

«Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Цель проекта

Целью работы является создание универсальной методики нанесения углеродных нановолокон (УНВ) на поверхность макроволокна (МВ) для получения композитов с заданными характеристиками.

Основные задачи

1. Синтез УНВ заданной морфологии и текстуры (задается составом катализатора, сырья и температурой)
2. Масштабирование процесса с использованием роторного реактора
3. Использование более дешевого углеводородного сырья
 - Возможность использования хлорзамещенных углеводородов (в том числе, отходов хлорорганического производства)
 - Возможность использования попутных нефтяных газов (ПНГ)

Методы и подходы, использованные в ходе выполнения проекта

Серия образцов X мас. % Ni/МВ (где X варьировался от 0,5 до 10) готовилась тремя различными способами: пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; нанесение $\text{Ni}(\text{OH})_2$ пропиткой по влагоемкости (осаждение нитрата NH_4OH или NaOH); пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением щелочного агента (NH_4OH или NaOH).

Полученные образцы испытывались в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бена. Установка позволяет исследовать кинетику процесса роста углеродного продукта в режиме реального времени. Образцы, приготовленные различными способами, были испытаны при разложении этилена. Для модифицирования образцов, приготовленных пропиткой нитратом никеля, были использованы бытовой газ (пропан-бутановая смесь состава: этан - 3.5%, пропан - 81.5 %, изо-бутан - 8.4 %, н-бутан - 6.6 %), природный газ (92 об. % CH_4) и 1,2-дихлорэтан.

Для получения укрупненных партий модифицированных углеродных волокон серия образцов 2,5 мас. % Ni/МВ готовилась пропиткой по влагоемкости $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. После пропитки материал просушивали в сушильном шкафу при 120 °С. Партии образцов, предназначенных для испытаний в составе трубного полиэтилена, получали в роторном реакторе. В качестве УВ сырья использовали этилен и время обработки составляло от 5 до 20 мин.

Изучение прочностных свойств углерод-углеродных композитов методом ультразвука проводили с помощью погружного ультразвукового излучателя с максимальной мощностью 750 Вт. В ходе экспериментов варьировали мощность и время обработки. Испытания проводились в водном растворе, после чего раствор декантировался, а образец просушивался и взвешивался. При видимом изменении цвета раствора, суспензия просушивалась и отбирался сухой остаток для дальнейшего анализа.

Смешение ингредиентов композиционного материала осуществляли с использованием пластикордера «Vrabender» (Германия). Для этого сначала производили смешение в расплаве полиэтилена и волокнистого материала, затем полуостывшую композиционную массу измельчали до размера исходных гранул и экструдировали. Физико-механические характеристики композитов на основе трубного полиэтилена исследовали на универсальной разрывной машине UTS-2 согласно ГОСТ 11262-80 и 9550-81.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии изучены структура и морфология слоя углеродных нановолокон на поверхности макроволокна. Методом БЭТ измерена удельная поверхность образцов.

Полученные в ходе выполнения проекта важнейшие научные результаты и их обсуждение

Нанесение катализатора

При синтезе углеродных нанокомпозитов с контролируемыми свойствами важным этапом является нанесение активного компонента катализатора. Апробированные методики (пропитка по влагеомкости и золь-гель метод) позволяют наносить АК так, что он полностью покрывает поверхность макроволокна (рис 1, а). В ходе температурной обработки и восстановления образуются активные центры (рис 1, б), инициирующие рост углеродных наноструктур (рис 1, в).

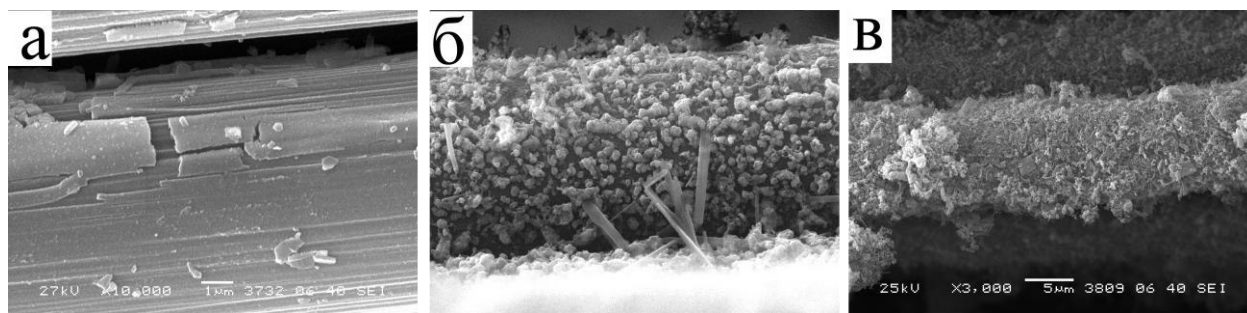


Рисунок 1. Данные сканирующей электронной микроскопии: а – NiO/MB, б – 2,5 Ni/MB, в – 2,5Ni/УНВ/MB

Исследование кинетических закономерностей процесса на модельной реакции (этилен, 600 °С) позволяет сравнить катализаторы по выходу продукта и времени дезактивации.

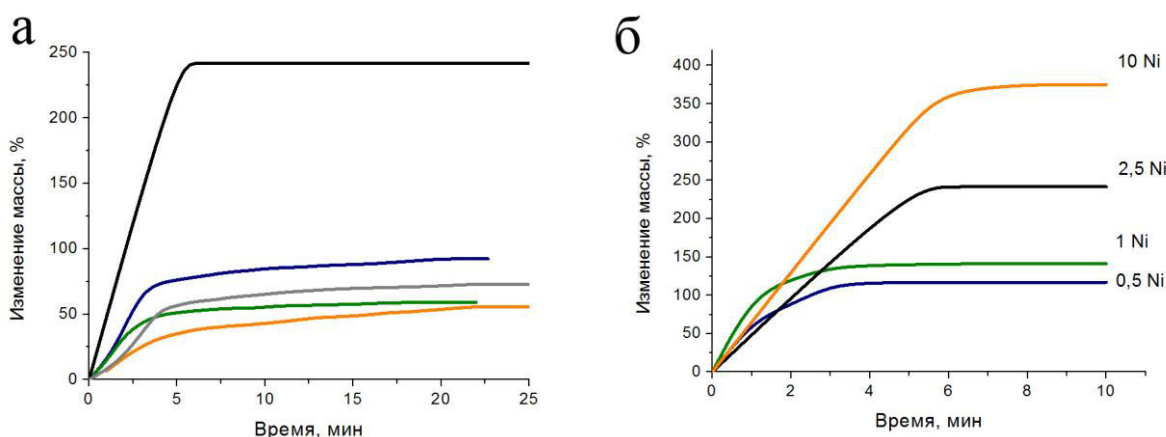


Рисунок 2. Кинетика накопления углеродных нановолокон на поверхности образцов: а - 2,5 % Ni/MB (сверху-вниз: пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением NH_4OH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (NH_4OH), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим добавлением NaOH , $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (NaOH)); б - X %Ni/MB, приготовленного пропиткой нитратом (сверху-вниз: 0,5, 1, 2,5, 10 мас. %)

Так из рисунка 2а следует, максимальный выход продукта и более позднее время дезактивации наблюдается при использовании нитрата никеля в качестве предшественника катализатора. Оптимальным можно считать нанесение 2,5 масс. % Ni (рис. 2б), поскольку при относительно небольшом количестве АК выход продукта для данной системы (УНВ) можно контролировать в широком диапазоне значений (от 5 до 250 %).

Сравнение систем, приготовленных различными методами, показало, что при близком выходе УНВ (~70%) минимальный разброс по диаметрам обеспечивается для образца 2,5 Ni/MB, полученного нанесением нитрата (рис.3).

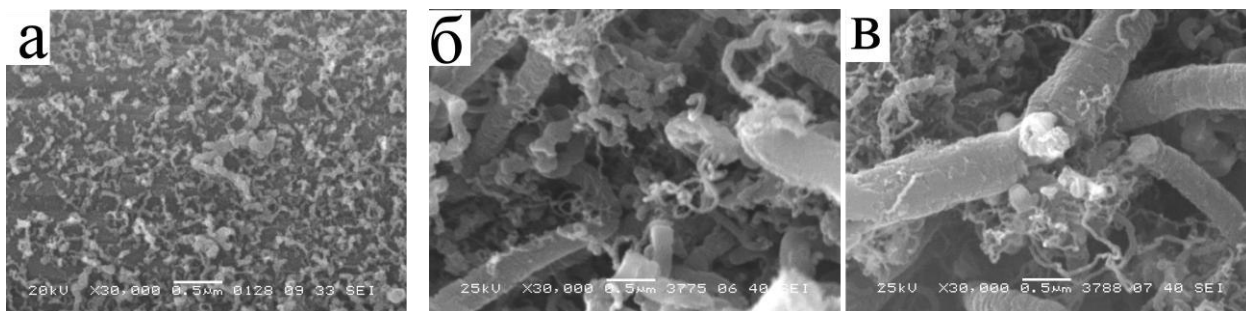


Рис.3. Микроснимки СЭМ образцов 2,5 Ni/МВ обработанных в этилене, выход УВН ~ 70%, предшественник катализатора: а - $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, б - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (осаждение NaOH), в - $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (пропитка $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с последующим осаждением NH_4OH).

Таким образом, для создания однородных систем наиболее перспективным и легко масштабируемым является способ приготовления катализатора, основанный на пропитке по влагоемкости раствором нитрата никеля.

Изучение кинетических закономерностей роста УВН в зависимости от условий проведения процесса

Как было отмечено выше, условия проведения процесса - этилен, 600 °С, были выбраны в качестве модельной реакции. Это связано с тем, что при разложении этилена удается достичь максимального выхода продукта (рис. 4), поэтому эффекты от изменения условий проведения процесса будут более заметны при записи кинетики реакции.

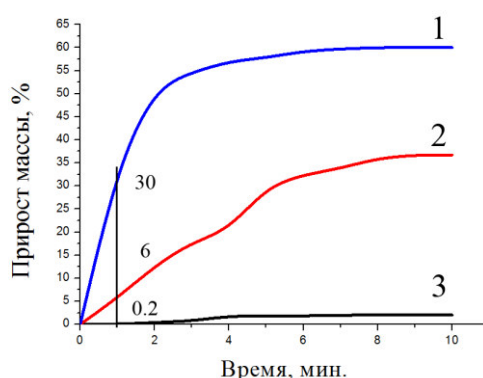


Рис. 4. Изменение массы образцов состава 2.5 мас.%Ni/МВ при разложении углеводородного сырья различного типа ($T = 600\text{ }^\circ\text{C}$): 1. Этилен; 2. Пропан-бутановая смесь; 3. Природный газ.

Известно, что меняя температуру процесса можно влиять на время протекания процесса. Поэтому для разложения углеводорода в оптимальном режиме следует знать диапазон рабочих температур (рис 5).

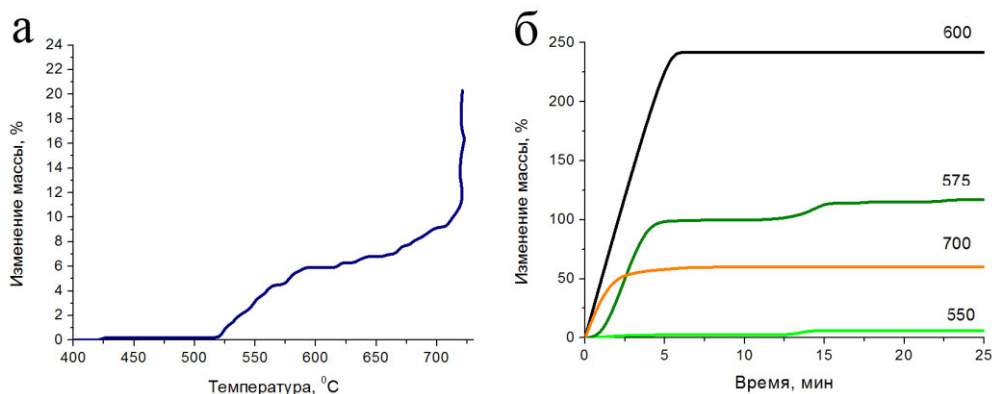


Рисунок 5. Кинетика разложения этилена в зависимости от температуры проведения процесса

Как следует из рис. 5а для этилена диапазон температур для равномерного роста составляет 525-700 °С, причем более детальное изучение показывает, что оптимальной является температура 600 °С (рис 5б).

Часто в литературе обсуждается вопрос предварительного восстановления катализатора. В работе показано, что именно предварительное восстановление позволяет получать значительный выход продукта без последующего добавления водорода в реакционную смесь (рис 6,а). При этом добавление водорода или паров воды приводит к продлению времени работы катализатора и, как следствие, к большим выходам продукта.

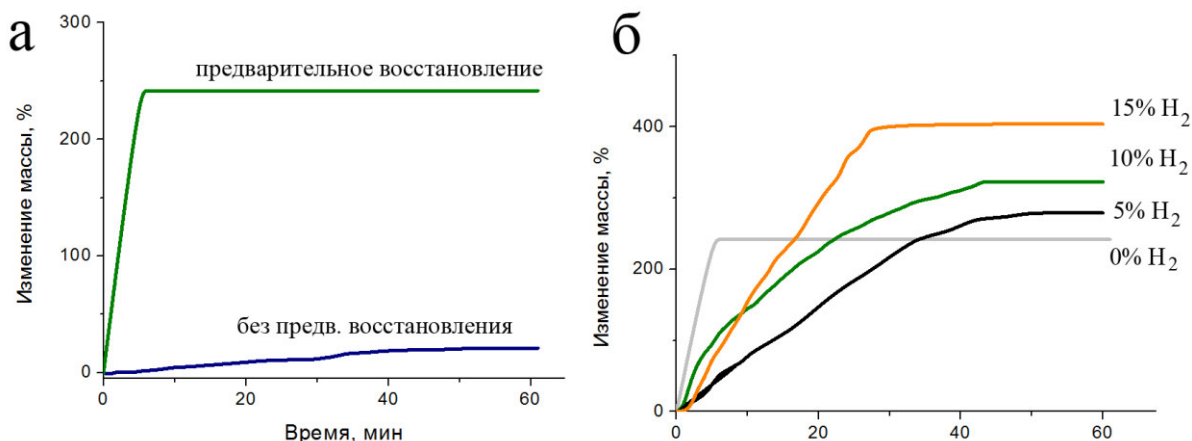


Рисунок 6. Кинетические закономерности процесса разложения этилена, 600°С *а* – с предварительным восстановлением катализатора и без; *б* – при добавлении водорода в реакционную смесь

Известно, что такой эффект (рис 6. б) от введения водорода или паров воды в реакционную смесь обусловлен активацией зауглероженных каталитических частиц (метанирование или реакция газификации угля соответственно) [1].

Кроме того, использование водорода в реакционной смеси приводит к метанированию УНВ и увеличению степени дефектности структур, при этом введение паров воды ведет к образованию пучков тонких нановолокон (рис. 7)

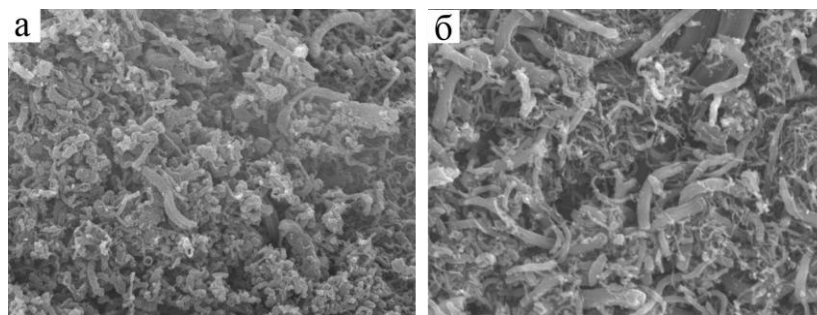


Рисунок 7. Микроснимки СЭМ образцов 2,5 Ni/МВ обработанных в этилене *а* – без добавления воды, *б* – с добавлением паров воды

Таким образом для наработки укрупненных партий с различным выходом наиболее однородных УНВ рекомендуется использовать этилен в качестве углеводородного сырья и проводить процесс с предварительным восстановлением.

Синтез УНВ различной морфологии

Контроль морфологии продукта осуществлялся за счет варьирования состава катализатора, УВ сырья и температуры процесса. На рисунке 8 показано морфологическое устройство углеродных нановолокон, полученных разложением различных углеводов.

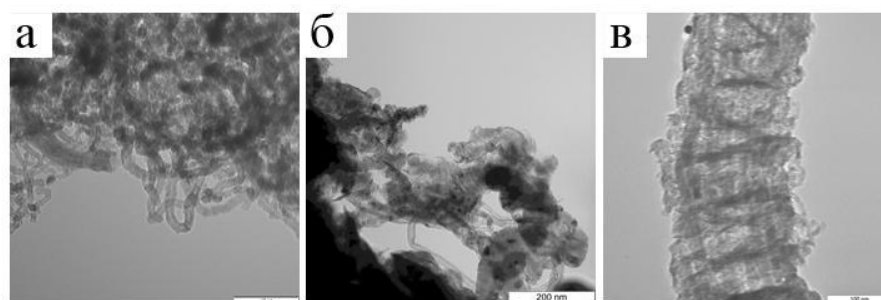


Рисунок 8. Морфология УНВ, полученных разложением: *а* - пропан-бутановой смеси на 2.5%Ni/МВ, 550°C; *б* - пропан-бутановой смеси на макроволокна 2.5%(Ni-Cu)/МВ, 700°C; *в* – этилена на 2.5%Ni/МВ, 600°C

На рисунке 8а можно видеть скопление углеродных нитей коаксиально-конического типа с выраженным полым каналом, полученных разложением пропан-бутановой смеси (2.5%Ni/МВ при температуре 550°C и 600°C). Для образца 2.5%(Ni-Cu)/МВ, обработанного при 700°C, большая часть УНВ относится к перистой морфологии (рис. 8б), однако при более детальном изучении снимков ПЭМ можно найти незначительное количество УНВ коаксиально-конической морфологии. При разложении этилена и 1,2-дихлорэтана наблюдается продукт перистой морфологии (стандартный вид – рис. 8 в). Диаметр волокон для всех образцов лежит в диапазоне 30 - 200 нм.

Методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ) были измерены текстурные параметры полученных образцов УКН-М 5000, модифицированных разложением пропан - бутановой смеси, этилена и 1,2-ДХЭ. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1. Текстурные характеристики УКН-М 5000, модифицированных путём разложения различных углеводородов (2,5 % Ni, 600 °С).

Углеводород	Морфология УНВ	Прирост УНВ, мас. %	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	
			Исходный образец	После модифицирования
C_2H_4	Перистые нити	24	1.8	25
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$		15		30
$\text{C}_3\text{H}_8 - \text{C}_4\text{H}_{10}$	К-к нити	19		6

Видно, что модифицирование макроволокон путём выращивания УНВ перистой морфологии приводит к большему увеличению удельной поверхности, чем выращивание на их поверхности УНВ коаксиально-конического типа. В целом следует отметить, что данный способ модифицирования позволяет значительно увеличить $S_{\text{ВЕТ}}$ исходных макроволокон (от 3 до 14 раз), что, по-видимому, положительно отразится на адгезионных характеристиках МВ.

Модифицирование различных типов макроволокон

Методом каталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана проведено модифицирование поверхности кремнезёмной ткани (КЗТ), углеродных (УМВ) и базальтовых макроволокон (БМВ). Выявлено, что за полчаса обработки выход углеродного продукта увеличивается в ряду: КЗТ < БМВ < УМВ (15, 5 и 1 % соответственно). Данные сканирующей микроскопии

показали, что на базальтовом волокне образуются тонкие структуры диаметром порядка 100 нм и длиной около 7 мкм, на углеродном волокне, где выход продукта существенно больше, толщина покрытия УНВ достигает 10 мкм, на кремнеземной ткани наблюдаются распределенные по поверхности центры роста нановолокон.

Прочность закрепления УНВ на макроволокне

Для косвенного установления прочности закрепления УНВ на макроволокне, полученный в роторном реакторе образец обрабатывался ультразвуком. Условия обработки (мощность и время) были аналогичны тем, что используются для диспергирования УНВ в водных растворах (для подготовки к введению в цемент или бетон) или превосходили эти условия по силе воздействия. Такой же обработке подвергался образец сравнения – исходное макроволокно.

Во всех случаях при мощности обработки 40, 80, 100% (300, 600 и 750 Вт) и при времени обработки 5, 10 и 15 мин потеря массы образца (переход части образца в суспензию) составила от 2 до 7 %, как для исходного, так и для модифицированного образцов.

На рис. 9 приведены снимки СЭМ исходного образца УНВ/МВ, обработанного образца и части материала, перешедшего после испытаний в суспензию (600 Вт и 5 мин).

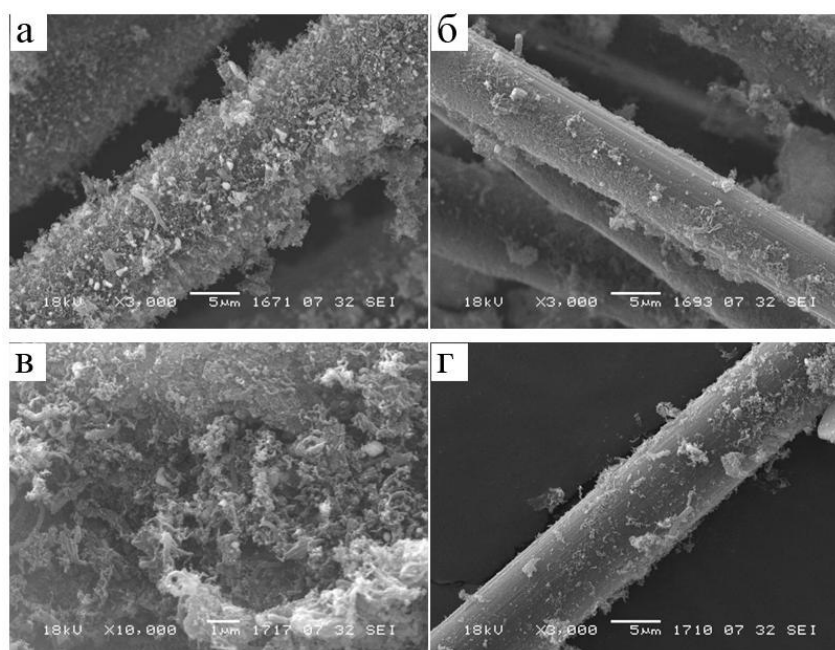


Рисунок 9. Образцов до (а) и после обработки ультразвуком (600 Вт, 5 мин) а- исходный образец УНВ/МВ (выход УНВ 40%), б – УНВ/МВ после потери массы 7%, в – УНВ, отделившиеся в суспензию, г – волокно, перешедшее в суспензию.

Очевидно, что при мощной ультразвуковой обработке углерод-углеродный наноккомпозит частично деградирует. Потеря массы образца происходит не только за счет отделившихся в раствор УНВ, но и за счет перешедших в суспензию нановолокон. При проведении испытаний полной деградации образца не наблюдалось, макроволокна не теряли своей целостности.

Прочностные характеристики армированного трубного полиэтилена

Ключевым моментом при создании композиционного материала является введение оптимального количества армирующей добавки. Количество подбирается таким образом, что при минимальной добавке армирующего компонента должно обеспечиваться его равномерное распределение и максимальные прочностные характеристики. В работе было показано, что для введения образцов УНВ/МВ оптимальным является количество 10 масс. % (табл. 2).

Таблица 2. Прочностные характеристики полиэтилена и композитов на его основе

Образец	σ_t , МПа	ε_t , %	ε_p , %	E, МПа
ПЭ 100	21,2	9,7	727,1	459,8
ПЭ100 +5% УНВ/МВ	22-28!	6,5	10!	742-1247!
ПЭ100 +7,5% УНВ/МВ	23-25!	7,5	15!	650-1000!
ПЭ100 +10% УНВ/МВ	29,0	6,3	11	1508,9

σ_t – прочность при пределе текучести; ε_t – удлинение при пределе текучести; ε_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости

Из таблицы следует, что при введении наполнителя в количестве 5-7,5% не удается добиться равномерного распределения волокна, о чем свидетельствует разброс результатов. Таким образом для дальнейших исследований используется 10 масс. % наполнителя.

Для испытаний образцов на трубном полиэтилене были подготовлены образцы с различными выходом углеродного продукта. Явное влияние как степени прироста УНВ, так и удельной поверхности образца на прочность композитов не наблюдается (рис. 10)

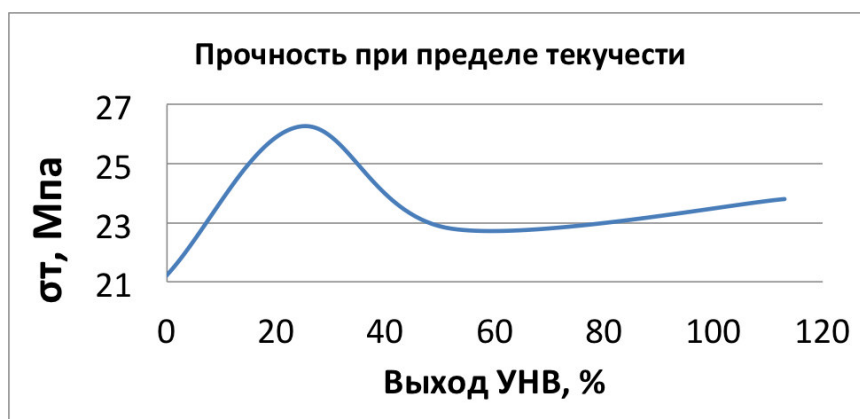


Рисунок 10. Корреляция выхода УНВ на МВ (2,5% Ni, этилен) на прочность при пределе текучести трубного полиэтилена ПЭ 80

Из графика видно, что максимум достигается при введении УНВ/МВ, где выход продукта составляет 20%. Данный эффект наблюдается для трубного полиэтилена марки ПЭ 80.

В работе показано, что степень роста прочностных характеристик зависит как от марки полиэтилена (производителя), так и от его вида. При введении полученных в роторном реакторе образцов с 1-10 % выходом УНВ максимум прочностных характеристик наблюдается для образца УНВ/МВ с выходом 1% УНВ. Этот образец демонстрирует стабильную сходимость результатов, однако изменение прочностных характеристик композита существенным образом меняется при использовании полиэтилена различных производителей (таб. 3).

Таблица 3. Физико-механические характеристики ПЭ100 разных марок и композитов на их основе (ПЭ2НТ11-9 (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия) – ПЭ100 КОС, LH4100BL («DaelimIndustrialCo., Ltd», Корея) – ПЭ100 Корея; PE6949Cblack (486НЗ) (ОАО «Нижнекамск нефтехим», Россия) – ПЭ100 НКч; H1000PC («SCGPlasticsCo.Ltd», Тайвань) – ПЭ100)

Образец	σ_t , МПа	ε_t , %	ε_p , %	E, МПа
---------	------------------	---------------------	---------------------	--------

LN4100BL - Корея	19,6	9,4	744,8	812,7
+ 10 мас. % 1-УНВ/МВ	24,8	5,4	74,5	1163,1
ПЭ2НТ11-9 - КОС	21,2	9,7	727,1	459,8
+ 10 мас. % 1-УНВ/МВ	28,7	5,3	19,2	1566,5
Н1000РС - Тайвань	25,8	7,7	828,6	745,4
+ 10 мас. % 1-УНВ/МВ	26,5	4,2	94,5	1784,7
PE6949C black (486H3) НКч	18,7	9,3	1066,7	134,4
+ 10 мас. % 1-УНВ/МВ	29,9	6,4	13,5	1567,0

σ_T – прочность при пределе текучести; ε_T – удлинение при пределе текучести; ε_p – удлинение при разрыве; E – модуль упругости, 1-УНВ/МВ – модифицированное волокно, где выход УНВ составил 1 %

Измерения плотности исходного полиэтилена и армированного показали, что с введение 10 масс.% 1-УНВ/МВ плотность полимера возрастает по сравнению с исходным полимером, а при введении 10-УНВ/МВ плотность снижается или повышается незначительно, т.е. в таком материале наверняка имеется большая доля пористости (табл. 4). Поэтому образцы 10-УНВ/МВ обеспечивают меньший рост прочностных характеристик.

Таблица 4. Плотность ПЭ100 и композитов на его основе

Образец	ρ , г/см ³
ПЭ100 КОС	0,953
ПЭ100 КОС + 10% 1-УНВ/МВ	0,9962
ПЭ100 КОС + 5% 10-УНВ/МВ	0,9770
ПЭ100 КОС + 7,5% 10-УНВ/МВ	0,9812
ПЭ100 КОС + 10% 10-УНВ/МВ	0,9972

1-УНВ/МВ – модифицированное волокно, где выход УНВ составил 1%, 10-УНВ/МВ – модифицированное волокно, где выход УНВ составил 10 %

Таким образом, работе было установлено, что для полиэтилена ПЭ 80 и ПЭ 100 оптимальным количеством армирующей добавки является введение 10 масс.% наполнителя, при этом степень выхода УНВ должна составлять 20% для последующего введения в тубный полиэтилен марки ПЭ 80, и 1% для ПЭ 100.

Поскольку степени выхода углеродного продукта на поверхности макроволокна не превышают 20 % для синтеза композитов можно использовать более дешевое, чем этилен, сырье – бытовой газ (пропан-бутановая смесь) и природный газ (для выходов около 1 %).

Выводы

- Разработана универсальная методика нанесения углеродных нановолокон (УНВ) на поверхность макроволокна (МВ) для получения композитов с заданными характеристиками.
- Проведено масштабирование процесса (от 30 мг до 20 г продукта за цикл наработки)

- Показано, что при создании укрупненных углерод-углеродных композитов целесообразно использовать недорогое УВ-сырье (пропан-бутановая смесь, природный газ)

Степень выполнения поставленных в проекте задач

N	Выполненные работы за первый этап проекта
1	Исследование кинетики роста УНВ на поверхности макроволокна из различных предшественников углерода при различных условиях (температура, скорость подачи сырья, добавление водорода или паров воды в реакционную смесь, предварительное восстановление катализатора)
2	Оптимизация методики создания композитов УНВ/МВ с различными типами углеродных нановолокон
3	Модифицирование различных типов макроволокон (углеродное и базальтовое волокно, кремнеземная ткань)
4	Изучение морфологических и текстурных характеристик модифицированных образцов (анализ полученных материалов методами БЭТ, СЭМ, ПЭМ)
N	Выполненные работы за второй этап проекта
1	Наработка опытных партий с разным выходом УНВ для испытаний на трубном полиэтилене марки ПЭ 80
2	Изучение прочностных свойств углерод-углеродных композитов методом ультразвука
3	Физико-механические испытания армированного трубного полиэтилена
4	Составление рекомендаций по синтезу углерод-углеродных композитов для эффективного армирования трубного полиэтилена

Направления дальнейших фундаментальных или прикладных исследований, позволяющие Институту занять лидирующее положение в данной области

В ходе выполнения проекта были не только получены важные научные и практические результаты, но и поднят ряд проблем, связанных с однородностью наноструктурированного продукта (контролируемое соотношение длины к диаметру УНВ), прочностью закрепления нановолокон на поверхности макроволокна, гидрофильностью/гидрофобностью слоя УНВ. В решении поставленных задач в дальнейшем будут использованы различные подходы: метод USP (ultrasonic spray pyrolysis) для нанесения дисперсных частиц катализатора, способ ультразвуковой обработки материалов для изучения прочности адгезии, метод измерения контактного угла при использовании различных растворителей.

Список публикаций в открытой печати

1. I.V. Tokareva, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin. Surface modification of microfibrinous materials via carbon nano filaments // Proceedings of III International Scientific School-Conference "Catalysis: From Science to Industry", 2014, October 26-30, Tomsk, P. 93.

2. Мишаков И.В., Стрельцов И.А., Бауман Ю.И., Токарева И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез УНВ с заданными морфологическими и текстурными характеристиками для модифицирования различных материалов // II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», 2-5 октября 2014 г., г. Самара, Тезисы докладов конгресса, Том I, с. 211.
3. I.V. Tokareva, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin. Carbon nanofibers and hybrid nanocomposites as concrete reinforcements // Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015, March 9-13, Sitges, Spain
4. Токарева И.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Корнеев Д.В., Петухова Е.С., Саввинова М.Е. Модифицирование углеродных макроволокон для армирования трубного полиэтилена ПЭ80. // Композиты и наноструктуры. 2014, том 6, № 3. Стр. 158-167

¹ Jourdain V., Bichara C. Current understanding of the growth of carbon nanotubes in catalytic chemical vapour deposition// Carbon, 2013, V.58, PP. 2 – 3 9

Рецензия на финальный отчет по проекту Токаревой И.В. «Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Работа посвящена разработке универсальной методики модификации поверхности углеродных макроволокон (УМВ) углеродными нановолокнами (УНВ) с целью улучшения взаимодействия УМВ с армируемыми ими материалами (трубного полиэтилена ПЭ-80 и ПЭ-100). Кроме того, автором было проведено эксперименты по модифицированию полиэтиленов ПЭ-100 различных марок, в т.ч. иностранного производства.

Приведенные в финальном отчете результаты проделанной работы свидетельствуют об успешном полном выполнении проекта и даже некотором его перевыполнении.

Тем не менее, возникла пара замечаний:

1. В работе утверждается, что оптимальное количество УНВ/МВ для модифицирования полиэтилена составляет 10 вес. %, при этом варьирование количества армирующей добавки изменялось в пределах не более этих 10 %. Т.о., оптимальное содержание УНВ/МВ, возможно, превышает данную величину.
2. Неплохо бы привести данные «холостого эксперимента» по модификации полиэтилена немодифицированными МВ для сравнения, если такие данные есть.

Рецензия

на финальный отчёт И.В. Токаревой «Создание нового поколения углерод-углеродных композитов для модифицирования полимерных материалов»

Данная работа направлена на создание универсальной методики нанесения УНВ на поверхность макроволокна для получения композитов с заданными характеристиками.

Основными задачами являются

1. Синтез УНВ заданной морфологии и текстуры (задается составом катализатора, сырья и температурой);
2. Масштабирование процесса с использованием роторного реактора;
3. Использование более дешевого углеводородного сырья - Возможность использования хлорзамещенных углеводородов (в том числе, отходов хлорорганического производства) - Возможность использования попутных нефтяных газов (ПНГ).

Насколько можно судить по отчету, работа была выполнена в соответствии с планом. В результате был получен ряд интересных результатов, имеющих важное практическое значение. Однако для целостности представленных результатов было бы интересно подробнее обсудить следующие моменты в работе:

1. Как и в промежуточном отчете, сравнение морфологии УНВ на Рисунке 8, синтезированных в различных условиях, где одновременно происходит изменение нескольких параметров (температуры, состава катализатора, а также исходного сырья), затрудняет понимание закономерностей формирования УНВ различной морфологии. Хотя ранее автором было отмечено, что контроль морфологии продукта осуществляется за счет варьирования состава катализатора, УВ сырья и температуры процесса. Было бы интересно обсудить, какое влияние оказывает температура и состав катализатора? В случае с составом исходного УВ сырья закономерности удается отследить в Таблице 1.
2. Как обсуждается в отчете, предварительное восстановление катализатора позволяет получать значительный выход продукта без последующего добавления водорода в реакционную смесь. Оказывало ли какое-либо влияние

предварительное восстановление катализатора на структуру образующихся УНВ?

В целом, данная работа, несомненно, является актуальной и выполнена в соответствии с планом, а полученные результаты имеют практическую ценность. В финальном отчете результаты изложены ясно, систематизировано и последовательно.