

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Широких Сергей Александрович

**Структура и свойства высокопористых
полимерных материалов, полученных
полимеризацией дисперсионной среды
обратных высококонцентрированных эмульсий**

1.4.10 (02.00.11) Коллоидная химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Королёва Марина Юрьевна,
РХТУ им. Д.И. Менделеева, профессор кафедры наноматериалов и нанотехнологии

Официальные оппоненты: доктор химических наук, доцент
Левачев Сергей Михайлович,
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, доцент кафедры коллоидной химии

доктор химических наук
Федотов Пётр Сергеевич,
Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), ведущий научный сотрудник

кандидат химических наук
Колотова Дарья Сергеевна,
Мурманский государственный технический университет, заведующий научно-исследовательской лабораторией

Защита состоится 29 марта 2022 г., в 16 часов 30 минут на заседании диссертационного совета РХТУ.1.4.02 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета РХТУ.1.4.02
к.х.н., доцент



Мурашова Н.М.

Актуальность и степень разработанности темы

Пористые полимерные материалы, активно изучаются в качестве материалов для клеточной инженерии, катализа, мембранных технологий, сорбции нефтепродуктов, антибиотиков и тяжелых металлов. Такие материалы могут быть получены разными методами, в том числе и из высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ) при полимеризации дисперсионной среды. Используя данный метод, можно задавать свойства высокопористых полимерных материалов еще на этапе получения исходной ВКЭ, варьируя долю дисперсной фазы и состав: тип и концентрацию поверхностно-активного вещества (ПАВ), концентрацию электролита в дисперсной фазе др. Однако из-за протекания процессов коалесценции и оствальдова созревания в исходной ВКЭ может изменяться структура пор в полимерном материале, и их размер может быть значительно больше размера капель дисперсной фазы.

Необходимым условием для того, чтобы структура пористого полимерного материала была наиболее близка к структуре ВКЭ, является обеспечение высокой устойчивости исходной эмульсии. Следует отметить, что условия образования традиционных ВКЭ с неполярными углеводородами в дисперсионной среде достаточно хорошо исследованы в настоящее время. ВКЭ с мономерами в дисперсионной среде исследованы в значительно меньшей степени. При этом многие мономеры обладают поверхностно-активными свойствами, что, безусловно, может оказывать влияние на устойчивость обратных ВКЭ. Кроме того, такие полимерные материалы часто получают с помощью термически иницируемой радикальной полимеризации. При повышенных температурах может происходить увеличение скорости коалесценции капель дисперсной фазы и оствальдова созревания и, как следствие, изменение структуры высокопористого полимера.

Если в качестве дисперсионной среды эмульсий использовать сомономеры: стирол и дивинилбензол, которые широко распространены в полимерной промышленности, то можно получить недорогой, но эффективный сорбент для удаления нефтепродуктов с поверхности водных объектов. Для улучшения сорбционных свойств сорбента и возможности его извлечения с помощью магнитного поля после окончания сорбции также целесообразно использовать композиционные материалы на основе пористой полимерной матрицы и магнитных наночастиц в качестве наполнителя.

В научной литературе представлено множество исследований структуры, реологических свойств и устойчивости обратных ВКЭ. Однако работ по изучению устойчивости таких эмульсий с мономерами в дисперсионной среде представлено значительно меньше. Показана возможность получения пористых полимерных материалов с открытыми порами, но условия образования пор и вторичных отверстий в таких материалах при их получении полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ однозначно не описаны.

Таким образом, актуальной задачей является изучение устойчивости обратных ВКЭ, содержащих мономеры в дисперсионной среде, и создание на их основе полимерных материалов с высокой пористостью и регулируемым размером пор.

Цель и основные задачи исследования

Установить влияние устойчивости обратных ВКЭ, содержащих стирол и дивинилбензол в дисперсионной среде, на структуру и свойства высокопористых полимерных материалов, полученных на основе таких эмульсий для удаления нефтепродуктов с водной поверхности.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

1. Установить зависимость агрегативной устойчивости обратных ВКЭ с дисперсионной средой из стирола и дивинилбензола от их состава и условий получения;

2. Показать влияние устойчивости обратных ВКЭ на структуру и свойства получаемых на их основе пористых полимерных материалов;

3. Определить влияние структуры и размера пор в высокопористых сополимерах стирола и дивинилбензола на сорбционные свойства и селективность поглощения нефтепродуктов по отношению к воде;

4. Получить композиционные высокопористые полимерные материалы с наночастицами магнетита в качестве наполнителей для улучшения сорбционных свойств пористых сополимеров стирола и дивинилбензола по отношению к нефтепродуктам и воде;

5. Показать отсутствие токсических свойств полученных высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола при удалении нефтепродуктов с поверхности воды.

Научная новизна

Установлена взаимосвязь между структурой, размером пор в пористых материалах из полистирола и сополимера стирола и дивинилбензола и устойчивостью исходных ВКЭ к коалесценции и оствальдову созреванию.

Показано, что ВКЭ с мономерами в дисперсионной среде с долей дисперсной фазы 0,95 были устойчивы к коалесценции и седиментации при 25 и 65 °С при концентрации сорбитанолеата 10-20 об.%. При включении в состав дисперсионной среды обратных ВКЭ дивинилбензола происходило снижение устойчивости эмульсий к коалесценции, наиболее резкое при концентрациях сорбитанолеата <10 об.% и в меньшей степени при концентрации сорбитанолеата 10-20 об%.

При включении в состав водной дисперсной фазы ВКЭ индифферентного электролита, например NaCl, скорость оствальдова созревания и коалесценции при температуре 25 и 65 °С уменьшалась и при концентрации NaCl 0,1 мас.% снижалась практически до нулевых значений при 25 °С. Показано, что при иницировании полимеризации маслорастворимым пероксидом бензоила пористые полимерные материалы с более мелкими порами получают при наличии в дисперсной фазе индифферентного электролита (например, NaCl) в концентрации $\geq 0,02$ мас.%.

Установлено, что на образование и размер вторичных отверстий в стенках пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола влияло количество ПАВ или индифферентного электролита в ВКЭ. При увеличении концентрации Span 80 в ВКЭ или NaCl в дисперсной фазе ВКЭ диаметр вторичных отверстий линейно уменьшался со снижением среднего размера пор. Показано, что можно получать пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с одинаковым средним диаметром пор и разным средним диаметром вторичных отверстий.

Показано, что при увеличении концентрации наночастиц Fe_3O_4 снижался размер пор материалов из сополимера стирола и дивинилбензола, увеличивалась скорость сорбции нефтепродуктов и снижалась скорость сорбции воды, предположительно из-за увеличения гидрофобности поверхности пор при повышении их шероховатости и уменьшении количества ПАВ на межфазной поверхности.

Теоретическая и практическая значимость

Разработан метод и определены условия получения высокопористых материалов из сополимеров стирола и дивинилбензола с контролируемым размером пор в диапазоне 3-45 мкм при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ.

Установлено, что существует критический размер пор, при котором скорость сорбции нефтепродукта в начальный период времени равна скорости сорбции воды, в порах более мелкого размера скорость сорбции нефтепродукта выше скорости сорбции воды, более

крупного размера – ниже. Наличие критического размера пор позволяет разрабатывать пористые полимерные материалы для селективной сорбции нефтепродуктов.

Получены образцы высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с пористостью до 95% для сорбции нефтепродуктов с вязкостью от 1 до 670 мПа·с емкостью до 25 кг/кг. При этом емкость сорбентов по воде, как бидистиллированной, так и модельной морской воде, не превышала 3 кг/кг. Образцы сохраняли плавучесть более 7 суток.

Показано, что благодаря высокой гидрофобности поверхности разработанных сорбентов поглощенная ими вода вытеснялась нефтепродуктами с течением времени, что повышает их селективность при устранении тонких пленок нефтепродуктов с поверхности водных объектов.

Анализ величины коэрцитивной силы и формы петель гистерезиса высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с наночастицами Fe_3O_4 показал, что данные сорбенты являлись слабыми магнитотвердыми материалами. Однако их гистерезисные свойства свидетельствуют о возможности их сбора с помощью магнитов при использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Показано отсутствие острого токсического воздействия на дафнии *Daphnia magna* и клетки водорослей *Scenedesmus quadricauda* в соответствии с методиками ФР 1.39.2001.00283 и ФР 1.39.2007.03223.

Положения, выносимые на защиту

1. Влияние концентрации сорбитанмоноолеата, соотношения стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде, концентрации NaCl в дисперсной фазе обратных ВКЭ, наночастиц магнетита размером 10 и 40 нм на дисперсность и устойчивость эмульсий с долей дисперсной фазы от 0,75 до 0,95.

2. Влияние концентрации сорбитанмоноолеата, соотношения стирола и дивинилбензола в дисперсионной среде обратных ВКЭ, концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий, концентрации инициаторов полимеризации пероксида бензила и персульфата аммония, наночастиц магнетита на размер пор и вторичных отверстий в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола, полученных полимеризацией дисперсионной среды обратных ВКЭ.

3. Влияние размера пор в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола на их сорбционные свойства при поглощении нефтепродуктов с различной вязкостью и воды.

Методология и методы исследования

Для определения средних размеров капель дисперсной фазы обратных высококонцентрированных эмульсий использовался метод оптической микроскопии. Для исследования структуры, магнитных характеристик, определения пористости, среднего размера пор в высокопористых полимерных материалах, изучения их сорбционных свойств использовались методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, твердотельной денситометрии, термогравиметрического анализа, магнитометрии.

Интерпретация методов исследования основаны на современных представлениях о свойствах высококонцентрированных обратных эмульсий и высокопористых полимерных материалов.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих современных апробированных методов исследования (метода сканирующей электронной микроскопии, оптической микроскопии, твердотельной денситометрии, ДСК-ТГА, магнитометрии), воспроизводимостью результатов экспериментов. Полученные закономерности согла-

суются с результатами других авторов, изучающих высококонцентрированные обратные эмульсии и высокопористых полимерные материалы.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на: Международных конференциях молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ-2017, МКХТ-2018, МКХТ-2019, МКХТ-2020, МКХТ-2021 (Москва, 2017-2021), Международной конференции Химическая технология функциональных наноматериалов (Москва, 2017), IX-XI ежегодных конференциях Нанотехнологического общества России (Москва, 2018-2020), Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ" (Москва, 2018), III и IV междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2017, 2018), V Международной научно-практической конференции «Нефтепромысловая химия» (Москва, 2018), the 33^d Conference of the European Colloid and Interface Society (Leuven, Belgium, 2019).

Публикации

По материалам исследований, обобщенных автором в диссертации, опубликовано 23 научные работы, в том числе 4 статьи, индексируемые в международных базах данных WoS, Scopus и представленные в научных журналах из списка ВАК РФ, 8 в сборниках научных трудов и 11 тезисов докладов на всероссийских и международных конференциях, получен 1 патент РФ на изобретение.

Личный вклад автора

На всех этапах работы автор принимал непосредственное участие в разработке и планировании исследования, выполнении экспериментов, анализе и интерпретации результатов и формулировании выводов. Подготовка материалов для публикации проводилась совместно с научным руководителем.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 173 страницах, содержит 68 рисунков и 13 таблиц, введение, 3 главы, заключение и список используемых источников (172 наименования).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована ее цель и основные задачи, описана научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой главе** проводится литературный обзор, содержащий представление о структуре ВКЭ, методах и условиях получения обратных ВКЭ, различных стабилизаторах, влияющих на структуру и свойства обратных ВКЭ. Описано получение высокопористых полимерных материалов полимеризацией дисперсионной среды таких эмульсий. Приводятся сведения о возможности использования высокопористых полимерных материалов в качестве эффективных сорбентов нефтепродуктов.

Во **второй главе** приводится описание реактивов, использованных для получения обратных ВКЭ и пористых полимерных материалов. Описаны методы исследования полученных эмульсий и полимерных материалов и использованные для этих целей приборы.

Третья глава посвящена изучению закономерностей изменения размера капель дисперсной фазы обратных ВКЭ, содержащих мономеры в дисперсионной среде, устойчивости к коалесценции и оствальдову созреванию таких эмульсий, структуры, размера пор и вторичных отверстий в стенках пор полимерных материалов в зависимости от состава и условий получения эмульсий. Описано влияние размера пор и вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористых полимерных материалов из стирола и дивинилбензола при погло-

щении нефтепродуктов с различной вязкостью. Показано улучшение сорбционных свойств получаемых материалов при добавлении наночастиц Fe_3O_4 . Продemonстрировано отсутствие острого токсического воздействия высокопористых полимерных материалов из стирола и дивинилбензола на дафнии *Daphnia magna* и клетки водорослей *Scenedesmus quadricauda*.

Стабильность высококонцентрированных эмульсий с мономерами и наночастицами магнетита в дисперсионной среде

Для того, чтобы размер пор в полимерном материале в наибольшей степени соответствовал размеру капель дисперсной фазы в ВКЭ, эмульсии с мономерами в дисперсионной среде должны быть устойчивыми в условиях проведения процесса полимеризации (65 °С) и на предварительных этапах (25 °С). При этом наиболее существенной является интенсивность их расслаивания в начальные периоды времени. По кинетическим кривым расслаивания ВКЭ были определены скорости отслаивания фаз в начальный момент времени, которые рассчитывали, как тангенс угла наклона касательной к зависимости доли отслоившейся водной или органической фазы от времени в начальный момент времени. Исследования устойчивости ВКЭ проводились на эмульсиях, не содержащих инициатор полимеризации.

ВКЭ со стиролом. В данной работе была исследована устойчивость ВКЭ с дисперсионной средой из стирола, с концентрацией неионогенного ПАВ сорбитанмоноолеата (Span 80) от 1,5 до 20,0 об.% от объема дисперсионной среды, с начальной долей дисперсной фазы $\phi_0 = 0,75$, и 0,95. На рис. 1 представлены зависимости скорости отслаивания органической и водной фаз в начальный момент времени из эмульсий от концентрации ПАВ при 25 и 65 °С.

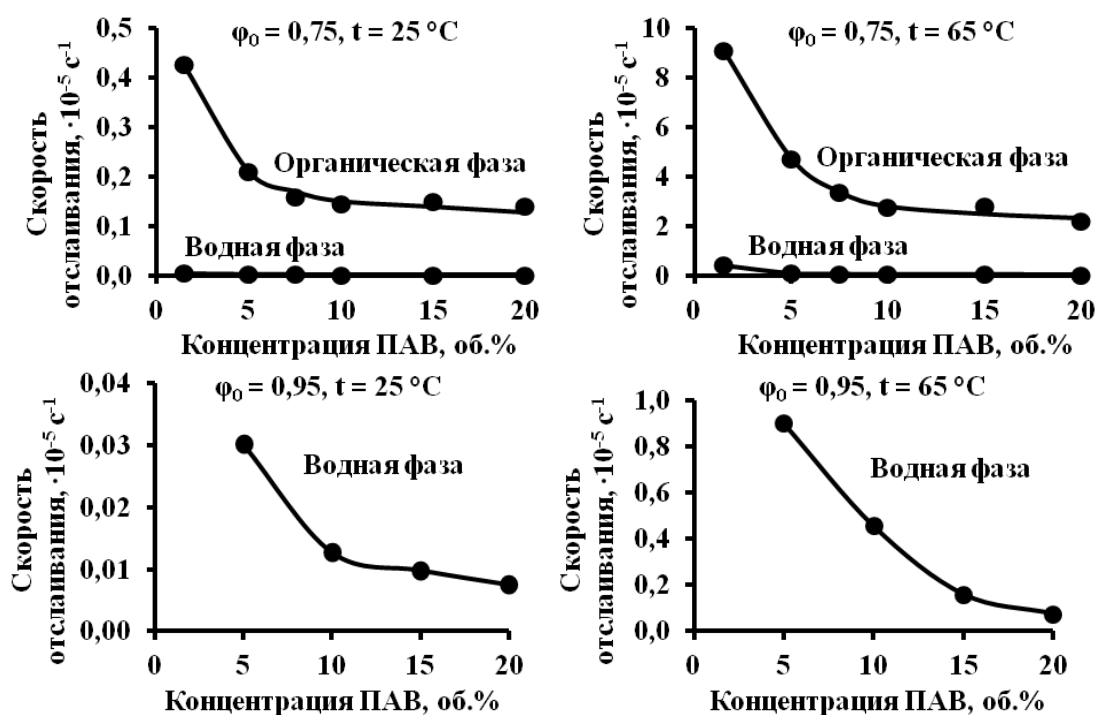


Рисунок 1 - Влияние концентрации Span 80 на скорости отслаивания органической и водной фаз из эмульсий со стиролом в дисперсионной среде в начальный момент времени

Органическая фаза отслаивалась из эмульсий с $\phi_0 = 0,75$, несмотря на высокую долю дисперсной фазы. Скорость отслаивания резко снижалась при увеличении концентрации Span 80 от 1,5 до 5,0 об.%, как при 25 °С, так и 65 °С. Увеличение концентрации ПАВ до 20 об.% сопровождалось дальнейшим уменьшением скорости отслаивания органической фазы в начальный момент времени. Скорость отслаивания водной фазы снижалась при увеличении концентрации Span 80 от 1,5 до 20,0 об.%, как при 25 °С, так и 65 °С.

ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, как и следовало ожидать, были устойчивы к седиментации, и органическая фаза не отслаивалась из таких эмульсий. При увеличении концентрации Span 80 от 5 до 20,0 об.% скорость отслаивания водной фазы в начальный момент времени заметно снижалась как при 25, так и при 65 °С.

В обратных ВКЭ с $\phi_0 = 0,75$ прослойки органической фазы между водными каплями были более толстые, поэтому скорость коалесценции, интенсивная в начальные моменты времени, замедлялась при полимеризации дисперсионной среды. В эмульсиях с $\phi_0 = 0,95$ прослойки дисперсионной среды были более тонкими. При низкой концентрации Span 80 его количества было недостаточно для стабилизации всех капель дисперсной фазы, образовавшихся при диспергировании. В таких эмульсиях интенсивно протекала коалесценция до достижения предельной адсорбции ПАВ на поверхности водных капель дисперсной фазы.

ВКЭ со стиролом и дивинилбензолом. Так как при использовании пористых полимерных материалов в качестве сорбентов, требуется высокая пористость, и более прочные материалы получают при поперечной сшивке полистирола дивинилбензолом, были проведены исследования устойчивости ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, содержащих в дисперсионной среде смесь мономеров: стирол и дивинилбензол. На рис. 2 приведены зависимости скорости отслаивания

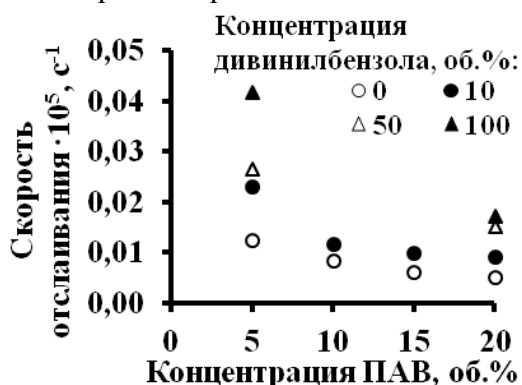


Рисунок 2 - Зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени при 25 °С от концентрации Span 80 при различных концентрациях дивинилбензола в смеси со стиролом в дисперсионной среде эмульсий

водной фазы в начальный момент времени от концентрации ПАВ при температуре 25 °С. Аналогичные зависимости были получены при температуре 65 °С.

Включение в состав дисперсионной среды дивинилбензола в концентрации от 0 до 100 об.% от содержания мономеров сопровождалось снижением устойчивости ВКЭ, более выраженным при низких концентрациях Span 80 и менее значимым при концентрации Span 80 от 10 до 20 об.%. Такое снижение устойчивости могло быть связано с уменьшением эффективности диспергирования при получении ВКЭ из-за увеличения вязкости дисперсионной среды с ростом концентрации дивинилбензола. Однако наличие дивинилбензола необходимо для поперечной сшивки стирола, что придает материалу меха-

ническую прочность. Поэтому для последующего получения высокопористых полимеров были использованы ВКЭ, содержащие в дисперсионной среде 90 об.% стирола и 10 об.% дивинилбензола.

ВКЭ со стиролом, дивинилбензолом и наночастицами магнетита. Добавление магнитных наночастиц в матрицу пористого сополимера стирола и дивинилбензола позволит облегчить его сбор после окончания процесса сорбции. Поэтому были проведены исследования устойчивости ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, стабилизированные 10 об.% Span 80 и содержащие наночастицы магнетита Fe_3O_4 со средним размером 10 ± 1 и 40 ± 5 нм. Следует подчеркнуть, что целью работы не являлось получение эмульсий Пикеринга. Так как ВКЭ предназначались для получения высокопористых полимерных материалов, было необходимо, чтобы наночастицы преимущественно располагались в дисперсионной среде исходных эмульсий, чтобы большая их часть была бы включена в объем полимерных стенок и не вымывалась бы из по-

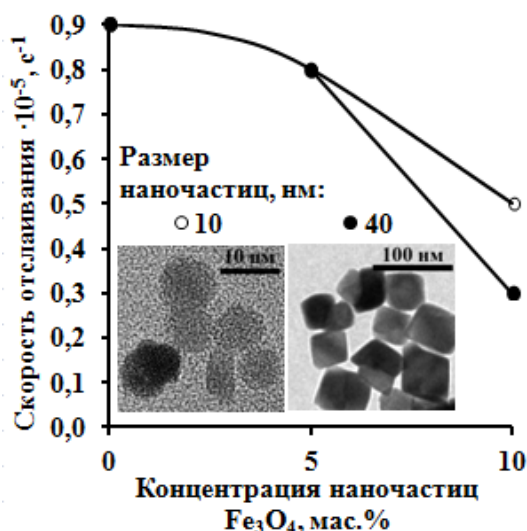


Рисунок 3 - Зависимости скорости отслаивания водной фазы в начальный момент времени из обратных ВКЭ при 65 °С от концентрации Fe_3O_4 . $\phi_0 = 0,95$, концентрация Span 80 – 10 об.%, доля дивинилбензола в дисперсионной среде – 10 об.%.

фазы из-за их адсорбции на поверхности наночастиц, в том числе и находящихся в объеме дисперсионной среды. Таким образом, добавление наночастиц Fe_3O_4 в дисперсионную среду обратных ВКЭ не только позволяет придавать магнитные свойства получаемым полимерным материалам, но и увеличивает устойчивость к коалесценции исходных обратных ВКЭ.

Влияние состава и условий получения обратных высококонцентрированных эмульсий на структуру и размер пор сополимеров стирола и дивинилбензола

Для получения пористых материалов проводили полимеризацию дисперсионной среды эмульсий, используя в качестве инициаторов радикальной полимеризации водорастворимый персульфат аммония и маслорастворимый пероксид бензоила с концентрацией 3 мас.% от массы мономеров. На рис. 4а приведена оптическая микрофотография обратной ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, концентрацией Span 80 10 об.%, дивинилбензола - 10 об.%. Типичная структура полимерного материала, в которой присутствовали поры, образовавшиеся на месте капель дисперсной фазы ВКЭ, и вторичные отверстия в стенках между ними, показана на рис. 4б.

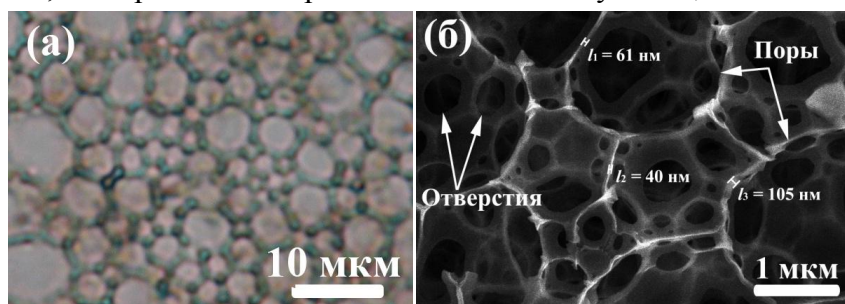
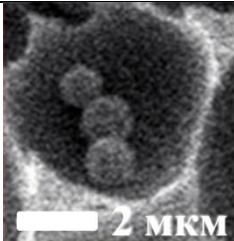
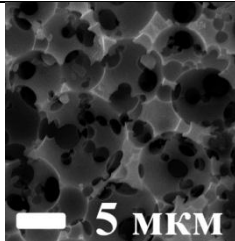
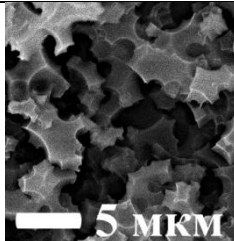


Рисунок 4 - Оптическая микрофотография обратной ВКЭ с концентрацией Span 80 10 об.% и содержанием дивинилбензола в дисперсионной среде 10 об.% (а), СЭМ-микрофотография сополимера стирола и дивинилбензола, полученного при полимеризации дисперсионной среды данной ВКЭ (б). Инициатор полимеризации – персульфат аммония.

Необходимо отметить, что пористость сополимеров стирола и дивинилбензола во всех случаях, когда не происходило разрушение пористой структуры, практически соответствовала доле дисперсной фазы в исходных обратных ВКЭ.

Высокопористые материалы из полистирола. Дисперсность и устойчивость исходных ВКЭ влияет на структуру и размер пор в полимерных материалах. В таблице 1 приведены характеристики обратных ВКЭ со стиролом и полученных из них образцов пористого полистирола при использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония.

Таблица 1 - Характеристики эмульсий и структура пористого полистирола

Доля дисперсной фазы 0,75			
Концентрация Span 80, об.%	<2,0	2,0-3,5	> 3,5
Тип эмульсии	Множественная М/В/М	В/М	
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$\geq 4,0 \pm 0,4$	$(3,6-4,0) \pm 0,4$	$(2,7-3,5) \pm 0,3$
Структура пористого полистирола	 Пористая со сферическими включениями	 Пористая	 Частично разрушенная
Диаметр пор, мкм	$\geq 6,0 \pm 0,4$	$(3,2-3,5) \pm 0,2$	-
Доля дисперсной фазы 0,95			
Концентрация Span 80, об.%	< 10	10	> 12
Тип эмульсии	В/М		
Диаметр капель, мкм	$\geq 2,0 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,3$	$(1,5-2,0) \pm 0,3$
Структура полистирола	Частично разрушенная	Пористая	Частично разрушенная
Диаметр пор, мкм	-	$4,0 \pm 0,3$	-

Из эмульсий с $\phi_0 = 0,75$ при концентрации Span 80 2,0-3,5 об.% получались полимеры с пористой структурой с открытыми порами. Причем размер пор приблизительно соответствовал размеру капель дисперсной фазы в исходных эмульсиях. Образование пористых материалов с неразрушенной структурой из эмульсий $\phi_0 = 0,95$ происходило только при концентрации Span 80 10 об.%. Размер пор в таких полимерах в два раза превышал размер капель дисперсной фазы в ВКЭ, что свидетельствовало о протекании процесса коалесценции.

Высокопористые материалы из сополимера стирола и дивинилбензола. В Таблице 2 приведены характеристики обратных ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$ и пористого сополимера стирола и дивинилбензола, полученного при использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония.

Таблица 2 - Характеристики ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, 10 об% Span 80 и структуры пористого сополимера стирола и дивинилбензола

Доля дивинилбензола, об. %	0	10	50	100
Тип эмульсии	В/М			
Диаметр капель дисперсной фазы, мкм	$2,0 \pm 0,2$	$2,7 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$	$8,8 \pm 0,8$
Структура сополимера	Пористая	Пористая	Пористая	Пористая
Диаметр пор, мкм	$4,0 \pm 0,3$	$4,0 \pm 0,3$	$4,5 \pm 0,3$	-

Материалы с открытыми порами образовывались во всем диапазоне концентраций дивинилбензола. Однако с ростом содержания дивинилбензола в дисперсионной среде эмульсий возрастал диаметр капель дисперсной фазы. Поэтому для получения пористых сополимеров стирола и дивинилбензола с наиболее высокой пористостью целесообразно использовать обратные ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$, содержащие 10 об.% дивинилбензола в дисперсионной среде, так как его наличие необходимо для сшивки и улучшения механических свойств получаемых пористых полимерных материалов.

Влияние типа инициатора полимеризации на размер пор. При использовании маслорастворимого пероксида бензоила в качестве инициатора полимеризации получались пористые материалы с более крупными порами, чем при использовании водорастворимого персульфата аммония из-за более интенсивного протекания процессов оствальдова созревания и коалесценции (рис. 5).

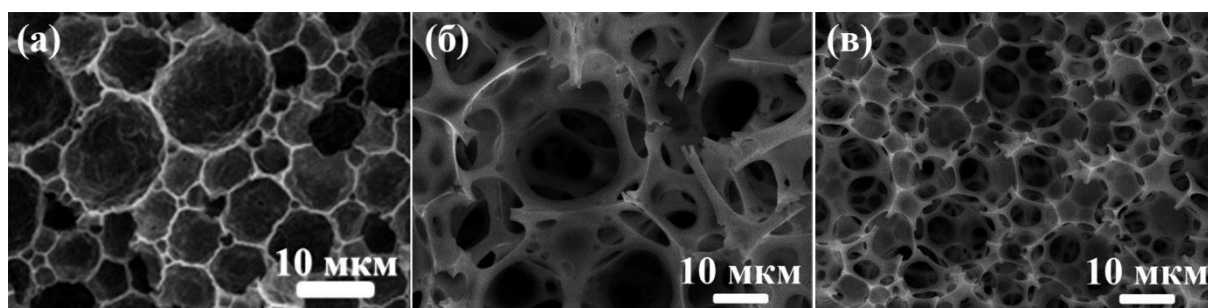


Рисунок 5 - СЭМ-микрофотографии сополимеров стирола и дивинилбензола, полученные с использованием в качестве инициаторов персульфата аммония (а) и пероксида бензоила (б, в). Концентрацией NaCl в дисперсной фазе эмульсий: 0 (б) и 0,02 мас.% (в). $\phi_0 = 0,90$.

Поэтому было проведено исследование влияния концентрации индифферентного электролита NaCl в дисперсной фазе при инициировании полимеризации маслорастворимым пероксидом бензоила на средний диаметр капель в исходных обратных ВКЭ и размер пор в сополимерах стирола и дивинилбензола (рис. 6).

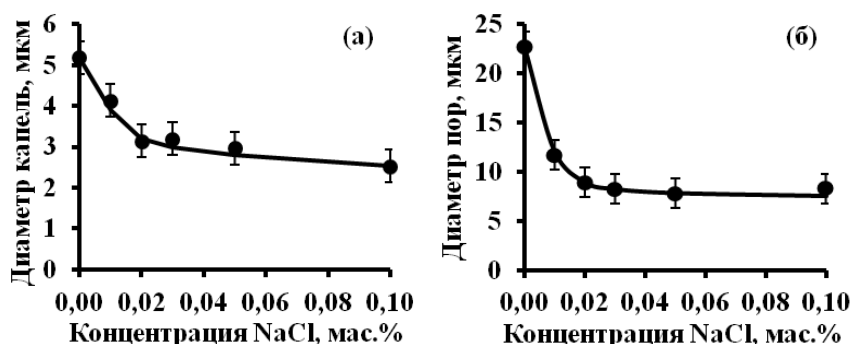


Рисунок 6 - Зависимости среднего диаметра капель дисперсной фазы обратных ВКЭ (а) и среднего диаметра пор сополимера стирола и дивинилбензола (б) от концентрации NaCl в дисперсной фазе эмульсий. $\phi_0 = 0,90$, инициатор полимеризации – пероксид бензоила.

Из приведённых зависимостей видно, что средний диаметр капель дисперсной фазы обратных ВКЭ уменьшался с увеличением концентрации NaCl от 0 до 0,1 мас.%. При этом наиболее резкое уменьшение размеров капель наблюдалось при увеличении концентрации NaCl от 0 до 0,02 мас.%. В этом же диапазоне концентраций NaCl происходило снижение размеров пор от 23 ± 1 до $8,7 \pm 0,5$ мкм в сополимерах стирола и дивинилбензола. Это связано с уменьшением скорости остwaldово созревания при включении в состав дисперсной фазы индифферентного электролита. С увеличением концентрации NaCl возрастало осмотическое давление в каплях дисперсной фазы в противовес давлению Лапласа. При использовании персульфата аммония в качестве инициатора полимеризации он выступает в роли такого электролита, препятствуя остwaldову созреванию.

Условия образования вторичных отверстий в стенках пор сополимеров стирола и дивинилбензола

В литературе существует двоякое мнение о механизме образования вторичных отверстий в стенках пористых материалов, получаемых при полимеризации дисперсионной среды ВКЭ. Считается, что вторичные отверстия формируются либо на стадии полимеризации из-за уменьшения объема полимерного материала, либо при удалении водной фазы при сушке из-за прорыва тонких пленок полимера, образовавшихся из участков дисперсионной среды с повышенной концентрацией ПАВ.

В данной работе было исследовано влияние условий получения и состава ВКЭ на образование вторичных отверстий. На рис. 7 показаны СЭМ-микрофотографии пористых материалов, образовавшихся из ВКЭ с $\phi_0 = 0,75$.

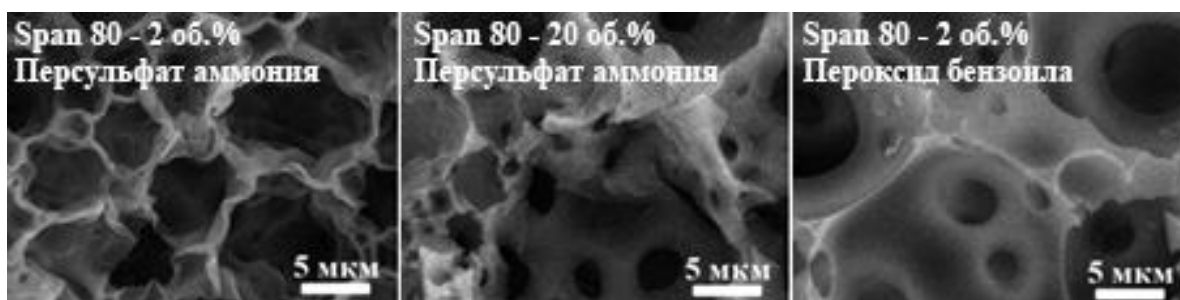


Рисунок 7 - СЭМ-микрофотографии сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из эмульсий с $\phi_0 = 0,75$. Скорость перемешивания при получении эмульсий - 1200 об/мин.

При использовании в качестве инициатора полимеризации персульфата аммония остwaldово созревание в исходных эмульсиях практически не протекало. Скорость отслаивания водной фазы была достаточно низкой, т.е. в эмульсиях не протекала интенсивная коалесценция, и средний размер пор приблизительно соответствовал диаметру капель дисперсной фазы. Из эмульсий с 2 об.% Span 80 происходило образование полимерных материалов с закрытыми порами, т.е. без вторичных отверстий. Если в исходной эмульсии концентрация Span 80 составляла 20 об.%, происходило образование вторичных отверстий со средним размером $1,1 \pm 0,2$ мкм. При использовании в качестве инициатора радикальной полимеризации маслорастворимого пероксида бензоила образовывались материалы с более крупными порами и вторичными отверстиями размером $3,3 \pm 0,3$ мкм, даже при концентрации ПАВ 2 об. %.

Образование пористых сополимеров стирола и дивинилбензола с разной структурой можно объяснить следующим образом. При низкой концентрации Span 80 - 2 об.% практически всё его количество находилось на границе раздела между водной и органической фазами.

При полимеризации дисперсионной среды эмульсий этого количества ПАВ было недостаточно для образования доменов с повышенным содержанием ПАВ, которые могли прорваться в процессе дальнейшей полимеризации и сушки (рис. 7а). При высокой концентрации Span 80 – 20 об.% происходила адсорбция ПАВ на границе раздела фаз в обратной эмульсии, а избыточное количество ПАВ находилось в дисперсионной среде в виде мицелл. По мере протекания полимеризации ПАВ вытеснялось в объем дисперсионной среды. В результате возникали домены с повышенной концентрацией ПАВ, из которых при полимеризации происходило образование более тонких полимерных пленок, которые прорывались с образованием вторичных отверстий (рис. 7б). В эмульсиях, содержащих маслорастворимый пероксид бензоила, интенсивно протекало оствальдово созревание, в результате которого возрастал средний размер капель дисперсной фазы. Избыточное количество Span 80 переходило в дисперсионную среду, что было источником появления доменов с повышенным содержанием ПАВ, на месте которых образовывались вторичные отверстия (рис. 7в).

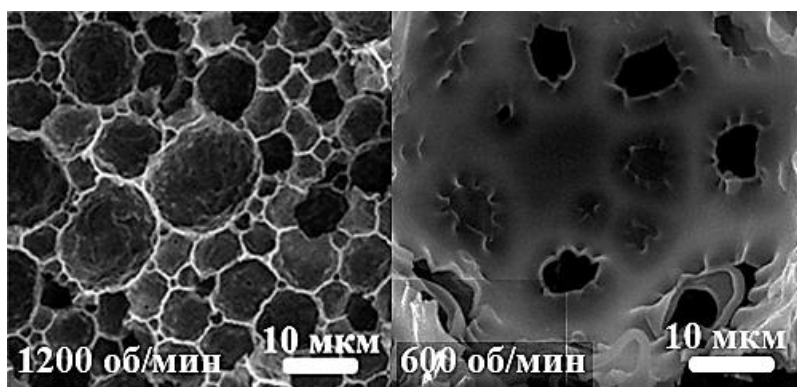


Рисунок 8 - СЭМ-микрофотографии высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, полученных из эмульсий с $\phi_0 = 0,90$, стабилизированных 10 об.% Span 80, при перемешивании с разной скоростью. Инициатор полимеризации – персульфат аммония.

Из обратных ВКЭ с $\phi_0 = 0,90$ и стабилизированных 10 об.% Span 80 также происходило образование сополимеров стирола и дивинилбензола с открытыми и закрытыми порами. При более интенсивном перемешивании - со скоростью 1200 об/мин сквозные отверстия в стенках пор не образовывались (рис. 8а). При уменьшении скорости перемешивания до 600 об/мин происходило образование ВКЭ с более крупными ка-

плями и вторичными отверстиями (рис. 8б). Как видно на рис. 8а в стенках пор имеются участки с гофрированной поверхностью. Наиболее вероятно, что в процессе сушки полимерного

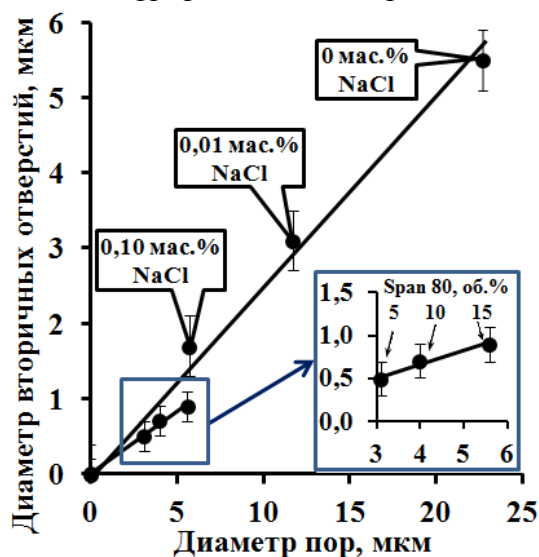


Рисунок 9 - Соотношение размера пор и вторичных отверстий в пористых сополимерах стирола и дивинилбензола

материала водные пары растягивали поверхность полимерной пленки на таких участках. При менее интенсивном перемешивании в дисперсионной среде эмульсий содержалось большее количество Span 80, поэтому возникали домены с повышенной концентрацией ПАВ. Полимерная пленка, образовавшаяся на таких участках, была более тонкой и прорывалась. На краях вторичных отверстий (рис. 8б) виден гофрированный контур, оставшийся после прорыва полимерной пленки.

Из эмульсий с $\phi_0 = 0,95$ и концентрацией Span 80 от 5 до 15 об.% происходило образование пористых материалов со вторичными отверстиями при использовании персульфата аммония, как и в случае эмульсий с $\phi_0 = 0,90$ с использованием пероксида бензои-

ла в качестве инициатора полимеризации. На рис. 9 представлены соотношения среднего диаметра пор и вторичных отверстий в сополимерах стирола и дивинилбензола, полученных из ВКЭ с $\phi_0 = 0,95$. Уменьшение диаметра вторичных отверстий было прямо пропорционально уменьшению диаметра пор. Это обусловлено тем, что в прослойке дисперсионной среды между каплями дисперсной фазы большего размера при полимеризации происходило образование более крупных доменов с повышенным содержанием ПАВ, из которых впоследствии образовывались более крупные вторичные отверстия.

Таким образом, на образование и размер вторичных отверстий влияет количество ПАВ, находящегося в дисперсионной среде ВКЭ. Изменяя условия получения и состав обратных ВКЭ, можно регулировать размер пор, а также получать пористые полимерные материалы с вторичными отверстиями разного размера.

Сорбционные свойства высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола

Для определения сорбционных свойств высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола образец сорбента помещали на поверхность нефтепродукта или воды и определяли количество сорбированной жидкости через определенные промежутки времени. Необходимо отметить, что понятие «сорбция», используемое в дальнейшем, подразумевает совокупность различных механизмов (сорбции, капиллярных явлений) поглощения жидкости макропористым телом. На рис. 10 показаны зависимости скорости сорбции в начальный период времени трансмиссионного масла, керосина, их смесей в разных соотношениях и воды от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола.

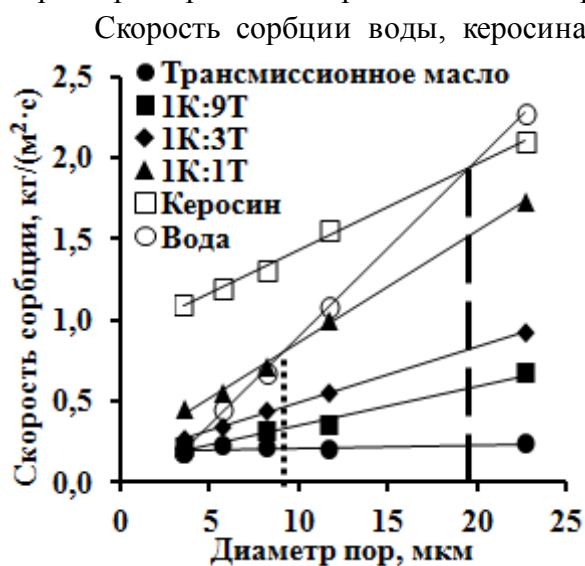


Рисунок 10 - Зависимости скорости сорбции в начальный период времени нефтепродуктов с различной вязкостью и дистиллированной воды от размера пор высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола. К – керосин, Т – трансмиссионное масло

Скорость сорбции воды, керосина и смесей керосина с трансмиссионным маслом практически линейно увеличивалась с увеличением размера пор. Скорость сорбции высоковязкого трансмиссионного масла изменялась лишь незначительно. Причиной различий в скоростях сорбции нефтепродуктов и воды материалами с различными размерами пор являются разные механизмы их проникновения в пористую структуру. Поверхность пор сорбентов была гидрофобной, поэтому сначала происходила адгезия нефтепродуктов к стенкам пор, а затем постепенное заполнение всего объема пор. В случае проникновения воды в объем пор ей приходилось преодолевать вторичные отверстия в стенках пор, чему препятствовало давление Лапласа. Поэтому объем пор сорбента с размером пор 4 мкм заполнялся водой очень медленно. В образцах с порами-пустотами 11 и 23 мкм вода проникала в объем пор этих образцов относительно быстро.

Зависимости скорости сорбции воды и нефтепродуктов пересекались в точке, соответствующей критическому размеру пор. В образцах с порами меньше критического размера скорость сорбции нефтепродукта в начальный период времени была выше, чем скорость сорбции воды, и, наоборот, вода сорбировалась быстрее, чем нефтепродукт, в сорбентах с

более крупными порами. Поэтому использование сорбентов с размером пор меньше критического позволяет повысить селективность сорбции конкретных нефтепродуктов.

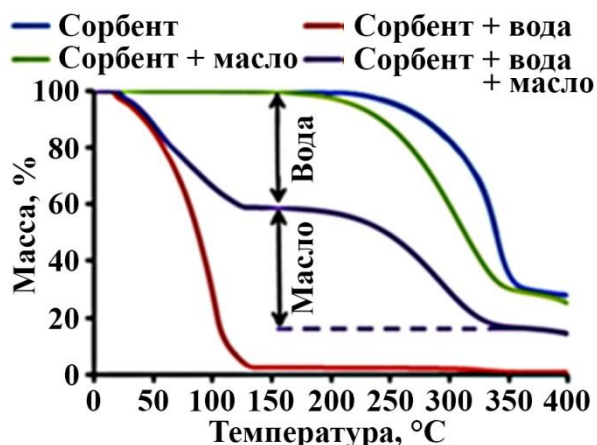


Рисунок 11 - Кривые потери массы высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола с сорбированными жидкостями и без них

циклов сорбции-десорбции без разрушения при удалении трансмиссионного масла с поверхности воды.

Высокопористые полимерные композиционные материалы с наночастицами Fe_3O_4



Рисунок 12 - Вытеснение воды трансмиссионным маслом в течение 5 (а) и 120 мин (б) из образцов с размером пор 4 мкм. Образец сорбента, плавающий на поверхности воды в течение 7 сут (в).

композиты являются слабыми магнитотвердыми материалами. Тем не менее, гистерезисные свойства высокопористых полимерных композиционных материалов с наполнителем из наночастиц Fe_3O_4 указывают на возможность их сбора с помощью магнитов при их потенциальном использовании в качестве сорбентов нефтепродуктов.

Следует отметить, что увеличение концентрации магнитных наночастиц до 20 мас.% приводило к практически линейному уменьшению скорости сорбции воды, увеличению скорости сорбции трансмиссионного масла в начальный период времени, предположительно из-за увеличения гидрофобности

При удалении тонких нефтяных пленок с поверхности воды сорбент неизбежно будет сорбировать не только нефтепродукт, но и воду. Как показали результаты термогравиметрического анализа вода может заполнять почти половину объема пор в сорбенте (рис. 11).

Однако с течением времени вода вытеснялась из сорбента, даже полностью заполненного водой (рис 12 а и б). Причем замещение воды нефтепродуктом происходило быстрее в сорбенте с более мелкими порами. При этом сорбент сохранял плавучесть более 7 сут (рис. 12в). Также как показали исследования, высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола могут быть использованы в течение 10

Были получены композиционные высокопористые сополимеры стирола и дивинилбензола с наночастицами Fe_3O_4 размером 10 ± 1 и 40 ± 5 нм. На рис. 13 показаны петли магнитного гистерезиса образцов высокопористых материалов, содержащих 5–20 мас.% наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм.

Величины коэрцитивной силы и форма петель гистерезиса показывают, что исследованные высокопористые полимерные нано-

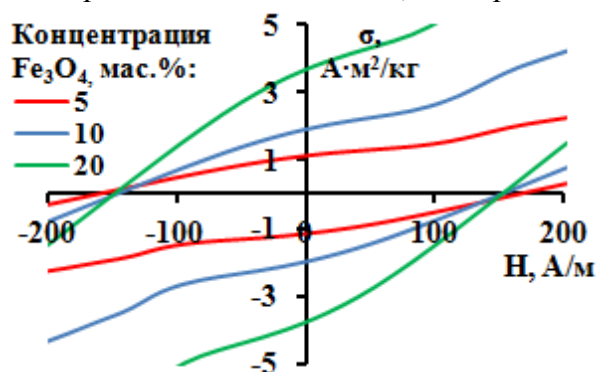


Рисунок 13 - Центральные части петель магнитного гистерезиса образцов высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола, содержащих от 5 до 20 мас.% наночастиц Fe_3O_4 размером 40 нм

поверхности пор при повышении их шероховатости из-за наличия наночастиц и их агрегатов и уменьшения количества ПАВ на межфазной поверхности.

Токсичность высокопористых материалов из сополимера стирола и дивинилбензола

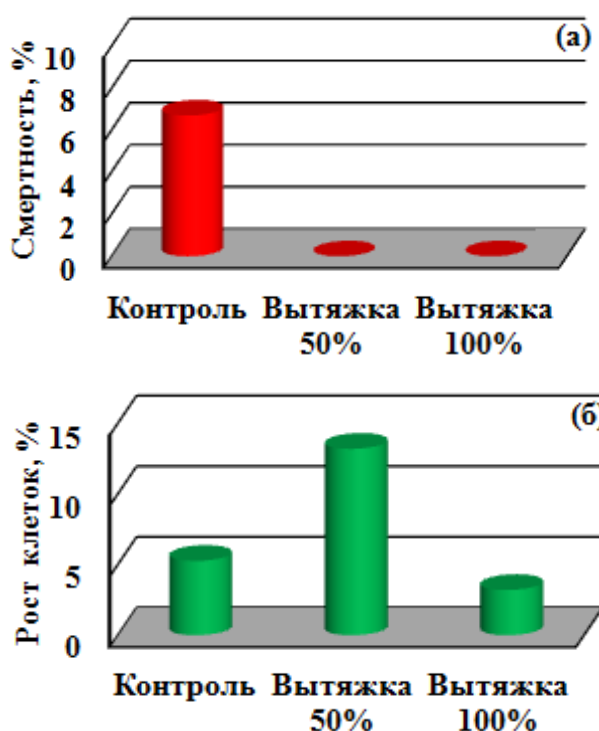


Рисунок 14 - Доля погибших особей *Daphnia magna* (а) и рост числа клеток *Scenedesmus quadricauda* (б) через 72 ч нахождения в вытяжке из образцов высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола

Это подтверждает возможность использования разработанных высокопористых материалов в качестве сорбентов для удаления нефтепродуктов с поверхности воды.

Заключение

1. Разработан метод и определены условия получения высокопористых сополимеров стирола и дивинилбензола с контролируемым размером пор от 4 до 45 мкм при полимеризации дисперсионной среды обратных ВКЭ. Установлена взаимосвязь между структурой, размером пор и устойчивостью исходных ВКЭ к коалесценции и оствальдову созреванию.
2. Исследование устойчивости эмульсий со стиролом в качестве дисперсионной среды, стабилизированных Span 80 с концентрацией от 1,5 до 20 об.%, при 25 и 65 °С показало, что эмульсии с долей дисперсной фазы 0,75 были устойчивы к коалесценции, но в них, несмотря на высокую долю дисперсной фазы, протекала обратная седиментация. ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,95 были устойчивы к коалесценции и обратной седиментации, заметное отслаивание водной фазы происходило только из эмульсий с концентрацией Span 80 ≤ 5 об.% при 65 °С.
3. Показано, что для увеличения устойчивости ВКЭ к оствальдову созреванию следует использовать водорастворимый инициатор полимеризации персульфат аммония или добавлять в дисперсную фазу индифферентный электролит, например, NaCl в концентрации $\geq 0,02$ мас.%, в случае применения маслорастворимого инициатора пероксида бензоила.

4. Определены условия образования вторичных отверстий в стенках пор. Показано, что при увеличении концентрации Span 80 в ВКЭ или NaCl в дисперсной фазе диаметр вторичных отверстий линейно уменьшался со снижением среднего размера пор. При этом была показана возможность получать пористые сополимеры стирола и дивинилбензола с одинаковым средним диаметром пор и разным размером вторичных отверстий.
5. Определены критические размеры пор при сорбции нефтепродуктов с разной вязкостью и воды. При размере пор меньше критического скорость сорбции нефтепродукта выше скорости сорбции воды и наоборот, что позволяет разрабатывать пористые полимерные материалы для селективной сорбции нефтепродуктов. Показано, что благодаря высокой гидрофобности поверхности разработанных сорбентов поглощенная ими вода вытесняется нефтепродуктами, что повышает их селективность при устранении тонких пленок нефтепродуктов с водной поверхности.
6. Включение в состав обратных ВКЭ наночастиц Fe_3O_4 сопровождалось увеличением устойчивости ВКЭ, снижением среднего диаметра капель дисперсной фазы обратных ВКЭ и среднего диаметра пор в полимерном композиционном наноматериале. При этом скорость сорбции нефтепродуктов увеличивалась, а воды снижалась, предположительно из-за увеличения гидрофобности поверхности пор при повышении их шероховатости и уменьшении количества ПАВ на межфазной поверхности.
7. Исследования токсичности разработанных сорбентов по методикам ФР 1.39.2001.00283 и ФР 1.39.2007.03223 показало отсутствие острого токсического воздействия на *Daphnia magna* и *Scenedesmus quadricauda*, что подтверждает безопасность их использования в качестве сорбентов для удаления нефтепродуктов с поверхности воды.

Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

К основным научным перспективам развития темы можно отнести выявление взаимосвязи между размером и концентрацией наночастиц, концентрацией ПАВ и их способностью стабилизировать обратные ВКЭ, оставаясь на поверхности пор после окончания процесса полимеризации дисперсионной среды эмульсий, что позволит получать полимерные функциональные нанокомпозиты. Основными технологическими перспективами развития темы является разработка новых функциональных композиционных наноматериалов с наночастицами на поверхности открытых пор для различных применений.

Основное содержание работы изложено в следующих статьях:

В научных изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science:

1. Королёва М.Ю. Устойчивость обратных высококонцентрированных эмульсий и структура высокопористого полистирола, полученного на их основе / М.Ю. Королёва, В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, С.А. Широких, Е.В. Юртов // Коллоидный журнал. — 2018. — Т. 80, №. 3. — С. 290-299.
2. Koroleva M.Yu. Highly porous polymeric sponges for oil sorption / M.Yu Koroleva, S.A. Shirokikh, L.Kh. Khasanova, E.S. Babusenko, E.V. Yurtov // Mendeleev Communications. — 2019. — V.29. — P. 176-177.
3. Koroleva M.Y. Controlling pore sizes in highly porous Poly(Styrene-Divinylbenzene) sponges for preferable oil sorption / M.Y. Koroleva, S.A. Shirokikh, P.S. Zagoskin, E.V. Yurtov // Polymer Testing. — 2019. — V. 77. — P. 105931.
4. Широких С.А. Влияние устойчивости высококонцентрированных эмульсий со стиролом и дивинилбензолом на структуру высокопористого сополимера на их основе / С.А. Широких, Л.Э. Кулиева, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Коллоидный журнал. — 2020. — Т. 82, №. 6. — С. 771-780.

...в патентах на изобретения:

5. Способ получения макропористого полимерного композиционного материала с магнитными наночастицами для устранения разливов нефтепродуктов с поверхности воды/ Щербаков В.А., Королёва М.Ю., Хасанова Л.Х., Широких С.А., Ракитин С.И., Юртов Е.В. // пат. RU 2680044 С1 Рос. Федерация; заявл. 26.12.2017; опубл. 14.02.2019.

...в статьях, в сборниках научных трудов и в тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях:

6. Щербаков В.А. Влияние магнитных наночастиц на гидрофобные свойства высокопористого полимера / В.А. Щербаков, С.А. Широких, А.И. Ракитин, Л.Х. Хасанова, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Сборник материалов Международной конференции Химическая технология функциональных наноматериалов. — РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. — С. 294-296.
7. Щербаков В.А. Влияние инициатора полимеризации на размер пор и сорбционные свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, С.А. Широких, А.И. Ракитин, М.Ю. Королёва // Сборник материалов Третьего междисциплинарного молодежного научного форума с международным участием "Новые материалы". — Москва, 2017. — С. 535-539.
8. Щербаков В.А. Изучение влияния концентрации пероксид бензоила на размер пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, С.А. Широких, А.И. Ракитин, Е.Д. Анисимова, М.Г. Корчагина, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2017. — Т. 31, № 13(194). — С. 26-28.
9. Щербаков В.А. Изучение гидрофобности нанокомпозита на основе высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, С.А. Широких, М.Г. Корчагина, Е.Д. Анисимова, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2017. — Т. 31, № 13(194). — С. 45-47.
10. Щербаков В.А. Влияние природы инициатора полимеризации на размер пор высокопористых полимерных материалов / В.А. Щербаков, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, С.А. Широких, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Труды Кольского научного центра РАН. — 2017. — №. 5-1(8). — С. 229-233.
11. Широких С.А. Влияние концентрации магнитных наночастиц на размер пор высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / С.А. Широких, А.И. Ракитин, Л.Х. Хасанова, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Сборник тезисов IX ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. — 2018. — С. 67-69.
12. Широких С.А. Изучение поглощения нефтепродуктов и воды высокопористым полимерным материалом / Широких С.А., Ванесян А.А., Загоскин П.С., Королёва М.Ю., Юртов Е.В. // Тез. докл. Международной конференции, посвящённой 90-летию со дня рождения академика Б.А. Пурина "Экстракция и мембранные методы в разделении веществ". — 2018. — С. 63-64.
13. Широких С.А. Изучение сорбционных свойств высокопористого полимерного композита с наночастицами магнетита / С.А. Широких, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Четвертый междисциплинарный научный форум "Новые материалы и перспективные технологии". — Т. 3. — Москва: Москва, 2018. — С. 515-517.
14. Широких С.А. Сорбция нефтепродуктов высокопористыми полимерами с разным размером пор / С.А. Широких, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, М.Ю. Королёва // Материалы V Международной научно-практической конференции РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина. — 2018. — С. 97-98.
15. Широких С.А. Влияние концентрации наночастиц магнетита на гидрофобные свойства высокопористого композита / С.А. Широких, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, А.А. Ванесян, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.— 2018.— Т. 32, №10.— С. 64-66.

16. Широких С.А. Исследование зависимости размера пор высокопористого полимера, полученного на основе высококонцентрированных обратных эмульсий, от концентрации NaCl / С.А. Широких, Л.Х. Хасанова, А.И. Ракитин, П.С. Загоскин, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2018. — Т. 32, № 10. — С. 67-69.
17. Широких С.А. Получение высокопористых композитных материалов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола с наночастицами гидроксиапатита / С.А. Широких, Е.Ю. Каракатенко, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Четвертый междисциплинарный научный форум Новые материалы и перспективные технологии. — Т. 1. — Москва, 2018. — С. 552-554.
18. Мельников В.В. Получение высокопористых полимерных материалов с наночастицами гидроксиапатита / В.В. Мельников, С.А. Широких, Л.Х. Хасанова, Е.Ю. Каракатенко, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр.— 2018.— Т. 32, № 10. — С. 33-35.
19. Koroleva M. Structures of highly porous polymers prepared from highly concentrated W/O emulsions / M. Koroleva, S. Shirokikh, E. Yurtov // Book of Abstracts of the 33rd Conference of the European Colloid and Interface Society. — 2019. — P. 160.
20. Загоскин П.С. Изучение скорости сорбции нефтепродуктов с различной вязкостью высокопористыми сополимерами стирола и дивинилбензола / П.С. Загоскин, С.А. Широких, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2019. — Т. 33, № 10. — С. 14-16.
21. Кулиева Л.Э. Изучение влияния состава дисперсионной среды на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий / Л.Э. Кулиева, С.А. Широких, П.С. Загоскин, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2019. — Т. 33, № 10. — С. 20-22.
22. Широких С.А. Изучение влияния размера вторичных отверстий на сорбционные свойства высокопористого сополимера стирола и дивинилбензола / С.А. Широких, Д.И. Крылов, П.С. Загоскин, М.Ю. Королёва // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. — 2020. — Т. 34, № 8. — С. 118-120.
23. Shirokikh S.A. Highly porous polymeric composite with γ -Fe₂O₃ nanoparticles for oil products sorption / S.A. Shirokikh, M.Y. Koroleva, A. Montalvan-Estrada, E.V. Yurtov // Revista Cubana de Química. — 2020. — Vol. 32(1). — P.104-116.
24. Кулиева Л.Э. Влияние концентрации магнитных наночастиц на устойчивость высококонцентрированных обратных эмульсий на основе сополимера стирола и дивинилбензола / Л.Э. Кулиева, С.А. Широких, П.С. Загоскин, М.Ю. Королёва, Е.В. Юртов // Сборник тезисов XI ежегодной конференции Нанотехнологического общества России. — 2020. — С. 45-46.