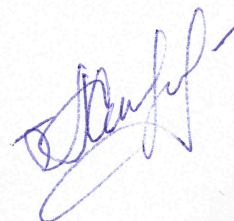


На правах рукописи



Спиридонов Александр Михайлович

**АДСОРБЦИЯ ЦЕТИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ БРОМИДА ПРИРОДНЫМ
ЦЕОЛИТОМ И СВОЙСТВА ЕГО МОДИФИЦИРОВАННОЙ
ПОВЕРХНОСТИ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Якутск – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова» и Федеральном государственном бюджетном учреждении науки «Федеральный исследовательский центр «Якутский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Научный руководитель: Соколова Марина Дмитриевна, доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Мышлявцев Александр Владимирович, доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Омский государственный технический университет», заведующий кафедрой «Химия и химическая технология» нефтехимического института

Вишняков Алексей Михайлович, кандидат химических наук, доцент, АНОО ВО «Сколковский институт науки и технологий», доцент центра вычислительных технологий и задач с большими объемами данных

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук

Защита состоится 02 февраля 2021 г. в 12-00 на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovvet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>.

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 003.075.05,
доктор химических наук

Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

В настоящее время без применения природных и синтетических цеолитов не обходится практически ни одна отрасль науки и техники. Такая их востребованность обусловлена в первую очередь особенностью строения, заключающейся в способности алюминатных и силикатных тетраэдров образовывать непрерывный трехмерный алюмосиликатный каркас, формирующий систему наноразмерных в узком интервале пор и каналов. По этой причине все цеолиты обладают развитой удельной поверхностью, что обуславливает их особую ценность при использовании в качестве адсорбентов, катализаторов, молекулярных сит, ионообменников и т. д.

Одним из главных недостатков цеолитов считается неорганическая природа их поверхности, которая заряжена отрицательно. Это не лучшим образом сказывается на процессах с участием нуклеофильных частиц и неполярных органических веществ. Органомодифицирование поверхности цеолита путем ионообменной адсорбции катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) приводит к возникновению на ней устойчивого лиофобного мономолекулярного слоя, но процесс адсорбции в зависимости от условий может не ограничиться образованием монослоя. В случае достаточно высокой концентрации ПАВ образуется бимолекулярный положительно заряженный лиофобный слой, что может отрицательно влиять на взаимодействие между неполярными веществами органической природы и цеолитом на границе раздела фаз. Несмотря на наличие некоторого количества публикаций, посвященных изучению совмещения полимеров с органомодифицированными цеолитами, обобщенная информация по обозначенной выше проблеме в литературе отсутствует. Поэтому результаты исследований процессов адсорбции ПАВ на цеолите и оценка их влияния на поверхностные свойства цеолита как наполнителя полимеров позволят не только расширить теоретические представления о процессах адсорбции ПАВ, но и решить ряд прикладных вопросов методологии органомодифицирования неорганических наполнителей полимеров.

Цель работы: исследование механизма адсорбции катионного ПАВ на цеолите, изучение свойств органомодифицированной поверхности цеолита и характера межфазного взаимодействия ее со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ) в полимерном композиционном материале (ПКМ) на его основе.

Для достижения указанной цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Исследование термодинамических характеристик и кинетики процесса адсорбции катионного ПАВ – цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ) из водного раствора на природном клиноптилолите (Кл).
2. Получение органомодифицированных форм Кл с различной степенью заполнения поверхности катионным ПАВ.

3. Изучение характеристик адсорбционных слоев цетилтриметиламмоний бромида на Кл, их термической устойчивости и влияния на текстурные характеристики органомодифицированных образцов Кл.

4. Оценка влияния органомодифицирования Кл на его поверхностную активность в процессе формирования надмолекулярной структуры ПКМ на основе СВМПЭ.

Научная новизна работы:

1. Предложен механизм процессов формирования моно- и бимолекулярного адсорбционных слоев цетилтриметиламмоний-катиона и бромид-аниона на поверхности Кл, установлены термодинамические и кинетические характеристики адсорбции.

2. Разработан способ получения органомодифицированного ЦТАБ Кл с различной степенью заполнения адсорбционного слоя.

3. Методами инструментального анализа изучена текстура поверхности органомодифицированного цеолита, выявлены пределы термической устойчивости адсорбционных слоев ЦТАБ на поверхности цеолита и особенности их разложения в инертной и окислительной средах.

4. Путем оценки деформационно-прочностных свойств, изучения надмолекулярной структуры и расчета термодинамических и кинетических параметров процесса кристаллизации ПКМ установлено, что наполнение органомодифицированным Кл повышает поверхностную активность по отношению к СВМПЭ и улучшает их совместимость.

Теоретическая значимость. Результаты данного исследования дополняют фундаментальные представления о механизмах адсорбции катионных ПАВ на неорганических ионообменных материалах, используемых в качестве наполнителей при создании ПКМ, формах существования адсорбционных слоев ПАВ и их устойчивости, а также о влиянии модифицирования на поверхностные свойства наполнителя. Сформулированные на основании полученных результатов выводы вносят вклад в развитие физической химии и химического материаловедения.

Практическая значимость. Разработаны технологии органомодифицирования природных цеолитов и изготовления ПКМ на основе СВМПЭ и органомодифицированных цеолитов с повышенным уровнем деформационно-прочностных показателей. Высокая структурирующая способность органомодифицированных природных цеолитов позволяет отказаться от более дорогостоящих армирующих наноразмерных наполнителей для композитов на основе СВМПЭ, что позволит снизить себестоимость продукта. Кроме того, полученные органомодифицированные цеолиты в зависимости от степени заполнения их поверхности органослоем могут найти применение в качестве адсорбентов для очистки природных вод как от органических, так и от неорганических соединений.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Термодинамические и кинетические характеристики процессов адсорбции ЦТАБ на клиноптилолите.

2. Термодинамическая характеристика адсорбционных комплексов ЦТАБ-клиноптилолит.

3. Влияние степени заполнения поверхности Кл катионом ЦТА на его физико-химические свойства.

4. Оценка поверхностной активности органоимодификаций Кл в процессе формирования надмолекулярной структуры СВМПЭ и межфазного взаимодействия между ними.

Достоверность полученных результатов подтверждается их воспроизводимостью, применением широкого спектра современных взаимодополняющих физико-химических методов исследования, обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Результаты работы использованы при выполнении:

- гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований №18-33-01299 «Создание комплементарной совместимости на границе раздела фаз “сверхвысокомолекулярный полиэтилен - неорганическая наночастица”» (2018-2019 гг.);

- научного проекта конкурсной части государственного задания №11.1557.2017/ПЧ «Исследование механизмов адаптации полимерных нанокомпозитов к внешним воздействиям и разработка методов их регулирования» (2017-2019 гг.);

- гранта главы Республики Саха (Якутия) №14-18 «Создание полимерных нанокомпозиционных материалов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного функционализированными неорганическими наночастицами» (2018 г.).

Работа выполнялась в институте естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова и в лаборатории материаловедения Института проблем нефти и газа СО РАН (обособленное подразделение Федерального исследовательского центра «Якутский научный центр СО РАН»).

Личный вклад автора. Автором проведен обзор литературы по теме исследования, совместно с научным руководителем сформулированы цели и задачи, а также проведено планирование эксперимента. Лично автором получены, обработаны и проанализированы адсорбционные эксперименты. Лично или при непосредственном участии проведены эксперименты по изучению физико-химических и термических свойств модифицированных цеолитов, а также деформационно-прочностных свойств, структуры и морфологии полимерных композиционных материалов. Автор принимал непосредственное участие в обработке, интерпретации и обобщении полученных в ходе исследования результатов, подготовке публикаций.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на:

- XVII Всероссийской молодежной научной конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение» (Санкт-Петербург, 2018);

- Международной научно-технической конференции «Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ)» (Гомель, Республика Беларусь, 2017);

- Научной конференции «Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов» (Санкт-Петербург, 2016);

- Третьей международной конференции стран СНГ «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» «Золь-гель-2014» (Суздаль, 2014);

- XVI Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2014);

- Международном симпозиуме «Новые материалы и технологии в условиях Арктики» (Якутск, 2014);

- Всероссийской конференции научной молодежи «Эрэл» (Якутск, 2013);

- Всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы «Химия: образование, наука, технология» (Якутск, 2013);

По теме диссертации автором опубликовано 11 научных работ, включая 4 статьи в рецензируемых научных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией (ВАК) для опубликования основных научных результатов диссертации, а также подана 1 заявка на патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа включает в себя: введение, обзор литературы (глава 1), описание экспериментальных методов и подходов (глава 2), интерпретация результатов адсорбционных экспериментов (глава 3), характеристика физико-химических свойств органомодифицированного цеолита (глава 4), анализ влияния модификаций на формирование надмолекулярной структуры композиционного материала (глава 5), выводы, перечень сокращений, список использованной литературы, включающий 171 наименование. Общий объем работы составляет 115 страниц, в том числе 28 рисунков и 16 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность выбранной тематики исследования, сформулированы цели и задачи работы, определены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, представлены сведения об их апробации и публикации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава содержит литературный обзор по теме диссертации. Приведен аналитический обзор теоретических и экспериментальных исследований структуры нативного и модифицированного различными способами Кл и изучения его адсорбционных свойств. Рассмотрены современные научные достижения по изучению адсорбции ЦТАБ на Кл и представления о характере изменения сорбционных свойств модифицированного им Кл, включая данные по практическому применению модифицированных форм Кл. Также приведены

современные представления о роли наполнителей в формировании надмолекулярной структуры ПКМ.

На основании проведённого анализа работ определены методы модифицирования природного цеолита и установлена перспективность применения модифицированных форм в качестве армирующих наполнителей для создания ПКМ на основе перспективного промышленного полимера СВМПЭ.

Во **второй главе** описаны объекты и методы их исследования. Объектами исследования являются природный цеолит месторождения Хонгуруу (Республика Саха /Якутия/), основным компонентом которого является Кл, относящийся по классификации Брека к VII группе, а также ПКМ на основе СВМПЭ (марка 4022 GUR, фирма Celanese /КНР/), наполненный нативным и органомодифицированными формами Кл.

Исследование процессов сорбции ЦТАБ проводили, определяя концентрацию ЦТА и Br^- фотометрически. Адсорбцию из растворов изучали методом ограниченного объема. Для этого в серию растворов ЦТАБ с концентрациями в интервале 0-8,0 ммоль/л объемом 50 мл погружали 0,5000 г цеолитов и смешивали в течение заданного времени, после чего сорбент отделяли от раствора фильтрованием через шприц-фильтр или центрифугированием. Концентрацию ионов определяли фотометрически на **спектрофотометре UV-1650PC** (Shimadzu, Япония): ЦТА – методом, основанном на образовании окрашенных комплексов с бромтимоловым синим, а концентрацию Br^- -иона – путем вытеснения брома хлором с помощью хлорамина Т и последующим образованием окрашенного комплекса брома с феноловым красным.

Концентрацию катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} определяли на **установке капиллярного электрофореза «Капель-103Р»** (Люмэкс, Россия) с фотометрическим детектором. Градуировку проводили с использованием стандартизированных водных растворов соответствующих катионов. **Электрокинетический (ζ -) потенциал** образцов модифицированного цеолита в водной суспензии определяли на высокоэффективном двухугловом анализаторе размеров частиц Zetasizer Nano ZS (Malvern, Великобритания).

Для **создания ПКМ на основе СВМПЭ**, наполненных нативным Кл и его модифицированными формами, использовалась технология, общая схема которой приведена на рис. 1.

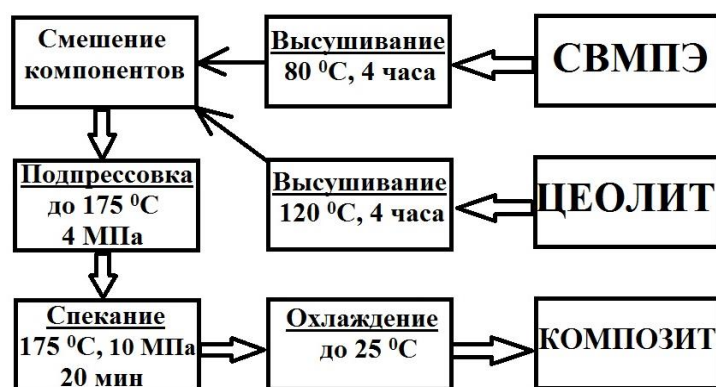


Рисунок 1. Технология получения ПКМ на основе СВМПЭ

Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском порошковом дифрактометре ARL X'Tra (Thermo Fisher Scientific, Швейцария). Для изучения **морфологии и надмолекулярной структуры** Кл, СВМПЭ и ПКМ на его основе, а также определения элементного анализа образцов Кл использовали сканирующий электронный микроскоп JSM-

7800F (JEOL, Япония). **Термический анализ образцов Кл и ПКМ** проводили на: дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH, ФРГ); синхронном термическом анализаторе STA 449C Jupiter (NETZSCH, ФРГ), сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C (Aeolos, ФРГ) в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН (ИППУ СО РАН). **Удельную поверхность, объем пор и распределение по размерам пор** осуществляли на приборе Sorptomatic 1900 (Carlo Erba, Италия) в ИППУ СО РАН. **Предел прочности при растяжении, относительное удлинение при разрыве, модуль упругости** определяли по ГОСТ 11262-80 на испытательной машине «Shimadzu AGS-J» (Япония).

Третья глава посвящена изучению адсорбции ПАВ на Кл путем динамического мониторинга изменения концентрации ионов в растворе. Полученные результаты раскрывают влияние условий осуществления процесса адсорбции на механизм формирования адсорбционных слоев на поверхности Кл.

Кинетический эксперимент

На кривых рис. 2, иллюстрирующих кинетику адсорбции катиона ЦТА, выделяется два участка: первые 1-4 часа происходит диффузия катионов к ионообменным центрам на поверхности Кл, а затем (второй участок) – ионный обмен. Кривые динамики изменения концентрации Br^- на рис. 2а указывают на их содиффузию вместе с катионами ЦТА, поскольку ход кривых изменения концентрации этих ионов на первом участке почти идентичен и различия наблюдаются лишь в конце первого участка.

Вторая стадия начинается через 4 часа после начала процесса: наблюдается десорбция Br^- в раствор совместно с катионами Na^+ , а концентрация катионов ЦТА в это время продолжает снижаться. Это указывает на ионообменный характер второй стадии адсорбции.

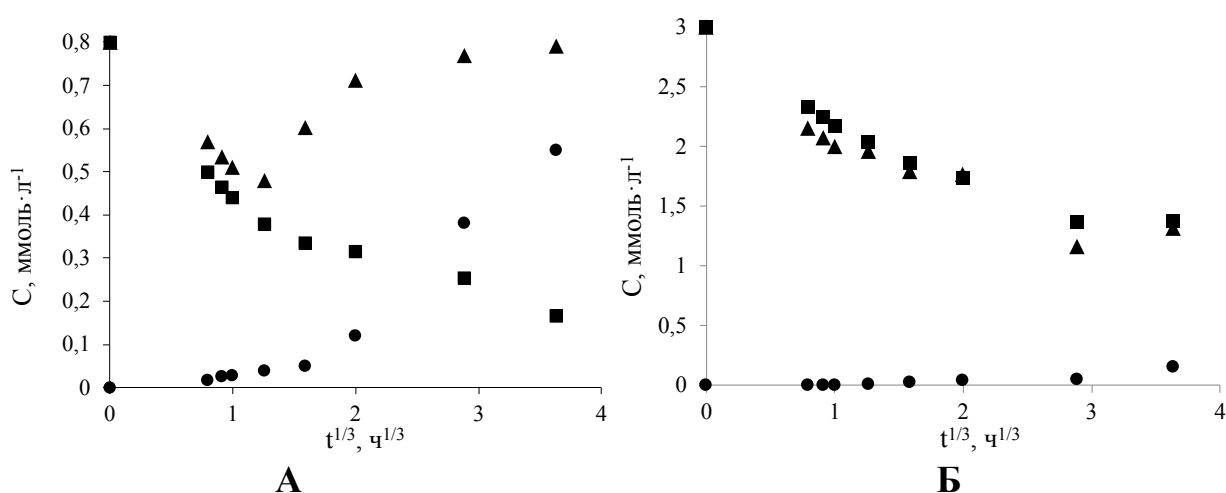


Рисунок 2. Изменение концентрации ЦТА⁺ (■); Br⁻ (▲) и Na⁺ (●) в ходе адсорбции из домицеллярного (а) и мицеллярного (б) растворов (время с целью достижения большей наглядности выражено в масштабе $t^{1/3}$)

Динамика изменения концентрации ионов в ходе адсорбции из мицеллярных растворов ЦТАБ иллюстрируется на рис. 2б. На кривых так же выделяются два участка с тем отличием, что первый участок более продолжителен (до 24 часов).

Это объясняется тем, что в таких растворах катионы ПАВ агрегируются в намного более крупные, чем свободные катионы, мицеллы. Соответственно, диффузия их к обменным центрам замедляется. Второй участок обусловлен выносом Na^+ совместно с Br^- в раствор, в то время как адсорбированная на поверхности мицелла трансформируется в бимолекулярный слой.

Кинетика сорбции ЦТА⁺ на цеолите из домицеллярного (на примере 0,4 ммоль/л раствора) и мицеллярного (на примере 3,0 ммоль/л) растворов была смоделирована наиболее часто используемыми для этого случая моделями, учитывающими особенности подобных процессов.

Математическое выражение (1) *параболической диффузионной модели* для процессов адсорбции может быть представлено как:

$$\frac{a_t}{a_\infty} = k_{\text{сорб}} t^{1/2} + x, \quad (1)$$

где: x – константа уравнений; $k_{\text{сорб}}$ – константа сорбции; a_t – величина сорбции в момент времени t , ммоль/г; a_∞ – величина сорбции в момент времени t , ммоль/г; a_∞ – величина предельной сорбции, ммоль/г; t – время, ч.

Интегральная форма уравнения (2) *модели Еловича* для процессов адсорбции может быть представлена как:

$$a_t = \frac{1}{z} \ln(1 + yzt), \quad (2)$$

где: a_t – величина сорбции в момент времени t , ммоль/г; y – коэффициент, выражающий начальную скорость реакции, г/(ммоль·ч); z – коэффициент десорбции, г/ммоль; t – время, ч.

Кинетическое уравнение (3) *модели Бойда* описывается уравнением:

$$\frac{Q_t}{Q} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{n^2} \exp(-Bt n^2) \right], \quad (3)$$

где: Q_t – количество вещества, адсорбированного в момент времени t , ммоль/г; Q – равновесное количество сорбированного вещества, ммоль/г; D – эффективный коэффициент диффузии, см²/с; n – число слагаемых; r_0 – средний радиус зерна сорбента, см; Bt – параметр Бойда. В рамках данной модели линейная зависимость $Bt(t)$ является подтверждением внутридиффузионного лимитирования процесса сорбции.

Сопоставление экспериментальных данных адсорбции ЦТА⁺ из домицеллярного и мицеллярного растворов с модельными кривыми (рис. 3) наглядно показывает, что они удовлетворительно вписываются в предложенные кинетические модели. Результаты применения регрессионного анализа для описания экспериментальных данных сорбции ЦТА⁺ математическими моделью Еловича и параболической диффузионной моделью также показали, что как параболическая диффузионная модель, так и модель Еловича адекватно описывают исследуемый процесс – значения коэффициентов детерминации (R^2) находятся в пределах 0,90-0,91.

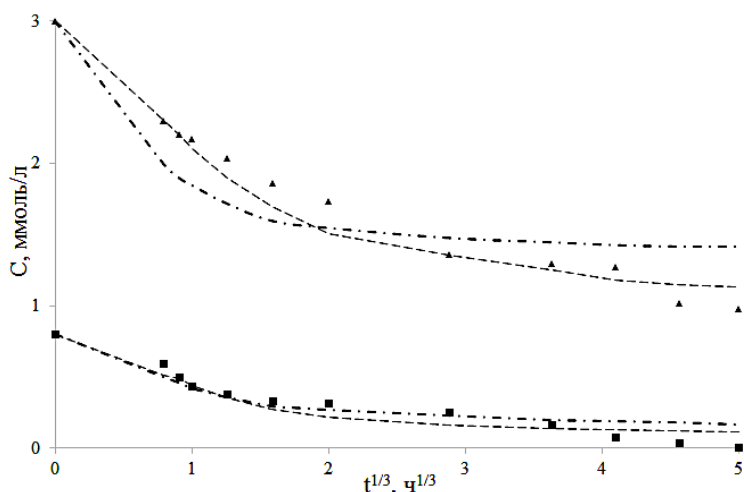


Рисунок 3. Экспериментальные данные кинетических экспериментов адсорбции ЦТА⁺ на клиноптилолите из мицеллярного (▲) и домицеллярного (■) растворов ЦТАБ.

Кинетические кривые адсорбции, смоделированные уравнениями для параболической диффузионной модели (- - -) и модели Еловича (-·-)

двухстадийности процесса. Поскольку мезопористость клиноптилолита объясняется пустотами, образованными сколами между пластинами микрокристаллитов и частично расщепленными пластинчатыми микрокристаллитами, то, предположительно, внутренняя диффузия обусловлена миграцией ЦТАБ в данные локации.

В случае же адсорбции из мицеллярных растворов наблюдается три стадии. Предполагается, что появление еще одной стадии обусловлено значительным различием в размерах индивидуального ЦТАБ и его мицеллы – мицелла почти в 3 раза крупнее. Т.о., в скорость сорбции из домицеллярного раствора вносят вклад диффузия ЦТАБ в зерне клиноптилолита, а в случае сорбции из мицеллярного раствора – диффузия ЦТАБ и его мицеллы.

Как видно из табл. 1, значения коэффициента y для адсорбции из мицеллярного раствора выше, чем из домицеллярного. Для коэффициента z наблюдается обратная зависимость. Это указывает на то, что скорость процесса адсорбции катиона ЦТА⁺ для случая адсорбции с мицеллярным раствором выше.

Зависимости Vt от t согласно модели Бойда представлены на рис. 4. В случае адсорбции из домицеллярных растворов выделяется два линейных участка с изломом при 4-8 ч, что позволяет судить о

Таблица 1. Кинетические параметры сорбции ЦТА⁺

Начальная концентрация ЦТА ⁺ , ммоль/л	Кинетические модели процессов					
	Параболическая диффузионная модель			Модель Еловича		
	x	k	R^2	y , г/(ммоль·ч)	z , г/ммоль	R^2
0,8	-0,05	0,46	0,98	2,18	14,94	0,91
3,0	-0,04	0,40	0,98	5,35	3,89	0,90

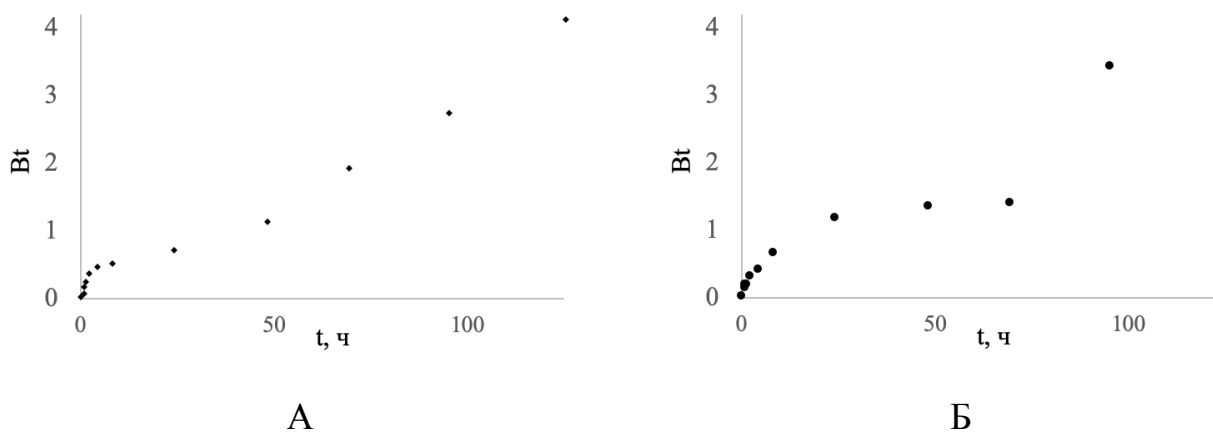


Рисунок 4. Зависимость Bt от t согласно модели Бойда, рассчитанная по экспериментальным данным для адсорбции из: а) домицеллярного; б) мицеллярного растворов.

Выбор термодинамической модели адсорбции

Для количественного описания бимолекулярной адсорбции выбрано уравнение (4) изотермы адсорбции БЭТ, модифицированное *A. Ebadi et al. (2009)* для адсорбции из растворов:

$$a = a_m \frac{K_I c_p (1 - 3(K_{II} c_p)^2 + 2(K_{II} c_p)^3)}{(1 - K_{II} c_p) \left(1 + \left(\frac{K_I}{K_{II}} - 1\right) K_{II} c_p - \frac{K_I}{K_{II}} (K_{II} c_p)^3\right)}, \quad (4)$$

где: c_p – равновесная концентрация растворенного вещества, ммоль/л; a – величина адсорбции при текущей c_p , ммоль/г; a_m – предельная величина монослойной адсорбции, ммоль/г; K_I – константа адсорбции с образованием мономолекулярного слоя; K_{II} – константа адсорбции с образованием бимолекулярного слоя.

Константы a_m , K_L , K_S находили путем нелинейного регрессионного анализа экспериментальных данных методом обобщенного приведенного градиента. Термодинамические параметры определяли согласно уравнениям изобары Вант-Гоффа и фундаментального уравнения (5):

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0, \quad (5)$$

где: ΔG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса, Дж/моль; ΔH^0 – изменение стандартной энтальпии, Дж/моль; ΔS^0 – изменение стандартной энтропии, Дж/(моль К); T – абсолютная температура, К.

На рис. 5 представлены экспериментальные данные адсорбции катионов ЦТА при различных температурах. Несмотря на то, что вид кривых по классификации Джайлса номинально соответствует классу L2, в ходе адсорбции из мицеллярных растворов на поверхности Кл формируется бимолекулярный слой. В табл. 2 представлены рассчитанные равновесные параметры адсорбции в соответствии с модифицированным уравнением БЭТ, которое, судя по значениям коэффициента детерминации R^2 , адекватно описывает экспериментальные данные.

С ростом температуры константа адсорбции первого слоя возрастает, что характерно для ионообменных процессов, а константа адсорбции второго слоя

уменьшается, что может указывать на протекание преимущественно процесса конденсации.

Таблица 2. Параметры бимолекулярной адсорбции, рассчитанные согласно уравнению (4)

T, K	$a_m, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$K_S (I \text{ слой})$	$K_L (II \text{ слой})$	R^2
278	$0,49 \pm 0,11$	$11,4 \pm 2,9$	$7,1 \pm 1,0$	0,97
285	$0,28 \pm 0,10$	$14,2 \pm 2,0$	$3,7 \pm 0,3$	0,99
293	$0,18 \pm 0,02$	$21,0 \pm 1,4$	$2,3 \pm 0,3$	0,99
303	$0,13 \pm 0,01$	$41,7 \pm 1,4$	$2,2 \pm 0,1$	0,98
313	$0,11 \pm 0,01$	$60,5 \pm 2,6$	$1,9 \pm 0,4$	0,98

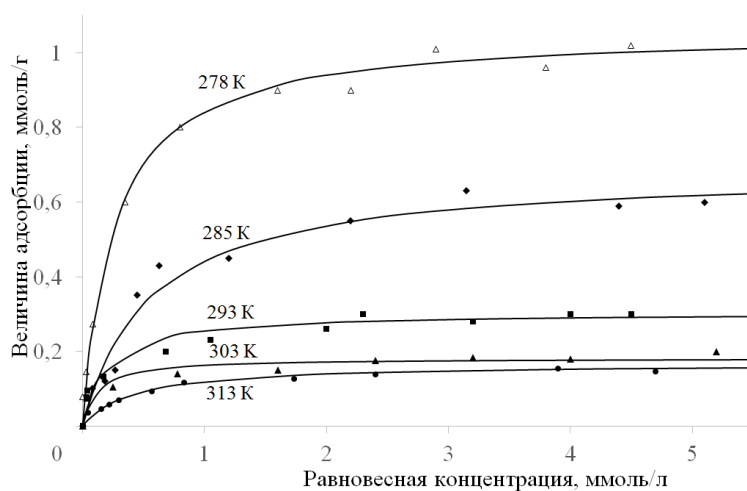


Рисунок 5. Изотермы адсорбции ЦТА⁺ на клиноптилолите, смоделированные по экспериментальным данным, полученным при: 278 (Δ), 285 (◆), 293 (■), 303 (▲) и 313 К (●).

В табл. 3 представлены результаты расчета изменения термодинамических потенциалов адсорбции. Установлено, что ΔH^0 взаимодействия ЦТА-цеолит (первый адсорбционный слой – ионный обмен) имеет положительное значение, а ΔH^0 взаимодействия ЦТА-ЦТА – отрицательное значение (второй адсорбционный слой – конденсация).

На рис. 6 представлены результаты определения ζ -потенциала нативного Кл и его органомодификаций.

Таблица 3. Термодинамические характеристики адсорбции катиона ЦТА⁺, рассчитанные по экспериментальным данным с применением уравнения (5)

T, K	Второй адсорбционный слой			Первый адсорбционный слой		
	$-\Delta G^0,$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta S^0,$ Дж· (моль К) ⁻¹	$-\Delta H^0,$ кДж·моль ⁻¹	$-\Delta G^0,$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta S^0,$ Дж· (моль К) ⁻¹	$\Delta H^0,$ кДж· моль ⁻¹
278	$4,5 \pm 0,6$	75 ± 28	25 ± 8	$5,6 \pm 0,6$	151 ± 11	37 ± 3
285	$3,1 \pm 0,3$			$6,3 \pm 0,3$		
293	$2,1 \pm 0,2$			$7,4 \pm 0,2$		
303	$1,9 \pm 0,8$			$9,4 \pm 0,9$		
313	$1,6 \pm 0,1$			$10,7 \pm 0,1$		

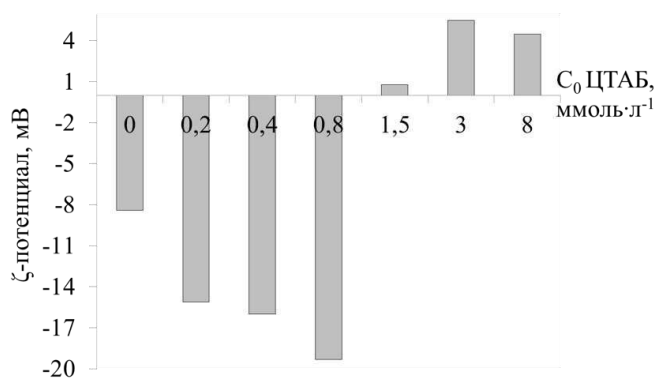


Рисунок 6. Зависимость ζ-потенциала модифицированного клиноптилолита от начальной концентрации ЦТАБ после установления адсорбционного равновесия

слоя (начальная концентрация выше ККМ), происходит перезарядка поверхности на положительное значение, который определяется заряженной частью катиона ЦТА.

В **Четвертой** главе приведены результаты исследования свойств поверхности нативного Кл и его органомодифицированных форм.

По результатам РФА получены дифрактограммы, анализ которых показал сохранение нативного фазового состава и структуры после модифицирования.

Однако на дифрактограммах модифицированных форм (рис. 7; для наглядности приведены участки дифрактограмм с сохранением масштабов интенсивностей) наблюдается увеличение интенсивностей рефлексов кварца относительно рефлексов клиноптилолита, что указывает на присутствие на поверхности цеолитов связанных органических молекул.

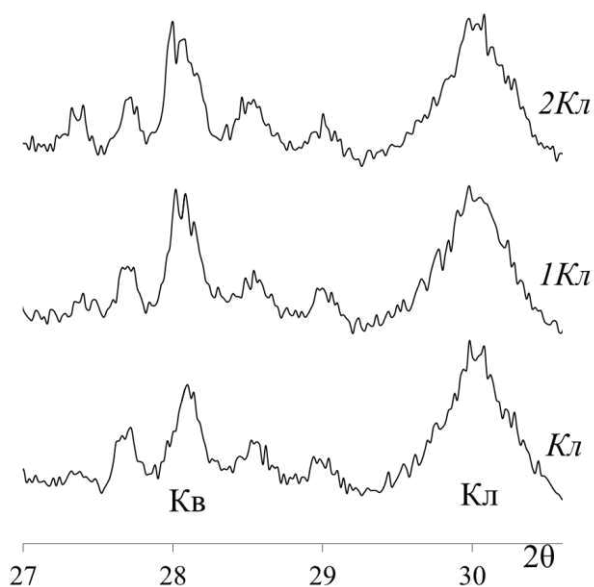


Рисунок 7. Дифрактограммы нативного и органомодифицированных образцов клиноптилолита

нагревания модификации Кл с бимолекулярным слоем сначала разлагается

Поверхность нативного Кл, как и у всех алюмосиликатов, заряжена отрицательно. С ростом начальной концентрации ЦТАБ в пределах ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (формирование мономолекулярного адсорбционного слоя) абсолютное значение ζ-потенциала возрастает, что свидетельствует об увеличении агрегативной устойчивости суспензии. В ходе формирования бимолекулярного адсорбционного

Кривая ДСК нагревания нативного Кл типична для цеолитов его группы, однако на кривых ДСК нагревания модифицированных образцов Кл на воздухе наблюдается иная картина (рис. 8): от 200 до 500 °С регистрируется широкий экзотермический эффект, который объясняется процессом сгорания органослоя, на что указывает усиление МС-сигналов оксидов азота, углерода и воды в том же температурном интервале. В зависимости от числа адсорбционных слоев экзотермические эффекты имеют одну (при монослое – рис. 8а) или две «ямы» (при бислое – рис. 8б), что указывает на параллельно протекающее разложение. В случае

внешний адсорбционный слой, имеющий меньшую термостойкость за счет меньшей энергии связи (адсорбат-адсорбат), а затем разлагается первый слой. Отсутствие МС-сигналов продуктов термического разложения ЦТАБ объясняется их сгоранием в тигле, на что указывают увеличивающиеся интенсивности ДСК- и МС-сигналов с ростом температуры.

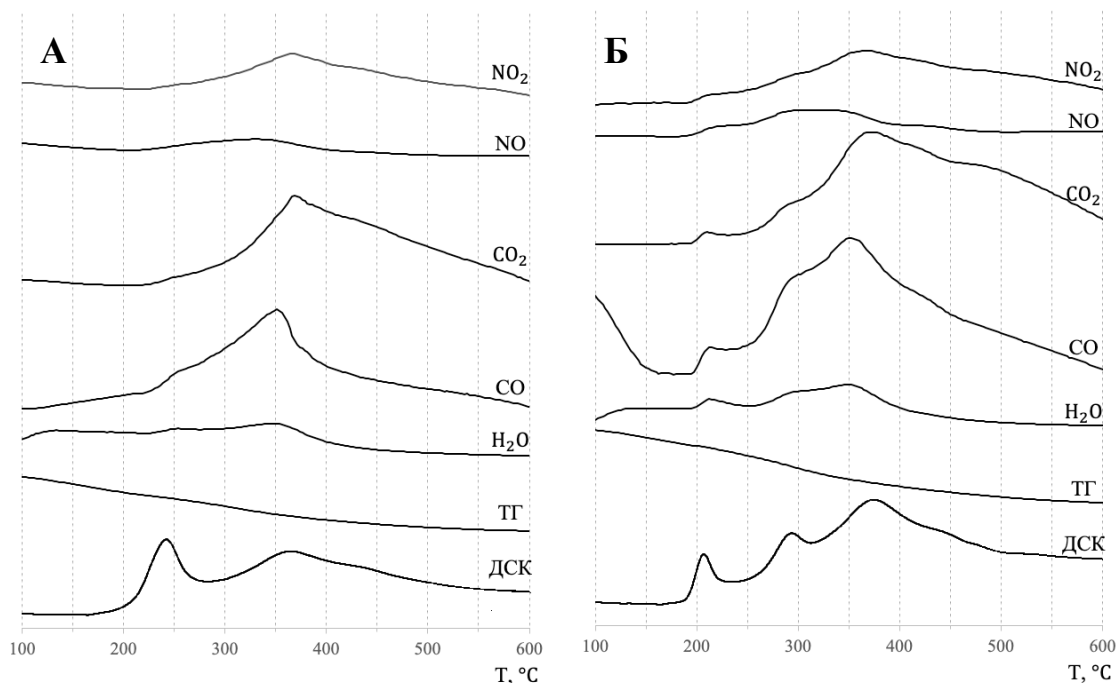


Рисунок 8. ДСК-, ТГ-, МС-кривые нагревания образца нативного Кл (а); с заполненным мономолекулярным (а) и бимолекулярным слоем ЦТАБ (б)

Отсутствие МС-сигнала НВг как одного из продуктов сгорания ЦТАБ можно объяснить его взаимодействием с алюмосиликатным каркасом Кл сразу после образования.

На рис. 9 представлены кривые распределения по размерам пор для нативного Кл и его модификаций с монослоем и бимолекулярным слоем ЦТАБ. Для нативного клиноптилолита наблюдается наличие мезопор в широком интервале 15-70 нм с максимумами около 20, 35 и 60 нм. Монослойная адсорбция ЦТАБ приводит к значительному уменьшению количества пор с размером порядка 60-70 нм, однако характерное для нативного клиноптилолита распределение с четко выраженными двумя максимумами, соответствующими диаметрам пор 20 и 35 нм сохраняется. По-видимому, это обусловлено тем, что распределение по размерам пор лишь отчасти сохраняется после адсорбции и, по сути, наблюдается формирование модифицированной поверхности, представляющей из себя комплексы Кл-ЦТА.

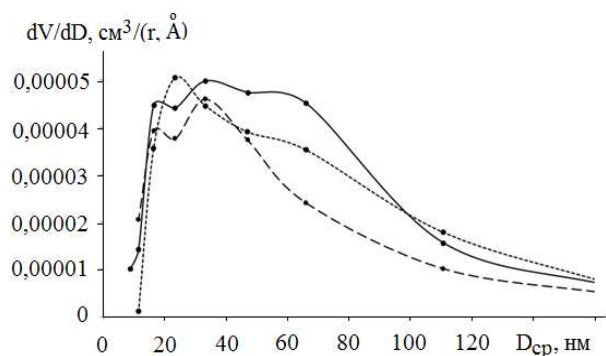


Рисунок 9. Распределение по размерам пор для нативного клиноптилолита (—) и его модификаций с монослоем (---) и бислоем ЦТА (-.-)

Совершенно иное распределение наблюдается для клиноптилолита с бислоем ЦТА на поверхности. Четкий и единственный максимум dV/dD наблюдается для пор с диаметром около 25 нм, что указывает на достаточно узкое распределение по размерам пор по сравнению с другими образцами. Это указывает на бислоеное заполнение, в результате которого происходит полное блокирование нативной пористости с формированием поверхности с новыми текстурными характеристиками.

В пятой главе представлены результаты исследования влияния органомодифицирования Кл на его поверхностную активность в формировании надмолекулярной структуры ПКМ на основе СВМПЭ. Органомодификации Кл далее по тексту обозначены как: 1Кл – клиноптилолит с монослоем ЦТАБ, полученный путем адсорбции из 0,8 ммоль/л раствора ЦТАБ, а 2Кл – клиноптилолит с бимолекулярным слоем ЦТАБ, полученный путем адсорбции из 8 ммоль/л раствора ЦТАБ

В табл. 4 представлены деформационно-прочностные и структурные характеристики исходного СВМПЭ и ПКМ на его основе, наполненные 1 мас. % Кл с различным характером модифицированной поверхности ЦТАБ. Видно, что при наполнении СВМПЭ модификацией 1Кл наблюдаются максимальные значения ε и σ , большие на 21% и на 33% соответственно по сравнению с исходным СВМПЭ. Аналогичная картина наблюдается и для значений степени кристалличности – максимальный ее параметр был так же зафиксирован у ПКМ, наполненного 1Кл, что на 11% выше по сравнению с исходным СВМПЭ. Значения разности области когерентного рассеяния (ОКР), позволяющей судить о вкладе микронапряжений в структуру микрокристаллитов, оказались минимальны при наполнении модификацией 1Кл. Это свидетельствует о формировании в данном случае кристаллической структуры ПКМ с меньшим числом дефектов.

Таблица 4. Деформационно-прочностные характеристики и степень кристалличности ПКМ, армированного нативным клиноптилолитом и его модификациями

Параметр	Исходный СВМПЭ	Тип органомодифицированного цеолита		
		Кл	1Кл	2Кл
ε , %	330 ± 9	371 ± 8	404 ± 8	373 ± 8
σ , МПа	30 ± 1	34 ± 1	40 ± 1	32 ± 1
Степень крист., %	54 ± 1	58 ± 1	60 ± 1	56 ± 1
Δ ОКР	17	8	5	10

На рис. 10 представлены микрофотографии исходного СВМПЭ и ПКМ, наполненных нативным Кл, модификациями 1Кл и 2Кл.

Надмолекулярную структуру (рис. 10а) ненаполненного СВМПЭ можно охарактеризовать как сферолитную. Размеры сферолитов колеблются в пределах 50-300 мкм.

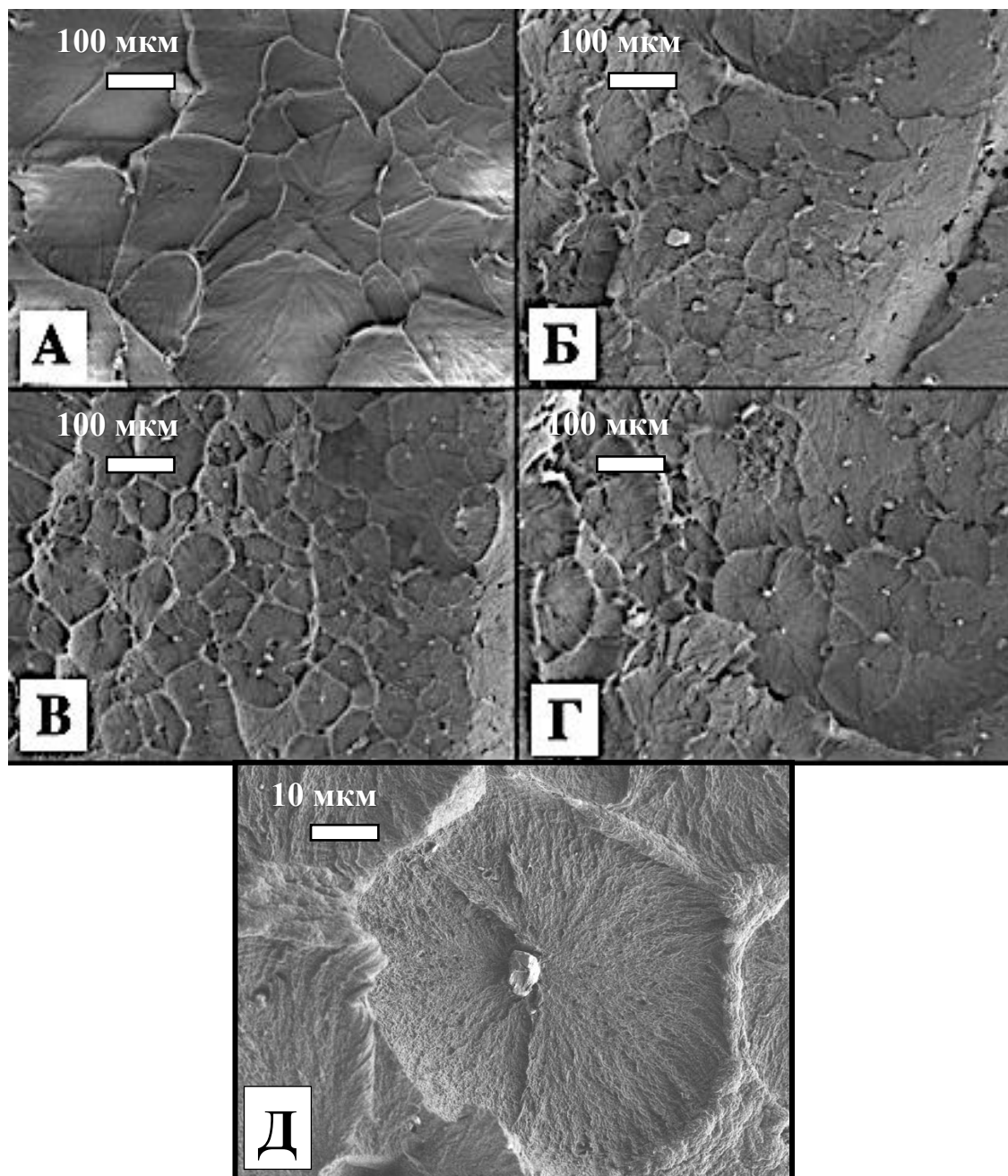


Рисунок 10. Электронные микрофотографии образцов переработанных полимеров. а – исходный СВМПЭ; композиционные материалы с содержанием: б – 1 мас. % нативного Кл; в – 1 мас. % модификации 1Кл; г – 1 мас. % модификации 2Кл (масштаб 1:300); д – 1 мас. % модификации 1Кл (масштаб 1:3000).

Выявлено, что при содержании наполнителей 1,0 мас. % композиты кристаллизуются с формированием сферолитов более правильной сферической формы. Причем, на снимке ПКМ, наполненного 1Кл (рис. 10в) наблюдаются наиболее равномерно сформированные сферолиты, распределение по размеру

которых оказывается наименьшим и составляет 50-150 мкм. В этом образце ПКМ частицы наполнителя располагаются в центре сферолита, от которого ламели ориентируются в радиальном направлении (рис. 10д), что подтверждает их активную роль в формировании кристаллической структуры ПКМ.

В случае же с ПКМ, наполненным немодифицированным Кл и модификацией 2Кл (рис. 10 б и г соответственно) наблюдается наличие «рыхлых» областей, что указывает на их меньшую способность к зародышеобразованию.

Содержание в СВМПЭ наполнителей с массовой долей 2,0 мас. % и более приводит к их выталкиванию в процессе кристаллизации к границам кристаллических элементов полимера (рис. 11), где они, накапливаясь, агломерируются. Наполнители в данном случае не являются центрами кристаллизации, т. к. в зоне роста сферолитов они не обнаруживаются.

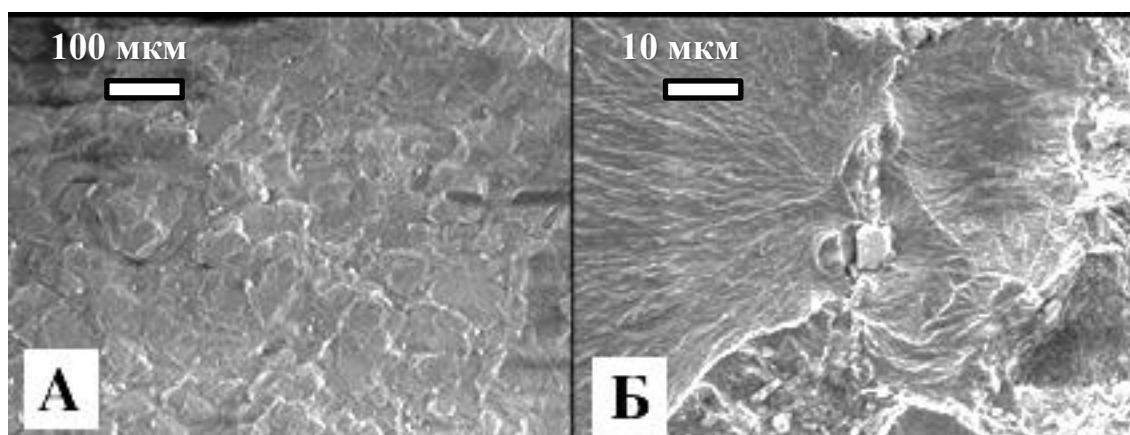


Рисунок 11. Электронные микрофотографии образца ПКМ, наполненного 2 мас. % модификации 2Кл при увеличении в: а) 300 раз; б) 3000 раз.

На рис. 12 представлены кривые ДСК перехода из аморфно-кристаллического состояния в аморфное исходного СВМПЭ и ПКМ на его основе, наполненных нативным Кл, а также модификациями 1Кл и 2Кл.

В табл. 5, соответственно, приведены термодинамические параметры неизотермических плавления и кристаллизации СВМПЭ и ПКМ на его основе. Видно, что СВМПЭ и все наполненные композиты имеют близкие температуры плавления и кристаллизации. Данные удельной энтальпии плавления $\Delta h_{\text{плав}}$ свидетельствуют о влиянии модифицирования наполнителя. Так, максимальное абсолютное значение этой величины зафиксировано для ПКМ, наполненного модификацией 1Кл, тогда как для образца ПКМ, наполненного 2Кл, значение удельной энтальпии немного меньше, но все-же значительно выше, чем у исходного СВМПЭ и образца ПКМ, наполненного нативным Кл. Это указывает на то, что модифицирование оказывает комплексное влияние на теплофизические характеристики, в ходе которого важное значение имеет как заряд поверхности, так и органическая природа модификатора. Наибольшее значение $T_{\text{крист}}$ зафиксировано для ПКМ, наполненного модификацией 1Кл, что указывает на его большую зародышеобразующую способность по сравнению с немодифицированным Кл и модификацией 2Кл.

Таблица 5. Характеристика фазовых переходов СВМПЭ и ПКМ на его основе

Параметр	Образец СВМПЭ			
	исходный	+ 1% Кл	+ 1% 1Кл	+ 1% 2Кл
$T_{\text{плавл}}, ^\circ\text{C}$	$137,8 \pm 0,3$	$138,0 \pm 0,3$	$138,1 \pm 0,2$	$138,1 \pm 0,3$
$\Delta h_{\text{плавл}}, \text{кДж}\cdot\text{г}^{-1}$	$105,9 \pm 4,0$	$110,7 \pm 3,9$	$129,9 \pm 4,9$	$125,8 \pm 4,8$
$T_{\text{крист}}, ^\circ\text{C}$	$117,8 \pm 0,2$	$117,8 \pm 0,2$	$117,9 \pm 0,3$	$118,0 \pm 0,3$

Изучение кинетики изотермической кристаллизации позволяет судить о вкладе того или иного механизма в процессе кристаллизации. Чаще всего применяется математическая модель Авраами-Ерофеева:

$$1 - X_t = 1 - e^{-kt^n}, \quad (6)$$

где: X_t – доля закристаллизовавшейся фазы; k – константа скорости кристаллизации; t – время; n – константа, характеризующая механизм кристаллизации.

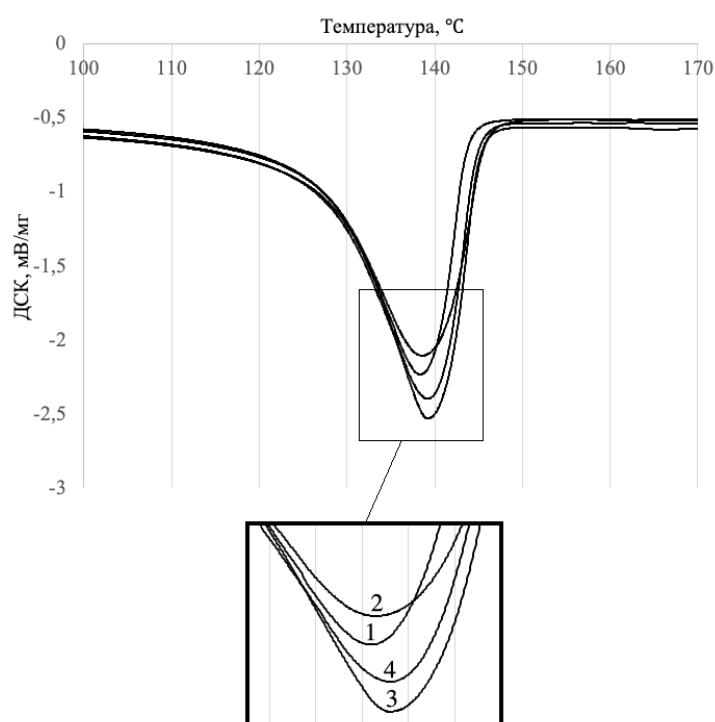


Рисунок 12. ДСК-кривые плавления: 1) исходного СВМПЭ и композитов на основе СВМПЭ, наполненных 1 мас. %: 2) нативным Кл; 3) модификацией 1Кл; 4) модификацией 2Кл

наблюдается у исходного СВМПЭ ($n = 3,72$), что говорит о преимущественно гомогенном характере зародышеобразования. Значения n для ПКМ, наполненных нативным Кл и модификацией 2Кл, близки друг к другу (3,57 и 3,44, соответственно).

В табл. 6 приведены рассчитанные значения порядка кристаллизации n , константы Авраами k исследованных образцов ПКМ при указанных температурах и энергия активации E_a процесса кристаллизации. Показатели n для всех образцов полимерных материалов лежат в интервале 3-4, что указывает на смешанный гомогенно-гетерогенный характер зародышеобразования и рост кристаллов в ходе кристаллизации преимущественно сферической формы. Наименьшее из всех значений n обнаружено у образца ПКМ ($n = 3,25$), наполненного 1 мас. % 1Кл, что указывает на превалирование в этом случае гетерогенного механизма зародышеобразования по сравнению с остальными изученными образцами. Наибольшее значение n

Таблица 6. Кинетические параметры изотермической кристаллизации СВМПЭ и ПКМ на его основе, рассчитанные по уравнению (6)

Температура, К	Параметр	Образец			
		СВМПЭ	СВМПЭ + 1% Кл	СВМПЭ + 1% 1Кл	СВМПЭ + 1% 2Кл
393	n	3,72	3,57	3,25	3,44
	k, мин ⁻ⁿ	0,60	0,92	0,73	0,79
	R ²	0,99	0,98	0,98	0,99
388	n	3,68	3,54	3,17	3,39
	k, мин ⁻ⁿ	1,09	1,35	1,15	1,22
	R ²	0,99	0,99	0,98	0,99
383	n	3,63	3,50	3,11	3,36
	k, мин ⁻ⁿ	2,12	2,27	2,15	2,18
	R ²	0,99	0,99	0,99	0,99

Введение в СВМПЭ наполнителей как правило увеличивает скорость кристаллизации, что свидетельствует о значительном увеличении вязкости системы. Однако модифицирование Кл ПАВ позволяет несколько снизить скорость кристаллизации. Тем самым органомодифицированный Кл помимо армирующего наполнителя играет роль и пластификатора – добавки к полимерам, которая повышает пластичность и эластичность, рост которых связывается с улучшением деформационно-прочностных характеристик.

В **Заключении** подведены итоги диссертационной работы, сформулированы ее основные результаты.

Выводы

1. Установлено, что при адсорбции на клиноптилолите из домицеллярного раствора ЦТАБ на доступных адсорбционных центрах клиноптилолита формируется мономолекулярный слой ЦТА путем ионного обмена с катионами Na⁺. Бимолекулярный слой образуется при адсорбции из мицеллярных растворов ЦТАБ за счет конденсации алкильных хвостов. Рассчитаны равновесные термодинамические характеристики этих процессов.

2. Показано, что адсорбция из домицеллярных растворов протекает в две стадии: внешняя диффузия ЦТАБ и внутренняя диффузия, обусловленная миграцией ЦТАБ к адсорбционным центрам через пустоты, образованные сколами между пластинами микрокристаллитов и частично расщепленными пластинчатыми микрокристаллитами. В случае же адсорбции из мицеллярных растворов наблюдается три стадии, причем появление дополнительной стадии обусловлено внешней диффузией значительно больших по размеру мицелл ЦТАБ.

3. Получены органомодифицированные формы клиноптилолита с различной степенью заполнения ЦТА. Показано, что в результате монослойной адсорбции на поверхности цеолита катион ЦТА занимает преимущественно поры диаметром от 50 до 100 нм, а бислойная адсорбция приводит к формированию новых адсорбционных центров, в результате чего их параметры аналогичны параметрам адсорбционных центров у нативной формы клиноптилолита.

4. Показано, что адсорбционный комплекс ЦТА термически более устойчив, чем кристаллический ЦТАБ, вследствие чего наблюдается ряд различий в термическом поведении адсорбционных слоев ЦТАБ на поверхности клиноптилолита в зависимости от условий протекания процесса разложения.

5. Выявлено, что кристаллизация исходного и наполненного СВМПЭ приводит к формированию у полученных ПКМ сферолитной надмолекулярной структуры, причем в исходном СВМПЭ преобладают процессы гомогенной кристаллизации, а в наполненном СВМПЭ превалирует гетерогенная кристаллизация. Для ПКМ, наполненного клиноптилолитом с привитым мономолекулярным слоем ЦТА, наблюдается максимальный вклад гетерогенного зародышеобразования в процесс кристаллизации по сравнению с ПКМ, наполненными немодифицированным клиноптилолитом или клиноптилолитом с привитым бимолекулярным слоем ЦТА.

6. Установлено, что лучшая совместимость клиноптилолита с СВМПЭ наблюдается при прививании на поверхность наполнителя мономолекулярного слоя ЦТАБ, способствующего усилению смачиваемости полимером. Благодаря этому у таких ПКМ наблюдаются оптимальные деформационно-прочностные свойства.

***Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях
Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ***

1. Spiridonov, A.M. Polymer composite materials based on ultra-high-molecular-weight polyethylene filled with organomodified zeolite / A.M. Spiridonov, M.D. Sokolova, A.A. Okhlopkova // Polymer Science, Series D. – 2020. – V. 13. – P. 311-314.

2. Spiridonov, A.M. Adsorption of cetyltrimethylammonium bromide on zeolite surface / A.M. Spiridonov, E.V. Aprosimova, V.I. Zabolotskii, V.I. Fedoseeva, M.D. Sokolova, A.A. Okhlopkova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – V. 93. – P. 917-923.

3. Spiridonov, A.M. Characterization of the alumino–silico–oxygen clinoptilolite framework and its hydrogen forms via IR spectroscopy / A.M. Spiridonov, A.L. Fedorov, M.D. Sokolova, A.A. Okhlopkova, T.A. Okhlopkova, R.V. Borisova // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2016. – V. 52. – P. 744-750.

4. Spiridonov, A.M. A study of the ion exchange effect on the sorption properties of heulandite-clinoptilolite zeolite / A.M. Spiridonov, M.D. Sokolova, A.A. Okhlopkova, V.V. Koryakina, E.Y. Shits, A.G. Argunova, A.A. Okhlopkova, L.A. Nikiforov // Journal of Structural Chemistry. – 2015. – V. 56. – P. 297-303.

В других изданиях, в том числе в трудах международных и российских конференций

1. Охлопкова, А.А. Разработка технологий создания полимерных нанокмозитов на основе СВМПЭ / А.А. Охлопкова, Р.В. Борисова, Л.А. Никифоров, А.М. Спиридонов // Тезисы докладов международной научно-

технической конференции «Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2017)». – 2017. – С. 100.

2. Спиридонов, А.М. Полимерные композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненного органомодифицированным цеолитом / А.М. Спиридонов, В.И. Федосеева, А.А. Охлопкова, М.Д. Соколова // Сборник трудов XVII Всероссийской конференции «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение». – 2018. – С. 195-196.

3. Спиридонов, А.М. ИК-спектроскопическое исследование кислотного разложения природного клиноптилолита / А.М. Спиридонов, М.Д. Соколова, А.А. Охлопкова // Материалы научной конференции «Неорганическая химия - фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов». – СПб: Издательство «Лема», 2016. – С. 186-189.

4. Спиридонов, А.М. Перспективы применения кислотоактивированного природного цеолита месторождения Хонгуруу (Якутия) для наполнения полимеров / А.М. Спиридонов, В.В. Корякина, А.А. Охлопкова, М.Д. Соколова, Е.Ю. Шиц, А.Г. Парникова, Т.А. Охлопкова // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. – 2014. – Т. 11. – С. 7-12.

5. Спиридонов, А.М. Структурно-химическая характеристика катиономодифицированных и декатионированных форм природного цеолита (гейландит-клиноптилолитового туфа) / А.М. Спиридонов, В.В. Корякина, А.Г. Аргунова, Л.А. Никифоров, М.Д. Соколова // Материалы III международной очной конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», – Иваново: 2014. – С. 64-65.

6. Спиридонов, А.М. Структурно-химическая характеристика декатионированных форм природного клиноптилолита / А.М. Спиридонов // XI Всероссийская очная конференция «Физико-химия и технология неорганических материалов», – М.: ИМЕТ РАН, 2014. – С. 414.

7. Спиридонов, А.М. Исследование кислотной модификации природного клиноптилолита методом ЯМР-спектроскопии / А.М. Спиридонов, В.В. Корякина // Химия: образование, наука, технология. Сборник трудов всероссийской научно-практической конференции с элементами научной школы. Якутск, Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, 25-27 ноября 2013 г. / под ред. проф. А.А. Охлопковой. – Электрон. текст. дан. – Киров: МЦНИП, 2014.