

УДК 661.183.3: 544.6.018.47-036.5:544.16

Т. Г. Шутова, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.,  
К. С. Ливонович, канд. хим. наук, ст. науч. сотр.  
(ИХНМ НАН Беларуси, г. Минск);  
А. С. Мурашко (БГУ, г. Минск)

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ФУМАРАТА АЛЮМИНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это гибридные кристаллические материалы, структуру которых обычно представляют в виде одно-, двух- или трехмерной решетки, в узлах которой находятся оксокластеры металла, координированные между собой полидентантными органическими молекулами – линкерами. Благодаря микропористой структуре с размером пор в несколько нанометров, МОКП обладают высокой удельной площадью поверхности (до  $1000\text{--}10000\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ ), низкой плотностью (до  $0,12\text{--}0,38\text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ), высокой адсорбционной способностью (до  $1,4\text{ г}\cdot\text{г}^{-1}$ ) и селективностью к определенным химическим веществам. Высокая пористость и наличие упорядоченной системы пор и каналов создают условия для инкапсулирования небольших «гостевых» молекул во внутрикристаллическое пространство.

Гранулирование порошков МОКП с использованием синтетических и природных полимеров существенно улучшает механические свойства материалов [1–3], а из суспензии МОКП в матрице органического полимера могут быть сформированы тонкие слои на подложках со сложной геометрией, пригодные для многократного использования без ухудшения их сорбирующих свойств. Однако, не только содержание МОКП, но и свойства органической полимерной матрицы, а также выбранный способ получения композита может существенно влиять на свойства полученного материала.

Целью работы была сравнительная оценка влагопоглощающих свойств композитов фумарат алюминия / полимер (Al-fum/P) с различной массовой долей Al-fum ( $\omega_{\text{Al-fum}}$ ), полученных двумя способами: 1) испарением на воздухе растворителя из суспензии МОКП, содержащей полимер в заданном соотношении, и 2) десольвацией ацетоном суспензии МОКП в водном растворе поливинилового спирта (PVA) различной концентрации. Полученные по первому способу композиты сформированы преимущественно в виде тонких пленок, а во втором случае в виде цилиндров, диаметр которых соответствовал диаметру пробирки.

Фумарат алюминия Al-fum синтезирован согласно [4]. Навеску порошка диспергировали в 2 или 4% растворе полимера: поливинилового спирта (PVA, 16/1) – в воде, поли(4-винилпиридин)а (PVPr,  $M_w$  60000 г/моль) и поли(4-винилфенол)а (PVPh,  $M_w$  = 25000 г/моль) – в этиловом спирте, ацетата целлюлозы (CA,  $M_n$  = 30000 г/моль) – в тетрагидрофуране, нитроцеллюлозы (CN) – в смеси этанола и диэтилового эфира).

Содержание воды (W) в образцах Al-fum, композитов и исходных полимеров измеряли после их выдерживания при заданной относительной влажности (RH) и температуре в течение 12 ч в герметично закрытой ячейке, на дно которой помещались дистиллированная вода, насыщенный раствор NaCl или сухой KOH. Температуру и влажность внутри ячейки определяли при помощи термогигрометра ТКА-ПКМ(20), Россия непосредственно перед каждой серией измерений. Затем навеску образца (не менее 50 мг) помещали на чашку весов анализатора влажности Radwag MAX 50, Польша, которая автоматически нагревалась до температуры 100°C.

Адсорбция водяного пара композитами на основе фумарата алюминия зависит от относительной влажности и увеличивается с ростом RH (рисунок 1), что согласуется с данными [5]. Выраженный эффект капиллярной конденсации в порах МОКП при высокой влажности (RH=80–90%), приводящий к аномально высоким значениям W, характерен только для композитов с  $\omega_{Al-fum}$  =90% мас. С уменьшением массовой доли МОКП в композите уменьшается адсорбционная способность композита по водяному пару.

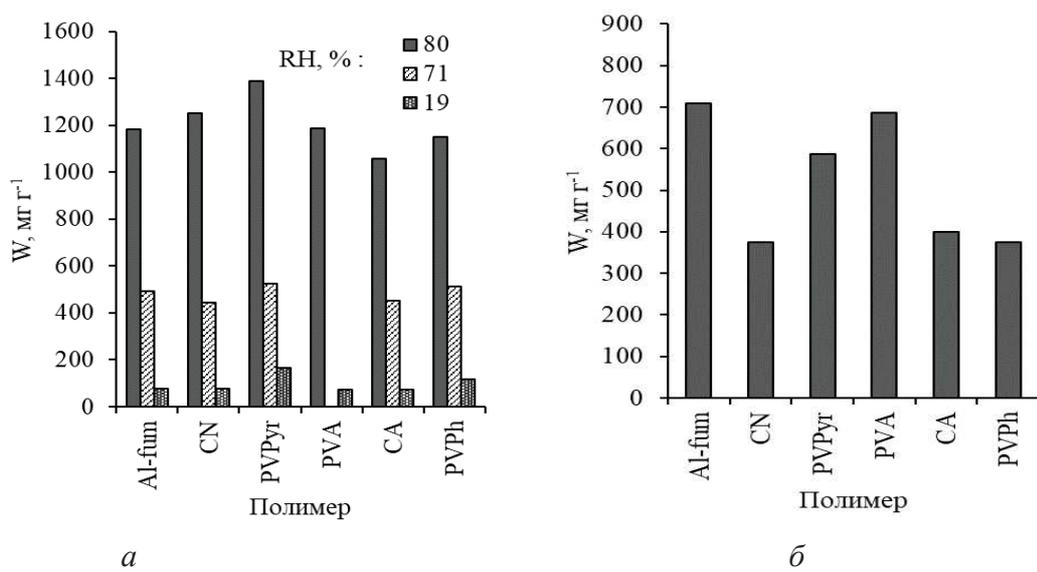
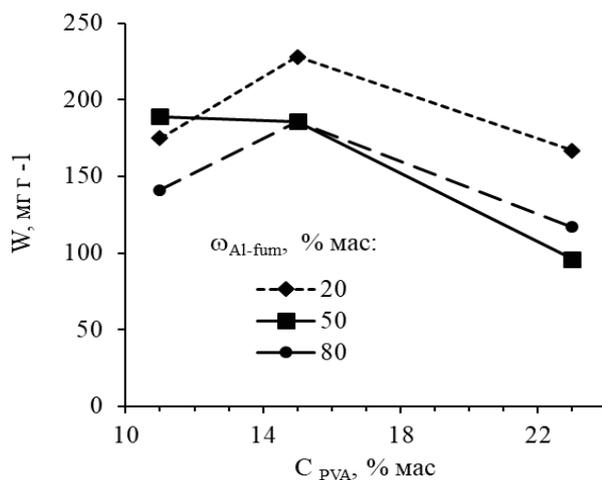


Рисунок 1 – Поглощение водяного пара композитами Al-fum/P с различной массовой долей  $\omega_{Al-fum}$ : а) 90% (25°C, при трех RH); б) 50%, 20°C, RH = 90%)

Расчет на основе экспериментальных значений  $W$  для порошка Al-fum и исходных полимеров показывает, что влагопоглощение большинства композитов является аддитивной величиной, за исключением композитов с PVРуг и PVPh, для которых экспериментальные величины больше расчетных на 46 и 19% соответственно. Возможной причиной может быть увеличением удельной поверхности и пористости композита по сравнению с исходным МОКП [5].

При десольвации ацетоном только для композитов Al-fum/PVA с  $\omega_{\text{Al-fum}} = 80\%$  не обнаружено расслоения на полупрозрачную полимерную часть и белый пористый осадок, преимущественно содержащий МОКП. Это позволяет предположить, что существует диапазон концентраций Al-fum и PVP, в котором из-за большой вязкости смесей не происходит расслоения композита.

Поглощение водяного пара композитами, полученными десольвацией суспензий Al-fum в растворах PVA, не превышает  $230 \text{ мг г}^{-1}$  при влажности более 80%, что в 5 раз меньше, чем адсорбция пара композитами, полученными ранее. Наиболее высокие значения влагопоглощения были достигнуты для композитов, полученных из раствора PVA с концентрацией полимера 15%мас. Дополнительное измельчение композитов, полученных десольвацией, увеличивает адсорбцию водяного пара композитами в 2-3 раза, что позволяет предположить формирование плотного слоя PVA, препятствующего проникновению молекул воды в поры Al-fum.



**Рисунок 2 – Влияние массовой доли ПВС в растворе на поглощение водяного пара композитами Al-fum/PVA.  $T = 23,8^\circ\text{C}$ . RH = 81%**

Таким образом, получены новые композиты на основе МОКП Al-fum и изучено влияние полимерного связующего и способа полу-

чения на адсорбцию водяного пара композитами. Полученные результаты будут полезны при выборе составов для формирования на основе фумарата алюминия и других МОКП пленочных и гранулированных адсорбирующих водяной пар композитов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Air-Con Metal–Organic Frameworks in Binder Composites for Water Adsorption Heat Transformation Systems / S. Gökpinar [et al.] // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2019. – V. 58. – P. 21493–21503.

2. Shaping of metal-organic frameworks into mechanically stable monoliths with poly(vinyl alcohol) by phase separation technique / E. Hastürk [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials.* – 2019. – V. 280. – P. 277–287.

3. Forming MOFs into Spheres by Use of Molecular Gastronomy Methods / A. I. Spjelkavik [et al.] // *Chem. Eur. J.* – 2014. – V. 20. – P. 1–7.

4. Leung E., Miller U., Trukhan N., Mattenheimer H., Cox G., Blei S. Process for preparing porous metal-organic frameworks based on aluminum fumarate. Pat. US 20120082864A1/ Publ. date 05.04.2012

5. Metal organic framework/ polyelectrolyte composites for water vapor sorption applications / T. Shutava [et al.] // *Dalton Trans.* – 2022 – V. 51. – P. 7053–7067.

УДК.547.458.81

Р. С. Сайфутдинов, д-р техн. наук, проф.,  
У. Д. Мухитдинов, канд. техн. наук, доц.  
(ТХТИ, г. Ташкент, Республика Узбекистан)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЫШЕНИЯ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРЕДНАЗНАЧЕННОЙ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

Введение. Хлопковое волокно по своей природе имеет извитость, поэтому, они в сухом и мокром состояниях быстро собираются в комочки и узелки, образуя жгутики и верёвки, а также обволакиваются сорными примесями и делаются труднодоступными к очистке [1].

Реакционная способность хлопковой целлюлозы при химической переработке значительно ниже, чем у других видов целлюлозы, поскольку ее структура состоит из кристаллических и аморфных участков. Химические реагенты легко реагируют с функциональными группами в аморфном участке, однако эти реагенты трудно проникают в кристаллические участки. В результате часть целлюлозы вступает в химические реакции, а другая не вступает. Это приводит к остановке технологической линии из-за затруднения в проходе через