

РАСТВОРИМОСТЬ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА МЕДИ(II) В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА КАК ОСНОВА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Д. Сабирова — Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия. Эл. почта: aliyshe_4_ka@mail.ru
Т.Р. Билалов — Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева — КАИ, Казань, Россия. ORCID 0000-0001-6970-4717. Эл. почта: t.bilalov@yandex.ru (*для переписки*)

©2022 г. Поступила в редакцию 09.12.2021 г. Прошла рецензирование 25.12.2021 г.
Принята к публикации 25.12.2021 г.

С использованием установки циркуляционного типа, созданной на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401, изучена растворимость ацетилацетоната меди(II) в сверхкритическом диоксиде углерода и проведено сравнение полученных результатов с литературными данными. Дополнительно исследована растворимость этого комплекса на изотермах 323 К и 333 К. Рассмотрена возможность применения различных металлокомплексных соединений меди в процессе импрегнационной обработки полимерных материалов.

Ключевые слова: органо-металлические комплексы меди, растворимость, сверхкритический диоксид углерода, ацетилацетонат меди, импрегнация.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перспективы прогресса в машиностроении во многом связаны с разработкой и широким применением композиционных материалов (композитов) [1, 2]. Применение современных композитов в авиастроении — один из путей уменьшения расхода топлива и увеличения грузоподъемности самолетов [3]. Однако большинство из композитов — диэлектрики, а значит, неспособны при необходимости проводить электричество [4]. На сегодняшний день композиционные материалы, применяемые в авиастроении, покрывают тонкой металлической сеткой, что увеличивает массу самолета и, следовательно, грузоподъемность и расход топлива. Поэтому производители стремятся разработать такие материалы, которые обладали бы лучшими электрическими свойствами.

Для придания композитам высоких тепло- и электропроводящих характеристик при введении традиционных наполнителей необходимо обеспечение высоких степеней наполнения — до 70 мас. % и более [5]. Для снижения порога перколяции чаще всего используют наполнители с высокими значениями удельной электропроводности (мелкодисперсное серебро, палладий, золото), что значительно увеличивает стоимость материала [6, 7]. Использование наполнителей, обеспечивающих только аддитивный эффект, при высоких степенях наполнения может снижать физико-механические свойства, которые,

помимо тепло- и электропроводности, являются одной из важнейших характеристик [8].

Одно из направлений развития науки в этой области — разработка гибридных полимерных композиционных материалов (ГПКМ), в которых наряду с традиционными армирующими наполнителями (стекло- или углеволокно) используют: функциональные наполнители, углеродные нанотрубки (УНТ) [9, 10], углеродсодержащие наночастицы [11], металл-углеродные нанокомпозиты [12]. Авторы работы [13] для придания электропроводности материалу вводили в состав связующего функционализированные нанотрубки (концентрация 0,8 % по массе), а затем получали полимерные композиционные материалы (ПКМ) с использованием инфузионных технологий. Образцы полученного пластика (армирующий наполнитель — стеклоткань) имели удельное сопротивление на уровне $2,5 \cdot 10^5$ Ом/см. Разработаны и другие методы, предлагающие выращивание УНТ [14] и электрофоретический способ их нанесения на поверхность волокна [15, 16], а также применение комплексных нитей, вытянутых из массива вертикально ориентированных нанотрубок [17]. Однако эти методы имеют ряд ограничений [18, 19], преодолеть которые в перспективе можно с применением сверхкритического флюидного (СКФ) импрегнационного процесса [20, 21].

В этом процессе наиболее важен этап растворения комплекса меди в СКФ [22]. Чем больше комплекса растворяется в единице объема флюида при данных термодинамических параметрах, тем интенсивнее проходит последующий процесс пропитки. Проблема в данном случае заключается в том, что, во-первых, в отличие от органических соединений металлы и их соли не растворяются в СКФ, а значит, необходимо найти комплексы на основе меди, имеющие хорошую растворимость в СКФ. Во-вторых, растворяющая способность самого флюида сильно зависит от температуры и давления, из-за чего необходимо изучать растворимость комплексов меди в широком интервале температур и давлений [23]. В целом, модификация пористых структур, в частности, полимеров в среде СКФ известна достаточно давно и широко распространена в промышленности [20, 21]; она также хорошо изучена ранее на примере синтеза катализаторов [22–24].

Так, введение металлов в полимеры обычно выполняется в несколько этапов. Металлокомплексные соединения сначала растворяют в сверхкритическом CO_2 (СК- CO_2), затем происходит насыщение полимера полученным раствором [20]. После введения в полимер комплекс может быть восстановлен до металла несколькими способами:

- 1) химическое восстановление в среде СКФ восстановителем, таким как водород или спирт;
- 2) термическое восстановление в СКФ-среде;
- 3) термическое разложение в инертном газе или химическая конверсия водородом или воздухом после сброса давления.

Использование СКФ в качестве технологической среды для синтеза наночастиц металлов на носителях имеет много преимуществ, которые напрямую связаны с особыми свойствами флюида. Так, наиболее распространенный СК- CO_2 помимо экологических преимуществ, обладает высокой скоростью проникновения практически во все полимеры, а его воздействие приводит к различной степени наполнения и повышенной подвижности их цепей, что позволяет пропитывать различные полимеры металлами [21]. Более того, степень

наполнения полимера, скорость диффузии внутри его структуры и распределение металла между флюидом и полимером можно регулировать, изменяя растворяющую способность флюида, которая зависит от его температуры и давления [22–24].

К примеру, таким методом были получены фторполимеры, пропитанные частицами европия [25] и палладия, внедренными в мембраны [26] и полиэтилен высокого давления [27]. Палладий наносили на мезоструктурированный кремний SBA-15 при 17,0 МПа и 80 °С в течение 8 ч в соответствии с этой процедурой [28]. Аэрогель, пропитанный частицами платины [29] и полиимида [30], нейлоновый текстиль, металлизированный Ni [31], также были получены в среде СК-СО₂. Композитный материал, обладающий выраженными антибактериальными свойствами, был получен пропиткой поликарбоната нитратом серебра в СК-СО₂ [32, 33]. Кроме того, волокна кевлара [34], полиэфирные пленки [35] и полиэтилен сверхвысокой молекулярной массы для биомедицинского применения [36] были пропитаны частицами Ag в СК-СО₂. Более подробно эти процессы описаны в работе [37].

Возвращаясь к комплексам меди и их растворимости в СК-СО₂, стоит обратить внимание на работы [38, 39], в которых описано влияние различных лигандов на растворимость комплексов одного и того же металла. Применительно к меди(II) в [39] был установлен следующий ряд увеличения растворимости ее комплексов в зависимости от используемого при этом лиганда: Cu(bzac)₂ < Cu(acac)₂ < Cu(tfbzm)₂ < Cu(dmhd)₂ < Cu(tfa)₂ < Cu(thd)₂ < Cu(dibm)₂ < Cu(tod)₂ < Cu(hfa)₂ · H₂O < Cu(hfa)₂. По данным [39], ацетилацетонат меди Cu(acac)₂ является одним из наиболее изученных комплексов меди с точки зрения их растворимости в СК-СО₂.

Результаты исследований по растворимости Cu(acac)₂, опубликованные в [40–43], сведены в общий график (рис. 1).

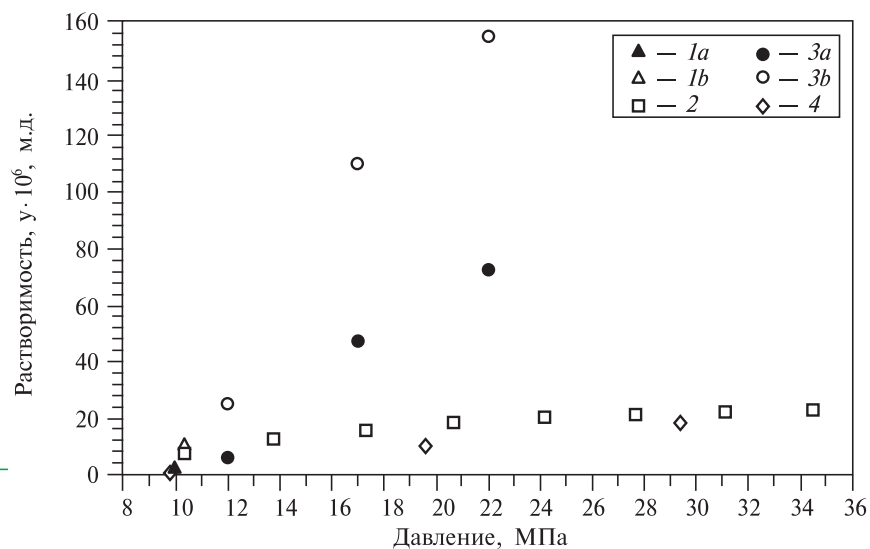


Рис. 1. Растворимость ацетилацетоната меди в зависимости от температуры (по данным работ), К:

1a [40] — 318; 1b [40] — 312; 2 [41] — 313; 3a [42] — 423; 3b [42] — 443; 4 [43] — 333

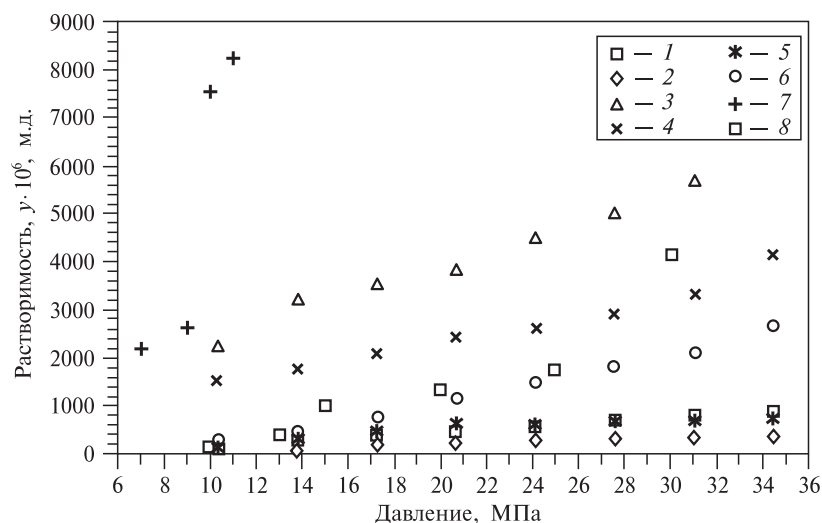


Рис. 2. Растворимость различных комплексов меди на изотерме 313 К, %:

1 — бис(2,6-диметилгептан-3,5-дионат) меди [44]; 2 — бис(5,5-диметилгексан-2,4-дионат) меди [44]; 3 — бис(1,1,1,6,6,6-гексафторацетилацетонат) меди [44]; 4 — гидрат бис(1,1,1,6,6,6-гексафторацетилацетоната) меди [44]; 5 — бис(2,2,6,6-тетрамтилгептан-3,5-дионат) меди [44]; 6 — бис(2,2,7-триметилоктан-3,5-дионат) меди [44]; 7 — гидрат бис(1,1,1,6,6,6-гексафторацетилацетоната) меди [45]; 8 — бис(2,2,6,6-тетрамтилгептан-3,5-дионат) меди [46]

Аналогичным образом на рис. 2 суммированы данные работ [41, 45, 46] по растворимости некоторых комплексов меди на изотерме 313 К. Приведенные результаты свидетельствуют, что растворимость комплексов меди в СК-СО₂ достаточно высока. Эти данные с учетом опыта работ [22–24, 46] указывают на возможность пропитки полимерных материалов комплексами на основе меди. Однако, разброс данных для некоторых комплексов, полученных разными авторами при одной и той же температуре, достаточно велик, например в случае гидрата бис(1,1,1,6,6,6-гексафторацетилацетоната) меди или бис(2,2,7-триметилоктан-3,5-дионата) меди (линии 4 и 7, 5 и 8, соответственно, на рис. 2). В случае с ацетилацетонатом меди данных по его растворимости недостаточно для определения оптимальных параметров проведения процесса пропитки.

В открытой печати нет работ, посвященных обработке композиционных материалов для придания им электропроводящих свойств. Таким образом, целью работы было изучение возможности применения различных комплексов меди в процессе импрегнации полимеров на основе литературных данных по их растворимости в СК-СО₂, а также сравнение с нашими результатами на примере ацетилацетоната меди Cu(асс)₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали углекислоту первого или высшего сорта с содержанием СО₂ не менее 99,5 % и ацетилацетонат меди чистой 99,4 % (Sigma-Aldrich).

Для исследования растворимости ацетилацетоната меди в сверхкритическом диоксиде углерода использована экспериментальная установка циркуляционного

типа (рис. 3), созданная на базе сверхкритической флюидной экстракционной системы R-401, произведенной фирмой «Reaction Engineering Ink.» (Южная Корея). Установка реализует динамический режим исследования искомой величины и позволяет проводить измерения при температурах до 100 °С и давлениях до 40,0 МПа. Методика исследования растворимости подробно описана в работах [24, 46] и приведена ниже.

Экстракционная ячейка (4) имеет объем 0,1 л. Насос подачи CO₂ (2) имеет максимальную производительность 30 мл/мин. Датчик давления контролирует давление в системе с погрешностью 0,5 % от полной шкалы, и передает данные вторичному устройству, управляющему насосом (2). Точность поддержания давления ±0,025 МПа. Расход газа регулируется насосом с погрешностью 0,25 % от полной шкалы. Система контроля температуры позволяет поддерживать заданную температуру с точностью +0,1 °С.

В ячейку (4) помещают навеску исследуемого вещества известной массы. CO₂, содержащийся в баллоне, проходит через холодильник-конденсатор (1), охлаждается до +0,5 °С и сжимается. Насос (2) подает жидкий CO₂ в нагреватель (на схеме не указан), где газ предварительно нагревается до заданной температуры и переходит в сверхкритическую фазу, а затем поступает в ячейку (4) с исследуемым веществом. В ячейке сверхкритический CO₂ растворяет некоторое количество вещества и поступает в сепаратор (5). Из-за перепада давления в сепараторе (5) растворенная часть вещества оседает на его дно. Газообразный диоксид углерода через выпускное отверстие, расположенное в верхней части сепаратора, стравливается в атмосферу.

После прохождения через систему достаточного количества углекислого газа впускной и выпускной вентили перекрывают ячейку (4); CO₂ выбрасывается в атмосферу. Исследуемое вещество извлекают из ячейки и снова взвешивают. Концентрацию растворенного вещества в растворителе рассчитывают по

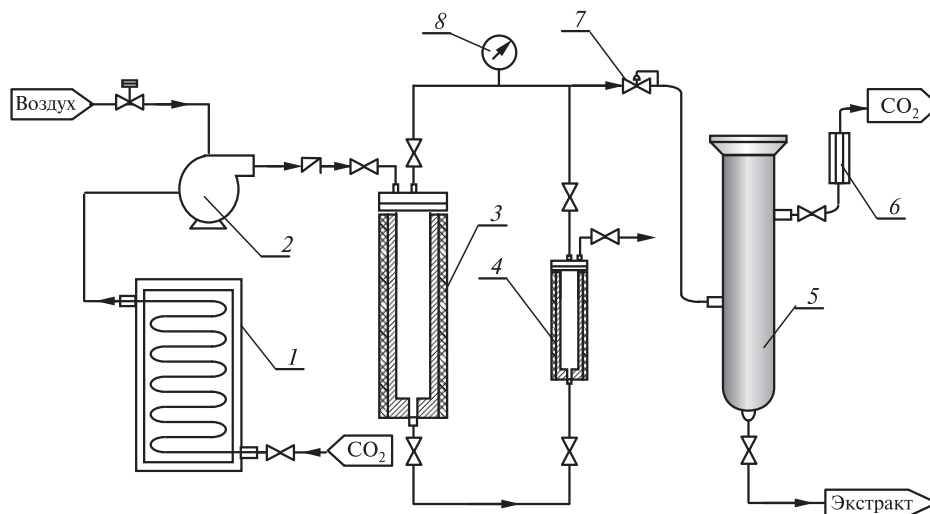


Рис. 3. Схема экспериментальной установки:

1 — холодильник; 2 — насос для подачи CO₂ в систему; 3 — ресивер с системой нагрева и термостатирования; 4 — экстракционная ячейка с системой нагрева и термостатирования; 5 — сепаратор; 6 — массовый расходомер — регулятор расхода газа; 7 — регулятор давления «до себя»; 8 — образцовый манометр

разнице масс между начальной и конечной массами исследуемого вещества и количеству углекислого газа, участвовавшего в процессе. Массовый расход сверхкритического CO_2 , соответствующий методу измерения растворимости, устанавливается на основании исследования зависимости концентрации растворенного вещества в сверхкритическом флюидном растворителе от массового расхода растворителя. В качестве рабочего значения расхода углекислого газа для основных измерений выбирается диапазон значений, при котором концентрация растворенного вещества в сверхкритическом диоксиде углерода остается постоянной. Этот диапазон массовых расходов также останется неизменным для исследуемой системы, независимо от температуры и давления эксперимента [47].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку экспериментальная установка реализует динамический режим измерения растворимости веществ в сверхкритическом диоксиде углерода, исследование проводили в два этапа. На первом этапе был определен диапазон расхода СК- CO_2 , при котором растворимость не изменяется. Исследования проводили при температуре 313 К и давлении 10 МПа. Из представленной на рис. 4 зависимости видно, что этот диапазон соответствует интервалу расхода флюида от 0,1 до 0,3 г/мин. Все дальнейшие эксперименты осуществляли при расходе СКФ около 0,2 г/мин, что соответствует середине полученного интервала.

На втором этапе было проведено сравнение зависимости растворимости ацетилацетоната меди от давления на изотерме 313 К, получаемой на нашей установке, с результатами, опубликованными в работе [41]. Кроме этого, дополнительно исследовали изотермы при 323 К и 333 К. Результаты исследований представлены на рис. 5.

Из приведенных данных видно, что уровень растворимости ацетилацетоната меди минимум на порядок меньше растворимости более сложных по структуре комплексов. Однако, несмотря на этот факт, мы считаем $\text{Cu}(\text{acac})_2$ более

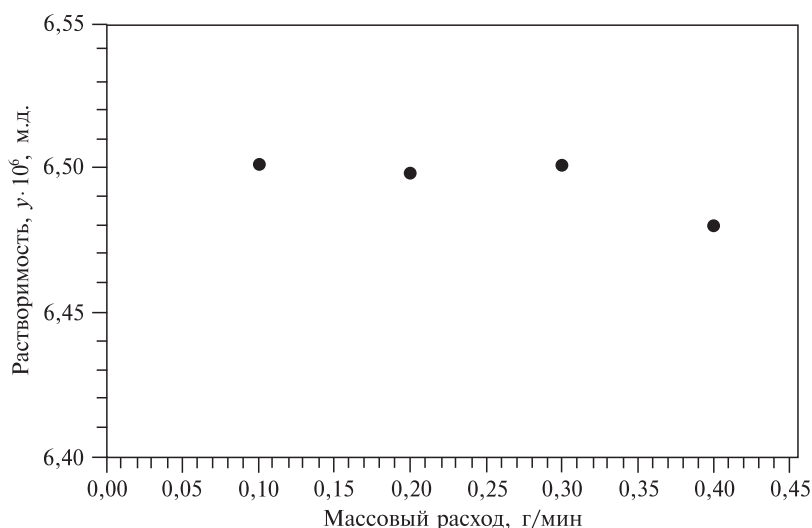


Рис. 4. Зависимость растворимости ацетилацетоната меди от расхода сверхкритического флюида при $T=313$ К и $P=10$ МПа

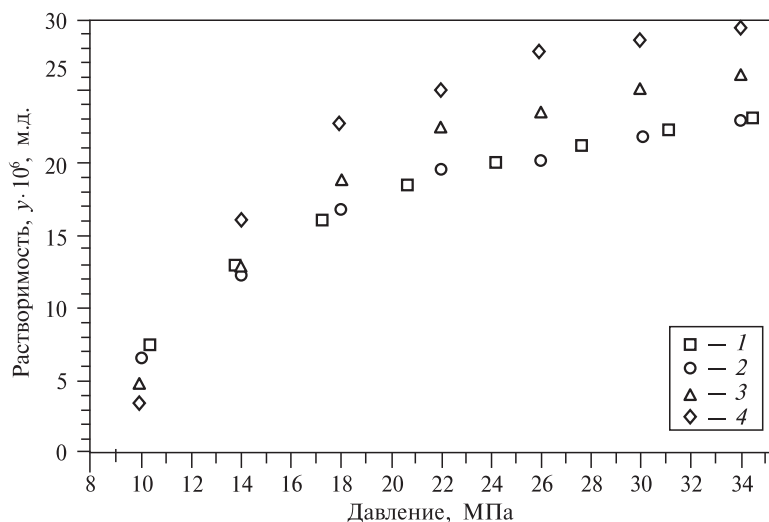


Рис. 5. Зависимость растворимости ацетилацетоната меди от давления сверхкритического флюида:

1 — 313 К [41], 2 — настоящая работа, 313 К; 3 — настоящая работа, 323 К; 4 — настоящая работа, 333 К

перспективным при его нанесении на полимерный композитный материал для придания ему электропроводности. В первую очередь это связано с более высокой долей меди в этом комплексе по сравнению с другими, а значит, количество наносимого металла будет находиться примерно на том же уровне, как и в случае применения более сложных по структуре комплексов. Кроме того, относительная простота синтеза этого комплекса делает его более дешевым и удобным при хранении и в использовании, чем его более сложные аналоги.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведен анализ перспектив модификации полимерных композитных материалов в среде СК-СО₂. Показана принципиальная осуществимость сверхкритического импрегнационного процесса, способного придать полимерным композитным материалам электропроводные свойства. Определено, что лимитирующим фактором этого процесса в настоящее время является слабая изученность растворимости комплексов меди в сверхкритическом диоксиде углерода. Для исследования растворимости веществ в СКФ нами была разработана экспериментальная установка, реализующая динамический режим проведения исследований. Пробные эксперименты по исследованию растворимости ацетилацетоната меди(II) показали корректность получаемых нами результатов в сравнении с литературными данными. Эти результаты легли в основу разрабатываемого нами процесса модификации полимерных композитных материалов, а также определили направления дальнейших исследований с целью повышения его эффективности.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-73-10029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Люкшин Б.А. Композитные материалы: учеб. пособие // Томск: ТУСУР. 2014. 101 с.
2. Композиционные материалы: справочник / В. В. Васильев [и др.]. под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского // М.: Машиностроение. 1990. 512 с.
3. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Техника и технология. М.: Техносфера. 2004. 408 с.
4. Попов А.Ю., Госина К.К., Петров И.В., Макарова А.Е. Балова Д.Г., Пенелеев А.В. // Омский научный вестник. 2015. № 3 (143). С. 42.
5. Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E. Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D. // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 129. P. 79.
6. Михайлин Ю.А. // Химическая промышленность сегодня. 2007. № 5. С. 2.
7. Дьячкова Т.П., Редкозубова Е.П., Леус З.Г., Ткачев А.Г., Блинов С.В., Шуклинов А.В., Дружинина В.Н // Фундаментальные исследования. 2013. № 8. С. 1081.
8. Яковлев Е.А., Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. // Дизайн. Материалы. Технология. 2013. № 5 (30). С. 149.
9. Ивановский С.К., Мельниченко М.А. // Молодой ученый. 2015. № 15. С. 91.
10. Lubineau G., Rahaman A. // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 2377.
11. Гуняев Г.М., Чурсова Л.В., Раскутин А.Е., Гуняева А.Г. // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 2. С. 36.
12. Popkov O.V., Yurkov G.Y., Fionov A.S. // In: Physics, chemistry and application of nanostructures / Ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. Singapore: World Scientific. 2009. P. 369.
13. Reia da Costa E.F., Skordos A.A., Partridge I.K., Rezai A. // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012. Vol. 43. No 4. P. 593.
14. Garcia E.J., Wardle B.L., John Hart A., Namiko Yamamoto // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 2034.
15. Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H.T., Chou T.-W., Itkis M.E., Haddon R.C. // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 3970.
16. Zhang J., Zhuang R., Liu J., Ma E., Heinrich G., Gao S. // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2273.
17. Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T. // Mater. Res. Lett. 2012. No 1. P. 1.
18. Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L., Baur L.W. // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 898.
19. Qian H., Bismarck A., Greehalgh E., Kalinka G., Shaffer M. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1862.
20. Zhang Y., Erkey C. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252.
21. Гумеров Ф.М., Сабирзянов А.Н., Гумерова Г.И. Суб- и сверх-критические флюиды в процессах переработки полимеров. Казань:Изд. «ФЭН». 2000. 328 с.
22. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Харлампиди Х.Э., Федоров Г.И., Сагдеев А.А., Яруллин Р.С., Якушев И.А. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. № 2, С. 34.
23. Gumerov F.M., Le Neindre B., Bilalov T.R., Sagdeev A.A., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Federov G.I., Yarullin R.S., Yakushev I.A., Gallatov R.F., Galimova A.T., Sarimov N.N., Sagdeev K.A., Zarirov Z.I., Jaddoa A.A., Burganov B.T. Zakharov A.A. Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. New York:Nova publisher, 2016. 188 p.
24. Билалов Т.Р., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р. // Сверхкритические флюиды: Теория и Практика. 2018. Т. 13. № 2. С. 40.
25. Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A. // J. Lumin. 2013. Vol. 134. P. 339.
26. Iwai Y., Ikemoto S., Haramaki K., Hattori R., Yonezawa S. // J. Supercrit. Fluids. 2014. Vol. 94. P. 48.
27. Wu B.Z., Chen G.Y., Yak H.K., Liao W., Chiu K.H., Peng S.M. // Chemosphere. 2016. Vol. 152. P. 345.
28. Ulusal F., Guzel B. // J. Supercrit. Fluids. 2018. Vol. 133. P. 47.

29. Barim S.B., Bayrakceken A., Bozbag S.E., Zhang L., Kizilel R., Aindow M., Erkey C. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 245. P. 94.
30. Chang Fu T.-M., Wang C.C., Yen C.Y., Chen S.H., Chen C.Y., Sone M. // *Microelectron. Eng.* 2016. Vol. 153. P. 1
31. Sano M., Tahara Y., C.Y. Chen, Chang T.F.M., Hashimoto T., Sato T., Sone M. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 302. P. 336.
32. Molders N., Renner M., Errenst C., Weidner E. // *J. Supercrit. Fluids.* 2018. Vol. 132. P. 83.
33. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Howdle S.M., Bayston R., Brown P.D., Winshi P.D., Reid H.J. // *J. Antimicrob. Chemother.* 2004. Vol. 54. P. 1019.
34. Pang H., Bai R., Shao Q., Gao Y., Li A., Tang Z. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 359. P. 280.
35. Nazem N., Taylor L.T., Rubira A.F. // *J. Supercrit. Fluids.* 2002. Vol. 23. P. 43.
36. Morley K.S., Webb B., Tokareva N.V., Krasnov A.P., Popov V.K., Zahng J., Roberts C.J., Howdle S.M. // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43. P. 307.
37. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2019. Т. 14. № 3. С. 11.
38. Smart N.G, Wai C.M., Carleson T., Kast T., Clifford A.A., Burford M.D. // *Talanta.* 1997. Vol. 44. P. 137.
39. Teoh W.H., Wen Hui Teoh, Raffaella Mammucari, Neil R. Foster // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 724. P. 102.
40. Guigard S.E., Hayward G.L., Zytner R.G., Stiver W.H. // *Fluid Phase Equil.* 2001. Vol. 187—188. P. 233.
41. Lagalante A.F., Hansen B.N., Bruno T.J., Sievers R.E. // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34 (23). P. 5781.
42. M'Hamdi R., Bocquet J., Chhor K., Pommier C. // *J. Supercrit. Fluids.* 1992. Vol. 5 (1). P. 55.
43. Saito N., Ikushima Y., Goto T. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* 1990. Vol. 63 (5). P. 1532.
44. Fedotov A.N., Simonov A.P., Popov V.K., Bagratashvili V.N. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. Vol. 101 (15). P. 2929.
45. Wenclawiak B.W., Wolf A., Wilniewski S. // In: *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media* / ed. G. Brunner. Amsterdam, Netherlands: Elsevier B.V. 2004. 323 p.
46. Bilalov T.R., Zakharov A.A., Jaddoa A.A., Gumerov F.M., Neindre B.L. // *J. Supercrit. Fluids.* 2017. Vol. 130. P. 47.
47. Тухватова А.Т., Каюмов Р.А., Хайрутдинов В.Ф., Сагдеев А.А., Саримов Н.Н., Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Вольфсон С.И. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика.* 2010. Т. 5. № 4. С. 41.

SOLUBILITY OF COPPER ACETYLACETONATE(II) IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE AS THE BASIS OF POLYMR COMPOSITE MATERIALS MODIFICATION TECHNOLOGY

A.D. Sabirova — Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU-KAI), Kazan, Russia. E-mail: aliyshe_4_ka@mail.ru

T.R. Bilalov— Kazan National Research Technical University named after A.N. Tupolev (KNRTU-KAI), Kazan, Russia. E-mail: t.bilalov@yandex.ru (*for reference*)

The solubility of copper (II) acetylacetonate in supercritical carbon dioxide was studied using a circulation-type setup based on the P-401 supercritical fluid extraction system, and the obtained results were compared with the literature data. The solubility of this complex at 323 and 333 K isotherms was additionally investigated. The possibility of using various metal complex copper compounds in the impregnation treatment

Keywords: organo-metallic copper complexes, solubility, supercritical carbon dioxide, copper acetylacetonate, impregnation

ACKNOWLEDGEMENT

The research was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project № 19-73-10029).

REFERENCES

1. *Lyukshin B.A.* Composite materials: textbook. st. pend. Tomsk: TUSUR Publishing House. 2014. 101 p.
2. Composite materials: handbook/ V.V.Vasiliev [et al.], under the general editorship of V.V. Vasiliev, Yu.M. Tarnopolsky. M.: Mechanical Engineering. 1990. 512 p.
3. *Matthews F., Rawlings R.* Composite materials. Technique and technology. M.: Technosphere, 2004. 408 p.
4. *Popov A.Yu., Gosina K.K., Petrov I.V., Makarova A.E., Balova D.G., Pepeliaev A.B.* // Omskii Nauchnii Vestnik. 2015. Vol. 143. No 3. P. 42.
5. *Burmistrov I., Gorshkov N., Ilinykh I., Muratov D., Kolesnikov E. Anshin S., Mazov I., Issi J.-P., Kusnezov D.* // Composites Science and Technology. 2016. Vol. 129. P. 79.
6. *Mikhailin Yu.A.* // Chemical industry today. 2007. No 5. P. 2.
7. *Dyachkova T.P., Redkozubova E.P., Leus Z.G., Tkachev A.G., Blinov S.V., Shuklinov A.V., Druzhinina V.N.* // Fundamental Research. 2013. No 8. P. 1081.
8. *Yakovlev E.A., Mostovoy A.S., Plakunova E.V., Panova L.G.* // Design. Materials. Technology. 2013. No 5 (30). P. 149.
9. *Ivanovskiy S.K., Melnichenko M.A.* // Young scientist. 2015. No 15. P. 91.
10. *Lubineau G., Rahaman A.* // Carbon. 2012. Vol. 50. P. 2377.
11. *Gunyaev G.M., Chursova L.V., Raskutin A.E., Gunyaeva A.G.* // Aviation materials and technologies. 2012. No 2. P. 36.
12. *Popkov O.V., Yurkov G.Y., Fionov A.S.* // In: Physics, Chemistry and Application of Nanostructures / Ed. V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin. Singapore: World Scientific. 2009. P. 369.
13. *Reia da Costa E.F., Skordos A.A., Partridge I.K., Rezai A.* // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2012. Vol. 43. No 4. P. 593.
14. *Garcia E.J., Wardle B.L., John Hart A., Namiko Yamamoto* // Composites Science and Technology. 2008. Vol. 68. P. 2034.
15. *Bekyarova E., Thostenson E.T., Yu A., Kim H., Gao J., Tang J., Hahn H.T., Chou T.-W., Itkis M.E., Haddon R.C.* // Langmuir. 2007. Vol. 23. P. 3970.
16. *Zhang J., Zhuang R., Liu J., Ma E., Heinrich G., Gao S.* // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2273.
17. *Wang X., Yong Z.Z., Li Q.W., Bradford P.D., Liu W., Tucker D.S., Cai W., Wang H., Yuan F.G., Zhu Y.T.* // Mater. Res. Lett. 2012. No 1. P. 1.
18. *Sager R.J., Klein P.J., Lagoudas D.C., Zhang Q., Liu J., Dai L., Baur L.W.* // Compos. Sci. Technol. 2009. V. 69. P. 898.
19. *Qian H., Bismarck A., Greehalgh E., Kalinka G., Shaffer M.* // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 1862.
20. *Zhang Y., Erkey C.* // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 252
21. *Gumerov F.M., Sabirzyanov A.N., Gumerova G.I.* Sub- and super-critical fluids in polymer processing processes. Kazan :«FENG». 2000. 328 p.
22. *Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Kharlampidi H.E., Fedorov G.I., Sagdeev A.A. Yarullin R.S., Yakushev I.A.* // Russ. J. Phys. Chem. B. 2009. Vol. 3. No 7. P. 80.
23. *Gumerov F.M., Le Neindre B., Bilalov T.R., Sagdeev A.A., Gabitov F.R., Kharlampidi Kh.E., Fedorov G.I., Yarullin R.S., Yakushev I.A., Gallamov R.F., Galimova A.T., Sarimov N.N., Sagdeev K.A., Zaripov Z.I., Jaddoa A.A., Burganov B.T., Zakharov A.A.* Regeneration of spent catalyst and impregnation of catalyst by supercritical fluid. New York: Nova publisher, 2016. 188 p.
24. *Bilalov T.R., Gumerov F.M., Gabitov F.R.* // Russ. J. Phys. Chem. B 12. 2018. P. 1287.
25. *Gerasimova V.I., Antoshkov A.A., Zavorotny Yu.S., Rybaltovskii A.O., Lemenovskii D.A.* // J. Lumin. 2013. Vol. 134. P. 339.

26. Iwai Y., Ikemoto S., Haramaki K., Hattori R., Yonezawa S. // *J. Supercrit. Fluids*. 2014. Vol. 94. P. 48.
27. Wu B.Z., Chen G.Y., Yak H.K., Liao W., Chiu K.H., Peng S.M. // *Chemosphere*. 2016. Vol. 152. P. 345.
28. Ulusal F., Guzel B. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 133. P. 47.
29. Barim S.B., Bayrakceken A., Bozbag S.E., Zhang L., Kizilel R., Aindow M., Erkey C. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2017. Vol. 245. P. 94.
30. Chang Fu T.-M., Wang C.C., Yen C.Y., Chen S.H., Chen C.Y., Sone M. // *Microelectron. Eng.* 2016. Vol. 153. P. 1.
31. Sano M., Tahara Y., C.Y. Chen, Chang T.F.M., Hashimoto T., Sato T., Sone M. // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 302. P. 336.
32. Molders N., Renner M., Errenst C., Weidner E. // *J. Supercrit. Fluids*. 2018. Vol. 132. P. 83.
33. Furno F., Morley K.S., Wong B., Sharp B.L., Arnold P.L., Howdle S.M., Bayston R., Brown P.D., Winshi P. D., Reid H.J. // *J. Antimicrob Chemother.* 2004. Vol. 54. P. 1019.
34. Pang H., Bai R., Shao Q., Gao Y., Li A., Tang Z. // *Appl. Surf. Sci.* 2015. Vol. 359. P. 280.
35. Nazem N., Taylor L.T., Rubira A.F. // *J. Supercrit. Fluids*. 2002. Vol. 23. P. 43.
36. Morley K.S., Webb B., Tokareva N.V., Krasnov A.P., Popov V.K., Zhahg J., Roberts C.J., Howdle S.M. // *Eur. Polym. J.* 2007. Vol. 43. P. 307.
37. Zalepugin D.Yu., Tilkunova N.A., Chernyshova I.V. // *Russ.J. Phys. Chem. B* 14. 2020. P. 1067.
38. Smart N.G., Wai C.M., Carleson T., Kast T., Clifford A.A., Burford M.D. // *Talanta*. 1997. Vol. 44. P. 137.
39. Teoh W.H., Wen Hui Teoh, Raffaella Mammucari, Neil R. Foster // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 724. P. 102.
40. Guigard S.E., Hayward G.L., Zytner R.G., Stiver W.H. // *Fluid Phase Equil.* 2001. Vol. 187 188. P. 233.
41. Lagalante A.F., Hansen B.N., Bruno T.J., Sievers R.E. // *Inorg. Chem.* 1995. Vol. 34 (23). P. 5781.
42. M'Hamdi R., Bocquet J., Chhor K., Pommier C. // *J. Supercrit. Fluids*. 1992. Vol. 5 (1). P. 55.
43. Saito N., Ikushima Y., Goto T. // *Bull. Chem. Soc. Japan*. 1990. Vol. 63 (5). P. 1532.
44. Fedotov A.N., Simonov A.P., Popov V.K., Bagratashvili V.N. // *J. Phys. Chem. B*. 1997. Vol. 101 (15). P. 2929.
45. Wenclawiak B.W., Wolf A., Wilnewski S. // In: *Supercritical Fluids as Solvents and Reaction Media* / ed. G. Brunner. Amsterdam: Netherlands : Elsevier B.V. 2004. P. 323.
46. Bilalov T.R., Zakharov A.A., Jaddoa A.A., Gumerov F.M., Neindre B.L. // *J. Supercrit. Fluids*. 2017. Vol. 130. P. 47.
47. Tukhvatova A.T., Kayumov R.A., Khairutdinov B.F., Sagdeev A.A., Sarimov N.N., Gumerov F.M., Gabitov F.R., Wolfson S.I. // *J. Phys. Chem. B*. 4. 2010. P. 1252.