взаимодействие **1** с **2** в метаноле при комнатной температуре приводит к продуктам замещения атома фтора **3**. При нагревании в уксусной кислоте соединения **3** подвергаются гетероциклизации с образованием целевых 5,6,7,8-тетрафтор-1H-бензо[f]индол-4,9-дионов **4**. С использованием разработанного двухстадийного метода был синтезирован широкий круг продуктов **4** с различными заместителями при кольцевом атоме азота.

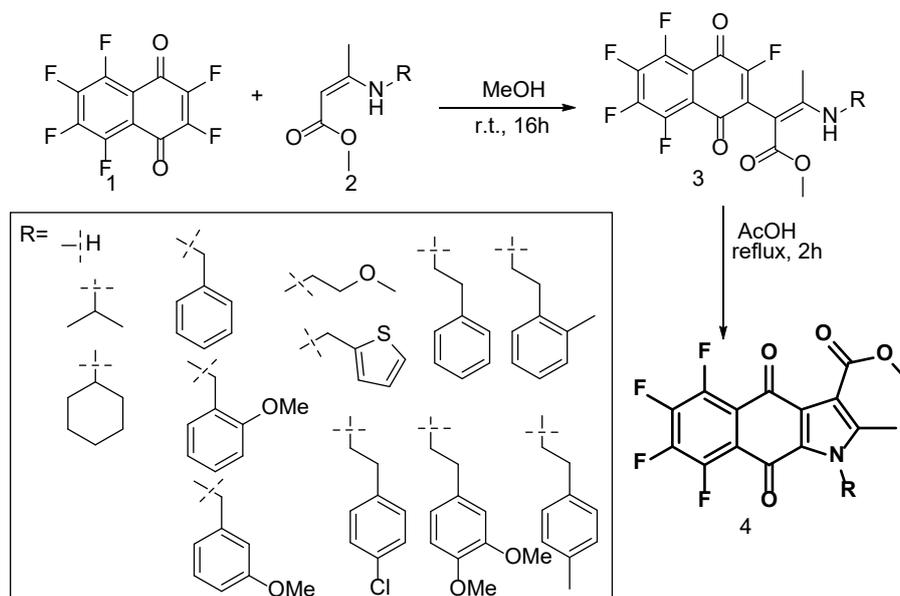


Схема 1: Получение замещенных 5,6,7,8-тетрафтор-1H-бензо[f]индол-4,9-дионов.

Список литературы:

1. Zakharova O. D., Ovchinnikova L. P., Goryunov L. I., Troshkova N. M., Shteingarts V. D., Nevinsky G. A. // *Eur. J. Med. Chem.* 2010. V. 45. P. 2321.
2. Goryunova L.I., Troshkova N. M., Nevinskii G. A., Shteingarts V. D. // *Russ. J. Org. Chem.*, 2009. V. 45. P. 835.
3. Troshkova N. M., Goryunov L. I., Shteingarts V. D., Zakharova O. D., Ovchinnikova L. P., Nevinsky G. A. // *J. Fluor. Chem.*, 2014. V. 164. P. 18.
4. Zhivetyeva G. A., Tretyakov E. V., Bagryanskaya I. Yu. // *J. Fluor. Chem.*, 2018. V. 206. P. 19.

ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛЫ - ПОЛУПРОДУКТЫ ДЛЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПОЛИФТОРАРЕНОВ

Максимов А.М.,¹ Бредихин Р.А.,¹ Кощев Б.В.,¹ Никульшин П.В.,^{1,2} Платонов В.Е.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск

² Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, г. Москва

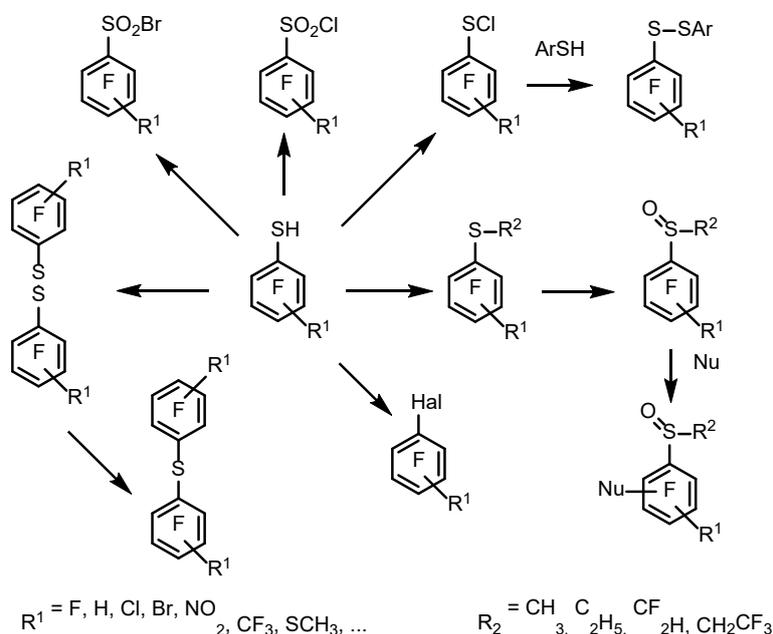
maksimov@nioch.nsc.ru

Специфической особенностью полифторированных ароматических соединений является способность к реакциям нуклеофильного замещения, хорошо известная в настоящее время. Одними из самых сильных являются серосодержащие нуклеофилы, такие как тиолат- и гидросульфид-анионы. Они способны легко замещать атомы галогенов как в алифатических, так и ароматических соединениях, в частности, в полифтораренах.

Разработанный метод получения полифторированных арентиолов действием гидросульфида калия на полифторарены позволил получить широкий круг таких тиолов и, таким образом, заложил фундаментальные основы развития химии серосодержащих полифторированных соединений.

Легко получаемые полифторированные арентиолы стали базовыми соединениями для получения разнообразных функциональных серосодержащих производных полифтораренов.

Так, действие хлора в CCl_4 приводит к полифторарилсульфенилхлоридам. Последние, реагируя с арентиолами, дают несимметричные диарилдисульфиды.



Окислительное хлорирование арентиолов приводит к сульфенилхлоридам, тогда как бромирование в присутствии окислителей дает соответствующие сульфенилбромиды. Последние могут давать сульфенильные радикалы, которые легко присоединяются к олефинам, тогда как аренсульфенилхлориды, при более высокой температуре, дают полифторированные фенильные радикалы.

Полифторированные арентиолы при окислении в мягких условиях легко дают симметричные диарилдисульфиды, которые под действием металлов (Cu, Fe, Zn) дают соответствующие диарилсульфиды.

С помощью термических реакций в присутствии брома или хлора в проточной системе на основе полифторарентиолов селективно и с высокими выходами получен широкий круг бром- и хлорполифтораренов, а также некоторые представители дибром- и дихлорполифтораренов.

Полифторированные арегиолы легко алкилируются, давая алкилсульфиды. При окислении последних получают соответствующие алкилполифторарилсульфоксиды.

Наличие в полифторированном ароматическом кольце этих соединений элетроноакцепторной алкилсульфоксидной функциональной группировки позволяет проводить в относительно мягких условиях реакции с широким кругом O-, N-, C- и S-нуклеофилов.

Обсуждаются возможные механизмы представленных превращений.

Работа выполнена в рамках государственного задания 1220400035-3

ПЕНТАФТОРЭТИЛЗАМЕЩЕННЫЕ ОЛИГОФТОРФОСФАТЫ

Мокрушин И.Г.¹, Красновских М.П.¹, Пинегина О.А.²

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный национальный исследовательский университет», г. Пермь

² АО "Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)»

(АО РНЦ ПХ ПФ), г. Санкт-Петербург

mig@psu.ru

Три(пентафторэтил)дифторфосфораны являются высокореакционноспособными соединениями на основе которых возможно получение широкого ряда фторсодержащих продуктов, в т.ч. ионных соединений и жидкостей обладающих высокой устойчивостью к гидролизу за счёт гидрофобных перфторалкильных фрагментов, низкой летучестью [1,2]

Нами предложены способы синтеза ионных соединений и ионных жидкостей с перфторэтилфторфосфат анионом и катионом одновалентного металла, замещенного аммония и фосфония, общей формулы $\text{Cat}^+[\text{PF}_{6-n}(\text{C}_2\text{F}_5)_n]^-$, где $n=1,2,3$. Структура и чистота продуктов подтверждена спектроскопией ядерного магнитного резонанса и рентгеноструктурным анализом. Проведён термический анализ, установлены температуры плавления и термическое поведение соединений, установлены общие закономерности разложения полученных продуктов.

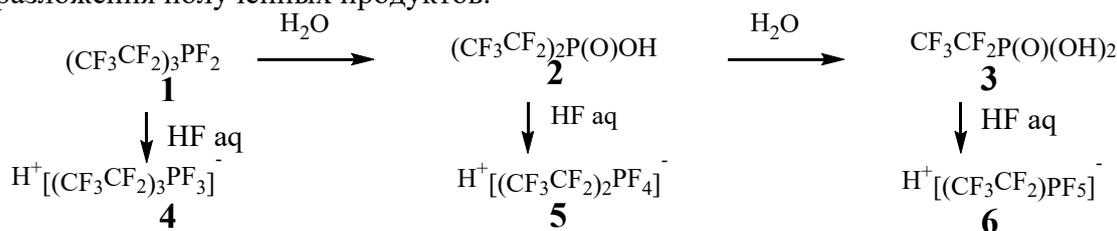


Схема 1 Свойства и направления дальнейших превращений три(перфторэтил)дифторфосфорана

Технологическая схема синтеза включает предварительное получение исходных суперкислот **4-6** по **схеме 1** и последующую реакцию метатезиса анионов с удалением из реакционной смеси одного из продуктов по **схеме 2**. Предложен метод одnoreакторного “one-pot” синтеза [3].

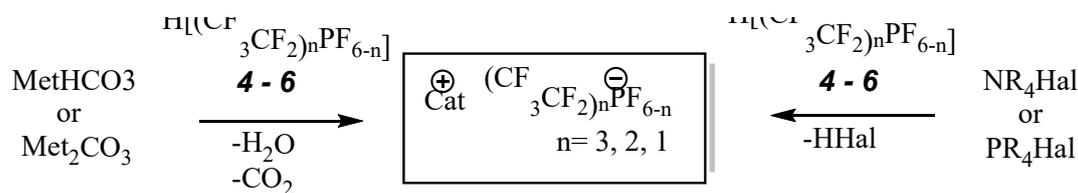


Схема 1 Синтез пентафторэтил олигофосфатов одновалентных металлов, замещенных аммония и фосфония

Полученные соединения с элементоорганическим катионом в большинстве случаев являются ионными жидкостями и обладают широким диапазоном жидкого состояния, электропроводностью, высокой термической и электрохимической стабильностью, что делает их привлекательными для использования, например, в катализе, электрохимических устройствах, в качестве среды в химическом синтезе [4]. Структуры продуктов по данным РСА в тепловых эллипсоидах 20 % вероятности показаны на примере трисфтортри(пентафторэтил)фосфата цезия (**рис. 1**), тетракисфторди(пентафторэтил)фосфата (**рис. 2**) и пентакисфтор(пентафторэтил)фосфата трибутилметиламмония (**рис. 3**).

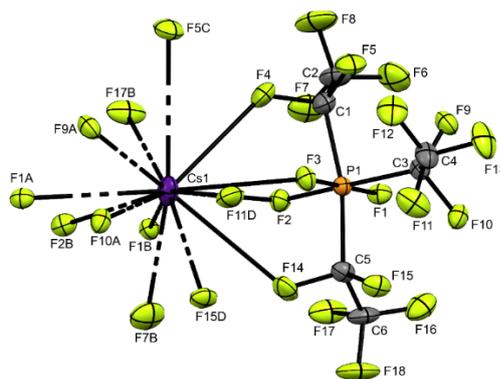


Рис. 1 Структура трисфтортри(пентафторэтил)фосфата цезия

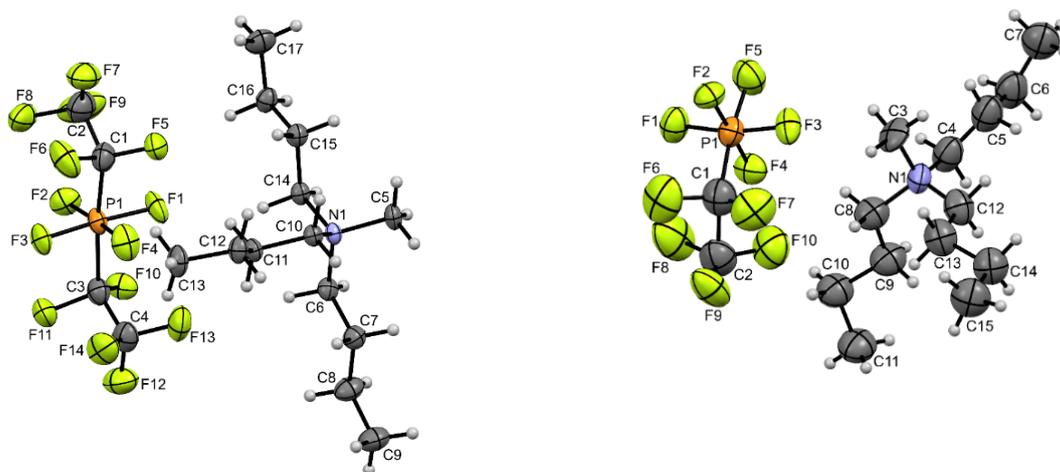


Рис. 2 Структура тетраakisфторди (пентафторэтил)фосфата трибутилметил аммония

Рис. 3 Структура пентаakisфтор (пентафторэтил)фосфата трибутилметил аммония

Благодаря ионному строению, низкому (а в случае трис-замещенного аниона чрезвычайно низкому) давлению паров, термической устойчивости исследуемые анионы $[PF_{6-n}(C_2F_5)_n]^-$ ($n=3,2,1$) представляют интерес при дизайне новых функциональных материалов, в т.ч. обладающих электропроводящими свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00511, <https://rscf.ru/project/24-23-00511/>

Список литературы:

1. Ignat'ev N. V. et al. Recent progress in perfluoroalkyl-phosphorus chemistry //Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Т. 171. – С. 36-45.
2. Ignat'ev N. V. et al. New hydrophobic ionic liquids with perfluoroalkyl phosphate and cyanofluoroborate anions //Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – Т. 177. – С. 46-54.
3. Mokrushin I. G. et al. Potassium Trifluorotris (pentafluoroethyl) phosphate //Molbank. – 2023. – Т. 2023. – №. 3. – С. M1687.
4. Патент № 2796859 С2 Российская Федерация, МПК С07F 9/28. Три(перфторэтил)трифторфосфаты фосфония и способ их получения : № 2021119691 : заявл. 05.07.2021 : опубл. 29.05.2023.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВИРУСНОЙ АКТИВНОСТИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ХРОМОНОВ

Политанская Л.В.¹, Трошкова Н.М.¹, Wang J.^{1,2}, Зарубаев В.В.³,
Волбуева А.С.³, Есаулкова Я.Л.³

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск,

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,

³ Санкт-Петербургский НИИ эпидемиологии и микробиологии им. Пастера,
г. Санкт-Петербург
plv@nioch.nsc.ru

Флаваноиды являются важным классом кислородсодержащих гетероциклических соединений, широко распространенных в природе и активно используемых при создании лекарств и пищевых добавок. Введение атомов фтора оказывает значительное и специфическое влияние на биологическую активность молекул, что делает эти структуры чрезвычайно востребованными объектами для медицинской химии. В ходе настоящего исследования разработаны способы получения серий фторированных по бензольному кольцу производных 2-арилхроман-4-она и 4*H*-хроман-4-она на основе реакций 2-гидроксиацетофенонов или их предшественников – 2-алкинилфенолов [1] с замещенными бензальдегидами, ангидридами карбоновых кислот и др. реагентами.

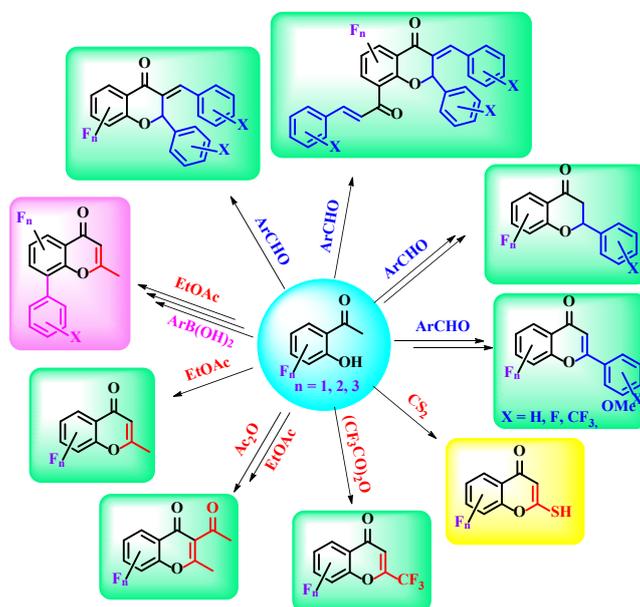


Схема 1. Синтетические подходы к фторированным производным хромона

Большая серия полученных производных 2-арилхроман-4-она, а также продуктов их модификации (35 примеров), содержащих от 1 до 12 атомов фтора в структуре, была протестирована *in vitro* на цитотоксичность на клеточной линии MDCK, а так же на противовирусную активность в отношении вируса гриппа А [2]. Фторированные субстраты в целом проявили значительную активность в отношении вируса гриппа А (H1N1), что делает перспективным дальнейшее исследование хромоновых производных, а так же их модифицированных аналогов для получения фармакологически оптимальных препаратов.

Анализ зависимостей структура – активность показал, что как расположение атомов фтора, так и наличие халконового фрагмента в хромоновом каркасе играют важную роль в определении

противовирусных свойств гетероциклов, в то время как заместители X в арильных фрагментах в основном влияют на токсичность молекул. Минимальную токсичность продемонстрировали хромоны, содержащие *n*-трифторметильный заместитель в арильных фрагментах. Наиболее перспективным соединением-лидером оказался 2-арилхроман-4-он, имеющий 6,8-дифторзамещенный каркас (рис. 1), он проявил низкую токсичность ($CC_{50} > 915 \mu\text{M}$) и высокую ингибирующую активность по отношению к вирусу гриппа А (H1N1) ($IC_{50} = 6 \mu\text{M}$) при $SI = 150$. Более того, он был активен против филогенетически различных вирусов гриппа А(H5N2) и гриппа В ($SI = 53$ и 42 соответственно).

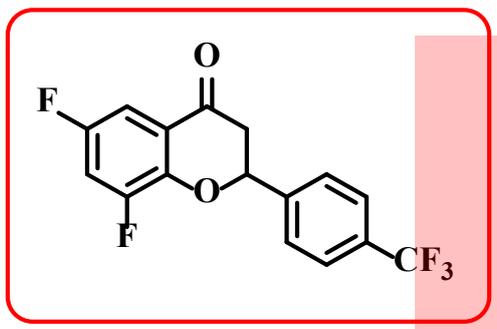


Рис. 1. Соединение, обладающее ярко выраженной ингибирующей способностью по отношению к вирусам гриппа А/Puerto Rico/8/34 (H1N1), А/mallard/Pennsylvania/10218/84 (H5N2) и В/Florida/04/06

Полученные данные свидетельствуют о том, что фторированные производные хромонов являются перспективными каркасами для дальнейшей разработки новых противовирусных препаратов. Это особенно важно, учитывая, что грипп представляет собой высоко контагиозное заболевание человека, а недавно случившаяся пандемия гриппа А(H1N1) характеризовалась широким охватом населения многих стран мира, тяжелым клиническим течением и высокой летальностью [3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 23-23-00008)

Список литературы:

1. Politanskaya L., Wang J., Troshkova N., Chuikov I., Bagryanskaya I. // Journal of Fluorine Chemistry. 2022. V. 263. 110045.
2. Troshkova N., Politanskaya L., Bagryanskaya I., Chuikov I., Wang J., Ilyina P., Mikhalski M., Esaulkova Ia., Volobueva A., Zarubaev V. // Molecular Diversity. 2024. In press.
3. Viasus D., Revuelta O., Martínez-Mont J., Carratalà J. // Enfermedades Infecciosas y Microbiología Clínica. 2012. V. 30. P. 43.

ГЕМ-ДИФТОРОЛЕФИНИРОВАНИЕ АМИДОВ

Трифонов А.Л., Дильман А.Д.

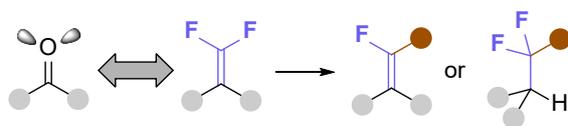
Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва
a.trifonov@ioc.ac.ru

Реакции олефинирования карбонильных соединений – одни из самых изученных и востребованных реакций органического синтеза. Они открывают доступ к громадному числу ценных соединений, например, к дифторалкенам, которые являются биоизостерами карбонильных соединений и “строительными блоками” важных фторированных структур (Рис. 1А). Несмотря на то, что фторированный аналог реакции Виттига был открыт всего лишь на 10 лет позже оригинала (1964 г. и 1954 г., соответственно), а процессы олефинирования амидов, приводящие к енаминам также известны (к примеру, с использованием реагента Теббе), процесс *гем*-дифторолефинирования по отношению к амидам ранее не был описан (рис. 1В).

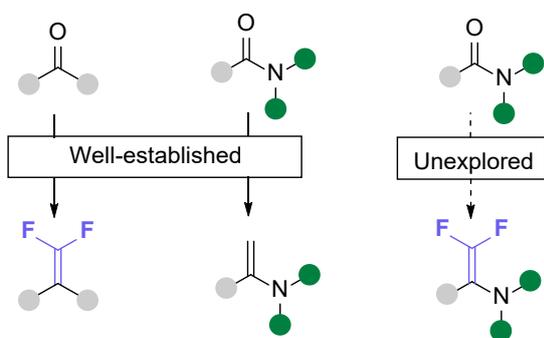
В данной работе мы предлагаем подход к *гем*-дифторенаминам **3** с использованием амидов в качестве исходных веществ [1]. Реакция проводится при пониженных температурах, завершается за час и не требует добавления соединений металлов. Ключевой стадией процесса является взаимодействие α -хлороиминиевого катиона **1** с фторированным фосфорным илидом **2**, образующимся в реакционной среде из трифенилфосфина и дифторкарбена (Рис. 1С).

Также нами было показано, что *гем*-дифторенамины **3** являются эффективными предшественниками для получения разнообразных аминов **4**, имеющих в своей структуре дифторметиленовый фрагмент.

A. *gem*-Difluoroalkenes: carbonyl mimics and building blocks



B. Carbonyl olefination



C. This work

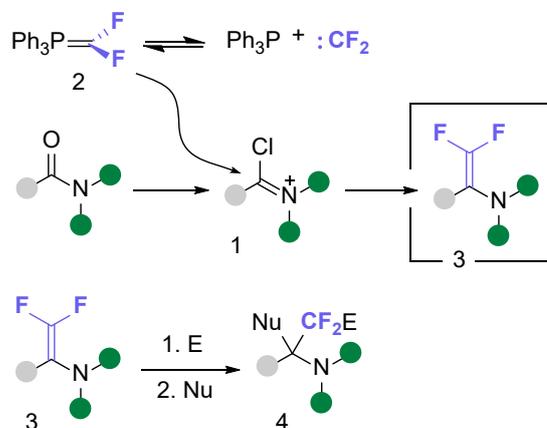


Рис. 1. Синтез и свойства *гем*-дифторалкенов

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 23-43-00026.

Список литературы:

1. Trifonov A.L., Dilman A.D. // Chem. Eur. J. 2023, 29, e2023031

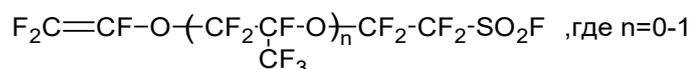
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ
ФТОРСУЛЬФОНИЛПЕРФТОРВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ

Базанова О.С., Одинокоев А.С., Ирисова Е.В., Барабанов В.Г.

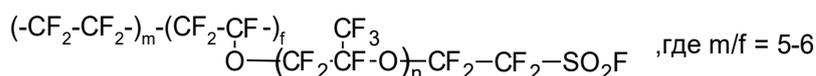
АО «Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» г. Санкт-Петербург
o.bazanova@giph.su

Перфторированные мембраны типа Nafion разработки компании Du Pont, Aquivion фирмы Solvay Solexis Technology, Aciplex фирмы Asahi Glass Company, отечественные мембраны МФ-4СК и др. широко применяются для изготовления низкотемпературных топливных элементов (ТЭ). Процесс получения ионообменной мембраны для ТЭ состоит из следующих стадий:

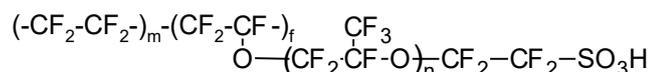
- синтез перфторвиниловых эфиров, содержащих сульфогруппу (-SO₂F):



- сополимеризация синтезированного перфторвинилового эфира с тетрафторэтиленом с получением сополимера:

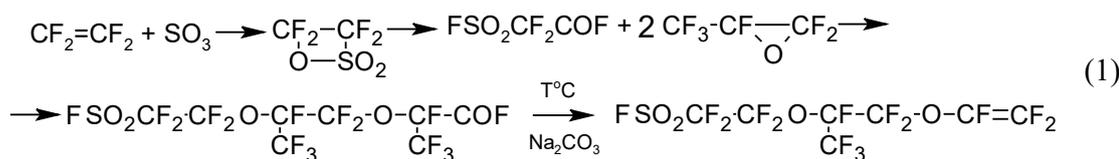


- изготовление ионообменных мембран на основе сополимера:



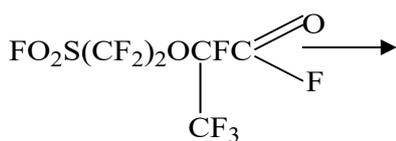
Практически единственным промышленным типом ионообменных мембран долгое время были перфторированные сульфокатионные мембраны типа Nafion. Сырьем для получения этого типа мембран является тетрафторэтилен и перфтор(-3,6-диокса-4-метил-7-октен)сульфонилфторид (мономер ФС-141). Главным преимуществом этих мембран является высокая проводимость и химическая стойкость, недостатком – низкие рабочие температуры (не более 90 °С). Также известны мембраны типа Aquivion - сополимера тетрафторэтилена и 1,1,2,2-тетрафтор-2-[(трифторвинил)окси]этансульфонилфторида (мономер ФС-81), которые работоспособны при температуре 130 °С и выше. Замена мембран Nafion на Aquivion позволяет исключить вероятность отравления Pt катализатора в каталитических слоях ТЭ за счет изменения равновесия сорбции окиси углерода (СО) и водорода на Pt.

Создание производства ионообменных мембран в РФ возможно только после создания производства подходящих фторсодержащих сульфомономеров (перфторвиниловых эфиров). Технология получения ФС-141 (мономера для получения мембраны типа Nafion), которая является одной из наиболее сложных стадий синтеза ионообменных мембран, разработана в АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)» и протекает по схеме (1) [1]:

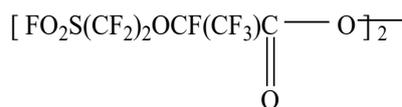


На первой стадии получается тетрафторэтан-β-сультон. Фторированные β-сультоны сами по себе являются коммерчески значимыми химическими соединениями. Они используются как промежуточные соединения, которые в результате гидролиза или фторирования образуют фторалкилсульфонилфториды, фторалкилсульфоновые кислоты и их перфторированные аналоги.

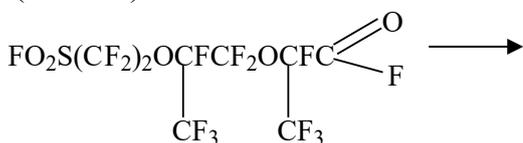
Далее в присутствии инициатора дециклизации из циклического сультона получают его линейный изомер FSO₂CF₂COF (ФС-41). Следующие стадии включают в себя реакции ФС-41 с окисью гексафторпропилена (ОГФП) с получением 2,5-ди(трифторметил)-3,6-диокса-8-сульфонилфторидперфто-



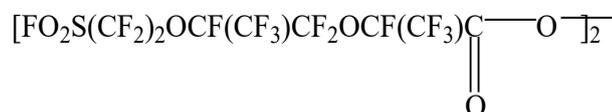
2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноилфторид (ФС-101)



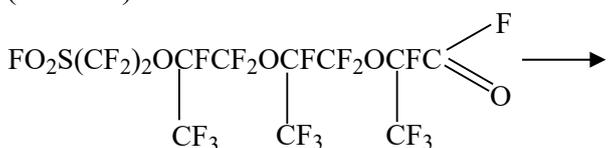
бис-(2-трифторметил-5-сульфонилфторид-3-оксаперфторпентаноил)пероксид (ДАП-101)



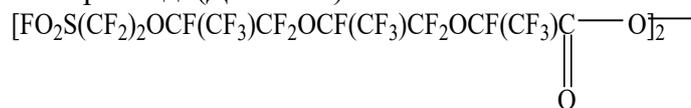
2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диокса перфтороктаноилфторид (ФС-161)



бис-(2,5-ди(трифторметил)-8-сульфонилфторид-3,6-диоксаперфтороктаноил)пероксид (ДАП-161)



2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9-триоксаперфторундеканоилфторид (ФС-221)



бис-(2,5,8-три(трифторметил)-11-сульфонилфторид-3,6,9 триоксаперфторундеканоил)пероксид (ДАП-221)

После изучения свойств, кинетики и состава продуктов термического разложения, а также иницирующей способности полученных диацилпероксидов показана возможность использования всех трёх диацилпероксидов в качестве инициаторов сополимеризации тетрафторэтилена и ФС-141 [7].

Линейно-разветвлённое строение перфторуглеродного скелета новых инициаторов, включающее функциональную сульфогруппу, идентично строению сополимера ТФЭ с ФС-141. Это позволяет получать более прочные ионообменные мембраны с оптимальными свойствами для изготовления топливных элементов.

Список литературы:

1. Пат. Японии 62-288614, Asahi Glass Co.
2. Пат. Японии 62-288615, Asahi Glass Co.
3. Пат. Японии 62-288616, Asahi Glass Co.
4. Пат. Японии 62-288617, Asahi Glass Co.
5. Мадорская Л. Я., Логинова Н.Н., Паншин Ю.А., Лобанов А.М. Высокомолекулярные соединения, 1983, т. А25, №10, с. 2144-2149.
6. Базанова, О. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н. // Фторные заметки. – 2010 - № 6 (73). - с. 3-4.
7. Базанова, О. С. Одинокоев А. С., Соколов Л. Ф., Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Корнилов В. В. // Фторные заметки. – 2010. - № 6 (73). - с. 5-6.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСФОРМАЦИЙ ФТОРИРОВАННЫХ 2-ГИДРОКСИХАЛКОНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ В СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Ван Цзяин,^{1,2} Политанская Л.В.¹

¹ Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,
г. Новосибирск,

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск,
tvan@nioch.nsc.ru

Хромоновый остов присутствует во многих веществах, вырабатываемых естественным образом в живых организмах, а также в широком спектре биологически активных соединений и фармацевтических агентов. По этой причине хромон относится к одной из так называемых привилегированных структур, присутствие которой в более сложных системах означает высокую вероятность того, что такие соединения будут проявлять ярко выраженные и целенаправленные биологические эффекты. Одной из важнейших задач медицинской химии является разработка простых действенных и безопасных методов синтеза соединений с целью получения новых потенциально биологически активных молекул.

Нами была исследована возможность синтеза фторированных 2-арилхроман-4-онов (**1**) и 2-арилхромен-4-онов (**2**) из 2-гидроксиалконов в присутствии $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Установлено, что варьированием растворителя (MeOH, EtOH) и температуры проведения реакции можно добиться селективного получения одного из целевых гетероциклов. Был синтезирован ряд изомерных 2-арилхроман-4-онов (**1**), являющихся перспективными ингибиторами роста раковых клеток. (Схема 1).

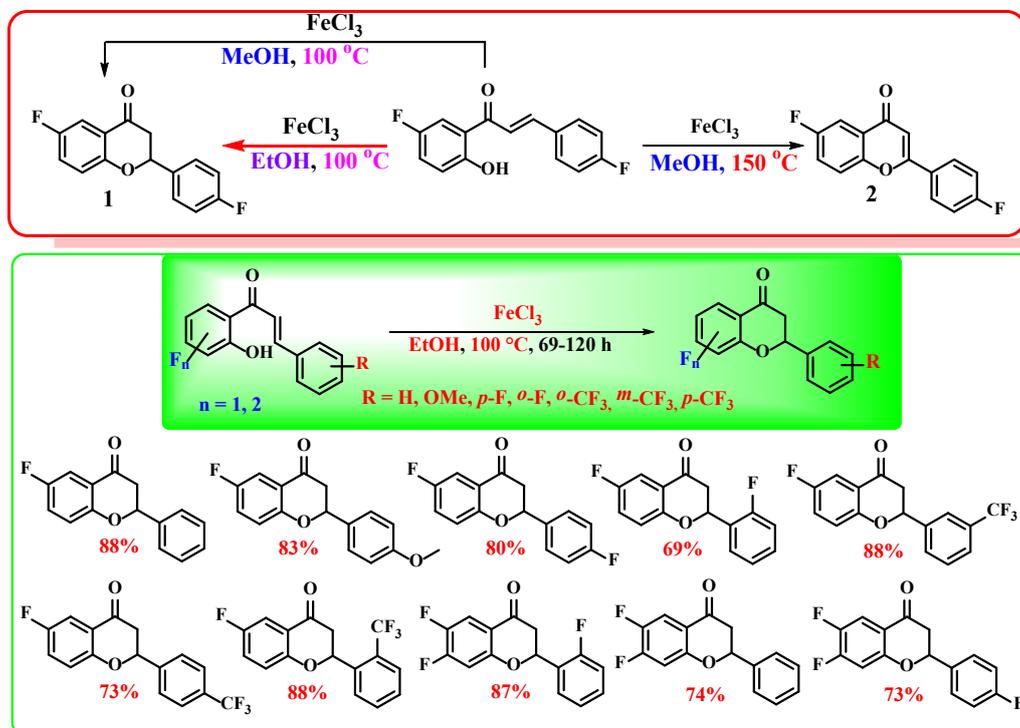


Схема 1. Разработка и реализация подхода к фторированным производным хромона **1**

ГЕМ-ДИФТОРЦИКЛОПРОПАНИРОВАНИЕ АДДИТИВНЫХ ПОЛИ(5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНА) И ПОЛИ(5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА). СИНТЕЗ И ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА.

Жигарев В.А., Степанянц В.Р., Возняк А.И., Никифоров Р.Ю., Белов Н.А., Бермешев М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук, г. Москва
zhigarev@ips.ac.ru

Постполимеризационная модификация макромолекул является одним из эффективных методов получения материалов с заданными свойствами. Полимераналогичные превращения содержащих двойные связи полинорборненов позволяет повысить их химическую стабильность и регулировать другие свойства, в том числе газоразделительные. В этом ключе, в настоящее время активно проводятся исследования гем-дифторциклопропанирования полинорборненов, полученных по схеме метатезисной полимеризации с раскрытием цикла [1]. В то же время, остается практически не изученной область гем-дифторциклопропанирования полинорборненов, полученных по схеме аддитивной полимеризации.

В настоящей работе, в качестве объектов исследования были выбраны поли(5-этилиден-2-норборнен) (ПЭНБ) и поли(5-винил-2-норборнен) (ПВНБ), полученные по схеме аддитивной полимеризации в присутствии SIPrPd(cinn)Cl (Рис. 1).

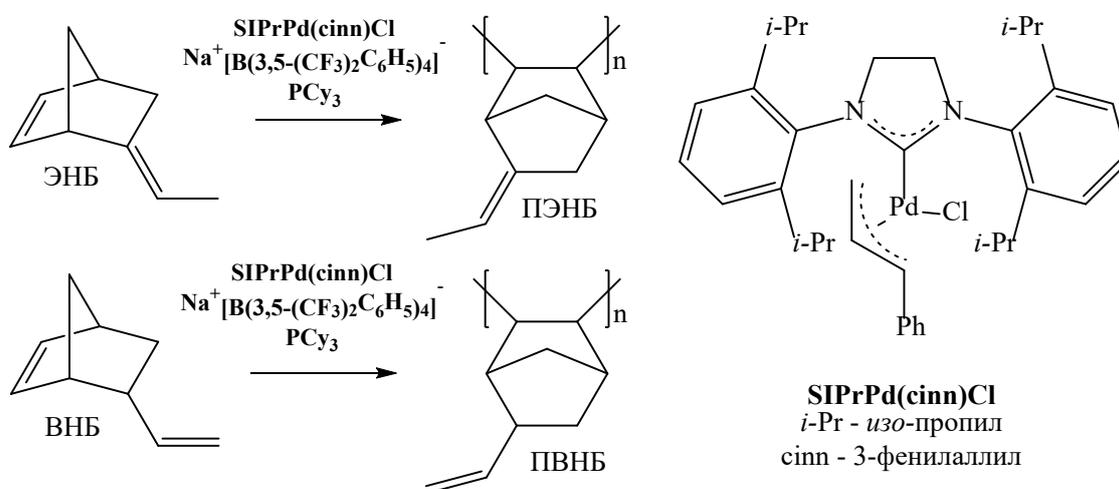


Рис. 1. Схема аддитивной полимеризации ЕНБ и ВНБ

Последующее гем-дифторциклопропанирование осуществляли по схеме присоединения дифторкарбена, образующегося при термоллизе хлордифторацетата натрия в среде метилбензоата при температуре 185 °С (Рис. 2). Для снижения вклада побочных реакций деструкции полимера и сшивки, в реакционную смесь добавляли ингибитор окисления - 2,2'-метиленис(6-трет-бутил-4-метилфенол). В результате, было проведено практически исчерпывающее гем-дифторциклопропанирование двойных связей ПЭНБ и ПВНБ и синтезированы высокомолекулярные полимеры с хорошими пленкообразующими свойствами - ФПЭНБ и ФПВНБ.

Полученные полимеры были охарактеризованы методами ^1H , ^{19}F - ЯМР, ГПХ, ДСК и ТГА методами анализа.

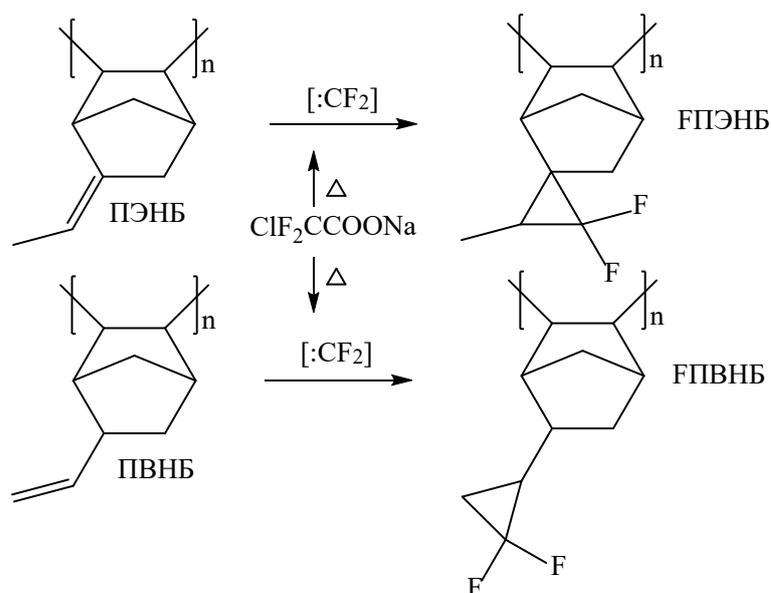


Рис. 2. Схема гем-дифторциклопропанирования ПЭНБ и ПВНБ

В результате исследования свойств полученных продуктов, было показано, что формирование гем-дифторциклопропанового фрагмента в ПЭНБ и ПВНБ уменьшает температуру разложения продуктов, за счет разложения дифторциклопропанового фрагмента при более низкой температуре. Поэтому температура стеклования оказывается в области выше температуры разложения ФПЭНБ и ФПВНБ ($>300\text{ }^\circ\text{C}$).

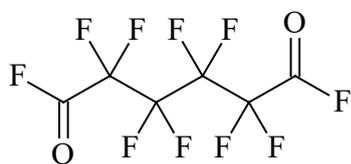
Кроме того, было показано что постмодификация оказывает значительное влияние и на газоразделительные свойства. При этом расположение двойной связи в боковом заместителе норборненового мономерного звена оказывает определяющее влияние на газоразделительные свойства продуктов. Так, например, коэффициенты газопроницаемости ФПЭНБ и ФПВНБ различаются не менее чем в 9 раз для газов: He , H_2 , N_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 . При этом, если гем-дифторциклопропанирование ПВНБ приводит к некоторому снижению коэффициентов газопроницаемости, то в случае такой постмодификации ПЭНБ, коэффициенты газопроницаемости увеличиваются более чем в 3 раза.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН.

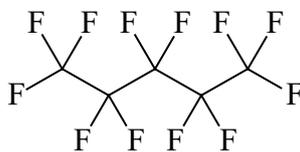
Список литературы:

1. Morontsev A., Zhigarev V., Nikiforov R., Belov N., Gringolts M., Finkelshtein E., Yampolskii Y. // European polymer journal. 2018. V. 99 P. 340.

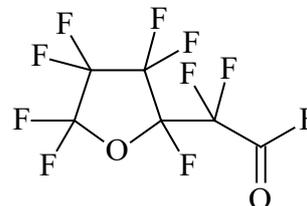
ЭХФ диметилового эфира адипиновой кислоты позволило получить сложную смесь продуктов, содержащую как целевой продукт - дифторангидрид перфторадипиновой кислоты, так и побочный продукт – перфторпентан, и продукт циклизации исходной молекулы - фторангидрид перфтороксоландифторуксусной кислоты.



Дифторангидрид
перфторадипиновой кислоты



Перфторпентан



Дифторангидрид
перфтороксоландифторуксус-
ной кислоты

Схема 2. Продукты фторирования диметилового эфира адипиновой кислоты

Таким образом, проведено ЭХФ диметилового эфира адипиновой кислоты. Показано, что диметиловый эфир адипиновой кислоты является оптимальным исходным соединением для синтеза дифторангидрида перфторадипиновой кислоты в сравнении с другими, например с адипиновой кислотой. Строение полученных продуктов, в том числе и дифторангидрида перфторадипиновой кислоты, доказано методами ЯМР¹⁹F, ¹H спектроскопии, а их чистота определена с помощью метода ГЖХ.

Список литературы:

1. Каурова Г.И. // Химическая промышленность. – 2017. Т. 94, № 4. С. 163-209.
2. Lesnevskaya N.B., Litvinenko E.V., Ludikainen A.A., Matalin V.A., Mikhailova T.V. // Fluorine Notes, 2018. № 6 (121). С. 3-4;
3. Е.В. Литвиненко, Н.Б. Лесневская, А.А. Людикайнен, В.А. Маталин, Т.В.Михайлова.// Химическая промышленность, 2019. Т. 96. № 6. С. 298-305;
4. И. Л. Кнунянц, Ли Чжи-Юань, В. В. Шокина // Успехи химии. 1963. Т. 32(9). С. 1052-1086.

ФОТОХИМИЧЕСКОЕ ФТОРИРОВАНИЕ С-Н СВЯЗЕЙ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Черновский Н.Д.^{1,2}, Заикин П.А.¹

¹ НИОХ СО РАН, г. Новосибирск

² НГУ, г. Новосибирск
n.chernovskii@g.nsu.ru

Фторорганические соединения на данный момент занимают около ~20% и 25% фармацевтического и агрохимических рынков, соответственно [1],[2]. Из-за этого разработка новых методов введения фтора в молекулу – одна из приоритетных задач перед химиками-синтетиками. Прямое С-Н фторирование позволяет ввести фтор в молекулу в наименьшее число стадий. Издержками таких реакций являются длительное время протекания реакции, ограниченная растворимость наиболее широко используемого фторирующего реагента Selectfluor (F-TEDA-BF₄) в используемых растворителях, а также использование катализаторов и добавок разной степени доступности [3].

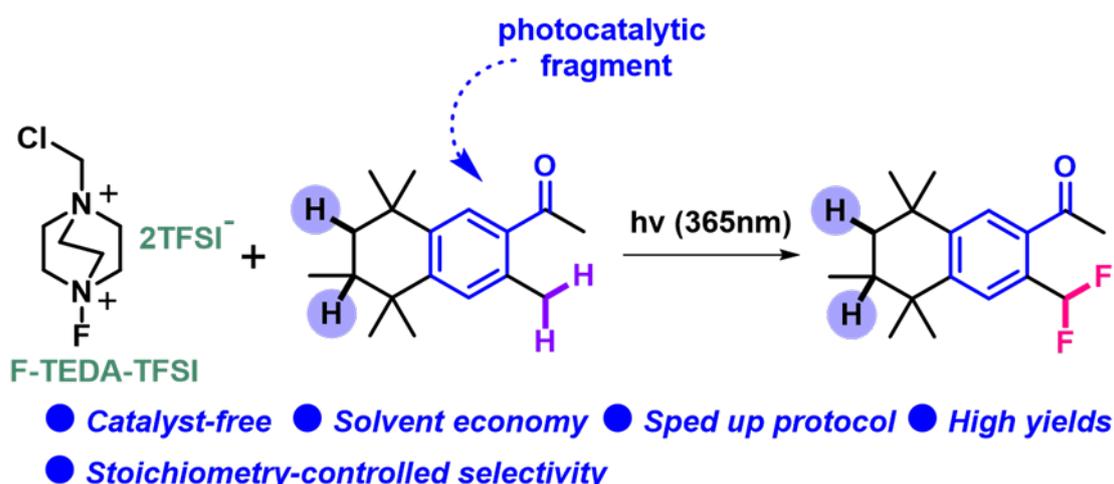


Рис. 1. Схема превращений

Мы разработали метод фотохимического фторирования С-Н связей без добавления катализаторов и добавок, и более высоким выходом в единицу объема в единицу времени. Субстратами реакции являются алкилароматические кетоны и ароматические альдегиды – соединения, содержащие в своей структуре фотоинициирующий Ag-C(O)- фрагмент. Примечательно, что, варьируя количество эквивалентов F-TEDA-TFSI, оказалось возможным провести как селективное монофторирование, так и дифторирование. Изначально мы отталкивались от механизма переноса водорода (HAT), однако последующие эксперименты дают основание предполагать, что реакция протекает через последовательный перенос атома фтора (XAT) и протон-сопряженный перенос электрона (PCET).

Список литературы:

- Inoue M., Sumii Y., Shibata N. //ACS omega. – 2020. – V. 5. – №. 19. – P. 10633-10640.
- Fujiwara T., O'Hagan D. Successful fluorine-containing herbicide agrochemicals //Journal of Fluorine Chemistry. – 2014. – V. 167. – P. 16-29.
- Szpera R. et al. //Angewandte Chemie International Edition. – 2019. – T. 58. – №. 42. – С. 14824-14848.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ И РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФТОРАЛКИЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТ

Полицимако И.А.¹, Кравцов М.В.²

¹Волгоградский государственный технический университет
(кафедра «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности»), г. Волгоград

²Волгоградский государственный технический университет
(кафедра «Промышленная экология и безопасность жизнедеятельности»), г. Волгоград

igorpolitsimako@mail.ru

Полиуретаны на основе олигомерных композиций широко используются для изготовления герметизирующих материалов, спортивных, кровельных и гидроизоляционных покрытий. Вместе с тем, данные материалы характеризуются относительно не высокими показателями свето-, термо-, износостойкости, гидролитической и седиментационной устойчивости, а также динамическими и физико-механическими характеристиками, что затрудняет их целенаправленное использование в качестве покрытий спортивного назначения.

Взаимодействием полифторированных спиртов $\text{N}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($n = 1-6$) с полиэтиленполиаминами (линейные полиэтиленполиамины; полиэтиленполиамины, содержащие пиперазиновый цикл; линейные полиамины, содержащие третичные аминогруппы) и фторированными эпоксидами (пентафторбензилоксиран) синтезированы соответствующие продукты N-полифторалкилирования и гидроксифиры. Структура полученных соединений была подтверждена методами ИК- и ЯМР ^1H , ^{13}C , ^{19}F спектроскопии.

Введение синтезированных реакционноспособных продуктов N-полифторалкилирования полиэтиленполиаминов полифторированными спиртами и гидроксифиры в полиуретановые эластомеры на стадии их получения позволило получить полимерные материалы с повышенными упруго-прочностными и триботехническими характеристиками, термо-, свето-, озono- и биостойкостью, гидролитической устойчивостью, пониженной горючестью.



ФТОРИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ
ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ
ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

ФТОРИДЫ АММОНИЯ В ПЕРЕРАБОТКЕ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ

Дьяченко А.Н.

МИРЭА-Российский технологический университет, г. Москва
dyachenko@mirea.ru

Дорожная карта развития Российской Федерации в высокотехнологичной области «Технологии новых материалов и веществ» предполагает к 2030 году полное импортозамещение отечественного рынка российскими редкими и редкоземельными металлами (РМиРЗМ). Одной из важнейших составляющих достижения поставленной цели является модернизация существующих и разработка новых химических технологий выделения индивидуальных химических соединений РМиРЗМ из природного минерального сырья.

Существующие ныне технологии переработки минерального сырья базируются на разработках середины XX века и используют как основной реагент серную кислоту или хлор. Для создания современного конкурентного производства, снижения себестоимости переработки, уменьшения отходов и улучшения экологической обстановки требуются новые технологические подходы к производству РМиРЗМ. Одним из перспективных направлений развития технологий переработки минерального сырья является использование в качестве основного минерало-вскрывающего реагента фторидов аммония.

Фториды аммония (NH_4F , NH_5F_2 , $\text{NH}_4\text{F}\cdot x\text{HF}$) являются технологически удобными реагентами, в нормальных условиях они представляют собой твёрдые кристаллические сыпучие материалы, выпускаемые отечественной промышленностью. При комнатной температуре фториды аммония не обладают реакционной способностью, но при плавлении (выше 120°C) становятся весьма реакционноспособны. При переработке минерального сырья, часто возникает проблема при вскрытии силикатных минералов (ZrSiO_4 , BeSiO_3 и др), которые не разлагаются под действием серной кислоты, но достаточно легко вскрываются в расплаве дифторида аммония при температуре $180 - 200^\circ\text{C}$. Так же использование серной кислоты не позволяет перерабатывать рудные концентраты с большим содержанием флюорита (CaF_2), в то время, как дифтоид аммония реагируя с основным редкометалльным минералом не затрагивает флюоритовую минеральную основу. Большим преимуществом фторидов аммония является возможность их регенерации, в отличие от традиционных реагентов (серной кислоты, хлора, фтора, фтороводорода и щелочей), что значительно сказывается на снижении себестоимости передела и уменьшения отходов производства.

В разработке научных и технологических основ фтороаммонийных технологий работают несколько научных коллективов в МИРЭА-Российский технологический университет, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Институт химии ДВО РАН, Гиредмет, Томский политехнический университет и др. Разработаны технологические последовательности, режимы и предложено аппаратурное оформление фтороаммонийных процессов.

В настоящее время разработаны технологические основы переработки таких видов минерального сырья, как:

- титаномагнетитовые и ильменитовые концентраты (Туганское месторождение);
- бериллий-содержащие берtrandиты и фенакиты (Ермаковское месторождение);
- цирконовые концентраты (Медведёвское, Олёкминское месторождения);
- шеелитовые и вольфрамитовые концентраты (Джидинское, Тырнаузское).

В докладе представлены основные технологические приёмы переработки ряда рудных концентратов редких металлов, основанные на современных подходах к получению редкометалльной продукции необходимого качества, с учётом практической реализации на доступном химическом оборудовании и минимальной себестоимости переработки.

Список литературы:

1. A. Dyachenko Ammonium fluorides in mineral processing // Intech Open, Volume chapter «Fluoride». 2022.
2. A. Dyachenko, Fluoroammonium Method for Processing Scheelite Concentrate / Aspects in Mining & Mineral Science // V. 11. Is. 5 AMMS. 000771. 2023. P.1307. DOI:10.31031/AMMS.2023.11.000771
2. A.N. Dyachenko, R.I. Kraydenko, L.N. Malytin Novel ammonium fluoride process for beryllium raw materials to produce hydroxide// Minerals Engineering, V. 179, 30 March 2022, 107439
3. Dyachenko A., Kraydenko R., Malytin L. Ammonium fluoride processing of beryllium raw materials // IMPC 2018 - 29th International Mineral Processing Congress. 2019. С. 2731-273/ Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum. ISBN:978-703022711-9. (Scopus).
4. А.Н. Дьяченко Исследование процесса фторирования титаномагнетитового концентрата дифторидом аммония // Журнал Тонкие химические технологии = Fine Chemical Technologies. 2023;18(6). С. 572–582.
5. А.Н. Дьяченко, Е.Н. Дьяченко, К.З. Маисая. Фтороаммонийная технология производства особо чистого кремния / Журнал Химическая промышленность сегодня. 2021. №4, С.17.

ПОЛУЧЕНИЕ ФТОРИДА ВОДОРОДА ИЗ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПОБОЧНЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРОДУКТОВ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И КИСЛОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Камбур П.С.^{1,2,4}, Пашкевич Д.С.^{1,2}, Алексеев Ю.И.², Петров В.Б.^{2,4}, Мухортов Д.А.^{2,4}, Баженов Д.А.³, Смолкин П.А.³, Капустин В.В.^{1,2,4}, Зимин А.Р.^{1,2}, Попов П.А.⁵, Фёдорова Т.А.¹

¹ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

² ООО «Новые химические продукты», г. Санкт-Петербург

³ АО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

⁴ АО «РНЦ «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург

⁵ Физико-Технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

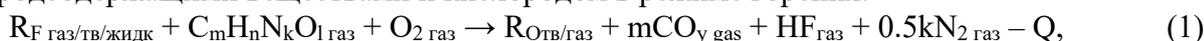
pavel.kambur@mail.ru

Фторид водорода HF (далее ФВ) является основным сырьевым компонентом при производстве всех промышленных соединений фтора – фторполимеров, электронных газов, летучих фторидов для изотопного обогащения, криолита и др. ФВ получают сернокислотным разложением высококачественного концентрата природного CaF₂. В России месторождения CaF₂ необходимого качества отсутствуют. Поэтому разработка технологий получения ФВ, основанных на сырье, отличном от плавикового шпата, является актуальной задачей.

В современной промышленности имеется целый ряд побочных фторсодержащих продуктов, которые либо отправляют на долгосрочное хранение, либо нейтрализуют, получая CaF₂, который размещают на полигонах промышленных отходов, выводя тем самым фтор из технологического цикла – гексафторид урана, обеднённого по изотопу U-235, UF₆ в ядерном топливном цикле, H₂SiF₆, побочный продукт производства H₃PO₄ из фторапатита, криолит-содержащие отходы (Na₃AlF₆) при производстве алюминия электролизом, CF₄ и другие фторуглероды (хладоны, электронные газы, фторполимеры) и т.п. В связи с увеличением производства литий-ионных аккумуляторов в ближайшее время необходимо будет регенерировать фтор из электролита, в состав которого входят LiBF₄ и LiPF₆.

Известно, что некоторые фториды (например, UF₆, WF₆, PF₅, MoF₆ и др.), гидролизуются при низкой температуре с технологически приемлемой скоростью, другие (например, UF₄, AlF₃, SiF₄ и др.) – гидролизуются при высокой температуре, третьи (например, CF₄, C₂F₆, C₃F₈, NF₃, SF₆ и др.) – практически не гидролизуются и не взаимодействуют с кислотами, щелочами и т.п. При этом обычно гидролиз фторидов осуществляют при избытке воды, получая плавиковую кислоту, которая при концентрации ФВ 40 % является азеотропным раствором, в то время как для большинства промышленных технологий требуется безводный ФВ.

Поэтому было предложено получать ФВ из фторсодержащих веществ при их взаимодействии с водородсодержащими веществами и кислородом в режиме горения:



где R_F – фторид, R_O – оксид или элемент, C_mH_nN_kO_l – водородсодержащее вещество, m ≥ 0, n > 0, k ≥ 0, l ≥ 0, Q ~ 10²–10³ кДж, T_{ад} ≥ 10³ К.

Такой подход должен обеспечить регенерацию фтора из обрабатываемого фторида в виде ФВ с высокой производительностью, присущей процессам горения, без избытка воды в продуктах реакции и жидких отходов, характерных для других способов регенерации фтора из фторидов. В качестве доноров водорода целесообразно рассматривать метан и водород, как наиболее доступные водородсодержащие вещества.

Фактически процесс (1) можно рассматривать, как высокотемпературный гидролиз фторидов, где условия по температуре задаются высокоэнтальпическим процессом – окислением водородсодержащего вещества и гидролизом фторида, например для водорода:



Расчётами зависимости изменения энергии Гиббса от температуры в реакциях (1) и (2) с использованием метана и водорода, и термодинамически равновесных составов для заданной системы элементов было показано, что предложенный метод эффективен для большинства фторидов, за исключением фторидов щелочных и щёлочноземельных металлов, для которых регенерация фтора в виде HF с получением оксидов металлов термодинамически запрещена.

Для некоторых фторидов, например NF_3 , CF_4 , SF_6 , процесс (1) термодинамически не запрещён во всём реальном диапазоне изменения температуры. Для других, например, SiF_4 , BF_3 , UF_4 , регенерацию фтора по схеме (1) нужно проводить при достаточно высокой температуре – выше 1000-1500 К. В последнем случае использование режима горения, когда подвод энергии в зону реакции осуществляется за счёт химического тепловыделения, не только целесообразно с точки зрения высокой удельной производительности реактора, но и необходимо, т.к. нагреть зону реакции от стенки реактора до указанной температуры не представляется возможным в связи с высокой коррозионной активностью ФВ.

Для исследования процессов типа (1) были созданы лабораторная и пилотная установки с реакторами типа «туннельная горелка» внутренним диаметром 40 и 142 мм соответственно со стенками, термостатированными при температуре 90-100 °С. Инициирование фронта пламени на пилотной установке осуществляли с помощью самовоспламеняющейся пары $\text{NH}_3\text{-F}_2$, на лабораторной – с помощью электрической спирали или искры.

На лабораторной установке проведены эксперименты с CF_4 и $\text{NH}_4\text{F}\cdot n\text{HF}$, на пилотной – с UF_6 и $\text{NH}_4\text{F}\cdot n\text{HF}$ с использованием метана и водорода. Определены условия, при которых удаётся достичь практически полной регенерации фтора из указанных фторидов. Показано, что эти условия соответствуют результатам термодинамических расчётов.

Для изученных процессов были построены и верифицированы математические модели турбулентного диффузионного горения, позволившие получить поля параметров ($T_{\text{max}} \sim 2000 \text{ К}$) и масштабировать, и конструировать реактор типа «туннельная горелка».

Также было проведено исследование получения ФВ из плавиковой кислоты при её контакте с углеродом во фронте фильтрационного горения углерода в кислороде:



В реакторе объёмом 20 литров было показано, что во фронте фильтрационного горения углерода в кислороде удаётся добиться более чем 95%-й конверсии воды без потерь ФВ, что хорошо соответствует результатам расчёта состава термодинамически равновесной смеси для системы элементов (3) при температуре выше 1100 К.

Т.о. разработаны научные основы получения ФВ из фторсодержащих отходов и побочных продуктов современной промышленности в режиме горения.

О ФТОРИРОВАНИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛОВ ГИДРОДИФТОРИДОМ АММОНИЯ

Лапташ Н.М.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток
laptash@ich.dvo.ru

В последнее время возрос интерес к гидродифториду аммония (NH_4HF_2) как универсальному фторирующему агенту для разложения природных минералов [1–3]. Удобный в обращении (твердое вещество, $T_{\text{пл.}} 126\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} 239\text{ }^\circ\text{C}$), в аналитической химии он рассматривается сегодня как новый и более эффективный реагент, чем плавиковая кислота (HF) [4,5]. Практически все кремнийсодержащие минералы взаимодействуют с NH_4HF_2 с экзотермическим эффектом (Рис. 1). Это же касается всех термодинамически возможных реакций фторирования. Некоторые минералы реагируют с NH_4HF_2 уже при комнатной температуре при растирании смеси исходных компонентов (кальцит, шеелит, фторапатит, вермикулит, природные опалы, гальциркон). Среди сульфидных минералов взаимодействию подвергается только нестехиометрический пирротин (Fe_{1-x}S); стехиометрические сфалерит (ZnS), галенит (PbS), пирит (FeS_2), троилит (FeS), халькопирит (CuFeS_2), арсенопирит (FeAsS), молибденит (MoS_2) не фторируются. Продукты фторирования представляют собой высокосимметричные фазы фторо- или оксофторометаллатов аммония: тетрагональные двойные соли кремния, германия, олова, титана $(\text{NH}_4)_3\text{M}(\text{OH})_x\text{F}_{7-x}$ ($x \leq 0.3$) и кубические фтороперовскиты (NH_4MF_3) или эльпасолиты, $[(\text{NH}_4)_3\text{MF}_6, (\text{NH}_4)_3\text{MO}_3\text{F}_3, (\text{NH}_4)_3\text{NbOF}_6, (\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4]$, характеризующиеся динамической ориентационной разупорядоченностью. При охлаждении эти соединения претерпевают фазовые переходы (ФП) типа порядок-беспорядок с достаточно большой величиной изменения энтропии. Это означает, что реакции фторирования с NH_4HF_2 протекают с запасом энтропии.

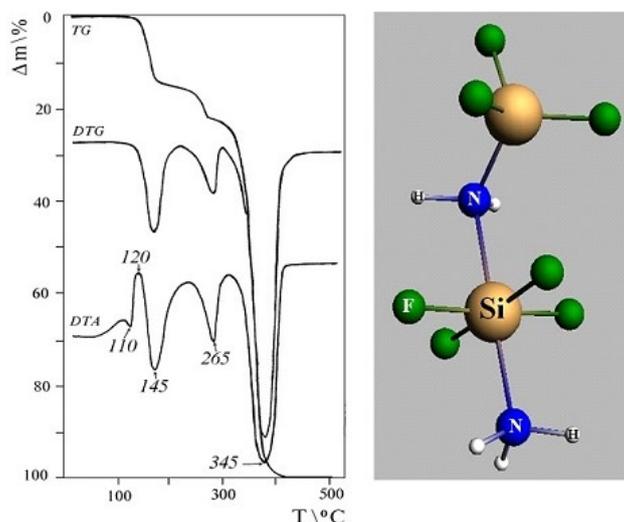


Рис. 1. Термические кривые взаимодействия кварца с NH_4HF_2 в мольном отношении 1:3.5; биядерный комплекс кремния в процессе инконгруэнтной сублимации $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$.

Двойная соль кремния $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ – основной продукт фторирования всех кремнийсодержащих минералов – разлагается до кубического $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ (Рис. 1, эндотермический эффект при $265\text{ }^\circ\text{C}$), инконгруэнтно сублимирующего с образованием биядерного комплекса кремния $\text{Si}_2\text{F}_7\text{NH}_2\text{NH}_3$. Квантово-химические расчеты комплекса дают единственную жизнеспособную структурную модель, состоящую из кремниевого октаэдра и тетраэдра, соединенных мостиковой группой NH_2 (Рис. 1). Возможно существование и триядерного комплекса $\text{Si}_3\text{F}_{10}(\text{NH}_2)_2$. Сублимационные свойства $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ были использованы нами в микроэлементном анализе благородных опалов месторождения Радужное (Приморский край, Россия) для решения проблемы их окраски [6].

Выражаю благодарность проф. С.Г. Козловой за квантово-химический расчет кремниевых олигомеров.

Список литературы:

1. Zhou Y., Zhang L., Yang X., Wang H., Mo C., Wang L. // *Thermochimica Acta*. 2023. V. 720. No. 179422.
2. Perovskiy I.A., Burtsev I.N., Ponaryadov A.V., Smorokov A.A. // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 210. No. 105858.
3. Laptash N., Maslennikova I. // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. V. 112. P. 1.
4. Zhang W., Hu Z.C., Liu Y.S., Chen H.H., Gao S., Richard M., Gaschnig R.M. // *Analytical Chemistry*. 2012. V. 84. P. 10686.
5. O'Hara M.J., Kellogg C.M., Parker C.M., Morrison, S.S., Jordan F. Corbey J.F., Grate J.W. // *Chemical Geology*. 2017. V. 466. P. 341.
6. Лапташ Н.М., Куриленко Л.Н. // Патент РФ № 2306546. 2007.

СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В МИРЕ

Маталин В.А., Барабанов В.Г., Козлова Е.В.

АО «Российский научный центр „Прикладная химия“ (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург
v.matalin@giph.su

Фторхимическая промышленность во всем мире переживает период качественных изменений: истощение в Европе и США запасов базового минерального сырья отрасли, плавикового шпата, привело к зависимости наиболее развитых экономик от импорта. Следствием является, во-первых, усиление процессов глобализации: укрупнение производств и вывоз их в развивающиеся страны; во-вторых, рост интереса производителей фтористого водорода, основного химического сырья отрасли, к получению его из отходов фосфорных удобрений, отходов установок по обогащению урана, алкилирования нефти, травления нержавеющей стали и др.; в-третьих, усиление влияния экологии на экономику на международном и национальном уровне: законодательный отказ мирового сообщества от производства и потребления наиболее крупнотоннажных фторхимикатов, стимулирующий разработку и внедрение альтернативных технологий.

Производство фторсоединений является крупной отраслью современной химической промышленности. Глобальный объем производства фторхимикатов составляет более 3 млн. тонн в год, растет со скоростью около 4,0% в год.

Сырьем для производства всех фторсоединений служат фтористый водород, получаемый в промышленности сернокислотным разложением фтористого кальция, поэтому базовым минеральным сырьем отрасли является плавиковый шпат (далее: ПШ).

Разведанные мировые запасы природного плавикового шпата составляют около 310 млн тонн, причем львиная доля принадлежит четырем странам: Китай, Мексика, Монголия, ЮАР. Спрос на ПШ неуклонно растет. При неуклонно возрастающих объемах добычи (5,8 млн тонн в 2018 году), с тенденцией к росту спроса эти запасы могут быть исчерпаны довольно скоро.

В производстве фторхимикатов используют два вида сырья: фтористый водород и элементный фтор.

Около половины мировой добычи ПШ используется в производстве фтористого водорода. Мировой рынок безводного фтористого водорода в 2019 оценивается в 2630 млн US\$ и растет на 9.5% в год.

Основные применения фтористого водорода: производство фторуглеродов (42%), трифторид алюминия (33%) , травление стали (16%), производство фторидов металлов (5%), катализаторы для нефтехимии (2%), производство газообразного фтора (2%) .

Основные области применения неорганических фторидов: алюминиевая промышленность и металлургия; электроника, обогащение урана, производства фторирующих агентов, а также в нефтепереработке.

Наиболее высокие темпы роста потребления имеют фторсоединения, которые используются в производстве материалов для литий-ионных батарей: LiPF₆, LiPF₄, CF_x (CF₃SO₂)₂NLi и др.

Спрос на трифторид алюминия, фториды графита, фторсоединения для солнечной энергетики и полупроводниковой промышленности (NF₃, C₄F₆, HF, F₂) растет, но медленнее. Спрос на остальные неорганические фториды удовлетворен имеющимся предложением.

Исторически самым крупным потребителем фтористого водорода на рынке органических фторсоединений было производство хлорфторуглеродов (ХФУ), бромфторуглеродов (галоны) и гидрохлорфторуглеродов (ГХФУ), т.е. озоноразрушающих веществ (ОРВ), регулируемых Монреальским протоколом 1987 года по веществам, разрушающим озоновый слой. В настоящее время производство всех этих веществ во всем мире прекращено, за исключением использования их в качестве сырья, а наибольшее потребление фтористого водорода приходится на производство озонобезопасных заменителей ОРВ, а именно, гидрофторуглеродов (ГФУ).

Лидером по производству и продажам ГФУ является Китай, который, по сообщению Мирового банка, располагает установочными мощностями для производства порядка ~ 700 тыс.тонн/год. Вступившая в силу с 1 января 2019 года Кигалийская поправка к Монреальскому протоколу, которая регулирует производство/потребление ГФУ, означает постепенное сокращение производства и потребления ГФУ в развитых странах, с 2019 года, а в развивающихся - с 2029 года. Следовательно, в близком будущем произойдет переход потребляющих ГФУ отраслей промышленности на новое (третье) поколение заменителей ОРВ [1].

Для некоторых из них заменители ГФУ уже разработаны, их производство и внедрение у потребителей начато международными корпорациями в Китае, США и Японии. Лидером по исключению ГФУ являются страны ЕС. Здесь происходит внедрение заменителей ОРВ третьего поколения: гидрофторолефинов, в первую очередь HFO-1234yf, спрос на который в 2017 году уже превысил 30 тыс.т/год.

Взамен ГФУ для сектора огнегасителей в США фирмой 3М разработан озонобезопасный фторкетон (ФК 5-1-12), этот продукт уже имеет коммерческий успех, его производство начато в США и в Китае.

Вторым по масштабам производства и потребления сектором фторорганических соединений является производство фторполимеров и фторкаучуков. Мировое производство фторполимеров в 2015 году превысило 273 тыс.тонн/год, фторэластомеров – 30 тыс.т/год. Прирост объемов производства составляет 3-3,5%, а для некоторых видов фторполимеров - 7-10% в год.

Мощности по производству ПТФЭ в настоящее время в мировой промышленности загружены не полностью, например, в Китае только на ~ 70%. В то же время на рынке растет спрос на плавкие фторполимеры и фторкаучуки.

В связи с развитием водородной энергетики продолжается рост производства и потребления протонопроводящих мембран (типа нафион, аквинион и т.п.) для топливных элементов, а также мембран для электролиза хлористого натрия и разделения воздуха.

Особая роль принадлежит фторсоединениям в медицине. Около 30% современных фармацевтических препаратов содержат фтор это: анестетики, антибиотики, антидепрессанты, противоастматические препараты и др.

Список литературы:

1. В.Г.Барабанов, О.В. Блинова. Путь, проделанный Сторонами Монреальского протокола к Кигалийской поправке, Химическая промышленность, 2018, том 95, стр.315-323

ФТОРОАММОНИЙНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ

Медянкина И.С., Пасечник Л.А.

ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург
lysira90@mail.ru

К техногенному сырью мы относим красный шлам (КШ) глиноземного производства и отходы обогащения титаномагнетитовой руды – хвосты мокрой магнитной сепарации (ХММС), которые могут быть переработаны с целью извлечения ценных компонентов. Применению кислотных и щелочных методов мешает SiO_2 , который присутствует в рассматриваемых отходах в количестве 10-50 % и находится в основных соединениях представляющих собой не вскрытые минералы. Известны разработки по применению гидрофторида аммония (NH_4HF_2) как активного реагента при температуре плавления (выше 100°C) [1] для разложения циркона [2], ильменита [3] и др. Целью нашей работы является применение гидрохимического метода с раствором NH_4HF_2 для разделения компонентов. В наших исследованиях [4, 5] показано, что переработка техногенного сырья возможна как методом спекания, так и гидрохимически.

Выщелачивание техногенного сырья проводили 1-30 % NH_4HF_2 с переводом кремния в раствор в виде $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ с последующим аммиачным гидролизом и осаждением кремнегеля. По реакции гидролитического разложения ГФСА раствором аммиака при pH 8-9 и температуре $25-50^\circ\text{C}$ можно получить аморфный кремнезем высокой чистоты со сферической формой частиц, расчетный диаметр которых составляет 10 нм, удельная площадь поверхности достигает $370\text{ м}^2/\text{г}$. Примесными компонентами являются ультрамелкодисперсные золи малорастворимых соединений кальция, железа, алюминия, оставшихся в кремнийсодержащем растворе после разделения пульпы. Было установлено, что с ростом концентрации реагента до 40 масс. % извлечение кремния увеличивается в 5 раз. При концентрации 10 масс. % увеличение температуры процесса до 90°C позволяет повысить извлечение в 3 раза. Продолжительность процесса на извлечение практически не влияет. На рисунке 1 видно, что степень извлечения увеличивается и достигает 72 %. Для достижения выхода 99 % SiO_2 , наиболее эффективными условиями гидрохимического процесса являются: продолжительность – 2 ч, температура – $90-100^\circ\text{C}$, концентрация NH_4HF_2 в растворе – 20-40 масс. %. Основным преимуществом гидрофторидного метода является доступность регенерации реагента.

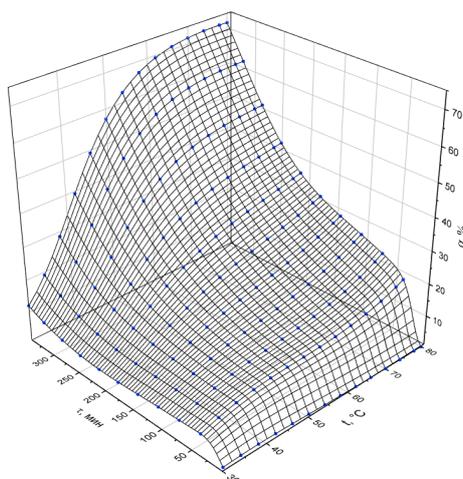


Рис. 1. Зависимость степени фторирования ХММС (α , %) 10 масс. % раствора NH_4HF_2 от времени τ (мин) и температуры t ($^\circ\text{C}$)

Таким образом, предложенная фтороаммонийная технология переработки техногенного сырья может обеспечить получение аморфного кремнезема, соответствующего требованиям ГОСТ 14922–77 на Аэросил, и целого ряда функциональных материалов на его основе.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

Список литературы:

1. Раков Э.Г. // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 15. С. 154.
2. Laptash N., Maslennikova I. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2016. V. 112. Art. 012024.
3. Андреев А.А., Дьяченко А.Н., Крайденко Р.И.// Химическая промышленность сегодня. 2007. № 9. С. 13.
4. Medyankina, I. S., Pasechnik L. A. // ChemChemTech. 2023. Vol. 66. № 2. P. 70.
5. Медянкина, И. С., Скачков В. М., Пасечник Л. А. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2021. № 13. С. 900.

ТЕХНИКО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА СОЗДАНИЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ПОЛУЧЕНИЯ ТРИФТОРИДА БОРА – СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ДЛЯ ИМПОРТОЗАМЕЩАЮЩЕГО ПРОИЗВОДСТВА ИЗОТОПОВ БОРА-10 И БОРА-11

Мухортов Д.А., Костылев А.И., Мазгунова В.А., Исаков А.М.

ООО "Проектно-конструкторское
и производственно-внедренческое предприятие «Деймос ЛТД», г. Санкт-Петербург
Mukhortov@ik-fobos.ru

Специалистами ООО ПК ПВП «Деймос ЛТД» были выполнено технико-экономическое обоснование создания отечественного производства изотопов бора и соединений на их основе с обоснованием оптимального варианта технологии производства с учетом ее освоенности, эффективности (соотношение капитальных затрат, эксплуатационных затрат, себестоимости и качества продукции), возможных технологических и экологических рисков, сырьевой базы. Мощность планируемого импортозамещающего производства, технические требования на создание производства бора-10, бора-11 и соединений на их основе была определена, исходя из анализа технической востребованности продуктов на основе бора-10 (атомная энергетика, радиационная техника) и бора-11 (микроэлектроника), и составила 2000 кг в год бора-10 с обогащением 96% и 2000 кг в год бора-11 с обогащением 99,9%.

В качестве оптимальной технологии производства, с учетом ее освоенности и эффективности, выбрана технология химического изотопного обмена в системе трифторид бора – комплекс трифторида бора с анизолом («анизольная технология»). Указанная технология лежит в основе большинства современных производств изотопов бора: 3M Company (Ceradyne Inc.), США и LLC «National high technology center of Georgia», Грузия.

Для производства изотопов бора с указанной мощностью в качестве сырья требуется порядка 80 тонн в год BF_3 с содержанием основного вещества не менее 99,99 %. При разработке ТЭО был принят вариант приобретения готового BF_3 . При этом, из-за отсутствия в настоящее время действующего отечественного производства BF_3 , рассматривалась поставка импортного сырья, например, из Китая.

Дополнительно специалистами «Деймос ЛТД» были проработаны варианты получения BF_3 для производства изотопов бора из отечественного сырья. В состав производства трифторида бора были включены два основных узла:

- узел получения элементарного фтора электролизом безводного фторида водорода мощностью 68 тонн в год, включающий в себя систему очистки анодного газа и доведения чистоты F_2 до уровня не менее 99,85 %;

- узел получения BF_3 фторированием борсодержащего сырья.

Включение в состав производства узла получения фтора обуславливалось, во-первых, фактической невозможностью транспортировки F_2 , а, во-вторых, отсутствием свободных мощностей у производителей: АО «ГалоПолимер» и предприятий ГК «Росатом».

Для получения BF_3 были рассмотрены две технологические схемы с использованием двух видов борсодержащего сырья: аморфного бора и борной кислоты. Для второго случая в состав установки, кроме реактора фторирования, были включены дополнительные элементы: реактор сушки и разложения борной кислоты с получением борного ангидрида, система разделения трифторида бора и фтора. В обоих случаях, в отличие от ранее разрабатываемых и внедренных технологий получения BF_3 , в качестве аппарата фторирования был выбран реактор с динамическим слоем борсодержащего сырья оригинальной конструкции.

При рассмотрении вопроса получения отечественного фторида бора были разработаны принципиальные технологические схемы получения F_2 и BF_3 , проведены расчеты материальных и тепловых потоков, подобрано стандартное оборудование и разработаны исходные технические требования к

нестандартному оборудованию, разработаны компоновочные схемы размещения оборудования, получены экономические показатели производства: ОПЕХ и САРЕХ.

Список литературы:

1. <https://www.transparencymarketresearch.com/boron-trifluoride-market.html>
2. Д.С. Пашкевич, В.В. Корнилов, Д.А. Мухортов и др. Разработка и внедрение промышленных технологий получения фторсоединений с применением элементного фтора. – Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сборник научных трудов (Юбилейный выпуск). ФГУП "РНЦ "Прикладная химия". СПб. 2009. С. 45.
3. Д.Д. Молдавский, Ю.Б. Куценко, Г.И. Каурова. Фтор. Разработка технологии получения и очистки. Применение // Соединения фтора. Химия, технология, применение. Сборник научных трудов (Юбилейный выпуск). ФГУП "РНЦ "Прикладная химия". СПб. 2009. С.83-88

ОПТИЧЕСКАЯ КЕРАМИКА СО СТРУКТУРОЙ ФТОРАПАТИТА

Назмутдинов М.Д., Пермин Д.А., Мельников С.А., Поздова Т.С.,
Шершикова Е.А.

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород
nazmutdinov@chem.unn.ru

За последние два десятилетия наблюдается существенный прогресс в изготовлении оптических керамических материалов и их применении в качестве активных сред для лазеров, изоляторов Фарадея, сцинтилляторов и т.д. Главным требованием при изготовлении прозрачной керамики является наличие изотропной кристаллической структуры, позволяющей избежать потерь света в следствии двулучепреломления. Таким образом круг соединений сужается до веществ с кубической кристаллической решеткой. Тем не менее, создание анизотропной керамики является привлекательным, поскольку это позволит существенно расширить номенклатуру материалов. Главными требованиями при изготовлении анизотропной оптической керамики являются достижение плотности, близкой к 100 % при ограничении размера зерна на уровне 1/10 от размера рабочих длин волн излучения.

В частности, известно об успешном спекании анизотропной прозрачной керамики на основе фторфосфата кальция (FAP) [1, 2] и фторфосфата стронция (SFAP) [3]. Керамика со структурой фторапатита обладает высокими твердостью, термической стабильностью, химической инертностью и диэлектрическими свойствами. Достигнутое оптическое качество керамик FAP и SFAP, легированных ионами иттербия или неодима, позволило реализовать эффективную лазерную генерацию.

Известно, что керамики FAP и SFAP имеют достаточно узкий диапазон прозрачности в среднем ИК-диапазоне до 5 мкм. Это обусловлено поглощением деформационных колебаний фосфатных групп. С этой точки зрения предпочтительно использовать более тяжелые элементы, образующие анионы, например, известно, что существует структурный аналог фторапатита стронция, в котором фосфат-анионы заменены арсенат-анионами $Sr_5(AsO_4)_3F$ (SFAs). Однако в литературе SFAs не упоминается как оптический материал и его свойства не описаны. Поэтому целью данной работы являлось изготовление оптически прозрачной керамики фторарсената стронция и сравнение его свойств с керамикой из фторфосфата стронция.

Для синтеза нанопорошков SFAs и SFAP использовался метод осаждения из раствора. В качестве осадителя использовался раствор мышьяковой кислоты (для SFAs), гидрофосфата аммония (для SFAP) и фторида аммония, в качестве растворимой соли – нитрат стронция. Кислотность реакционной среды контролировалась добавлением раствора гидроксида аммония. Формирование кристаллической фазы фторарсената и фторфосфата стронция устанавливалось методом рентгенофазового анализа. По уширению рефлексов на рентгенограммах по методу Шеррера рассчитан средний размер кристаллитов, который составил 16,4 нм для SFAs и 18,7 нм для SFAP. С помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что оба порошка состоят из первичных частиц игольчатой формы длиной примерно 100-200 нм. Первичные частицы в порошках образуют кораллоподобные агломераты с перемычками между частицами, что указывает на жесткую структуру этих агломератов.

Порошки спекали методом горячего прессования в вакууме в графитовой пресс-форме диаметром 10 мм при максимальной температуре 1000 °С и одноосном давлении 50 МПа. Плотности, измеренные методом гидростатического взвешивания, составили $4,50 \pm 0,02$ г/см³ для керамики SFAs и $4,09 \pm 0,01$ г/см³ для керамики SFAP, что эквивалентно 99,3 % и 99,1 % от теоретической плотности. Обе керамики имеют плотную структуру, средний размер зерен составляет около 130 нм, что очень близко к среднему размеру частиц в исходных порошках.

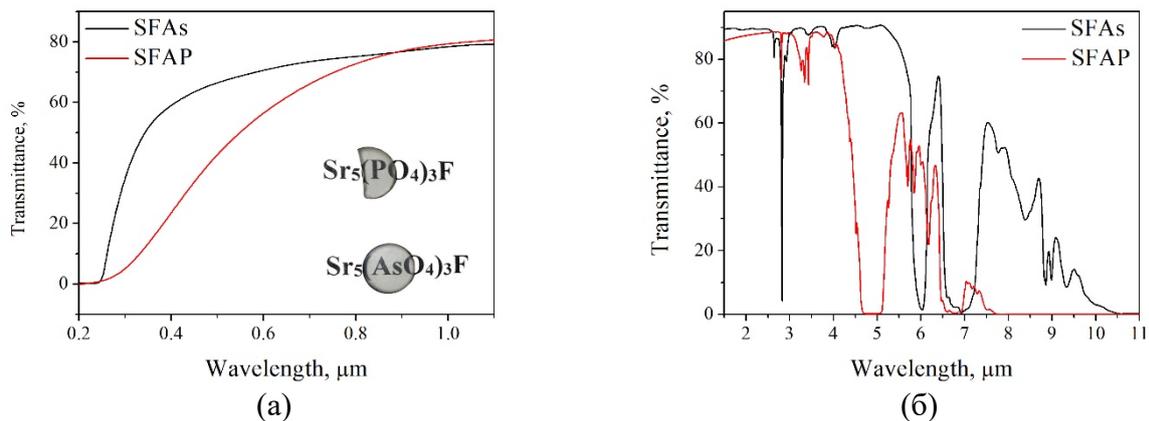


Рис.1. Спектры пропускания керамик SFAs и SFAP в видимом (а) и ИК-(б) диапазонах

Максимальное пропускание в среднем ИК-диапазоне составляет 89,5% для керамики SFAs и 85,8% для керамики SFAP. Керамика SFAs имеет более широкий диапазон прозрачности (до ~6 мкм), чем керамика SFAP (до ~5 мкм). В частности, эту керамику можно использовать в атмосферном окне 4–5 мкм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть государственного задания, проект № FSWR-2023-0025) и программы «Приоритет 2030» университета им. Н.И. Лобачевского, грант № Н-463-99_2021-2023.

Список литературы:

1. Sato, Y.; Arzakantsyan, M.; Akiyama, J.; Taira, T. Anisotropic Yb:FAP Laser Ceramics by Micro-Domain Control. *Opt Mater Express* 2014, 4, 2006, doi:10.1364/OME.4.002006.
2. Akiyama, J.; Sato, Y.; Taira, T. Laser Ceramics with Rare-Earth-Doped Anisotropic Materials. *Opt Lett* 2010, 35, 3598, doi:10.1364/OL.35.003598.
3. Wu, Y. Nanostructured Transparent Ceramics with an Anisotropic Crystalline Structure. *Opt Mater Express* 2014, 4, 2026, doi:10.1364/OME.4.002026.

РАЗРАБОТКА И АПРОБАЦИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ОЧИСТКИ ТЕТРАФТОРИДА ЦИРКОНИЯ

Ожерельев О.А.¹, Буйновский А.С.¹, Федин А.С.²

¹ Северский технологический институт НИЯУ МИФИ, г. Северск

² Северский филиал АО «АТЦ Росатома», г. Северск

OAozherelyev@mephi.ru

Необходимость выяснения «реальных свойств веществ», достижимых при высокой или особо высокой степени их чистоты является актуальной и фундаментальной задачей исследований. Целью работы является научная апробация физико-химической модели сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей 3d-переходных металлов. Фторидная технология переработки циркона, описанная в [1], наряду с существующими хлоридной и содово-экстракционной [2], является конкурентно способным альтернативным вариантом получения ядерно чистого циркония для атомной энергетики. Основными физико-химическими процессами сухой технологии являются фторирование циркона элементарным фтором и сублимационная очистка полученного фторида. В [3] приведены результаты фторирования диоксида циркония и циркона в опытно-промышленных условиях, а в работе [4] описано разделение фторидов циркония и гафния сублимационно-сорбционным методом. В настоящей работе обсуждается физико-химическая модель сублимационной очистки тетрафторида циркония от примесей 3d-переходных металлов.

Оценку эффективности сублимационной очистки тетрафторида циркония предлагается проводить с использованием физико-химической модели процесса, основанной на термодинамическом расчете с последующим применением всей накопленной базы данных [5]. В физико-химическую модель заложены данные по микро- и макрокинетике сублимационной очистки, а также протекающим при сублимации поверхностным процессам, которые получены в результате проведенных ранее исследований. Модель систематизирует базу данных по решению некоторых фундаментальных научных задач по механизму очистки фторидов тугоплавких металлов и одновременно имеет ярко выраженный прикладной технический характер. Пользователь модели получает возможность оценить влияние всех «внешних» факторов, влияющих на показатели очистки, спланировать аналитический контроль, выбрать лабораторные и промышленные схемы и сублиматоры с учетом предполагаемой чистоты и области использования очищенного фторида. Химико-технологическая модель состоит из четырех основных составляющих (см. рис. 1):

- физико-химическая модель процесса сублимационной очистки;
- аппаратно-технологическая модель;
- аналитическая модель;
- справочные и практические приложения.



Рис. 1. Структура химико-технологической модели

Для дополнения уже имеющейся базы данных по сублимационной очистке новыми сведениями, а также апробации физико-химической модели, были проведены исследования сублимационной очистки на гексафторосиликате аммония.

Исследования сублимационной очистки гексафторосиликата аммония были направлены на сбор данных и изучение закономерностей протекания процесса, а также сравнительный анализ с ранее полученными результатами по сублимационной очистке тетрафторида циркония с дополнением химико-технологической модели.

Также в ходе исследований сублимационной очистки гексафторосиликата аммония были опробованы ряд новых вариантов исследований, в частности с использованием многофакторных экспериментов с последующим формированием математической модели, а также с применением предметного моделирования при проведении термических анализов для имитирования геометрических и конструктивных особенностей испарителей-сублиматоров.

Список литературы:

1. Буйновский А.С. Переработка элементным фтором сырья и отходов, содержащих титан, цирконий, гафний: Диссертация на звание доктора технических наук, Томск, 1988, 400 с.
2. Русаков И.Ю. Сублимационные и десублимационные процессы фторидной технологии: Диссертация на звание доктора технических наук, Томск, 2019, 350 с.
3. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л.//Хим. технология. 2010, № 8, С. 474.
4. Русаков И.Ю., Буйновский А.С., Софронов В.Л., Агеева Л.Д.//Изв. вузов. Цветная металлургия, 2016, № 3
5. Ожерельев О.А. Сублимационная очистка фторидов циркония, гафния, титана от примесей 3d-переходных металлов, ISBN 5-02-032459-0, Наука, Новосибирск, 151 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРА И ЛИТИЯ ИЗ ГЕКСАФТОРФОСФАТА ЛИТИЯ И ТЕТРАФТОРБОРАТА ЛИТИЯ ПРИ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И КИСЛОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

Олисов М.А.¹, Пашкевич Д.С.^{1,2}, Плетнёв А.А.¹, Капустин В.В.^{1,3}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого», г. Санкт-Петербург

² ООО «Новые химические продукты», г. Санкт-Петербург

³ АО «РНЦ «Прикладная химия (ГИПХ)», г. Санкт-Петербург

misha.olisov@yandex.ru

В связи с постоянным увеличением производства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), основными компонентами электролита которых являются $LiPF_6$ и $LiBF_4$, актуальной задачей является разработка методов регенерации фтора и лития из электролита отработанных аккумуляторов и замыкания цикла производства и эксплуатации ЛИА по фтору и литию.

Известно, что при взаимодействии $LiPF_6$ и $LiBF_4$ с водой при относительно низкой температуре образуются фторофосфорные и фтороборные кислоты, для нейтрализации которых применяют гидроксид или карбонат кальция и получают не растворимый в воде CaF_2 , который отправляют на полигоны химических отходов, выводя тем самым фтор из технологического цикла.

Ранее авторами расчётами и экспериментами [1, 2] была показана целесообразность и возможность регенерации фтора из целого ряда фторидов в виде HF при их взаимодействии с кислородом и водородосодержащими соединениями в режиме горения, который фактически является высокотемпературным гидролизом фторидов. В этом методе температура в зоне реакции формируется за счёт химического тепловыделения, а стенки реакторного узла достаточно поддерживать при температуре, исключающей конденсацию HF . Известно, что в процессах горения скорость реакции весьма высока, это позволяет получить высокую удельную производительность реактора.

Экспериментами было показано, что при температуре в зоне горения порядка 2000 К при гидролизе некоторых фторидов удаётся получить состав продуктов процесса, близкий к термодинамически равновесному. Поэтому были проведены термодинамические расчёты для реакций взаимодействия $LiPF_6$ и $LiBF_4$ с водой, кислородом и водородосодержащими веществами и расчёты термодинамически равновесных составов веществ в системах элементов $Li-P-F-H-O$, $Li-P-F-H-O-C$, $Li-B-F-H-O$ и $Li-B-F-H-O-C$ для обоснования целесообразности регенерации фтора и лития из $LiPF_6$ и $LiBF_4$ в режиме горения.

Для различных соотношений количеств атомов в системах элементов $Li-P-F-H-O$ и $Li-P-F-H-O$ были проведены расчёты термодинамически равновесных составов веществ с помощью расчётного кода собственной разработки, основанного на поиске минимума энергии Гиббса смеси веществ, и с помощью некоммерческого расчётного кода «АСТРА-4», основанного на поиске максимума энтропии смеси веществ, разработанного в МГТУ им. Н. Э. Баумана. Результаты расчётов с помощью указанных программных комплексов дали схожие результаты.

На рис. 1 приведены термодинамически равновесные составы веществ, рассчитанные с помощью «АСТРА-4» для систем элементов $Li-P-6F-4H-2O$ ($LiPF_6 + 2H_2O$) (а) и $Li-B-4F-4H-2O$ ($LiBF_4 + 2H_2O$) (б) в зависимости от температуры для давления 0,1 МПа. Для упрощения представления результатов на рисунке показаны концентрации тех веществ, концентрация которых в смеси составляла более 1 %.

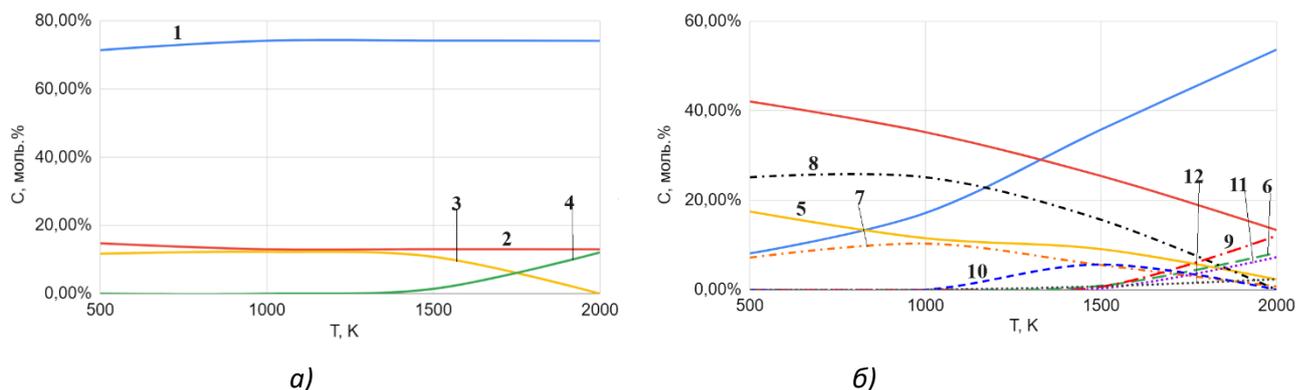


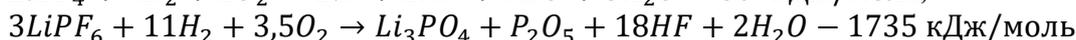
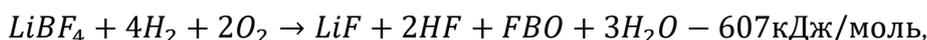
Рис. 1. Концентрация компонентов C (моль. %) в термодинамически равновесной смеси веществ в системе элементов а) $Li-P-6F-2O-4H$ и б) $Li-B-4F-2O-4H$ в зависимости от температуры T :
 1 — $HF_{газ}$; 2 — $H_2O_{газ}$; 3 — $LiPO_3_{конд}$; 4 — $LiPO_3_{конд}$; 5 — $BF_3_{газ}$; 6 — $FBO_{газ}$; 7 — $F_2BOH_{газ}$;
 8 — $LiF_{конд}$; 9 — $LiF_{газ}$; 10 — $LiBO_2_{конд}$; 11 — $LiBO_2_{газ}$; 12 — $HBO_2_{газ}$

На основе результатов проведённых расчётов можно сделать следующие выводы.

Для $LiPF_6$ термодинамически не запрещена полная регенерация фтора в виде HF для всего реального диапазона изменения температуры. Основным литийсодержащим веществом является $LiPO_3$, из которого фторированием элементарным фтором можно получить LiF и PF_5 для дальнейшего синтеза $LiPF_6$.

Для $LiBF_4$ при температуре порядка 2000 К основными фторсодержащими веществами являются HF (72,5 % исходного фтора), LiF (16,3 % исходного фтора) и FBO (11,2 % исходного фтора). Известно, что при температуре ниже 1500 К FBO превращается во $(FBO)_3$, который в свою очередь разлагается при температуре ниже 1200 с образованием BF_3 и B_2O_3 . Основными литийсодержащими веществом являются LiF (62,4 % исходного лития) и $LiBO_2$ (37,6 % исходного лития). Смесь этих веществ можно использовать для получения LiF и BF_3 для дальнейшего синтеза $LiPF_6$.

Термохимическими расчётами было показано, что адиабатическая температура продуктов реакций



без учёта их диссоциации составляет 2150 К и 2172 К. соответственно.

Таким образом, регенерация фтора и лития из $LiPF_6$ и $LiBF_4$ в качестве компонентов отработавшего электролита ЛИА при взаимодействии этих литиевых солей с водородсодержащими веществами и кислородом в режиме горения термодинамически не запрещена.

Список литературы:

1. Pashkevich, D. S. Regeneration of Fluorine in the Form of Hydrogen Fluoride from Volatile Fluorine-Containing Wastes in a Hydrogen-Containing Fuel–Oxygen-Containing Oxidant Flame // Russian journal of physical chemistry B. 2019. Vol. 13, No. 6. P. 993-1003.
2. Pashkevich D.S., Mamaev A.V. Production of hydrogen fluoride by processing fluorine-containing wastes and by-products of modern industries. Southamton, Boston: «WITpress». 2018. Vol. 231. P. 111-123.

ЖИДКОФАЗНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ФТОРОМ

Пашкевич Д.С.¹, Камбур П.С.^{1,2}, Белов Н.А.³, Алентьев А.Ю.³, Мухортов Д.А.²,
Блинов И.А.², Ворошилов Ф.А.⁴, Капустин В.В.^{1,2}

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

²АО «Российский научный центр «Прикладная химия», г. Санкт-Петербург

³Институт Нефтехимического синтеза РАН, г. Москва

⁴Томский политехнический университет, г. Томск

Pashkevich-DS@yandex.ru

Тепловой эффект водородзаместительного фторирования органических веществ фтором составляет величину порядка 10^2 кДж·моль_{F₂}⁻¹. Поэтому при фторировании газообразных и порошкообразных органических соединений, для которых характерна низкая теплопроводность, процесс обычно протекает в режиме горения, когда имеет место не только замещение водорода фтором, но и фторирование всех имеющихся в молекуле связей, а состав продуктов соответствует термодинамически равновесному – в основном HF и CF₄.

В тоже время известно, что фторирование жидких соединений фтором при интенсивном перемешивании, которое обеспечивает хороший теплообмен, удаётся провести в стационарном (близком к изотермическому) тепловом режиме. Например, при газофазном фторировании NH₃ процесс протекает в режиме горения и его основными продуктами являются N₂ и HF, а при фторировании расплава NH₄F·nHF в реакторе с мешалкой удаётся реализовать изотермический режим, основным продуктом которого является NF₃.

Поэтому авторами было предложено изучить возможность водородзаместительного неструктурного фторирования органических соединений фтором в жидкой среде с получением термодинамически неравновесных продуктов, используя в качестве жидкой фазы вещества, достаточно инертные ко фтору и хорошо его растворяющие.

Для этого были выбраны фожалин (смесь перфторированных аминов, которую получают электрохимическим фторированием триаллиламина на Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия») с T_{кип}=128-132 °С, перфтор-1,3-диметилциклогексан (T_{кип}=102 °С), перфтордекалин (T_{кип}=142 °С) (ПФД), растворимость фтора в котором составляет величину порядка 10⁻¹ см_г³·см_ж⁻³ при давлении 0,1 МПа, которые производят на ОАО «ЗМУ КЧХК».

Было показано, что при фторировании трёх указанных жидкостей элементарным фтором в реакторе с высокооборотной мешалкой при температуре 20-120 °С в газовом потоке на выходе из реактора присутствуют CF₄, C₂F₆, а для фожалина и NF₃, что свидетельствует о фторировании углерод-углеродных и углерод-азотных связей. Однако скорость фторирования была пренебрежимо мала и, например, для ПФД составляла величину 1 мкг_{F₂}·с⁻¹·л⁻¹ при 80 °С в предположении, что при разрыве углеродной связи и образовании одной молекулы CF₄ или C₂F₆ расходуются две молекулы F₂.

Первым исследовали жидкофазное фторирование 1,1,1,2-тетрафторэтана CF₃CFH₂ при температуре 80-140 °С в реакторе с высокооборотной мешалкой и с перфтор-1,3-диметилциклогексаном и ПФД в качестве жидкой фазы. Было показано, что основными продуктами процесса являются CF₃CF₂H и CF₃CF₃, а скорость водородзаместительного фторирования при 80 °С составляла величину порядка единиц мкг_{F₂}·с⁻¹·л⁻¹. Скорость фторирования углеродной связи в двухуглеродной молекуле была не менее, чем в 10 раз ниже скорости водородзаместительного фторирования. При этом, вероятно, фторировался C₂F₆, т.к. из моноуглеродных молекул в реакционной смеси был обнаружен только CF₄.

Метан фторировали при температуре 40-80 °С в реакторе с высокооборотной мешалкой в среде ПФД. Были получены в сравнимых количествах CFH₃, CF₂H₂ и CF₃H (скорость фторирования порядка 1 мкг_{F₂}·с⁻¹·л⁻¹), а выход CF₄ был более, чем в 10 раз ниже выхода других фторметанов. В то же время при газофазном взаимодействии CH₄ и F₂ формировался режим диффузионного горения, продуктами которого были практически только HF и CF₄.

Авторами были проведены исследования фторирования порошкообразных поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида, этилцеллюлозы и ацетилцеллюлозы, полистирола, диспергированных в ПФД с помощью ультразвука, при температуре 15-90 °С и барботировании фтор-азотной смеси в суспензию в течение десятков и сотен минут.

При исследовании фторированного поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксида (молекулярный вес 50 кДа, характерный размер частиц порядка 100 мкм) было показано замещение водорода фтором и последующее насыщение фтором ароматического кольца. Деструкция полимерных цепей не была обнаружена. Продукт глубокого фторирования - поли (перфторциклогексениловый эфир) – растворялся в ПФД.

Исследование фторированных образцов этил- и ацетилцеллюлозы (50 кДа, удельная площадь поверхности 3,3 и 2,5 м²·г⁻¹ соответственно) показало селективное водородзаместительное фторирование метильных групп в этих полимерах.

Для полистирола было показано недеструктивное водородзаместительное фторирование как в основной полимерной цепи, так и в бензольном кольце при сохранении ароматической С-С-связи.

При модификации полимерных мембран газообразным фтором разогрев мембраны при её толщине порядка 100 мкм может достигать сотен градусов при толщине фторированного слоя порядка единиц микрометров. Это приводит к деструкции основной цепи полимера и нарушению сплошности фторированного слоя на его поверхности.

Поэтому была проведена серия опытов по фторированию плёнок из полинорборнена, ацетата целлюлозы, поливинилтриметилсилана и полибензодиоксана РИМ-1 в среде ПФД при комнатной температуре при барботировании фтор-азотной смеси. Такая методика позволяет обеспечить изотермический режим фторирования, т.к. жидкость охлаждает фторируемую плёнку – температуропроводность полимеров и ПФД одного порядка, масса ПФД в аппарате фторирования гораздо выше массы фторируемой плёнки и жидкость циркулирует, увлекаемая всплывающими газовыми пузырями.

Для всех перечисленных полимеров было показано, что протекает в основном водородзаместительное фторирование и при временах фторирования порядка десятков минут толщина фторированного слоя составляет единицы микрометров.

Таким образом, для различных органических соединений была показана возможность недеструктивного водородзаместительного фторирования элементарным фтором в газожидкостной системе с использованием перфторированных жидкостей.

ТРАНСПОРТНЫЕ, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ С ВЕРХНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ РАСТВОРЕНИЯ

Поволоцкий И.И.¹, Волосников Д.В.¹, Котов А.Н.¹, Старостин А.А.¹, Губин А.А.^{1,2}

¹Институт теплофизики УрО РАН, г. Екатеринбург

²Уральский федеральный университет имени первого

Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург

iliyapov@rambler.ru

Эффективность многих технологических процессов зависит от степени изученности поведения свойств рабочих тел в практически важном диапазоне температуры, давления и концентрации. В большинстве технических приложений рабочими телами служат двух- и многокомпонентные растворы, а также эмульсии и суспензии. Знание свойств реакционно-способной смеси и тенденции их изменения в ходе реакции является ключевым условием осуществимости технологического процесса. В качестве примера укажем технологию прямого получения суспензии полимера синтезом в среде перфторированных углеводородов с последующей заменой дисперсионной среды. Данная технология нацелена на получение современных противотурбулентных присадок (ПТП), способствующих подавлению турбулентности при транспортировке нефти по сети трубопроводов и снижению гидродинамических потерь [1]. Наиболее эффективным методом подавления турбулентности является использование эффекта Томса [2], который заключается в том, что добавление в маловязкую среду определенных добавок в крайне малой концентрации резко снижает гидродинамическое сопротивление течению в области больших чисел Рейнольдса [3]. Поскольку эффект снижения гидродинамического сопротивления проявляется более явно с увеличением длины полимерной цепи, то основной задачей при синтезе добавок является достижение максимально возможных степеней полимеризации молекулы.

К свойствам ПТП предъявляются определенные требования, связанные с особенностями их транспортировки и ввода в поток нефти в форме, наиболее удобной для конструкции используемого оборудования. Для получения полимерной суспензии с заданными свойствами, такими как дисперсность и молекулярная масса, необходимо создать оптимальные условия для полимеризации, сохранив технологичность процесса. В связи с этим нами запланировано изучение теплоотдачи, оптических и диэлектрических свойств, а также фазового равновесия существенно не идеального бинарного раствора «непредельный углеводород - фторуглерод», который является реакционной средой для синтеза ПТП. По нашим оценкам, такой системе свойственно наличие верхней критической температуры растворения (ВКТР) [4]. Таким образом, для эффективного синтеза ПТП важно разработать методики мониторинга состояния реакционной среды для своевременного предотвращения фазового перехода по механизму жидкость-жидкость и последующей аварийной остановки процесса синтеза.

Для изучения диэлектрических, транспортных и оптических свойств и определения линии фазового разделения по механизму жидкость-жидкость применялись три методики: измерение диэлектрической проницаемости ёмкостным датчиком, двухимпульсный нагрев проволочного зонда [5] и оптоволоконная терморекфлектометрия [6].

Метод двухимпульсного нагрева проволочного зонда позволяет создавать контролируемый перегрев в веществе и отслеживать отклик системы на импульсное тепловыделение при изменении мощности нагрева зонда во времени. Это дает возможность осуществить заход в область перегретых состояний, то есть за линию равновесия жидкость-пар, где перенос тепла чувствителен к фазовому состоянию раствора и малому изменению его состава. Сопоставление данных о переносе тепла в чистых компонентах и их растворах в двухфазной и гомогенной областях даёт возможность оценить влияние расщепления раствора на интенсивность теплопереноса в перегретых состояниях.

Методикой волоконно-оптической рефлектометрии исследуется изменение плотности среды по интенсивности отраженного сигнала, используя лазерный источник излучения с волоконным выходом. Излучение передается по световоду к образцу в малогабаритной измерительной ячейке. Используется

стандартный кварцевый одномодовый световод. Отраженное от торца световода зондирующее излучение распространяется по световоду в обратном направлении, отделяется от падающих лучей элементами волоконной системы и подается на фотоприемное устройство, преобразующее оптический сигнал в цифровой вид, пригодный для дальнейшего анализа с помощью компьютера.

Предложенные методики могут быть использованы для мониторинга расслаивания растворов в непрозрачных реакторах для систем непределенный углеводород – фторуглерод. Они позволяют на ранних этапах зарегистрировать начало фазового перехода на более ранних этапах, чем это возможно при визуальном контроле. Возможность заблаговременного обнаружения начала расслаивания позволяет своевременно изменить условия синтеза для увеличения выхода готового продукта.

Список литературы:

1. Русинов П.Г., Балашов А.В., Нифантьев И.Э. // Пат. РФ 2579583, опубл. 10.04.2016, Бюл. №10.
2. Lockett F.J. // Nature. 1969. V. 222. № 5197. P. 937-939.
3. Гольянов А.И., Жолобов В.В., Несын Г.В., Семин С.Л., Ширяев А.М. // Наука и технологии трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов. 2012. № 2(6). С. 80-87.
4. Тагер А.А., Адамова Л.В. // Успехи химии. 1980. Т. 49, № 5. С. 618-635.
5. Volosnikov D.V., Povolotskiy I.I., Skripov P.V. // Appl. Therm. Eng. 2024. V. 236. P. 121532.
6. Kotov A.N.; Gurashkin A.L.; Starostin A.A.; Lukianov K.V.; Skripov P.V. // Energies 2023. V 16. P. 6966.

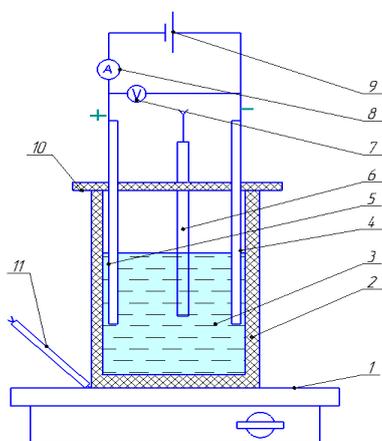
ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ НА ВОЛЬТ-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА

Ткачук С.А., Софронов В.Л., Макаеев Ю.Н., Житков С.А.

Северский технологический институт – филиал ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Северск

В атомной промышленности важную роль играет фтор, который используется в качестве реагента для синтеза уранового топлива. Основным способом производства фтора является среднетемпературный (~100 °С) электролиз (СТЭ) расплава трифторида калия, который образуется при насыщении расплава $KF \cdot 2HF$ фтороводородом до содержания 36,0–43,0% мас. HF [1-2]. На процесс электролиза влияет множество прямых и косвенных факторов, которые стоит рассматривать как в отдельности, так и в совокупности.

В процессе электролиза выделяется фтор, в среде которого конструкционные материалы электролизера подвергаются коррозии, вследствие чего происходит загрязнение электролита металлическими примесями (Fe, Cu, Ni, Mg и другими). В присутствии примесей в электролите существенно возрастают расходы энергии и одновременно уменьшается выход целевого продукта по току и качество получаемого фтора. В работе рассматривается влияние примесей на вольтамперные (ВА) характеристики процесса получения фтора. Исследованы ВА характеристики процесса при различных температурах и концентрациях примесей в электролите. При этом концентрацию примесей в электролите меняли путем их добавления в электролит электрохимическим методом. Исследования влияния примесей на ВА характеристики процесса получения фтора проводили на опытной установке, схема которой представлена на рис. 1.



1 – электроплитка, 2, 10 – корпус и крышка тефлоновые, 3 – электролит, 4 – катод СтЗ, 5 – анод коксовый, 6, 11 – термометры, 7, 8 – вольтметр и амперметр, 9 – источник тока

Рис.1. Схема опытной электролизной установки

На рис. 2 представлены зависимости плотности тока от напряжения, содержащем различные количества примеси железа в электролите при температурах процесса электролиза от 85 до 100⁰С.

Из сравнения графиков, представленных на рис. 2, видно, что при увеличении концентрации железа в электролите с 0,14% мас. до 0,33% мас. снижение плотности тока на аноде возрастает с 15-20% до 45-60% в зависимости от концентрации железа, температуры процесса электролиза и концентрации фтороводорода в электролите.

Зависимости плотности тока от напряжения, содержащем различные количества примесей никеля, магния и меди имеют аналогичный вид и снижение анодной плотности тока при увеличении содержания этих примесей в электролите также возрастает с 15-20% до 45-60%.

Отсюда следует, что задача поддержания электролита в «чистом» состоянии по исследованным примесям железа, никеля, магния и меди является одной из самых актуальных.

После обработки опытных данных по методу наименьших квадратов получили регрессионные уравнения зависимости плотности тока от напряжения процесса электролиза при различном содержании примесей в электролите, содержании фтороводорода в электролите и температуры процесса.

При этом основной лимитирующей примесью является железо. так как большинство конструкционных элементов электролизера изготовлены из Ст.3.

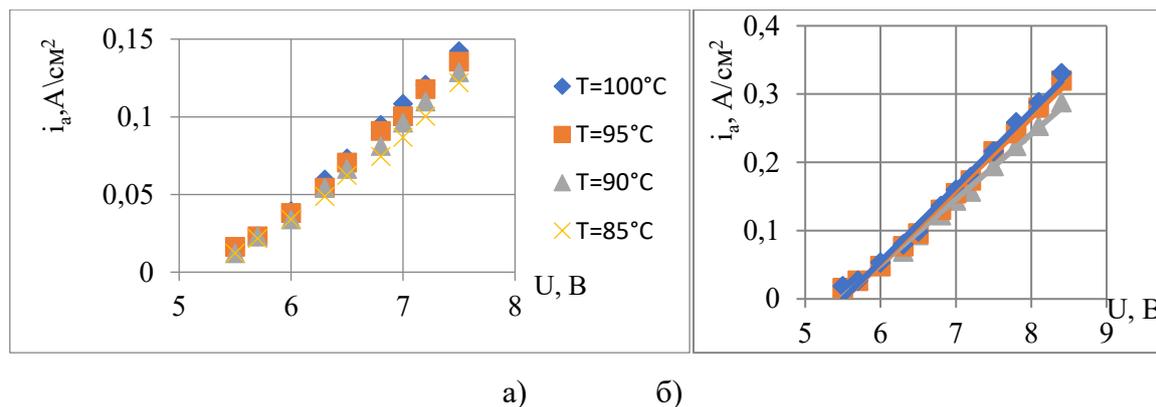


Рис. 2. Зависимость плотности тока от напряжения в электролите, содержащем а) [Fe] – 0,33% мас. и [HF] – 39,7% мас., б) [Fe] – 0,14% мас. и [HF] – 39,7% мас.

Исследования анодного растворения Fe, Cu, Ni, Mg. Для анодного растворения железа (Ст.3, содержание железа 99,0-99,5% мас.), никеля (НП2, содержание никеля не менее 99,5% мас.), меди (содержание меди не менее 99,5% мас.) и магния (МА2-1 содержание магния не менее 98,0 % мас.) использовали электролит $KF \cdot 2HF$. Эксперименты проводили на опытной установке, приведенной на рис. 1. Площадь анода, погруженного в электролит была равна 5 см². В качестве анода использовали металлические пластины из приведенных выше металлов. Исходные содержания фтороводорода, железа и никеля в электролите по данным химических анализов соответственно составляли:

$[HF] = 40,7\%$, $[Fe] = 0,048\%$, $[Ni] = 0,005\%$ мас.

Исследования проводили при силе тока 1 А, температуре процесса 95-105°C, изменении напряжения от 0 до потенциала растворения материала.

Определения железа и никеля проводили по фотометрической методике ИА 60-25-040-2011, а магния и меди – спектральным методом. Экспериментально установили, что анодное растворение железа происходит при напряжениях 29 В и выше, никеля – 8 В и выше, меди – 45 В и выше, магния – 70 В и выше.

Экспериментальные исследования и расчеты коррозионных разрушений металлических анодов показали:

- анодное растворение железа происходит в количествах, близких к стехиометрическим, рассчитанным по закону Фарадея;

- анодное растворение никеля начинается при невысоких напряжениях, т.е. рабочих напряжениях процесса электролизного получения фтора, и происходит в количествах, значительно меньших теоретических (не более 20% от теоретических), поэтому требуется контроль содержания никеля в электролите по данным химического анализа;

- анодные растворения меди и магния происходят в количествах, близких к стехиометрическим.

Таким образом, процессы анодного растворения Fe, Cu и Mg особенно интенсивно будут протекать при анодных эффектах, когда резко повышается напряжение процесса электролиза, поэтому требуется постоянный (или периодический) контроль их содержания в электролите и проводить очистку электролита от примесей. Так как увеличение содержания этих примесей в электролите приводит к значительному снижению анодной плотности тока и соответственно к увеличению энергетических затрат на производство фтора.

Список литературы:

1. Рысс И.Г. Химия фтора и его неорганических соединений М., 1956.- 718 с.
2. Беляев В.М. Механизм и кинетика электродных процессов при электролизе расплава $KF \cdot nHF$ // Известия Томского политехнического университета. – 2003. № 6. – С. 85-90.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГЕНЕРАЦИИ ФТОРА ИЗ ОБЕДНЁННОГО ГЕКСАФТОРИДА УРАНА ПРИ ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ВЕЩЕСТВАМИ И КИСЛОРОДОМ В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ

**Федорова Т.А.², Пашкевич Д.С.^{1,2}, Зимин А.Р.², Баженов Д.А.^{3,4},
Камбур П.С.^{1,2,5}, Алексеев Ю.И.¹, Петров В.Б.^{1,5}, Мухортов Д.А.¹,
Капустин В.В.^{1,2,5}, Смолкин П.А.³, Попов П.А.⁶**

¹ ООО «Новые химические продукты», г. Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

³ АО «Сибирский химический комбинат», г. Северск

⁴ ООО «Центротех-Инжиниринг», г. Санкт-Петербург

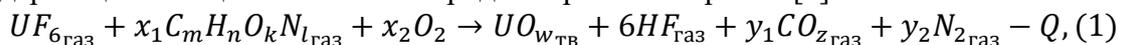
⁵ АО «РНЦ «Прикладная химия»», г. Санкт-Петербург

⁶ Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

tan.fedorova2014@yandex.ru

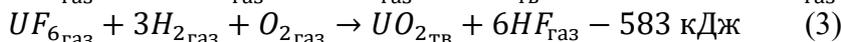
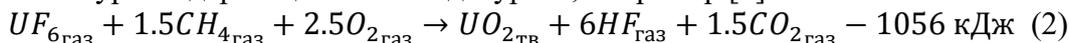
При изотопном обогащении природного урана в качестве побочного продукта образуется гексафторид урана, обеднённого по U-235 (ОГФУ). В России накоплено до 1 млн. тонн этого вещества. Поэтому целесообразно разработать конкурентоспособную технологию регенерации фтора из UF₆ для замыкания ядерного топливного цикла по фтору.

Одним из направлений исследований является получение HF из ОГФУ при его взаимодействии с водородсодержащими веществами и кислородом в режиме горения [1]:



где $C_m H_n O_k N_l$ – летучее водородсодержащее вещество, $n > 0, m \geq 0, k \geq 0, l \geq 0, nx_1 \geq 6, x_2 > 2, z = 1, 2$.

Расчётами термодинамически равновесных составов для систем элементов U-H-O-F и U-H-F-O-C показано, что при температуре выше 1150 К основным фторсодержащим веществом является HF, а основными урансодержащими – оксиды урана, например [2]:



Тепловые эффекты реакций (2) и (3) таковы, что адиабатическая температура их продуктов без учёта диссоциации составляет 3281К и 2542К соответственно. Таким образом, процессы (2) и (3) могут быть реализованы в режиме горения, когда условия по температуре в зоне реакции создаются за счёт химического тепловыделения, стенки реактора типа «туннельная горелка» могут иметь относительно низкую температуру, а удельная производительность реактора весьма высока.

Для экспериментального исследования процессов (2) и (3) в режиме горения была создана пилотная установка с вертикальным реактором типа «туннельная горелка» внутренним диаметром 142 мм с термостатированной при 90 °С стенкой и с двухкомпонентной коаксиальной цилиндрической форсункой в верхней части. При проведении экспериментов с расходом ОГФУ от 1 до 7 г/с в условиях по соотношению исходных веществ, близких к (2) и (3), было показано, что формируется устойчивый фронт горения, который инициировали с помощью самовоспламеняющейся пары фтор-аммиак. В качестве продуктов процесса горения были получены оксиды урана (UO₂, U₃O₈) и плавиковая кислота концентрацией 95 %. Остаточное содержание ковалентно связанного фтора в оксидах урана в виде UF₄ и UO₂F₂ в режимах, близких к оптимальным, не превышало 1% при разделении газовой и твёрдой фаз при температуре порядка 80-90 °С.

Для процессов (2) и (3) была построена математическая модель диффузионного турбулентного горения, основанная на дифференциальных уравнениях движения, неразрывности, переноса

кинетической энергии турбулентности, переноса удельной скорости диссипации кинетической энергии турбулентности, диффузии, переноса теплового излучения, энергии. Для расчета скорости химической реакции использована модель дробления вихрей (диффузионная кинетическая модель). Движущуюся сплошную среду рассматривали, как несжимаемую – число Маха менее 0.5. Частицы оксидов урана, размер которых в опытах составил величину порядка 1 мкм, рассматривали «вмороженными» в поток. Модель реализована в программном комплексе «Ansys Fluent 2019 R3». Верифицировали модель на основе экспериментальных данных по измерению температуры, настраивая блок теплообмена излучением, в котором использовали модель серого газа.

На основе численных экспериментов были получены поля параметров процессов (2) и (3) в реакторе внутренним диаметром 142 мм. В том числе было показано, что максимальная температура в зоне реакции составляет величины 2054К при расходе ОГФУ 3 г/с для процесса (2) и 1847-1940К для процесса (3) при изменении расхода ОГФУ от 3 до 7 г/с с 15–20%-м избытком водорода и кислорода, для которых были проведены эксперименты на пилотной установке. Для указанных расходов ОГФУ для процессов (2) и (3) глубина конверсии ОГФУ 99% достигается на расстоянии 0.13 м и 0.08-0.1 м от устья форсунки, характерный размер зоны рециркуляционных течений составляет 0.37 м и 0.39-0.42 м соответственно, среднемассовая температура потока 1000 К достигается на расстоянии 0.3–0.35 м для процесса (2) и 0.25-0.28м для процесса (3) от устья форсунки.

Удельная производительность реактора, рассчитанная по объёму внутри изоповерхности, соответствующей 99%-му превращению ОГФУ, для (2) при расходе ОГФУ 3 г/с составляет 24 кг/с·м³, а для (3) – 172–414 кг/с·м³ при изменении расхода от 3 до 7 г/с.

Созданная и верифицированная математическая модель позволяет масштабировать реактор типа «туннельная горелка» при промышленной реализации процессов (2) и (3).

Таким образом, в результате расчётных и экспериментальных исследований созданы научные основы технологии регенерации фтора из ОГФУ при его взаимодействии с водородсодержащими веществами и O₂ в режиме горения, на основе которых может быть создано производство HF, что позволит замкнуть ядерный топливный цикл по фтору.

Список литературы:

1. Пашкевич Д. С., Алексеев Ю. И., Мухортов Д. А. и др. // Инженерно-физический журнал 2021. Т.94, №5, С. 1335.
2. Пашкевич Д. С., Зимин А. Р., Капустин В. В. и др.// Инженерно-физический журнал 2021. Т.94, №4, С. 987.

ПОКРЫТИЯ И МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОКРЫТИЙ ИЗ ПВДФ

Фоменко Ю.А.¹, Виладчева Ю.Ю.¹, Горбунов Р.О.¹, Лысенко А.А.²

¹ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург

²ФГОУ ВО «СПбГУПТД», г. Санкт-Петербург

nauka@plastpolymer.com

Поливинилиденфторид (ПВДФ) один из самых твердых фторполимеров, обладает исключительной атмосферостойкостью, стойкостью к радиационному и ультрафиолетовому излучению, абразивостойкостью, грязеотталкивающими свойствами, химической устойчивостью в агрессивных средах [1]. Благодаря такому комплексу свойств, ПВДФ широко используется в качестве покрытий: в медицине – для производства имплантов, в строительстве – для защиты облицовочных панелей от разрушения при механическом и химическом воздействии, в технике – в качестве химически стойких и уплотнительных материалов.

Исследована структура материалов для покрытий: суспензия Ф-2МСД (ТУ2241-056-00203521-2005), лак Ф-2М-Д (ТУ 6-05-1884-80) производства ОАО «Пластполимер», порошок Ф-2М марок В и Д (ТУ 6-05-1781-84) производства АО «ГалоПолимер» во взаимосвязи с физико-механическими свойствами получаемых из этих материалов покрытий.

Основные свойства покрытий, полученных из ПВДФ методом полива суспензии и лака, а также порошковым напылением (трибостатическим способом), представлены в таблице 1.

Таблица 1. Основные свойства пленок и пластин, изготовленных из ПВДФ

Свойство	Покрытия из			Прессованная пластина	
	Суспензии Ф-2МСД (образец 1)	Лака Ф-2М-Д	Порошка Ф2М-Д	Ф2М-В	Ф2М-Д
Толщина, мкм	100 (75)	14	170	1500	1500
Количество слоев	4 (5)	3	1	-	-
Прочность при разрыве, МПа	33 (20)	35	39	49	46
Относительное удлинение при разрыве, %	414 (24)	275	16	467	480
Температура формирования/ время, °С/мин	250/30	250/30	280/60	205/10	205/10

Для изучения структуры лака, суспензии, и порошка ПВДФ применили методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и лазерного анализа (ЛА). Образцы для СЭМ лака и суспензии (разбавленные в 1 000 раз) готовили высаживанием на алюминиевую подложку и сушили на воздухе. ЛА всех образцов проводили в спиртовом растворе с обработкой ультразвуком.

Результаты исследования материалов для покрытий представлены на рисунке 1. На фотографиях суспензии, полученных на СЭМ видны частицы нанометрового размера и их агрегаты. Для суспензии на кривых распределения размеров частиц полученных ЛА (рис.к 1,б) наноразмерные частицы не фиксируются. Соотношение растворителей в дисперсной фазе суспензии оказывает влияние на количество и распределение агрегатов по размерам, а также на свойства покрытий, сформированных в одинаковых условиях.

В образце 1 суспензии Ф-2МСД содержание ДМФА выше, чем в образце 2 (рис. 1, а); можно видеть, что при повышении содержания ДМФА количество крупных агрегатов снижается, а мелких (размером менее 150 мкм) – увеличивается (образец 1, рис. 1,б). При этом, прочность образца 1 на 36 % выше прочности образца 2, но на 60 % ниже прочности исходного полимера (Ф-2М-В) и на 40 % ниже прочности покрытия, сформированного из суспензии по ТУ2241-056-00203521-2005 (Таблица 1).

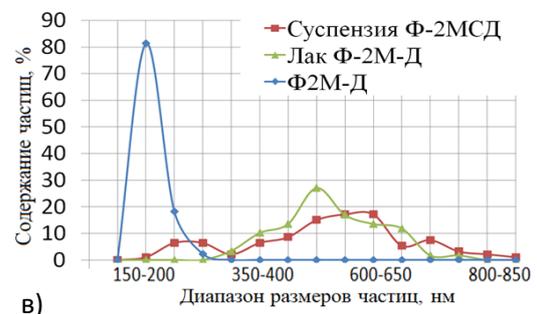
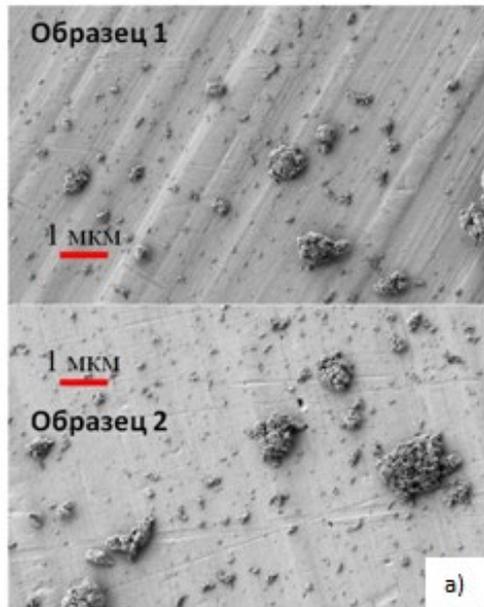


Рис. 1. ПВДФ: а) фотографии суспензии с СЭМ увеличение 2 000 раз, б) распределение размеров частиц агрегатов в образцах суспензии по данным ЛА, в) распределение размеров первичных частиц агрегатов по данным СЭМ

Размер первичных частиц ПВДФ в лаке и суспензии по результатам СЭМ (рис. 1, в) находится в диапазоне 150 ÷ 900 нм, средний размер – 475 нм. Размер первичных частиц исходного порошка находится в диапазоне 100 ÷ 250 нм, средний размер 145 нм. По-видимому, первичные частицы в дисперсной фазе набухают. Отмечено некоторое снижение прочности покрытий, полученных из суспензии, лака, и методом порошкового напыления (Таблица 1) по отношению к прочности исходного ПВДФ (прессованные пластины). При этом покрытия обладают высокими физико-механическими характеристиками, независимо от способа их изготовления. Результаты исследования полезны для выбора способа получения состава и вида материала для формирования покрытия.

Работа выполнена с использованием оборудования ресурсного центра МРЦ по направлению "Нанотехнологии", Научный парк СпбГУ.

Список литературы:

1. Защитные покрытия и футеровки на основе термопластов // Ю.А. Мулин, Ю.А. Паншин, Н.А. Бугоркова, Н.Е. Явзина. Л.: «Химия». 1984. 176 с.

СИНТЕЗ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ОКСИДНЫХ, ОКСОФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ ИСКУССТВЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Цветников А.К., Матвеев Л.А., Курявый В.Г., Опра Д.П., Соколов А.А., Егоркин В.С., Устинов А.Ю., Синябрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток
tsvetnikov@ich.dvo.ru

Необходимость создания новых материалов на основе фторированных возобновляемых природных полимеров на примере древесины, целлюлозы, гидролизного лигнина, а также интеркалированных соединений графита, оксидов графена и углеродных нанотрубок весьма актуальна и ранее была подтверждена рядом исследований [1-5]. Установлена взаимосвязь условий фторирования (температура, давление и концентрация фтора в инертном газе) элементарным фтором природных и искусственных полимеров с их энергетическими параметрами в составе катодов литиевых и натриевых химических источников тока (ХИТ), пьезоэлектрическими свойствами, а так же с поверхностной энергией и, как следствие, гидрофобностью ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена. Источником газобразного фтора чистоты 99,95% является генератор фтора «Generation-F™ 80» (рис. 1а). Изготовлены опытная (рис. 1б1) и пилотная (рис. 1б2) установки для определения оптимальных параметров процесса получения катодных и гидрофобных материалов.



а



б

Рис. 1. Генератор фтора «Generation-F™ 80» (а). Установки для газофазного фторирования полимеров (б): опытная (1) пилотная (2).

Степень фторирования гидролизного лигнина (ГЛ) определяли методом энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектроскопии (ЭДС). Установлено, что по мере увеличения температуры фторирования количество фтора возрастает от 7,5 вес. % при комнатной температуре до 32,5 вес.% при 120°C. Количество кислорода в лигнине при этом падает от 38 вес.% до 12,5 вес.%. Количество углерода остается практически неизменным и составляет 54%. Установление механизма фторирования и характера замещения функциональных групп ГЛ различных степеней фторирования осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Определено, что значение удельной разрядной емкости литиевых ХИТ для фторлигнина и фторполифепана (очищенного лигнина) около 400 и 360 мА·ч/г соответственно.

Изучение химического состава поверхности частиц фторированной хвойной древесины (ХД) методом ЭДС позволило установить, что по мере увеличения температуры фторирования количество фтора возрастает от 25,6 вес. % при температуре 50°C до 34,7 вес.% при 120°C. Методом РФЭС были проведены исследования ХД исходной и различных степеней фторирования. Приведены данные

энергий связи углерода, кислорода в древесине и фтора во фторированной древесине (ФД), содержащей более 30 вес.% фтора.

Установлены оптимальные параметры синтеза предельно фторированного гидролизного лигнина гречневой шелухи (ГЛГШ), материала для перспективных катодов литиевых ХИТ $C_9O_3F_9$. С целью сравнения результатов фторирования лигнинов и чистых углеродных материалов было проведено фторирование многослойных углеродных нанотрубок при равных условиях с ГЛГШ. По данным ЭДС и РФЭС химический состав фторированных нанотрубок соответствует формуле $CF_{0,7}$.

Синтезированы производные гидролизованного лигнина путем его пиролиза под высоким вакуумом при $350^\circ C$, $600^\circ C$ и $1000^\circ C$. Модифицированный Auger-параметр (1342.3 ± 0.1 eV) спектра фтора лигнина, обожженного при $1000^\circ C$ и фторированного при $60^\circ C$, показывает полу-ионный тип связи C–F. Установлено, что мощность катодов на основе отожженного при $1000^\circ C$ гидролизного лигнина повышается и достигает 560 мА·ч/г (относительно Li^+ / Li).

Установлены оптимальные параметры синтеза фторированного целлюлозного волокна различной степени карбонизации для перспективных катодов литиевых ХИТ с высоким содержанием кислорода и фтора $C_6F_5O_2$.

Синтезированы оксиды графена (ОГ) в гелеобразной форме и на их основе получены плёнки ксерогелей ОГ. Фторирование плёнок ОГ элементарным фтором позволило получить катодные материалы для натриевых ХИТ. Испытания показали перспективность использования фторированных ОГ не только в первичных источниках тока, но и во вторичных.

Фторирование двойных концевых связей ультрадисперсного политетрафторэтилена снижает поверхностную энергию до $11,0$ мДж/м² и существенно влияет на трибологические свойства полимера.

Список литературы:

1. Способ получения фторированного углеродного материала: пат. 2036135 РФ, МКИ⁶ C01B 31/00 / Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. Опубл. 27.05.1995. 3 с.: ил.
2. Пьезоэлектрический материал: А. с. № 1510635 РФ, МКИ⁴ H01L 41/18/ Цветников А.К., Глухома-нюк Г.Г., Волков Д.А. (РФ).-5 с.: ил. (ДЕП), опубл. 5.12.1987 г.
3. Цветников А.К. Термоградиентный метод синтеза нано- и микродисперсных фторуглеродных материалов. Свойства и применение // Вестник ДВО РАН. 2009. № 2. С. 18–22.
4. Способ получения катодного материала для химических источников тока. Цветников А.К., Опра Д.П., Матвеев Л.А., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В., Сергиенко В.И. П. №2482571, опубликован 20.05.2013.
5. Опра Д.П., Цветников А.К., Синебрюхов С.Л., Сергиенко В.И., Гнеденков С.В. Электродные материалы с улучшенными характеристиками для литиевых и натриевых электрохимических источников тока: результаты и перспективы // Вестник ДВО РАН, 2021. №5.С. 65-78.

ПОСТЕРНЫЕ ДОКЛАДЫ

КИНЕТИЧЕСКИЕ, МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ГИДРОФОБНО-КАПИЛЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИЭФИРНО-ВИСКОЗНОГО НЕТКАНОГО МАТЕРИАЛА ПРОДУКТАМИ ПЛАЗМЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОКТАФТОРЦИКЛОБУТАНА

**Гракович П.Н., Стратанович В.А., Иванов Л.Ф., Шелестова В.А.,
Макаренко В.М., Брель Д.В., Ломач В.А.**

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси,
246050, г. Гомель, Беларусь
vitalystratanovich.mpri@gmail.com

Вискозно-полиэфирные материалы, получаемые по технологии «Спанлейс», обладают рядом ценных характеристик [1, 2], однако являются гидрофильными, что существенно ограничивает область их практического применения. В этой связи придание эффекта длительно сохраняющейся гидрофобности, а также изучение кинетико-морфологических и физико-химических особенностей процесса гидрофобизации представляет научную-практическую интерес. В рамках настоящей работы рассматривается модифицирование вискозно-полиэфирных нетканых материалов продуктами полимеризации октафторциклобутана в емкостно-связанной низкотемпературной плазме [3, 4].

Методическая база

В данной работе использован нетканый материал, представляющий собой смесь полиэфирных и вискозных волокон в пропорции 20:80 (технология «Спанлейс») толщиной 0,25 мм и поверхностной плотностью порядка 40 г/м²

Плазмохимическую обработку проводили в тлеющем разряде в среде октафторциклобутана (фреон R318, ОФЦБ, C₄F₈) при давлениях 13...15 Па. Более подробно режимы описаны в [5]. Толщину и скорость роста формируемых слоев фиксировали с помощью кварцевых массочувствительных резонаторов [6].

Определяли краевой угол смачивания (КУС) и угол скатывания тестовых жидкостей: глицерина ЧДА (ГОСТ 6259-75) и дистиллированной воды фиксированного объема (10 мкл).

Электронно-микроскопические исследования (РЭМ), оценку химического и молекулярного состава проводили на растровом (сканирующем) электронном микроскопе «VEGA II LSH» с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 250 ADD, РФЭ-спектрометре PHI Quantera II Scanning XPS microprobe и ИК-Фурье спектрофотометре NICOLET 5700 FT-IR соответственно.

Капиллярность оценивали по ГОСТ Р 54872–2011, а также по приращению массы в единицу времени непрерывно взвешиваемого образца, погруженного в резервуар с дистиллированной водой.

Экспериментальные результаты и выводы

Установлено, что зависимость толщин формируемых слоев от длительности экспозиции в разряде имеет близкий к линейному характер, что подразумевает постепенный переход от чешуйчато-островковых фрагментов к более сплошным агломерациям, Увеличение их количества и размеров может объяснить повышение гидрофобных свойств.

Достигается как минимум двукратное снижение капиллярности уже при кратковременной (10 с) экспозиции, а дальнейшее увеличение ее длительности приводит к тому, что капиллярный подъем практически не наблюдается: высота подъема жидкости не превышает 1 мм, а масса капиллярно поглощенной жидкости не превышает 0,1 г / ч.

Данные КУС, ИК- и РФЭ спектроскопии и РЭМ указывают на то, что модифицирование является стойким к атмосферным воздействиям и реализуется путем формирования тонких функциональных

фторполимерных фрагментов на поверхности с сохранением молекулярной структуры и свойств исходного материала.

Таблица 1. Кинетические и гидрофобно-капиллярные характеристики

Время экспозиции, с	Контрольный	10	20	30	40	60	120
Расчетная толщина покрытия, Δd , нм	-	12,2±3	20,7±3	29,9±3	32,9±3	62,5±6	115,3±5
КУС водой, °	-	128	127,5	135,7	141	134	135
Капиллярность удельная, г/ч	2,25	1,195	0,088	-	-	0,025	0,045
Капиллярность, мм	50	2	1	<1	<1	<1	<1

Таблица 2. Стойкость эффекта обработки

Время хранения, ч	0		6		24		48		72		120	
	В	Г	В	Г	В	Г	В	Г	В	Г	В	Г
КУС, ° *	135	132	134,5	131	134,3	142,5	130	135	133,4	134,5	130	135

*В – вода, Г – глицерин

Авторы выражают благодарность Макаренко О.А., Кудрицкому В.А. за содействие в выполнении исследований. Работа выполнена в рамках задания 4.2.2 ГПНИ «Материаловедение, новые материалы и технологии».

Список литературы

1. Ершов И.П., Сергеева ЕА., Зенитова Л.А., Абдуллин И.Ш. // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т18. С. 136-143.
2. Тимошин Н. М., Тимошина Ю. А. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т17. С.123-125.
3. Ясуда Х. Полимеризация в плазме // Москва. Мир. 1988. 376 с.
4. Гайнутдинов Р.Ф., Гайсин А. Ф. // Вестник технологического университета. 2017. Т.20. №2. С. 72-73
5. Стратанович В.А. и др. Взаимодействие излучений с твердым телом // Минск. 2023. с. 439-443
6. Майселл, Л., Гленг Р. // Сов. Радио // Москва. 1977. Т.2. 664 с.

РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ ГЕКСАФТОРКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ БЕЗВОДНОГО ФТОРИСТОГО ВОДОРОДА

**Курапова Е.С.¹, Пашкевич Д.С.^{1,2}, Мухортов Д.А.¹, Камбур М.П.¹,
Камбур П.С.^{1,2}, Блинов И.А.¹**

¹ АО Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)», Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург

E_kurapova@mail.ru

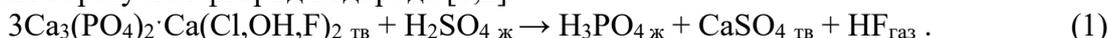
Безводный фтористый водород (БФВ) является основным промышленным источником фтора, который используют для производства широкого спектра продуктов - хладонов, AlF_3 , фторполимеров, летучих фторидов для изотопного обогащения, фармпрепаратов и т. д.

Объем мирового рынка БФВ в 2022 году достиг 3 млрд долларов США. Ожидается, что с 2023 по 2033 год рынок БФВ будет расти со среднегодовым темпом 5,8% и достигнет 5,7 млрд долларов. Основным производителем БФВ является Китай, который контролирует до 70 % производства этого вещества.

Основным сырьем, используемым для получения БФВ, является концентрат природного плавикового шпата CaF_2 кислотного сорта. Этот минерал широко распространен в Китае, Мексике, Южной Африке. Китай добывает 500 тыс. тонн плавикового шпата в год, что превосходит добычу в любой другой стране мира, а тем временем российские запасы высокосортного плавикового шпата истощены.

Кроме плавикового шпата фторсодержащим природным сырьем являются фосфаты, используемые для производства минеральных удобрений - апатиты и фосфориты.

При производстве экстракционной фосфорной кислоты из фторапатита сернокислотным разложением образуется фторид водорода [1,2]:



Основной примесью во фторапатите является диоксид кремния SiO_2 , который взаимодействует с фторидом водорода с образованием тетрафторида кремния SiF_4 .

Поток фторсодержащих газов абсорбируют водой и получают водный раствор гексафторкремниевой кислоты H_2SiF_6 (ГФКК):



В настоящее время ГФКК не находит рынка сбыта как самостоятельное химическое соединение, его потребление в России не превышает сотен тонн в год, поэтому ГФКК частично перерабатывают во фтористый алюминий, а частично нейтрализуют и полученный CaF_2 отправляют на захоронение на полигоны промышленных отходов.

В связи с этим авторами разработан способ переработки ГФКК с получением БФВ.

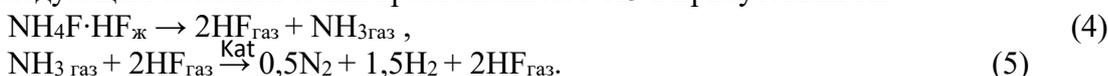
Известно [1], что из водного раствора ГФКК аминированием и последующим упариванием можно получить бифторид аммония:



Образующийся кремнегель фильтруют, промывают и затем перерабатывают на порошкообразную или гранулированную белую сажу.

Процессы (3) хорошо изучены и освоены на промышленном уровне.

Авторы предложили получать БФВ из $NH_4F \cdot HF$ его газификацией при температуре около 240 °С и последующим каталитическим разложением NH_3 в присутствии NH_3 :



Разложение аммиака на катализаторах хорошо изучено и показано, что активность металлических катализаторов изменяется в следующем порядке $Ru > Ni > Rh > Co > Ir > Fe \gg Pt > Cr > Pd > Cu \gg Te$,

Se, Pb [3]. Для исследования были выбраны катализаторы, обладающие высокой химической стойкостью по отношению ко фториду водорода, такие как ГИПХ-55, состоящий в основном из фторидов хрома и магния, и никель-алюминиевый катализатор, поверхность гранул которого при контакте с HF покрывается защитной фторидной плёнкой и дальнейшее фторирование практически прекращается.

С этими катализаторами были проведены эксперименты на лабораторной установке с реактором объёмом 150 см³ и показано, что при температуре 450-550 °С скорость разложения аммиака в присутствии фторида водорода при давлении 0,1 МПа составляет величину порядка 0,1 и 0,6 моль_{NH₃}·с⁻¹·м⁻³ для ГИПХ-55 и никель-алюминиевого катализатора соответственно. Конверсия аммиака в присутствии фтористого водорода на катализаторе ГИПХ-55 (гранулы фракцией 1-5 мм, насыпная плотность 0,99 г/см³) достигает 30% при времени контакта 15-20 с при температуре 550 °С. На никель-алюминиевом катализаторе (фракция 1-3 мм, насыпная плотность 1,77 г/см³) - 90% при температуре 460 °С и времени контакта 5-10 с. При общей длительности опытов порядка 100 часов снижение активности обоих катализаторов не было зафиксировано [4, 5].

Для ГИПХ-55 скорость реакции разложения NH₃ слабо зависит от присутствия HF, для Ni-Al-катализатора скорость разложения NH₃ при наличии HF выше, чем при его отсутствии.

Обработку результатов измерений скорости разложения NH₃ проводили по модели реакции нулевого порядка, результаты (значения энергии активации и предэкспоненциального множителя) приведены в таблице 1. Снижение энергии активации в присутствии HF, вероятно, связано с его каталитическим влиянием на разложение NH₃.

Таблица 1. Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя

Катализатор	NH ₃		NH ₃ -HF	
	E, кДж/моль	k ₀ , с ⁻¹	E, кДж/моль	k ₀ , с ⁻¹
ГИПХ-55	167,7	9,5·10 ⁸	63,2	6,1·10
Никель-алюминиевый	110,7	3,4·10 ⁸	57,5	3,9·10 ³

Таким образом, разработаны научные основы получения БФВ из бифторида аммония каталитическим разложением аммиака в присутствии фторида водорода, что может позволить использовать для производства БФВ отечественный сырьевой источник фтора, которым являются фторапатиты.

Список литературы:

1. Зайцев В.А., Новиков А.А., Родин В.И. // Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М.: Химия, 1982. 248 с.
2. Андреев М. В., Бродский А. А. // Технология фосфорных и комплексных удобрений. М.: Химия. 1987. 464 с.
3. Bell, T.E., Torrent-Murciano, L. // Top. Catal. 2016. V 59. p. 1438–1457
4. Kurapova E.S, Mukhortov D.A, Pashkevich D.S, et al. // Chemistry Today. 2017. V 35. № 3. p. 24-26.
5. Курапова Е.С., Мухортов Д.А., Пашкевич Д.С., Камбур П.С., Камбур М.П., Блинов И.А. // Химическая промышленность. 2019. Т. 96. № 5. С. 267-271.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ ВОЛОКНИСТЫХ И ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ, ГЕНЕРИРОВАННОЙ В СРЕДЕ ФТОРСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА

Пророкова Н.П.¹, Холодков И.В.^{1,2}, Кумеева Т.Ю.¹, Вавилова С.Ю.¹

¹Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново

² Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

npp@isc-ras.ru

В ИХР РАН в течение ряда лет ведутся исследования в области модифицирования синтетических волокнистых материалов в целях придания им улучшенных и новых потребительских свойств. Одним из направлений таких исследований является повышение водоотталкивающих свойств синтетических тканей и нетканых материалов для получения высокогидрофобных полотен – ультрагидрофобных с краевым углом смачивания более 120° и супергидрофобных с краевым углом смачивания более 150°. Наряду с традиционными способами регулирования гидрофильно-гидрофобных свойств волокон, в проводимых исследованиях используются методы фторирования поверхности. В работах [1, 2] показано, что прямое газовое фторирование в отсутствие кислорода приводит к заметному уменьшению смачиваемости синтетических волокнистых материалов. В [3] установлено, что фторирование, в зависимости от состава газовой смеси, может обеспечить придание полипропиленовому нетканому материалу либо антибактериальных, либо фунгицидных свойств. Однако использование для прямого газового фторирования токсичного и химически агрессивного газообразного фтора создает определенные трудности, в частности, требует создания специального оборудования. В [4-6] отмечается, что снижение поверхностной энергии полимерного материала можно достичь также с помощью его обработки плазменным разрядом, генерированным в среде фторсодержащих газов. Такой процесс не требует создания нового специального оборудования и значительно проще реализуется.

Целью настоящей работы являлась оценка влияния плазмохимического фторирования на водоотталкивающие и антимикробные свойства ткани и пленки из полиэтилентерефталата (ПЭТФ), а также пленки из полипропилена (ПП).

Для оценки влияния на степень фторирования условий обработки образца варьировали ток разряда, вид фторсодержащего газа, давление и поток газа, продолжительность обработки образца, положение образца относительно разряда. В качестве экспресс-метода оценки степени фторирования для подбора оптимальных условий обработки образцов использовали определение величины краевого угла смачивания образца водой. На основании предварительных экспериментов были выбраны условия плазменной обработки образцов.

Установлено, что фторирование с использованием плазменного разряда может обеспечить придание ПЭТФ и ПП пленке и ПЭТФ ткани ультрагидрофобных свойств. Проанализирована зависимость степени гидрофобности полимерных материалов от условий обработки полимерных материалов плазменным разрядом, генерированным во фторсодержащем газе. Оценены антимикробные свойства различных видов ПЭТФ и ПП материалов, фторированных с использованием низкотемпературной плазмы. Показано, что низкотемпературная плазма, генерированная в среде фторсодержащих газов, является эффективным средством регулирования гидрофильно-гидрофобных и антимикробных свойств ПЭТФ и ПП волокнистых и пленочных материалов.

Список литературы:

1. Prorokova N.P., Kumeeva T.Y., Vavilova S.Y. // Journal of Fluorine Chemistry. 2019. V. 219. P. 115.
2. Кумеева Т.Ю., Пророкова Н.П. // Журнал прикладной химии. 2019. Т. 92. С. 668.

3. Prorokova N.P., Istratkin V.A., Kumeeva T.Y., Vavilova S.Yu., Kharitonov A.P., Bouznic V.M. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 44545.
4. Назаров В.Г. Поверхностная модификация полимеров: монография. - М.: МГУП. 2008. 474 с.
5. Kirk S., Strobel M., Lee C.-Y., Pachuta S.J., Prokosch M., Lechuga H., Jones M.E., Lyons C.S., Degner S., Yang Y., Kushner M.J. // Plasma Processes Polym. 2010. V.7. P.107.
6. Yang Y., Strobel M., Kirk S., Kushner M.J. // Plasma Processes Polym. 2010. V.7. P.123

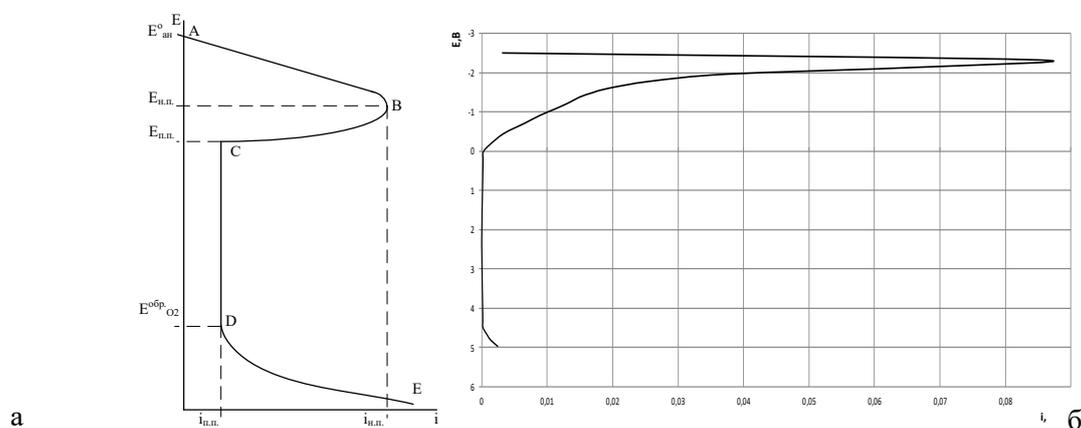
ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОРРОЗИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРА

Софронов В.Л., Макасеов Ю.Н., Муслимова А.В., Карташов Е.Ю., Ткачук С.А.

Северский технологический институт – филиал ФГОУ ВО «НИЯУ МИФИ», г. Северск

В производственных условиях фтор получают среднетемпературным электролизом (СТЭ, температура до 100 °С) расплава дигидрофторида калия $KF \cdot 2HF$, который насыщают фтороводородом до содержания 36-43 % мас. по HF [1-3]. Газоразделительный колокол, разделяющий анодное и катодное пространства электролизера, контактирующий с расплавом дигидрофторида калия, а также катодным (водород) и анодным (фтор) газами, является одним из важных конструктивных элементов электролизёра, определяющий наряду с анодными пластинами срок непрерывной работы аппарата между ремонтами [4]. Фтор, фтороводород и расплавы гидрофторидов щелочных металлов представляют собой коррозионно-активные вещества, стойкость материалов в которых существенно зависит от температуры. Весьма коррозионностойкие материалы - магниевые сплавы МА2-1, МА8 и МА9, поэтому они являются, на наш взгляд, наиболее пригодными для изготовления колоколов СТЭ. Однако при электрохимическом получении фтора происходит их анодное растворение, так как стандартные электрохимические потенциалы металлов Mg , Fe , Ni , используемых в основном во фторных электролизерах, имеют следующие электроотрицательные значения: Mg (-2,372); Fe (-0,441); Ni (-0,234) В [5-7].

Анодную электрохимическую защиту магния можно осуществить переводом потенциала Mg от стационарного значения в область потенциала анодной поляризации с подключением в электрическую схему постоянного внешнего источника тока, что приводит к наступлению пассивного состояния металла. Такое состояние характеризуется резким уменьшением скорости коррозии металла (в десятки и сотни раз) и значительным смещением потенциала в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния, например, для Mg от (-2,372) В до (0,3-1,5) В (рис. 1).



$E_{ан}^0$ – стационарный потенциал металла в расплаве электролита; $E_{нп}$ и $i_{нп}$ – потенциал и плотность тока начала пассивации; $E_{п}$ и $i_{п}$ – потенциал и плотность тока полной пассивации; E_{O_2} – обратимый потенциал реакции выделения кислорода; АВ – область активного растворения металла; ВС – область неустойчивой пассивации; CD – область полной пассивации металла или сплава; DE – область выделения кислорода

Рис. 1. Анодная поляризационная кривая металла (а) и магниевого сплава (б), снятые в потенциостатическом режиме

Установка для исследования анодной защиты включала опытный среднетемпературный электролизер из стеклоуглерода, объект защиты - магниевые пластины МА2-1, катод из Ст.3, электрод сравнения и источник электрического тока (потенциостат «IPC – Pro MF»). Для оценки применения анодной защиты сняли анодные поляризационные кривые, по которым определяли потенциал коррозии металла

в исследуемом растворе (расплаве), протяженность области устойчивой пассивности и плотность тока в области устойчивой пассивности. Эффективность защиты определяли, как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на 0,3-1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии.

Скорость коррозии при анодной защите никогда не уменьшается до нуля, хотя может быть и очень небольшой. Зато защитная плотность тока здесь значительно ниже, а потребление электроэнергии невелико.

Другое достоинство анодной защиты – высокая рассеивающая способность, т.е. возможность защиты на более отдаленном от катода расстоянии и в электрически экранированных участках.

Показатели коррозии исследованных материалов определяли весовым методом по убыли массы. При этом первый образец магниевых сплавов МА2-1 помещали в первый опытный электролизер из стеклоуглерода в расплав электролита $KF \cdot 2HF$; второй образец – во второй такой же электролизер совместно с образцом из Ст.3; а третий образец – в электрохимическую анодно-поляризованную ячейку при заданном потенциале 2,4 В, так же в присутствии стального образца. Температура электролита во всех электролизерах поддерживалась на уровне 95-100 °С.

Скорость коррозии определяли для обоих образцов из сплава МА2-1 (не поляризованного и поляризованного). Установили, что наибольшая скорость коррозии у магниевых образцов, находившегося в электрохимической паре с Ст.3 (1,63 мм/г.), которая превышает скорость коррозии отдельно находившегося образца сплава МА2-1 в электролите (1,39 мм/г.). Наименьшая же скорость коррозии отмечена у образца сплава, находившегося под анодной защитой (0,092 мм/г.). При этом эффективность защиты составила 15,1.

Таким образом, в работе рассмотрены возможности полной пассивации магниевых сплавов МА2-1 в расплаве электролиза $KF \cdot 2HF$, применяемого в качестве материала для изготовления колоколов при производстве фтора путем среднетемпературного электролиза, и экспериментально найдены условия пассивации сплава от внешнего источника тока. Определены также скорости коррозии на неполяризованном и анодно-поляризованном образцах сплава до потенциала области полной пассивации.

Список литературы

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. - 510 с.
2. Галкин Н.П., Крутиков А.В. Технология фтора. - М.: Атомиздат, 1968. - 187 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. - М.: Химия, Колос, 2006. - 672 с.
4. Белов В.Д., Колтыгин А.В., Белов Н.А., Плисецкая И.В. Инновации в области литейных магниевых сплавов // Металлург. 2010. №5. С. 67–70.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Альянс, 2014. - 472 с.
6. Зусайлов Ю.Н. Исследование электрохимических способов защиты стали и магния в условиях работы газоразделительного колокола фторного электролизера // Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета. – 2005. - Т. 1. - № 1. - С. 33-37
7. Барабанов В.Г., Зотиков В.С., Лимонова Л.П. и др. Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ. — СПб: ТЕЗА, 1998. - 252 с.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПТФЭ

Таджибаев А.М.¹, Хатилов Р.С.¹, Садовская Н.В.^{1,2}, Серов С.А.¹, Хатилов С.А.¹

¹ ООО «НПП «Арфлон», г. Москва

² Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
info@npp-arflon.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) имеет рекордно низкую износостойкость при трении, в сравнении с другими полимерами. Механизм износа ПТФЭ в литературе получил название деламинационного, суть которого заключается в развитии в приповерхностных слоях трещин и отслаивании в процессе трения крупных чешуйчатых частиц [1, 2]. Такой механизм износа несвойственен другим полимерам и свидетельствует о необычном переходе от вязко-пластического к хрупкому разрушению. Введение мелкодисперсных наполнителей в ПТФЭ блокирует механизм деламинации, при этом снижение интенсивности изнашивания в зависимости от состава композита и условий испытаний достигает 3–3.5 порядков. Недостатком композитов ПТФЭ остается отсутствие смачивания частиц наполнителя полимерной матрицей и, как следствие, высокая пористость. Ранее [2] нами было показано, что гамма-облучение ПТФЭ ведет к снижению пористости и усилению межфазного взаимодействия частиц наполнителя с полимером. Представляло интерес выяснить какое влияние окажет повышение адгезионного взаимодействия на износостойкость композитов ПТФЭ. Состав композитов, условия испытаний и результаты трибологических испытаний представлены в табл. 1 и на рис. 1.

Таблица 1. Результаты трибологических испытаний ПТФЭ и композитов на его основе до и после гамма-облучения выше температуры плавления кристаллической фазы (кинематическая схема палец-диск, контртело сталь, HRC 55, Ra = 0.05).

Материал	ρ , г/см ³	P, МПа	V, м/сек	PV, МПа×м/сек	T, °C	$I_m, 10^{-6}$ мм ³ /Н×М	k	L, км
Необлученный ПТФЭ и композиты на его основе								
ПТФЭ	2.150	2.5	1.0	2.5	35	1200	0.28	1
ПТФЭ+Углеволокно (20 вес.%)	2.060	3.0	3.0	9.0	40	1.60	0.25	193
ПТФЭ+Графит (20 вес.%)	2.164				48	0.48	0.20	256
ПТФЭ+Кокс (20 вес.%)	2.132				45	0.77	0.19	253
Облученный ПТФЭ и композиты на его основе								
ПТФЭ	2.205	3.0	3.0	9.0	55	0.05	0.26	260
ПТФЭ+Углеволокно (20 вес.%)	2.101				42	0.07	0.20	176
ПТФЭ+Графит (20 вес.%)	2.182				45	0.04	0.34	590
ПТФЭ+Кокс (20 вес.%)	2.142				49	0.05	0.32	1200

Примечание: ρ – плотность образца, P – давление в трибоконтакте, V – линейная скорость скольжения образца относительно контртела, PV – произведение контактного давления на линейную скорость скольжения, T – температура контртела, I_m – скорость изнашивания, k – коэффициент трения, L – путь трения.

В необлученных композитах с углеволокном, графитом и коксом значения объемного износа I_m , приведенного к единицам силы и пути трения, снижаются, по сравнению с исходным ПТФЭ, в 750, 2500 и 1560 раз соответственно. Гамма-облучение приводит к дальнейшему снижению показателя износа I_m в композитах ПТФЭ с углеволокном, графитом и коксом, по сравнению с их исходными значениями до облучения, в 23, 12 и 15 раз соответственно. Для исходного ненаполненного ПТФЭ уменьшение износа I_m после облучения составило 24000 раз. Снижение износа в ненаполненном ПТФЭ после облучения связано с переходом от деламинационного к абразивному механизму изнашивания [3].

Обнаруженное в настоящей работе снижение износа в композитах ПТФЭ с учетом [2] обусловлено повышением износостойкости самой полимерной матрицы и усилением адгезионного взаимодействия частиц наполнителя с полимером.

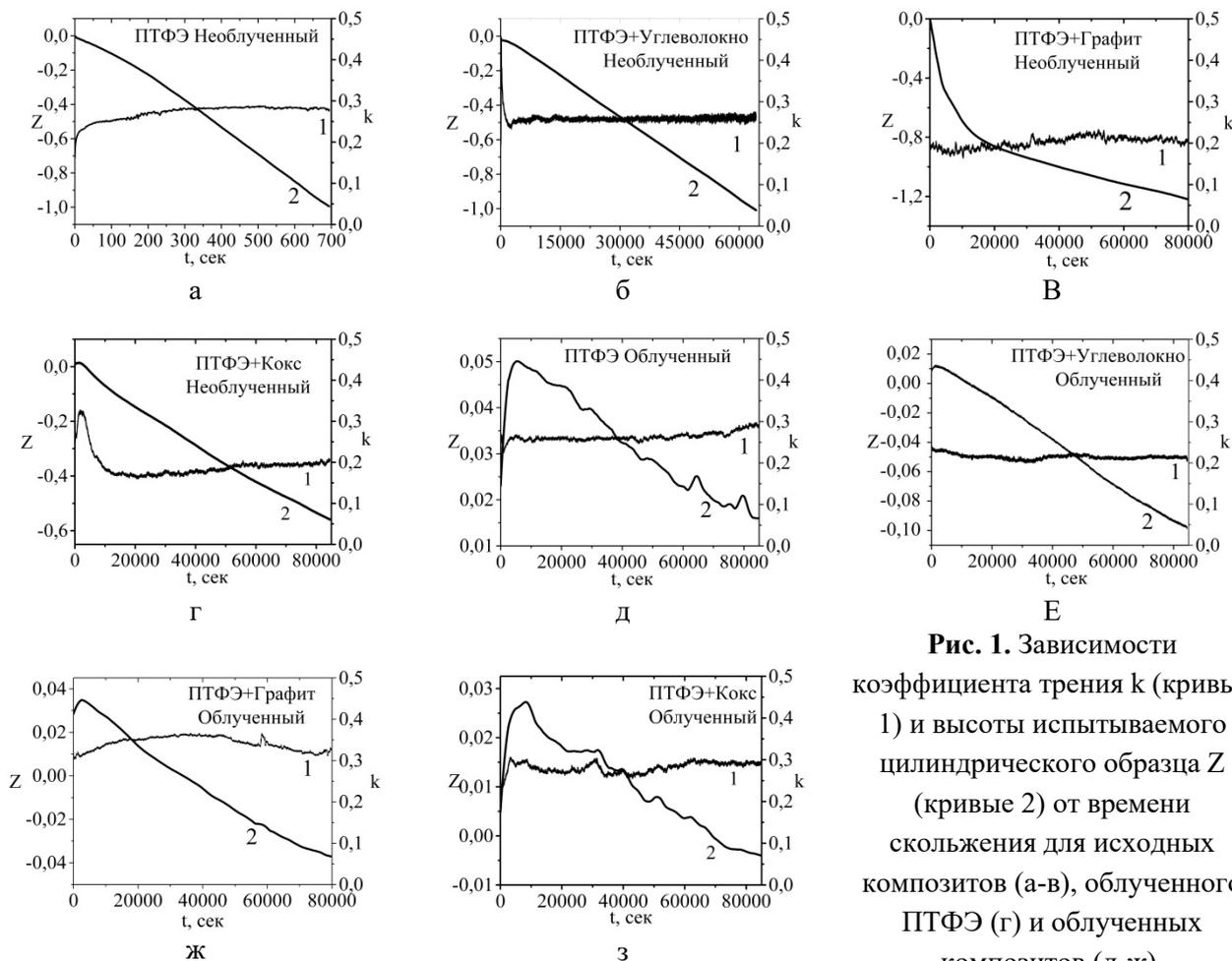


Рис. 1. Зависимости коэффициента трения k (кривые 1) и высоты испытываемого цилиндрического образца Z (кривые 2) от времени скольжения для исходных композитов (а-в), облученного ПТФЭ (г) и облученных композитов (д-ж).

Влияние гамма-облучения на коэффициент трения k носит более сложный характер: в ПТФЭ изменения k малы, в композите с углеволокном k заметно снижается, в композитах с графитом и коксом k значительно увеличивается (табл. 1, рис. 1).

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Blanchet T.A., Kennedy F.E. // Wear. 1992. Vol. 153. № 1. P. 229
2. Хатипов С.А., Садовская Н.В., Серов С.А. // Вопросы материаловедения. 2012. Т. 72. №4. С. 191.
3. Садовская Н.В., Обвинцев А.Ю., Хатипов Р.С., Селиверстов Д.И., Хатипов С.А. // Поверхность. Рентген., синхр. нейтр. исслед. 2016. № 9. С. 1.

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ ПТФЭ, ОРИЕНТИРОВАННОГО МЕТОДОМ ТВЕРДОФАЗНОГО ФОРМОВАНИЯ

Хатилов С.А.¹, Садовская Н.В.^{1,2}, Конова Е.М.², Серов С.А.²

¹ ООО «НПП «Арфлон», г. Москва

² Курчатовский комплекс «Кристаллография и фотоника», НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва
info@npp-arflon.ru

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) в обычных условиях (при комнатной температуре) имеет типичные для термопластичных полимеров значения относительного удлинения при разрыве на уровне 300-500%. Однако существенной особенностью деформирования этого полимера, в отличие от других полимеров, является отсутствие шейки и зависимость кривых напряжение/деформация от скорости растяжения [1]. Такое поведение является признаком проявления сверхпластичности, впервые обнаруженной на металлах и сплавах мелкозернистой структуры [2]. Механизм развития сверхпластической деформации в ПТФЭ и природа элементов микроструктуры ответственных за нее остаются не выясненными. В настоящей работе проведено исследование микроструктуры и деформационных кривых ПТФЭ, подвергнутого сверхпластической деформации ниже точки плавления. Для достижения сверхпластической деформации использовали прямую (рис. 1а-в) и обратную (рис. 1г-е) плунжерную экструзию цилиндрических образцов ПТФЭ суспензионной полимеризации*. В процессе прямой экструзии образец растягивался вдоль оси прессования (рис. 1б), при обратной – в тангенциальном направлении (рис. 1д). Степень вытяжки образцов составляла для прямой и обратной экструзии соответственно 700 и 900 % (рис. 1 в,е).

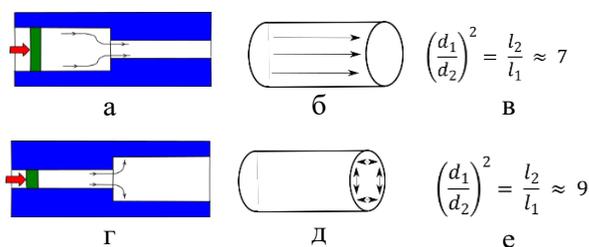


Рис. 1. Прямая (а-в) и обратная (г-е) экструзия ПТФЭ суспензионной полимеризации ниже температуры плавления кристаллической фазы с целью достижения сверхпластической деформации вдоль и поперек оси прессования.

Из экструдированных цилиндрических образцов изготавливали пленку толщиной 1.0 мм и шириной 50 мм путем строжки поверхности цилиндров. В результате элементы микроструктуры в объеме полученных пленок были ориентированы поперек длины пленки для прямой экструзии (рис. 2а) и вдоль длины пленки для обратной экструзии (рис. 2б). Микроструктуру исследовали на сканирующем электронном микроскопе JSM-7500F фирмы JEOL на сколах приготовленных в жидком азоте вдоль и поперек ориентации структурных элементов (рис. 2в,г), деформационные кривые при растяжении пленок получали на разрывной машине Инстрон 3365 (США) на лопатках, рабочую часть которых ориентировали также вдоль либо поперек ориентации элементов микроструктуры (рис. 2д,е).

На всех изображениях сколов как вдоль, так и поперек ориентации микроструктурных элементов наблюдается фибриллярная структура (рис. 3а-д). Однако существенным отличием является то, что на изображениях сколов поперек ориентации (рис. 3а,г) наблюдаются торцы (концы) фибрилл, тогда как вдоль ориентации видна упорядоченная микроструктура вытянутых фибрилл (рис. 3 б,д). Отжиг выше температуры плавления приводит к разупорядочению фибриллярной микроструктуры (рис. 3в).

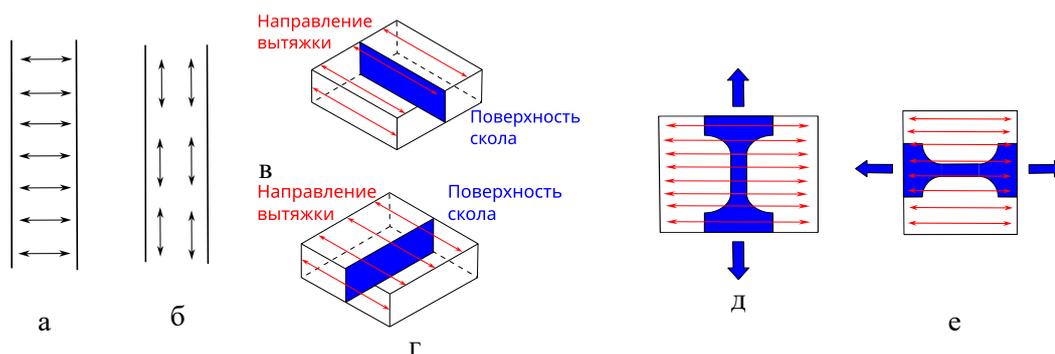


Рис. 2. Ориентация структурных элементов относительно длины пленочного образца для прямой (а) и обратной (б) экструзии, ориентация поверхностей скола (в, г) и рабочих частей лопаток (д, е) относительно направления ориентации элементов микроструктуры.

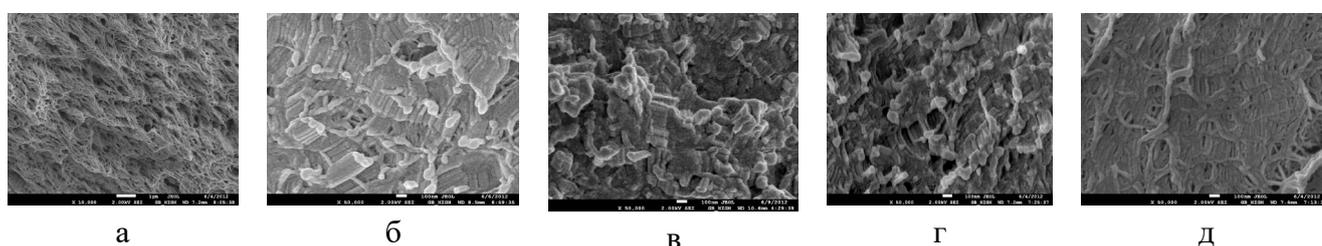


Рис. 3. СЭМ-изображения элементов микроструктуры для прямой (а,б,в) и обратной (г,д) экструзии: а, г – поперек ориентации элементов микроструктуры, б, д – вдоль ориентации элементов микроструктуры, в – скол поперек ориентации после отжига образца выше температуры плавления.

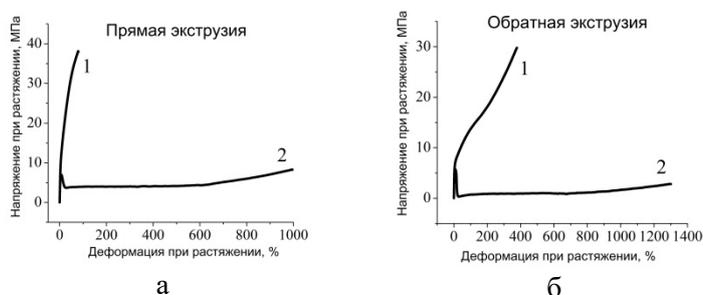


Рис. 4. Деформационные кривые при постоянной скорости растяжения вдоль и поперек ориентации элементов микроструктуры для прямой (а) и обратной (б) экструзии.

При растяжении образцов вдоль ориентации фибрилл (кривые 1, рис. 4а,б) вид деформационных кривых близок к типичному. Поперек ориентации фибрилл наблюдается сверхпластическая деформация до 1300% при неожиданно низких значениях напряжения (0.5 МПа для обратной экструзии) (кривые 2, рис. 4а,б), что свидетельствует об очень слабой межмолекулярной связи между фибриллами. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что в качестве элементов микроструктуры ответственных за развитие сверхпластической деформации в ПТФЭ выступают фибриллы.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Список литературы:

1. Nunes L.C.S., Dias F.W.R., da Costa Mattos H.S. // Polymer Testing. 2011. V. 30. P. 791.
2. Superplasticity // K.A. Padmanabhan, S. Balasivanandha Prabu, R.R. Mulyukov, Ayrat Nazarov, R.M. Imayev, S. Ghosh Chowdhury. Berlin: Springer. 2018. 526 P.

УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН ФОРУМ® - ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ И ТОВАРНАЯ ПРОДУКЦИЯ НА ЕГО ОСНОВЕ

Цветников А.К.

Институт химии Дальневосточного Отделения Российской Академии Наук, г. Владивосток
tsvetnikov@ich.dvo.ru

Разработанный в Институте химии ДВО РАН термогазодинамический (ТГД) метод переработки отходов фторопласта-4 [1, 2] позволяет получать частицы порошка ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) различной морфологии: наноплёнки, микротрубки, микросферы, в зависимости от технологических условий. Сферические микрочастицы могут образовывать и агломераты, скрепленные или покрытые низкомолекулярными фторпарафинами. Предложены технические решения, сконструировано и изготовлено оригинальное оборудование, позволившие наладить опытно-промышленное производство УПТФЭ (рис.1).

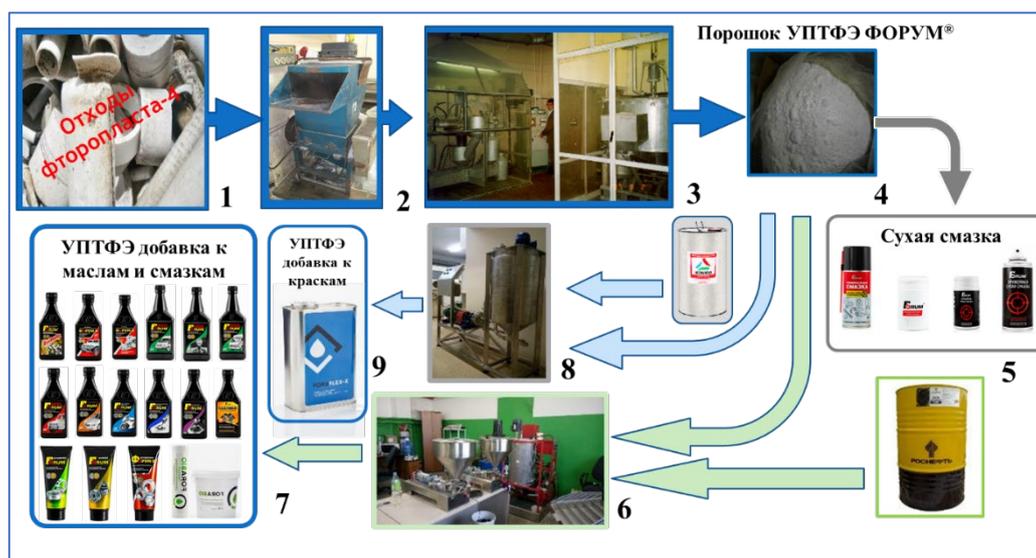


Рис. 1. Схема производства продукции: дробление и очистка отходов фторопласта-4[®] (1-2), получение УПТФЭ ФОРУМ[®] методом ТГД (3), сухая смазка ФОРУМ[®] (4-5), добавки в масла и смазки ФОРУМ[®] и ФОРАБИО[®] (6-7), добавка в краски ФОРАФЛЕКС[®] (8-9).

Продукты торговой марки Форум[®] являются первой российской энерго- и ресурсосберегающей добавкой в моторные и трансмиссионные масла на основе ПТФЭ. По функциональности они превосходят зарубежный аналог Slick-50[®] и существенно выигрывают в цене. Как показали испытания во многих испытательных центрах страны и в натуральных условиях, применение добавки Форум[®] на автотранспорте уменьшает потребление горючего на 5-10% при увеличении ресурса двигателей внутреннего сгорания в 2 раза, в 2-3 раза увеличивает срок службы масла и обеспечивает возможность работы двигателя даже при полной потере масла, что особо важно для военной техники. Особое значения для России имеет улучшение работы двигателей в холодных условиях. Добавка в масла ФОРУМ[®]-В единственная в России допущена ЦУРТГ МО РФ, ГАБТУ МО РФ и АО «КАМАЗ» к применению на федеральной военной автомобильной технике [3].

УПТФЭ улучшает функциональные свойства лакокрасочных материалов, делая их более стойкими к климатическому воздействию, повышая гидрофобность, что способствует их долговечности.

Как показали испытания на судах Тихоокеанского флота, добавление УПТФЭ в покрытия в два раза уменьшает биообрастание подводной части судов в тёплых морях [4].

Порошок может использоваться и как сухая смазка, наносимая втиранием на различные поверхности, включая и металлические. Материал оказался незаменим при создании эффективных композиционных протекторных покрытий на изделия из металлов вентильной группы. Металлическая поверхность подвергается плазменному электролитическому окислению (ПЭО), что делает её керамической по химическому составу с высокими прочностными показателями и шероховатостью. Если сверху втиранием нанести фторопластовое покрытие, то добавляются протекторные и гидрофобные свойства. На судостроительном заводе в г. Большой камень открыт производственный участок для обработки и восстановления алюминиевых и титановых изделий, используемых на морских судах [5].

Поскольку при использовании добавок расход масла снижается более чем в 2 раза, при сохранении функциональности двигателей, то использование УПТФЭ, полученного при переработке 100 тонн отходов фторопласта-4 уменьшает на 200 000 тонн количество отработанного машинного масла, нуждающегося в утилизации. Расход горючего снижается на 5-10%, что имеет не только экономический эффект в 0,1-0,2 млн. тонн горючего, но и экологический, снижая количество выбросов CO₂ на 0,15-0,3 млн. тонн и NO_x на 0,025-0,05 тонн [6].

Список литературы:

1. Способ переработки политетрафторэтилена: П. № 1775419 РФ, МКИ⁵ C08J 11/04/ Цветников А.К., Уминский А.А. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 26.10.1993 г.
2. Установка для переработки политетрафторэтилена: П., № 2035308 РФ, МКИ⁵ B29B 17/00/ Цветников А.К. (РФ).-4 с.: ил., опубл. 20.05.1995 г.
3. Цветников А.К. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена // Вестник ДВО РАН, 2021. №5.С. 79-94.
4. Пат. 2619687 Рос. Федерация: МПК С 09 D 127/18, С 09 D 5/16, В 82 Y 30/00 Способ получения многофункциональных защитных покрытий / Цветников А.К.; Матвеев Л.А., Пузь А.В., Егоркин В.С., Гнеденков С.В., Гарифуллин А.Р. – № 2015150853; заявл. 26.11.15; опубл. 17.05.17, Бюл. 14.
5. С.В. Гнеденков, С.Л. Синебрюхов, Д.В. Машталяр, А.К. Цветников, А.Н. Минаев. Формирование композиционных полимерсодержащих слоев на металлах и сплавах//Вестник ДВО РАН. 2009. - №2. – С. 98-106.
6. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталяр Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Павлов А.Д., Масленников С.И., Николенко Ю.М. Гнеденков С.В. Физико-химические свойства и области применения многофункциональных покрытий на основе нанодисперсного политетрафторэтилена // Журнал Химическая технология, 2019. №13. Т.20. С. 626-629.

ЗАОЧНОЕ УЧАСТИЕ

СМЕСЕВОЙ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТ НА ОСНОВЕ ПВДФ/СКФ26

Гринченко А.И., Морозова З.А., Широкова Е.С., Фомин С.В.

Вятский государственный университет, г. Киров

usr180559@vyatsu.ru

Промышленностью для особых условий работы применяются особый тип каучуков – фторкаучуки [1]. Резины на основе этих каучуков имеют отличную стойкость к воздействию агрессивных веществ (минеральных масел, органических растворителей, топлива), высокую механическую прочность, широкий диапазон температур эксплуатации, а, кроме того, не поддерживают горение.

Однако, как и все резины, резины на основе фторкаучуков не подлежат повторной переработке, а рост отходов фторкаучуков может представлять существенную опасность для окружающей среды.

Предполагаемым решением этой проблемы является создание смесевых термоэластопластов (ТЭП). В этих материалах сочетаются два важных качества: эластичность при эксплуатации как у резин и возможность повторной переработки, как у термопластичных полимеров (пластиков) [2]. Большое значение приобретают именно композиции каучук-пластмасса, так как требуемые свойства можно легко регулировать, изменяя соотношение компонентов, а их производство ориентировано на имеющуюся сырьевую базу.

Известны смесевые ТЭП, а также динамически вулканизованные ТЭП на основе фторсодержащих полимеров [3-5].

Для проведения исследований в качестве исходных материалов были выбраны поливинилиденфторид Фторопласт-2М марки А (ПВДФ) в виде гранул и фторкаучук СКФ - 26 – сополимер гексафторэтилена и винилиденфторида в виде крошки белого цвета с отдельными полупрозрачными частицами продукта. Производителем всех указанных продуктов является ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк».

Была приготовлена композиция, содержащая ПВДФ и СКФ – 26 в соотношении 1:1, с использованием роторного микросмесителя типа VraBender объемом на 0,1 л при температуре 175 °С и скорости вращения роторов 40 об/мин. Общая продолжительность смешения составляла 15 минут. Процесс приготовления завершался прессованием в двухэтажном гидравлическом прессе при температуре 180 °С в течение 5 минут до получения пластин толщиной 2 мм (для последующего проведения физико-механических испытаний).

Для полученного материала оценивали показатель текучести расплава (ПТР) согласно ГОСТ 11645-2021 (ASTM D 1238) при температуре 230 °С и нагрузке 21,6 кг на установке ИИРТ-5М, физико – механические показатели оценивали согласно ASTM D638 на разрывной машины AGX ф. Shimadzu при комнатной температуре на образцах типа 4 при скорости перемещения активного захвата 500 мм/мин, твердость оценивали согласно ASTM D2240 при помощи дюрометров двух типов (А, D) при комнатной температуре.

Для оценки агрессивностойкости использовались натрия гидроокись квалификации «чистый для анализа» ГОСТ 4328-77, серная кислота квалификации «химически чистый» ГОСТ 4204-77, а также бензин автомобильный марки ЭКТО-92 (АИ-92-К5) ГОСТ 32513-2013, индустриальное масло марки И-40А ГОСТ 20799-88.

Для подтверждения возможности повторной переработки композиция измельчалась, гомогенизировалась в микросмесителе типа VraBender в течении 7 минут при температуре 180 °С и скорости вращения роторов 40 об/мин. Данная операция повторялась трижды.

Полученные реологические и физико – механические показатели полученного материала представлены в таблице 1; на рисунке 1 представлены результаты оценки физико – механических свойств повторно переработанной композиции.

Таблица 1 – Реологические и физико – механические показатели полученного материала

Показатель	Значение
ПТР, г/10 мин	1,1
Максимальное напряжение при разрыве, МПа	18,8
Относительное удлинение при разрыве, %	339
Твердость по Шору А, усл. ед.	95
Твердость по Шору D, усл. ед.	49



Рис. 1 – Результаты оценки физико – механических свойств повторно переработанной композиции

Выявлено, что после трёх циклов переработки значения максимального напряжения при разрыве и относительного удлинения при 100% удлинении изменяются в интервале $\pm 10\%$, что указывает на отсутствие протекания реакций структурирования или деструкции.

При воздействии бензина АИ-92, серной кислоты концентрацией 80%, натрия гидроксидом концентрацией 50% и масла И-40 в течении 24 часов не было отмечено изменения массы. Изменение массы не превысило 1% даже по прошествии трёх месяцев.

Таким образом показана возможность создания агрессивостойкого материала на основе поливиниденфторида и каучука СКФ – 26, способного к многократной повторной переработке.

Список литературы:

1. Фторэластомеры /С.П. Новицкая, З.Н. Нудельман, А.А. Донцов. – М.: Химия, 1988. – 240 .: ил. Рецептуросторение
2. Д. Холден, Х.Р. Крихельдорф, Р.П. Куирк Термоэластопласты / Пер. с англ. 3-го издания под ред. Б.Л. Смирнова – СПб.: ЦОП «Профессия», 2001. – 720 стр., ил.
3. Microstructure and properties of solvent-resistant fluorine-contained thermoplastic vulcanizates prepared through dynamic vulcanization / Z. Zhou, X. Zhang, W. Zhang [et al.]. Mater. Des. V. 51. P. 658-664. DOI:10.1016/j.matdes.2013.04.070.
4. Poly (vinylidene fluoride)/fluororubber/silicone rubber thermoplastic vulcanizates prepared through core-shell dynamic vulcanization: Formation of different rubber/plastic interfaces via controlling the core from “soft” to “hard” / Y. Wang, Z. Gong, C. Xu, Y. Chen. Mater. Chem. Phys. 2017. V. 195. P. 123-131. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2017.04.016.
5. Effects of partial replacement of silicone rubber with flurorubber on properties of dynamically cured poly(vinylidene fluoride)/silicone rubber/flurorubber ternary blends / Y. Wang, X. Jiang, C. Xu, Z. Chen. Polym. Test. 2013. V. 32. I. 8. P. 1392-1399. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.09.004.

ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ФТОРОПЛАСТА-4 ВЗРЫВНЫМ ПРЕССОВАНИЕМ

Дробот Л.Ю., Адаменко Н.А., Агафонова Г.В.

Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград

mvpol@vstu.ru

В настоящее время актуальной задачей современного материаловедения является поиск эффективных технологий утилизации отходов трудноперерабатываемых полимеров, в том числе фторопласта-4 (ПТФЭ, Ф-4), обладающих уникальным комплексом эксплуатационных свойств. Высокая вязкость расплава, низкая рентабельность производства вторичных изделий и их невысокие прочностные свойства существенно ограничивают переработку отходов известными твердофазными методами, в том числе традиционными для порошка Ф-4. Высокоэффективным способом переработки отходов Ф-4 может стать взрывное прессование (ВП), которое позволяет получать практически монолитные прессовки из порошков Ф-4 с различной структурной упорядоченностью при варьировании параметров ВП [1-3].

Данное исследование выполнено в рамках разработки технологии переработки промышленных отходов фторопласта-4 в виде стружки взрывным прессованием. ВП отходов Ф-4 производилось коаксиальным взрывным обжатием в цилиндрической стальной ампуле, что позволяло варьировать уровень теплового фактора и напряженного состояния полимерных прессовок. Изучены изменения морфологии, кристаллического строения, плотности и теплофизических свойств образцов после ВП и последующего спекания.

Установлено, что изменения в кристаллической структуре вторичного фторопласта-4, дефектообразование, термодформационные изменения монотонно усиливаются с увеличением давления ВП и наиболее сильные изменения отмечены при $P = 0,8$ ГПа. По данным рентгеноструктурного анализа рост давления ВП с 0,2 до 0,8 ГПа привел к снижению степени кристалличности с 76 до 64 %, уширению рентгеновских линий с 2,8 до 3,6 мрад, интенсификации дробления кристаллитов с 50 до 40 нм, наблюдается уменьшение параметров гексагональной решетки, что может привести к увеличению жесткости молекулярной цепи. Экспоненциальное повышение дефектности кристаллитов, разориентация цепей макромолекул при интенсификации нагружения до $P = 0,8$ ГПа вызвали по данным термомеханического анализа монотонное понижение температур плавления до 314 °С и размягчения до 396 °С, а по данным дифференциально-термического анализа – снижение теплоты плавления до 31,8 КДж/моль. При этом изменение давления ВП до 0,5 ГПа не оказывает существенного воздействия на температуры плавления и окисления и они остаются близкими к исходному полимеру, что свидетельствует о влиянии структурообразования на соответствующие показатели термических и термодформационных характеристик.

Результаты исследования микроструктуры свидетельствуют о дроблении стружки при интенсивном уплотнении до 5-10 мкм, наличии между частицами стружки ярко выраженных зон взаимодействия, по виду похожих на оплавленные участки, которые сохраняются при последующем спекании. Образование зон между отдельными частицами полимера, несомненно, связано с высокоскоростным нагружением и соответствующими условиями взаимодействия на границах контакта. Наличием этих зон, как упрочняющей фазы во вторичном материале, в итоге следует объяснять его повышенные механические свойства: плотность – 2,14-2,15 Мг/м³; прочность при сжатии – 94-96 МПа при 20 % деформации; твердость – 80 МПа.

Исследованием прессовок, полученных давлением ВП 0,8 ГПа установлено наличие зон взаимодействия темного цвета, что обусловлено протеканием деструктивных процессов в полимере.

Таким образом, структурные изменения вторичного фторопласта-4 зависят от давления взрывного прессования, величина которого определяет степень измельчения стружки, с одновременным ее уплотнением, интенсивность взаимодействия контактирующих поверхностей частиц, порог

протекания деструктивных процессов в полимере и механические свойства вторичного полимерного материала.

Список литературы:

1. Адаменко Н. А., Агафонова Г.В., Казуров А.В. // Волгоград: Волгоградский государственный технический университет. 2020. 240 с.
2. Адаменко Н. А., Агафонова Г.В., Дробот Л.Ю // Материаловедение. 2023. № 7. С. 8-16.
3. N. A. Adamenko N. A., G. V. Agafonova G. V. // International Polymer Science and Technology. 2018. Vol. 45, No. 2. P. 39-42.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ХРОМСОДЕРЖАЩЕГО ПОКРЫТИЯ НА ВНУТРЕННЮЮ ПОВЕРХНОСТЬ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ИЗ СТАЛИ ЭП823-Ш БЕЗ ФТОРИДНЫХ ДОБАВОК

Исаев Р.Ш.^{1,2}, Джумаев П.С.²

¹ Лаборатория Нейтронной Физики им. И.М. Франка, ОИЯИ, г. Дубна

² Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», г. Москва

rafael.isayev@nf.jinr.ru

Реакторное облучение оболочек из ферритно-мартенситной стали ЭП823-Ш с нитридным топливом, планируемым к использованию в реакторе БРЕСТ-ОД-300 выявило коррозию внутренней стенки оболочки твэла [1]. Для снижения степени взаимодействия топлива с оболочкой твэла, необходимы дополнительные меры увеличения коррозионной стойкости оболочек твэлов. Одним из вариантов решения этой проблемы может быть применение хромсодержащего покрытия. В патентах [2] описан водный электролитический активирующий раствор и метод нанесения гальванического покрытия из хрома, меди, никеля на трубчатые образцы из циркония и его сплавы. Водный электролитический активирующий раствор состоит из 10-20 г/л бифторида аммония и 0,5-2 г/л серной кислоты. Аналогично циркониевым сплавам, на хромистые стали осаждение хрома затруднено из-за пассивации поверхности. Оксидную пленку при хромировании хромистых сталей растворяют с применением фтористых электролитов. Главным недостатком фтористых электролитов хромирования, является высокая агрессивность ионов фтора, которая приводит к образованию на нерастворимом свинцовом аноде фторида свинца, а также ионы фтора вызывают коррозию катода(изделия) и оборудования ванны электроосаждения [3].

Целью данного исследования было использование электролита без фторидных добавок для получения хром-молибденового покрытия с высокой адгезией со сталью ЭП823-Ш. Для решения данной задачи было проведено электроосаждение хром-молибденового покрытия с использованием постоянного тока из сульфатного электролита, содержащего CrO_3 , H_2SO_4 , H_2MoO_4 . Было получено покрытие с высокой адгезией к поверхности стали ЭП823-Ш. Это покрытие показало высокую коррозионную стойкость в среде имитаторов продуктов деления (CsI, Te) и свинце при температуре 650 °С. В процессе коррозионных испытаний в свинце на поверхности хромовых покрытий наблюдается фронтальная коррозия с образованием плотной равномерной оксидной пленки толщиной до ~ 600 нм с хорошей адгезией к хромовому покрытию. Проникновения кислорода и свинца в сталь под покрытие не обнаружено.

Список литературы:

1. Грачев А. Ф. и др. Результаты исследования твэлов реактора типа БРЕСТ со смешанным нитридным уран-плутониевым топливом, облученных в БОР-60 и БН-600 //Атомная энергия. – 2018. – Т. 125. – №. 5. – С. 278-284.
2. Donaghy R. E., Sherman A. H. Surface coating Zr or Zr alloy nuclear fuel elements. – 1980. // Патент на изобретение GB2024262A
3. Котомчин А. Н., Ляхов Ю. Г. Анализ электролитов хромирования для восстановления и упрочнения деталей машин //Вестник Приднестровского университета. Серия: Физико-математические и технические науки. Экономика и управление. – 2017. – №. 3. – С. 113-119.

ВЛИЯНИЕ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ГИДРОФОБНОСТЬ И МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ СТЕКЛОТКАНИ НА ОСНОВЕ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М.

ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики
и медицинской химии РАН, г. Черноголовка

kga@icp.ac.ru

В качестве гидрофобизаторов для получения фторсодержащих гидрофобных покрытий алюмоборосиликатной стеклоткани использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворителях с общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$, где R_1 и R_2 - фрагменты молекул растворителя, n - длина цепи [1]. Покрытия алюмоборосиликатной ткани были получены путем осаждения из растворов теломеров тетрафторэтилена, полученных в ряде растворителей. Были использованы теломеры тетрафторэтилена в ацетоне, пентафторхлорбензоле (ПФХБ) и смеси растворителей фреон113 + аммиак, фреон 113+ этанол. Молекулярная структура покрытий до и после облучения гамма-лучами ^{60}Co (доза 600 кГр) изучена методом ИК-спектроскопии [2].

Подробный анализ проведенных ИК-спектроскопических исследований влияния гамма-излучения на свойства всех гидрофобных теломерных покрытий показал, что под действием излучения в присутствии кислорода и/или паров воды происходит отрыв концевых групп теломеров, состоящих из фрагментов молекул телогенов, в которых проводился синтез. Интенсивность полос поглощения концевых групп уменьшается ~ на 20-30%. Помимо этого, в спектрах всех теломеров появляется полоса ~ 1780 см^{-1} , которая относится к колебаниям $COOH$ -концевых групп (рис.1, кривые 2).

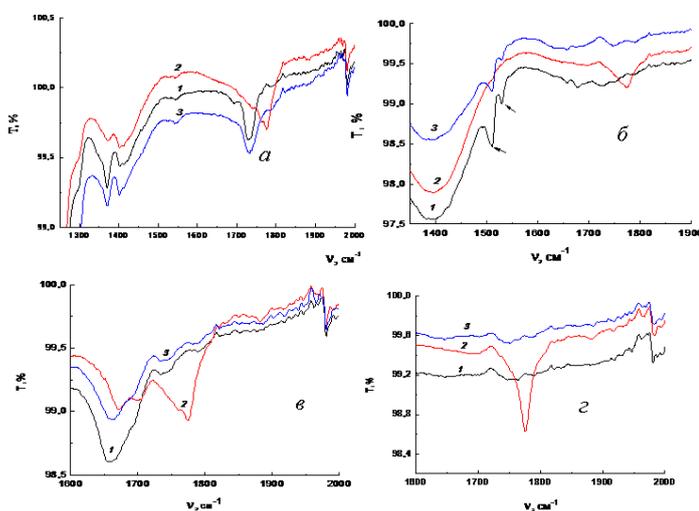


Рис. 1. Фрагменты ИК-спектров покрытий из теломеров ТФЭ/ацетон (а), ТФЭ/ПФХБ (б), ТФЭ/фреон 113+аммиак (в), ТФЭ/фреон 113+этанол (г). Необлученный образец (1), облученный дозой 600 кГр в воздухе (2) и в вакууме (3).

Отнесение полосы 1780 см^{-1} сделано на основании экспериментов по облучению покрытий в вакууме, где не наблюдается существенных изменений интенсивностей концевых групп и появления новых полос в спектрах (рис.1, кривые 3).

Наличие гидроксильных концевых групп в теломерах, как было показано нами ранее, приводит к ухудшению гидрофобных свойств теломерных покрытий [3]. Измерение краевых углов смачивания (Θ) показало, что с увеличением дозы облучения значение угла падает от 140 до 112°, что косвенно подтверждает правомерность отнесения полосы 1780 см⁻¹ к колебаниям концевой группы COOH.

Таблица 1. Краевые углы смачивания покрытия из теломеров ТФЭ в ацетоне.

№ п/п	Доза, кГр	Θ , град.
1	0	140.2±1.8
2	50	134.8±0.9
3	100	134.5±1.2
4	200	124.4±1.6
5	400	112.6±2.3
6	600	112.0±1.7
7	600 (вакуум)	140.8±4.2

Таким образом, спектральные исследования показали, что в результате облучения исследуемых образцов на воздухе происходит образование COOH-концевых групп, ухудшающих гидрофобные свойства образцов. Облучение в вакууме не влияет на гидрофобность фторсодержащих покрытий на основе теломеров тетрафторэтилена.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. Регистрации FFSG-2024-0007) с использованием УНУ «Гамма-100» ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

Список литературы:

1. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куш П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография "Фторполимерные материалы" (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
2. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2023. Т. 57. № 5. С. 378.
3. Кичигина Г.А., Куш П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРИДОВ ДЛЯ МИКРОЭЛЕКТРОНИКИ

Пашкевич Д.С.^{1,2}

¹ООО «Новые химические продукты», г. Санкт-Петербург

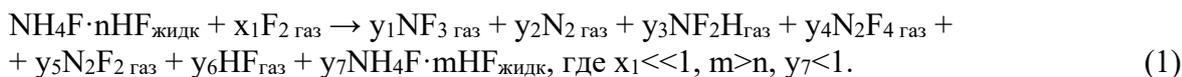
²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

Pashkevich-DS@yandex.ru

Основное назначение фторидов в микроэлектронике – травление кремния и его соединений для создания определённой конфигурации обрабатываемой поверхности. Для «сухого» плазмохимического травления и очистки камер химического парофазного осаждения используют летучие фториды, такие как CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , CF_3H , NF_3 и др., в этом случае SiF_4 удаляется с обрабатываемой поверхности в газообразном состоянии. Для «мокрого» травления используют водные растворы HF , и в этом случае образуется H_2SiF_6 . Содержание основного вещества в летучих фторидах для микроэлектроники должно быть не менее 99,999%, а в плавиковой кислоте концентрация ионов металлов – на уровне 10^{-8} %.

В ООО «Новые химические продукты» в сотрудничестве с различными организациями были разработаны методы получения фторидов для микроэлектроники, которые были реализованы на лабораторном, опытно-промышленном и промышленном уровне: NF_3 ; CF_4 ; C_2F_6 ; смеси CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} ; смеси CF_3H , CF_2H_2 , CF_3H , CF_4 ; $\text{C}_2\text{F}_5\text{H}$; HF .

Трифторид азота NF_3 получали фторированием $\text{NH}_4\text{F} \cdot n\text{HF}$ в газожидкостном реакторе:

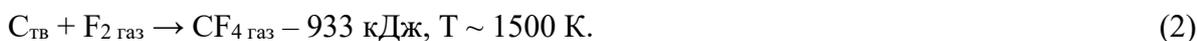


При оптимальных параметрах $y_1 \gg y_2 + y_3 + y_4 + y_5$, $y_1 \approx 0,8-0,9$, $y_2 \approx 0,1$, $y_3 - y_5 \approx 0,01$.

Очистку NF_3 от кислых примесей осуществляли щелочной абсорбцией, осушку – цеолитами, низкипящие примеси удаляли криогенной ректификацией. В НХП также разработана абсорбционная технология очистки NF_3 от CF_4 , основанная на различной растворимости этих газов в галоидированных жидкостях, на основе которой возможно получить требуемое остаточное содержание CF_4 на уровне десятков частей на миллион.

На Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия» была создана установка по получению NF_3 мощностью 5 тонн в год, в АО «Сибирский химический комбинат» был выпущен проект производства мощностью 300 тонн.

Тетрафторметан CF_4 получали фторированием гранулированного углерода фтором в инверсной волне фильтрационного горения:



На Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия» была создана пилотная установка с реактором объёмом 20 литров, а в АО «Ангарский электролизный химический комбинат» – производство мощностью 400 тонн в год.

Гексафторэтан C_2F_6 получали на лабораторной установке фторированием этилена C_2H_4 :



Смесь перфторалканов CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , C_4F_{10} получали фторированием графита в стационарном тепловом режиме в динамических слоях порошка:



Состав реакционной смеси при близких к оптимальным условиям фторирования: CF_4 – 40-45 масс. %, C_2F_6 – 20-25 масс.%, C_3F_8 – 20-25 масс.%, C_4F_{10} – 10-15 масс.%. Испытания проводили на пилотной установке на Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия».

Смесь CFH_3 , CF_2H_2 , CF_3H , CF_4 получали фторированием CH_4 фтором в газожидкостном реакторе с высокооборотной мешалкой и перфтордекалином в качестве жидкой фазы, в стационарном тепловом режиме в масштабе реактора при температуре 40-80 °С:



Состав реакционной смеси зависел от соотношения расходов F_2 и CH_4 , для $x=3$: CH_4 – 24 об. %, CFH_3 – 12 об. %, CF_2H_2 30 об. %, CF_3H – 30 об. %, CF_4 – 4 об. %.

Смесь пентафторэтана $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ и гексафторэтана CF_3CF_3 получали фторированием 1,1,1,2-тетрафторэтана CF_3CFH_2 фтором в газожидкостном реакторе с высокооборотной мешалкой и перфтордекалином или перфтор-1,3-диметилциклогексаном в качестве жидкой фазы, в стационарном тепловом режиме в масштабе реактора при температуре 80-140 °С:



Состав реакционной смеси для $x=0,8$ следующий: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}_2$ – 58 об. %, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ – 34 об. %, CF_3CF_3 – 6 об. %, CF_4 – 2 об. %.

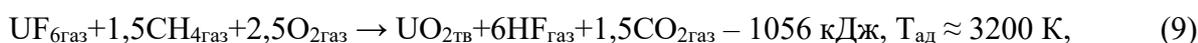
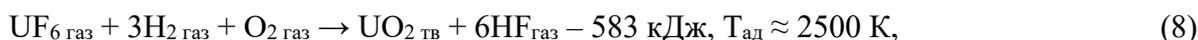
Испытания метода проводили в газожидкостном реакторе объёмом 1,2 л на Опытном заводе РНЦ «Прикладная химия».

Смесь $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ и CF_3CF_3 получали фторированием CF_3CFH_2 фтором в режиме горения на пилотной установке в СПб филиале ОАО «НПО Энергомаш»:



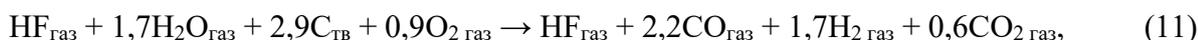
Было показано, что при $x>0,3$ концентрация фторметанов в продуктах процесса резко возрастает. Для $x=0,27$ состав продуктов процесса (7) следующий: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}_2$ – 71 об. %, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{H}$ – 25 об. %, CF_3CF_3 – 3 об. %, CF_4 – 1 об. %.

Фторид водорода и плавиковую кислоту получали из UF_6 и $\text{NH}_4\text{F} \cdot n\text{HF}$ при их взаимодействии с водородсодержащими веществами и кислородом в режиме горения:



Отработку технологии осуществляли на опытно-промышленной установке мощностью порядка десятков тонн по HF, созданной на АО «Сибирский химический комбинат».

Также был разработан метод получения HF из плавиковой кислоты, в том числе азеотропной, во фронте фильтрационного горения углерода в кислороде:



испытания которого были проведены реакторе объёмом 20 литров на установке, созданной в СПб технологическом институте (техническом университете).

Таким образом, в ООО «НХП» были разработаны научные основы, промышленные технологии и созданы установки различного масштаба для получения целого ряда соединений фтора, которые находят применение в современной микроэлектронике.

РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ПТФЭ: МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ, МИКРОСТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Хатипов С.А.¹, Бузник В.М.²

¹ ООО «НПП «Арфлон», г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва

info@npp-arflon.ru

Ограничения по применению ПТФЭ связаны с его высокой ползучестью и низкой износостойкостью. В отличие от термопластичных полимеров (например, полиэтилена), кристаллизующихся из расплава с образованием ламеллярных сферолитов, в ПТФЭ приблизительно на том же масштабе (1–10 мкм), формируются крупные ламели, обладающие низкой прочностью к сдвигу. Легкость сдвиговой деформации ламелей является причиной высокой ползучести (хладотекучести) ПТФЭ и высокого износа при трении.

Радиационное модифицирование ПТФЭ в расплаве с последующей неизотермической кристаллизацией приводит к формированию центрально-симметричных структур с радиальной ориентацией макромолекул, в отличие от их плоскопараллельной упаковки в ламелях, что снижает скорость изнашивания при трении и ползучесть на 3–4 порядка [1, 2].

Традиционным способом модифицирования ПТФЭ является введение в объем мелкодисперсных наполнителей, блокирующих внутриламеллярное скольжение, что приводит к снижению ползучести, увеличению модуля упругости и снижению износа при трении на 3–3.5 порядка. Однако недостатком композитов ПТФЭ остается отсутствие смачивания частиц наполнителя полимерной матрицей и относительно высокая пористость.

Гамма-облучение композитов ПТФЭ выше температуры плавления ведет к снижению пористости и неселективному усилению межфазного взаимодействия частиц наполнителя с полимерной матрицей независимо от их природы. Количественные доказательства усиления межфазного взаимодействия были получены нами на основе анализа зависимости плотности и характеристик фазовых переходов в зависимости от объемной доли наполнителя и дозы гамма-облучения.

В исходных композитах независимо от типа и концентрации наполнителя наблюдается один пик кристаллизации (рис. 1а, кривые 2–5), свидетельствующий о существовании одной кристаллической фазы. После гамма-облучения в ненаполненном ПТФЭ наблюдается также один пик кристаллизации (рис. 1б, кривая 1), свидетельствующий о наличии одной кристаллической фазы с температурой кристаллизации отличной от таковой для необлученного ПТФЭ (рис. 1а, кривая 1). В гамма-облученных композитах появляется второй пик (рис. 1б, кривые 2–5). Появление второго пика свидетельствует об усилении адгезионного взаимодействия полимера с частицами наполнителя и формировании второй кристаллической фазы вблизи поверхности наполнителя, имеющей более высокую температуру плавления. Частицы наполнителя при этом выступают в качестве центров нуклеации в процессе кристаллизации.

Для необлученных композитов ПТФЭ существенные отклонения от аддитивных значений плотности наблюдаются для частиц кокса при $\chi \geq 5$ об.%, углеволокна $\chi \geq 10$ об.% и стекловолокна $\chi \geq 10$ об.% (рис. 2 а–в). Воздействие гамма-облучения увеличивает плотность композитов ПТФЭ и расширяет область аддитивных значений до 25 об.% независимо от типа наполнителя (рис. 2 а–в), что указывает на снижение пористости и согласуется с данными ДСК и электронной микроскопии об усилении межфазного взаимодействия.

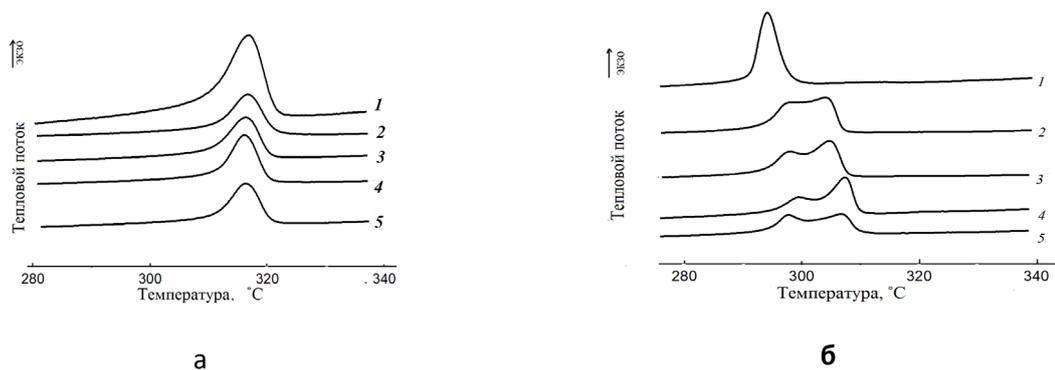


Рис. 1. Термограммы кристаллизации исходных (а) и облученных (б) композитов ПТФЭ с различным содержанием кокса, масс. %: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 10, 4 – 20, 5 – 30.

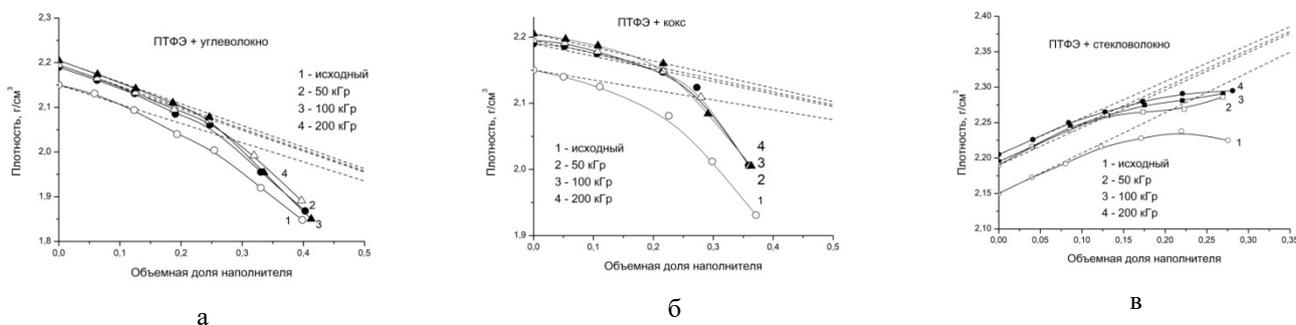


Рис. 2. Зависимость плотности композитов ПТФЭ от объемной доли порошков углеволокна (а), кокса (б) и стекловолокна (в) до облучения (кривая 1) и после облучения (кривые 2-4).

Повышение адгезионного взаимодействия значительно повышает износостойкость композитов ПТФЭ. В необлученных композитах с углеволокном, графитом и коксом значения объемного износа I_m , приведенного к единицам силы и пути трения, снижаются, по сравнению с исходным ПТФЭ, в 750, 2500 и 1560 раз соответственно. Гамма-облучение приводит к дальнейшему снижению показателя износа I_m в композитах ПТФЭ с углеволокном, графитом и коксом, по сравнению с их исходными значениями до облучения, в 23, 12 и 15 раз соответственно. Для исходного ненаполненного ПТФЭ уменьшение износа I_m после облучения составляет 24000 раз. Снижение износа в ненаполненном ПТФЭ после облучения связано с переходом от деляминационного к абразивному механизму изнашивания [2].

Список литературы:

1. Хатилов С.А., Серов С.А., Бузник В.М. // В кн. Фторполимерные материалы. С. 339-393. // отв. ред. Бузник В.М. Томск: «Издательство НТЛ». 2017. 600 с.
2. Хатилов С.А., Садовская Н.В., Серов С.А. // Вопросы материаловедения. 2012. Т. 72. №4. С. 191.

ПЕРЕРАБОТКА ФТОРОКРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛУЧЕНИЕМ ФТОРИДА НАТРИЯ

Шаяхметов Д.И., Мустафин А.Г.

Уфимский университет науки и технологий, г. Уфа

Dim2312@mail.ru

Фтор – один из наиболее распространенных в природе элементов; на его долю приходится 0,065 % от массы земной коры. В качестве источников промышленное значение имеют два минерала: флюорит (плавиковый шпат) и апатит.

При использовании сернокислотного способа разложения фторсодержащего фосфатного сырья, в производстве экстракционной фосфорной кислоты в виде побочного продукта образуется фторокремниевая кислота H_2SiF_6 (ФКК). Выпуск фтористых соединений из ФКК является целесообразным, достигается комплексное использование фосфор и фторсодержащего сырья, исключается воздействие фтора на окружающую среду.

Целью настоящей работы является определение технологии переработки ФКК с получением качественного продукта - фторида натрия и раствора силиката натрия

В лабораторных опытах использовали ФКК ($H_2SiF_6 = 13,5\%$) производства ОАО «Мелеузовские минеральные удобрения» (ТУ 2122-555-00209438-01) и 46 %-ный раствор NaOH марки Б производства ОАО «Каустик» г. Стерлитамак (ГОСТ 11078-78).

Опыты по нейтрализации ФКК проводили во фторопластовом реакторе, снабженной механической мешалкой: в реактор предварительно загружали раствор NaOH, нагревали до 60-70°C, нейтрализовали путем равномерного добавления ФКК (в течение 15-30 мин), полученную суспензию фильтровали, осадок NaF промывали и сушили до постоянной массы (при 120÷100С).

Реакция взаимодействия ФКК с NaOH экзотермическая, поэтому температура смеси значительно возрастает (до 80-90°C):



Результаты лабораторных исследований по получению фторида натрия представлены в таблице 1.

Прямой метод - добавление к нагретому раствору гидроксида натрия ФКК. Происходит разложение ФКК с получением фторида натрия и силиката натрия без образования промежуточных соединений. При мольном соотношении щелочь: кислота, равном 8,4-6,8 : 1, и температуре реакционной смеси 65-75 °С, полученная суспензия фторида натрия характеризуется четкой границей раздела фаз, высокими значениями осаждения и филь-трации твердой фазы. Скорость осаждения кристаллов фторида натрия 0,66-0,84 м/ч. Скорость фильтрации составляет 1,6-2,2м³/(м²·ч), и обеспечивает высокую производительность стадии отделения суспензии (опыты 2, 4 и 5, таблицы 1).

Проведение процесса при температуре 30°C приводит к получению суспензии с малыми скоростями осаждения и фильтрации, равными 0,09 м/ч и 0,2м³/(м²·ч) соответственно (опыт 1). При снижении расхода NaOH до мольного отношения 6,4:1, реакционная масса представляет собой гелеобразную массу, вводимое количество щелочи не обеспечивает полного перевода диоксида кремния в растворимое соединение (опыт 6).

Обратный метод - добавление NaOH к ФКК приводит к получению суспензии NaF, характеризующейся малой скоростью осаждения фторида натрия, размытой границей раздела фаз, низкой скоростью фильтрации (опыт 7). При этом процесс протекает с образованием фторосиликата натрия (Na_2SiF_6), который по мере повышения рН реакционной среды разлагается с образованием фторида натрия и диоксида кремния. Далее, последний, при введении избытка щелочи растворяется с образованием силиката натрия. Низкая скорость фильтрации получаемой суспензии связана малым размером частиц NaF.

Проведение процесса взаимодействия реагентов непрерывным методом (опыт 8) путем одновременного введения сырьевых компонентов в реактор обеспечивает получение суспензии фторида натрия, обладающей достаточной фильтруемостью.

Таблица 1 Переработка фторокремниевой кислоты на фторид натрия

№ опыта	Условия опытов	Выходные параметры		NaF, %
	NaOH:H ₂ SiF ₆ , моль	V _{ос} , м/ч	V _ф , м ³ /м ² ·ч	
1	8,4	0,09	0,2	-
2	8,4	0,72	2,2	98,0
3	7,7	0,84	1,1	97,5
4	7,2	0,66	1,6	97,2
5	6,8	0,66	2,2	96,0
6	6,4	нет осветления		-
7	7,9	0,06	0,1	-
8	8,0	0,72	1,6	97,1

Фильтрат представляет собой раствор силиката натрия плотностью 1,12-1,13 г/см³ и содержащий 4% силикатов в пересчете на SiO₂, 4,2-5,9% Na₂O и до 1,5 -2,5% растворенного NaF. Показатель pH среды раствора силиката натрия составляет 11-13, модульное число (мольное отношение SiO₂/ Na₂O) равно 0,7-1,2.

Повышение качества целевого продукта и увеличение выхода NaF обеспечивается промывкой осадка разбавленными растворами гидроксида натрия или карбоната натрия. В щелочной среде не происходит реакции гидролиза силиката натрия с выделением диоксида кремния в осадок. Полученные результаты представлены в таблице 2.

Таблица 2 Содержание NaF в промывном растворе NaOH/Na₂CO₃ (фтор, %, масс.)

Т, °С	Концентрация раствора NaOH, % масс.					
	3	5	6	8	10	12
20	1,10	0,82	0,45	0,34	0,30	0,29
40	1,15	0,83	0,45	0,34	0,30	0,28
50	1,15	0,84	0,45	0,35	0,30	0,29
60	1,30	0,90	0,55	0,43	0,40	0,34
	Концентрация раствора Na ₂ CO ₃ , % масс.					
	3	5	6	8	10	12
20	0,59	0,30	0,26	0,24	0,26	0,25
40	0,75	0,50	0,48	0,45	0,41	0,40
50	0,94	0,74	0,70	0,68	0,57	0,50

60	1,12	0,90	0,85	0,80	0,69	0,65
----	------	------	------	------	------	------

В растворе NaOH концентрации 6-10% растворимость NaF в пересчете на фтор составляет 0,45-0,29% и незначительно зависит от температуры. При снижении концентрации раствора ниже 5%, растворимость NaF повышается до 0,82-0,84% F, что приводит к увеличению потерь NaF с промывными растворами. В растворе концентрации 6-10% при температуре 50°C растворимость фторида составляет 0,45-0,29% F, при снижении концентрации ниже 6% растворимость повышается до 0,84% F и более. Снижение температуры растворов гидроксида натрия ниже 30°C не целесообразно.

Переход фтора в целевой продукт составляет 79-89% от общего количества фтора, введенного в систему с ФКК. Массовая доля фторида натрия в сухом продукте соответствует 96-97%, нерастворимый в воде остаток отсутствует. Продукт содержит следовые количества сульфатов в пересчете на Na₂SO₄.

Фторид натрия, получаемый щелочным разложением фторокремниевой кислоты, по физико-химическим показателям соответствует нормам марки А по ТУ 113-08-586-86.

АЛФАВИТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

А

Александров А.А., 111, 120

Б

Бажин Д.Н., 18

Базанова О.С., 191

Барабанов В.Г., 193

Барановская В.Б., 20

Бахметьев В.В., 113

Белов Н.А., 21

Богданов Е.В., 115

Большасов Е.Н., 23

Бондаренко К.А., 38

Бреховских М.Н., 161, 162

Бузник В.М., 7

Бучинская И.И., 121

В

Вавилова С.Ю., 63

Ван Цзяин, 195

Верхов Ф.К., 175

Волчек А.А., 123

Воронина К.А., 65

Воропаева Д.Ю., 67

Г

Галата А.А., 25

Гнеденков С.В., 27

Гракович П.Н., 40, 69, 233

Гридчина В.М., 125

Гринченко А.И., 248

Гулина Л.Б., 29

Д

Дильман А.Д., 9

Докудовская А.К., 164

Дробот Л.Ю., 250

Дьяченко А.Н., 203

Е

Ермакова Ю.А., 127

Ж

Жигарев В.А., 196

З

Заикин П.А., 177

Захарова А.С., 129

Зонов Я.В., 178

Зубков М.О., 180

И

Ивановская Н.А., 130

Исаев Р.Ш., 252

Исакова Т.А., 100

К

Камбур П.С., 205

Карпов Г.О., 181

Кирик С.Д., 166

Кириллов В.Е., 71

Кирюхин Д.П., 42

Кичигина Г.А., 253

Колзунова Л.Г., 102

Кошелев А.В., 132

Крылосов А.В., 134

Кудашев С.В., 104

Кудрявцева Е.Н., 183

Кузнецов С.В., 31, 135

Кульвелис Ю.В., 43

Кумеева Т.Ю., 73

Кунгурцев Ю.Е., 45, 75

Курапова Е.С., 235

Куравый В.Г., 117

Л

Лапташ Н.М., 207

Литвиненко Е.В., 198

Лосев А.В., 47

Лугинина А.А., 136, 138

Ляпишев К.М., 105

М

Максимов А.М., 184

Манин А.Д., 77

Маркова М.А., 78

Масленникова И.Г., 168

Маталин В.А., 209

Медянкина И.С., 211

Мельник Е.Ю., 48

Мокрушин И.Г., 186

Мухортов Д.А., 213

Н

Назмутдинов М.Д., 215

Ненайденко В.Г., 10

Непомнящих А., 118

Никифоров Р.Ю., 80

Новикова С.А., 82

О

Обвинцев А.Ю., 84

Одинокое А.С., 86

Ожерельев О.А., 217

Олисов М.А., 219

П

Паршина А.В., 33

Пашкевич Д.С., 221, 255

Петрова П.Н., 50

Пикалов Д.О., 139

Пинегина О.А., 170	Соколова М.Д., 58	Федорова Т.А., 227
Пискарев М.С., 52	Сорокин Н.И., 146, 148, 150	Фоменко Ю.А., 229
Пичурова А.А., 88	Сорочкина Т.Г., 152, 154	Х
Поволоцкий И.И., 223	Софронов В.Л., 239	Хатилов С.А., 244, 257
Политанская Л.В., 188	Стретон Н.С., 96	Ц
Полицимако И.А., 201	Суворов А.В., 98	Цветников А.К., 231, 246
Пройдакова В.Ю., 141, 143	Т	Цзи Ц., 119
Пророкова Н.П., 54, 237	Таджибаев А.М., 241	Ч
Р	Ткачук С.А., 225	Чернова У.В., 61
Романова И.В., 172	Трифонов А.Л., 190	Черновский Н.Д., 200
Рудакова А.В., 56	Трусова М.Е., 59	Ш
Рыбин Н.Е., 144	У	Шаяхметов Д.И., 259
С	Угрюмов А.В., 11	Я
Садовская Н.В., 90, 92	Ф	Яблоков М.Ю., 35
Садуртинова Р.М., 106	Федоров П.П., 13, 155, 157, 159, 243	Ярославцев А.Б., 15
Сафронова. Е.Ю., 94		Ярош А.А., 108, 109