

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВЕСТНИК**  
**ТОМСКОГО**  
**ГОСУДАРСТВЕННОГО**  
**УНИВЕРСИТЕТА**  
**ХИМИЯ**

**Tomsk State University Journal of Chemistry**

*Научный журнал*

---

2024

№ 35

Зарегистрирован в Федеральной службе по надзору в сфере связи,  
информационных технологий и массовых коммуникаций (Роскомнадзор)  
(свидетельство о регистрации ПИ № ФС 77-69926 от 29 мая 2017 г.)

Томский государственный университет  
2024

**Учредитель – Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего образования «Национальный исследовательский  
Томский государственный университет»**

**РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ**

**В.Н. Пармон** – главный редактор (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).  
**Г.А. Воронова** – заместитель главного редактора (Томский государственный университет, Томск).  
**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.  
**О.А. Зайцева** – помощник редактора (Томский государственный университет, Томск).

**В.В. Ан** (Томский политехнический университет, Томск); **А.В. Восмериков** (Томский государственный университет, Томск); **Н.П. Горленко** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.М. Гурьев** (Сибирский государственный медицинский университет, Томск); **Е.В. Денисов** (Томский государственный университет, Томск); **И.С. Король** (Томский филиал Института нефтегазовой геологии и геофизики им. А.А. Трофимука СО РАН, Томск); **Н.М. Коротченко** (Томский государственный университет, Томск); **А.В. Коршунов** (Московский государственный строительный университет, Москва); **С.А. Кузнецова** (Томский государственный университет, Томск); **Д.Е. Кульбакин** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Н.В. Литвяков** (НИИ онкологии Томского НИМЦ, Томск); **Г.В. Лямина** (Томский политехнический университет, Томск); **Т.Д. Малиновская** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **Л.Н. Мишенина** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Л. Никоненко** (Томский политехнический университет, Томск); **С.И. Решетников** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Ю.С. Саркисов** (Томский государственный архитектурно-строительный университет, Томск); **А.Ю. Станько** (Томский политехнический университет, Томск); **Р.А. Сурменев** (Томский политехнический университет, Томск); **О.П. Таран** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск); **Т.А. Федущак** (Институт химии нефти СО РАН, Томск); **Н.В. Чердынцева** (Томский государственный университет, Томск); **Е.Г. Чурина** (Томский государственный университет, Томск); **В.А. Яковлев** (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск).

**РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ**

**И.А. Курзина** – председатель редакционного совета (Томский государственный университет, Томск); **Уго Барди** (Университет Флоренции, Флоренция, Италия); **Дмитрий Мурзин** (Академия Або, Турку, Финляндия); **Юлия Кжышковска** (Гейдельбергский университет, Германия); **Франциско Кадет Санто Айрес** (Научно-исследовательский институт катализа и окружающей среды, Лион, Франция); **Лотар Хайрих** (Вестфальский университет имени Вильгельма, Германия); **Л.К. Алтунина** (Томский государственный университет, Томск); **В.И. Верещагин** (Томский политехнический университет, Томск); **И.К. Гаркушин** (Самарский государственный технический университет, Самара); **В.К. Иванов** (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва); **Н.П. Калашников** (МИФИ, Москва); **А.С. Князев** (Томский государственный университет, Томск); **А.И. Николаев** (Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты); **А.Н. Пестряков** (Томский политехнический университет, Томск); **В.И. Сачков** (Сибирский физико-технический институт Томского государственного университета, Томск); **Ю.Г. Слизов** (Томский государственный университет, Томск); **В.Д. Филлимонов** (Томский политехнический университет, Томск).

**Адрес издателя и редакции:** 634050, Томская обл., г. Томск, ул. А. Иванова, д. 49, химический факультет, ЛКИ, ауд. 120

**Издательство:** Издательский Дом ТГУ

Редактор Е.Г. Шумская; редактор-переводчик М.В. Мочалов; оригинал-макет Е.Г. Шумской; дизайн обложки Л.Д. Кривцовой.

Подписано в печать 19.11.2024 г. Формат 70x108<sup>1/16</sup>. Печ. л. 14,9. Усл. печ. л. 19,3. Тираж 50 экз. Заказ № 6103.

Цена свободная. Дата выхода в свет 22.11.2024 г.

Журнал отпечатан на полиграфическом оборудовании Издательства Томского государственного университета. 634050, пр. Ленина, 36, Томск, Россия

Тел. 8+(382-2)-52-98-49. Сайт: <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

© Томский государственный университет, 2024

## EDITORIAL COUNCIL

**V.N. Parmon** – chief editor (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

**G.A. Voronova** – deputy chief editor (Tomsk State University, Tomsk).

**Jean Kollantai** – MSW, Academic Writing for Publication, Academic English.

**O.A. Zaitceva** – assistant editor (Tomsk State University, Tomsk).

**V.V. An** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **A.V. Vosmerikov** (Tomsk State University, Tomsk); **N.P. Gorlenko** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.M. Guryev** (Siberian State Medical University); **E.V. Denisov** (Tomsk State University, Tomsk); **I.S. Korol** (Trofimuk Institute of Petroleum Geology and Geophysics SB RAS, Tomsk); **N.M. Korotchenko** (Tomsk State University, Tomsk); **A.V. Korshunov** (Moscow State University of Civil Engineering, Moscow); **S.A. Kuznetsova** (Tomsk State University, Tomsk); **G.V. Lyamina** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **T.D. Malinovskaya** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **L.N. Mishenina** (Tomsk State University, Tomsk); **E.L. Nikonenko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **S.I. Reshetnikov** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **Yu.S. Sarkisov** (Tomsk State University of Architecture and Building, Tomsk); **A.Y. Stanko** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **R.A. Surmenev** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **O.P. Taran** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk); **T.A. Fedushchyak** (Institute of Petroleum Chemistry SB RAS); **N.V. Cherdyntseva** (Tomsk State University, Tomsk); **E.G. Churina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.A. Yakovlev** (Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk).

## EDITORIAL BOARD

**I.A. Kurzina** – Chairman of Scientific Editorial Board (Tomsk State University, Tomsk); **Bardi Ugo** (University of Florence, Italy); **Dmitry Murzin** (Åbo Akademi University, Turku, Finland); **Julia Kzhyshkowska** (Heidelberg University, Germany); **Francisco Cadete Santos Aires** (Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, France); **Lothar Heinrich** (The University of Münster, Germany); **L.K. Altunina** (Tomsk State University, Tomsk); **V.I. Vereshchagin** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **I.K. Garkushin** (Samara State Technical University, Samara); **V.K. Ivanov** (Institute of General and Inorganic Chemistry named after N.S. Kurnakov RAS, Moscow); **N.P. Kalashnikov** (MEPhI, Moscow); **A.S. Knyazev** (Tomsk State University, Tomsk); **A.I. Nokolayev** (I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of the Kolsk Research Centre of RAS, Apatiti); **A.N. Pestryakov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk); **V.I. Sachkov** (Siberian Physical-Technical Institute of Tomsk State University, Tomsk); **Y.G. Slizhov** (Tomsk State University, Tomsk); **V.D. Filimonov** (Tomsk Polytechnic University, Tomsk).

**Publisher and editorial address:** 634050, Tomsk Region, Tomsk, str. A. Ivanova, 49, Faculty of Chemistry, LCI, aud. 120

### PUBLISHER:

Tomsk State University Press (Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation)

Editor E.G. Shumskaya; editor-translator M.V. Mochalov; camera-ready copy E.G. Shumskaya; cover design L.V. Krivtsova.

Passed for printing 19.11.2024. Format 70x108<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Printed sheets 14,9. Conventional printed sheets 19,3. Circulation – 50 copies. Order N 6103.

634050, 36 Lenina St., Tomsk, Russian Federation.

Tel. +7 (382-2)-52-98-49. <http://publish.tsu.ru>. E-mail: [rio.tsu@mail.ru](mailto:rio.tsu@mail.ru)

## СОДЕРЖАНИЕ

Данный выпуск журнала подготовлен в рамках VI Международного симпозиума «Фундаментальные вопросы геологии, добычи, разделения редких, редкоземельных, благородных металлов и создания современных материалов на их основе» (REE-2024), 19–22 августа 2024 г., Якутск, Республика Саха (Якутия)

<b>Алиев О.М., Мамедов Ш.Г., Гасымов В.А., Аждарова Д.С.</b> Успехи в области синтеза и исследования синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита, крупкаита, козалита, айкинита и бурнонита .....	7
<b>Андряшина Н.М., Ристовски Д.В., Грабовский С.А.</b> Влияние метильного заместителя в циклогексилденеом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность .....	35
<b>Восмериков А.А., Степанов А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В.</b> Влияние добавки лантана на физико-химические и каталитические свойства $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды .....	44
<b>Гребенщикова М.М., Миронов М.М.</b> Особенности нитрида гафния в покрытиях для медицинских материалов .....	55
<b>Даминов А.С., Шеина О.Д., Юхин Ю.М.</b> Получение соединений свинца и висмута из свинца висмутистого .....	68
<b>Дубкова Я.А., Ткачев Д.А., Верхошанский Я.Ю., Бельчиков И.А., Жуков А.С.</b> Использование фотополимеризуемой композиции на основе смеси акрилатов в качестве связующего для DLP 3D печати горючих материалов .....	78
<b>Кычкин А.К., Лукачевская И.Г., Салтыкова А.Л., Ерофеевская Л.А., Дьяконов А.А.</b> Исследование влияния биоазажения на базальтопластиковую арматуру .....	95
<b>Майников Д.В., Толкачев В.А.</b> Оценка и перспективы применения двухстадийного противоточного способа выщелачивания в технологии редких, цветных и радиоактивных металлов .....	111
<b>Мудрикова А.Е., Горбин С.И., Мальков В.С., Михальченков М.В., Курзина И.А.</b> Методики аналитического контроля синтеза $\beta$ -пропиолактона .....	123
<b>Папулова Г.Н., Задорожный И.В.</b> Стабилизирующее действие поливинилового спирта в коллоидном водном растворе КФ-олигомера и окрашенных соляно- и сернокислых солей кобальта и меди при декорировании пористой керамики красочными композициями .....	132
<b>Попов И.П.</b> Двойные стандарты при описании атомов гелия и позитрония .....	143
<b>Портягина В.В., Петрова Н.Н., Мухин В.В., Тимофеева Е.Н., Гаврильев Т.А.</b> Эластомерные материалы для горнодобывающей техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера .....	152
<b>Пухова О.Е., Борягина И.В., Васекина Т.Ф., Скопенко А.В.</b> Некоторые аспекты проблемы автоклавного растворения родия .....	168
<b>Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Хурсан С.Л., Кучин А.В.</b> Изучение комплексообразования 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с ароматическими растворителями методами ЯМР <sup>1</sup> H и ИК-спектроскопии .....	178

<b>Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Брель В.К.</b> Экстракционная система на основе N-дифенилфосфорил-N'-н-октилмочевины для разделения f-элементов из многокомпонентных азотнокислых растворов .....	192
<b>Тимофеева Н.Ф., Артахинова С.Ф., Исакова А.И., Охлопкова А.А., Петрова Н.Н.</b> Исследование влияния гидролизата коллагена на адгезию фибробластов на поверхности полилактидных пленок .....	201
<b>Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Сергунин А.С., Захаров И.В.</b> Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита дериватографическим методом .....	213
<b>Хамкова Г.Г., Черник А.А.</b> Электрохимическое извлечение диоксида марганца из сернокислых электролитов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока .....	228

# CONTENTS

VIIth International Symposium «Fundamental Aspects of Rare-Earth and Precious Metals of Geology Exploration, Mining, Separation and Modern Materials Engineering», August 19-22, 2024, RF, Yakutsk, Sakha Republic (Yakutia)

<b>Aliyev O.M., Mammadov Sh.H., Gasimov V.A., Azhdarova D.S.</b> Advances in synthesis and study of synthetic rare-earth analogs of berthierite, krupkaite, cosalite, aikinite, and bournonite minerals .....	7
<b>Andriyashina N.M., Ristovski D.V., Grabovsky S.A.</b> Effect of the methyl substituent in the cyclohexylidene fragment of 1,1-bishydroperoxide on thermal stability .....	35
<b>Vosmerikov A.A., Stepanov A.A., Vosmerikova L.N., Vosmerikov A.V.</b> The effect of lanthanum additive on the physicochemical and catalytic properties of $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons .....	44
<b>Grebenshchikova M.M., Mironov M.M.</b> Peculiar properties of hafnium nitride in coatings for medical materials .....	55
<b>Daminov A.S., Sheina O.D., Yukhin Yu.M.</b> Production of lead and bismuth compounds from bismuthic lead .....	68
<b>Dubkova Ya.A., Tkachev D.A., Verkhoshanskiy Ya.Yu., Belchikov I.A., Zhukov A.A.</b> Use of acrylate blend photopolymers as a binder for DLP 3D printing of combustible materials .....	78
<b>Kychkin A.A., Lukachevskaya I.G., Saltykova A.L., Erofeevskaya L.A., Dyakonov A.A.</b> Study of the effect of biocontamination on basalt plastic reinforcement .....	95
<b>Maynikov D.V., Tolkachyov V.A.</b> Assessment and prospects for the use of a two-stage countercurrent leaching method in the technology of rare, non-ferrous and radioactive metals .....	111
<b>Mudrikova A.E., Gorbunov S.I., Malkov V.S., Mikhailchenkov M.V., Kurzina I.A.</b> Methods for analytical control of $\beta$ -propiolactone synthesis .....	123
<b>Papulova G.N., Zadorozhnyy I.V.</b> Colloidal water-glycerin solutions of resins and nonferrous metals in ceramics decoration .....	132
<b>Popov I.P.</b> Double standards when describing helium and positronium atoms .....	143
<b>Portniagina V.V., Petrova N.N., Mukhin V.V., Timofeeva E.N., Gavriliev T.A.</b> Elastomeric materials for mining equipment operating in the Far North .....	152
<b>Pukhova O.E., Boryagina I.V., Vasekina T.F., Skopenko A.V.</b> Some aspects of the problem of autoclave dissolution of rhodium .....	168
<b>Sadykov R.A., Safina G.D., Khursan S.L., Kuchin A.V.</b> Study of complex formation of 2,6-diisobornyl-4-methylphenol with aromatic solvents using <sup>1</sup> H NMR and IR spectrometry .....	176
<b>Safulina A.M., Lizunov A.V., Goryunov E.I., Brel V.K.</b> Extraction system based on N-diphenylphosphoryl-N'-n-octylurea for the separation of f-elements from multicomponent nitric acid solutions .....	192
<b>Timofeeva N.F., Artakhinova S.F., Isakova A.I., Okhlopko A.A., Petrova N.N.</b> Study of the effect of collagen hydrolyzate on the adhesion of fibroblasts on the surface of polylactide films .....	201
<b>Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Sergunin A.S., Zakharov I.V.</b> Determination of kinetic parameters of the process of desorption of water vapor by adsorbing materials based on zeolite by the derivatographic method .....	213
<b>Khamkova G.G., Chernik A.A.</b> Electrochemical extraction of manganese dioxide from sulphuric acid electrolytes of active mass leaching of spent manganese-zinc chemical current sources .....	228

Научная статья

УДК 546:65.86.87; 546.56:546.88.22

doi: 10.17223/24135542/35/1

## Успехи в области синтеза и исследования синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита, крупкаита, козалита, айкинита и бурнонита

Озбек Мисирхан Алиев<sup>1</sup>, Шарафат Гаджиага Мамедов<sup>2</sup>,  
Вагиф Акбар Гасымов<sup>3</sup>, Дильбар Самед Аждарова<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> Институт катализа и неорганической химии  
им. академика М. Нагиева, Баку, Азербайджан  
<sup>1, 2, 3, 4</sup> [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Аннотация.** Получение кристаллов с ценными практически важными свойствами – одна из основных проблем современной науки. Производство синтетических кристаллов во многом определяет развитие таких важных областей техники, как радиоэлектроника, полупроводниковая и квантовая электроника, техническая оптика, акустика и др. Не менее интересными являются структурные и кристаллохимические аспекты этих соединений для углубленного понимания их кристаллохимических свойств. Синтез и изучение кристаллохимических особенностей и физико-химических свойств синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита, крупкаита, козалита, айкинита и бурнонита представляет не только прикладное, но и теоретическое значение – как основа прогнозирования новых соединений и их свойств. Цель настоящей работы – разработка научной основы получения соединений производных от минералов крупкаита ( $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ), бертьерита ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ), козалита ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ), айкинита ( $\text{CuPbBiS}_3$ ), бурнонита ( $\text{PbCuSbS}_3$ ), изучение их кристаллохимических особенностей, физико-химических и некоторых электрофизических свойств для определения их практического применения.

Представлены результаты синтеза и исследования синтетических аналогов минералов бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , крупкаита  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , козалита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , айкинита  $\text{PbCuBiS}_3$  и бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$ . Разработаны технологические условия синтеза и роста кристаллов, изучены кристаллохимические особенности и физико-химические свойства полученных сульфоселей.

Удалось синтезировать соединения состава  $\text{EuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{YbBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{Pb}_2\text{BiErS}_5$ . Изучение электрофизических свойств показало, что полученные соединения являются примесными полупроводниками. Примесная проводимость  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{EuPbBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{YbPbBi}_2\text{S}_5$  наблюдается в интервале температур 300÷500 К, выше этой температуры наступает собственная проводимость.

**Ключевые слова:** крупкаит, бурнонит, козалит, бертьерит, айкинит, аналог, сульфосоль, галеновисмутит

**Для цитирования:** Алиев О.М., Мамедов Ш.Г., Гасымов В.А., Аждарова Д.С. Успехи в области синтеза и исследования синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита, крупкаита, козалита, айкинита и бурнонита // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 7–34. doi: 10.17223/24135542/35/1

## **Advances in synthesis and study of synthetic rare-earth analogs of berthierite, krupkaite, cosalite, aikinite, and bournonite minerals**

**Ozbek M. Aliyev<sup>1</sup>, Sharafat H. Mammadov<sup>2</sup>,  
Vagif A. Gasimov<sup>3</sup>, Dilbar S. Azhdarova<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4</sup> Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry  
named after academician M. Naghiyev, Baku, Azerbaijan  
<sup>1, 2, 3, 4</sup> azxim@mail.ru*

**Abstract.** Obtaining crystals with valuable practical properties is one of the main problems of modern science. The production of synthetic crystals largely determines the development of such important areas of technology as radio electronics, semiconductor and quantum electronics, technical optics, acoustics, etc. Structural and crystal-chemical aspects of these compounds are no less interesting. Obviously, the results of the latter are necessary for a targeted search for compounds and a deeper understanding of their crystal chemical properties. Therefore, the synthesis and study of the crystal-chemical features and physicochemical properties of synthetic rare-earth analogs of the minerals berthierite, krupkaite, cosalite, aikinite, and bournonite are not only applied, but also theoretical, as a basis for predicting new compounds and their properties. The purpose of this work is to develop a scientific basis for obtaining compounds derived from the minerals krupkaite ( $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ), berthierite ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ), cosalite ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ), aikinite ( $\text{CuPbBiS}_3$ ), bournonite ( $\text{PbCuSbS}_3$ ), to study their crystal chemical features, physicochemical and some electrophysical properties for determining their practical application.

The results of the synthesis and study of synthetic analogues of the minerals berthierite  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , krupkaite  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , cosalite  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , aikinite  $\text{PbCuBiS}_3$  and bournonite  $\text{PbCuSbS}_3$  are presented. Technological conditions for the synthesis and growth of crystals have been developed, and the crystal-chemical features and physicochemical properties of the obtained sulfosalts have been studied.

We managed to synthesize compounds of composition  $\text{EuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{YbBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$  and  $\text{Pb}_2\text{BiErS}_5$ . The study of electrophysical properties showed that the obtained compounds are impurity semiconductors. The impurity conductivity of  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{EuPbBi}_2\text{S}_5$  and  $\text{YbPbBi}_2\text{S}_5$  is observed in the temperature range 300–500 K, above this temperature intrinsic conductivity occurs..

**Keywords:** krupkaite, bournonite, cosalite, berthierite, aikinite, analogue, sulfosalts, galenobismuthite

**For citation:** Aliyev, O.M., Mammadov, Sh.H., Gasimov, V.A., Azhdarova, D.S. Advances in synthesis and study of synthetic rare-earth analogs of berthierite, krupkaite, cosalite, aikinite, and bournonite minerals. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 7–34. doi: 10.17223/24135542/35/1

## Введение

Известно, что получение кристаллов с ценными практически важными свойствами является одной из основных проблем современной науки. Производство синтетических кристаллов во многом определяет развитие таких важных областей техники, как радиоэлектроника, полупроводниковая и квантовая электроника, техническая оптика, акустика и др. Не менее интересными являются структурные и кристаллохимические аспекты этих соединений для углубленного понимания их кристаллохимических свойств. Поэтому синтез и изучение кристаллохимических особенностей и физико-химических свойств синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита, крупкаита, козалита, айкинита и бурнонита представляет не только прикладное, но и теоретическое значение – как основа прогнозирования новых соединений и их свойств. Кристаллохимические формулы вышеуказанных базовых соединений можно представить следующим образом:

- бертьерит  $4(\text{FeSb}_2\text{S}_4) - {}^{\text{II}}\text{Fe}_4^{\text{V}}\text{Sb}_4^{\text{V+II}}\text{Sb}_4\text{S}_{16}$ ;
- козалит  $8(\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5) - {}^{\text{II}}\text{Pb}_8^{\text{VI}}\text{Pb}_8\text{Bi}_4^{\text{V}}\text{S}_{40}$ ;
- крупкайт  $4(\text{CuPbBi}_3\text{S}_6) - {}^{\text{II}}\text{Cu}_4^{\text{VI}}\text{Pb}_2\text{Bi}_8^{\text{V+II}}\text{Bi}_4\text{S}_{24}$ ;
- айкинит  $-4(\text{CuPbBiS}_3)$ .

*Цель настоящей работы* – разработка научных основ получения соединений, производных от минералов крупкаита ( $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ), бертьерита ( $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ), козалита ( $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ), айкинита ( $\text{CuPbBiS}_3$ ), бурнонита ( $\text{PbCuSbS}_3$ ), изучение их кристаллохимических особенностей, физико-химических и некоторых электрофизических свойств для определения их практического применения.

## 1. Экспериментальная часть

В последнее время большое внимание уделяется синтезу и исследованию сложных полупроводниковых соединений. Это связано с тем, что сложные соединения содержат одновременно несколько структурных единиц, соответствующих тем или иным свойствам. Изменяя эти структурные единицы, можно легко управлять фундаментальными свойствами соединений. При этом свойства, необходимые для определения области их практического применения, почти не изучены. В работах [1–6] представлены результаты синтеза и структуры ряда четверных сульфоселей, однако фундаментальные их физические свойства не исследованы, поэтому трудно определить области их применения.

Четверные аналоги вышеуказанных минералов с участием редкоземельных элементов получали из особо чистых элементов в эвакуированных и запаянных кварцевых ампулах. В качестве исходных материалов использовались висмут, сурьма, свинец и железо с чистотой 99,999%, редкоземельные элементы марки ЛМ–О (99,99%), а также сера марки ВЧ. Максимальная температура синтеза составляла 1 300–1 450 К. Низкотемпературный отжиг проводили при 800–1 050 К в зависимости от состава в течение двух недель.

Монокристаллы образцов получали направленной кристаллизацией (метод Бриджмена–Стокбаргера). Скорость кристаллизации и градиент температуры (250 К) на фронте кристаллизации обеспечивали условия, при которых концентрационные переохлаждения не возникали. Этот метод позволял получать образцы, состоящие из нескольких монокристаллических блоков, плоскости спайности которых совпадали с направлением роста кристалла.

Полученные образцы исследовали методами физико-химического анализа: микроструктурный анализ проводили на микроскопе METAM PB-22, а микротвердость определяли на микротвердомере ПМТ-3. Рентгеноструктурный анализ выполняли на дифрактометре D2PHASER в  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучении, Ni-фильтр. Параметры элементарных ячеек рассчитывали с помощью программы Powder 2U. Температуру плавления соединений определяли методами дифференциально-термического анализа (ДТА), погрешность измерения  $\pm 5$  К.

## 2. Результаты и обсуждение

### *2.1. Синтез, кристаллохимические особенности и свойства редкоземельных аналогов минерала крупкаита*

Крупкаит  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  впервые был выделен при исследовании висмутин-айкинитового ряда ( $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuPbBi}_3\text{S}_6$ ). Минерал с химической формулой  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  в некоторых работах фигурировал под названием крупкаита [7–12], а в работе [11] – под названием линдстремита.

Кристаллическая структура  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  расшифрована авторами работ [10–11]. Структура крупкаита  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  по исследованиям [10] приведена на рис. 1, а на рис. 2 показаны характерные фрагменты, встречающиеся в структурах сульфосолей (три типа лент), а именно  $\text{Cu}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  (тип айкинита),  $\text{Bi}_4\text{S}_6$  (тип висмутина) и  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  (тип крупкаита).

В структуре крупкаита все атомы занимают положения 2(a) и 2(b) при пространственной группе  $\text{Pb}2m$ . По данным [12], атомы Cu полностью заполняют одно положение, второе пустует, а в [13] атомы Cu распределены статически по обоим положениям. В крупкаите, как и во многих других сульфосолях, хорошо проявляется основная кристаллохимическая особенность поведения Bi и Pb. Координационное число (к.ч.) Bi(1) и Bi(2) равно семи ( $3 + 2 + 2$ ), т.е. они находятся в полуоктаэдрах, смещаясь к одной тригональной грани. Исходя из к.ч. Bi(3) – ( $5 + 2$ ) и Pb ( $5 + 2 + 1$ ), их координационные полиэдры можно представить как одношапочную тригональную призму у Bi и двухшапочную у Pb. Подобные координационные полиэдры, как известно, характерны для многих лантаноидов в структурах тройных сульфидов РЗЭ [14].

Исходя из изложенного, можно предположить возможность существования и синтеза лантаноидных аналогов минерала крупкаита.

Рассмотрим более подробно методы, употребляемые для получения различных четверных соединений со структурой типа крупкаита.

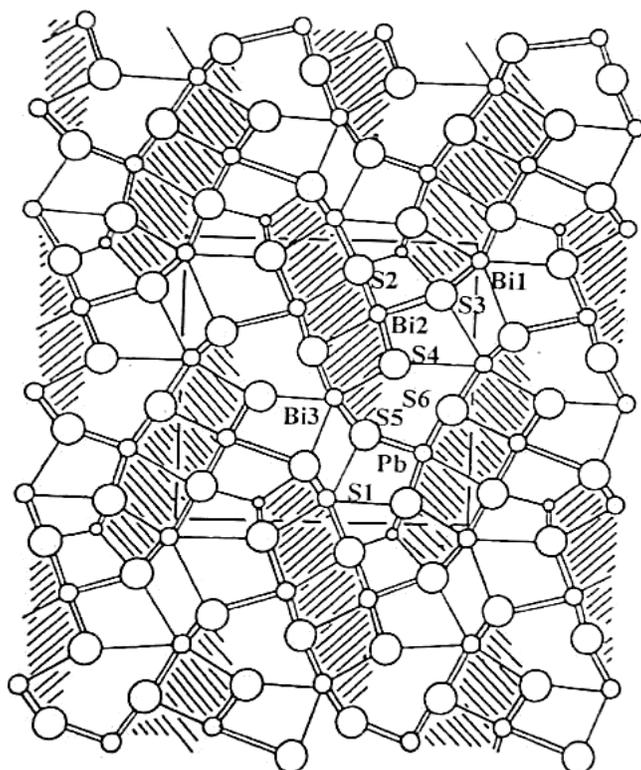


Рис. 1. Кристаллическая структура крупкаита  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  [10]

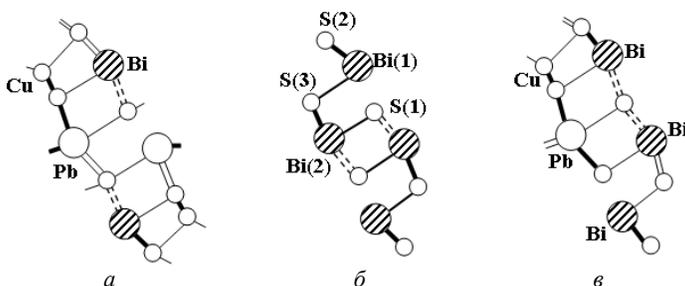


Рис. 2. Три типа лент: *a* –  $\text{CuPb}_2\text{Bi}_2\text{S}_6$  (тип айкинита); *б* –  $\text{Bi}_4\text{S}_6$  (тип висмутина); *в* –  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  (тип крупкаита)

Синтез соединений  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuEuEr}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuPbEr}_3\text{S}_6$  и  $\text{CuYbEr}_3\text{S}_6$  осуществляли путем непосредственного сплавления соответствующих бинарных сульфидов в эвакуированных кварцевых ампулах, помещенных в двухтемпературную печь. При этом для предотвращения отклонения от стехиометрии в ампулу добавлялось 0,002 г серы (избыточной по сравнению со стехиометрическим составом) [15, 16]. Исходные компоненты помещались в графитизированные кварцевые ампулы длиной 12 см

с внутренним диаметром 1,5 см и отплавлялись при остаточном давлении воздуха 1,33 Па. Ампула помещалась в вертикальную трубчатую печь так, чтобы верхняя часть, свободная от графитового покрытия, находилась во время опыта при более высокой температуре, чем ее нижняя часть. Благодаря такому распределению температур сера не осаждалась на чистом кварце и вероятность взаимодействия ее с кварцем уменьшалась. Температура нижней части ампулы, где были исходные вещества, поднималась до 800 К и выдерживалась в течение 2 ч, затем температура повышалась со скоростью 298 К/час до 1 000 К, и осуществлялась вторая выдержка в течение часа. Предполагалось, что при этой температуре остатки свободной серы полностью вступали в реакцию. Наконец, ампула нагревалась с той же скоростью до 1 370 К, и образовавшийся расплав охлаждали.

Таким образом были получены пористые слитки соединения с большим количеством трещин. Лучшие результаты получены при сплавлении  $\text{Cu}_2\text{S}$  с РЗЭ, серой и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  ( $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ln} + \text{S} + \text{Bi}_2\text{S}_3$ ) в длинной эвакуированной ампуле в двухтемпературной печи. Вначале «горячий» конец ампулы имел температуру 1 023 К, а «холодный» 623 К; такой режим выдерживался в течение 8 ч. Затем со скоростью 50 К/час «горячий» конец нагревался до 1 423 К, и после выдержки в течение 12 ч вся печь охлаждалась. В результате был получен поликристаллический однородный слиток.

Монокристаллы  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$  и другие были получены путем направленной кристаллизации стехиометрического расплава в кварцевых ампулах. Ампулу с конусообразным дном помещали в печь с небольшим температурным градиентом по высоте. Полученный расплав подвергался направленному охлаждению со скоростью 10 К/ч в течение 24 ч до тех пор, пока не затвердеет весь расплав; затем печь охлаждалась со скоростью 60 К/ч. Так были получены поликристаллические слитки с большим количеством трещин. Однако из них удавалось вырезать монокристаллические участки объемом  $\sim 10 \text{ мм}^3$ , свободные от видимых дефектов.

Рентгеноструктурное исследование соединений  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuEuEr}_3\text{S}_6$  и  $\text{CuYbEr}_3\text{S}_6$  показало, что они изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии. Пространственная группа  $\text{Pb}2_1\text{m}$ ,  $Z = 2$  (табл. 1).

Таблица 1

**Кристаллографические характеристики соединения со структурным типом крупкаита [10–12]**

Формула	Молекулярная масса	Сингония	Прост. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$Z$	$D_{\text{выч}}, \text{г/см}^3$
$\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$	1 090,03	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	1,201	11,561	4,003	518,37	2	4,17
$\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$	1 034,82	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	112,45	11,245	4,012	517,83	2	3,95
$\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$	1 055,58	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	11,204	11,204	3,960	571,73	2	4,11
$\text{CuEuEr}_3\text{S}_6$	909,66	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	11,244	11,244	3,998	514,27	2	3,52
$\text{CuPbEr}_3\text{S}_6$	964,89	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	11,380	11,380	4,031	326,76	2	3,64
$\text{CuYbEr}_3\text{S}_6$	930,74	Ромбич.	$\text{Pb}2_1\text{m}$	11,280	11,280	4,022	519,42	2	3,57

Были изучены электрофизические свойства  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$  и  $\text{CuEuEr}_3\text{S}_6$ . Измерение температурной зависимости электропроводности и термо-ЭДС показало, что они являются полупроводниковыми материалами с шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g = 0,73, 1,10$  и  $0,54$  эВ соответственно. Наиболее активным акцептором при легировании соединений  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$  и  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$  переходным элементом оказался Sc, увеличивающий концентрацию дырок на два порядка (при синтезе в общую шихту добавляли  $10^{-3}$  г Sc).

Поведение Sc согласуется с акцепторной активностью Al и Ga в  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$  и  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$ . Таким образом, легирование и «самолегирование» соединений, аналогов минерала крупкаита  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , позволяет изменять концентрацию свободных носителей заряда в широких пределах, а в случае легирования их Ge, Sn меняется их тип проводимости, что открывает пути к созданию в таких кристаллах  $p$ - $n$ -переходов.

### **2.2. Синтез, выращивание монокристаллов, кристаллохимические особенности и свойства редкоземельных аналогов минерала бертьерита**

Структурное исследование бертьерита было проведено в [17]. Структура бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  показана на рис. 3, котором все атомы занимают 4(c) положения в рамках пространственной группы  $P6am$ .

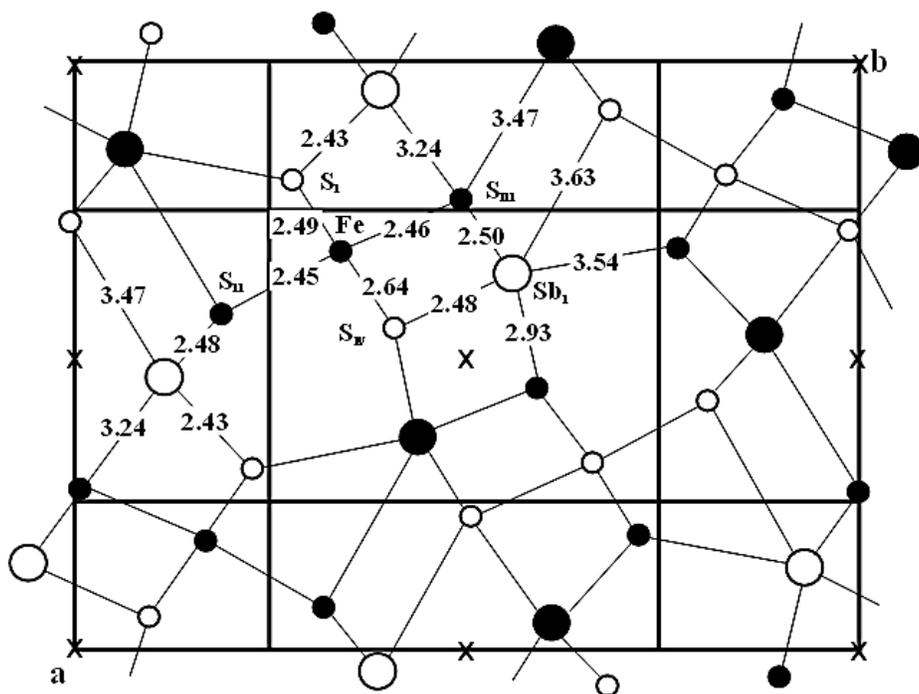


Рис. 3. Структура бертьерита,  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$

Атомы Sb, имея пятерную координацию, занимают два положения 4(c); атомы  $Sb_1$  (рис. 4) находятся вне основания полуоктаэдра и несколько смещены к центру примыкающей к полуоктаэдру «стоячей» тригональной призмы. К «стоячей» тригональной призме примыкает еще два пустых полуоктаэдра. Атомы  $Sb_2$  с высотой  $Z = 3/4$  находятся на основании полуоктаэдра, к которому примыкает «лежачая» тригональная призма; последняя, в свою очередь, дополняется полуоктаэдром  $Sb_1$  с высотой  $Z = 1/4$ .

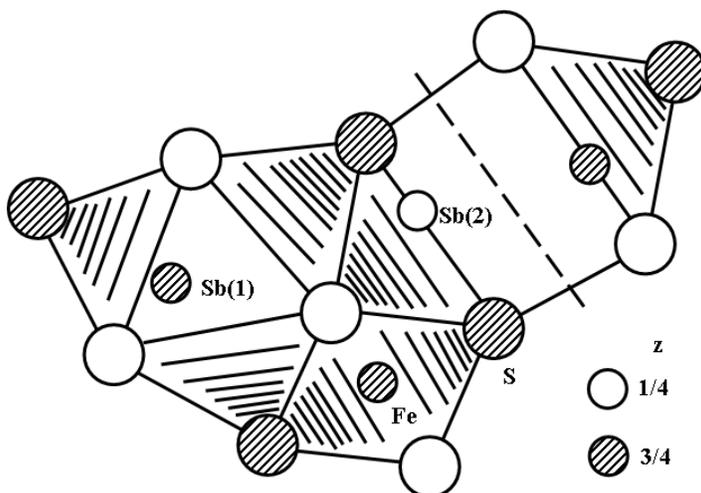


Рис. 4. «Структурная единица» в структуре  $FeSb_2S_4$

Дальнейшее смещение положения атома  $Sb_1$  к центру «стоячей» тригональной призмы показывает, что к.ч. катиона доходит до девяти. Элементарная ячейка бертьерита  $FeSb_2S_4$  состоит из четырех блоков представленной на рис. 4 «структурной единицы» (без учета полуоктаэдра, выделенного пунктирной линией).

Как было сказано выше, к.ч. РЗЭ в сложных сульфидах меняются от 6 до 9 [14], и в основном это координационные полиэдры в виде октаэдра, одно-, двух- и трехшпичной тригональной призмы. Данное обстоятельство позволяет прогнозировать возможность существования и получения новых классов соединений с замещением в структуре бертьерита  $FeSb_2S_4$  положения  $Sb_1$  редкоземельными элементами, а именно лантаном, неодимом, самарием, гадолинием и эрбием.

Для установления характера образования четверных аналогов минерала бертьерита были изучены системы  $FeSb_2S_4-FeLn_2S_4$  [18–21]. Для примера показана диаграмма состояния системы  $FeSb_2S_4-FeSm_2S_4$  (рис. 5).

Как видно, система  $FeSb_2S_4-FeSm_2S_4$  характеризуется сложным химическим взаимодействием исходных компонентов. При соотношении компонентов 1:1 образуется четверное соединение  $FeSmSb_4S_4$ , изоструктурное с бертьеритом, поэтому между ними образуются непрерывные ряды твердых растворов, а в подсистеме  $FeSmSb_4S_4-FeSm_2S_4$  наступает эвтектическое равновесие.

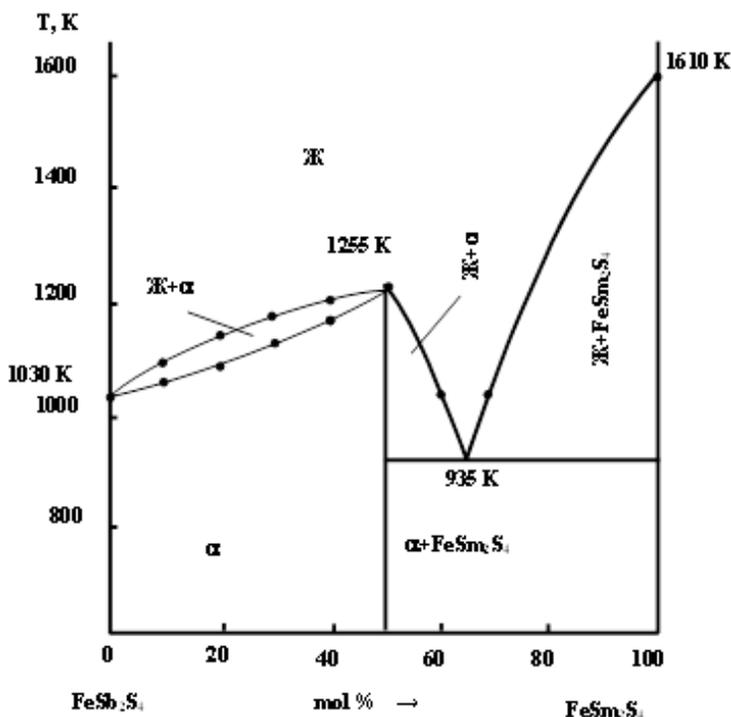


Рис. 5. Диаграмма состояния системы FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub>-FeSm<sub>2</sub>S<sub>4</sub>

Изоморфное замещение катионов, как правило, зависит от трех факторов: сходства электронного строения катионов, близости их размеров и подобия строения соединения. В различных классах соединений каждый из этих факторов может играть определенную роль в реализации тех или иных типов фазовых равновесий.

Установлено, что взаимозамещения катионов Ln<sup>3+</sup> и Sb<sup>3+</sup> в бертьерите FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> регулируются в основном типом кристаллической структуры и к.ч. катионов. Катионы Sb<sub>1</sub> в соединении FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> замещаются самарием, поэтому между FeSb<sub>2</sub>S<sub>4</sub> и FeSmSbS<sub>4</sub> образуются непрерывные области твердых растворов типа бертьерита, причем зависимость изменения параметров ромбической решетки от состава является линейной функцией и подчиняется закону Вегарда ( $a = 11,44 \div 11,402$ ,  $b = 14,12 \div 13,924$ ,  $c = 3,76 \div 3,682$  Å,  $Z = 4$ ,  $d_{\text{экс}} = 4,65 \div 4,70$  г/см<sup>3</sup>,  $H = 1\ 450 - 2\ 100$  МПа).

Конгруэнтный характер плавления FeLnSbS<sub>4</sub> обусловил возможность выращивания их монокристаллов методом направленной кристаллизации. Все пять соединений (FeLaSbS<sub>4</sub>, FeNdSbS<sub>4</sub>, FeSmSbS<sub>4</sub>, FeGdSbS<sub>4</sub> и FeErSbS<sub>4</sub>) при плавлении частично диссоциируют. С целью подавления диссоциации расплавов при выращивании монокристаллов из стехиометрического состава в ампулу добавлялось сверхстехиометрическое количество серы (0,0003 г), рассчитанное на создание заметного давления в свободном объеме ампулы при температуре плавления.

Градиент температуры в зоне роста составлял 3–5 К/мм, скорость роста 0,2–0,74 мм/ч. В результате получены кристаллы диаметром 12–15 мм, длиной 20–30 мм.

Рентгеноструктурное исследование показало, что полученные четверные сульфосоли изоструктурны и относятся к структурному типу бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  (табл. 2).

Температура их плавления закономерно увеличивается с увеличением порядкового номера редкоземельного элемента. Изучены электрофизические и оптические свойства полученных сульфосолей. Указанные соединения являются полупроводниками *p*-типа проводимости и обладают высокой фоточувствительностью в ближней ИК-области спектра. Их оптическая и термическая ширина запрещенных зон закономерно увеличивается в ряду лантаноидов (табл. 3).

Таблица 2

**Кристаллографические характеристики соединений со структурным типом бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  [14–17]**

Формула	Молекулярная масса	Сингония	Прост. группа	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	<i>Z</i>	<i>d</i> <sub>выч.</sub> , г/см <sup>3</sup>
$\text{FeSb}_2\text{S}_4$	427,60	Ромбич.	Pbam	11,440	14,120	3,780	610,374	4	4,65
$\text{FeLaSbS}_4$	444,76	Ромбич.	Pbam	11,424	14,160	3,782	611,791	4	4,90
$\text{FeNdSbS}_4$	450,09	Ромбич.	Pbam	11,392	14,132	3,746	603,075	4	4,88
$\text{FeSmSbS}_4$	456,20	Ромбич.	Pbam	11,402	3,924	3,682	584,560	4	4,96
$\text{FeGdSbS}_4$	463,10	Ромбич.	Pbam	11,382	13,896	3,614	571,606	4	5,12
$\text{FeErSbS}_4$	473,11	Ромбич.	Pbam	11,360	13,842	3,600	566,082	4	5,17
$\text{FeTmSbS}_4$	474,79	Ромбич.	Pbam	11,356	13,835	3,586	563,397	4	5,28

Таблица 3

**Физико-химические свойства соединений со структурным типом бертьерита [16]**

Формула	Температура плавления, К	Плотность, г/см <sup>3</sup>	$\lambda_{\text{max}}$ , мкм	$\sigma$ , Ом <sup>-1</sup> ·см	$\Delta E_{\text{ф}}$ , эВ	$\Delta E_{\text{ф}}$ , эВ
$\text{FeLaSbS}_4$	1 085	4,90	0,85	$1,7 \cdot 10^{-7}$	1,26	1,20
$\text{FeNdSbS}_4$	960	4,88	0,82	$3,6 \cdot 10^{-8}$	1,36	1,30
$\text{FeSmSbS}_4$	1125	4,96	0,78	$5,2 \cdot 10^{-9}$	1,35	1,32
$\text{FeGdSbS}_4$	1200	5,12	0,75	$2 \cdot 10^{-4}$	1,36	1,31
$\text{FeErSbS}_4$	1320	5,17	0,70	$4,0 \cdot 10^{-5}$	1,45	1,40

Монокристаллы  $\text{FeNdSbS}_4$  обладают высокими фотолюминесценцией и фоточувствительностью. Поэтому были выполнены исследования, результаты которых дополняют характеристику  $\text{FeNdSbS}_4$  как перспективного материала: исследованы спектры фотопроводимости, температурные зависимости темновой и световой фотопроводимости (рис. 6.).

Кристаллы  $\text{FeLnSbS}_4$  фоточувствительны в близкой ИК-области спектра. Фото- и темновую проводимости измеряли на постоянном токе в образцах с серебряными электродами. Следует отметить, что кристаллы, выращенные разными методами, имеют примерно одинаковую фоточувствительность,

которая при 293 К составляет  $I_f/I_{тем} = 10^3$  при освещении собственным естественным светом. При понижении температуры фоточувствительность растет и достигает  $10^5$  при 150 К.

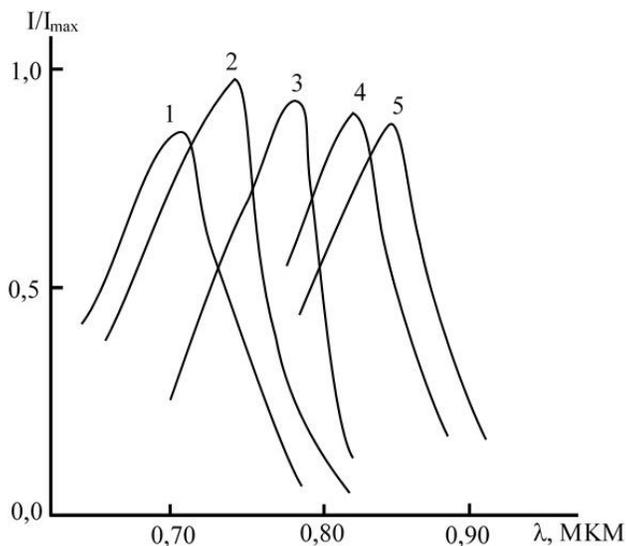


Рис. 6. Спектры фотопроводимости кристаллов  $\text{FeLaSbS}_4$  (1),  $\text{FeNdSbS}_4$  (2),  $\text{FeSmSbS}_4$  (3),  $\text{FeGdSbS}_4$  (4),  $\text{FeErSbS}_4$  (5)

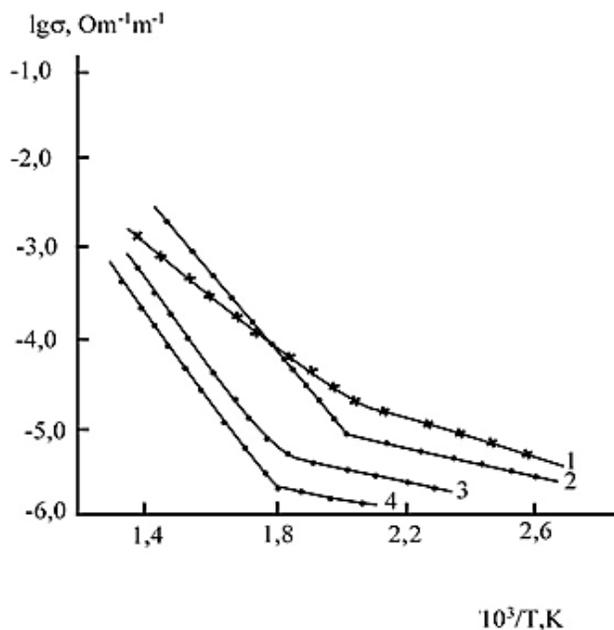


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности  $\text{FeLaSbS}_4$  (1),  $\text{FeNdSbS}_4$  (2),  $\text{FeSmSbS}_4$  (3),  $\text{FeGdSbS}_4$  (4)

Как видно, наблюдается плавное изменение  $\lambda_{\max}$ . Энергия активации проводимости, измеренная в области 220–370 К составляла 0,35–0,52 эВ, что свидетельствует о примесной фотопроводимости в этих кристаллах. Роль примеси существенна и при определении типа проводимости, данные неоднозначны. В интервале температур 293–900 К измерена температурная зависимость электропроводности (рис. 7.) и термо-ЭДС (рис. 8.) четверных соединений типа  $\text{FeLnSbS}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Gd}$  и  $\text{Er}$ ). Как видно, излом в температурной зависимости электропроводности при 300–550 К соответствует области примесной проводимости.

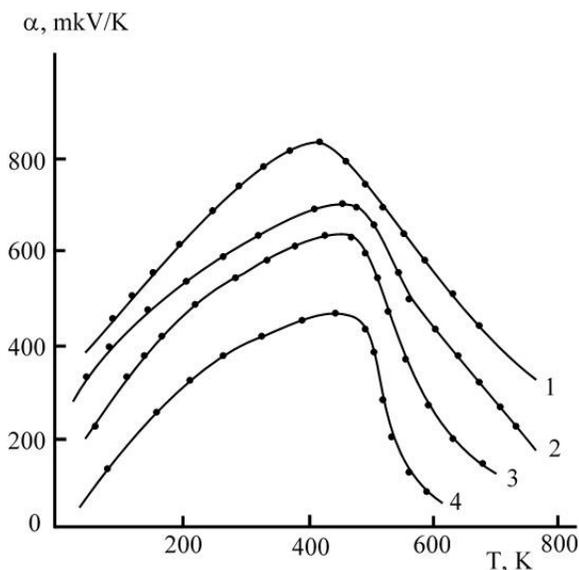


Рис. 8. Температурная зависимость термо-ЭДС соединений  $\text{FeLaSbS}_4$  (1),  $\text{FeNdSbS}_4$  (2),  $\text{FeSmSbS}_4$  (3),  $\text{FeGdSbS}_4$  (4)

С увеличением температуры (выше 550–600 К) начинается собственная проводимость. Ширина запрещенной зоны, вычисленная из области собственной проводимости, увеличивается от  $\Delta E = 1,26$  ( $\text{FeLaSbS}_4$ ) до  $\Delta E = 1,45$  эВ ( $\text{FeErSbS}_4$ ). Температурная зависимость коэффициента термо-эдс  $\alpha$  (см. рис. 8) хорошо согласуется с  $\lg \sigma$  указанных соединений до температуры перехода: к собственной области увеличивается, а в собственной области уменьшается, что связано со сложностью их зонной структуры.

### 2.3. Синтез, выращивание монокристаллов, кристаллохимические особенности и свойства редкоземельных аналогов минерала козалита

Рентгенографическое исследование минерала козалита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  проводилось в [22–24]. Установлено, что он относится к ромбической сингонии. Последним исследованием структуры [24] уточнены параметры элементарной ячейки:  $a = 19,098$ ;  $b = 23,890$ ;  $c = 4,057$  Å,  $Z=8$ , Пространственная

группа Pbnm. В структуре козалита имеется по четыре независимых положения атомов Pb и Bi. Pb(1) и Pb(2) окружены шестью атомами серы, лежащими в вершинах искаженного октаэдра, искажение сильнее в случае Pb(2). Другие атомы свинца Pb(3) и Pb(4) окружены восемью атомами серы, образующими двухшапочную тригональную призму. Атомы Bi(1) окружены пятью атомами серы, а три других атома Bi окружены по искаженному октаэдру шестью атомами серы.

Учитывая аналогичное координационное окружение Pb и РЗЭ, а также расположение Bi в структуре козалита  $PbBi_2S_5$  (в октаэдрическом и полукктаэдрическом окружении), можно предположить, что полным или частичным замещением атомов Pb, а также атомов Bi, расположенных в октаэдрическом положении, атомами Er возможно получить редкоземельные аналоги козалита.

Проведенные исследования подтвердили эти предположения, и нам удалось синтезировать соединения состава  $Eu_2Bi_2S_5$ ,  $Yb_2Bi_2S_5$ ,  $PbEuBi_2S_5$ ,  $PbYbBi_2S_5$  и  $Pb_2BiErS_5$  [25, 26]. Четверные сульфосоли образуются в системах  $PbS-EuBi_2S_4$  ( $YbBi_2S_4$ ). Как видно, система характеризуется наличием четверного соединения  $PbEuBi_2S_5$  (рис. 9), плавящегося конгруэнтно при 1 330 К. В частности, система  $PbS-PbEuBi_2S_5$  относится к эвтектическому типу.

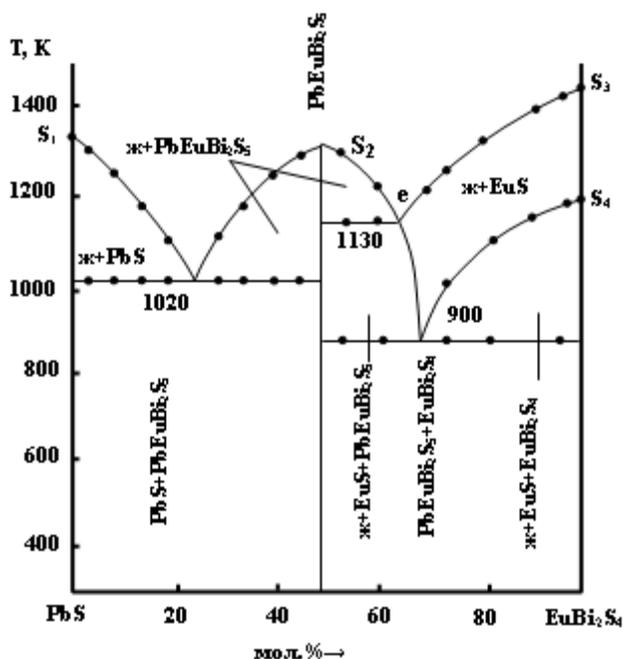


Рис. 9. Диаграмма состояния системы  $PbS-EuBi_2S_4$

Координаты эвтектической точки соответствуют составу 75 мол. % PbS и температуре 1 020 К.

Из-за инконгруэнтного плавления соединения  $\text{EuBi}_2\text{S}_4$  в системе  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5\text{--EuBi}_2\text{S}_4$  протекает сложное химическое взаимодействие. Разрез пересекает две поверхности первичной кристаллизации  $\text{EuS}$  и  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ . Ликвидус этого разреза состоит из двух кривых ( $S_{2e}$  и  $S_{3e}$  начало кристаллизации  $\text{YbEuBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{EuS}$ ), которые пересекаются в одной точке (e) – двойной эвтектике, отвечающей 65 мол. %  $\text{EuBi}_2\text{S}_4$  и температуре 1 150 К.

После первичной кристаллизации  $S_3(\text{EuS})$  протекает трехфазная перитектическая реакция  $\text{ж} + \text{EuS}(S_3) \leftrightarrow \text{EuBi}_2\text{S}_4$ . Температура начала этого превращения постепенно понижается от 1 150 до 900 К и изображается на разрезе  $S_4P$ . Горизонталь при 900 К отвечает четырехфазной перитектической реакции  $\text{ж} + \text{EuS}(S_3) \leftrightarrow \text{EuBi}_2\text{S}_4 + \text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ .

Таким образом, в сплавах в области концентраций 55–100 мол. %  $\text{EuBi}_2\text{S}_4$  кристаллизация завершается невариантным перитектическим процессом. Процесс протекает с одновременным исчезновением жидкости и кристаллов  $\text{EuS}$ , поэтому окончательная кристаллизация в системе завершается выделением двух фаз:  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{EuBi}_2\text{S}_4$ . Исходя из этого, систему  $\text{PbS--EuBi}_2\text{S}_4$  можно назвать частично квазибинарной.

Монокристаллы четверных соединений аналогов козалита ( $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{Pb}_2\text{BiErS}_5$ ) получали методом направленной кристаллизации. С этой целью после синтеза ампулы с содержимым медленно (со скоростью 3–5 К/мин) охлаждали до 700 К и в этом режиме выдерживали в течение недели. В результате были получены блестящие игольчатые кристаллы.

Монокристаллы тройных соединений были получены по методу ХТР при температурах 973–1 123 К и температурном градиенте между зонами кристаллизации  $\Delta T = 30 \div 160$  К. В качестве источника транспортирующего реагента применяли трихлорид висмута  $\text{BiCl}_3$  с концентрацией 1–3 мг/мл, время роста – 10 сут.

Рентгенографическое исследование монокристаллов и сравнение их с данными козалита показало, что они изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии в пространственной группе  $\text{Pbnm}$ ,  $Z = 8$ . В табл. 4 приведены кристаллографические данные соединений со структурным типом козалита.

Таблица 4

Кристаллографические характеристики соединений со структурным типом козалита,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  [21, 22]

Формула	Молекулярная масса	Сингония	Прост. группа	$a$ , Å	$b$ , Å	$c$ , Å	$Z$	$V$ , Å <sup>3</sup>	$d_{\text{выч}}$ , Г/см <sup>3</sup>	$\Delta E_{\text{ф}}$ , эВ
$\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	992,66	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,098	23,890	4,057	8	1851	7,13	–
$\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$	937,43	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,092	23,793	4,048	8	1839	6,79	1,37
$\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$	958,51	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,075	23,704	4,041	8	1827	6,99	1,67
$\text{Pb}_2\text{ErBi}_2\text{S}_5$	950,94	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,084	23,775	4,046	8	1836	6,90	0,30
$\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	882,20	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,078	23,716	4,039	8	1827	6,14	1,36
$\text{Yb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$	924,36	Ромбич.	$\text{Pbnm}$	19,072	23,648	4,036	8	1824	6,48	1,48

Изучение электрофизических свойств показало, что полученные соединения являются примесными полупроводниками. Примесная проводимость

$\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{EuPbBi}_2\text{S}_5$  и  $\text{YbPbBi}_2\text{S}_5$  наблюдается в интервале температур 300–500К, выше этой температуры наступает собственная проводимость. Термическая ширина запрещенной зоны, вычисленная из области собственной проводимости, изменяется в пределах  $\Delta E_g = 1,36 \div 1,70$  эВ.

#### **2.4. Синтез, выращивание монокристаллов, кристаллохимические особенности и свойства редкоземельных аналогов минерала айкинита $\text{PbCuBiS}_3$**

Соединение  $\text{PbCuBiS}_3$  встречается в природе в виде минерала и кристаллизуется в ромбической сингонии с параметрами решетки  $a = 11,632$ ,  $b = 11,66$ ,  $c = 4,01$  Å, пространственная группа  $\text{Pnma}$ ,  $Z = 4$  [27]. Структура его сходна со структурой антимонита,  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$  и других и аналогична структуре бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$  и зелигманнита  $\text{PbCuAsS}_3$  [28]. Точное распределение Pb и Bi в ее решетке не выяснено. По сравнению с  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  в айкините замена одного  $\text{Bi}^{3+}$  на один  $\text{Pb}^{2+}$  компенсируется вхождением одного иона  $\text{Cu}^+$ , настолько малого по размерам, что он занимает незначительные промежутки решетки, не раздвигая ее.

Атомы Pb в структуре айкинита окружены пятью атомами серы с расстояниями от 2,81 до 2,98 Å и еще двумя атомами серы, отстоящими на 3,24 Å, причем получается координация, близкая к октаэдрической (рис. 10).

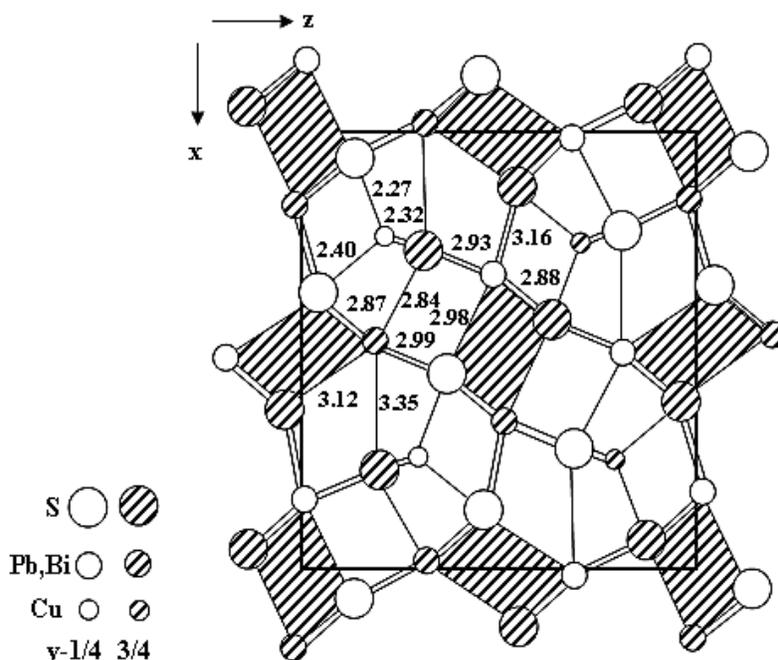


Рис. 10. Кристаллическая структура минерала айкинита  $\text{PbCuBiS}_3$

Атомы Cu окружены атомами серы в координации несколько искаженного тетраэдра. Атомы Bi имеют шестерную координацию [29]. Исходя из

вышеизложенного, можно прогнозировать возможность существования РЗЭ аналогов айкинита. Редкоземельные аналоги айкинита были обнаружены при изучении систем  $\text{CuBiS}_2\text{-EuS}$ ,  $\text{CuBiS}_2\text{-YbS}$ ,  $\text{CuGdS}_2\text{-PbS}$ ,  $\text{CuDyS}_2\text{-PbS}$  и  $\text{CuErS}_2\text{-PbS}$  [25–31].

Исследование показало, что только в изученных системах при соотношении компонентов 1:1 образуются соединения состава  $\text{EuCuBiS}_3$ ,  $\text{YbCuBiS}_3$  и  $\text{PbCuLnS}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ). Все указанные соединения плавятся инконгруэнтно. Монокристаллы  $\text{PbCuBiS}_3$ ,  $\text{EuCuBiS}_3$  и  $\text{PbCuGdS}_3$  были получены путем направленной кристаллизации. Следует отметить одну особенность соединения  $\text{PbCuBiS}_3$ : направленная кристаллизация стехиометрического состава без специальных добавок всегда давала слитки, большей частью обладающие дырочной проводимостью. Вполне возможно, что это результат отклонения от стехиометрии вследствие обеднения летучим компонентом (серой и висмутом). Слиток всегда содержит избыток меди, который в незначительных количествах растворяется в соединении и обеспечивает  $p$ -тип проводимости. Поэтому любое легирование соединения при выращивании кристаллов  $\text{LnCuBiS}_3$  и  $\text{PbCuLnS}_3$  путем направленного охлаждения будет происходить на фоне этого явления.

Таблица 5

**Кристаллографические характеристики соединений со структурным типом айкинита,  $\text{PbCuBiS}_3$  [26–32]**

Формула	Молекулярная масса	Сингония	Прост. группа	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$V, \text{Å}^3$	$Z$	$d_{\text{выч}} \text{ г/см}^3$	$H, \text{ МПа}$
$\text{PbCuBiS}_3$	575,84	Ромбич.	Pbnm	11,32	11,66	4,01	529	4	7,28	1970
$\text{EuCuBiS}_3$	520,61	Ромбич.	Pbnm	11,28	11,62	4,00	524	4	6,59	2450
$\text{YbCuBiS}_3$	541,69	Ромбич.	Pbnm	11,26	11,58	3,96	516	4	6,97	2300
$\text{PbGdCuS}_3$	524,11	Ромбич.	Pbnm	3,86	13,24	10,26	524	4	6,65	–
$\text{PbDyCuS}_3$	529,36	Ромбич.	Pbnm	10,30	3,94	12,90	523	4	6,84	–
$\text{PbErCuS}_3$	534,12	Ромбич.	Pbnm	10,26	3,90	12,86	515	4	6,90	–

Рентгеноструктурное исследование показало, что соединения  $\text{EuCuBiS}_3$  и  $\text{YbCuBiS}_3$  относятся к структурному типу айкинита (табл. 5),  $\text{PbCuGdS}_3$  относится к структурному типу  $\text{KZrCuSe}_3$ , а соединения  $\text{PbDyCuS}_3$  и  $\text{PbErCuS}_3$  кристаллизуются в ромбической сингонии и относятся к структурному типу  $\text{Eu}_2\text{CuS}_3$ .

**2.5. Синтез, выращивание монокристаллов, кристаллохимические особенности и свойства редкоземельных аналогов минерала бурнонита**

Соединение  $\text{PbCuSbS}_3$  встречается в природе в виде минерала [28]. Цвет минерала бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$  изменяется от серо-стального до темно-свинцового. Структурное исследование бурнонита было проведено в работах [28, 29]. Установлено, что его кристаллическая решетка сходна со структурой антимонита и айкинита  $\text{PbCuBiS}_3$  (рис. 11).

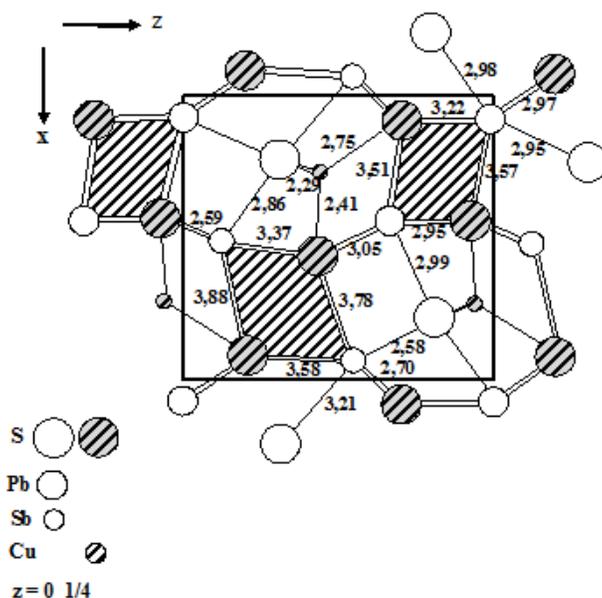


Рис. 11. Кристаллическая структура бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$  в проекции на 001

Диагонали бурнонита отвечают параметрам  $a$  и  $b$  антимонита [28], места S в решетке антимонита занимают поочередно Pb и Sb, что обусловлено в два раза большим значением параметров решетки по сравнению с антимонитом. Атомы Cu в структуре располагаются в тетраэдрических полостях решетки [29], чем компенсируют замещение одного атома Sb атомами свинца. Учитывая аналогичное координационное окружение свинца, сурьмы и редкоземельных элементов, можно предполагать возможность существования новых классов четверных сульфосолей с замещением в структуре бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$  атомов свинца на атомы Eu или Yb, а атомов сурьмы – на атомы трехвалентных лантаноидов. Четверные аналоги бурнонита типа  $\text{MeCuSbS}_3$  и  $\text{PbLnCuS}_3$  ( $\text{Me} = \text{Pb}, \text{Eu}, \text{Yb}$ ;  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$ ) были обнаружены при изучении квазитройных систем  $\text{MeS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Sb}_2\text{S}_3$  и  $\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$  [30–38]. Из указанных соединений только соединения  $\text{PbCuSbS}_3$ ,  $\text{EuCuSbS}_3$  и  $\text{PbGdCuS}_3$  плавятся конгруэнтно, а все остальные инконгруэнтно. Эти соединения удобно синтезировать в однотемпературной печи в запаянной кварцевой ампуле взаимодействием  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , PbS (EuS, YbS) или же  $\text{PbS} + \text{Ln} + \text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$ . Синтез соединений  $\text{MeCuSbS}_3$  и  $\text{PbLnCuS}_3$  продолжается обычно 6–8 и 10–12 ч, причем во время нагревания проводится выдержка ~ 1,5 ч при 850–900 К для предотвращения взрыва из-за повышения давления пара в ампуле.

Конгруэнтный характер плавления соединения  $\text{PbCuSbS}_3$ ,  $\text{EuCuSbS}_3$  и  $\text{PbGdCuS}_3$  обусловил возможность выращивания их монокристаллов методом Бриджмена–Стокбаргера. Вместе с этим все три соединения при плавлении частично диссоциируют. С целью подавления диссоциации расплав  $\text{MeCuSbS}_3$

при выращивании кристаллов из стехиометрического состава в ампулу добавлялось сверхстехиометрическое количество серы, рассчитанное на создание давления в свободном объеме ампулы при температуре плавления. Градиент температуры в зоне роста составлял 3–5 К/мм, скорость роста – 0,2–0,7 мм/ч. Полученные кристаллы диаметром 12–15 мм и длиной 20–30 мм оказались вполне достаточными для исследования электрофизических свойств. Монокристаллы соединений  $PbCuSbS_3$  и  $PbLnCuS_3$ , выращивали методом минерализации в горизонтальной печи.

Рентгенофазовое исследование показало, что синтезированные соединения изоструктурны и кристаллизуются в ромбической сингонии. В случае соединения  $PbLnCuS_3$  ( $Ln = Sm, Gd, Dy$ ) структурный тип меняется и относится к типам  $KZrCuSe_3$  и  $Eu_2CuSe_3$  соответственно, а в остальных случаях сохраняется структурный тип бурнонита (табл. 6) [39–45].

Таблица 6

**Кристаллографические характеристики соединений типа  $PbCuSbS_3$  и  $PbLnCuS_3$  [35–38]**

Соединения	Структурный тип	Прост. группа	Z	Параметры элементарной ячейки, Å			V, Å <sup>3</sup>	d, г/см <sup>3</sup>
				a	b	c		
$PbCuSbS_3$	$PbCuSbS_3$	Pmn2 <sub>1</sub>	4	8,160	8,72	7,810	555,72	5,86
$EuCuSbS_3$	$PbCuSbS_3$	Pmn2 <sub>1</sub>	4	8,156	8,68	7,786	551,20	5,28
$YbCuSbS_3$	$PbCuSbS_3$	Pmn2 <sub>1</sub>	4	8,150	8,64	7,760	546,43	5,46
$PbLaCuS_3$	$PbCuSbS_3$	Pmn2 <sub>1</sub>	4	8,26	8,84	7,96	581,23	5,76
$PbNdCuS_3$	$PbCuSbS_3$	Pmn2 <sub>1</sub>	4	8,20	8,80	7,92	571,57	5,90
$PbSmCuS_3$	$KZrCuSe_3$	Cmcm	4	3,90	13,28	10,30	513,46	6,42
$PbGdCuS_3$	$KZrCuSe_3$	Cmcm	4	3,86	13,24	10,26	524,35	6,65
$PbDyCuS_3$	$Eu_2CuSe_3$	Pnma	4	10,30	3,94	12,90	523,51	6,84

Были измерены температурные зависимости электропроводности, коэффициента термо-ЭДС и коэффициента Холла  $PbCuSbS_3$  и  $EuCuSbS_3$  в интервале температур 300–950К (рис. 12). Как видно из рис. 12, а, при невысоких температурах электропроводность уменьшается, и ее температурный рост определяется температурным ростом холловской подвижности носителей тока.

С увеличением температуры начинает проявляться термическое возбуждение носителей тока через запрещенную зону. Так как число термически возбужденных носителей заряда возрастает с температурой экспоненциально, собственные носители быстро становятся доминирующими и проводимость увеличивается с ростом температуры. Высокотемпературные наклоны кривых  $\lg \sigma \sim f(10^3/T)$  и  $\lg(RT^{3/2}) \sim f(10^3/T)$  очень близки, и ширина запрещенной зоны равна 1,20 и 1,15 для соединений  $PbCuSbS_3$  и  $EuCuSbS_3$  соответственно [45]. Исследование показало, что минерал бурнонит  $PbCuSbS_3$  и его редкоземельные синтетические аналоги являются полупроводниками с p-типом проводимости. Из температурной зависимости эффекта Холла (рис. 12, б) видно, что для обоих соединений коэффициент Холла сначала увеличивается, затем, переходя через максимум, уменьшается. Это, по-видимому, связано

со сложностью зонной структуры этих соединений и объясняется существованием двух подзон в валентной зоне. В двухзонной модели рост эффекта Холла с температурой объясняется переходом дырок из верхней зоны в нижнюю. Пока концентрация дырок в нижней зоне мала, эффект Холла определяется в основном дырками, находящимися в верхней зоне. Так как концентрация дырок в верхней зоне уменьшается с ростом температуры, холловский коэффициент растет. По мере заполнения дырками нижней зоны ее относительная роль увеличивается. Максимальное значение коэффициента Холла соответствует случаю, когда проводимость в обеих зонах сравнивается.

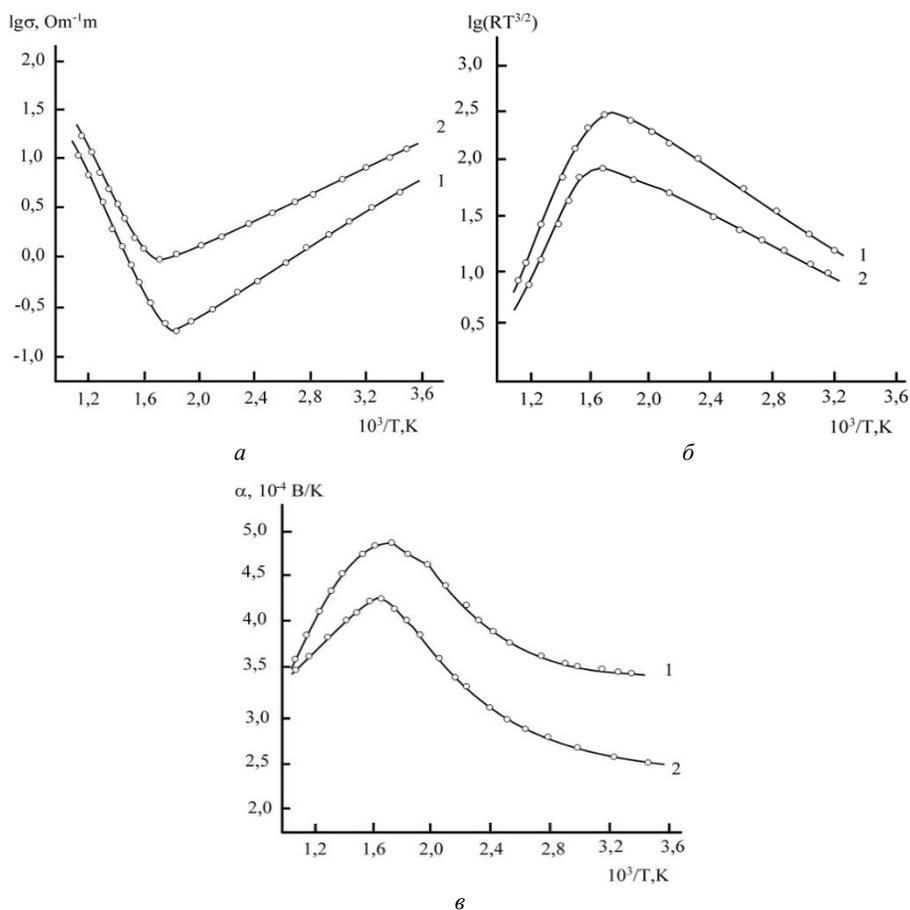


Рис. 12. Температурная зависимость электропроводности (а), коэффициента Холла (б), термо-ЭДС (в) соединений PbCuSbS<sub>3</sub> (1) и EuCuSbS<sub>3</sub> (2)

Как видно из рис. 12, в, термо-ЭДС от комнатной температуры до температуры перехода к собственной проводимости увеличивается, а в собственной

области уменьшается. Температурное изменение хорошо согласуется с изменением коэффициента Холла электропроводности указанных соединений.

Вычислены термодинамические функции четверных сульфоселей типа  $\text{MeCuSbS}_3$ ,  $\text{PbLnCuS}_3$ ,  $\text{MeCuBiS}_3$  (табл. 7).

Таблица 7

Стандартные термодинамические функции соединений типа  $\text{MeCuSbS}_3$ ,  $\text{PbLnCuS}_3$  и  $\text{MeCuBiS}_3$  [41]

Соединение	$S^0_{298}$ , Дж/ моль	$\Delta S^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$\Delta G^0_{298}$ , кДж/моль
$\text{PbCuSbS}_3$	$243,7 \pm 5$	$-3,8 \pm 1,5$	$-291,2 \pm 10$	$-292,5 \pm 10$
$\text{EuCuSbS}_3$	$247,3 \pm 5$	$-2,5 \pm 2$	$-595,4 \pm 20$	$-592,9 \pm 20$
$\text{YbCuSbS}_3$	$220,7 \pm 5$	$-14,2 \pm 3$	$-600,4 \pm 20$	$-591,4 \pm 20$
$\text{PbLaCuS}_3$	$235,4 \pm 5$	$-15,7 \pm 3$	$-802,6 \pm 30$	$-797,5 \pm 30$
$\text{PbNdCuS}_3$	$245,6 \pm 5$	$19,8 \pm 4$	$-775,5 \pm 30$	$-756,1 \pm 30$
$\text{PbSmCuS}_3$	$253,2 \pm 5$	$-12,2 \pm 3$	$-809,1 \pm 30$	$-805,3 \pm 30$
$\text{PbGdCuS}_3$	$252,4 \pm 5$	$-9,8 \pm 2$	$-815,5 \pm 30$	$-812,2 \pm 30$
$\text{PbErCuS}_3$	$255,2 \pm 5$	$-12,2 \pm 3$	$-830,1 \pm 25$	$826,2 \pm 30$
$\text{PbCuBiS}_3$	$253,1 \pm 5$	$-14,1 \pm 3$	$-270,2 \pm 10$	$266,3 \pm 10$
$\text{EuCuBiS}_3$	$256,5 \pm 5$	$-10,5 \pm 3$	$-577,8 \pm 20$	$574,7 \pm 20$
$\text{YbCuBiS}_3$	$229,9 \pm 5$	$-16,3 \pm 3$	$-579,1 \pm 20$	$-574,8 \pm 20$

Стандартные термодинамические функции определены расчетными методами, описанными в [47].

### Заключение

В последнее время все более пристальное внимание уделяется к сложным халькогенидам редкоземельных элементов. Эти элементы отличаются разнообразием интересных физических свойств и являются перспективными объектами современного материаловедения. Не менее интересны структурные и кристаллохимические аспекты этих исследований. Очевидно, что результаты последних необходимы для направленного поиска новых соединений и более углубленного понимания их кристаллохимических особенностей.

В настоящей работе изложены результаты поиска, синтеза и изучения кристаллохимических характеристик синтетических редкоземельных аналогов минералов бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ , крупкаита  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , козалита  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ , айкинита  $\text{PbCuBiS}_3$  и бурнонита  $\text{PbCuSbS}_3$ . Эти соединения можно называть и «стибнитоподобными» из-за постоянства или близости одного из параметров ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) элементарной ячейки стибнита [47] и изоструктурных с ним соединений. Постоянство одного из параметров является следствием того, что кристаллохимическая структура всех этих соединений построена в основном из однородных в отдельности колонок полиэдров соответствующих катионов [48]. Очевидно, и в случае халькогенидов РЗЭ реализация предполагаемого химического состава в качестве трехмерно-периодической «стибнитоподобной» структуры возможна лишь при пространственной совместимости колонок соответствующих катионов.

Формирование соответствующих структурных катионов для сложных соединений РЗЭ определяется сложной зависимостью от состава, соотношений радиусов атома и катионов, характеризующих тип химической связи и энергию образования различных структур, а также условиями получения.

Известно, что образование структурных типов зависит от координации атомов, размера атомов, химической связи. Характерная особенность атомов (ионов) РЗЭ заключается в многообразии гибридных орбит, которые ответственны за многообразие видов координационных многогранников РЗЭ в их соединениях. Основой объединения этих веществ являются как общность химического состава, так и близость типа кристаллической структуры. Как известно, в последнее время практикуется получение новых соединений с видоизмененным составом на основе уже известных базовых структур. В частности, установлено, что любая фаза с той кристаллической структурой и с тем же отношением числа валентных электронов к числу атомов, как и у известного соединения, определяется замещением одного из элементов, входящих в состав базового, родственным элементом той же группы периодической системы Д.И. Менделеева.

На первый взгляд сульфосоли можно рассматривать как соединения, полученные по указанному правилу, так как у них по составу имеется общность с  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  ( $\text{FeLaSbS}_4$ ,  $\text{FeNdSbS}_4$ ,  $\text{FeSmSbS}_4$ ,  $\text{FeGdSbS}_4$ ,  $\text{FeErSbS}_4$ ),  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  ( $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuEuEr}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuPbEr}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbEr}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ),  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$  ( $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ),  $\text{PbCuBiS}_3$  ( $\text{EuCuBiS}_3$ ,  $\text{YbCuBiS}_3$ ,  $\text{CuGdBiS}_3$ ,  $\text{PbDyBiS}_3$ ,  $\text{PbErBiS}_3$ ,  $\text{PbCuSbS}_3$ ,  $\text{EuCuSbS}_3$ ,  $\text{YbCuSbS}_3$ ). Иначе говоря, образование указанных классов соединений является следствием замещения двухвалентных атомов свинца атомами двухвалентных атомов Eu и Yb, а трехвалентных Sb или Bi – трехвалентными атомами РЗЭ. Следовательно, взяв за основу правило нормальной валентности, равенство чисел валентных электронов на атом и близость по ионному радиусу замещающих катионов, можно было ожидать, что в четверных аналогах минералов  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PbCuBiS}_3$  и  $\text{PbCuSbS}_3$  возможны изоструктурность и близость по свойствам. Действительно, все полученные соединения являются полупроводниками и обладают *p*-типом проводимости.

Как уже отмечалось выше, рассмотренные соединения и им подобные могут быть названы «стибнитоподобными». При этом появляется возможность обоснованно объединить эти соединения с большей частью обширного класса сульфосолей, которые также считаются производными стибнита, или же «стибнитоподобными». Из этой аналогии следует возможность образования новых гибридных соединений. Очевидно, подобные структуры могут быть рассмотрены как двумернопериодические, что существенно облегчает поиск новых структур подобного типа. Известно, что при равенстве основных условий чем больше различных координационных чисел элемента, тем больше возможных соединений, т.е. тем больше возможность для приспособления. В этом отношении бóльшие возможности у РЗЭ. Координационное число у них легко меняется от шести до девяти. Даже находясь в пустоте девятивершинников, характерных для РЗЭ, катион в состоянии

менять координационное число до шести незначительным смещением. Это придает большую мобильность катионам при поиске и удовлетворительном решении локального баланса валентности. Простая взаимосвязь различных координационных полиэдров РЗЭ заключается в множестве сходных элементов между ними, их самокомплементарности.

Тождественность принципов, лежащих в основе строения рассмотренных выше соединений, вытекает также из постоянства многих элементарных параметров. Все рассмотренные соединения характеризуются малым интервалом изменения значений эффективного объема халькогена в решетке, т.е. отношения объема элементарной ячейки соединения к числу атомов халькогена. Вычисление показало, что отношение  $V_{\text{соед}}/V_s$  меняется от 35 до 43 Å, что хорошо согласуется с данными РЗЭ [48]. Это отношение может быть использовано при поиске новых структур и интерпретации физико-химических свойств полупроводниковых материалов.

Характерным для полученных сульфосолей является то, что их кристаллические решетки, как правило, содержат одновременно несколько структурных единиц, каждая из которых в отдельности обуславливает ту или иную полупроводниковую характеристику. Поэтому сульфосоли сложного состава ( $\text{FeLnSbS}_4$ ,  $\text{PbLnBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuLnBiS}_3$ ) отличаются широким диапазоном для разумного управления физическими параметрами на базе поликатионных решеток, благодаря чему, в частности, можно довольно легко достигнуть желаемого сочетания полупроводниковых параметров, как это было проиллюстрировано на примере структур типа айкинита ( $\text{CuPbBiS}_3$ ,  $\text{CuEuBiS}_3$ ,  $\text{CuYbErS}_3$ ,  $\text{CuPbEr}_3\text{S}_6$ ).

Несмотря на то, что получение четверных сульфосолей с участием РЗЭ началось сравнительно недавно и наши сведения о их физико-химических свойствах пока весьма фрагментарны, уже наметились пути их практического использования в некоторых областях полупроводниковой электроники. Одна из возможных областей применения – оптоэлектроника. Соединения  $\text{FeLnSbS}_4$ ,  $\text{PbLnBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuLnBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuLnBiS}_3$  отличаются высокой фоточувствительностью. В этих легированных материалах (например,  $\text{EuCuBiS}_3$ , Er) наблюдалась и электролюминесценция. Такие соединения, как  $\text{CuErBiS}_3$ ,  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ ,  $\text{CuYbBiS}_3$ , являются перспективными для ИК-фотоприемников. Для выявления и реализации потенциальных возможностей, которые таятся в сложных сульфосолях типа  $\text{FeLnSbS}_4$ ,  $\text{PbLnBi}_2\text{S}_5$ ,  $\text{PnLnCuS}_3$ ,  $\text{EuLnBi}_3\text{S}_6$ , необходимо выполнить фундаментальную работу по изучению оптических и фотоэлектрических свойств, разработке методов получения крупных и совершенных кристаллов и тонких пленок. Однако на основании результатов настоящего исследования уже можно утверждать, что полученные четверные сульфосоли РЗЭ, безусловно, займут достойное место среди полупроводниковых материалов.

#### Список источников

1. Wu Yuandong, Nather Ch., Bensch W.  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{AsS}_4)_2$  (Ln = Nd, Sm, Gd) : the first rare earth arsenate compounds with infinite  $[\text{Ln}(\text{AsS}_4)_2]^{3-}$  chains // Inorg. Chem. 2006. Vol. 45 (22). P. 8835–8837.

- Aitken J.A., Lekse J.W., Yao Zin-Lei. Synthesis, structures and physical-chemical characterization of a noncentrosymmetric quaternary thioostannate  $\text{EuCu}_2\text{SnS}_4$  // *J. Sol. St. Chem.* 2009. Vol. 181 (1). P. 141–146.
- Бурханова Т.М., Соловьева А.В., Манина Л.М. Фазовые равновесия в системе  $\text{A}^{\text{II}}\text{S}-\text{FeS}-\text{Ga}_2\text{S}_3$  // *Вестник Тюменского государственного университета.* 2006. № 3. С. 8–15.
- Christuk A.E., Wu.P., Ibers J.A. Crystal structure of  $\text{BaLaCuS}_3$  compounds // *J. Sol. St. Chem.* 1994. Vol. 110 (2). P. 330–334.
- Сикерина Н.В., Андреев О.В., Левен И.П. Взаимодействие в системах  $\text{SrS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}$ ) и закономерности фазообразования в ряду систем  $\text{SrS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{La} \div \text{Lu}$ ) // *Журнал неорганической химии.* 2008. Т. 53, № 4. P. 503–508.
- Gulay L.D., Shemet V.Ya., Olekseyuk I.D. Investigation of the  $\text{R}_2\text{S}_3-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}$  ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Ho}$  and  $\text{Er}$ ) systems // *J. Alloys Comp.* 2007. Vol. 431, № 1-2. P. 77–84.
- Springer G. The Synthetic solid solution series  $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{BiCuPbS}_3$  bismutinite-aykinite // *News Jh Miner. Monatsh.* 1971. Vol. 1. P. 19–24.
- Ohmasa M., Nowaski W.A. Redetermination of the crystal structure of aikinite ( $\text{Bi}_2\text{S}_2\text{S}/\text{Cu}^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VII}}$ ) // *Z. Kristallogr.* 1970. Vol. 132 (1). P. 71–86.
- Makovicky E., Makovisky M. Representation of composition in the bismuthinite-aikinite series // *Canad. Mineral.* 1978. Vol. 16 (2). P. 405–409.
- Mumme W.G. The Crystal structure of krupkaite,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , from the junco meat tenant green, northern-territory Australia // *Amer. Mineral.* 1975. Vol. 60 (2). P. 300–308.
- Победимская Е.А., Каплунник Л.Н., Петрова И.Б. Кристаллохимия сульфидов. М. : Изд-во АН СССР. 1983. Т. 17. 164 с. (Итоги науки и техники. Сер. кристаллохимия).
- Гасымов В.А., Мамедов Х.С. О кристаллохимии промежуточных фаз системы висмутин–айкинит ( $\text{Bi}_2\text{S}_3-\text{CuPbBiS}_3$ ) // *Азербайджанский химический журнал.* 1976. № 1. P. 121–125.
- Каплунник Л.Н., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура линдстремита,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$  // *Кристаллография.* 1975. Т. 10, № 5. С. 1037–1039.
- Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. О реализации закона простых, постоянных кратных отношений в кристаллохимии халькогенидов редкоземельных элементов // *Журнал неорганической химии.* 1979. Т. 24, № 1. С. 68–73.
- Gasymov V.A., Gasymova G.H., Aliev O.M. Synthesis and physical- chemical properties of the  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$  // *J.Chem. Prob.* 2003. № 4. С. 74–76.
- Алиев О.М., Исмаилова Г.Н., Гасымов В.А., Ахмедова Н.Р. Синтез, выращивание монокристаллов, структурные особенности и физико-химические свойства соединений производной от минерала крупкаита // *Известия Азербайджанского государственного педагогического университета. Сер. естественных наук.* 2007. № 1. С. 69–75.
- Buerger M.J., Hahn T. The Crystal structure of berthierite  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  // *Amer. Mineral.* 1955. Vol. 40 (1). P. 226–238.
- Гасымов В.А., Гасымова Г.Н., Алиев О.М. Синтез и рентгенографическое исследование  $\text{FeNdSbS}_4$  – аналога бертьерита // *Неорганические материалы.* 2004. Т. 40, № 10. С. 1247–1248.
- Алиев О.М., Гасымова Г.Н., Рагимова В.М., Гасымов В.А. Взаимодействие в системе  $\text{FeSb}_2\text{S}_4-\text{FeNd}_2\text{S}_4$  // *Журнал химических проблем.* 2005. № 30. С. 65–67.
- Алиев О.М., Аждарова Д.С., Рагимова В.М., Максудова Т.Ф. Синтез и физико-химические свойства лантаноидсодержащего аналога минерала бертьерита  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  // *Журнал неорганической химии.* 2018. Т. 63, № 3. С. 1–4.
- Aliev O.M., Asadov M.M., Ajdarova D.S., Mamedov Sh.H. Ragimova V.M. Polythermal section  $\text{FeSb}_2\text{S}_4-\text{FeSm}_2\text{S}_4$  of the  $\text{FeS}-\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{Sm}_2\text{S}_3$  system // *J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63 (6). P. 833–836.
- Smith P.P.K., Hyde B.G. The Homologous series  $\text{Sb}_2\text{S}_3-\text{PbS}$  Structures of diantimony dilead pentasulphide  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  and the related phase diantimony ditin pentasulphide  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  // *Acta Crystallogr.* 1983. Vol. 39 (8). P. 1498–1502.

23. Takeuchi Y., Takagi J. The Crystal structure of lillianite // *Acta Crystallogr.* 1972. Vol. 28 (3). P. 649–651.
24. Srikrishnan T., Nowacki W. A Redetermination of the crystal structure of cosalite,  $Pb_2Bi_2S_5$  // *Z. Kristallogr.* 1974. Vol. 140 (1). P. 114–136.
25. Алиев О.М., Исмаилова Г.Н. Синтез и физико-химические свойства соединения  $Eu_2Bi_2S_5$  // *Известия Азербайджанского государственного педагогического университета. Сер. естественных наук.* 2006. № 2. С. 87–90.
26. Гасымов В.А., Алиев О.М., Исмаилова Г.Н. Синтез и рентгенографическое исследование  $PbEuBi_2S_5$  и  $PbYbBi_2S_5$  аналогов минерала козалита // *Азербайджанский химический журнал.* 2007. № 1. С. 116–117.
27. Kohatsu I., Wuensch B.J. The Crystal structure of aikinite,  $PbCuBiS_3$  // *Acta Crystallogr.* 1971. Vol. 27 (6). P. 1245–1252.
28. Edenharter A., Nowacki W., Takeuchi Y. Verfeinerung der kristallstruktur von Bournonit  $[(SbS_3)_2/Cu_2^{IV}Pb^{VI}Pb^{VII}]$  // *Z. Kristallogr.* 1970. Vol. 131 (1). P. 397–417.
29. Kohatsu I., Wuensch B.J. The Crystal structure of gladite  $PbCuBi_3S_6$ , a superstructure in the series  $Bi_2S_3$ – $PbCuBiS_3$  (bismuthninite–aikinite) // *Acta Crystallogr.* 1976. Vol. 32 (11). P. 2401–2403.
30. Алиева Р.А., Байрамова С.Т., Алиев О.М. Фазовые равновесия в системе  $Cu_2S$ – $EuS$ – $Sb_2S_3$  // *Азербайджанский химический журнал.* 2010. № 2. С. 65–70.
31. Алиева Р.А., Vairamova S.T., Aliev O.M., Ragimova V.M. Phase diagrams of the  $CuSbS_2$ – $MS$  ( $M = Pb, Eu, Yb$ ) systems // *Inorg. materials.* 2010. Vol. 46 (7). P. 701–704.
32. Байрамова С.Т., Багиева М.Р., Алиев О.М. Взаимодействие в системах  $CuAsS_2$ – $MeS$  ( $Me = Pb, Eu, Yb$ ) // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47, № 3. С. 1–4.
33. Байрамова С.Т., Агапашаева С.М., Алиев О.М. Синтез, выращивание монокристаллов и люминесцентные свойства  $EuCuBiS_3$  // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии : материалы XXI Рос. молодеж. конф. Екатеринбург, 2011.* С. 316–317.
34. Aliev O.M., Bayramova S.T., Ajdarova D.S., Mammadov Sh.H., Ragimova V.M. Synthesis and properties of synthetic aikinite  $PbCuBiS_3$  analogies // *J. Condensed Matter and Interphases.* 2020. Vol. 22 (2). P. 182–189.
35. Алиев О.М., Аждарова Д.С., Байрамова С.Т., Рагимова В.М. Изучение квазитройной системы  $Cu_2S$ – $PbS$ – $Bi_2S_3$  по разрезам  $CuBiS_2$ – $PbS$ ,  $Bi_2S_3$ – $PbCuBiS_3$  и  $Cu_2S$ – $PbCuBiS_3$  // *Intern. Journ. Appl. and Fundam. Reserch (Scientific Journal).* 2015. № 3 P. 6465–6468.
36. Байрамова С.Т., Алиев О.М., Алиева Р.А., Рагимова В.М. О структурных аналогах минерала айкинита  $PbCuBiS_3$  // *Физика прочности и пластичности материалов : материалы XVII междунар. конф. Самара, 2009.* С. 114.
37. Edenharter A. Fortschritte auf dem Gebiete der kristallchemie der sulfosalze // *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 1976. Vol. 56 (1). P. 195–217.
38. Костов И., Миначева-Стефанова И. Сульфидные минералы. М. : Мир, 1984. 281 с.
39. Алиева Р.А., Байрамова С.Т., Алиев О.М. Взаимодействие в квазитройных системах  $PbS$ – $Cu_2S$ – $Ln_2S_3$  ( $Ln = Nd, Gd, Er$ ) и закономерности фазообразования в ряду систем  $PbS$ – $Cu_2S$ – $Ln_2S_3$  ( $Ln = La$ – $Er$ ) // *Доклады НАНА.* 2011. № 2. С. 142–145.
40. Байрамова С.Т., Рагимова В.М., Агапашаева С.М., Алиев О.М. Синтез и свойства новых четверных соединений на основе редкоземельных элементов // *Азербайджанский химический журнал.* 2011. № 2. С. 142–145.
41. Алиев О.М., Аждарова Д.С., Агаева Р.М., Максудова Т.Ф., Рагимова В.М. Фазообразование в квазитройной системе  $Cu_2S$ – $PbS$ – $Sb_2S_3$  // *Международный журнал прикладных фундаментальных исследований.* 2016. № 12. С. 1482–1488.
42. Aliev O.M., Ajdarova D.S., Maksudova T.F., Rahimova V.M. Phase equilibria in systems  $Cu_2S$ – $PbCuSbS_3$  and  $PbCuSbS_3$ – $Pb_5Sb_4S_{11}$  // *Reports NANA. Chem. Science.* 2016. № 1. P. 49–52.
43. Байрамова С.Т., Багиева М.Р., Агапашаева С.М., Алиев О.М. Синтез и свойства структурных аналогов минерала бурнонита // *Неорганические материалы.* 2011. Т. 47, № 4. С. 1–4.

44. Aliev O.M., Ajdarova D.S., Bayramova S.T., Ragimova V.M. Nonstoichiometry in  $\text{PbCuSbS}_3$  compound // *Azerb. Chem. Journ.* 2016. № 2. P. 51–54.
45. Алиев О.М., Аждарова Д.С., Агаева Р.М., Максудова Т.Ф. Фазообразование в разрезах  $\text{Cu}_2\text{S}$  ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PbSb}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ )– $\text{PbCuSbS}_3$  в квазитройной системе  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{PbS}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  и физические свойства твердых растворов  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)_x$  // *Неорганические материалы*. 2018. Т. 54, № 12. С. 1275–1280.
46. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии : мправочник. М. : Металлургия, 1986. 136 с.
47. Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М. Кристаллохимия сульфидов редкоземельных элементов // *Кристаллохимия*. 1976. № 11. (Итоги науки и техники).
48. Гусейнов Г.Г., Гасымов В.А., Мамедов Х.С. К кристаллохимии сложных сульфидов РЗЭ. Баку, 1980. 18 с. (Препринт; № 25).

### References

1. Wu Yuandong., Nather Ch., Bensch W.  $\text{K}_3\text{Ln}(\text{AsS}_4)_2$  (Ln=Nd,Sm,Gd) : the first rare earth arsenate compounds with infinite  $[\text{Ln}(\text{AsS}_4)_2]^{3-}$  chains. *Inorg. chem.* 2006. V. 45 (22). P. 8835–8837.
2. Aitken J.A., Lekse J.W., Yao Zin-Lei. Synthesis, structures and Physico-chemical characterization of a noncentrosymmetric quaternary thioarsenate  $\text{EuCu}_2\text{SnS}_4$ . *J. Sol. St. Chem.* 2009. V. 181 (1). P. 141–146.
3. Burkhanova T.M., Solovieva A.V., Manina L.M. Phase equilibria in the  $\text{As-FeS-Ga}_2\text{S}_3$  system. *Bull. of the Tyum. St. Univ.* 2006. N 3. P. 8–15.
4. Christuk A.E., Wu.P., Ibers J.A. Crystal structure of  $\text{BaLaCuS}_3$  compounds. *J. Sol. St. Chem.* 1994. V. 110 (2). P. 330–334.
5. Sikerina N.V., Andreev O.V., Leven I.P. Interaction in  $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  (Ln=Gd, Er) systems and regularities of phase formation in the series of  $\text{SrS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  (La=Lu) systems. *J. Inorg. Chem.* 2008. V. 53 (4). P. 503–508.
6. Gulay L.D., Shemet V.Ya., Oleksyuk I.D. Investigation of the  $\text{R}_2\text{S}_3\text{-Cu}_2\text{S-PbS}$  (R=Y, Dy, Ho and Er) systems. *J. Alloys Comp.* 2007. V. 431 (1). P. 77–84.
7. Springer G. The Synthetic solid solution series  $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-BiCuPbS}_3$  smutinites-aykinites. *News Jh Miner. Monatsh.* 1971. N 1. P. 19–24.
8. Ohmasa M., Nowaski W.A. Redetermination of the crystal structure of aikinite ( $\text{Bi}_2\text{S}_2/\text{S/Cuiv PbVIII}$ ). *Z. Crystallogr.* 1970. V. 132 (1). P. 71–86.
9. Makovicky E., Makovicky M. Representation of composition in the bismuthinite-aikinite series. *Canad. Mineral.* 1978. V. 16 (2). P. 405–409.
10. Mumme W.G. The Crystal structure of krupkaite,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ , from the junomiet tenant green, northern-territory Australia. *Amer.Mineral.* 1975. V. 60 (2). P. 300–308.
11. Pobedimskaya E.A., Kaplunnik L.N., Petrova I.B. *And other Crystal chemistry of sulfides. Results of science and technology. Series of crystal chemistry.* M.: Publ. Hous. of the Acad. of Scienc. of the USSR. 1983. V. 17. 164 p.
12. Gasimov V.A., Mamedov Kh.S. On the crystal chemistry of intermediate phases of the vismudtin – aikinite ( $\text{Bi}_2\text{S}_3\text{-CuPbBi}_3$ ) system. *Azerb. Chem. Journ.* 1976. N 1. P. 121–125.
13. Kaplunnik L.N. Pobedimskaya E.A., Belov N.V. Crystal structure of lindströmite,  $\text{CuPbBi}_3\text{S}_6$ . *Crystallogr.* 1975. V. 10 (5). P. 1037–1039.
14. Eliseev A.A. Kuzmicheva G.M. Implementation of ordinary, rare multiple ratios in the crystal chemistry of chalcogenides of rare earth elements. *J. Inorg. chem.* 1979. V. 24 (1). P. 68–73.
15. Gasimov V.A., Gasimova G.Kh., Aliev O.M. Synthesis and physicochemical properties of  $\text{CuEuBi}_3\text{S}_6$ . *J. Chem. Probl.* 2003. N 4. P. 74–76.
16. Aliev O.M., Ismailova G.N., Gasimov V.A., Akhmedova N.R. Synthesis, growth of single crystals, structural features and physicochemical properties of derivative compounds from the mineral krupkaite // *Izv. Azerb. St. Pedag. Univ. Seri. of Nat. Scienc.* 2007. N 1. P. 69–75

17. Burger M.J., Khan T. Crystal structure of berterite  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ . *Amer. Mineral.* 1955. V. 4 (1). P. 226–238.
18. Gasimov V.A., Gasimova G.N., Aliev O.M. Synthesis and X-ray study of  $\text{FeNdSbS}_4$ , a Barthierian analogue. *Inorgan. Materials.* 2004. V. 40 (10). P. 1247–1248.
19. Aliev O.M., Gasimova G.N., Ragimova V.M., Gasimov V.A. Interaction in the  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$  –  $\text{FeNd}_2\text{S}_4$  system. *J. Chem. Prob.* 2005. N 30. P. 65–67.
20. Aliev O.M., Azhdarova D.S., Ragimova V.M., Maksudova T.F. Synthesis and physico-chemical properties of a lanthanide-containing analogue of the mineral berthierite  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ . *J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63 (3). P. 1–4.
21. Aliev O.M., Asadov M.M., Ajdarova D.S., Mammadov Sh.H., Ragimova V.M. Polythermal section  $\text{FeSb}_2\text{S}_4$ – $\text{FeSm}_2\text{S}_4$  of the  $\text{FeS}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_4$ – $\text{Sm}_2\text{S}_3$  system. *J. Inorg. Chem.* 2018. V. 63 (6). P. 833–836.
22. Smith P.P.K., Hyde B.G. The Homologous series  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ – $\text{PbS}$  Structures of diantimony dilead pentasulphide  $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$  and the related phase diantimony ditin pentasulphide  $\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{S}_5$ . *Acta Crystallogr.* 1983. V. 39 (8). P. 1498–1502.
23. Takeuchi Y., Takagi J. The Crystal structure of lillianite. *Acta Crystallogr.* 1972. V. 28 (3). P. 649–651.
24. Srikrishnan T., Nowacki W. A Redetermination of the crystal structure of cosalite,  $\text{Pb}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . *Z. Crystallogr.* 1974. V. 140 (1). P. 114–136.
25. Aliev O.M., Ismailova G.N. Synthesis and physicochemical properties of the compound  $\text{Eu}_2\text{Bi}_2\text{S}_5$ . *Izv. Azerb. St. Pedag. Univ. Nat. Scien. Ser.* 2006. N 2. P. 87–90.
26. Gasimov V.A., Aliev O.M., Ismailova G.N. Synthesis and X-ray study of  $\text{PbEuBi}_2\text{S}_5$  and  $\text{PbYbBi}_2\text{S}_5$  analogues of the mineral cosalite. *Azerb. Chem. zhur.* 2007. N 1. P. 116–117.
27. Kohatsu I., Wuensch B.J. The Crystal structure of aikinite,  $\text{PbCuBiS}_3$ . *Acta Crystallogr.* 1971. V. 27 (6). P. 1245–1252.
28. Edenharter A., Nowacki W., Takeuchi Y. Verfeinerung der kristallstruktur vo Bournonit  $[(\text{SbS}_3)_2 / \text{Cu}_2^{\text{IV}}\text{Pb}^{\text{VI}}\text{Pb}^{\text{VIII}}]$ . *Z. Crystallogr.* 1970. V. 131 (1). P. 397–417.
29. Kohatsu I., Wuensch B.J. The Crystal structure of gladi  $\text{Fe}$ ,  $\text{PbCuBi}_3\text{S}_6$ , a superstructure in the series  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ – $\text{PbCuBiS}_3$  (bismutninite–aikinite). *Acta Crystallogr.* 1976. V. 32 (11). P. 2401–2403.
30. Alieva R.A., Bayramova S.T., Aliev O.M. Phase equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{EuS}$ – $\text{Sb}_2\text{S}_3$  system. *Azerb. Chem. Journ.* 2010. N 2. P. 65–70.
31. Alieva R.A., Bairamova S.T., Aliev O.M., Ragimova B.M. Phase diagrams of the  $\text{CuSbS}_2$ – $\text{MS}$  ( $\text{M}=\text{Pb}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ) systems. *Inorgan. Mater.* 2010. V. 46 (7). P. 701–704.
32. Bairamova S.T., Bagieva M.R., Aliev O.M. Interaction in  $\text{CuAsS}_2$ – $\text{MeS}$  ( $\text{Me}=\text{Pb}$ ,  $\text{Eu}$ ,  $\text{Yb}$ ) systems. *Inorgan. Mater.* 2011. V. 47 (3). P. 1–4.
33. Bairamova S.T., Agapashaeva S.M., Aliev O.M. Synthesis, growth of single crystals and luminescent properties of  $\text{EuCuBiS}_3$ . *Proceedings of XXI Russian Youth. Conf. "Problems of Theoretical and Experimental Chemistry"*. Yekaterinburg, 2011. P. 316–317.
34. Aliev O.M., Bayramova S.T., Ajdarova D.S., Mammadov Sh.H., Ragimova V.M. Synthesis and properties of synthetic aikinite  $\text{PbCuBiS}_3$  analogies/ *J. Condensed Matter and Interphases.* 2020. V. 22 (2). P. 182–189.
35. Aliev O.M., Azhdarova D.S., Bayramova S.T., Ragimova V.M. Study of the  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{PbS}$ – $\text{Bi}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system along the sections  $\text{CuBiS}_2$ – $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ – $\text{PbCuBiS}_3$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$ – $\text{PbCuBiS}_3$ . *Intern. Journ. Appl. and Fundam. Res. (Scientific Journal)*. 2015. N 6. P. 465–468.
36. Bairamova S.T., Aliev O.M., Alieva R.A., Ragimova V.M. On structural analogues of the mineral aikinite  $\text{PbCuBiS}_3$ . *Materials of the XVII International Conf. "Physics of Strength and Plasticity of Materials"*. Samara, 2009. P. 114.
37. Edenharter A. Fortschritte auf dem Gebiete der kristallchemie der sulfosalze. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* 1976. V. 56 (1). P. 195–217.
38. Kostov I., Minacheva-Stefanova I. *Sulfide minerals*. M.: Mir, 1984. 281 p.

39. Alieva R.A., Bairamova S.T., Aliev O.M. Interaction in quasi-ternary systems  $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Nd, Gd, Er}$ ) and regularities of phase formation in a series of systems  $\text{PbS-Cu}_2\text{S-Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La-Er}$ ). *Report ANAS*. 2011. N 2. P. 142–145.
40. Bairamova S.T., Ragimova V.M., Agapashaeva S.M., Aliev O.M. Synthesis and properties of new quaternary compounds based on rare earth elements. *Azerb. Chem. Journ.* 2011. N 2. P. 142–145.
41. Aliev O.M., Azhdarova D.S., Agaeva R.M. Maksudova T.F., Ragimova V.M. Phase formation in the quasi-ternary  $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$  system. *Intern. J. of Appl. and Bas. Res.* 2016. N 12. P. 1482–1488.
42. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Maksudova T.F., Rakhimova V.M. Phase equilibria in systems  $\text{Cu}_2\text{S-PbCuSbS}_3$  and  $\text{CuSbS}_3\text{-Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11}$ . *Reps. NANA. Chem. Science*. 2016. N 1. P. 49–52.
43. Bayramova S.T., Bagieva M.R., Agapashaeva S.M., Aliev O.M. Synthesis and properties of structural analogues of the mineral burnonite. *Neorgan. Mater.* 2011. V. 47 (4). P. 1–4.
44. Aliyev O.M., Ajdarova D.S., Bayramova S.T., Ragimova V.M. Nonstoichiometry in  $\text{PbCuSbS}_3$  compound. *Azerb. Chem. Journ.* 2016. N 2. P. 51–54.
45. Aliev O.M., Azhdarova D.S., Agaeva R.M., Maksudova T.F. Phase formation in  $\text{Cu}_2\text{S}(\text{Sb}_2\text{S}_3, \text{PbSb}_2\text{S}_4, \text{Pb}_5\text{Sb}_4\text{S}_{11})\text{-PbCuSbS}_3$  sections in the  $\text{Cu}_2\text{S-PbS-Sb}_2\text{S}_3$  quasi-ternary system and physical properties of  $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{PbCuSbS}_3)$  solid solutions. *Inorg. Mater.* 2018. V. 54 (12). P. 1275–1280.
46. Morachevsky A.G., Sladkov I.B. *Thermodynamic calculations in metallurgy: Handbook*. Metallurgy. 1986. 136 p.
47. Eliseev A.A. Kuzmicheva G.M. Results of science and technology *Cryst. Chem. Ser.* 1976. N 11.
48. Huseynov G.G., Gasimov V.A., Mamedov Kh.S. *On the crystal chemistry of complex REE sulfides*. Preprint. 25. Baku, 1980. 18 p.

**Сведения об авторах:**

**Алиев Озбек Мисирхан** – доктор химических наук, профессор Института катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева (Баку, Азербайджан). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Мамедов Шарафат Гаджиага** – доктор PhD по химии, доцент Института катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Баку, Азербайджан). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Гасымов Вагиф Акбар** – кандидат химических наук, доцента Института катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Баку, Азербайджан). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Аждарова Дильбар Самед** – доктор химических наук, главный научный сотрудник Института катализа и неорганической химии имени академика М. Нагиева (Баку, Азербайджан). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Aliyev Ozbek M.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev (Baku, Azerbaijan). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Mammadov Sharafat H.** – PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev (Baku, Azerbaijan). E-mail: [azxim@mail.ru](mailto:azxim@mail.ru)

**Gasimov Vagif A.** – PhD in Chemistry, Associate Professor, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

**Azhdarova Dilbar S.** – Doctor of Chemical Sciences, Chief Researcher, Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry named after academician M. Nagiyev (Baku, Azerbaijan). E-mail: azxim@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.  
The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 24.01.2024; принята к публикации 05.11.2024  
The article was submitted 24.01.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 541.127: 542.92: 541.459

doi: 10.17223/24135542/35/2

## Влияние метильного заместителя в циклогексалиденовом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность

Надежда Михайловна Андрияшина<sup>1</sup>, Даниэль Видоевич Ристовски<sup>2</sup>,  
Станислав Анатольевич Грабовский<sup>3</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Уфимский институт химии УФИЦ РАН, Уфа, Россия

<sup>1</sup> andriyashina@anrb.ru

<sup>2</sup> ristovski.d@mail.ru

<sup>3</sup> stas\_g@anrb.ru

**Аннотация.** Геминальные бисгидропероксиды – важные соединения, которые используются в синтезе разнообразных биологически активных циклических пероксидов и инициаторов радикальной полимеризации. Эффективность процесса синтеза и применения данных соединений в значительной степени зависит от их строения и термической стабильности. Однако количественные данные о термической стабильности геминальных пероксидов немногочисленны. Ранее нами было проведено исследование термической стабильности циклогексалиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле. В настоящей работе мы продолжили изучение данного вопроса, исследовав влияние метильных заместителей в молекуле пероксида на его термоллиз в интервале температур от 100 до 170°C. Количественный анализ бисгидропероксидов проводился с использованием спектрофотометрического метода на основе образования триодид-ионов при взаимодействии гидропероксидных групп с иодид-ионами, что позволяет определять даже незначительные количества пероксидных соединений. В ходе исследования получены кинетические параметры распада 2-, 3- и 4-замещенных циклогексалиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле. Обнаружено, что константы скорости распада 4-метилпроизводного и циклогексалиден-1,1-бисгидропероксида практически идентичны. Однако чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметным становится эффект увеличения констант скорости. Используя полученные значения констант скорости термоллиза пероксидов, вычислены активационные параметры процесса. Установлено, что с увеличением энергии активации наблюдается увеличение предэкспоненциального множителя:  $E_a = (-13 \pm 4) + (4 \pm 1) \cdot \lg A$  ( $r = 0,992$ ). Аналогично происходит увеличение энthalпии активации с ростом энтропии активации:  $\Delta H^\ddagger = (41 \pm 6) + (0,9 \pm 0,2) \cdot \Delta S^\ddagger$  ( $r = 0,992$ ). Наличие компенсационного эффекта может указывать на общий механизм термоллиза изученных пероксидов.

**Ключевые слова:** пероксиды, термоллиз, кинетика, константы скорости, активационные параметры

**Для цитирования:** Андрияшина Н.М., Ристовски Д.В., Грабовский С.А. Влияние метильного заместителя в циклогексалиденовом фрагменте 1,1-бисгидропероксида на термическую стабильность // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 35–43. doi: 10.17223/24135542/35/2

## Effect of the methyl substituent in the cyclohexylidene fragment of 1,1-bishydroperoxide on thermal stability

Nadezhda M. Andriyashina<sup>1</sup>, Daniel V. Ristovski<sup>2</sup>, Stanislav Grabovsky<sup>3</sup>

<sup>1,2,3</sup> Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center,  
Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

<sup>1</sup> andriyashina@anrb.ru

<sup>2</sup> ristovski.d@mail.ru

<sup>3</sup> stas\_g@anrb.ru

**Abstract.** Geminal bis-hydroperoxides are important compounds used in the synthesis of various biologically active cyclic peroxides and radical polymerization initiators. The efficiency of synthesizing and utilizing these compounds largely depends on their structure and thermal stability. However, quantitative data on the thermal stability of geminal peroxides are scarce. Previously, we conducted a study on the thermal stability of cyclohexylidene 1,1-bis-hydroperoxide in benzonitrile. In this current study, we continued our investigation by examining the influence of methyl substituents within the peroxide molecule on its thermal decomposition within the temperature range of 100 to 170°C. Quantitative analysis of bis-hydroperoxides was carried out using a spectrophotometric method based on the formation of triiodide ions upon the interaction of hydroperoxide groups with iodide ions, allowing the detection of even minor amounts of peroxide compounds. During the study, kinetic parameters of the decomposition of 2-, 3-, and 4-substituted cyclohexylidene 1,1-bis-hydroperoxides in benzonitrile were obtained. It was found that the decomposition rate constants of the 4-methyl derivative and cyclohexylidene 1,1-bis-hydroperoxide are nearly identical. However, the closer the methyl group is to the peroxide fragments, the more noticeable the effect of increasing rate constants becomes. By using the obtained rate constant values for peroxide thermal decomposition, the activation parameters of the process were calculated. It was established that with an increase in activation energy, there's an increase in the pre-exponential factor:  $E_a = (-13 \pm 4) + (4 \pm 1) \cdot \lg A$  ( $r = 0.992$ ). Similarly, there's an increase in activation enthalpy with the growth of activation entropy:  $\Delta H^\ddagger = (41 \pm 6) + (0.9 \pm 0.2) \cdot \Delta S^\ddagger$  ( $r = 0.992$ ). The presence of a kinetic compensation effect may indicate a common mechanism for the thermal decomposition of the studied peroxides.

**Keywords:** peroxides, thermolysis, kinetics, rate constants, activation parameters

**For citation:** Andriyashina, N.M., Ristovski, D.V., Grabovsky, S.A. Effect of the methyl substituent in the cyclohexylidene fragment of 1,1-bishydroperoxide on thermal stability. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 35–43. doi: 10.17223/24135542/35/2

### Введение

Органические гидропероксиды и пероксиды являются реагентами, промежуточными и конечными продуктами в различных областях органической химии, начиная от радикальных процессов, полимеризации и заканчивая окислением. Многие гидропероксиды обладают биологически активными

свойствами или играют важную роль в качестве реакционноспособных интермедиатов в природных процессах. Гидропероксиды являются промежуточными соединениями в автоокислительном превращении полиненасыщенных жирных кислот и ДНК, приводящем к различным заболеваниям. Они интересны своей разнообразной биологической активностью, в том числе в качестве противомикробных, противоопухолевых, антипаразитарных агентов, ингибиторов ферментов и важных соединений для системы защиты растений [1–7]. После всемирного признания артемизинина как высокодействующего противомаларийного средства много новых органических пероксидов различных структурных типов синтезированы для разработки препаратов против малярии. Как следствие, обнаружено впечатляющее количество пероксидов с высокой активностью, поэтому включение пероксидной связи в структуры органических молекул является многообещающим подходом к созданию новых противомаларийных препаратов [8]. Геминальные бисгидропероксиды широко используются в синтезе различных циклических пероксидов – триоксанов, тетраоксанов, эндопероксидов и их ациклических аналогов с различными функциональными группами [9–16]. Как и многие другие органические пероксиды, 1,1-бисгидропероксиды предложено использовать в качестве инициаторов различных радикальных процессов. Однако широкое использование в качестве инициаторов ограничено отсутствием данных об их термической стабильности. Ранее нами была изучена термическая стабильность циклогексалиден-1,1-бисгидропероксида в бензонитриле [17]. В данной работе исследовано влияние метильных заместителей в цикле на термическую стабильность производных циклогексалиден-1,1-бисгидропероксида.

### Методическая часть

2-Метил-циклогексалиден-1,1-бисгидропероксид, 3-метил-циклогексалиден-1,1-бисгидропероксид и 4-метил-циклогексалиден-1,1-бисгидропероксид синтезировали из соответствующих кетонов [18]. Растворитель бензонитрил очищали по стандартным методикам [19],  $\beta$ -нафтол очищали возгонкой. Физико-химические константы используемых веществ соответствовали литературным данным [19]. Электронные спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Specord M40 Carl Zeiss JENA.

Термический распад пероксидов изучали в реакторе объемом 20 мл с обратным холодильником и капилляром для подачи инертного газа. В реактор помещали 5 мл раствора бисгидропероксида (5 ммоль/л) и  $\beta$ -нафтола (20 ммоль/л) в бензонитриле. Раствор, постоянно продуваемый инертным газом, помещали в термостат с заданной температурой и через определенные промежутки времени отбирали пробы для анализа на содержание бисгидропероксида. Количественный анализ бисгидропероксидов проводили спектрофотометрическим методом по триодид-ионам, образующимся при взаимодействии гидропероксидных групп с иодид-ионами [17, 20]. Метод позволяет определить малые количества пероксидных соединений, нижний предел определения  $1 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

## Результаты

Расхождение метилзамещенных циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле в присутствии ингибитора с высоким коэффициентом корреляции протекает по уравнению первого порядка (рис. 1). Константа скорости распада исследованных 1,1-бисгидропероксидов не зависит от концентрации в изученном диапазоне. По-видимому, для 1,1-бисгидропероксидов наиболее выгодным является образование внутримолекулярной водородной связи, так как влияние концентрации на константу скорости его распада отсутствует, в отличие от гидропероксидов [21, 22]. Рассчитанные значения констант скорости приведены в табл. 1. Используя полученные значения констант скорости термолитиза пероксидов вычислены активационные параметры процесса, представленные в табл. 2.

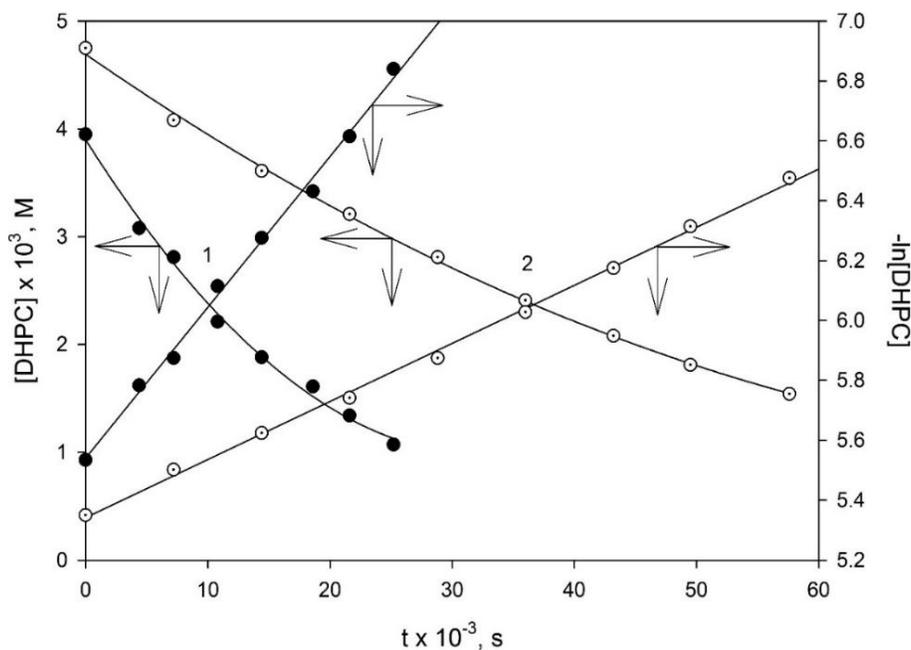


Рис. 1. Кинетические кривые распада 2- и 4-замещенных циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле при 130°C и их полулогарифмические анаморфозы; на графике отмечены как 1 и 2 соответственно

Константы скорости распада 4-метил производного и циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид близки. Однако чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметным становится эффект увеличения констант скорости. С увеличением энергии активации наблюдается увеличение предэкспоненциального множителя:  $E_a = (-13 \pm 4) + (4 \pm 1) \cdot \lg A$  ( $r = 0,992$ ). Аналогично происходит увеличение энтальпии активации с ростом энтропии активации:  $\Delta H^\ddagger = (41 \pm 6) + (0,9 \pm 0,2) \cdot \Delta S^\ddagger$  ( $r = 0,992$ ), так как  $\Delta G^\ddagger$

для исследованного ряда пероксидов изменяется незначительно. По-видимому, это свидетельствует об общем механизме термоллиза для изученной серии (рис. 2).

Таблица 1

**Зависимость кинетических параметров распада 1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле от положения метильного заместителя в цикле**

Пероксид	$t, ^\circ\text{C}$	$k \cdot 10^5, \text{c}^{-1}$
циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0,2
	120	0,9
	130	2,0
	140	4,0
	170	36,5
4-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0,16
	120	0,92
	130	1,9
	150	3,9
	160	8,6
	170	34,0
3-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0,2
	120	1,2
	130	2,4
	140	5,3
	150	10,6
	170	40,0
2-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	100	0,5
	120	2,8
	130	5,0
	140	11,4
	150	22,3
	170	71,0

Таблица 2

**Активационные параметры распада метилзамещенных 1,1-бисгидропероксидов в бензонитриле в интервале температур 100–170°C.**

Пероксид	$\lg A, (1/\text{c})$	$E_a, \text{ккал/моль}$	$\Delta S^\ddagger, \text{ккал}/(\text{моль} \cdot \text{K})$	$\Delta H^\ddagger, \text{ккал/моль}$	$\Delta G^\ddagger, \text{ккал/моль}$
циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	9,0	25,2	-19,3	24,6	30,3
2-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	8,2	23,0	-23,0	22,4	29,3
3-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	8,7	24,5	-20,7	23,9	30,1
4-метил-циклогексиден-1,1-бисгидропероксид	8,9	25,0	-20,0	24,4	30,3

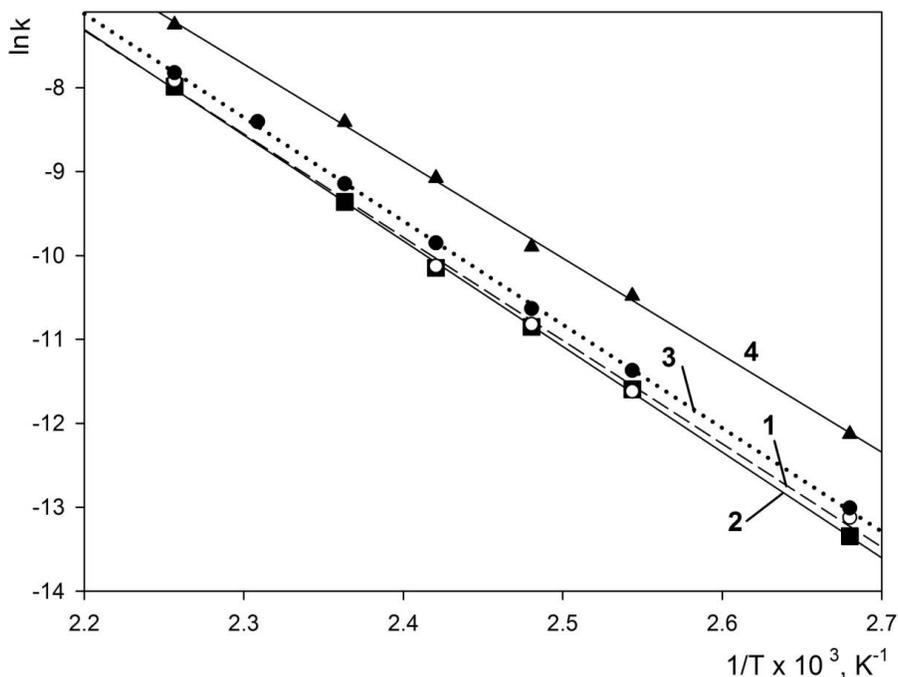


Рис. 2. Экспериментальная зависимость константы скорости распада от температуры в координатах  $\ln k - 1/T \cdot 10^3$ ; на графике отмечены незамещенный циклогексилиден-1,1-бисгидропероксид и 4-, 3-, 2-замещенные пероксиды цифрами 1–4 соответственно

### Выводы

Изучена термическая стабильность 2-, 3- и 4-метилзамещенных циклогексилиден-1,1-бисгидропероксидов в интервале температур 100–170°C, определены константы скорости и рассчитаны активационные параметры. Обнаружено, что чем ближе метильная группа расположена к пероксидным фрагментам, тем более заметным становится эффект увеличения констант скорости. Наличие кинетического компенсационного эффекта может указывать на общий механизм термоллиза изученных пероксидов.

### Список источников

- Li Y., Hao H.-D., Zhang Q., Wu Y. A Broadly Applicable Mild Method for the Synthesis of gem-Diperoxides from Corresponding Ketones or 1,3-Dioxolanes // *Organic Letters*. 2009. Vol. 11, № 7. P. 1615–1618.
- Kitis M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review // *Environment International*. 2004. Vol. 30, № 1. P. 47–55.
- Luukkonen T., Pehkonen S. O. Peracids in water treatment: A critical review // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2017. Vol. 47, № 1. P. 1–39.
- Chaturvedi D., Goswami A., Saikia P.P., Barua N.C., Rao P.G. Artemisinin and its derivatives: a novel class of anti-malarial and anti-cancer agents // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39, № 2. P. 435–454.

5. Dembitsky V.M. Bioactive peroxides as potential therapeutic agents // *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2008. Vol. 43, № 2. P. 223–251.
6. Panic G., Duthaler U., Speich B., Keiser J. Int. J. Repurposing drugs for the treatment and control of helminth infections // *Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. 2014. Vol. 4, № 3. P. 185–200.
7. Muraleedharan K.M., Avery M.A. Progress in the development of peroxide-based anti-parasitic agents // *Drug Discovery Today*. 2009. Vol. 14, № 15-16. P. 793–803.
8. Zmitek K., Zupan M., Iskra J.  $\alpha$ -Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of gem-dihydroperoxide and perketal derivatives // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007. Vol. 5. P. 3895–3908.
9. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Kutkin A.V. A new oxidation process. Transformation of gem-bishydroperoxides into esters // *Central European Journal of Chemistry*. 2006. Vol. 4 (2). P. 207–215.
10. Das B., Veeranjanyulu B., Krishnaiah M., Balasubramanyam P. Synthesis of gem-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*. 2008. Vol. 284. P. 116–119.1
11. Dong Y. Synthesis and Antimalarial Activity of 1,2,4,5-Tetraoxanes // *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2002. Vol. 2, № 2. P. 113–123.
12. Terent'ev A.O., Kutkin A.V., Starikova Z.A. et al. New Preparation of 1,2,4,5-Tetraoxanes // *Synthesis*. 2004. № 14. P. 2356–2366.
13. Amewu R., Stachulski A.V., Ward S.A. et al. Design and synthesis of orally active dispiro 1,2,4,5-tetraoxanes; synthetic antimalarials with superior activity to artemisinin // *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2006. Vol. 4, № 24. P. 4431–4436.
14. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Tursina A.I. et al. Synthesis of Cyclic Peroxides Containing the Si-gem-bisperoxide Fragment. 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-3-siloxanes as a New Class of Peroxides // *Organic Chemistry*. 2008. Vol. 73, № 8. P. 3169–3174.
15. Ghorai P., Dussault P.H., Hu C. Synthesis of Spiro-bisperoxyketals // *Organic Letters*. 2008. Vol. 10, № 12. P. 2401–2404.
16. Hamada Y., Tokuhara H., Masuyama A. et al. Synthesis and Notable Antimalarial Activity of Acyclic Peroxides, 1-(Alkyldioxy)-1-(methyldioxy)cyclododecanes // *Medicinal Chemistry*. 2002. Vol. 45, № 6. P. 1374–1378.
17. Andriyashina N.M., Grabovskii S.A., Safiullin R.L. Decomposition Kinetics of 1,1 -Dihydroperoxycyclohexane in Some Organic Solvents // *Letters in Organic Chemistry*. 2023. Vol. 20, № 3. P. 193–196.
18. Terent'ev A.O., Platonov M.M., Ogibin Y.N., Nikishin G.I. Convenient synthesis of geminal bishydroperoxides by the reaction of ketones with hydrogen peroxide // *Synthetic Communications*. 2007. Vol. 37, № 8. P. 1281–1287.
19. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М. : Иностр. лит., 1958. 518 с.
20. Сафиуллин Р.Л., Еникеева, Л.Р., Серенко, С.Ю. и др. Окисление олефинов алкансульфонаткислотами // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 1991. № 2. С. 333–337.
21. Кнорре Д.Г., Эмануэль Н.М. Водородная связь в кинетике химических реакций // *Успехи химии*. 1955. Т. 24, № 3. С. 275–301.
22. Исупова А.М., Андрияшина Н.М., Грабовский С.А. и др. Термолиз 2-[4-(хлор-трет-бутил)фенил]пропан-2-ил-гидропероксида: кинетика и механизм // *Нефтехимия*. 2007. Т. 47, № 5. С. 385–388.

## References

1. Li, Y.; Hao, H.-D.; Zhang, Q.; Wu, Y. A Broadly Applicable Mild Method for the Synthesis of gem-Diperoxides from Corresponding Ketones or 1,3-Dioxolanes. *Organic Letters*. 2009, v. 11, no. 7, pp. 1615–1618.

2. Kitis, M. Disinfection of wastewater with peracetic acid: a review. *Environment International*. 2004, v. 30, no. 1, pp. 47–55.
3. Luukkonen, T.; Pehkonen S. O. Peracids in water treatment: A critical review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2017, v. 47, no. 1, pp. 1–39.
4. Chaturvedi, D.; Goswami, A.; Saikia, P. P.; Barua, N. C.; Rao P. G. Artemisinin and its derivatives: a novel class of anti-malarial and anti-cancer agents. *Chemical Society Reviews*. 2010, v. 39, no. 2, pp. 435–454.
5. Dembitsky, V. M. Bioactive peroxides as potential therapeutic agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2008, v. 43, no. 2, pp. 223–251.
6. Panic, G.; Duthaler, U.; Speich, B.; Keiser, J. Int. J. Repurposing drugs for the treatment and control of helminth infections. *Parasitology: Drugs and Drug Resistance*. 2014, v. 4, no. 3, pp. 185–200.
7. Muraleedharan, K. M.; Avery M. A. Progress in the development of peroxide-based anti-parasitic agents. *Drug Discovery Today*. 2009, v. 14, no. 15–16, pp. 793–803.
8. Zmitek, K.; Zupan, M.; Iskra, J.  $\alpha$ -Substituted organic peroxides: synthetic strategies for a biologically important class of gem-dihydroperoxide and perketal derivatives. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2007, v. 5, pp. 3895–3908.
9. Terent'ev, A.O.; Platonov, M.M.; Kutkin, A.V. A new oxidation process. Transformation of gem-bishydroperoxides into esters. *Central European Journal of Chemistry*. 2006, v. 4(2), pp. 207–215.
10. Das, B.; Veeranjanyulu, B.; Krishnaiah, M.; Balasubramanyam, P. Synthesis of gem-dihydroperoxides from ketones using silica-supported sodium hydrogen sulfate as a heterogeneous catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemica*. 2008, v. 284, pp. 116–119.
11. Dong, Y. Synthesis and Antimalarial Activity of 1,2,4,5-Tetraoxanes. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*. 2002, v. 2, no. 2, pp. 113–123.
12. Terent'ev, A. O.; Kutkin, A. V.; Starikova, Z. A. et al. New Preparation of 1,2,4,5-Tetraoxanes. *Synthesis*. 2004, no. 14, pp. 2356–2366.
13. Amewu, R.; Stachulski, A. V.; Ward, S. A. et al. Design and synthesis of orally active dispiro 1,2,4,5-tetraoxanes; synthetic antimalarials with superior activity to artemisinin. *Organic & Biomolecular Chemistry*. 2006, v. 4, no. 24, pp. 4431–4436.
14. Terent'ev, A. O.; Platonov, M. M.; Tursina, A.I. et al. Synthesis of Cyclic Peroxides Containing the Si-gem-bisperoxide Fragment. 1,2,4,5,7,8-Hexaoxa-3-silolananes as a New Class of Peroxides. *Organic Chemistry*. 2008, v. 73, no. 8, pp. 3169–3174.
15. Ghorai, P.; Dussault, P. H.; Hu, C. Synthesis of Spiro-bisperoxyketals. *Organic Letters*. 2008, v. 10, no. 12, pp. 2401–2404.
16. Hamada, Y.; Tokuhara, H.; Masuyama, A. et al. Synthesis and Notable Antimalarial Activity of Acyclic Peroxides, 1-(Alkyldioxy)-1-(methyldioxy)cyclododecanes. *Medicinal Chemistry*. 2002, v. 45, no. 6, pp. 1374–1378.
17. Andriyashina, N.M.; Grabovskii, S.A.; Safiullin, R.L. Decomposition Kinetics of 1,1-Dihydroperoxycyclohexane in Some Organic Solvents. *Letters in Organic Chemistry*. 2023, v. 20, no 3, pp. 193–196.
18. Terent'ev, A. O.; Platonov, M. M.; Ogibin, Y. N.; Nikishin, G. I. Convenient synthesis of geminal bishydroperoxides by the reaction of ketones with hydrogen peroxide. *Synthetic Communications*. 2007, v. 37, no. 8, pp. 1281–1287.
19. Weisberger, A.; Proskauer, E.; Riddick, D.J.; Tups, E. *Organicheskie rastvoritel'nyye* [Organic solvents]. Moskva. Inostrannaya literatura, 1958, 518 p. (in Russian)
20. Safiullin, R. L.; Enikeeva, L.R.; Serenko, S. U. et al. Okislenie olifinov alkansulfonadkislottami [Oxidation of olefins by alkanesulfonadacids]. *Izvestia Akademii nauk. Seria himicheskaya*. 1991, № 2, 333 p. (in Russian)
21. Knorre D. G., Emmanuel N. M. Vodородnaya svaz' v kinetike himicheskikh reaktsiy [Hydrogen bonding in the kinetics of chemical reactions]. *Uspehi himii*. 1955, v 24, pp. 275–301. (in Russian)

22. Usupova A. M., Andriyashina N. M., Grabovsky S. A., Galin F. Z., Kabalnova N. N. Termoliz 2-[4-(hlor-tret-butil)fenil]propan-2-il-gidroperoksida: kinetika i mehanizm [Thermolysis of 2-[4-(chloro-tert-butyl)phenyl]propane-2-yl-hydroperoxide: kinetics and mechanism]. *Neftehimia*. 2007, v 47, № 5, pp. 385–388. (in Russian)

**Сведения об авторах:**

**Андрияшина Надежда Михайловна** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории химической кинетики Уфимского института химии УФИЦ РАН (Уфа, Россия). E-mail: andriyashina@anrb.ru

**Ристовски Даниэль Видоевич** – аспирант, инженер лаборатории химической кинетики Уфимского института химии УФИЦ РАН (Уфа, Россия). E-mail: ristovski.d@mail.ru

**Грабовский Станислав Анатольевич** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химической кинетики Уфимского института химии УФИЦ РАН (Уфа, Россия). E-mail: stas\_g@anrb.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Andriyashina Nadezhda M.** – PhD in Chemistry, Scientific Employee, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: andriyashina@anrb.ru

**Ristovski Daniel V.** – Graduate Student, Engineer, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: ristovski.d@mail.ru

**Grabovsky Stanislav A.** – PhD in Chemistry, Senior Scientific Employee, Ufa Institute of Chemistry, Ufa Federal Research Center, Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: stas\_g@anrb.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 23.05.2024; принята к публикации 05.11.2024*  
*The article was submitted 23.05.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 665.632:544.47:544.344:547.52

doi: 10.17223/24135542/35/3

## **Влияние добавки лантана на физико-химические и каталитические свойства $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды**

**Антон Александрович Восмериков<sup>1</sup>,  
Андрей Александрович Степанов<sup>2</sup>,  
Людмила Николаевна Восмерикова<sup>3</sup>,  
Александр Владимирович Восмериков<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3, 4</sup> *Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук,  
Томск, Россия*

<sup>4</sup> *Томский государственный университет, Томск, Россия*

<sup>1</sup> *antonvosmerikov@gmail.com*

<sup>2</sup> *stepanov@ipc.tsc.ru*

<sup>3</sup> *lkplu@ipc.tsc.ru*

<sup>4</sup> *pika@ipc.tsc.ru*

**Аннотация.** Изучено влияние концентрации и способа введения лантана на физико-химические и каталитические свойства  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Установлено, что модифицирование оксида алюминия лантаном методом пропитки приводит к снижению удельной поверхности катализатора и увеличению размера пор катализатора. Исследование кислотных свойств показало, что способ введения и концентрация лантана приводят к изменению кислотных свойств  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что при введении лантана в оксид алюминия происходит повышение активности и селективности катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Наиболее эффективным катализатором данного процесса является  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащий 4,0% La, введенного методом пропитки. Селективность образования олефиновых углеводородов на нем при температуре реакции 650°C составляет 63,3% при степени превращения пропана 58%.

**Ключевые слова:** пропан, оксид алюминия, модифицирование, олефиновые углеводороды, дегидрирование, кислотность

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 24-23-00386, <https://rscf.ru/project/24-23-00386/>).

**Для цитирования:** Восмериков А.А., Степанов А.А., Восмерикова Л.Н., Восмериков А.В. Влияние добавки лантана на физико-химические и каталитические свойства  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 44–54. doi: 10.17223/24135542/35/3

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/3

## The effect of lanthanum additive on the physicochemical and catalytic properties of $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons

Anton A. Vosmerikov<sup>1</sup>, Andrey A. Stepanov<sup>2</sup>,  
Ludmila N. Vosmerikova<sup>3</sup>, Alexander V. Vosmerikov<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3, 4</sup> *Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tomsk, Russia*

<sup>4</sup> *Tomsk State University, Tomsk, Russia*

<sup>1</sup> *antonvosmerikov@gmail.com*

<sup>2</sup> *stepanov@ipc.tsc.ru*

<sup>3</sup> *lkplu@ipc.tsc.ru*

<sup>4</sup> *pika@ipc.tsc.ru*

**Abstract.** The effect of lanthanum concentration and introduction method on the physicochemical and catalytic properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons was studied. It was found that modification of aluminum oxide with lanthanum by impregnation method resulted in decrease of the specific surface of the catalyst and increase of the pore size of the catalyst. Acid testing showed that the mode of administration and the concentration of lanthanum resulted in a change in the acid properties of the  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It has been found that the addition of lanthanum to alumina increases the activity and selectivity of the catalyst during the conversion of propane to olefinic hydrocarbons. The most effective catalyst of this process is  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> containing 4.0 % La introduced by impregnation method. Selectivity of olefin hydrocarbons formation on it at the reaction temperature of 650 °C is 63.3 %, with the propane conversion degree of 58 %.

**Keywords:** propane, aluminum oxide, modification, olefinic hydrocarbons, dehydrogenation, acidity

**Acknowledgments:** The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation (project № 24-23-00386, <https://rscf.ru/project/24-23-00386/>).

**For citation:** Vosmerikov, A.A., Stepanov, A.A., Vosmerikova, L.N., Vosmerikov, A.V. The effect of lanthanum additive on the physicochemical and catalytic properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the process of propane conversion into olefin hydrocarbons. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 44–54. doi: 10.17223/24135542/35/3

### Введение

Низшие олефины C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> являются сырьем для получения широкого спектра нефтехимических продуктов: полиолефинов, спиртов, каучуков, компонентов моторных топлив и др. [1–2]. Существует множество различных подходов к синтезу этих соединений, которые отличаются выбором сырья, катализатора и условий проведения процесса. Паровой крекинг (SC) и жидкостно-

каталитический крекинг (FCC) в настоящее время являются наиболее распространенными способами получения олефинов [3]. Технологии прямого или окислительного дегидрирования метанола в олефины, алканов или окислительного дегидрирования обладают большим потенциалом для удовлетворения растущего спроса на пропилен. Среди этих технологий большое внимание привлекает процесс дегидрирования пропана (PDH), рассматриваемый как потенциальный и высокоэффективный путь получения пропилена [4–5]. Один из эффективных способов реализации этого процесса – использование катализаторов на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , которые обеспечивают высокую селективность его протекания. При этом последние исследования направлены на улучшение характеристик этих катализаторов путем их модифицирования различными добавками.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) – важная и неотъемлемая составная часть многих современных каталитических систем. Как в свободном, так и в оксидном состоянии РЗЭ активно исследуются в качестве структурных и электронных промоторов для улучшения активности, селективности и термической стабильности катализаторов дегидрирования [6–9]. Основная их роль заключается в улучшении термической стабильности и изменении кислотно-основных свойств носителей при взаимодействии металла с носителем. Одним из перспективных направлений исследований является модифицирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  лантаном, который вводится в структуру оксида алюминия с целью изменения его поверхностных и кислотно-основных свойств. Лантан как редкоземельный элемент способен стабилизировать структуру катализатора, уменьшить образование коксовых отложений и повысить его активность и термическую устойчивость [10]. Цель данной работы – исследование физико-химических и каталитических свойств La-содержащих катализаторов, полученных на основе  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в процессе дегидрирования пропана.

### **Материалы и методы**

Для приготовления катализаторов использовали  $\gamma$ -форму оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), полученную термической обработкой псевдобемита ( $\text{AlOOH}$ , производитель ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). Модифицирование оксида алюминия лантаном проводили следующими способами:

1) пропиткой оксида алюминия водным раствором азотнокислого лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ); концентрация лантана (в пересчете на металл) варьировала от 2,0 до 8,0 мас. %.

2) механическим смешением оксида алюминия и азотнокислого лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ );

3) ионным обменом с использованием водного раствора азотнокислого лантана ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

Концентрация лантана в образцах, приготовленных вторым и третьим способами, составляла 4,0 мас. % в каждом образце.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществлялся на дифрактометре DISCOVER D8 (Bruker) с использованием монохромного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения и Lynx-Eye-детектора в диапазоне углов  $2\theta = 10\text{--}80^\circ$  с шагом  $0,02^\circ$  для идентификации фаз и определения относительной кристалличности.

Тестирование кислотных свойств катализаторов проводили методом термoprogramмированной десорбции (ТПД) аммиака. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора. Силу кислотных центров оценивали по температурам максимумов пиков на термодесорбционных кривых.

Структурные характеристики катализаторов определяли методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) из данных низкотемпературной ( $-196^\circ\text{C}$ ) адсорбции азота, полученных с использованием автоматического газоадсорбционного анализатора Sorbtometer M (ЗАО «КАТАКОН», Россия). Объем и размер пор образцов рассчитывали с помощью модели ВЈН (Varett–Joynер–Halenda) из данных изотерм адсорбции и десорбции. Расчет характеристик пористой структуры катализаторов проводили с использованием программного обеспечения прибора.

Испытания полученных катализаторов в процессе превращения пропана проводили на стендовой установке проточного типа при температурах реакции 550, 575, 600, 625 и  $650^\circ\text{C}$ , объемной скорости подачи исходного сырья  $500\text{ ч}^{-1}$  и атмосферном давлении. Объем загружаемого в реактор катализатора составлял  $3\text{ см}^3$ , а размер его частиц  $0,5\text{--}1,0\text{ мм}$ . Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом с использованием хроматографа «Хроматэк-Кристалл 5000.2», оборудованного детектором по теплопроводности и пламенно-ионизационным детектором. Расчет конверсии исходного сырья и селективности образования продуктов реакции проводили, используя данные хроматографического анализа углеводородного состава образующихся продуктов.

## Результаты и обсуждение

Рентгеновские спектры исходного образца и образцов, модифицированных La, представлены на рис. 1. Все образцы характеризуются наличием четырех характерных для фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  пиков: при  $\sim 37,8^\circ$ ,  $\sim 39,5^\circ$ ,  $\sim 45,8^\circ$  и  $\sim 67,3^\circ$ , указывающих на то, что кристаллическая фаза носителя не претерпевает изменений после его пропитки раствором соли азотнокислого лантана. При этом дифракционные пики, соответствующие La, не обнаружены с помощью метода РФА. Отсутствие характерных пиков оксида лантана на дифрактограммах позволяет предположить, что  $\text{La}_2\text{O}_3$  либо включен в структуру  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , либо сильно диспергирован на поверхности оксида алюминия, и поэтому его не удастся обнаружить с помощью рентгеновской дифракции.

Исследования кислотных свойств полученных образцов показали, что исходный  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает двумя типами кислотных центров с температурами максимума десорбции аммиака 150 и  $360^\circ\text{C}$ . Суммарная концентрация

кислотных центров составляет 246 мкмоль/г, и наибольшее их количество приходится на слабые кислотные центры (149 мкмоль/г) (табл. 1).

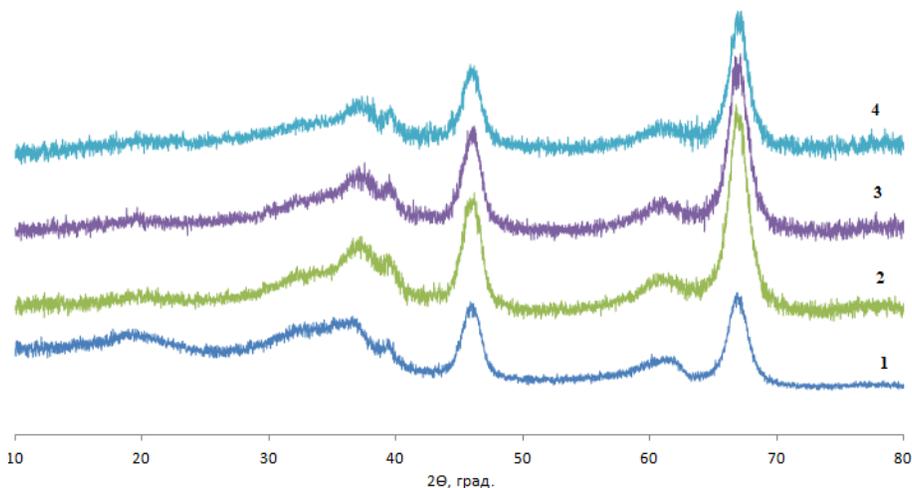


Рис. 1. Дифрактограммы исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1) и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащего 2,0 (2), 4,0 (3) и 8,0 (4) мас. % лантана

Таблица 1

**Кислотные характеристики La-содержащих катализаторов**

Катализатор (способ введения)	$T_{\text{макс.}}, ^\circ\text{C}$		Концентрация, мкмоль/г		
	$T_I$	$T_{II}$	$C_I$	$C_{II}$	$C_{\Sigma}$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	150	360	149	97	246
2,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пропитка)	145	370	176	117	293
4,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пропитка)	140	360	142	81	223
8,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (пропитка)	135	360	137	51	188
4,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ион. обмен)	160	380	162	88	250
4,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (мех. смеш.)	140	360	144	87	231

*Примечание.*  $T_I$ ,  $T_{II}$  – температуры максимумов низко- и высокотемпературных пиков на термодесорбционных кривых;  $C_I$ ,  $C_{II}$  и  $C_{\Sigma}$  – концентрации слабых и сильных кислотных центров и их сумма соответственно.

При модифицировании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  лантаном методом пропитки сила высокотемпературных кислотных центров, о которой можно судить по температурным максимумам десорбционных пиков, либо незначительно увеличивается для образца 2,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , либо не изменяется для остальных образцов. При этом сила слабых кислотных центров с увеличением содержания лантана в катализаторе снижается, о чем свидетельствует смещение максимума низкотемпературных пиков в область более низких температур. При добавлении к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  2,0% лантана (2,0% La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) наблюдается увеличение концентрации как слабых, так и сильных кислотных центров, что указывает на образование новых кислотных центров. Увеличение содержания лантана в катализаторе до 4,0% и более приводит к снижению суммарной концентрации

его кислотных центров (до 223 мкмоль/г для образца 4,0% La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и до 188 мкмоль/г для образца 8,0% La/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), преимущественно за счет уменьшения концентрации сильных кислотных центров. Это указывает на то, что при высоких концентрациях лантана начинается происходить агрегация его частиц на поверхности оксида алюминия, что приводит к частичной блокировке его кислотных центров.

Катализаторы, содержащие 4,0% лантана, введенного пропиткой и механическим смешением, характеризуются наличием кислотных центров одинаковой силы, и они содержат практически одинаковое их количество. Оксид алюминия, модифицированный лантаном методом ионного обмена, содержит кислотные центры, имеющие большую силу по сравнению с образцами, полученными другими способами, что свидетельствует о более сильной адсорбции аммиака на поверхности этого катализатора, возможно, из-за более равномерного распределения лантана на его поверхности.

Таким образом, модифицирование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лантаном приводит к изменению его кислотных свойств, при этом влияние оказывают как способ введения, так и концентрация лантана. Добавление к оксиду алюминия 2,0% лантана методом пропитки усиливает его кислотные характеристики, а с последующим увеличением содержания лантана в  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> происходит снижение его кислотности. Ионный обмен способствует более равномерному распределению лантана на поверхности носителя, приводя к повышению его кислотности.

Для изучения влияния модифицирования оксида алюминия лантаном были исследованы текстурные свойства полученных образцов (табл. 2). Исходный  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> представляет собой мезопористый образец с величиной удельной поверхности 205 м<sup>2</sup>/г и размером пор 1,8 нм. Удельная поверхность La-содержащих катализаторов, приготовленных методом пропитки, постепенно уменьшается по мере роста концентрации лантана, что сопровождается также снижением площади поверхности мезопор.

Таблица 2

**Структурные свойства La-содержащих катализаторов**

Катализатор	Площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г)			V <sub>общ.</sub> (см <sup>3</sup> /г)	V <sub>мез.</sub> (см <sup>3</sup> /г)	Размер пор, нм
	По БЭТ	мезопор	микропор			
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	205	200	5	0,09	0,09	1,8
2,0 % La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка)	205	200	5	0,09	0,09	1,9
4,0 % La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка)	184	180	4	0,08	0,08	1,9
8,0 % La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка)	170	166	4	0,08	0,08	1,8
4,0 % La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ион. обмен)	190	189	1	0,08	0,08	1,7
4,0 % La/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мех. смеш.)	182	181	1	0,08	0,08	1,7

В то же время площадь поверхность микропор остается практически неизменной и незначительной во всех образцах, что свидетельствует об

отсутствии выраженной микропористости. Размер пор несколько увеличивается с ростом концентрации лантана в катализаторе, что указывает на образование более крупных пор в его структуре. Катализаторы, приготовленные методами ионного обмена и механического смешения, характеризуются близкими структурными свойствами. Таким образом, полученные данные показывают, что добавление различного количества лантана к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и выбор метода его введения влияют на текстурные характеристики катализаторов.

Каталитические свойства La-содержащих катализаторов исследованы в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды в интервале температур от 550 до 650°C (табл. 3).

Таблица 3

**Влияние температуры на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды на La-содержащих катализаторах**

Катализатор	T, °C	X, %	Y, %	Селективность, % мас.						
				H <sub>2</sub>	Алканы C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	Этилен	Пропилен	Алкены C <sub>4</sub>	Алканы C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	Арены
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	3	2,2	2,3	17,3	20,9	46,1	–	3,5	9,9
	600	27	19,1	3,8	21,5	8,3	60,4	2,1	1,2	2,7
	650	52	30,7	3,5	34,3	17,1	40,7	1,2	0,8	2,4
2,0 % La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	5	4,0	2,9	10,8	12,7	68,1	–	1,5	3,9
	575	15	12,6	3,4	11,7	11,4	71,1	0,5	0,4	1,4
	600	27	21,2	3,7	17,0	12,9	64,5	0,7	0,2	0,9
	625	43	29,6	3,8	26,4	16,0	52,2	0,8	0,1	0,7
	650	55	34,9	3,3	32,8	21,3	41,0	1,0	0,1	0,5
4,0 % La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	6	5,3	3,3	9,3	9,7	74,9	–	1,2	1,5
	575	15	12,5	3,6	11,8	11,4	70,7	0,8	0,4	1,3
	600	29	22,3	3,6	17,4	12,5	64,4	0,9	0,2	1,0
	625	47	31,9	3,6	25,7	14,3	54,5	1,0	0,1	0,8
	650	58	36,2	3,3	32,6	20,3	42,1	1,0	0,1	0,6
8,0 % La/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	550	5	3,9	3,1	10,7	12,9	69,2	–	1,6	2,5
	575	17	14,0	3,7	10,9	9,1	74,2	0,5	0,4	1,2
	600	25	19,1	4,2	20,1	13,8	60,4	0,6	0,2	0,9
	625	38	26,0	4,0	27,2	18,6	48,5	0,7	0,2	0,8
	650	53	33,9	3,2	32,2	22,7	40,3	1,0	0,1	0,5

Примечание. T – температура реакции; X – конверсия; Y – выход олефинов.

Основными продуктами превращения пропана на исследуемых катализаторах являются метан, этан, этилен и пропилен. В незначительном количестве присутствуют водород, алкены C<sub>4</sub>, алканы C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> и ароматические углеводороды. На исходном  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  заметное превращение пропана начинается при температуре реакции 600°C. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и выхода олефиновых углеводородов, которые при 650°C достигают соответственно 52 и 30,7%. Добавление к оксиду алюминия 2,0% лантана приводит к повышению

конверсии пропана и выхода олефиновых углеводородов. При повышении содержания лантана в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  до 4,0% происходит дальнейший рост общей активности катализатора и увеличение выхода олефиновых углеводородов. Максимальные значения конверсии пропана и выхода олефинов достигаются на катализаторе 4,0%  $\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и составляют при 650°C соответственно 58 и 36,2%. В составе образующихся олефиновых углеводородов преобладает пропилен, селективность образования которого составляет 42,1%. При увеличении содержания лантана в катализаторе до 8,0% конверсия несколько снижается, что указывает на образование крупных оксидных частиц лантана, блокирующих активные центры катализатора. Кроме того, на образце 8,0%  $\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается снижение селективности образования олефиновых углеводородов, что связано с ростом образования побочных продуктов в результате изменения направления протекания основного процесса.

Известно, что способ введения промотирующей добавки в катализатор оказывает влияние на его активность и селективность в нефтехимических процессах [11–13]. Так, равномерное распределение добавки на поверхности катализатора способствует увеличению числа его активных центров, что повышает степень превращения исходного алкана и селективность образования олефинов. С другой стороны, определенный способ введения добавки может привести и к ухудшению эффективности работы катализатора, что выражается в снижении образования целевого продукта. Таким образом, установление наиболее оптимального метода введения промотирующей добавки в катализатор является важным фактором для достижения высоких показателей всего процесса.

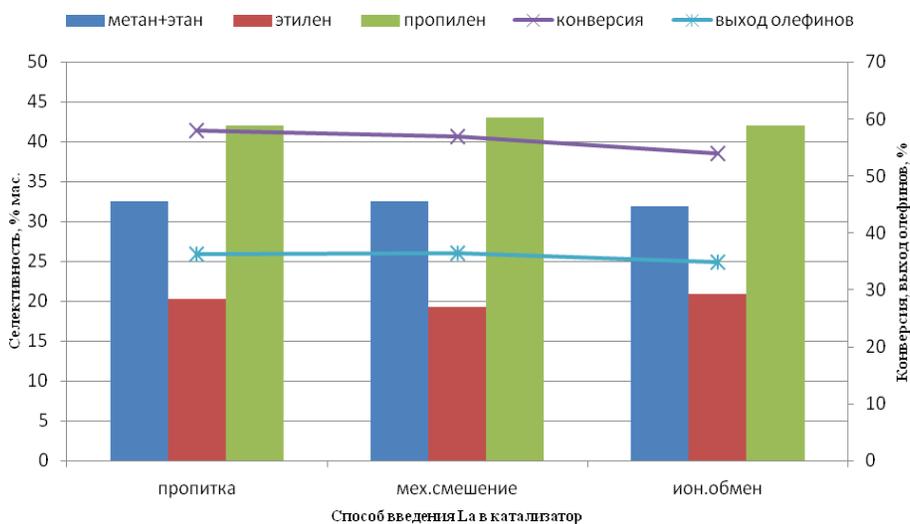


Рис. 2. Сравнительные показатели каталитических свойств образцов 4,0%  $\text{La}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных различными способами, в процессе превращения пропана при температуре реакции 650°C

Для исследования влияния способа модифицирования  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  лантаном на его каталитические свойства были приготовлены тремя различными способами образцы, содержащие одинаковое количество лантана – 4,0 мас. %, т.е. концентрацию лантана, введенного в катализатор методом пропитки, при которой наблюдалось образование наибольшего количества целевого продукта. На рис. 2 приведены сравнительные характеристики активности и селективности образцов 4,0% La/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученных различными способами, в процессе превращения пропана при температуре реакции 650°C.

Как видно из представленных данных, способ введения лантана в оксид алюминия в данном конкретном случае не оказывает существенного влияния на основные показатели процесса превращения пропана в олефиновые углеводороды. Это свидетельствует о том, что для улучшения дегидрирующей способности оксида алюминия лантан можно добавлять к нему любым из трех рассмотренных способов.

### **Выводы**

Таким образом, проведенные исследования показали, что модифицирование оксида алюминия лантаном способствует повышению активности катализатора в процессе превращения пропана в олефиновые углеводороды. Наиболее эффективным катализатором для данного процесса является  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , содержащий 4,0% La, введенного методом пропитки. Селективность образования олефиновых углеводородов на нем при температуре реакции 650°C составляет 63,3% при степени превращения пропана 58%. Обнаруженные изменения каталитических свойств  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от концентрации лантана в катализаторе могут быть связаны с различиями в его распределении на поверхности оксида алюминия и взаимодействии промотора с активными центрами катализатора. Способ введения лантана в катализатор при одинаковой его концентрации (4,0 мас. %) несущественно влияет на основные показатели процесса превращения пропана.

### **Список источников**

1. Zimmermann H., Walz R. Ethylene // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2000. P. 465–529.
2. Платэ Н.В., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М. : МАИК Наука / Интерпериодика, 2002. 696 с.
3. Akah A., Williams J., Ghrami M. An overview of light olefins production via steam enhanced catalytic cracking // Catal. Surv. 2019. Vol. 23. P. 265–276.
4. Jiang F., Zeng L., Li S., Liu G., Wang S., Gong J. Dehydrogenation of propane on Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // ACS Catal. 2015. Vol. 5. P. 438–447.
5. Li J., Li J., Zhao Z. et al. Size effect of TS-1 supports on the catalytic performance of PtSn/TS-1 catalysts for propane dehydrogenation // J. Catal. 2017. Vol. 352. P. 361–370.
6. Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // Catal. Today. 1999. Vol. 50. P. 353–367.
7. Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J. et al. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies // Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 46. P. 3406–3414.

- Hatch G.P. Dynamics in the global market for rare earths // *Elements*. 2012. Vol. 8 (2). P. 341–346.
- Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44 (20). P. 7342–7370.
- Yamamoto T., Hatsui T., Matsuyama T. et al. Structures and Acid-Base Properties of La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 4830–4840.
- Восмерикова Л.Н., Волынкина А.Н., Восмериков А.В., Зайковский В.И. Особенности ароматизации пропана на Ga-содержащих цеолитах, полученных различными способами // *НефтеГазоХимия*. 2016. № 1. С. 19–23.
- Величкина Л.М., Барбашин Я.Е., Восмериков А.В. Влияние рения на физико-химические свойства цеолита типа MFI и динамику его дезактивации в процессе облагораживания прямой бензиновой фракции нефти // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2020. Т. 28, № 3. С. 229–235.
- Будаев Ж.Б., Коробитсына Л.Л., Степанов А.А. и др. Физико-химические и каталитические свойства Mo-Zr/ZSM-5 катализаторов дегидроароматизации метана // *Журнал физической химии*. 2023. Т. 97, № 11. С. 1584–1593.

### References

- Zimmermann H., Walz R. Ethylene. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley- VCH Verlag GmbH&Co, 2000. P. 465–529.
- Plate N.V., Slivinsky E.V. *Fundamentals of the chemistry and technology of monomers*. Moscow: MAIK Science/Interperiodica, 2002. 696 p.
- Akah A., Williams J., Ghrami M. An overview of light olefins production via steam enhanced catalytic cracking // *Catal. Surv.* 2019, Vol. 23. P. 265–276.
- Jiang F., Zeng L., Li S., Liu G., Wang S., Gong J. Dehydrogenation of propane on Pt/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts // *ACS Catal.* 2015. Vol. 5. P. 438–447.
- Li J., Li J., Zhao Z. et al. Size effect of TS-1 supports on the catalytic performance of PtSn/TS-1 catalysts for propane dehydrogenation // *J. Catal.* 2017. Vol. 352. P. 361–370.
- Trovarelli A., de Leitenburg C., Boaro M., Dolcetti G. The utilization of ceria in industrial catalysis // *Catal. Today*. 1999. Vol. 50. P. 353–367.
- Alonso E., Sherman A.M., Wallington T.J. et al. Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies // *Environ. Sci. Technol.* 2012. Vol. 46, P. 3406–3414.
- Hatch G.P. Dynamics in the global market for rare earths // *Elements*. 2012. Vol. 8 (2). P. 341–346.
- Vogt E.T.C., Weckhuysen B.M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis // *Chem. Soc. Rev.* 2015. Vol. 44 (20). P. 7342–7370.
- Yamamoto T., Hatsui T., Matsuyama T. et al. Structures and Acid-Base Properties of La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Role of La Addition to Enhance Thermal Stability of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Chem. Mater.* 2003. Vol. 15. P. 4830–4840.
- Vosmerikova L.N., Volynkina A.N., Vosmerikov A.V., Zaykovsky V.I. Features of propane aromatization on Ga-containing zeolites obtained by different methods // *Oil and Gas Chemistry*. 2016. No. 1. P. 19–23.
- Velichkina L.M., Barbashin Ya.E., Vosmerikov A.V. The influence of rhenium on the physicochemical properties of MFI-type zeolite and the dynamics of its deactivation in the process of upgrading straight-run gasoline fraction of oil // *Chemistry for Sustainable Development*. 2020. Vol. 28. No. 3. P. 229–235.
- Budaev Zh.B., Korobitsyna L.L., Stepanov A.A., Gerasimov E.Yu., Vosmerikov A.V. Physicochemical and catalytic properties of Mo-Zr/ZSM-5 catalysts of methane dehydroaromatization // *Russian Journal of Physical Chemistry*. 2023. Vol. 97. No. 11. P. 2405–2414.

***Сведения об авторах:***

**Восмери́ков Анто́н Алекса́ндрович** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН (Томск, Россия). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

**Степа́нов Андре́й Алекса́ндрович** – кандидат химических наук, научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН (Томск, Россия). E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru

**Восмери́кова Лю́дмила Никола́евна** – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории каталитической переработки легких углеводородов Института химии нефти СО РАН (Томск, Россия). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

**Восмери́ков Алекса́ндр Влади́мирович** – профессор, доктор химических наук, директор Института химии нефти СО РАН; заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений и нефтехимии химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Vosmerikov Anton A.** – Ph.D. (Chemistry), Researcher associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: antonvosmerikov@gmail.com

**Stepanov Andrey A.** – Ph.D. (Chemistry), Researcher associate, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: stepanov@ipc.tsc.ru

**Vosmerikova Ludmila N.** – Doctor of Chemical Sciences, leading researcher, Laboratory of Catalytic Processing of Light Hydrocarbons, Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Tomsk, Russia). E-mail: lkplu@ipc.tsc.ru

**Vosmerikov Alexander V.** – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Director of the Institute of Petroleum Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences; Head of the Macromolecular Compounds and Petrochemistry Department, Faculty of Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: pika@ipc.tsc.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 13.09.2024; принята к публикации 05.11.2024  
The article was submitted 13.09.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 617.3; 615.477

doi: 10.17223/24135542/35/4

## **Особенности нитрида гафния в покрытиях для медицинских материалов**

**Марина Михайловна Гребенщикова<sup>1</sup>,  
Михаил Михайлович Миронов<sup>2</sup>**

*<sup>1,2</sup> Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, Россия*

*<sup>1</sup> Grebenschikova.marina@yandex.ru*

*<sup>2</sup> mironov.medinstrument@yandex.ru*

**Аннотация.** Покрытие из нитридов титана и гафния, полученное методом КИБ, является перспективным для применения в изделиях для медицины. Многослойные нанокпозиционные покрытия из нитридов титана и гафния, сформированные при давлении азота в вакуумной камере до 0,5 Па и токе дуговых испарителей в 70–90 А, обладают антимикробными свойствами при отсутствии токсичности. К особенностям конденсации покрытий из нитрида гафния можно отнести наличие визуально заметного количества капельной фазы, выпадающей из плазменного потока, и слабую способность травления подложек из-за низкой энергии ионов гафния. Толщина покрытия – от 2 до 5 мкм, цвет – соломенно-желтый, покрытие проявляет устойчивость к средствам стерилизации, включая перекись водорода. Микротвердость покрытия при нагрузках на индентор 0,198 Н составляет 15–21 ГПа и при конденсации мало зависит от давления азота в исследованном диапазоне. Скорость осаждения покрытия из нитрида не превышает 0,4–0,5 нм/с при токе дуги 75 А. Кроме микрокапельного конденсата нитрида гафния образуется наноккапельная фаза в плазменном потоке испарителя. Наноструктурные элементы на поверхности покрытия имеют размеры от 10 до 50 нм и располагаются вблизи узлов и стыковок столбчатых структур покрытия. Анализ элементного состава поверхности с нано- и микрокапельной фазами показал, что конденсированная фаза не определяется как металлический гафний, это нитриды различного соотношения, в том числе и твердые фазы внедрения азота. Разработан высокопрочный биологически совместимый материал для имплантатов травматологии на основе титана ВТ6 и многослойного титано-гафниевого нитридного покрытия в состоянии наноккомпозита. Покрытие состоит из тонких слоев нитридов титана и гафния толщиной слоя 6–20 нм с числом слоев более 200. Толщина слоев покрытия замерена аппаратно на сколе покрытия и составляет 14 нм. По структуре скола покрытия, полученной во вторичных электронах, идентифицируется многослойность покрытия, состоящая из чередующихся слоев нитридов титана и гафния.

**Ключевые слова:** нитрид гафния, биомедицинские материалы, многослойное нанокпозиционное покрытие, метод КИБ, плазма

**Для цитирования:** Гребенщикова М.М., Миронов М.М. Особенности нитрида гафния в покрытиях для медицинских материалов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 55–67. doi: 10.17223/24135542/35/4

## Peculiar properties of hafnium nitride in coatings for medical materials

Marina M. Grebenschikova<sup>1</sup>, Mikhail M. Mironov<sup>2</sup>

<sup>1, 2</sup> Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

<sup>1</sup> grebenschikova.marina@yandex.ru

<sup>2</sup> mironov.medinstrument@yandex.ru

**Abstract.** A titanium and hafnium nitride coating obtained by the CIB method is promising for use in medical products. Multilayer nanocomposite coatings of titanium and hafnium nitrides formed at a nitrogen pressure in a vacuum chamber of up to 0.5 Pa and an arc evaporator current of 70-90 A have antimicrobial properties without toxicity. Features of the condensation of hafnium nitride coatings include the presence of a visually noticeable amount of the droplet phase falling out of the plasma flow and the weak ability to etch substrates due to the low energy of hafnium ions. The thickness of the coating is from 2 to 5 microns, the color is straw-yellow, the coating is resistant to sterilization agents, including hydrogen peroxide. The microhardness of the coating at an indenter load of 0.198 N is 15-21 GPa, and during condensation depends little on the nitrogen pressure in the range studied. The deposition rate of the nitride coating does not exceed 0.4-0.5 nm/s at an arc current of 75 A. In addition to the microdroplet condensate of hafnium nitride, a nanodroplet phase is formed in the plasma flow of the evaporator. Nanostructural elements on the coating surface have sizes from 10 to 50 nm and are located near the nodes and junctions of the columnar structures of the coating. Analysis of the elemental composition of the surface, with nano- and microdroplet phases, showed that the condensed phase is not defined as metallic hafnium, it is nitrides of various ratios, including solid nitrogen interstitial phases. A high-strength, biologically compatible material for traumatology implants based on VT6 titanium and a multilayer titanium-hafnium nitride coating in a nanocomposite state has been developed. The coating consists of thin layers of titanium and hafnium nitrides with a layer thickness of 6-20 nm, with the number of layers exceeding 200. The thickness of the coating layers was measured instrumentally on a chip of the coating and is 14 nm. Based on the cleavage structure of the coating obtained in secondary electrons, the multilayer coating is identified, consisting of alternating layers of titanium and hafnium nitrides.

**Keywords:** hafnium nitride, biomedical materials, multilayer nanocomposite coating, CIB method, plasma

**For citation:** Grebenschikova, M.M., Mironov, M.M. Peculiar properties of hafnium nitride in coatings for medical materials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 55–67. doi: 10.17223/24135542/35/4

### Введение

Развитие современных технологий получения и обработки материалов, используемых в различных областях промышленности, в том числе здравоохранении, ведет к появлению широкого спектра материалов различной природы и функциональности. Проблема биологической совместимости

актуальна и требует разнообразных подходов к ее решению. В соответствии с [1] в понятие биосовместимости входят как отсутствие токсичности, так и биоактивность материала. Одновременное достижение нетоксичности и биологической активности при стойкости к коррозии, прочности и устойчивости к стерилизационным манипуляциям делает тонкопленочные покрытия из нитридов элементов IV группы перспективными при производстве материалов для здравоохранения. Такие покрытия перспективны для придания им новых, улучшенных свойств [2–6]. Покрытия для изделий, применяемых в медицинских целях, должны отвечать жестким медико-техническим требованиям [7]. Технологии модификации поверхности и нанесения защитных функциональных покрытий позволяют получать биомедицинские материалы с гарантированной биологической совместимостью. Они могут быть использованы в случаях, требующих постоянного или временного тесного взаимодействия с тканями живого организма.

Для этих целей перспективным представляется метод конденсации многослойных покрытий на титановых сплавах, основанный на ионно-плазменном формировании нанокompозитных покрытий из титаногафниевого нитрида с бактерицидными свойствами [8].

### **Методы**

В качестве материала подложки, на которую наносили покрытие, использованы пластины, изготовленные из титана марки ВТ6. Процесс получения покрытий из нитрида гафния проводили по технологии КИБ (Metal Vapor Vacuum Arc – MeVVA) в условиях горения электрического дугового разряда на электроде из гафния с составом по ГОСТ 22517–77 на промышленной ионно-плазменной установке ННВ6,6 И1. Металлические пластины помещали в центр камеры на специальных подвесах, закрепленных на вращающемся столе, находящемся на определенном расстоянии ( $L = 360$  мм) от катода электродуговых испарителей. Это расстояние является достаточным для конденсации и выпадения микрокапельной фракции нитрида гафния из потока плазмы.

Далее исследовали свойства полученных материалов с покрытиями.

Исследование устойчивости материала с покрытием к средствам стерилизации, в том числе перекиси водорода, проводили в соответствии с ОСТ 42-21-2–85. Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 по методу Виккерса при нагрузке на индентор 0,198 Н в соответствии с ГОСТ Р ИСО 6507-1–2007. Анализ элементного состава микрокапельной фазы и поверхности покрытия проведен спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ. Сканирующая электронная микроскопия проведена на станции Auriga фирмы Karl Zeis.

### **Результаты**

Получено устойчивое горение электродугового разряда при токах испарителя 70–90 А и давлении азота 0,05–0,5 Па. Стабильное горение вакуумно-

дугового разряда поддерживали подачей на катод отрицательного потенциала 600 В и ассистированием разряда на гафнии ионами титана. Нитрид гафния в виде покрытий толщиной от 2 до 5 мкм на подложках из ванадийсодержащего титанового сплава ВТ6 имел соломенно-желтый цвет и проявлял устойчивость к средствам стерилизации, включая перекись водорода. Измерение микротвердости покрытия показало значения в диапазоне 15–21 ГПа, что несколько меньше, чем у нитрида титана. Это можно объяснить повышенной пористостью конденсата, возникающей из-за низкой энергии ионов гафния, бомбардирующих поверхность покрытия, а также меньшей величиной ионного тока из металлической плазмы гафния относительно плазмы титана. Микротвердость покрытий HfN при конденсации мало зависит от давления азота в исследованном диапазоне давлений, как показано на рис. 1.

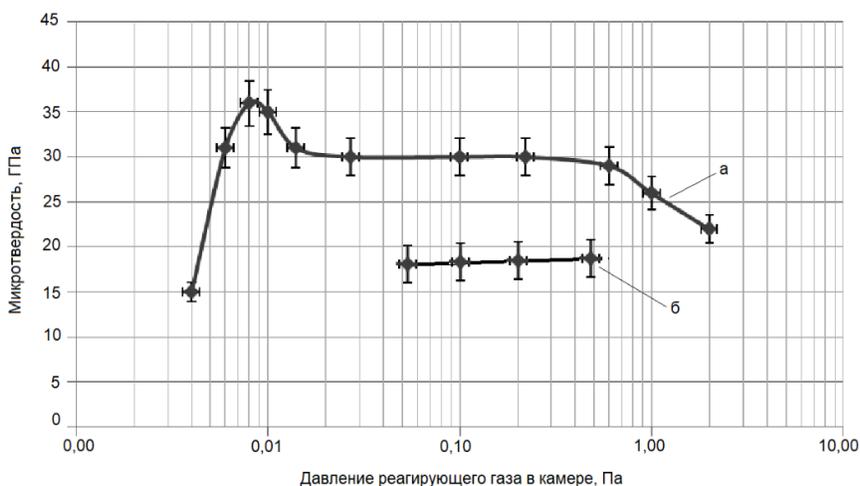


Рис. 1. Зависимость изменения микротвердости  $H_0$ , ГПа, покрытия КИБ нитрида титана (а) при  $I = 60$  А,  $t = 60$  мин,  $U = 220$  В,  $L = 360$  мм и нитрида гафния (б) при  $I = 75$  А,  $t = 60$  мин,  $U = 220$  В,  $L = 360$  мм от давления азота в камере  $P$ , Па, где  $I$  – сила тока на электродуговых испарителях,  $t$  – время конденсации покрытия,  $U$  – опорное напряжение,  $L$  – расстояние от образца до торца катода

Низкие энергетические характеристики ионов плазмы гафния проявляются также в слабой способности травления подложек в сравнении с ионами титана и меди, ниобия при тех же потенциалах на подложке в 1 000–1 200 В. Это связано со значительной массой ионов гафния в 178–200 углеродных единиц (у.е.) в сравнении с 48 у.е. титана и меньшей кинетической энергией ионов. Для ионной активации поверхности подложки необходимо использовать источник ионов с энергией 0,7–2 кэВ, чему удовлетворяет ионная составляющая электродугового испарителя титана. Скорость осаждения покрытия из нитрида гафния в 3–5 раз меньше, чем у нитрида титана, и она не превышает 0,4–0,5 нм/с при токе дуги 75 А.

К особенностям конденсации покрытий из нитрида гафния также следует отнести наличие визуально заметного количества капельной фазы, выпадаю-

щей из плазменного потока. Визуализация с использованием сканирующей электронной микроскопии (SEM) микрокапельной фазы на подложке и результаты энергодисперсионного анализа химических элементов капли представлены на рис. 2, 3.

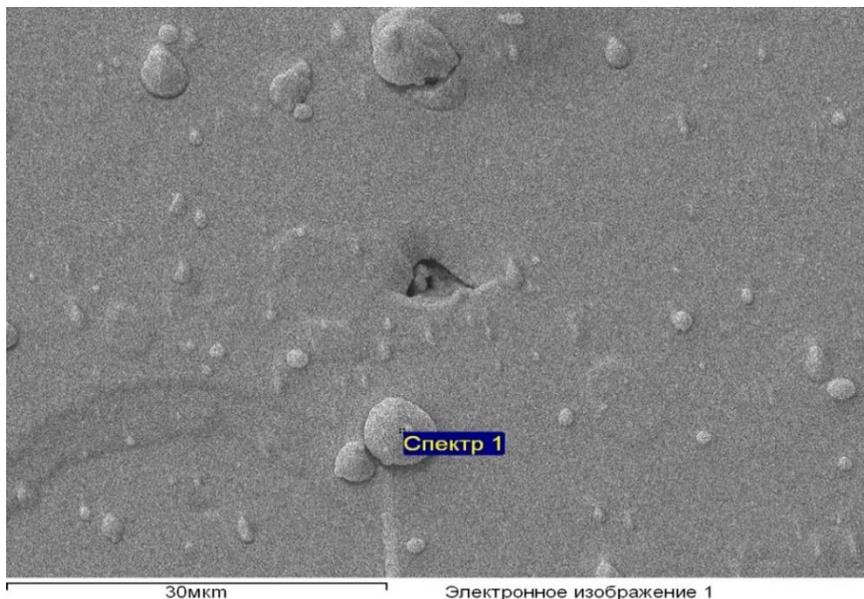


Рис. 2. Визуализация результатов сканирующей электронной микроскопии (SEM) микрокапельной фазы HfN при  $I = 90$  А на титановой подложке

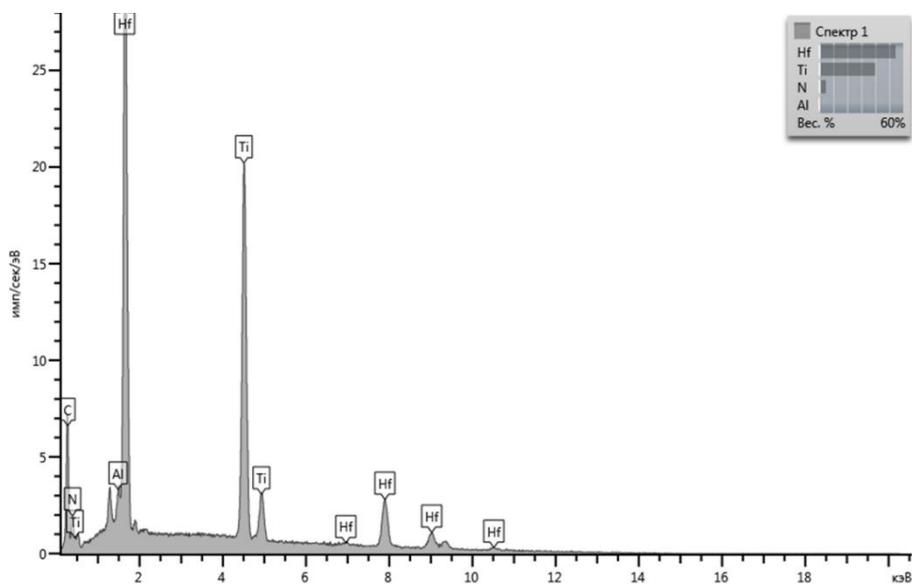
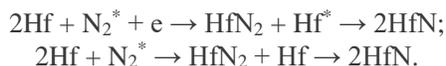


Рис. 3. Аналитический спектр микрокапельной фазы при  $I = 90$  А на титановой основе

Размер микрокапель составляет от 1 до 5 мкм, а состав микрокапель показал наличие в них до 10 мас. % азота, что соответствует составу фазы нитрида HfN и раствора азота в ней. Область гомогенности фазы нитрида по массе при этом составляет 5,4–7,9% [9].

Кроме микрокапельного конденсата образуется нанокпельная фаза в плазменном потоке испарителя, что происходит за счет конденсации пара гафния и взаимодействия с азотом с образованием нитридов различного состава по реакциям:



Химическая реакция образования нитрида происходит с тепловыделением 88 ккал/моль [9]. Плазмохимическая реакция дополнительно поддерживается энергией рекомбинации ионов гафния в 6,8 ккал/моль и энергией, поглощенной в электрическом поле опорного напряжения. Из-за высокой температуры испарения гафния в 4 600°C конденсация паров начинается сразу после выхода металлического пара из зоны пространственного разряда электрической дуги и охлаждения за счет расширения потока. Нейтральные кластеры и наноразмерные конденсаты гафния перемещаются совместно с ионной компонентой в сторону подложки и взаимодействуют с азотом с образованием нитридов. Образуются нитриды переменного состава, осаждаются и удерживаются на поверхности покрытия.

Наноразмерные структуры идентифицированы сканирующей электронной микроскопией (SEM) по размеру (рис. 4) и элементному составу на поверхности покрытия спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ.

Наноструктурные элементы на поверхности покрытия имеют размеры от 10 до 50 нм и располагаются вблизи узлов и стыков столбчатых структур покрытия. Анализ элементного состава поверхности с нано- и микрокапельной фазами показал, что конденсированная фаза не определяется как металлический гафний, это нитриды различного соотношения, в том числе и твердые фазы внедрения азота. Крупная фракция осыпается из плазменного потока дугового испарителя, не достигнув подложки, а наноразмерные структуры устойчиво растут в плазменном потоке и удерживаются на покрытии за счет высокой поверхностной энергии.

Разработан высокопрочный биологически совместимый материал для имплантатов травматологии на основе титана ВТ6 и многослойного титано-гафниевого нитридного покрытия в состоянии нанокompозита [10]. Это покрытие состоит из тонких слоев нитридов титана и гафния толщиной слоя 6–20 нм с числом слоев более 200.

Технология формирования многослойного покрытия материала включает этапы, представленные на рис. 5.

Идентификацию структуры покрытия проводили исследованием морфологии и элементного состава. Толщина слоев покрытия замерена аппаратно на сколе покрытия, составила 14 нм и показана на рис. 6 при увеличении в 100 тысяч крат. По структуре скола покрытия, полученной во вторичных

электронах, идентифицируется многослойность покрытия, состоящая из чередующихся слоев нитридов титана и гафния. Толщина нанослоев покрытия находится в диапазоне 6–20 нм и учитывает неопределенность в измерениях наноразмеров и применяемой аналитической аппаратуры [11].

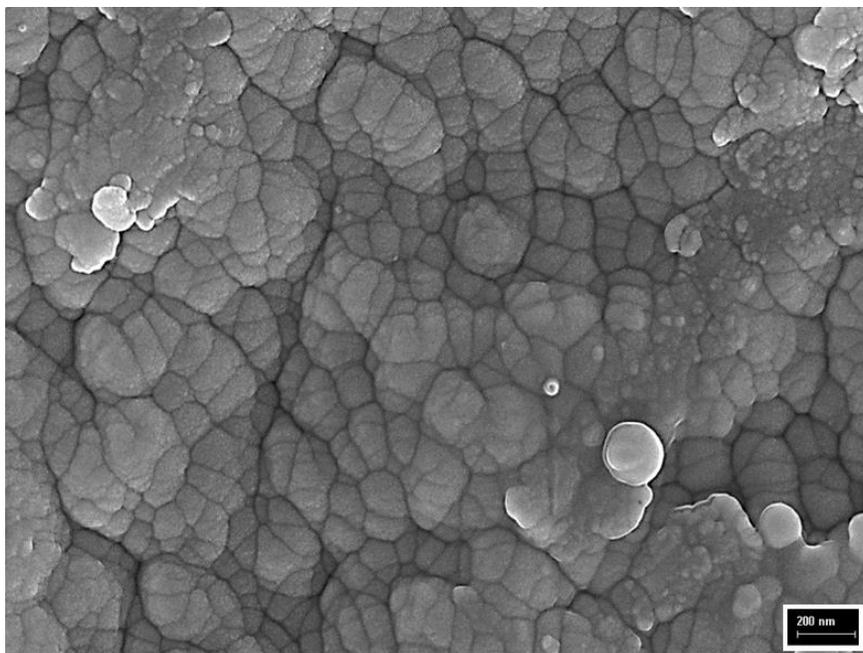


Рис. 4. Наноразмерные структуры на поверхности покрытия HfN при  $I = 75 \text{ A}$ ,  $t = 60 \text{ мин}$ ,  $U = 220 \text{ В}$ ,  $L = 360 \text{ мм}$

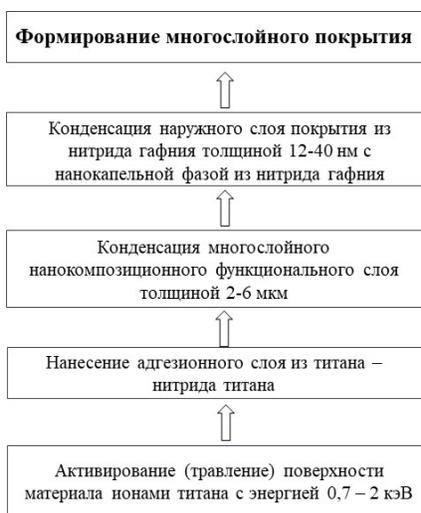


Рис. 5. Этапы формирования многослойного покрытия на материале

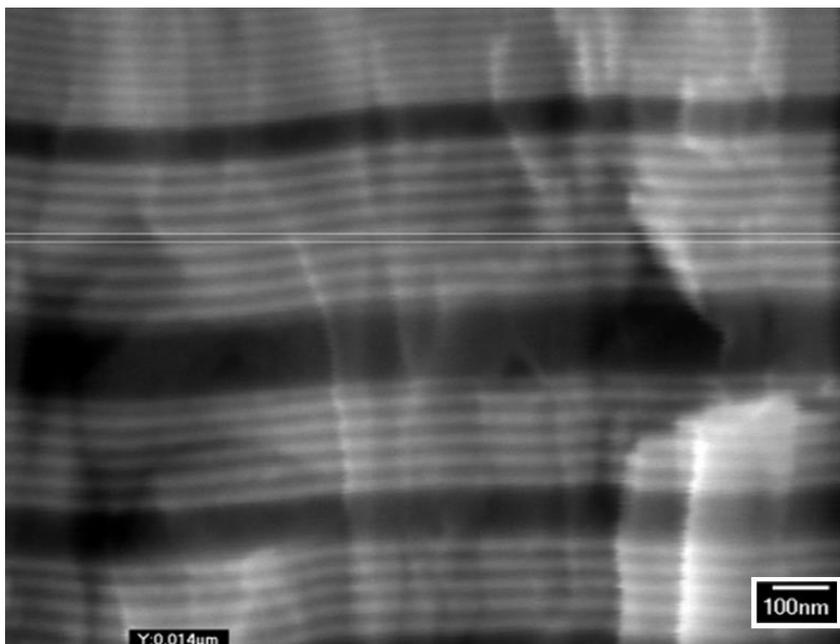


Рис. 6. Скол многослойного покрытия во вторичных электронах с маркером размера и аппаратно замеренной толщиной слоя. Толщина нанослоя составляет 14 нм. Режим конденсации HfN при  $I = 75$  А, TiN при  $I = 60$  А,  $t = 60$  мин,  $U = 220$  В,  $L = 360$  мм,  $n = 0,4$  Гц

На рис. 7 приведена структура среза многослойного покрытия во вторичных электронах при увеличении около 100 тысяч крат.

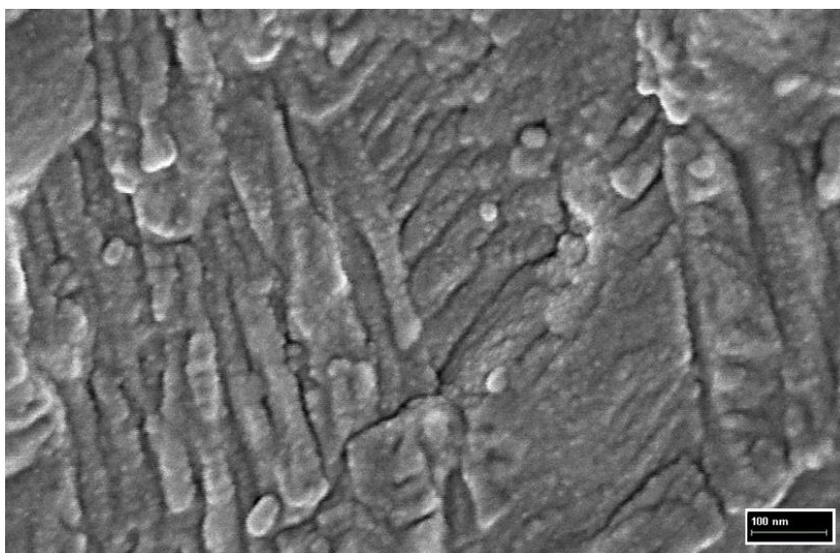


Рис. 7. Поперечный срез многослойного покрытия на режимах конденсации HfN при  $I = 75$  А, TiN при  $I = 60$  А,  $t = 60$  мин,  $U = 220$  В,  $L = 360$  мм,  $n = 0,4$  Гц

На визуализации структуры хорошо видны слои нитридов титана и гафния, видны колонны столбчатых наноразмерных кристаллов и капельная фаза наноразмерных включений размером от 10 до 50 нм. Нанокпельная фаза, адсорбируемая на поверхности очередного слоя, зарастает нитридом при нанесении последующего нанослоя в покрытии. Структура покрытия предопределяет сверхтвердое состояние нанокompозита, что прогнозируется соотношением Холла–Петча и измеренной микротвердостью в 30–40 ГПа. На рис. 8 представлен внешний вид винтов и пластин для остеосинтеза с композиционным покрытием на основе нитридов титана и гафния.



Рис. 8. Внешний вид винтов и пластин для остеосинтеза с композиционным покрытием на основе нитридов титана и гафния

Основные эксплуатационные характеристики материалов для медицинских изделий связаны с традиционными, проверенными многолетним опытом использования их в медицинской практике. Разработанные и представленные в данной работе новые материалы созданы на их основе. При этом улучшены наиболее важные медико-биологические характеристики, которые относятся к имплантируемым на длительные сроки материалам в виде изделий. Указанные свойства и характеристики определяют на основании серии стандартов ГОСТ ISO 10993-5–2023.

Исследования медико-биологических свойств титанового материала с нитридафниевым покрытием показали отсутствие токсических свойств материала, наличие барьерных свойств покрытия, оцененное по замедлению выхода ванадия из сплава ВТ6, наличие бактериостатических свойств, определенное по угнетению жизнедеятельности болезнетворной микрофлоры [12, 13]. Устойчивость материала к средствам стерилизации определялась по ОСТ 42-21-2-85 и МУ 287-113 в составе цикла обработки, состоящего из дезинфекции, предстерилизационной очистки и стерилизации. Наиболее агрессивным агентом в цикле стерилизации является перекись водорода, которая разрушает соединения титана и его сплавы. Новый титановый материал с покрытием из нитридов гафния выдерживает до 30 циклов обработок.

Материал с многослойным покрытием служит барьером миграции токсических ионов ванадия из титанового сплава в жидкие среды организма и уменьшает их концентрацию в 80–100 раз, препятствуя проявлению аллергического воздействия.

Токсичность новых материалов для медицины аппаратурно проверяют по ГОСТ Р 52770–2007 по предельно допустимым концентрациям химических элементов в водных вытяжках материалов. Полученные концентрации гафния, титана и ванадия меньше предельных, что позволяет рекомендовать эти материалы для производства медицинских изделий. Материалы для имплантации дополнительно проверяют на клеточном уровне по росту и приращению на исследуемом материале слоев клеточных культур в контроле с покровным стеклом. Покрытие на основе нитрида гафния не показало цитотоксичности на перевиваемых клеточных культурах фибробластов и может быть исследовано в экспериментах на живых организмах.

Коррозионная стойкость разработанного материала на основе нитридов титана и гафния достаточна для сопротивления коррозии в режиме хранения медицинского изделия.

Испытания многократными циклами кипячения и остывания в воде изделий медицинского назначения чаще всего приводят к визуальному проявлению коррозионных повреждений или отслаиванию покрытия. Количество циклов кипячения, которые выдерживают металлические изделия для медицины, обычно не превышает трех. Для разработанного нового материала было проведено 30 циклов кипячения–остывания без образования очагов коррозии и отслоений покрытий.

Новым показателем материала с титаногафниевым нитридным покрытием является бактериостатический контактный эффект. Эффект проверялся на музейных и больничных штаммах болезнетворной микрофлоры, таких как стафилококк, кишечная и синегнойная палочка, по разработанной методике. Контакт с поверхностью покрытия из нитрида гафния, конденсированного в вакууме из плазменной фазы, приводит к значительному уменьшению колониеобразующих единиц микроорганизмов (КОЕ).

Новый титановый материал с бактериостатическими контактными свойствами разработан для борьбы с неустойчивостью костных имплантатов, возникающей за счет пленочной инфекции и токсического влияния ванадия.

### **Заключение**

В результате исследований получено устойчивое горение дугового разряда постоянного тока на гафниевом электроде в условиях ионно-плазменной установки ННВ6,6 И1 при давлениях азота в вакуумной камере в диапазоне 0,05–0,5 Па и токах дуговых испарителей 75–90 А.

На поверхности покрытия нитрида гафния идентифицирована наноразмерная фаза, состоящая из нитридов гафния различного состава. Металлическая фаза гафния на поверхности нитрида не идентифицируется.

Установлено, что энергетические характеристики ионной составляющей гафниевого разряда не позволяют использовать его для активирования поверхности металлической подложки (т.е. для травления) перед осаждением покрытия, в связи с чем требуется источник высокоэнергетических ионов.

Разработан материал медицинского назначения для производства имплантируемых конструкций на основе сплава титана ВТ-6 и сверхтвердого многослойного нитридного титаногафниевого покрытия.

#### Список источников

1. Assad M., Jackson N. Biocompatibility evaluation of orthopedic biomaterials and medical devices: A review of safety and efficacy models // Encyclopedia of Biomedical Engineering. 1st ed. Elsevier, 2019. Vol. 2. P. 81–309.
2. Romanov D.A., Sosnin, K.V., Gromov V.E. [et al.] Titanium-zirconium coatings formed on the titanium implant surface by the electroexplosive method // Materials Letters. 2019. Vol. 242. P. 79–82.
3. Левенец С.В., Садовая А.Ю., Савенок М.А., Никитенко Н.А. Биосовместимость титановых имплантатов (обзор литературы) // Морфологический альманах им. В.Г. Ковешникова. 2020. № 3. С. 91–96.
4. Филяков А.Д., Соснин К.В., Романов, Д.А. Влияние биоинертных покрытий на распределение напряжений на границе между имплантатом и костной тканью // Металлургия: технологии, инновации, качество : тр. XXII Междунар. науч.-практ. конф., Новокузнецк, 10–11 ноября 2021 года : в 2 ч. / под общей редакцией А.Б. Юрьева. Новокузнецк : Сиб. гос. индустриальный ун-т, 2021. Ч. 2. С. 93–100.
5. Манирамбона Ж.К., Шакирова Ф.В. Клинико-экспериментальное исследование эффективности применения имплантатов с покрытиями на основе сверхтвердых соединений // Вопросы нормативно-правового регулирования в ветеринарии. 2013. № 3. С. 68–70.
6. Рубаник В.В., Рубаник В.В. (мл.), Багрец Д.А., Дородейко В.Г. Функциональные свойства ортодонтических сверхэластичных дуг из никелида титана с защитными покрытиями нитрида титана // Доклады Национальной академии наук Беларуси. 2019. № 5. С. 608–619.
7. Абдуллин И.Ш., Миронов М.М., Гарипова Г.И. Бактерицидные и биологические стойкие покрытия для медицинских имплантатов и инструментов // Медицинская техника. 2004. № 4. С. 20–22
8. Ахтямов И.Ф., Андреев П.С., Гатина Э.Б. Первый опыт апробирования имплантатов с покрытием нитридами титана и гафния // Практическая медицина. 2015. № 4. С. 21–24.
9. Самсонов Г.В., Эпик А.П. Тугоплавкие покрытия. М. : Металлургия, 1973. 399 с.
10. Пат. № 2801170 С1 Российская Федерация. Бактерицидное покрытие / Гребенщикова М.М., Миронов М.М. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2801170C1/ru>
11. Mironov M.M., Grebenshchikova M.M. Confidence of nano-measurements of Hf-Ti-N multilayer PVD condensates from the plasma phase // Journal of Physics: Conference Series. 2022. Vol. 2270 (1). Art. 012057.
12. Миронов М.М., Гребенщикова М.М., Шамсутдинов И.И., Баязитова Л.Т. Антимикробные свойства наноструктурированных плазменных конденсатов для медицинских имплантатов // Вестник Технологического университета. 2017. № 16. С. 149–151.
13. Timoshina Yu.A., Grebenshchikova M.M., Zhelonkin Y.O. Use of Plasma Technologies for the Production of Antibacterial Materials based on Nanoscale Structures // Physics of Atomic Nuclei. 2023. Vol. 86. P. 2335–2338.

## References

1. Assad, M.; Jackson, N. Biocompatibility evaluation of orthopedic biomaterials and medical de-vices: A review of safety and efficacy models. *Encyclopedia of Biomedical Engineering*. Vol 2. 1<sup>st</sup> edition. Elsevier. 2019, 281–309.
2. Romanov, D.A.; Sosnin, K.V.; Gromov V.E. [et al.] Titanium-zirconium coatings formed on the titanium implant surface by the electroexplosive method. *Materials Letters*. 2019, 242, 79–82.
3. Levenets, S.V.; Sadovaya, A.Y.; Savenok, M.A.; Nikitenko, N.A. Biocompatibility of titanium implants (literature review). *Morphological Almanac named after V.G. Kovenchikov*. 2020, 3, 91–96.
4. Filaykov, A.D.; Sosnin, K.V.; Romanov, D.A. The influence of bioinert coatings on the stress distribution at the interface between the implant and bone tissue. *Metallurgy: Technologies, Innovations, Quality: Proceedings of the XXII International Scientific and Practical Conference*. In 2 parts, Novokuznetsk, November 10–11, 2021 / Edited by A.B. Yuryev. Volume Part 2. – Novokuznetsk: Siberian State Industrial University, 2021, 93–100.
5. Manirambona, J.K.; Shakirova, F.V. Clinical experimental study of the effectiveness of using implants with coatings based on superhard compounds. *Issues of Regulatory Legal Regulation in Veterinary Medicine*. 2013, 3, 68–70.
6. Rubanik, V.V.; Rubanik Jr., V.V.; Bagrets, D.A.; Dorodeiko, V.G. Functional properties of orthodontic superelastic arches made of titanium nickelide with protective coatings of titanium nitride. *Reports of the National Academy of Sciences of Belarus*. 2019, 5, 608–619.
7. Abdullin, I.Sh.; Mironov, M.M.; Garipova, G.I. Bactericidal and biological resistant coatings for medical implants and instruments. *Medical Technology*. 2004, 4, 20–22.
8. Akhtyamov, I.F.; Andreyev, P.S.; Gatina, E.B. The first experience of testing implants coated with titanium and hafnium nitrides. *Practical Medicine*. 2015, 4, 21–24.
9. Samsonov, G.V.; Epik, A.P. Refractory coatings. Metallurgy. 1973, 399 pages.
10. Grebenshchikova, M.M.; Mironov, M.M. *Bactericidal coating*. Patent No. 2801170 C1 Russian Federation. URL: <https://patents.google.com/patent/RU2801170C1/ru>
11. Mironov, M.M.; Grebenshchikova, M.M. Confidence of nano-measurements of Hf-Ti-N multilayer PVD condensates from the plasma phase. *Journal of Physics: Conference Series*. 2022, 2270(1). Art. 012057.
12. Mironov, M.M.; Grebenshchikova, M.M.; Shamsutdinov, I.I.; Bayazitova, L.T. Antimicrobial properties of nanostructured plasma condensates for medical implants. *Bulletin of the Technological University*. 2017, 16, 149–151.
13. Timoshina, Yu.A.; Grebenshchikova, M.M.; Zhelonkin, Y.O. Use of Plasma Technologies for the Production of Antibacterial Materials based on Nanoscale Structures. *Physics of Atomic Nuclei*. 2023, 86, 2335–2338.

### Сведения об авторах:

**Гребенщикова Марина Михайловна** – доцент, кандидат технических наук, доцент кафедры «Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий» Казанского национального исследовательского технологического университета (Казань, Россия). E-mail: Grebenshchikova.marina@yandex.ru

**Миронов Михаил Михайлович** – старший научный сотрудник, кандидат технических наук, доцент кафедры «Плазмохимические технологии наноматериалов и покрытий» Казанского национального исследовательского технологического университета (Казань, Россия). E-mail: mironov.medinstrument@yandex.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

**Grebenshchikova Marina M.** – Associate Professor, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia).  
E-mail: Grebenshchikova.marina@yandex.ru

**Mironov Mikhail M.** – Senior Researcher, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Kazan National Research Technological University (Kazan, Russia).  
E-mail: mironov.medinstrument@yandex.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 03.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*

*The article was submitted 03.06.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 669.763+661.887+542.65

doi: 10.17223/24135542/35/5

## **Получение соединений свинца и висмута из свинца висмутистого**

**Артем Сергеевич Даминов<sup>1</sup>, Олеся Дмитриевна Шеина<sup>2</sup>,  
Юрий Михайлович Юхин<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ООО «Завод редких металлов», Кольцово, Россия

<sup>2,3</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>1</sup> [info@cesium.ru](mailto:info@cesium.ru)

<sup>2</sup> [lesschein@yandex.ru](mailto:lesschein@yandex.ru)

<sup>3</sup> [yukhin@solid.nsc.ru](mailto:yukhin@solid.nsc.ru)

**Аннотация.** Методами рентгенофазового и химического анализа, а также электронной микроскопии исследована гидрометаллургическая переработка висмутистого свинца с получением свинца азотнокислого и висмута нитрата основного квалификации «хч». Переработку висмутистого свинца проводили путем растворения сплава в азотной кислоте с концентрацией 4,2 моль/л, содержащей 5,0 вес. % карбамида при температуре 70–90°C. В результате добавления к полученному раствору при перемешивании карбоната свинца до установления рН раствора 2,0–3,0 висмут осаждают из раствора в виде основного нитрата технической чистоты. Свинецсодержащий раствор упаривают в 13 раз с получением свинца азотнокислого состава  $Pb(NO_3)_2$ , который отделяют фильтрацией и сушат при 80°C. Висмутсодержащий осадок, представляющий собой основной нитрат состава  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ , обрабатывают при перемешивании и температуре 60–70°C раствором азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л, полученный раствор разбавляют в два раза дистиллированной водой и осаждают висмут при перемешивании и температуре 55°C добавлением раствора карбоната аммония до рН раствора 0,9. Осадок промывают однократно раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л, двукратно дистиллированной водой при температуре 50–60°C и сушат основной нитрат состава  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$  при температуре 90–100°C.

**Ключевые слова:** свинец висмутистый, азотная кислота, растворение, гидролитическое осаждение, свинец азотнокислый, висмут нитрат основной

**Для цитирования:** Даминов А.С., Шеина О.Д., Юхин Ю.М. Получение соединений свинца и висмута из свинца висмутистого // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 68–77. doi: 10.17223/24135542/35/5

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/5

## Production of lead and bismuth compounds from bismuthic lead

Artem S. Daminov<sup>1</sup>, Olesya D. Sheina<sup>2</sup>, Yuri M. Yukhin<sup>3</sup>

<sup>1</sup> LLC “Rare Metals Plant”, Koltsovo, Russia

<sup>2,3</sup> Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup> info@cesium.ru

<sup>2</sup> lesschein@yandex.ru

<sup>3</sup> yukhin@solid.nsc.ru

**Abstract.** Hydrometallurgical processing of bismuthic lead with the formation of lead nitrate and basic bismuth nitrate of chemically pure reagent grade are studied by means of X-ray and chemical analysis, as well as electron microscopy. Bismuthic lead processing was carried out by dissolving the alloy in nitric acid with the concentration 4,2 mol/L, containing carbamide 5,0 wt.% at a temperature of 70–90°C. As a result of the addition of lead carbonate to the solution until solution pH is 2,0–3,0, bismuth precipitates from the solution in the form of technical-grade basic bismuth nitrate. The lead-containing solution is evaporated to achieve a 13-fold decrease in solution volume, with the formation of lead nitrate  $Pb(NO_3)_2$ , which is separated by filtering and dried at 80°C. Bismuth-containing precipitate, which is basic nitrate with the composition  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ , is treated with a 6,0 mol/L nitric acid solution during mixing at a temperature of 60–70°C, the formed solution is diluted twice with distilled water, and bismuth is precipitated by adding ammonium carbonate solution to solution pH 0,9 under mixing at a temperature of 55°C. The precipitate is washed once with 0,1 mol/L nitric acid solution, twice with distilled water at a temperature of 50–60°C, and then basic nitrate with the composition  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$  is dried at a temperature of 90–100°C.

**Keywords:** bismuthic lead, nitric acid, dissolution, hydrolytic precipitation, lead nitrate, basic bismuth nitrate

**For citation:** Daminov, A.S., Sheina, O.D., Yukhin, Yu.M. Production of lead and bismuth compounds from bismuthic lead. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 68–77. doi: 10.17223/24135542/35/5

### Введение

Соединения свинца и висмута широко используются в различных областях современной техники. Исходным сырьем для их получения являются чистые металлы: свинец марки С2 (не менее 99% Pb) и висмут марки Ви1 (не менее 98% Bi).

При производстве свинца по схеме «агломерация–шахтная плавка–рафинирование» висмут концентрируется в свинце. В процессе рафинирования черного свинца на стадии выделения из него висмута получают полупро-

дукт – висмутистый свинец, который содержит 8–15% висмута и является основным продуктом при получении висмута [1]. Висмутистый свинец получают также при пирометаллургической переработке медных, вольфрам-молибденовых и оловянных концентратов [2, 3]. Следует отметить, что висмут по своим химическим свойствам – самый близкий к свинцу элемент, и в связи с этим очистка висмута от свинца – сложная задача.

Висмутистый свинец перерабатывают обычно электролизом в кремнефтористоводородном электролите (способ Беттса), содержащем 40–45 г/л свинца, 90–100 г/л кремнефтористоводородной кислоты с добавкой столярного клея, с получением висмутовых шламов, содержащих 85–90% висмута, 1–5% свинца и черногого свинца. Процесс электролиза продолжителен (6–7 сут), а полученные продукты требуют дальнейшего рафинирования от меди, серебра, цинка, сурьмы, теллура и других металлов. Недостатки данного способа – относительно низкая степень разделения висмута и свинца и токсичность свинецсодержащего кремнефтористоводородного электролита ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{PbSiF}_6$ ) [2]. В работе [4] показана возможность переработки порошкообразных дрессов, содержащих 12–17% Вi, путем их переплавки под слоем электролита  $\text{PbCl}_2\text{--ZnCl}_2\text{--KCl--NaCl}$  с получением свинцово-висмутового сплава, содержащего 55–65% висмута.

Известен способ электрохимического рафинирования свинца от висмута с использованием в качестве электролита расплавленного едкого натра. При этом висмут, извлекаемый из рафинируемого металла, накапливают в электролите в виде взвеси, а при регенерации электролита выщелачиванием в воде получают концентрат, содержащий до 95,3% висмута [5].

В работе [6] приведены данные пирометаллургической переработки висмутистых дрессов и оксидов – промпродуктов рафинирования черногого свинца способом Кролля–Беттертона – с получением висмута черногого. В ходе работы электролитическую переработку висмутистого свинца осуществляли при температуре 550 С, а электролитом служил расплав следующего состава (в %): хлорид натрия – 7, хлорид калия – 35, хлорид свинца – 18, хлорид цинка – 40. Полученный в результате переработки анодный продукт содержал 93,2% висмута и 4,14% свинца, а катодный – 0,033% висмута и 97,83% свинца.

Общими недостатками всех перечисленных способов являются необходимость использования сложного аппаратного оформления процесса электролиза, использование агрессивных растворов, расплавов солей и щелочей, а также получение свинца и висмута в виде черновых металлов, что требует их дальнейшей сложной очистки от примесных металлов.

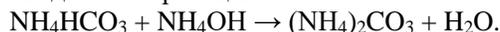
В работе [7] показана целесообразность получения азотнокислого свинца и черногого висмута из полупродуктов свинцового производства, минуя стадию получения чистых металлов. Переработку висмутистого свинца, содержащего 83,8% свинца и 15,8% висмута, осуществляли выщелачиванием свинца раствором азотной кислоты с концентрацией 4,0 моль/л в присутствии карбамида (для удаления оксидов азота) из расчета 125 г карбамида на 1,0 кг сплава. В результате получены азотнокислый свинец квалификации «хч» и

металлический висмут в виде порошка марки Ви1, содержащего 98,9% висмута и 1,08% свинца. Степень извлечения свинца в соль составила 80–85%.

В настоящей работе приведены результаты укрупненных лабораторных испытаний гидрOMETаллургической переработки висмутистого свинца с получением азотнокислого свинца и висмута нитрата основного высокой чистоты.

## Методы

В работе использовали азотную кислоту, аммоний углекислый кислый и аммиак водный квалификации «хч», карбамид квалификации «чда», а в качестве исходного сырья – свинцово-висмутистый сплав марки ССВ6 ТУ 1725-205-00194429–2016 АО «Уралэлектромедь» в виде гранул, содержащий (в %) 92,0 свинца, 7,9 висмута, 0,00043 цинка, 0,001 железа, 0,0003 меди, 0,00096 серебра, 0,00005 кадмия. Свинцово-висмутистый сплав предварительно гранулировали, расплавляя его в стальном стакане при 380°С и сливая расплав через нижнее отверстие диаметром 0,5 мм в чашу с водой. Раствор карбоната аммония получали в результате растворения аммония углекислого кислого в дистиллированной воде и добавления к полученному раствору аммиака водного по реакции



Растворение гранул сплава осуществляли в стеклянном стакане емкостью 1,0 л в азотной кислоте, содержащей карбамид, поскольку азотная кислота является лучшим растворителем для висмута и свинца. Концентрацию макроколичеств висмута и свинца в сплаве и соединениях определяли после их растворения в азотной кислоте титрованием раствором комплексона (III) с использованием в качестве индикатора ксиленолового оранжевого. При этом вначале титровали висмут при pH 1,5–2, а затем свинец при pH 4–5. Содержание микроколичеств висмута, свинца и примесных металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Varian AA 280FS (Австралия).

Рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в геометрии Брэгга–Брентано с характеристичным излучением  $\text{CuK}\alpha$  в диапазоне углов  $4 < 2\theta < 70$  с шагом  $0,02^\circ$ . Интерпретацию полученных данных РФА проводили с помощью базы данных ICDD PDF-4 (2011). Электронно-микроскопические снимки получали с использованием сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000 (Япония). Для измерения удельной поверхности образцов использовали метод тепловой десорбции аргона с внутренним эталоном при температуре жидкого азота.

Укрупненные лабораторные испытания проводили следующим образом: в реактор из нержавеющей стали емкостью 20 л заливали 12,0 л азотной кислоты с концентрацией 4,2 моль/л и добавленными в нее 150 г карбамида. Нагревали раствор до 60°С, добавляли к нему при перемешивании 3,0 кг свинцово-висмутистого сплава в виде гранул и проводили выщелачивание

свинца в течение 4 ч при 70–75°C. К полученному раствору, содержащему 230,0 г/л свинца, 19,75 г/л висмута и 0,56 моль/л азотной кислоты, добавляли при перемешивании 277 г карбоната свинца со стадии переработки маточного раствора до установления рН раствора 2,0–3,0 и перемешивали раствор 1 ч при 60°C. Висмутсодержащий осадок отфильтровывали, промывали на фильтре 1,0 л дистиллированной воды, нагретой до 60°C, и направляли промывной раствор, содержащий 24,8 г/л свинца и 0,015 г/л висмута, на стадию растворения сплава.

Свинцесодержащий раствор (11,4 л), содержащий 260,7 г/л свинца и 0,003 г/л висмута, упаривали до объема 740 мл при рН 2,0–2,3, которое создавали добавлением раствора азотной кислоты. Кристаллы азотнокислого свинца отфильтровывали и сушили при 80°C.

Маточный раствор в количестве 740 мл, содержащий 290 г/л свинца и 0,003 г/л висмута, разбавляли в 4 раза дистиллированной водой, добавляли к раствору при перемешивании и 22°C раствор карбоната аммония до рН 7–8 и перемешивали раствор в течение 1 ч. Осадок карбоната свинца отфильтровывали и сушили при 100°C. Получено 277 г карбоната свинца, и его направляли на стадию корректировки свинцесодержащего раствора. Маточный раствор, содержащий нитрат аммония, а также 0,001 г/л свинца и менее 0,001 г/л висмута, направляли на стадию упаривания для получения аммонийной селитры.

Висмутсодержащий осадок в количестве 330 г с содержанием висмута 71,7% и свинца – 0,11% обрабатывали при перемешивании раствором, содержащим 750 мл азотной кислоты с концентрацией 6,0 моль/л при температуре 60–70°C в течение 2 ч. Раствор фильтровали, и 700 мл раствора, содержащего 338 г/л висмута и 75 г/л азотной кислоты, разбавляли в два раза дистиллированной водой. Очистку висмута от примесных металлов осуществляли путем добавления к раствору при перемешивании раствора карбоната аммония с концентрацией 2,5 моль/л до рН раствора 0,9 при температуре 55°C. Маточный раствор в количестве 2,1 л с концентрацией висмута 4,8 г/л отделяли от висмутсодержащего осадка декантацией, осаждали из раствора висмут при рН 3 и направляли осадок на стадию растворения висмута, а свинцесодержащий раствор – на стадию осаждения карбоната свинца.

Осадок висмута нитрата основного промывали однократно 1,0 л раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре 60 С, переносили осадок на противень из нержавеющей стали и сушили при температуре 100°C в течение 4 ч.

## **Результаты**

Из приведенных в таблице данных по растворению свинцово-висмутистого сплава в азотной кислоте следует, что растворение сплава нужно проводить в азотной кислоте с концентрацией 4,1–4,3 моль/л. При концентрации азотной кислоты в растворе менее 4,1 моль/л осадок наряду с висмутом содержит не менее 1,2% свинца, а при концентрации азотной кислоты

в растворе более 4,3 моль/л висмут переходит в раствор полностью, но при этом концентрация кислоты в растворе составляет более 0,6 моль/л, что требует повышенного расхода карбоната свинца для его корректировки. Добавление карбоната свинца в свинецсодержащий раствор до его pH 2,0–3,0 позволяет практически полностью (до 0,011 г/л) осадить висмут и повысить концентрацию свинца в растворе.

**Растворение свинцово-висмутистого сплава в азотной кислоте**

№ п/п	Состав исходного раствора				Состав полученного раствора				Состав осадка		
	V <sub>HNO<sub>3</sub></sub> , мл	V <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , мл	[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	Ж/Т	V, мл	[Pb], г/л	[Bi], г/л	[HNO <sub>3</sub> ], моль/л	Вес, г	Pb, %	Bi, %
1	86,4	313,6	3,0	4,39	395	228,6	0,013	0,08	9,6	17,8	82,2
2	100,0	300,0	3,5	4,46	396	230,5	0,12	0,11	8,6	8,2	91,8
3	108,6	291,4	3,8	4,49	398	230,3	0,34	0,13	8,1	3,2	96,8
4	114,1	285,9	4,0	4,52	400	229,7	0,53	0,15	7,8	1,2	98,8
5	117,1	282,9	4,1	4,53	400	230,0	1,54	0,25	7,3	0,15	97,6
6	120,0	280,0	4,2	4,54	400	230,0	19,75	0,56	–	–	–
7	122,9	277,1	4,3	4,55	400	224,1	19,75	0,64	3,8	62,5*	0,076
8	125,7	274,3	4,4	4,57	400	205,1	19,75	0,78	15,9	62,5*	0,069
9	128,6	271,4	4,5	4,59	400	182,8	19,75	0,98	30,2	62,5*	0,065
10	142,9	257,1	5,0	4,65	398	100,9	19,84	1,49	82,9	62,6*	0,068

Примечание. \* свинец в осадке содержит Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Согласно данным РФА, продукт, полученный в результате упаривания свинецсодержащего раствора (рис. 1, 1), представляет собой азотнокислый свинец состава Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (PDF № 36-1462), а продукт, полученный в результате осаждения свинца из маточного раствора при pH 7–8 (рис. 1, 2), представляет собой карбонат свинца состава PbCO<sub>3</sub> (PDF № 47-1734).

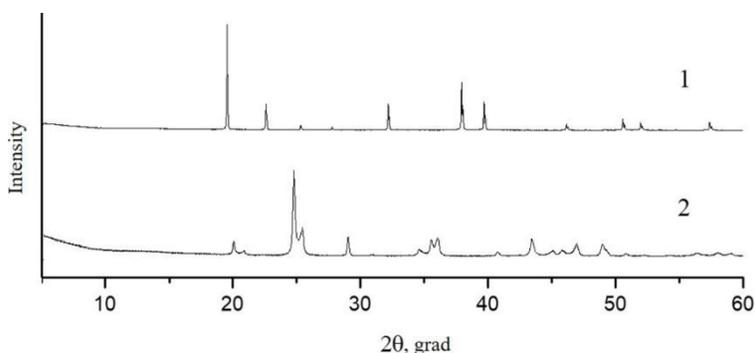


Рис. 1. Дифрактограммы образцов Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1), PbCO<sub>3</sub> (2)

На рис. 2, а приведена электронная микрофотография нитрата свинца, из которой следует, что продукт представляет собой кристаллы неправильной формы размером 100–300 мкм. Как следует из рис. 2, б, карбонат свинца, полученный осаждением из маточного раствора, представляет собой агрегаты размером 20–90 мкм, состоящие из частиц пластинчатой формы размером 0,5–4 мкм.

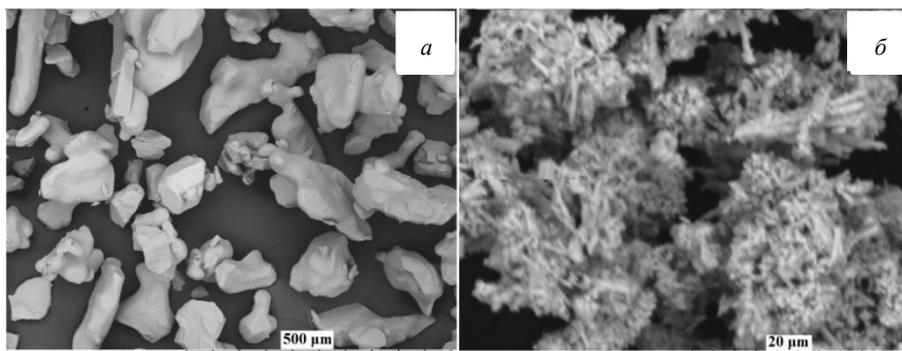


Рис. 2. Микрофотографии образцов  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  (а) и  $\text{PbCO}_3$  (б)

В ходе проведения укрупненных лабораторных испытаний получено 4,32 кг свинца азотнокислого (нитрата) с массовой долей основного вещества не менее 99,5%, массовой долей нерастворимых в воде веществ не более 0,005% и хлоридов не более 0,0005%, с содержанием примесных металлов (в %): железа 0,0002; меди 0,0001; магния 0,0006; суммы калия и натрия менее 0,004; кальция 0,0008; висмута 0,0005; серебра 0,0001, что соответствует требованиям ГОСТ 4236–77 для квалификации «хч». Прямое извлечение свинца в продукт из свинцово-висмутистого сплава составляет 97,8%.

Проведенные исследования по осаждению висмута из азотнокислых растворов свидетельствуют, что эффективная очистка висмута от примесных металлов имеет место при использовании в качестве щелочного реагента раствора карбоната аммония и проведении процесса при повышенной температуре [8]. Как свидетельствуют данные РФА (рис. 3, 1), висмут осаждается из азотнокислых растворов при температуре процесса 55°C и pH 0,9 в виде хорошо окристаллизованного оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с ярко выраженными дифракционными максимумами  $d/n = 7,55, 3,78, 3,29, 2,63, 2,18, 1,73 \text{ \AA}$ . Кристаллическая структура данного соединения исследована в работе [9]. По данным электронной микроскопии (рис. 4, а) оно представляет собой сростки короткопризматических кристаллов с наибольшим размером в базисной плоскости 1–5 мкм и толщиной 1–3 мкм.

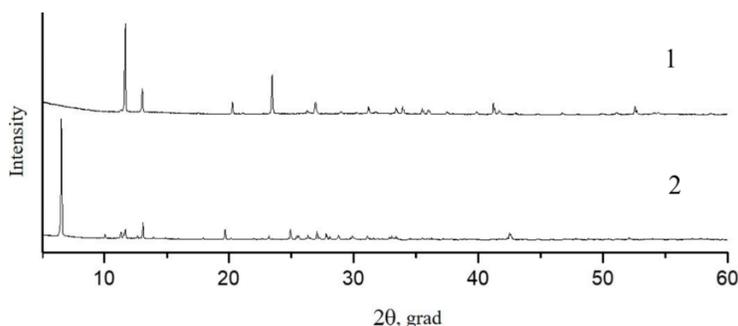


Рис. 3. Дифрактограммы образцов  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (1) и  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (2)

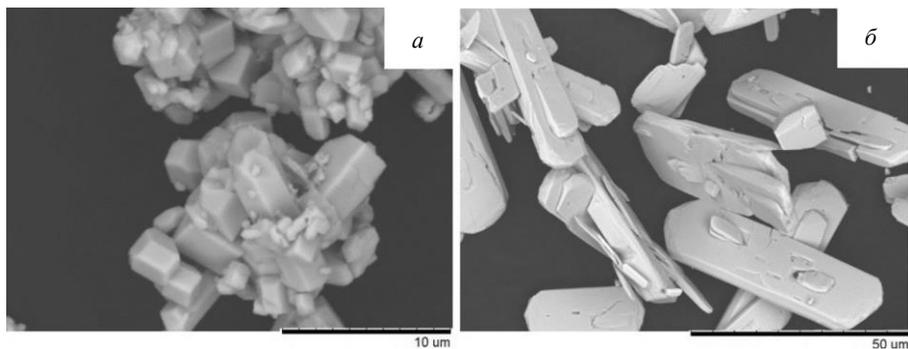


Рис. 4. Микрофотографии образцов моногидрата нитрата оксогидроксовисмута (а) и тригидрата нитрата оксогидроксовисмута (б)

В результате промывки оксогидроксонитрата состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$  раствором азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/л и двукратно дистиллированной водой при температуре  $60^\circ\text{C}$ , согласно данным РФА (рис. 3, 2) он полностью переходит в результате гидролиза в соединение состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (PDF № 70-1226) по реакции  $[\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{OH})_4](\text{NO}_3)_6 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$ .

При этом в результате перекристаллизации имеет место дополнительная очистка висмута от примесных металлов. Получаемый оксогидроксонитрат висмута, согласно данным электронной микроскопии, представляет собой удлиненные плоскопризматические кристаллы с размерами в базисной плоскости 10–50 мкм и толщиной порядка 1–5 мкм (рис. 4, б). Кристаллическая структура данного соединения исследована в работе [10].

Полученный висмут нитрат основной в количестве 312 г имел следующий состав (в %): окись висмута 81,30,1; свинец 0,0008; цинк < 0,00004; железо 0,0005; сурьма менее 0,00005; медь 0,0001; серебро 0,0004; мышьяк менее 0,00005; кадмий менее 0,000001; теллур менее 0,000005; кальций 0,0003; магний 0,0004; натрий 0,0008; хлориды менее 0,003, что соответствует требованиям ТУ 2624-272-05785359–99 для квалификации «хч».

Прямое извлечение висмута в продукт из свинцово-висмутистого сплава с получением висмута нитрата основного квалификации «хч» составляет 94,5%.

Маточные и промывные растворы объединяли и осаждали висмут из раствора практически полностью при pH 7 добавлением углеаммонийных солей. Раствор, содержащий 0,0004 г/л висмута и 0,001 свинца, отделяли от осадка фильтрацией и направляли осадок на стадию растворения висмутистого свинца.

## Выводы

Показана целесообразность гидрометаллургического разделения свинца и висмута при переработке висмутистого свинца путем его растворения в азотной кислоте и осаждения висмута из раствора добавлением карбоната

свинца до рН 2,0–3,0. Свинец азотнокислый состава  $Pb(NO_3)_2$  квалификации «хч» получают упариванием свинецсодержащего раствора. Висмут нитрат основной состава  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$  квалификации «хч» получают растворением висмутсодержащего осадка в азотной кислоте и его очисткой от примесных металлов добавлением к раствору карбоната аммония до рН 0,9 при температуре 55°C.

#### Список источников

1. Смирнов М.П. Рафинирование свинца и переработка полупродуктов. М. : Metallurgiya, 1977. 280 с.
2. Польшвинный И.Р., Абланов А.Д., Батырбекова С.А. Висмут. Алма-Ата : АН КазССР, Ин-т металлургии и обогащения, 1989. 312 с.
3. Дьяков В.Е. Производство висмута и сурьмы из оловянного. М. : Библио-Глобус, 2020. 160 с.
4. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М. : Metallurgiya, 1975. 248 с.
5. Пат. № 2254389 Российская Федерация. Способ электрохимического рафинирования свинца от висмута / Чекушин В.С., Бакшеев С.П., Олейникова Н.В.; Красноярск. гос. акад. цветных металлов и золота // С22В 13/06; Заявка: 2003132576 от 06.11.2003; Опубл. 20.06.2005, Би № 17.
6. Королев А.А., Сергейченко С.В., Тимофеев К.Л. и др. Пироэлектрометаллургическая переработка висмутсодержащих оксидов // *iPolytech Journal*. 2021. Т. 25, № 6 (161). С. 795–806.
7. Такежанов С.Т., Куанышева К.З., Пашков Г.Л. и др. Гидрометаллургическое разделение свинца и висмута // Труды Ин-та металлургии и обогащения АН Каз. ССР. Алма-Ата, 1978. Т. 53. С. 76–83.
8. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001.
9. Sundvall B. Crystal and molecular structure of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate monohydrate,  $Bi_6O_4(OH)_4(NO_3)_6 \cdot H_2O$  // *Acta Chem Scand A*. 1979. Vol. 33. P. 219–224.
10. Lazarini F. The crystal structure of a bismuth basic nitrate  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$  // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1978. Vol. 34, № 11. P. 3169–3173.

#### References

1. Smirnov, M.P. *Refining Lead and Processing Intermediate Products*. Moscow: Metallurgiya, 1977. 280 p.
2. Polyvannyu, I.R., Ablanov, A.D., Bатыrbekova, S.A. *Bismuth*. Almaty: Academy of Sciences of the Kazakh SSR, Institute of Metallurgy and Enrichment, 1989. 312 p.
3. Dyakov, V.E. *Production of Bismuth and Antimony from Tin*. Moscow: BIBLIO-GLOBUS, 2020. 160 p.
4. Delimarsky, Y.K., Zarubitsky, O.G. *Electrodeposition Refining of Heavy Metals in Ionic Melts*. Moscow: Metallurgiya, 1975. 248 p.
5. Patent No. 2254389 Russian Federation – *Method of Electrochemical Refining of Lead from Bismuth* – Chekushin, B.C., Bakshaev, S.P., Oleinikova, N.V.; State Educational Institution of Higher Professional Education "Krasnoyarsk State Academy of Nonferrous Metals and Gold" // С22В 13/06; Application: 2003132576 dated 06.11.2003; Published 20.06.2005 Bulletin No. 17.
6. Pyroelectrometallurgical Processing of Bismuth-Containing Oxides / A.A. Korolev, S.V. Sergeichenko, K.L. Timofeev, G.I. Maltsev, R.S. Voinkov. *iPolytech Journal*. 2021. Vol. 25. No. 6 (161). P. 795-806.

7. Hydrometallurgical Separation of Lead and Bismuth / S.T. Takezhanov, K.Z. Kuanyshova, G.L. Pashkov et al. *Transactions of the Institute of Metallurgy and Enrichment of the Academy of Sciences of the Kaz SSR*. Almaty, 1978. Vol. 53. P. 76-83.
8. Yukhina, Yu.M., Mikhailov, Yu.I. *Chemistry of Bismuth Compounds and Materials*. Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 2001.
9. Sundvall B. Crystal and molecular structure of tetraoxotetrahydroxobismuth (III) nitrate monohydrate,  $\text{Bi}_6\text{O}_4(\text{HO})_4(\text{NO}_3)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Chem Scand A*. 1979. Vol. 33. P. 219-224.
10. Lazarini F. The crystal structure of a bismuth basic nitrate  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1978. Vol. 34. № 11. P. 3169-3173.

**Сведения об авторах:**

**Даминов Артем Сергеевич** – кандидат химических наук, генеральный директор ООО «Завод редких металлов» (Кольцово, Россия). E-mail: info@cesium.ru

**Шенна Олеся Дмитриевна** – аспирант Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия). E-mail: lesschein@yandex.ru

**Юхин Юрий Михайлович** – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (Новосибирск, Россия). E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Daminov Artem S.** – Candidate of Chemical Sciences, General Director of LLC “Rare Metals Plant” (Koltsovo, Russia). E-mail: info@cesium.ru

**Sheina Olesya D.** – Postgraduate Student at the Institute of Chemistry of Solid State and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: lesschein@yandex.ru

**Yukhin Yuri M.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Chief Researcher at the Institute of Chemistry of Solid State and Mechanochemistry SB RAS (Novosibirsk, Russia). E-mail: yukhin@solid.nsc.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 31.05.2024; принята к публикации 05.11.2024*

*The article was submitted 31.05.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 544.452 + 66.017

doi: 10.17223/24135542/35/6

## **Использование фотополимеризуемой композиции на основе смеси акрилатов в качестве связующего для DLP 3D печати горючих материалов**

**Яна Александровна Дубкова<sup>1</sup>, Дмитрий Александрович Ткачев<sup>2</sup>, Янис Юрьевич Верхошанский<sup>3</sup>, Иван Алексеевич Бельчиков<sup>4</sup>, Александр Степанович Жуков<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия*

*<sup>1</sup> ya.a.dubkova@yandex.ru*

*<sup>2</sup> d.tkachev11@gmail.com*

*<sup>3</sup> verkhoshanskiy@yandex.ru*

*<sup>4</sup> ivan70422@gmail.com*

*<sup>5</sup> zhuk\_77@mail.ru*

**Аннотация.** Рассматривается вопрос принципиальной возможности формирования геометрии изделий на основе высокоэнергетических материалов (ВЭМ) с использованием метода проекционной стереолитографии (DLP). Метод основан на послойной УФ-инициированной полимеризации исходного жидкого материала согласно заданной геометрии. Технология обеспечивает высокие показатели точности и скорости печати, при этом исключает нагрев и сухое трение исходного материала, что обуславливает перспективу его применения для формирования геометрии изделий на основе высокоэнергетических композиций. В работе для экспериментальной апробации данной гипотезы получены суспензии с использованием УФ-полимеризуемой смолы на основе уретандиметакрилата, выступающей в качестве связующего, в которую были введены в количестве от 50 до 70 мас. % высокоэнергетические порошковые наполнители в виде окислителей: перхлората аммония (ПХА) и нитрата аммония (НА), по отдельности и в различном массовом соотношении ПХА : НА 50:50 и 30:70. Согласно проведенным исследованиям, динамическая вязкость суспензий с введением порошкового материала в количестве 50 мас. %кратно возрастает относительно исходной ненаполненной УФ-полимеризуемой смолы, с 0,5 Па·с, вплоть до 800 Па·с и более. Изучена принципиальная возможность полимеризации полученных суспензий, содержащих до 70 мас. % твердой фазы, и получены численные значения, характеризующие критическую энергию, необходимую для инициации реакции полимеризации, и проницаемость материала для УФ-излучения. Так, значения критической энергии ( $E_c$ ) для полученных суспензий составили от 0,33 до 2,86 мДж/см<sup>2</sup>, что обеспечивает возможность их использования в технологии DLP 3D печати. При этом установлено, что проницаемость ( $D_p$ ) суспензий УФ-излучением с введением ПХА повышается от 144 до 426 для композиций на основе НА и ПХА соответственно, что объясняется тем, что частицы ПХА в отличие от НА являются прозрачными для УФ-излучения. На основе полученных суспензий методом 3D печати сформированы объемные образцы с равномерной структурой, представленной частицами окислителя, распределенными в объеме полимерной матрицы. Результаты термогравиметрических исследований свидетельствуют, что

добавление НА в состав приводит к смещению начала термического разложения в области более низких температур, однако окислительный потенциал НА недостаточен для полного разложения полимерного связующего в отличие от ПХА, при введении которого возможно обеспечить полное термическое разложение полимеризованной композиции. В результате исследования процессов горения выявлено, что образцы с добавлением НА не поддерживают горение при давлении 0,1 МПа, но горят при повышенных давлениях (до 6 МПа) со скоростью до 2,44 мм/с, что подтверждает недостаточную окислительную способности НА. Образцы состава 70 мас. % ПХА с добавлением 30 мас. % УФ-полимеризуемого связующего поддерживают горение при давлении 0,1 МПа со скоростью ~ 1 мм/с. При этом с повышением давления до 6 МПа скорость горения возрастает до 4,76 мм/с. Представленные в работе результаты в совокупности подтверждают перспективу применения аддитивного метода DLP 3D печати для изготовления изделий на основе ВЭМ. При этом показано, что перхлорат аммония является более перспективным окислителем для применения в 3D печати по сравнению с нитратом аммония.

**Ключевые слова:** твердый горючий материал, аддитивные технологии, стереолитография, горение, нитрат аммония, перхлорат аммония

**Благодарности:** Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>. Исследование методом растровой электронной микроскопии выполнены при поддержке Программы развития Томского государственного университета (Приоритет-2030).

**Для цитирования:** Дубкова Я.А., Ткачев Д.А., Верхошанский Я.Ю., Бельчиков И.А., Жуков А.С. Использование фотополимеризуемой композиции на основе смеси акрилатов в качестве связующего для DLP 3D печати горючих материалов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 78–94. doi: 10.17223/24135542/35/6

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/6

## **Use of acrylate blend photopolymers as a binder for DLP 3D printing of combustible materials**

**Yana A. Dubkova<sup>1</sup>, Dmitry A. Tkachev<sup>2</sup>, Yanis Yu. Verkhoshanskiy<sup>3</sup>, Ivan A. Belchikov<sup>4</sup>, Aleksandr A. Zhukov<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*<sup>1</sup> ya.a.dubkova@yandex.ru*

*<sup>2</sup> d.tkachev11@gmail.com*

*<sup>3</sup> verkhoshanskiy@yandex.ru*

*<sup>4</sup> ivan70422@gmail.com*

*<sup>5</sup> zhuk\_77@mail.ru*

**Abstract.** The article deals with the issue of the fundamental possibility of forming the geometry of products based on high energy materials (HEMs) using the Digital Light Processing (DLP) method. The method is based on layer-by-layer UV-initiated polymerisation of the initial liquid material according to the specified geometry. The technology ensures high accuracy and printing speed, while eliminating heating and dry friction of the starting material, which determines the prospect of its application for forming the geometry of products based on high-energy compositions. In order to

experimentally test this hypothesis, suspensions were prepared using a UV-polymerised resin based on urethane dimethacrylate as a binder, into which high-energy powder fillers were introduced in the amount of 50 to 70 % by weight in the form of oxidants: ammonium perchlorate (AP) and ammonium nitrate (AN); separately and in different ratios of AP:AN 50:50 and 30:70. According to the studies carried out, the dynamic viscosity of suspensions with the introduction of powder material in the amount of 50 % by weight increases several times in relation to the initial unfilled UV-polymerisable resin, from 0,5 Pa s to 800 Pa s and more. The fundamental possibility of polymerisation of the obtained suspensions containing up to 70% by mass of solid phase was studied and numerical values characterising the critical energy required to initiate the polymerisation reaction and the permeability of the material to UV radiation were obtained. The critical energy ( $E_c$ ) values for the suspensions obtained ranged from 0,33 mJ/cm<sup>2</sup> to 2,86 mJ/cm<sup>2</sup>, which allows their use in DLP 3D printing technology. It was found that the permeability ( $D_p$ ) of the suspensions to UV radiation increases with the introduction of AP from 144 to 426 for compositions based on NA and AP, respectively, which is explained by the fact that AP particles, unlike NA, are transparent to UV radiation. Based on the obtained suspensions, samples with a uniform structure represented by oxidizer particles distributed in the volume of the polymer matrix were formed by 3D printing. The results of thermogravimetric studies indicate that the addition of NA to the composition leads to a shift in the onset of thermal decomposition to lower temperatures, but the oxidation potential of NA is not sufficient for the complete decomposition of the polymer binder, unlike AP, the introduction of which makes it possible to ensure the complete thermal decomposition of the polymerised composition. According to the results of the study of the combustion process, the samples with the addition of NA do not support combustion at a pressure of 0,1 MPa, but burn in an air stream (with a pressure of up to 6 MPa) at a speed of up to 2,44 mm/s, which confirms the insufficient oxidation capacity of NA. Samples with a composition of 70 wt. % AP with the addition of 30 wt. % UV-polymerisable binder support combustion at a pressure of 0,1 MPa at a speed of ~1 mm/s. At the same time, when the pressure is increased to 6 MPa, the combustion rate increases to 4,76 mm/s. The results presented in the work confirm the prospects for using additive DLP 3D printing methods for the manufacture of products based on HEMs. While it is shown that ammonium perchlorate is a more promising oxidizer for 3D printing compared to ammonium nitrate.

**Keywords:** solid combustible material, additive technologies, stereolithography, combustion, ammonium nitrate, ammonium perchlorate

**Acknowledgments:** The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 23-29-00724, <https://rscf.ru/project/23-29-00724/>. The SEM studies were carried out with the support of the Tomsk State University Development Program (Priority 2030).

**For citation:** Dubkova, Y.A., Tkachev, D.A., Verkhoshanskiy, Y.Y., Belchikov, I.A., Zhukov, A.A. Use of acrylate blend photopolymers as a binder for DLP 3D printing of combustible materials. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 78–94. doi: 10.17223/24135542/35/6

## Введение

Технология проекционной стереолитографии (DLP) [1] традиционно применяется для аддитивного изготовления изделий из полимерных материалов.

Данный класс аддитивных методов характеризуется высокой точностью печати (разрешающая способность до 10 мкм по оси  $z$  и до  $\sim 3$  мкм по осям  $x, y$ ) наряду с высокой повторяемостью и скоростью построения, которая обусловлена тем, что при построении детали полимеризуется сразу весь слой согласно заданной геометрии, в результате чего масштабирование области печати по осям  $x, y$  не оказывает влияния на время печати.

Перспективные технологические особенности приведенного аддитивного метода обуславливают интерес к его применению для формирования геометрии изделий из более широкого перечня материалов, помимо используемых полимерных материалов с различными конечными свойствами. В данном направлении на текущий момент разрабатываются полимеризуемые в ультрафиолетовом (УФ) диапазоне суспензии, наполненные различными керамическими порошковыми материалами [2–4].

Таким образом, метод DLP 3D печати служит инструментом аддитивного высокоточного и быстрого формирования геометрии изделий на основе керамического порошкового материала, которые затем подвергаются термообработке аналогично классическому технологическому процессу, применяемому для изделий, полученных методами литья термопластичных суспензий, для удаления полимерного связующего и спекания.

Успешность применения упомянутого аддитивного подхода к керамическим материалам позволяет сформировать гипотезу о возможности его применения для формирования геометрии и из других твердофазных порошковых материалов. Интерес в данном направлении представляют твердофазные высокоэнергетические материалы (ВЭМ). Процессы формирования изделий из таких композиций классически основываются на технологиях литья и прессования с применением жидких химически полимеризуемых связующих. Соответственно, этапы литья сопряжены с большой трудоемкостью и необходимостью применения различного рода оснастки. Полимеризация, в свою очередь, является достаточно длительным процессом, который может занимать до нескольких суток. В этой связи применение аддитивных технологий в данной области является весьма актуальным. При этом выбор аддитивных методов, с использованием которых возможно формирование геометрии изделий на основе ВЭМ, ограничивается требованиями к безопасности (отсутствие трения, нагрева, ударных воздействий и т.д.).

Методика DLP 3D печати в данном случае является одной из наиболее перспективных с точки зрения применимости, так как полимеризация и формирование осуществляются при воздействии УФ-излучения без нагрева материала, жидкое УФ-полимеризуемое связующее выступает в качестве инертной среды, предотвращающей сухое трение частиц порошковых компонентов ВЭМ. На текущий момент в литературе имеются первые упоминания о применении данного метода в части 3D печати высокоэнергетических составов [5]. Это подтверждает актуальность предложенной гипотезы о возможности применения метода DLP 3D печати для формирования геометрии изделий на основе ВЭМ и обуславливает перспективу исследований, направленных на изучение композиций на основе различных вариантов

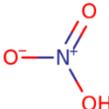
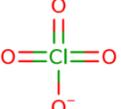
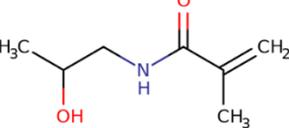
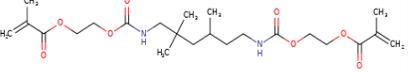
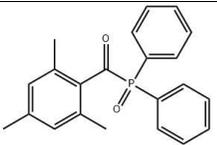
УФ-полимеризуемых связующих и ВЭМ. Целью настоящей работы – изучение возможности использования коммерчески доступной УФ-полимеризуемой смолы на основе уретандиметакрилата в качестве связующего для получения суспензий на основе распространенных окислителей, применяемых в высокоэнергетических составах (перхлората и нитрата аммония). Работа направлена на получение высокоэнергетических суспензий различного состава, изучение их базовых свойств – вязкости и параметров УФ-полимеризации, и исследование структуры и свойств полимеризованных высокоэнергетических материалов.

### Материалы и методы исследований

Основные компоненты исследуемой фотополимеризуемой смолы и твердые окислители, которые замешивались в смолу в качестве высокоэнергетических компонентов, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Основные компоненты исследуемых систем

Компонент	Химическая формула	Молярная масса, г/моль	Структурная формула
Нитрат аммония (НА)	$\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_3$	80,0434	$\text{NH}_3$ 
Перхлорат аммония (ПХА)	$\text{ClH}_4\text{NO}_4$	117,489	$\text{NH}_4^+$ 
2-Гидроксипропил-метакрилат (2-НРМА)*	$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{NO}_2$	143,18	
Уретандиметакрилат (UDMA)*	$\text{C}_{23}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_8$	470,56	
Дифенил(2,4,6-триметилбензоил)фосфин оксид*	$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{P}$	348,37	

Примечание. \* – основные компоненты связующего Industrial Flex.

Для использования в качестве связующего в работе была выбрана композиция на основе смеси уретандиметакрилата и гидроксипропилметакрилата с добавлением фотоинициирующей добавки. Композиция является коммерчески доступной и выпускается под маркой Industrial Flex (IF) компанией HAZ Labs (Москва, Россия). Данная фотополимерируемая смола была выбрана исходя из нескольких соображений. Во-первых, композиция не содержит каких-либо твердофазных добавок и пигментов, что обеспечивает возможность ее наполнения твердофазными окислителями, рассматриваемыми в настоящей работе. Во-вторых, уретандиметакрилат обеспечивает упругие свойства полимеризованного материала, как и связующие на основе бутилкаучуков, применяемые в классической технологии высокоэнергетических материалов. В-третьих, вязкость выбранной смолы составляет 550 мПа·с, что является не столь низким значением для фотополимерных смол и обеспечивает стабильность суспензии при замешивании твердой фазы.

В качестве окислителей в работе были рассмотрены перхлорат аммония, нитрат аммония и их смеси в различном соотношении.

Массовое содержание окислителей и связующего в составе рассчитывалось для обеспечения коэффициента избытка окислителя  $\alpha$  равным  $\sim 0,5$  [6, 7]. Перечень исследуемых композиций представлен в табл. 2.

Таблица 2

**Перечень исследуемых композиций**

№ композиции	Состав	$\alpha$
1	30 мас. % IF + 70 мас. % HA	0,52
2	30 мас. % IF + 70 мас. % (30% ПХА + 70% HA)	0,53
3	30 мас. % IF + 70 мас. % (50% ПХА + 50% HA)	0,55
4	30 мас. % IF + 70 мас. % ПХА	0,58

Здесь и далее для упрощения написания компонент приняты следующие обозначения: HA – нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ),  $D_{50} \sim 100$  мкм; ПХА – перхлорат аммония ( $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ),  $D_{50} < 50$  мкм; IF – многокомпонентное полимерное УФ-отверждаемое связующее Industrial Flex.

В первую очередь для полученных композиций производились исследования динамической вязкости по Брукфилду с использованием ротационного вискозиметра Digital Viscometer RV-2T Digital (Китай) при скоростях вращения шпинделя 0,3–60 об/мин. Измерения вязкости проводились для композиций с содержанием твердой фазы 50 мас. %.

При введении в фотополимерное связующее частиц порошкового материала одной из ключевых научных проблем является изучение взаимодействия данных частиц с УФ-излучением в ходе полимеризации. Так, авторами [8] было показано, что меньшая разница в показателях преломления между керамическим порошком и связующим и меньшая светопоглощающая способность керамического порошка способствуют повышению чувствительности материала к УФ-излучению и увеличению максимально возможной глубины его полимеризации. Данные параметры, в свою очередь,

определяют принципиальную возможность использования суспензии для стереолитографической 3D печати и являются основой для разработки режимов печати (выбор энергии воздействия УФ-излучения, толщины единичного слоя и т.д.). Следует отметить, что повышенная чувствительность материала к УФ-излучению также негативно сказывается на процессе печати в результате реализации эффекта «паразитной засветки», т.е. полимеризации материала вокруг области воздействия УФ-излучения, что отрицательно влияет на точность печати.

Для выбора режимов печати (выбор энергии воздействия УФ-излучения, толщины единичного слоя) было исследовано влияние массового содержания исходного порошкового материала на глубину отверждения монослоя исследуемых суспензий при варьированном времени экспозиции УФ-излучения. Для этого в область воздействия УФ-излучения наносился слой, превышающий максимально возможную глубину отверждения исходных фотополлимерных связующих (~ 900 мкм), после чего на поверхность материала осуществлялось воздействие УФ-излучением с длиной волны 405 нм и мощностью источника 6 500 мкВт/см<sup>2</sup> в течение от 5 до 180 с. Полученный в результате воздействия слой полимеризованного материала очищался от остатков неотвержденной суспензии, после чего измерялась его толщина с использованием микрометра с погрешностью ± 0,002 мм. Используя закон поглощения Бира–Ламберта, определяли основные параметры полимеризации. Так, данный закон описывает глубину отверждения смолы  $C_d$  согласно формуле [8–11]

$$C_d = D_p \ln \left( \frac{E_0}{E_c} \right), \quad (1)$$

где  $E_0$  – энергия света, используемая для воздействия;  $E_c$  – критическая энергия, или наименьшее количество энергии, необходимое для полимеризации смолы;  $D_p$  – проницаемость смолы.

$E_c$  и  $D_p$  являются характерными константами УФ-отверждаемой суспензии.

Построение графика зависимости  $C_d$  от  $E_0$  в полулогарифмических координатах дает возможность вычислить из формулы прямой, аппроксимирующей построенные на графике точки, значение  $D_p$ , используя которое, согласно формуле (1) можно вычислить значение критической энергии  $E_c$ . Далее на основе полученных данных можно сформировать параметры 3D печати таким образом, чтобы толщина единичного слоя была меньше возможной глубины отверждения материала, что будет обеспечивать хорошую межслойную адгезию.

3D печать осуществлялась с использованием DLP 3D принтера модели Photon Mono X (Anycubic, Китай).

Термический анализ отвержденных образцов проводился на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449F3 (Netzsch, Зельб, Германия) в атмосфере воздуха в диапазоне температур 40–1 000°C с шагом 10°C/мин. Для исключения ошибки, связанной с энерговыделением при полимеризации / дополимеризации, анализ проводился для уже отвержденных высокоэнергетических 3D композиций, а не жидких суспензий.

Исследование микроструктуры поперечного сечения напечатанных образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA 3 (TESCAN, Брно, Чехия).

Исследование горения образцов проводилось в закрытой бомбе постоянного объема в воздухе в диапазоне давлений 0,1–6 МПа. Образцы цилиндрической формы бронировали по боковой поверхности раствором линолеума в ацетоне. Поджиг образцов осуществлялся нихромовой спиралью. Процесс горения фиксировался высокоскоростной видеокамерой со светофильтрами для уменьшения засветки. Скорость горения рассчитывали по времени прохождения наблюдаемой волны фронта по длине образца с последующей математической обработкой полученных значений [12].

## Результаты

Результаты измерения динамической вязкости приведены на рис. 1. Согласно полученным результатам, дисперсность порошкового материала оказывает прямое влияние на вязкость получаемых высокоэнергетических суспензий. Так, суспензия, в которой в качестве порошкового наполнителя выступает нитрат аммония (НА), характеризуется наименьшей вязкостью среди суспензий на основе одного связующего (фотополимер Industrial Flex), что обусловлено достаточно крупным ( $D_{50} \sim 100$  мкм) размером частиц НА. При этом с введением мелкой фракции частиц ПХА, как отдельно, так и совместно с крупными частицами НА, вязкость получаемых суспензий постепенно возрастает.

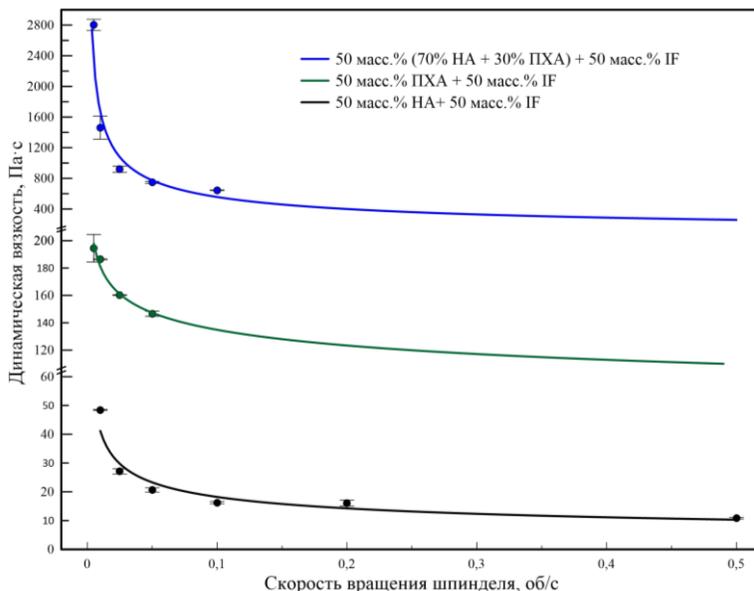


Рис. 1. Динамическая вязкость суспензий с варьируемым составом связующего и порошкового наполнителя

Результаты исследования параметров процесса полимеризации представлены на рис. 2, 3.

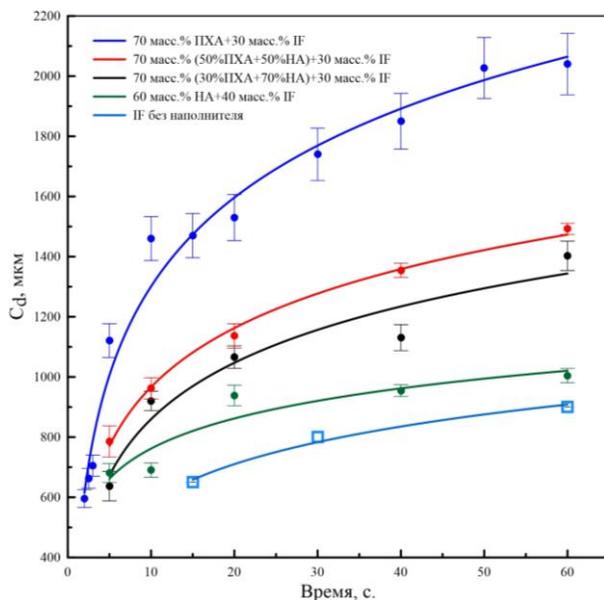


Рис. 2. Графики зависимости глубины отверждения от времени воздействия УФ-излучения

Согласно полученным кривым зависимости глубины полимеризации от времени воздействия УФ-излучения, в результате добавления порошкового окислителя (ПХА) к исходной УФ-отверждаемой смоле (IF) происходит рост толщины отверждаемого слоя при воздействии УФ-излучения. В области исследований стереолитографической 3D печати с использованием порошковых материалов (металлы, керамики и т.д.) такое поведение УФ-отверждаемых суспензий не является характерным. Как правило, с увеличением содержания порошка в связующем глубина отверждения снижается [13–15], однако в данном случае такое явление объясняется УФ-прозрачностью частиц ПХА [16]. С увеличением концентрации частиц на единицу объема исходного связующего в ходе воздействия УФ-излучения задействуется большее количество частиц ПХА, которые пропускают излучение, тем самым увеличивается полимеризуемый объем суспензии. При этом при введении нитрата аммония в состав суспензии глубина полимеризации снижается. Наименьшие значения глубины полимеризации среди всех наполненных суспензий зафиксированы для состава с содержанием НА в количестве 60 мас. % без добавления ПХА. Это говорит о том, что частицы НА не являются УФ-прозрачными. В то же время глубина полимеризации суспензии, содержащей НА, выше, чем глубина полимеризации исходной смолы, при одинаковом времени воздействия УФ излучения, что может объясняться рассеянием УФ-излучения на поверхности частиц НА.

На рис. 3 представлены графики зависимостей глубины полимеризации исследованных суспензий от энергии воздействия, позволяющие определить критическую энергию, необходимую для начала полимеризации ( $E_c$ ) и проникаемость смолы УФ-излучением ( $D_p$ ). Так, суспензия на основе НА без добавки ПХА характеризуется наименьшей критической энергией  $E_c = 0,33$  мДж/см<sup>2</sup>. При этом данная смола характеризуется наименьшим по сравнению с остальными композициями значением  $D_p = 144,42$ . Суспензии с добавлением ПХА характеризуются большими значениями критической энергии, необходимой для начала полимеризации, которые составляют от 1,51 до 2,86 мДж/см<sup>2</sup>. При этом полученные значения  $E_c$  для всех смол свидетельствуют о возможности их применения в процессе DLP 3D печати даже с маломощным источником УФ-излучения. Ввиду прозрачности частиц ПХА к УФ-излучению значения  $D_p$  исследованных суспензий возрастают от 270 до 426 с увеличением содержания ПХА в составе, что говорит о возможной необходимости в корректировке режимов 3D печати в части снижения времени экспозиции УФ-излучения при использовании суспензий на основе ПХА для избегания эффектов «паразитной засветки», т.е. полимеризации близлежащих к контуру слоя областей, что приводит к искажению геометрии и размеров изделия относительно заданной 3D модели.

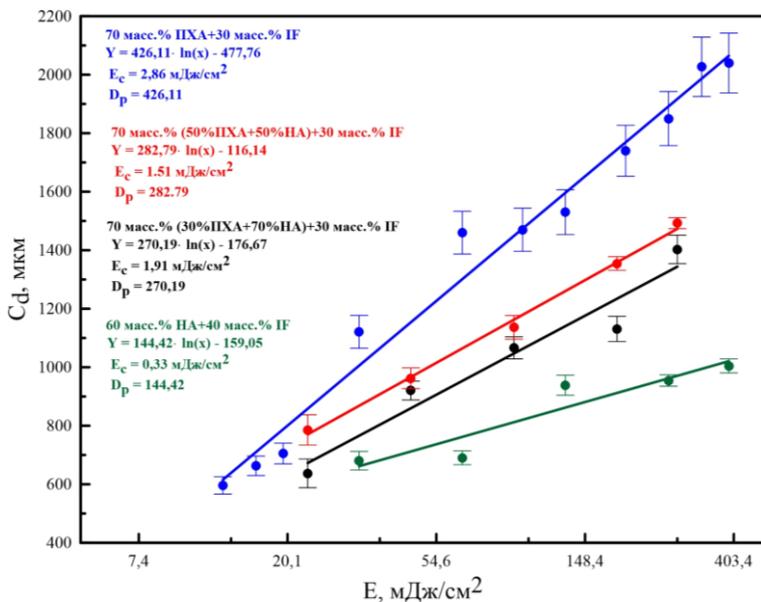


Рис. 3. Зависимость глубины отверждения от энергии воздействия

Согласно полученным результатам, в ходе дальнейшей 3D печати объемных образцов материалов для полимеризации первого слоя с целью обеспечения сцепления с платформой, на которой осуществляется построение, было выбрано время экспозиции УФ-излучения 60 с, для полимеризации последующих слоев время экспозиции составляло 30 с на каждый слой.

На снимках микроструктуры поперечного сечения образцов, полученных аддитивным методом (рис. 4, 5), не видно четких границ раздела между отдельными полимеризованными слоями, что свидетельствует о высокой степени гомогенности исходных суспензий и равномерности структуры полученного полимеризованного материала.

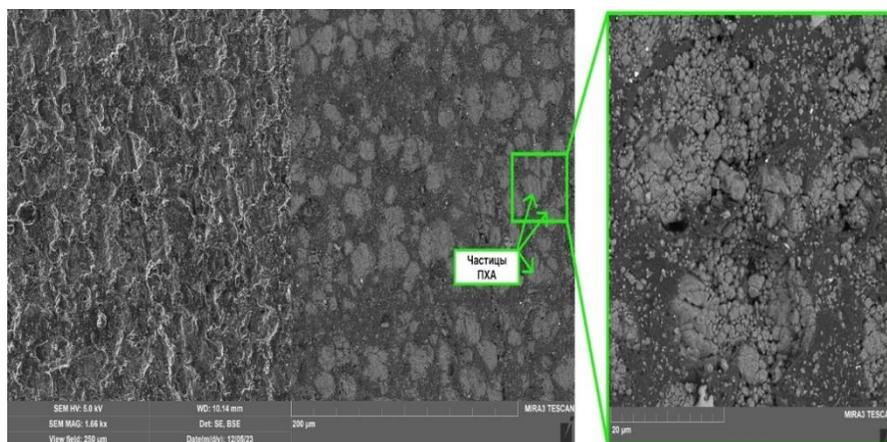


Рис. 4. Микроструктура поперечного сечения образца на основе суспензии 70 мас. % ПХА + 30 мас. % IF, полученного методом послойного отверждения

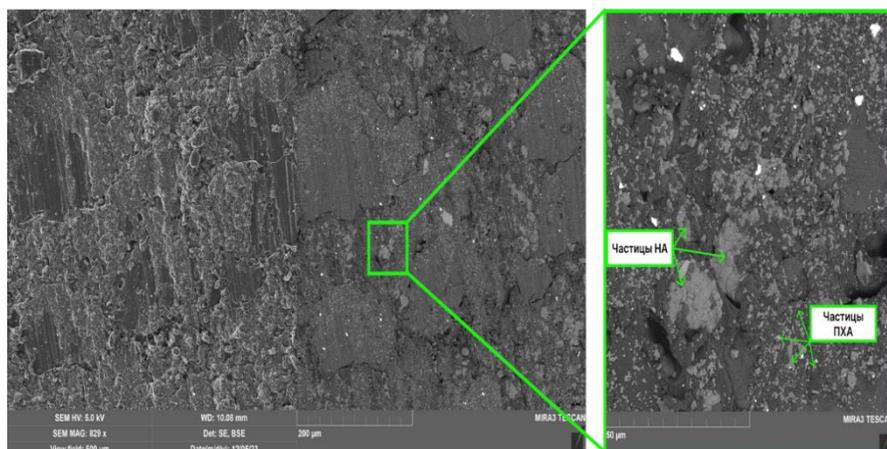


Рис. 5. Микроструктура поперечного сечения образца на основе суспензии 70 мас. % композиции ПХА : HA (50:50 по массе) + 30 мас. % IF, полученного методом послойного отверждения

На снимках микроструктуры образца, полученного на основе суспензии 70 мас. % ПХА + 30 мас. % IF (см. рис. 4) видны равномерно распределенные участки диаметром 10–20 мкм, представленные агломератами порошка ПХА в полимерной матрице. Также при съемке с большим увеличением в полимерной матрице видны оскольчатые мелкие частицы диаметром до 10 мкм.

На снимках микроструктуры образца, полученного на основе суспензии 70 мас. % композиции ПХА : НА (50:50 по массе) + 30 мас. % IF, видны равномерно распределенные в полимерной матрице частицы ПХА до 50 мкм и крупные частицы НА со средним размером 100 мкм.

На рис. 6 приведены результаты термического анализа полимеризованных материалов.

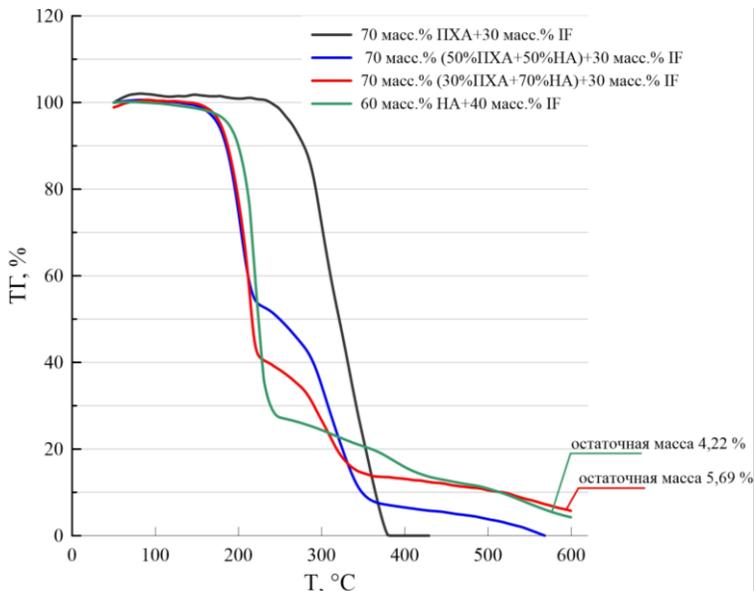


Рис. 6. ТГ-кривые полимеризованных материалов

Согласно ТГ-кривым, полимеризованные композиции состава 70 мас. % ПХА + 30 мас. % IF и 70 мас. % композиции ПХА : НА (50:50 по массе) + 30 мас. % IF разлагаются полностью при температурах до 400 и 600°C соответственно. Для материала с содержанием НА 70 мас. % относительно ПХА в композиции НА : ПХА и для композиции на основе 60 мас. % НА + 40 мас. % IF по результатам исследований процессов термического разложения зафиксировано наличие остаточной массы в количестве 5,69 и 4,22% соответственно, что может говорить о неполном протекании реакций между компонентами системы с введением нитрата аммония. Следует также отметить смещение кривых потери массы образцов с добавлением нитрата аммония в низкотемпературную область, что хорошо согласуется с литературными данными [17, 18]. Так, процесс разложения нитрата аммония запускается со стадии плавления при температуре 169°C, после происходит диссоциация на аммиак и азотную кислоту, которые участвуют в процессе деструкции полимерного связующего с большей потерей массы до 250°C, что обуславливает смещение кривых потери массы при увеличении содержания нитрата. При этом окислительного потенциала НА недостаточно для полного окисления и деструкции связующего на основе уретандиметакрилата. Начало

экзотермического распада композиции на основе ПХА без добавления НА происходит в области до 300°C, что согласуется с данными для механизма разложения ПХА в неизотермических условиях [19]. При этом выделяющихся окислительных продуктов распада ПХА достаточно для полной де-струкции связующего уже до 400°C.

Значения скоростей горения исследуемых композиций представлены в табл. 3.

Таблица 3

**Скорость горения исследуемых композиций**

№ композиции	Давление, МПа			
	0,1	2	4	6
Скорость горения, мм/с				
1	Не поддерживает горение	1,62 ± 0,04	1,94 ± 0,04	2,44 ± 0,04
2	Не поддерживает горение	0,6 ± 0,01	0,95 ± 0,01	1,00 ± 0,01
3	0,2 ± 0,01	0,73 ± 0,02	0,95 ± 0,01	1,01 ± 0,02
4	1,17 ± 0,01	2,97 ± 0,04	3,43 ± 0,02	4,76 ± 0,02

Исследование скорости горения в закрытой бомбе постоянного объема в малом диапазоне давлений показало, что все составы, содержащие нитрат аммония, имеют низкие скорости горения, а составы, содержащие менее 50 % перхлората аммония в смеси окислителя, не поддерживают горение при давлении 0,1 МПа, но горят в потоке воздуха, что свидетельствует о недостаточной окислительной способности НА. Максимальная скорость горения достигается для образца с 70 мас. % ПХА при 6 МПа. Таким образом, наполнение УФ-отверждаемых суспензий ПХА более перспективно.

### Выводы

В работе получены УФ-полимеризуемые суспензии на основе перхлората (ПХА) и нитрата аммония (НА) в различном соотношении с использованием в качестве связующего коммерчески доступной смолы на основе уретандиметакрилата. Содержание твердой фазы в полученных суспензиях составило до 70 мас. %. С введением твердофазного наполнителя вязкость суспензий кратно увеличивается относительно вязкости исходной ненаполненной смолы. Для исследованных суспензий установлено существенное влияние на вязкость дисперсности частиц наполнителя. По результатам исследования процессов полимеризации полученных суспензий установлено, что все полученные композиции характеризуются значениями критической энергии, необходимой для полимеризации, и проницаемости УФ-излучения, приемлемыми для их использования в процессе 3D печати, в том числе с использованием маломощной настольной установки. Согласно результатам исследования микроструктуры поперечного сечения полимеризованных объемных образцов, полученные суспензии обладают достаточной гомогенностью

для получения материалов с равномерной структурой, представленной распределенными в объеме полимерной матрицы частицами окислителя.

На основании данных, полученных при исследовании методами термogravиметрического анализа, показано, что композиция с 70 мас. % ПХА разлагается полностью до 400°C. Для композиций, содержащих НА, наблюдается смещение начала разложения в область более низких температур. При этом температура полного разложения материала с введением нитрата возрастает, а при повышении содержания нитрата и для композиции на основе нитрата аммония без перхлората зафиксировано наличие остаточных продуктов реакции. Согласно результатам экспериментальных исследований процессов горения полученных аддитивным методом образцов, композиции с нитратом аммония не поддерживают горение при 0,1 МПа, но горят в потоке воздуха, что говорит о недостаточной окислительной способности НА. Следовательно, для того чтобы образец поддерживал горение, нужно обеспечить коэффициент избытка окислителя  $\alpha$  близким к 1, что труднодостижимо ввиду предела наполнения суспензии твердой фазой. Добавление ПХА в композицию повышает скорость горения при содержании от 50% от общего содержания окислителя в смеси.

Таким образом, полученные результаты подтверждают принципиальную возможность применения метода DLP 3D печати для формирования геометрии ВЭМ с использованием стандартной фотополимерной смолы в качестве связующего. При этом по сравнению с нитратом аммония перхлорат аммония является более перспективным окислителем с точки зрения полноты разложения и скорости горения композиций на его основе.

#### Список источников

1. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D printing // ACS Applied Polymer Materials. 2019. Vol. 1, № 4. С. 593–611.
2. He R. et al. Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method // Ceram. Int. 2018. Vol. 44, № 3. P. 3412–3416.
3. Guo J. et al. Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D printing // Ceram. Int. 2019. Vol. 45, № 17. P. 23007–23012.
4. Varghese G. et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing // Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. 2018. Vol. 57, № 1. P. 9–18.
5. Chen Y., Ba S., Ren H. Additive manufacturing of a special-shaped energetic grain and its performance // Micromachines (Basel). 2021. Vol. 12, № 12. Art. 1509.
6. Beckstead M.W. A model for solid propellant combustion // Symp. Int. Combust. 1981. Vol. 18, № 1. P. 175–185.
7. Gadiot G.M.H.J.L. et al. New solid propellants based on energetic binders and HNF // Acta Astronaut. 1993. Vol. 29, № 10-11. P. 771–779.
8. Steyrer B. et al. Hot Lithography vs. room temperature DLP 3D-printing of a dimethacrylate // Addit. Manuf. 2018. Vol. 21. P. 209–214.
9. Zabt M.M., Abid M.E.M., Nwir M.A. Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber // The International Journal of Engineering and Information Technology. 2015.
10. Zhang X., Jiang X.N., Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures // Sens. Actuators A Phys. 1999. Vol. 77, № 2. P. 149–156.

11. Sun C. et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask // *Sens. Actuators A Phys.* 2005. Vol. 121, № 1. P. 113–120.
12. Arkhipov V.A. et al. Effect of ultrafine aluminum on the combustion of composite solid propellants at subatmospheric pressures // *Combust. Explos. Shock Waves.* 2009. Vol. 45, № 1. P. 40–47.
13. Halloran J.W. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for ceramics by photopolymerization // *Annu. Rev. Mater. Res.* 2016. Vol. 46, № 1. P. 19–40.
14. Mitkus R., Sinapius M. Piezoelectric ceramic/photopolymer composites curable with UV light: Viscosity, curing depth, and dielectric properties // *J. Compos. Sci.* 2022. Vol. 6, № 7. Art. 212.
15. Griffith M.L., Halloran J.W. Ultraviolet curing of highly loaded ceramic suspensions for stereolithography of ceramics. URL: <https://repositories.lib.utexas.edu/server/api/core/bitstreams/eff34e04-c6dc-42e7-b119-ed38258610cc/content> (accessed: 01.12.2023).
16. Ivanov E.J., Boldyrev V.V., Khairtdinov E.F. Photothermochemical process in ammonium perchlorate crystals: II // *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 26, № 3. P. 215–221.
17. Oxley J.C., Kaushik S.M., Gilson N.S. Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites // *Thermochim. Acta.* 1989. Vol. 153. P. 269–286.
18. Cagnina S., Rotureau P., Adamo C. Study of incompatibility of ammonium nitrate and its mechanism of decomposition by theoretical approach // 14 International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry. AIDIC. Milano. 2013. P. 823–828.
19. Комаров В.Ф. Катализ и ингибирование горения твердых топлив на основе перхлората аммония // *Физика горения и взрыва.* 1999. Т. 35, №. 6. С. 76–90.

#### References

1. Bagheri A., Jin J. Photopolymerization in 3D printing. *ACS Applied Polymer Materials.* 2019. Vol. 1, № 4. C. 593–611.
2. He R. et al. Fabrication of complex-shaped zirconia ceramic parts via a DLP-stereolithography-based 3D printing method. *Ceram. Int.* 2018. Vol. 44, № 3. P. 3412–3416.
3. Guo J. et al. Fine lattice structural titanium dioxide ceramic produced by DLP 3D printing. *Ceram. Int.* 2019. Vol. 45, № 17. P. 23007–23012.
4. Varghese G. et al. Fabrication and characterisation of ceramics via low-cost DLP 3D printing. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* 2018. Vol. 57, № 1. P. 9–18.
5. Chen Y., Ba S., Ren H. Additive manufacturing of a special-shaped energetic grain and its performance. *Micromachines* (Basel). 2021. Vol. 12, № 12. Art. 1509.
6. Beckstead M.W. A model for solid propellant combustion. *Symp. Int. Combust.* 1981. Vol. 18, № 1. P. 175–185.
7. Gadiot G.M.H.J.L. et al. New solid propellants based on energetic binders and HNF. *Acta Astronaut.* 1993. Vol. 29, № 10-11. P. 771–779.
8. Steyrer B. et al. Hot Lithography vs. room temperature DLP 3D-printing of a dimethacrylate. *Addit. Manuf.* 2018. Vol. 21. P. 209–214.
9. Zabt M.M., Abid M.E.M., Nwir M.A. Effects on dimensional accuracy of microstereolithographically machined parts after addition of light absorber. *The International Journal of Engineering and Information Technology.* 2015.
10. Zhang X., Jiang X.N., Sun C. Micro-stereolithography of polymeric and ceramic microstructures. *Sens. Actuators A Phys.* 1999. Vol. 77, № 2. P. 149–156.
11. Sun C. et al. Projection micro-stereolithography using digital micro-mirror dynamic mask. *Sens. Actuators A Phys.* 2005. Vol. 121, № 1. P. 113–120.
12. Arkhipov V.A. et al. Effect of ultrafine aluminum on the combustion of composite solid propellants at subatmospheric pressures. *Combust. Explos. Shock Waves.* 2009. Vol. 45, № 1. P. 40–47.

13. Halloran J.W. Ceramic stereolithography: Additive manufacturing for ceramics by photopolymerization. *Annu. Rev. Mater. Res. Annual Reviews*. 2016. Vol. 46, № 1. P. 19–40.
14. Mitkus R., Sinapius M. Piezoelectric ceramic/photopolymer composites curable with UV light: Viscosity, curing depth, and dielectric properties. *J. Compos. Sci.* 2022. Vol. 6, № 7. Art. 212.
15. Griffith M.L., Halloran J.W. *Ultraviolet curing of highly loaded ceramic suspensions for stereolithography of ceramics*. URL: <https://repositories.lib.utexas.edu/server/api/core/bitstreams/eff34e04-c6dc-42e7-b119-ed38258610cc/content> (accessed: 01.12.2023).
16. Ivanov E.J., Boldyrev V.V., Khairtdinov E.F. Photothermochemical process in ammonium perchlorate crystals: II. *J. Solid State Chem.* 1978. Vol. 26, № 3. P. 215–221.
17. Oxley J.C., Kaushik S.M., Gilson N.S. Thermal decomposition of ammonium nitrate-based composites. *Thermochim. Acta*. 1989. Vol. 153. P. 269–286.
18. Cagnina S., Rotureau P., Adamo C. Study of incompatibility of ammonium nitrate and its mechanism of decomposition by theoretical approach. *14 International Symposium on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industry*. AIDIC. Milano. 2013. P. 823–828.
19. Komarov V.F. Kataliz i ingibirovanie goreniya tvyordyh topliv na osnove perhlorata ammoniy [Catalysis and inhibition of combustion of solid fuels based on ammonium perchlorate]. *Fizika goreniya i vzryva*. 1999. Vol. 35, № 6. P. 76–90.

**Сведения об авторах:**

**Дубкова Яна Александровна** – младший научный сотрудник лаборатории высокоэнергетических систем и новых технологий Научно-исследовательского института прикладной математики и механики Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ya.a.dubkova@yandex.ru

**Ткачев Дмитрий Александрович** – аспирант Томского государственного университета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Научно-исследовательского института прикладной математики и механики Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

**Верхошанский Янис Юрьевич** – аспирант Томского государственного университета, младший научный сотрудник лаборатории нанотехнологий металлургии Научно-исследовательского института прикладной математики и механики Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

**Бельчиков Иван Алексеевич** – аспирант Томского государственного университета, инженер-исследователь лаборатории нанотехнологий металлургии Научно-исследовательского института прикладной математики и механики Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: ivan70422@gmail.com

**Жуков Александр Степанович** – заведующий лабораторией высокоэнергетических систем и новых технологий Научно-исследовательского института прикладной математики и механики Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: zhuk\_77@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Dubkova Yana A.** – Junior Researcher of the Laboratory of High-energy Systems and New Technologies, Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ya.a.dubkova@yandex.ru

**Tkachev Dmitry A.** – Post-Graduate Student of Tomsk State University, Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: d.tkachev11@gmail.com

**Verkhoshanskiy Yanis Yu.** – Post-Graduate Student of Tomsk State University, Junior Researcher of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: verkhoshanskiy@yandex.ru

**Belchikov Ivan A.** – Post-Graduate Student of Tomsk State University, Research Engineer of the Laboratory of Metallurgy Nanotechnologies, Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: ivan70422@gmail.com

**Zhukov Aleksandr S.** – Head of the Laboratory of High-energy Systems and New Technologies, Research Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: zhuk\_77@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 17.09.2024; принята к публикации 05.11.2024*

*The article was submitted 17.09.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 541; 579.69; 620.22; 663.18; 678

doi: 10.17223/24135542/35/7

## **Исследование влияния биозаражения на базальтопластиковую арматуру**

**Анатолий Константинович Кычкин<sup>1</sup>,  
Ирина Григорьевна Лукачевская<sup>2</sup>,  
Анастасия Леонидовна Салтыкова<sup>3</sup>,  
Лариса Анатольевна Ерофеевская<sup>4</sup>,  
Афанасий Афанасьевич Дьяконов<sup>5</sup>**

<sup>1, 2</sup> *Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова  
ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН, Якутск, Россия*

<sup>3</sup> *ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН, Якутск, Россия*

<sup>4</sup> *Институт проблем нефти и газа ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН,  
Якутск, Россия*

<sup>5</sup> *Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск, Россия*

<sup>1</sup> *kychkinplasma@mail.ru*

<sup>2</sup> *mirkin1611@gmail.com*

<sup>3</sup> *ny94@list.ru*

<sup>4</sup> *lora-07.65@mail.ru*

<sup>5</sup> *afonya71185@mail.ru*

**Аннотация.** Проведен сравнительный анализ изменения прочностных характеристик биозараженной базальтопластиковой арматуры после экспонирования на открытых площадках в течение 24 месяцев в условиях экстремально холодного и арктического климата. При сравнении значений предела прочности для исходных и биозараженных криофильными плесневыми грибами образцов, экспонированных на открытой площадке г. Якутска в течение 24 месяцев, наблюдалось уменьшение предела прочности. Результаты исследования влияния экспонирования в экстремально холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели базальтопластиковой арматуры диаметром 6 мм показывают, что при микробиологическом поражении прочность на растяжение снижается: для условий г. Якутска на 18%, для условий п. Тикси на 16%. Без микробиологического поражения прочность базальтопластиковой арматуры повышается на 8%. Наибольшее увеличение открытой пористости показали биозараженные образцы, экспонированные в г. Якутске. Открытая пористость биозараженных образцов, экспонированных в условиях г. Якутска, повысилась в 2,19 раза, в п. Тикси – в 1,34 раза, что связано с образованием микропор не только в результате климатического старения, но также в результате микробиологического воздействия на арматуру. Изменения обусловлены разрушительным действием микроорганизмов на полимерную матрицу. В оценке остаточного загрязнения арматуры микроорганизмами после провокационного биозаражения особое внимание уделялось степени выживаемости бактерий и грибов, а также различиям в микробной флоре. За 24 месяца экспозиции в условиях Арктики численность микроорганизмов резко снизилась, особенно в отношении плесеней. Степень биопоражения опытных образцов, экспонируемых в Тикси, от изначально заданной концентрации составила 6,4% для *Bacillus* и

0,01% для *Aspergillus*, в то время как в Якутске данные показатели составили 10,6 и 1,6% соответственно. После провокационного биозаражения микробиологический пейзаж между образцами, экспонируемыми в северных и арктических условиях, различался незначительно. В качественном составе микробной флоры образцов, экспонируемых в Якутске, выявлено преобладание бактерий рода *Bacillus* (76%), в то время как плесневые грибы *Aspergillus* составили лишь 11%, а аборигенная микрофлора 13% с доминированием протеобактерий, актинобактерий и микромицетов. В образцах, экспонируемых в Тикси, ведущее место занимали также бактерии рода *Bacillus* (69%), плесневые грибы составили 15%, а аборигенная микрофлора 14%. Группу аборигенных микроорганизмов представили преимущественно *Mycobacterium* и *Clostridium*. Результаты исследований указывают на более высокую адаптацию к экстремально холодному климату бактерий рода *Bacillus* в сравнении с плесневыми грибами.

**Ключевые слова:** базальтопластиковая арматура, биозаражение, прочностные характеристики, Арктика, климатическое старение, *Bacillus*, *Aspergillus*

**Благодарности:** Исследования выполнены при финансировании Государственного задания FWRS-2024-0058 с использованием научного оборудования ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН.

**Для цитирования:** Кычкин А.К., Лукачевская И.Г., Салтыкова А.Л., Ерофеевская Л.А., Дьяконов А.А. Исследование влияния биозаражения на базальтопластиковую арматуру // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 95–110. doi: 10.17223/24135542/35/7

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/7

## **Study of the effect of biocontamination on basalt plastic reinforcement**

**Anatoly A. Kychkin<sup>1</sup>, Irina G. Lukachevskaya<sup>2</sup>, Anastasia L. Saltykova<sup>3</sup>,  
Larisa A. Erofeevskaya<sup>4</sup>, Afanasy A. Dyakonov<sup>5</sup>**

<sup>1, 2</sup> *V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North  
of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia*

<sup>3</sup> *Federal Research Centre "The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch  
of the Russian Academy of Sciences", Yakutsk, Russia*

<sup>4</sup> *Institute of Oil and Gas Problems of the Siberian Branch of the RAS, Yakutsk, Russia*

<sup>5</sup> *Northeastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia*

<sup>1</sup> *kychkinplasma@mail.ru*

<sup>2</sup> *mir-kin1611@gmail.com*

<sup>3</sup> *ny94@list.ru*

<sup>4</sup> *lora-07.65@mail.ru*

<sup>5</sup> *afonya71185@mail.ru*

**Abstract.** The article provides a comparative analysis of changes in the strength characteristics of biocontaminated basalt plastic reinforcement after exposure in open areas for 24 months in extremely cold and arctic climates. When comparing the tensile strength values for initial and biocontaminated with cryophilic mold fungi specimens exposed in the open area of Yakutsk for 24 months, a decrease in tensile strength was observed. Analysis of the results of the study of the effect of exposure in extremely cold

and arctic climates on the deformation and strength indicators of basalt plastic reinforcement with a diameter of 6 mm shows that in case of microbiological damage, tensile strength decreases: for the conditions of the city of Yakutsk by 18%, for the conditions of the village of Tiksi by 16%. Without microbiological damage, the strength of basalt plastic reinforcement increases by 8%. The largest increase in open porosity was shown by biocontaminated samples exhibited in Yakutsk. The open porosity of biocontaminated samples exposed in Yakutsk increased by 2.19 times, in the village of Tiksi – by 1.34 times, which is associated with the formation of micropores not only because of climatic aging, but also because of microbiological impact on reinforcement. The changes are due to the destructive effect of microorganisms on the polymer matrix. In assessing the residual contamination of rebar with microorganisms after provocative biocontamination, special attention was paid to the degree of survival of bacteria and fungi, as well as differences in microbial flora. During the 24 months of exposure in the Arctic, the number of microorganisms decreased sharply, especially in relation to molds. The degree of biocontamination of the experimental samples exposed in Tiksi from the initially specified concentration was 6.4% for *Bacillus* and 0.01% for *Aspergillus*. While in Yakutsk, these figures were 10.6% and 1.6%, respectively. After the provocative biocontamination, the microbiological landscape between the samples exposed in the Northern and Arctic conditions differed slightly. In the qualitative composition of the microbial flora of the samples exhibited in Yakutsk, the predominance of bacteria of the genus *Bacillus* (76%) was revealed, while the mold fungi *Aspergillus* accounted for only 11%, and the native microflora - 13%, with the dominance of proteobacteria, actinobacteria and micromycetes. In the samples exhibited in Tiksi, the leading place was also occupied by bacteria of the genus *Bacillus* (69%); Mold fungi accounted for 15%, and native microflora - 14%.

**Keywords:** basalt plastic reinforcement, biocontamination, strength characteristics, Arctic, climatic aging, *Bacillus*, *Aspergillus*

**Acknowledgments:** The research was carried out with funding from the State assignment FWRS-2024-0058 using scientific equipment of the Shared Use Center of the Federal Research Center “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”.

**For citation:** Kychkin, A.A., Lukachevskaya, I.G., Saltykova, A.L., Erofeevskaya, L.A., Dyakonov, A.A. Study of the effect of biocontamination on basalt plastic reinforcement. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 95–110. doi: 10.17223/24135542/35/7

## Введение

Сравнительно высокой механической прочностью и исключительной устойчивостью к перепадам температур обладают армированные волокном полимеры, что делает их идеальным выбором для строительства прочных и устойчивых конструкций. Коррозионностойкость материалов значительно продлевает срок их службы, что делает их пригодными для инфраструктурных в химических, морских системах, связанных с заменой некоторых стальных компонентов. Устойчивость к низким температурам и надежные механические свойства материалов делают их бесценными в арктическом строительстве, где экстремальные погодные условия требуют материалов с исключительной прочностью и стабильностью [1]. Известно, что базальтовые волокна по сравнению с Е-стеклом имеют достаточно высокие характеристики по проч-

ности, химической стойкости, обладают высокой стойкостью к воздействию кислот и особенно щелочей [2–7], термической стойкостью [8], инертностью к плесени и микроорганизмам, стойкостью к истиранию и ударным нагрузкам [9]. По данным [10], базальтовое волокно имеет более высокий уровень адгезии с эпоксидными, фенольными и другими полимерными матрицами, чем стекловолокно. Экспериментальные исследования доказали преимущество базальтопластика по сравнению со стеклопластиком с точки зрения прочности [2, 11–17], долговечности [18, 19] и устойчивости к химически активным средам [20]. Основным конкурентным преимуществом является доступность и практическая неограниченность сырьевых запасов базальта, пригодных для одностадийного получения базальтового непрерывного волокна [21–24]. В свою очередь, уникальные свойства базальтового волокна представляют собой перспективное решение в области материаловедения и промышленности для производства высококачественных и долговечных строительных материалов и конструкций, таких как базальтопластиковая арматура (БПА), которая обладает высокой прочностью, коррозионной стойкостью и легкостью. Однако, несмотря на потенциальные преимущества, прочностные характеристики БПА могут значительно изменяться в условиях Севера и Арктики под воздействием внешних факторов: влажности, солнечного излучения, ультрафиолета, температуры, включая низкие температуры с суточными и сезонными перепадами, с переходом через ноль, и биокоррозии.

В условиях Севера и Арктики с их сложными экосистемами стоит уделить внимание воздействию микроорганизмов на прочностные параметры ПКМ, что до настоящего времени недостаточно изучено. Важно понимать, как холод в сочетании с влажностью и микробиологической активностью может влиять на долговечность и надежность полимерных материалов. Испытания материалов в естественных условиях имеют ключевое значение для оценки их долговечности и устойчивости к воздействию микроорганизмов. В отличие от лабораторных условий, где факторы контролируются и могут быть стандартизированы, природные условия обладают высокой вариативностью и непредсказуемостью, что позволяет получить более полное представление о том, как материалы будут вести себя в реальных эксплуатационных условиях [25–26].

В условиях эксперимента авторами [27] было определено, что микроорганизмы достаточно быстро оказывают деструктивное влияние на пластиковые материалы, в особенности на полистирол, полиактид, акрилонитрил бутадиен стирол, полиэтилентерефталат, поливинилхлорид [28–33].

Исследования, направленные на поиск биодеструкторов для биотехнологического и экологического применения, в настоящее время отличаются востребованностью и актуальностью, однако они направлены преимущественно на поиск способов биодегradации полимерных материалов, в то время как вопросам защиты полимерных композиционных материалов от биодегradации уделяется не так много внимания. При этом ремонт и замена поврежденных полимерных композитов могут быть значительно дороже, чем

затраты на их защиту от непреднамеренной биодegradации. Долговечность ПКМ, особенно в условиях воздействия биологических и климатических факторов, имеет решающее значение для их эффективного применения.

### **Материалы и методы исследований**

**Материалы и условия.** В целях проведения исследований были отобраны образцы случайной выборкой из промышленной партии БПА, представляющие собой однонаправленные базальтопластиковые стержни периодического профиля диаметрами 6, 8, 10 мм, полученные на технологической линии «Струна» (Бийский завод стеклопластиков, БЗС 1623.00.00ПС) на основе базальтового ровинга РБН 13-2400-4С, полученного ООО «ТБМ» (Якутск) из Васильевского месторождения Республики Саха (Якутия), согласно ТУ 2296-001-86166796–2013 «Арматура неметаллическая композитная из базальтопластика». Исходное связующее, основу которого составляет эпоксидиановая смола ЭД-22, отверждаемая изо-метилтетрагидрофталевым ангидридом (изо-МТГФА) в присутствии ускорителя 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенола (УП-606/2), изготавливали по рецептуре согласно РТП-КП-2296-001-86166796–2012.

Для оценки изменения свойств под воздействием естественных климатических и биогенных факторов исследования свойств стержней БПА данной серии проводили после экспонирования в течение 24 мес на открытых стендах в экстремально холодном (г. Якутск) и арктическом климате (п. Тикси) в их сравнительном анализе.

**Методы исследования упруго-прочностных свойств материалов.** Испытания на растяжение и трехточечный изгиб проводились на универсальной испытательной машине Z600 Zwick/Roell согласно ГОСТ 32492–2015 «Арматура композитная полимерная для армирования бетонных конструкций. Методы определения физико-механических характеристик», ГОСТ 25.604–82 «Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний композиционных материалов с полимерной матрицей (композитов). Метод испытания на изгиб при нормальной, повышенной и пониженной температурах».

Для определения открытой пористости образцов БПА применялась методика гидростатистического взвешивания согласно ГОСТ 9.304–87. Исследование микроструктуры проводилось на растровом электронном микроскопе JSM-7800F (JEOL, Япония) при низком ускоряющем напряжении в объеме образцов.

**Микробиологические методы исследований.** Образцы разделили на две группы: контрольную и экспериментальную. Экспериментальные образцы подверглись искусственному биозаражению, которое осуществлялось путем помещения их в питательную среду, насыщенную микроорганизмами, типичными для окружающих условий северного и арктического регионов.

Для стерилизации БПА применяли метод дезинфекции с использованием этанола, после чего образцы выдерживали при температуре +60°C в течение

ние 48 ч. Такой подход к стерилизации позволил значительно снизить риск микробного загрязнения и обеспечить достоверные результаты исследований без существенного изменения свойств арматуры.

Для биозаражения БПА применяли штаммы бактерий рода *Bacillus* (*B. atropheus*, *Bacillus* sp. и *B. subtilis*), а также плесневые грибы рода *Aspergillus* (*A. niger* ПКМ-5 и ПКМ-7). Видовая принадлежность штаммов подтверждена методом генетической идентификации, проведенной в Биоресурсном центре Курчатовского института (Москва), с использованием секвенирования гена 16S рРНК, которая является стандартным подходом для определения таксономической принадлежности микроорганизмов.

Перед проведением опытов осуществляли дополнительное тестирование штаммов на чистоту и факторы патогенности, такие как гемолизины и лецитилгидролазная активность. Для биозаражения использовали микробные суспензии с концентрацией, соответствующей оптическому отраслевому стандарту мутности в 10 единиц мутности (ЕД) согласно ОСО Мутности. После этого производили высеv суспензий на ГРМ-агар, МПА, агары Сабуро и Чапека промышленного производства (Оболенск) для точного подсчета клеток и контроля чистоты культур [34].

Отбор проб через 24 мес после биозаражения БПА на микробиологические исследования выполнен методом смыва. Смывы отобраны ватным тампоном, вмонтированным в биологическую пробирку со стерильной дистиллированной водой в количестве 1 см<sup>3</sup>. Посев смывного материала выполнен на чашки Петри с вышеперечисленными питательными средами сразу же после отбора проб методом нанесения одной капли смывной жидкости и равномерным ее распределением по поверхности агаров стерильным стеклянным шпателем, что позволило исключить зарост питательных сред колониями микроорганизмов, получить рост отдельных колоний и провести подсчет микробных колоний с пересчетом на 1 см<sup>3</sup>.

Результаты посевов на плотных питательных средах выражали в колониеобразующих единицах (КОЕ) на 1 см<sup>3</sup> (мл).

Микробные культуры отбирали для опыта в стационарной фазе роста (для бактерий рода *Bacillus* через 72 ч; для плесневых грибов рода *Aspergillus* через 120 ч культивирования при комнатной температуре (+22 ± 2°C).

Варианты опыта:

- плесневые грибы (*A. niger*);
- бактерии (*B. atropheus*, *B. subtilis*, *Bacillus* sp.);
- консорциум плесневых грибов и бактерий (*A. niger*, *B. atropheus*, *B. subtilis*, *Bacillus* sp.).

В качестве контроля использовали образцы БПА из той же партии, не подвергшиеся провокационному биозаражению. Контрольные образцы сохранили в типичных лабораторных и полевых условиях.

### Результаты и обсуждение

Результаты проведенных испытаний продемонстрировали, что провокационное биозаражение существенно влияет на физико-механические свойства

БПА. Прочность на растяжение снижается: для условий Якутска на 18%, для условий Тикси – на 16%. Без микробиологического поражения прочность БПА повышается на 8%. Полученный результат повышения вызван доотверждением эпоксидной матрицы. В табл. 1 представлены результаты изменения прочности на растяжение после экспонирования образцов в Якутске (экстремально холодный климат) и Тикси (арктический климат) и при провокационном биозаражении образцов после 2-летнего экспонирования. На рис. 1 представлена зависимость напряжения (МПа) от удлинения (%) на осевое растяжение образцов БПА диаметром 6 мм после экспонирования в течение 24 месяцев в Якутске.

Таблица 1

**Влияние экспонирования в экстремально холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели БПА диаметром 6 мм**

Этапы и зоны экспонирования	Предел прочности при растяжении $\sigma_b$ , МПа / Коэффициент сохраняемости, К
Исходное состояние	1 120 / 1
24 мес., г. Якутск	1 206 / 1,08
24 мес., биозараженные, г. Якутск	920 / 0,82
24 мес., биозараженные, п. Тикси	941 / 0,84

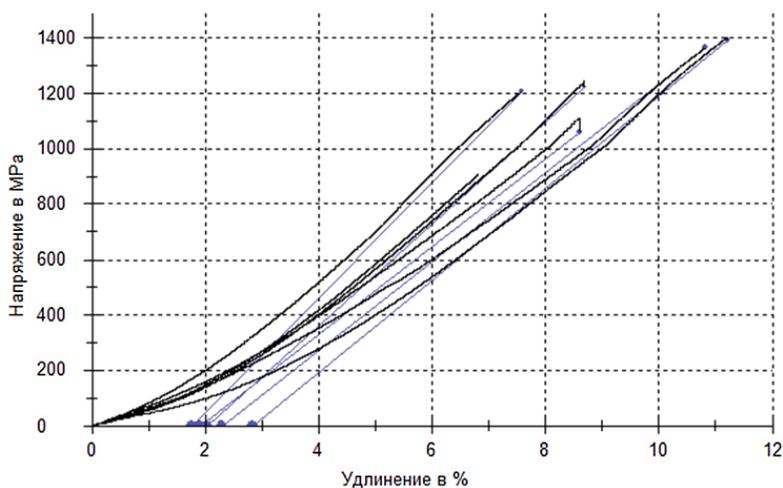


Рис. 1. Типичная зависимость напряжения (МПа) от удлинения (%) на осевое растяжение образцов базальтопластиковой арматуры диаметром 6 мм после экспонирования в течение 24 мес в г. Якутске

В табл. 2 приведены средние значения открытой пористости БПА, подвергнутых биозаражению и экспонированных в течение 24 мес в Якутске и Тикси. Как видно, наибольшее увеличение открытой пористости показали биозараженные образцы БПА, экспонированные в Якутске. При этом пористость поверхностного слоя для диаметра 6 мм составляет 65% от общей пористости, для диаметра 10 мм – 39% в условиях Якутска. При экспониро-

вании в арктических условиях в Тикси для диаметра 6 мм – 51%, для диаметра 10 мм – 28%.

Таблица 2

**Средние значения открытой пористости биозараженных БПА с разными диаметрами, экспонированные в Якутске и Тикси**

Этапы и зоны экспонирования	Пористость П, %			
	Ø6 мм		Ø10 мм	
	Открытый торец, П <sub>о</sub>	Закрытый торец, П <sub>п</sub>	Открытый торец, П <sub>о</sub>	Закрытый торец, П <sub>п</sub>
Исходные значения	0,26	0,14	–	–
24 мес., биозараженные, г. Якутск	0,57	0,37	0,36	0,14
24 мес., биозараженные, п. Тикси	0,35	0,18	0,32	0,09

При сравнении с исходной (незараженной) БПА открытая пористость биозараженных образцов, экспонированных в условиях Якутска, повысилась в 2,19 раза, в Тикси – в 1,34 раза, при этом наличие микропор, образованных при экспонировании в течение 24 мес внутри образца, в условиях Якутска повысилось на 67%, а в Тикси – на 42%. Повышение поверхностной и внутренней пористости свидетельствует о ускоренных деструктивных процессах под влиянием введенных микроорганизмов.

На рис. 2 представлен фрагмент продольного разреза базальтопластиковой арматуры после экспонирования. Как видно из изображений, отчетливо наблюдаются расслоение и образование пор на микроуровне между базальтовыми непрерывными волокнами и полимерной матрицей. Следует предположить, что при более длительных климатических воздействиях поры на микроуровне будут существенно расти и коагулировать, формируя пористость базальтопластикового материала на макроуровне, за счет дополнительного поглощения атмосферной влаги и суточных и сезонных перепадов температуры.

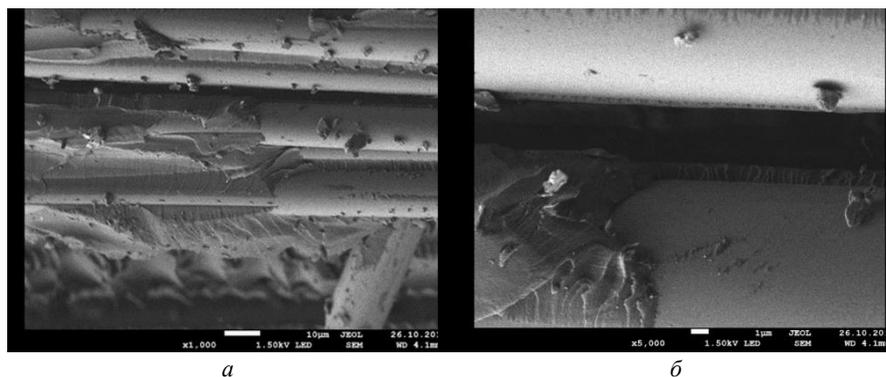


Рис. 2. Продольный разрез базальтопластиковой арматуры диаметром 20 мм после экспонирования в г. Якутске; увеличения: а – ×1 000, б – ×5 000

Исследование состава микрофлоры, выделенной из образцов БПА, отобранных на полигонах в Якутске и Тикси после 24 мес экспозиции, выявило незначительные различия в микробном пейзаже. Были отмечены схожие таксономические группы микроорганизмов, однако их относительные пропорции варьировали в зависимости от местоположения полигона.

В опытных образцах, экспонируемых в условиях Якутска, выявлено преобладание бактерий преимущественно из группы *Firmicutes*, род *Bacillus* (76%), в то время как плесневые грибы *Aspergillus* составили лишь 11%, а аборигенная микрофлора 13% с доминированием протеобактерий, актинобактерий и микромитетов, главным образом *Penicillium*, *Rhizopus*, *Chetotium*. В образцах, экспонируемых в арктических условиях (Тикси), ведущее место занимали также бактерии рода *Bacillus*, преимущественно *B. atropheus* (69%); плесневые грибы составили 15%, а аборигенная микрофлора 14%. Следует отметить, что в группе аборигенной микрофлоры в Тикси бактерии рода *Bacillus* не были выделены, что может служить подтверждением выживаемости данного рода бактерий после провокационного биозаражения и экспонирования опытных образцов арматуры в экстремально холодном климате. Группу аборигенных микроорганизмов представили актинобактерии рода *Mucobacterium* и фирмикуты из рода *Clostridium*.

За 24 мес экспозиции в условиях Арктики численность микроорганизмов резко снизилась, особенно плесневых грибов. Степень биозаражения опытных образцов арматуры составила 6,4% от изначально заданной концентрации для бактерий рода *Bacillus* и 0,01% для плесневых грибов рода *Aspergillus*, в то время как в Якутске данные показатели составили 10,6 и 1,6% соответственно (табл. 3).

Следует отметить, что расчет степени биопоражения арматуры имеет условный характер. Тем не менее применение единой методики на протяжении длительного времени позволяет достигать сопоставимых результатов, отражающих динамику изменений степени биоповреждения материалов. Этот процесс зависит как от изначально заданной концентрации микроорганизмов, использованных при проведении провокационного биозаражения, так и от условий окружающей среды, особенно от почвенной микрофлоры, которая служит банком для хранения множества бактерий. Эти микроорганизмы могут рассеиваться в окружающей среде, загрязняя воздух и оседая на материалах, что приводит к их контаминации и биозагрязнению. Как показали результаты микробиологического исследования экосистем полигонов в Тикси и Якутске, почвы здесь богаты разнообразными микроорганизмами. В частности, обнаружено, что в почвах обеих локаций преобладают бактерии, способные к быстрому развитию в условиях биоразнообразия, характерного для арктических экосистем, в том числе в процентном отношении ко всему разнообразию бактериального комплекса, характерного для почвенной экосистемы Тикси: *Proteobacteria* (46%), *Actinobacteria* (24%), *Acidobacteria* (22%), *Firmicutes* (8%), и для почвенной экосистемы полигона в Якутске: *Proteobacteria* (30%), *Actinobacteria* (17%), *Firmicutes* (9%), *Acidobacteria* (6%), *Bacteroidetes* (5%), *Cloroflexi* (5%), *Gemmatimonadetes* (2%),

*Verrucomicrobia* (2%), *Archaea* (0,1%), прочие – 23,9%. Это подчеркивает сложные взаимодействия между почвенной фауной и материалами, находящимися на поверхности.

Таблица 3

**Остаточная степень провокационного биозаражения базальтопластиковой арматуры через 24 месяца после экспозиции в условиях открытых экосистем**

Обозначение образца по ГОСТ 31938–2012	Лабораторный номер	Миллион КОЕ/1 см <sup>3</sup>				Степень биопоражения, %	
		Заданная концентрация		Остаточная концентрация		бактерии	грибы
		бактерии	грибы	бактерии	грибы		
Арктические условия (Тикси)							
БПА-6	21	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	20,724 ± 0,1	0,1884 ± 0	2,1	0,02
БПА-6	22	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	18,840 ± 0,1	0,1884 ± 0	1,9	0,02
БПА-6	23	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	158,25 ± 0,3	0,0000 ± 0	15,8	0,00
БПА-6	24	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	18,840 ± 0,1	0,0000 ± 0	1,9	0,00
БПА-6	25	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	57,273 ± 0,2	0,0000 ± 0	5,7	0,00
БПА-6	26	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	15,072 ± 0,1	0,0000 ± 0	1,5	0,00
БПА-6	27	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	158,25 ± 0,3	0,0000 ± 0	15,8	0,00
Среднее		1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	63,9 ± 0,22	0,06 ± 0,01	6,4	0,01
Северные условия (Якутск)							
БПА-6	П222-1	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	105,9 ± 0,18	15,6 ± 0,03	10,6	1,6
БПА-6	П222-2	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,1 ± 0,18	15,7 ± 0,03	10,6	1,6
БПА-6	П234-3	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,2 ± 0,18	15,7 ± 0,03	10,6	1,6
БПА-6	П234-4	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,0 ± 0,18	15,8 ± 0,03	10,6	1,6
БПА-6	П241-4	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,3 ± 0,18	15,8 ± 0,03	10,6	1,6
БПА-6	П241-5	1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,4 ± 0,18	15,8 ± 0,03	10,6	1,6
Среднее		1 000,0 ± 0	1 000,0 ± 0	106,1 ± 0,18	15,7 ± 0,03	10,6	1,6

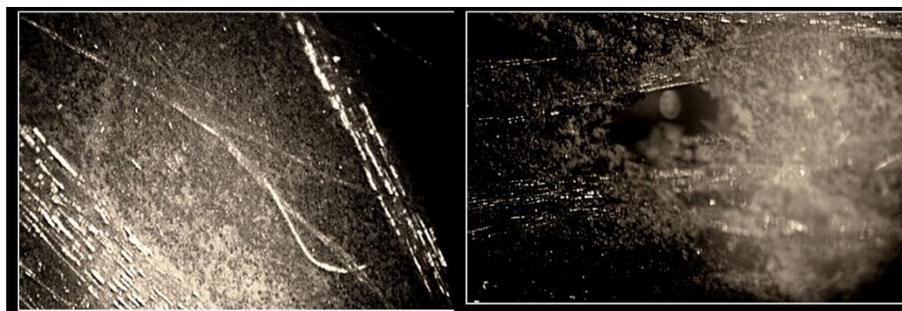


Рис. 3. Микрофотографии, полученные методом поляризационной микроскопии: а – мицелий грибов *Aspergillus niger* в опытном образце через 12 мес после биозаражения; б – вспучивание связующего и проникновение в микропоры спор бактерий, увеличение ×1 000

Также результаты микробиологических анализов показали, что разнообразие микроорганизмов может варьировать в зависимости от климатических и экологических условий, что, в свою очередь, влияет на степень биопора-

жения материалов. Более того, различия в микробиологическом составе почвы между двумя локациями указывают на необходимость учета местных условий при разработке методов защиты от биозаражения. Несмотря на то, что степень биопоражения оказалась ниже ожидаемой, наличие жизнеспособных микроорганизмов на образцах арматуры в суровых климатических условиях свидетельствует о способности исследуемых бактерий и грибов выживать в экстремальных условиях. Это подчеркивает их адаптацию и устойчивость, что является важным аспектом для оценки долговечности и надежности материалов. Об этом также свидетельствуют микрофотографии, полученные методом поляризационной микроскопии, на которых зафиксированы грибной мицелий, бактериальные споры и вспучивание связующего, вероятно, вызванное продуктами метаболизма микроорганизмов (рис. 3).

Таким образом, взаимодействие климатического старения, абиотических и биогенных факторов на ПКМ при экспонировании в условиях открытых экосистем, включая полигоны в Тикси и Якутске, подчеркивает необходимость комплексного подхода к оценке их устойчивости и долговечности. Знание данных процессов поможет не только в материаловедении, промышленности, но и в экологии, способствуя снижению негативного воздействия на природные и антропогенные системы.

### **Выводы**

При сравнении значений предела прочности для исходных и биозараженных криофильными плесневыми грибами образцов, экспонированных на открытой площадке г. Якутска в течение 24 мес, наблюдалось уменьшение предела прочности. Результаты исследования влияния экспонирования в экстремально холодном и арктическом климате на деформационно-прочностные показатели БПА диаметром 6 мм показывают, что при микробиологическом поражении прочность на растяжение снижается: для условий г. Якутска на 18%, для условий п. Тикси на 16%. Без микробиологического поражения прочность БПА повышается на 8%.

Открытая пористость биозараженных образцов, экспонированных в условиях Якутска, повысилась в 2,19 раза, в Тикси – в 1,34 раза, что связано с образованием микропор не только в результате климатического старения, но также в результате микробиологического воздействия на арматуру.

Полученные результаты подчеркивают необходимость дальнейшего изучения механизмов биологического разрушения БПА и разработки эффективных методов ее защиты в экстремальных климатических условиях Севера и Арктики, что не только позволит расширить область применения БПА в строительстве, но и повысит надежность возводимых объектов в северных и арктических регионах.

### **Список источников**

1. Maksudovna K.V., Dhyani M., Acharya P. et al. Glass-basalt-plastic materials for construction in temperate and Arctic climatic regions // BIO Web of Conferences. 2024. Vol. 86. Art. 01111. doi: 10.1051/bioconf/20248601111 8 6 RTBS-2023

2. Dalinkevich A. A; Gumargalieva K. Z. et all. Modern basalt fibrous materials and basalt fiber-based polymeric composites // *Journal of Natural Fibers*. 2009. Vol. 6 (3). P. 248–271.
3. Vikas G., Sudheer M. A review on properties of basalt fiber reinforced polymer composites // *American Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 7 (5). P. 156–165.
4. Коваль Т.И. Исследование надежности элементов мостов, армированных базальтопластиковыми волокнами // *Механика композиционных материалов*. 2017. № 53 (4). С. 479–486.
5. Monaldo E., Nerilli F., Vairo G. Basalt-based fiber-reinforced materials and structural applications in civil engineering // *Composite Structures*. 2019. Vol. 214. P. 246–263.
6. Wang Z., Zhao X.L. et all. Long-term durability of basalt- and glass-fibre reinforced polymer (BFRP/GFRP) bars in seawater and sea sand concrete environment // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 139. С. 467–489.
7. Sharma S., Zhang D., Zhao Q. Degradation of basalt fiber-reinforced polymer bars in seawater and sea sand concrete environment // *Advances in Mechanical Engineering*. 2020. Vol. 12 (3). doi: 10/1177/1687814020912888
8. Dhand V., Mittal G. et all. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // *Composites Part B: Engineering*. 2015. Vol. 73. P. 166–180.
9. Fiore V., Scalici T. et al. A review on basalt fibre and its composites // *Composites Part B: Engineering*. 2015. Vol. 74. P. 74–94.
10. Parnas R., Shaw M., Liu Q. Basalt fiber reinforced polymer composites : Technical Report NETCR63. Institute of Materials Science, University of Connecticut, 2007. 133 p.
11. Блазнов А.Н., Краснова А.С. и др. Геометрические и механические характеристики ребристой арматуры из стеклопластика // *Тестирование полимеров*. 2017. № 63. С. 434–439.
12. Cao S., Wu Z. Tensile properties of FRP composites at elevated and high temperatures // *Journal of Applied Mechanics*. 2008. Vol. 11. P. 963–970.
13. Dorigato A., Pegoretti A. Flexural and impact behaviour of carbon / basalt fibers hybrid laminates // *Journal of Composite Materials*. 2014. Vol. 48 (9). P. 1121–1130.
14. Golla S.K., Prasanthi P. Prediction of Micromechanical Behavior of Fiber (Glass/Basalt) Reinforced Polymer Composites // *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2016. Vol. 3. P. 1557–1563
15. Lapena M.H., Marinucci G. Mechanical Characterization of Basalt and Glass Fiber Epoxy Composite Tube // *Materials Research*. 2017. Vol. 21 (1). P. 1–7.
16. Plappert D., Ganzenmüller G.C. et al. Mechanical Properties of a Unidirectional Basalt-Fiber/Epoxy Composite // *Journal of Composites Science*. 2020. Vol. 4 (3). Art. 101.
17. Dorigato A., Pegoretti A. Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates // *Journal of Composite Materials*. 2012. Vol. 46 (15). P. 1773–1785.
18. Старцев О.В. и др. Исследование долговечности полимерных композиционных материалов при статических нагрузках // *Все Материалы. Энциклопедический справочник*. 2019. № 6. С. 9–20.
19. Старцев О.В., Лебедев М.П., Блазнов А.Н. Старение полимерных композиционных материалов под нагрузкой // *Все Материалы. Энциклопедический справочник*. 2020. № 11. С. 2–12.
20. Старцев О.В., Лебедев М.П., Кычкин А.К. Старение полимерных композиционных материалов в условиях экстремально холодного климата // *Вестник Алтайского государственного университета*. 2020. № 1 (111). С. 44–51.
21. Громков Б.К., Трофимов А.Н., Орешко С.М., Пономарев В.Б. Базальтовые инновации России // *Базальтовые технологии: научно-технический отраслевой журнал*. 2019–2021. № 8, январь–декабрь. С. 60–67.
22. Гаврильева А.А., Винокуров Г.Г., Кычкин А.К., Орешко С.М. Технологические характеристики формования базальтовых непрерывных волокон при фильерном способе их получения // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. 2013. Т. 15, № 4-2. С. 448–450.

23. Пономарев В.Б., Громков Б.К., Орешко С.М., Чебряков С.Г. Технология производства базальтового непрерывного волокна // *Базальтовые технологии*. 2013. № 2. С. 47–50.
24. Vasil'eva A.A., Kychkin A.K., Anan'eva E.S., Lebedev M.P. Investigation into the properties of basalt of the vasil'evskoe deposit in Yakutia as the raw material for obtaining continuous fibers // *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. Vol. 48 (5). P. 667–670.
25. Полякова А.В., Кривушина А.А., Горяшник Ю.С., Бухарев Г.М. Испытания на микробиологическую стойкость в натуральных условиях различных климатических зон // *Труды ВИАМ*. 2016. № 4 (40). С. 11.
26. Бушева А.В., Хажиева Г.Р., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В. Выделение предполагаемых биодеструкторов полимерных материалов из почвенных сред // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36, № 12 (261). С. 158–160.
27. Хажиева Г.Р., Бушева А.В., Мурзина Е.Д., Шулаев С.В. Исследование деструктивного воздействия микроорганизмов, выделенных из водной микрофлоры реки Братовка, на полимерные материалы // *Успехи в химии и химической технологии*. 2022. Т. 36, № 12 (261). С. 161–163.
28. Агзамов Р.З., Руссков Д.В., Минь Т.Т. и др. О биологической деградации полимерных композиций на основе полиэтилена // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. Т. 15, №18. С. 155–158.
29. Сакаева Э.Х., Мехоношина А.В. Исследование биодеструкции отходов полимерных материалов // *Транспорт. Транспортные сооружения. Экология*. 2017. № 1. С. 97–105.
30. Лаптев А.Б., Голубев А.В., Киреев Д.М., Николаев Е.В. К вопросу биодеструкции полимерных материалов в природных средах (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2019. № 9 (81). С. 100–107.
31. Хурнова Л.М., Федосеев О.Н., Мамина Д.Х. Исследование процесса биодеградации полиэтилентерефталата в комплексе с природными наполнителями в лабораторных условиях // *Естественные и технические науки*. 2021. № 11 (162). С. 70–74.
32. Ермишев В.Ю., Лаптев В.О., Старцев А.Б. Особенности оценки стойкости полимерных материалов к биодеструкции в лабораторных условиях. Часть 1. Разрушение полимерных материалов в природных средах, выбор штаммов бактерий, питательные среды и условия культивирования // *Труды ВИАМ*. 2023. № 7 (125). С. 138–148.
33. Полякова Е.А., Коротнева И.С., Туров Б.С. Исследование процессов биодеструкции и экотоксикологической безопасности полимерного композиционного материала // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2014. № 3. С. 50–53.
34. Фадейкина О.В., Касина И.В., Алексеева С.А. и др. Применение отраслевого стандартного образца мутности бактериальных взвесей для определения общей концентрации микробных клеток в суспензиях сибирязвенного, чумного и бруцеллезного микробов // *Успехи современного естествознания*. 2015. № 1-8. С. 1287–1290.

#### References

1. Maksudovna K.V; Dhyani M; Acharya P; Khushbu P; Sukanya L. Glass-basalt-plastic materials for construction in temperate and Arctic climatic regions. *BIO Web of Conferences* 86, 01111 (2024). <https://doi.org/10.1051/bioconf/20248601111> 8 6 RTBS-2023].
2. Dalinkevich A. A; Gumargalieva K. Z. et all. Modern basalt fibrous materials and basalt fiber-based polymeric composites. *Journal of Natural Fibers*. 2009, 6(3), 248–271.
3. Vikas G; Sudheer M. A review on properties of basalt fiber reinforced polymer composites. *American Journal of Materials Science*. 2017, 7(5), 156–165. 332.
4. Koval T. I. Investigation of the reliability of bridge elements reinforced with basalt-plastic fibers. *Mechanics of Composite Materials*. 2017, 53(4), 479–486.
5. Monaldo E; Nerilli F; Vairo G. Basalt-based fiber-reinforced materials and structural applications in civil engineering. *Composite Structures*. 2019, 214, 246–263.

6. Wang Z; Zhao X. L. et all. Long-term durability of basalt- and glass-fibre reinforced polymer (BFRP/GFRP) bars in seawater and sea sand concrete environment. *Construction and Building Materials*. 2017, 139, 467–489.
7. Sharma S; Zhang D; Zhao Q. Degradation of basalt fiber-reinforced polymer bars in seawater and sea sand concrete environment. *Advances in Mechanical Engineering*. 2020, 12(3). doi: 10/1177/1687814020912888
8. Dhand V; Mittal G. et all. A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2015, 73, 166–180. 324.
9. Fiore V; Scalici T. et all. A review on basalt fibre and its composites. *Composites Part B: Engineering*. 2015, 74, 74–94.
10. Parnas R; Shaw M; Liu Q. *Basalt fiber reinforced polymer composites*. Technical Report NETCR63; Institute of Materials Science, University of Connecticut, 2007; p. 133.
11. Blaznov A. N., Krasnova A. S., et al. Geometric and mechanical characteristics of fiberglass ribbed reinforcement. *Polymer Testing*. 2017, 63, 434–439.
12. Cao S; Wu Z. Tensile properties of FRP composites at elevated and high temperatures. *Journal of Applied Mechanics*. 2008, 11, 963–970.
13. Dorigato A; Pegoretti A. Flexural and impact behaviour of carbon / basalt fibers hybrid laminates. *Journal of Composite Materials*. 2014, 48(9), 1121–1130.
14. Golla S. K; Prasanthi P. Prediction of Micromechanical Behavior of Fiber (Glass/Basalt) Reinforced Polymer Composites. *International Research Journal of Engineering and Technology*. 2016, 3, 1557–1563
15. Lapena M. H; Marinucci G. Mechanical Characterization of Basalt and Glass Fiber Epoxy Composite Tube. *Materials Research*. 2017, 21(1), 1–7.
16. Plappert D; Ganzenmüller G.C. et all. Mechanical Properties of a Unidirectional Basalt-Fiber/Epoxy Composite. *Journal of Composites Science*. 2020, 4(3), p. 101.
17. Dorigato A; Pegoretti A. Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates. *Journal of Composite Materials*. 2012, 46(15), 1773-1785.
18. Starcev O. V., et al. Research on the durability of polymer composite materials under static loads. *All Materials. Encyclopedic Handbook*. 2019, 6, 9–20.
19. Starcev O. V., Lebedev M. P., Blaznov A. N. Aging of polymer composite materials under load. *All Materials. Encyclopedic Handbook*. 2020, 11, 2–12.
20. Starcev O. V., Lebedev M. P., Kyichkin A. K. Aging of polymer composite materials in extremely cold climates. *Bulletin of Altai State University*. 2020, 1(111), 44–51.
21. Gromkov B. K., Trofimov A. N., Oreshko S. M., Ponomarev V. B. Basalt innovations in Russia. *Scientific and Technical Industry Journal "Basalt Technologies."* 2019–2021. No. 8. January–December, pp. 60–67.
22. Gavril'yeva A. A., Vinokurov G. G., Kyichkin A. K., Oreshko S. M. Technical characteristics of the formation of basalt continuous fibers by the spinneret method of their production. *News of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2013. Vol. 15. No. 4–2, pp. 448–450.
23. Ponomarev V. B., Gromkov B. K., Oreshko S. M., Chebryakov S. G. Basalt Continuous Fiber Production Technology. *Basalt Technologies*. 2013, pp. 47–50.
24. Vasil'eva A.A; Kychkin A.K; Anan'eva E.S; Lebedev M.P. Investigation into the properties of basalt of the vasil'evskoe deposit in Yakutia as the raw material for obtaining continuous fibers. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2014. T. 48. No 5. C. 667-670.
25. Polyakova A. V., Krivushina A. A., Goryashnik Yu. S., Bukharev G. M. Microbiological resistance tests in natural conditions of various climatic zones. *Transactions of VIAM*. 2016, 4(40), p. 11.
26. Busheva A. V., Khazhiyeva G. R., Murzina E. D., Shulaev S. V. Isolation of suspected biodegradators of polymer materials from soil media. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2022, 36, 12(261), pp. 158–160.
27. Khazhiyeva G. R., Busheva A. V., Murzina E. D., Shulaev S. V. Investigation of the destructive effect of microorganisms isolated from the aquatic microflora of the Bratovka

- River on polymer materials. *Advances in Chemistry and Chemical Technology*. 2022, 36, 12(261), pp. 161–163.
28. Agzamov R. Z., Russkov D. V., Min T. T., Sirotkin A. S., Spiridonova R. R. On the biological degradation of polymer compositions based on polyethylene. *Bulletin of Kazan Technological University*. 2012, 15, 18, pp. 155–158
  29. Sakayeva E. Kh., Mekhonoashina A. V. Investigation of biodegradation of waste polymer materials. *Transport. Transport Structures. Ecology*. 2017, 1, pp. 97–105.
  30. Laptev A. B., Golubev A. V., Kireev D. M., Nikolaev E. V. On the issue of biodegradation of polymer materials in natural environments (review). *Transactions of VIAM*. 2019, 9(81), pp. 100–107.
  31. Khurnova L. M., Fedoseev O. N., Mamina D. Kh. Investigation of the biodegradation of polyethylene terephthalate in combination with natural fillers in laboratory conditions. *Natural and Technical Sciences*. 2021, 11(162), pp. 70–74.
  32. Yermishev V. Yu., Laptev V. O., Starcev A. B. Features of assessing the resistance of polymer materials to biodegradation in the laboratory. Part I. Destruction of polymer materials in natural environments, selection of bacterial strains, nutrient media and cultivation conditions. *Transactions of VIAM*. 2023, 7(125), pp. 138–148.
  33. Polyakova E. A., Korotneva I. S., Turov B. S. Investigation of biodegradation processes and ecotoxicological safety of polymer composite material. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*. 2014, 3, pp. 50–53.
  34. Fadeikina O. V., Kasina I. V., Alexeeva S. A. et al. Application of an industry standard sample of turbidity of bacterial suspensions to determine the total concentration of microbial cells in suspensions of anthrax, plague and brucellosis microbes. *Advances in Modern Natural Science*. 2015, pp. 1–8, 287–1290.

**Сведения об авторах:**

**Кычкин Анатолий Константинович** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН (Якутск, Россия). E-mail: kychkinplasma@mail.ru

**Лукачевская Ирина Григорьевна** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН (Якутск, Россия). E-mail: mirkin1611@gmail.com

**Салтыкова Анастасия Леонидовна** – младший научный сотрудник, аспирант ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН» (Якутск, Россия). E-mail: ny94@list.ru

**Ерофеевская Лариса Анатольевна** – кандидат биологических наук, старший научный сотрудник Института проблем нефти и газа ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН (Якутск, Россия). E-mail: lora-07.65@mail.ru

**Дьяконов Афанасий Афанасьевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Северо-Восточного Федерального Университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: [afonya71185@mail.ru](mailto:afonya71185@mail.ru)

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Kychkin Anatoly K.** – Ph.D., Senior Researcher, V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS, Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences” (Yakutsk, Russia). E-mail: kychkinplasma@mail.ru

**Lukachevskaya Irina G.** – Ph.D., Senior Researcher, V.P. Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS, Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences” (Yakutsk, Russia). E-mail: mirkin1611@gmail.com

**Saltykova Anastasia L.** – M.Sc., Ph.D. Student, Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences” (Yakutsk, Russia). E-mail: ny94@list.ru

**Erofeevskaya Larisa A.** – Ph.D., Senior Researcher, Institute of Oil and Gas Problems SB RAS, Federal Research Centre “The Yakut Scientific Centre of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences” (Yakutsk, Russia). E-mail: lora-07.65@mail.ru

**Dyakonov Afanasy A.** – Ph.D., Senior Researcher, Northeastern Federal University named after M.K. Ammosov (Yakutsk, Russia). E-mail: afonya71185@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.  
The authors declare no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 14.09.2024; принята к публикации 05.11.2024  
The article was submitted 14.09.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 622.791:622.346.4

doi: 10.17223/24135542/35/8

## **Оценка и перспективы применения двухстадийного противоточного способа выщелачивания в технологии редких, цветных и радиоактивных металлов**

**Дмитрий Вячеславович Майников<sup>1</sup>,  
Владислав Александрович Толкачев<sup>2</sup>**

*<sup>1, 2</sup> АО «ВНИПИПромтехнологии», Москва, Россия*

*<sup>1</sup> [Maynikov.d.v@vnipipt.ru](mailto:Maynikov.d.v@vnipipt.ru)*

*<sup>2</sup> [Tolkachev.v.a@vnipipt.ru](mailto:Tolkachev.v.a@vnipipt.ru)*

**Аннотация.** При переработке руд редких, цветных и радиоактивных металлов все больший интерес проявляется к способу двухстадийного противоточного выщелачивания. В сравнении с одностадийным прямоточным выщелачиванием этот метод позволяет повысить извлечение ценных элементов при одном и том же расходе химических реагентов или, напротив, сократить их расход с сохранением эффективности переработки.

Ранее способ противоточного двухстадийного выщелачивания широко применялся в США на уранодобывающих предприятиях. В последнее время все больше внимания уделяется исследованиям в этой области и в отечественной промышленности.

Применение такого метода затруднено использованием трудоемких процессов разделения и промывки фаз – фильтрования и сгущения. Однако в настоящее время с развитием аппаратного оформления и эффективных флокулирующих добавок эта проблема успешно решается специалистами.

В данной работе приведены результаты лабораторных испытаний процесса двухстадийного противоточного выщелачивания ванадия и других металлов из руд черных сланцев. В ходе проведенных исследований за счет использования этого способа удалось снизить общий расход серной кислоты с 18,0 до 12,8% при среднем повышении эффективности извлечения ванадия с 83,0 до 92,5%. Установлено, что применение после первой стадии выщелачивания смеси двух флокулянтов Praestol 2500 и Praestol 650 с суммарным расходом 275 г/т твердого позволило достигнуть удельной производительности фильтрования 7,6 т/(м<sup>2</sup>·сутки). На второй стадии удельная производительность фильтрования составила 8,9 т/(м<sup>2</sup>·сутки) при использовании этих же флокулянтов с расходом 350 г/т твердого. Результаты позволили рекомендовать для промышленной реализации использование для разделения фаз после первой и второй стадий высокопроизводительные вакуумные фильтры дискового и ленточного типа соответственно.

На основании полученных данных разработана аппаратно-технологическая схема процесса переработки черносланцевых руд и выданы исходные данные на проектирование опытного завода.

**Ключевые слова:** противоточное выщелачивание, ванадий, уран, фильтрование, флокулирующие реагенты

**Для цитирования:** Майников Д.В., Толкачев В.А. Оценка и перспективы применения двухстадийного противоточного способа выщелачивания в технологии

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/8

## Assessment and prospects for the use of a two-stage countercurrent leaching method in the technology of rare, non-ferrous and radioactive metals

Dmitriy V. Maynikov<sup>1,2</sup>, Vladislav A. Tolkachyov<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> JSC “VNIPromtekhologii” (Moscow, Russia)

<sup>1</sup> Maynikov.d.v@vnipipt.ru

<sup>2</sup> Tolkachev.v.a@vnipipt.ru

**Abstract.** When processing ores of rare, non-ferrous and radioactive metals, increasing interest is shown in the method of two-stage countercurrent leaching. In comparison with one-stage cocurrent leaching, this method makes it possible to increase the extraction of valuable elements with the same consumption of chemical reagents or, on the contrary, to reduce their consumption while maintaining processing efficiency.

Previously, the method of two-stage countercurrent leaching was widely used in the United States at uranium mining enterprises. Recently, more attention has been paid to research in this area in the domestic industry.

The use of this method is complicated by the use of labor-intensive processes of phase separation and washing – filtering and thickening. However, at present, with the development of hardware design and effective flocculating additives, this problem is being successfully solved by specialists.

This paper presents the results of laboratory tests of the process of two-stage countercurrent leaching of vanadium and other metals from black shale ores. In the course of the research, through the use of this method, it was possible to reduce the total consumption of sulfuric acid from 18,0 to 12,8 % with an average increase in the efficiency of vanadium extraction from 83,0 to 92,5 %. It was established that the use of a mixture of two flocculants Praestol 2500 and Praestol 650 with a total consumption of 275 g/t solid after the first stage of leaching made it possible to achieve a specific filtration productivity of 7,6 t/(m<sup>2</sup>×day). At the second stage, the specific filtration productivity was 8,9 t/(m<sup>2</sup>×day) when using the same flocculants with a flow rate of 350 g/t solid. The results made it possible to recommend for industrial implementation the use of high-performance vacuum filters of the disk and belt type, respectively, for phase separation after the first and second stages.

Based on the data obtained, a hardware and technological diagram of the process of processing black shale ores was developed and initial data was issued for the design of a pilot plant.

**Keywords:** countercurrent leaching, vanadium, uranium, filtering, flocculants

**For citation:** Maynikov, D.V., Tolkachyov, V.A. Assessment and prospects for the use of a two-stage countercurrent leaching method in the technology of rare, non-ferrous and radioactive metals. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 111–122. doi: 10.17223/24135542/35/8

## **Введение**

В последние годы специалисты, работающие в области переработки руд редких, цветных и радиоактивных металлов, проявляют повышенный интерес к процессу двухстадийного противоточного выщелачивания (ДПВ), который по сравнению с одностадийным прямоточным выщелачиванием обеспечивает более высокие технологические показатели [1–9]. Способ ДПВ позволяет повысить извлечение ценных металлов из руд или при одинаковой эффективности процесса дает возможность обеспечить существенное снижение дорогостоящих реагентов. В [7, 8] отмечалось, что способ ДПВ при переработке силикатных ураносодержащих руд ранее широко использовался в зарубежной практике (США) и обеспечивал высокое извлечение урана на ряде заводов при относительно невысоком расходе кислоты.

Весьма убедительные преимущества двухстадийного выщелачивания по сравнению с прямоточным процессом были продемонстрированы в работе [6], посвященной лабораторным исследованиям извлечения меди, цинка, молибдена и кобальта из полиметаллических руд Центрального Казахстана, выполненным специалистами АО «ВНИПИпромтехнологии». В сравнительной оценке этих методов на лабораторной установке, работающей в непрерывном режиме, при одинаковой эффективности извлечения ценных металлов удалось практически вдвое снизить расход дорогостоящего реагента – азотной кислоты.

Анализ литературных данных свидетельствует, что нередко при гидрометаллургической переработке руд редких, цветных и радиоактивных металлов применение противоточного двухстадийного способа выщелачивания позволяет повысить эффективность извлечения ценных компонентов из упорного трудновскрываемого сырья при относительно рентабельных затратах на реагенты.

Также следует обратить внимание, что ранее ДПВ не находило интереса для внедрения в отечественной промышленной практике в связи с обязательным использованием трудоемких разделительных операций фильтрования и сгущения. Однако в настоящее время благодаря применению современного оборудования и высокоэффективных флокулирующих добавок, получивших распространение в различных отраслях производства [10–17], эту проблему удастся решить.

В данной статье представлены результаты исследований противоточного выщелачивания ванадия из комплексных черносланцевых руд.

## **Результаты исследований**

В АО ВНИИХТ авторами были проведены лабораторные и укрупненные исследования процесса ДПВ при переработке одного из типов ванадийсодержащей руды черных сланцев Средней Азии.

Исходным материалом для исследований служила руда со средним содержанием (%): V – 0,60; U – 0,020; PЗМ – 0,05; Мо – 0,03, – и грануло-

метрическим составом, представленным в табл. 1. Для проведения гранулометрического анализа использовали лазерный анализатор размера частиц HORIBA LA-3000.

Таблица 1

**Гранулометрический состав исходной пробы ванадийсодержащей руды**

Крупность, мм	+0,25	-0,25 + 0,16	-0,16 + 0,1	-0,1 + 0,074	-0,074
Содержание, %	0,2	1,6	6,1	8,4	83,7

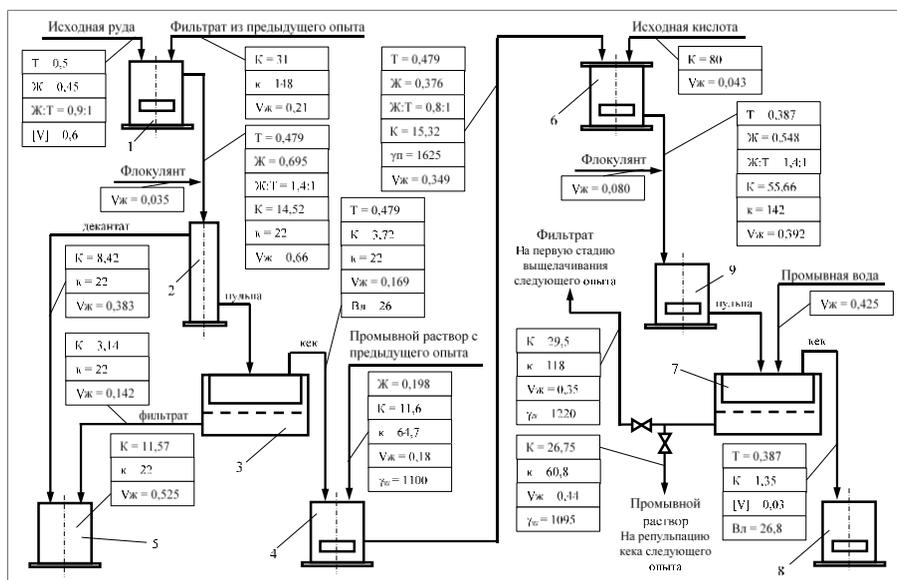
Основанием для проведения ДПВ труднооскрываемых руд черных сланцев послужило то, что при первоначально предлагавшемся одностадийном автоклавном выщелачивании (температура 140°C, навеска руды 300 г, соотношение в пульпе Ж:Т = 1:1, расход серной кислоты 18% к массе твердого, продолжительность процесса 3 ч) извлечение ванадия составило лишь 82–84% при остаточной концентрации кислоты 70–80 г/дм<sup>3</sup>. Помимо того что процесс характеризовался значительным расходом H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и относительно низким извлечением основного продукта, высокое содержание кислоты в товарном растворе не давало возможности проводить последующий процесс сорбции. Все это не позволяло достигнуть экономической рентабельности производства.

На основании вышесказанного было предложено провести процесс в режиме ДПВ. Исследования эффективности противоточного процесса осуществлялись на лабораторной установке, схема которой представлена на рис. 1. Определение содержания ванадия, молибдена и РЗМ проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Vista Pro (Varian) после перевода твердых объектов в раствор. Определение содержания урана в руде и продуктах переработки осуществляли титриметрическим методом с предварительной пробоподготовкой.

Исследования на такой установке проводили в периодическом режиме. Выполнение опытов в непрерывном режиме весьма затруднительно, поскольку требует круглосуточной работы персонала, использования большого количества лабораторного оборудования (лабораторных насосов и измерительных приборов) и своевременного выполнения анализов. Осуществление работы в периодическом режиме в первую очередь позволило проверить эффективность рекомендуемого метода, провести сравнительную оценку одностадийного способа выщелачивания и ДПВ, оценить преимущества последнего и выполнить ориентировочный ожидаемый технико-экономический расчет в случае промышленного внедрения ДПВ.

Методика проведения экспериментов заключалась в следующем. Измельченную до крупности -0,16 мм исходную руду в количестве 0,5 кг смешивали с водой до Ж:Т = 0,9:1, затем добавляли серную кислоту в виде 210 мл раствора с концентрацией H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ~ 148 г/дм<sup>3</sup> и загружали в стеклянный обогреваемый реактор 1 емкостью 2 л, снабженный перемешивающим устройством. Выщелачивание осуществлялось в течение 3 ч при температуре 90°C. Полученную по окончании процесса пульпу отстаивали в цилиндре 2 в течение 30 мин после поочередного введения в нее 0,1%-ных растворов двух

типов флокулянтов – Praestol 2500 и Praestol 650. Общий расход двух флокулянтов в виде 0,1%-ных растворов составлял 35 см<sup>3</sup>.



Условные обозначения: Т – количество твердой фазы, кг; Ж – количество жидкой фазы, кг; К – количество кислоты, г; к – концентрация кислоты, г/л; Vж – объем жидкой фазы, л; Vл – влажность осадка, %; γп – плотность пульпы, кг/дм<sup>3</sup>; γж – плотность жидкой фазы, кг/дм<sup>3</sup>; [V] – концентрация ванадия в твердом, %; 1 – реактор атмосферного выщелачивания; 2 – цилиндр; 3, 7 – наливные воронки для фильтрования под вакуумом; 4 – реактор-репульпатор; 5 – емкость для сбора товарного раствора; 6 – автоклав; 8 – емкость для промытого кека; 9 – промежуточная емкость

Рис. 1. Схема лабораторной установки для исследования процесса двухстадийного противоточного выщелачивания ванадия из труднооскисляемых руд черных сланцев

После отстаивания верхний слив декантировали, а сгущенную флокулированную пульпу фильтровали под вакуумом на наливной воронке 3. Фильтрат объединяли с декантатом в аппарате 5 и направляли в виде товарного раствора на сорбцию, а отфильтрованный осадок в первом опыте репульпировали в кислотном растворе в реакторе 4 при перемешивании. В последующих опытах для репульпации отфильтрованных флокулированных кеков использовали промывные растворы с операции фильтрования пульпы, полученной на 2-й стадии выщелачивания в автоклаве 6. Пульпу из реактора 4 и свежую кислоту подавали в автоклав 6, внешний вид которого представлен на рис. 2. В автоклаве осуществлялось сернокислотное выщелачивание при температуре 140°C и давлении 1,0 МПа в течение 2 ч. После этого пульпу охлаждали до 70°C и последовательно смешивали с двумя 0,1%-ными растворами флокулянтов Praestol 2500 и Praestol 650. Общий объем 0,1%-ных растворов обоих флокулянтов на второй стадии составлял 80 см<sup>3</sup>. После проведения процесса флокуляции пульпу с температурой 70°C фильтровали на наливной воронке 7. Фильтрат направляли на первую стадию выщелачивания следующего опыта для смешения со свежей порцией измельченной

руды в реактор 1. Образующийся при фильтровании кек промывали на фильтре свежей водой, нагретой до 70°C. Промывной раствор использовали в следующем опыте для репульпации в реакторе 4 кека, полученного на первой стадии выщелачивания. Промытый кек направляли в отвал 8. Предварительно из массы осадка отбирали пробу для определения влажности и остаточного содержания ванадия. Во всех пяти опытах количество исходной кислоты было выбрано с избытком и составляло 16% от массы исходной руды. В результате исследований было установлено, что средний расход серной кислоты на обеих стадиях выщелачивания суммарно составил 12,8%. Излишними оказались 3,2% от общего количества поданной в процесс кислоты.



Рис. 2. Лабораторный автоклав для извлечения ценных компонентов из измельченных руд

Результаты исследований процесса ДПВ представлены в табл. 2. Определено, что средний расход серной кислоты на 1 т исходной пробы руды составил 128,2 кг. Остаточная концентрация  $H_2SO_4$  в товарном растворе, поступающем на сорбционный передел, находилась на уровне 16–22 г/л, что существенно ниже по сравнению с аналогичным показателем, полученным при одностадийном прямоточном выщелачивании в автоклаве, и, очевидно, при увеличении количества циклов и выходе процесса на установившийся

режим может быть еще уменьшена. На первой стадии выщелачивания (атмосферное) средний расход кислоты составил ~ 23,6% от общего израсходованного количества. На второй стадии (автоклавное выщелачивание) – 57,7% от общего расхода. Потери серной кислоты с жидкой фазой отвального промытого кека составили менее 1,0%.

Таблица 2

**Результаты укрупненных исследований процесса двухступенчатого противоточного выщелачивания ванадийсодержащей руды черных сланцев (исходное содержание ванадия в исходной руде – 0,6%, масса исходного твердого – 0,5 кг)**

№ опыта	Концентрация кислоты в товарном сливе, г/л	Общий расход кислоты, г	Расход кислоты на 1 т руды, кг (%)	Содерж. ванадия в отвальном кеке, %	Выход твердого после выщелачивания, %	Извлечение ванадия, %	Эффективность отмывки, %
1	16,4	63,5	127 (12,7)	0,090	83,4	87,6	99,4
2	20,9	61,0	122 (12,2)	0,065	84,8	90,9	99,1
3	22,0	69,0	138 (13,8)	0,030	77,4	95,5	97,5
4	19,9	65,0	130 (13,0)	0,045	76,2	93,2	99,6
5	19,6	62,0	124 (12,4)	0,030	80,7	95,2	99,5
Сред. значения	19,8	64,1	128,2 (12,8)	0,052	80,5	92,5	99,0

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что содержание ванадия в промытых отвальных кеках в опытах закономерно снижалось от 0,090 до 0,030%. Одновременно в каждом опыте был определен выход твердой фазы после 2-й стадии выщелачивания. С учетом выходов твердого материала в отвал извлечение ванадия в опытах находилось на уровне 87,6–95,5% (среднее значение – 92,5%). Выход товарного раствора, поступающего на сорбцию, составил в среднем 1,20 м<sup>3</sup> на 1 т исходного сырья. Выход твердого в отвал после выщелачивания составил 80,5%.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что среднее содержание кислоты в товарном растворе в проведенных опытах является высоким и составляет 19,8 г/л. С целью снижения общего расхода исходной, свежей кислоты, подающейся в процесс, и уменьшения концентрации кислоты в растворе, поступающем на сорбцию, в практике исследований двухстадийного процесса выщелачивания необходимо увеличить количество опытов. В каждом последующем опыте постепенно снижают количество свежей кислоты на второй стадии, что приводит к снижению ее концентрации в товарном растворе. Одновременно контролируют эффективность извлечения ценного компонента из твердого материала. Опыты с уменьшением расхода кислоты заканчивают тогда, когда эффективность извлечения начинает снижаться.

Обычно при проведении нескольких опытов удается добиться высоких показателей и снизить расход дорогостоящих реагентов (иногда вдвое).

Одной из основных причин отказа от использования ДПВ в промышленности является необходимость разделения твердой и жидкой фаз после каждой стадии выщелачивания. Такие операции, в свою очередь, являются главным ограничителем всего технологического процесса и требуют наличия дополнительных производственных площадей и оборудования при относительно невысоких показателях производительности. Поэтому в настоящей работе вопросу разделения фаз было уделено особое внимание.

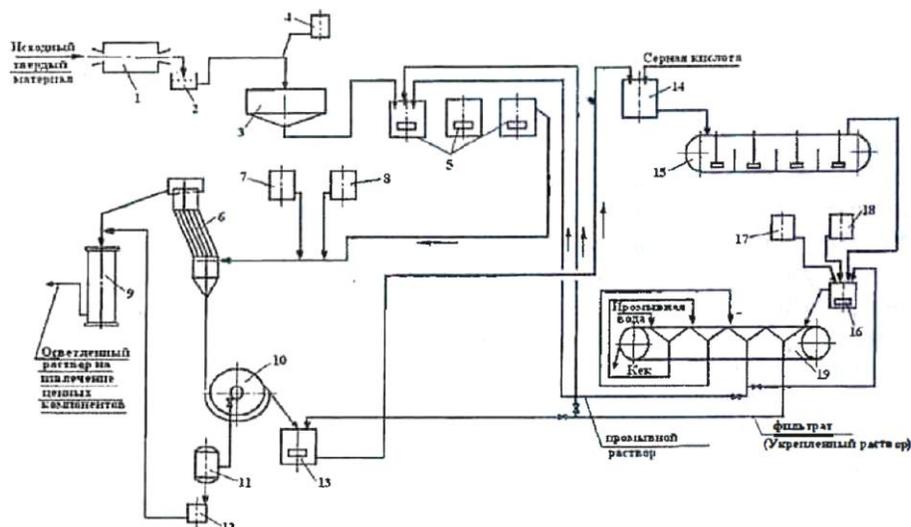
Для оптимизации затрат было решено в качестве разделительного оборудования использовать аппараты непрерывного действия, к которым относятся дисковые и ленточные вакуум-фильтры.

Пульпы, полученные на первой стадии выщелачивания, не требуют промывки, поэтому для их фильтрования использовали лабораторный фильтровальный элемент погружного типа, имитирующий работу дискового вакуум-фильтра. Полученные на первой стадии пульпы фильтровались с низкими показателями – при остаточном давлении 0,02 МПа толщина образовавшегося осадка была всего 2–3 мм, а удельная производительность процесса составляла  $\sim 1,65$  т/(м<sup>2</sup>·сутки).

С целью повышения технологических показателей была проведена серия поисковых исследований, в результате которых определено, что на процесс существенное влияние оказывает добавка в исходную пульпу смеси из двух флокулянтов – неионогенного Praestol 2500 и катионного Praestol 650, с расходом 190 и 85 г/т твердого соответственно. Также было установлено, что после введения добавки и образования крупных флокулированных агрегаций пульпы перед направлением на фильтрование следует предварительно сгущать до плотности 1 460–1 480 кг/м<sup>3</sup>. В результате предпринятых мероприятий удалось повысить удельную производительность процесса в 4,6 раза – до 7,6 т/(м<sup>2</sup>·сутки).

Полученные на второй стадии выщелачивания пульпы следует промывать с целью снижения потерь ценных растворимых элементов и выщелачивающих реагентов с влагой отвального кека, поэтому исследования фильтрования проводили на наливной воронке в режиме, моделирующем работу ленточного вакуум-фильтра, конструкция которого позволяет осуществлять процесс промывки осадка. Как и в первом случае, фильтрование проводили после предварительного смешения с флокулирующими реагентами. Наиболее эффективной оказалась добавка также двух флокулянтов Praestol 2500 и Praestol 650, только с расходом 220 и 130 г/т твердого соответственно. Было установлено, что, помимо введения флокулирующих добавок, перед фильтрованием необходимо разбавлять пульпы до значения плотности 1 450 кг/м<sup>3</sup>, в результате чего создается благоприятная среда для флокулообразования и формирования проницаемого осадка. Полученные таким способом флокулированные пульпы фильтруются и промываются с высокими показателями: при остаточном давлении 0,04 МПа образуются осадки толщиной 20–22 мм с влажностью 26–27%, удельная производительность процесса –

8,9 т/(м<sup>2</sup>·сутки). Эффективность отмывки ценных веществ составила 99,0% при удельном расходе промывной воды 1 м<sup>3</sup>/т твердого.



Условные обозначения: 1 – мельница; 2 – грохот; 3 – сгуститель; 4, 7, 8, 17, 18 – емкости для приготовления растворов флокулянта; 5 – реакторы атмосферного выщелачивания (первая стадия); 6 – пластинчатый отстойник; 9 – фильтр контрольного осветления товарного раствора; 10 – дисковый вакуум-фильтр; 11 – ресивер; 12 – емкость для сбора фильтрата; 13, 14, 16 – промежуточные реакторы; 15 – горизонтальный автоклав; 19 – ленточный вакуум-фильтр

Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема переработки ванадийсодержащей руды черных сланцев

На основании проведенных лабораторных исследований были выданы исходные данные для проектирования опытного завода производительностью по руде 2 т/ч и разработана аппаратурно-технологическая схема процесса переработки ванадийсодержащей руды черных сланцев, представленная на рис. 3.

## Заключение

Проведенные исследования по выщелачиванию комплексных руд черных сланцев продемонстрировали, что использование ДПВ позволяет в сравнении с одностадийным прямоточным способом снизить суммарный расход серной кислоты с 18,0 до 12,8% от исходного сырья и одновременно увеличить извлечение ценных компонентов в товарный раствор с 83,0 до 92,5%. За счет использования эффективных, успешно подобранных в ходе испытаний флокулирующих реагентов удалось достигнуть высоких показателей удельной производительности фильтрования после первой и второй стадий выщелачивания, которые составили 7,6 и 8,9 т/(м<sup>2</sup>·сутки) соответственно. Это позволило рекомендовать в качестве разделительного оборудования вакуум-фильтры непрерывного действия, что существенно снизило затраты на реализацию и эксплуатацию технологии.

На основании полученных результатов были выданы исходные данные для проектирования опытного предприятия.

**Список источников**

1. Вольдман Г.М., Зеликман А.Н. Теория гидрометаллургических процессов. 4-е изд., перераб. и доп. Москва : Интермет Инжиниринг, 2003. 464 с.
2. Кологриева У.А., Волков А.И., Стулов П.Е. и др. Технология противоточного выщелачивания ванадия из шламов гидрометаллургического производства пентаоксида ванадия // *Металлург*. 2020. № 6. С. 48–51.
3. Агапитов Я.Е., Каримова Л.М., Хажимухаметов Т.А. и др. Разработка схемы гидрометаллургической переработки высокосернистых медных сульфидных концентратов // *Научно-технический вестник Поволжья*. 2019. № 7. С. 32–36.
4. Кузьменков М.А., Шипунов Л.В. Исследование условий стадийного цианирования серебряных флотоконцентратов с противотоком растворов // *Инновационные аспекты развития науки и техники : сб. ст. VIII Междунар. науч.-практ. конф. «»*. М. : КДУ ; Добросвет, 2021. С. 141–149.
5. Lu J., Dreisinger D., McElroy R., Oloman C. Cesium extraction from the Taron deposit // *Hydrometallurgy*. 2022. Vol. 210. Art. 105823.
6. Бобыренко Н.А., Мешков Е.Ю., Соловьев А.А., Захарьян С.В. Лабораторные испытания гидрометаллургического способа переработки полиметаллического сырья центрального Казахстана // *Горный журнал*. 2021. № 3. С. 92–97.
7. Смирнов Ю.В., Ефимова З.И., Скороваров Д.И., Иванов Г.Ф. Гидрометаллургическая переработка уранорудного сырья / под ред. Д.И. Скороварова. М. : Атомиздат, 1979. 280 с.
8. Зефилов А.П., Невский Б.В., Иванов Г.Ф. Заводы по переработке урановых руд в капиталистических странах. М. : Госатомиздат, 1962. 372 с.
9. Бровка Г.П., Дорожок И.Н. Повышение эффективности выщелачивания радионуклидов, тяжелых и редких металлов из почвогрунтов и отходов горно-технологических производств // *Природопользование*. 2021. № 2. С. 106–113.
10. Voon Huey Lim; Yuji Yamashita; Kazuyoshi Ogawa; Yasuhisa Adachi. Comparison of cationic flocculants with different branching structure for the flocculation of negatively charged particles coexisting with humic substances // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. Vol. 10 (5). Art. 108478.
11. Bahmani-Ghaedi A., Hassanzadeh A., Sam A., Entezari-Zarandi A. The effect of residual flocculants in the circulating water on dewatering of Gol-e-Gohar iron ore // *Minerals Engineering*. 2022. Vol. 179. Art. 107440.
12. Yongjun Sun, Yuanyuan Yu, Deng Li, Jun Zhai. Enhanced coagulation for TiO<sub>2</sub>-NPs removal by using a hybrid flocculant // *Separation and Purification Technology*. 2021. Vol. 27. Art. 19480.
13. Hua Zeng, Honghu Tang, Wei Sun, Li Wang. Deep dewatering of bauxite residue via the synergy of surfactant, coagulant, and flocculant: Effect of surfactants on dewatering and settling properties // *Separation and Purification Technology*. 2022. Vol. 302. Art. 122110.
14. Da Mata Chiacchio Leite A., Linhares Reis É. Cationic starches as flocculants of iron ore tailing slime // *Minerals Engineering*. 2020. Vol. 148. Art. 106195.
15. Григорьева А.Н., Абиев Р.Ш. Интенсификация процессов сгущения при обезвоживании пульпы путем эффективного смешивания суспензий с растворами флокулянтов // *Цветные металлы*. 2022. № 6. С. 24–30. doi: 10.17580/tsm.2022.06.02
16. Stickland A.D., Skinner S.J., Cavalida R.G., Scales P.J. Optimisation of filter design and operation for wastewater treatment sludge // *Separation and Purification Technology*. 2018. Vol. 198. P. 31–37.

17. Мохирева Н.Л., Миролюбов В.Р. Фильтрация пульпы комплексной переработки железо-никелевого концентрата – отхода производства оксида магния // Экология и промышленность России. 2019. Т. 23, № 10. С. 24–28.

### References

1. Voldman G.M.; Zelikman A.N. *Theory of Hydrometallurgical Processes* (4th ed., revised and expanded); Intermet Engineering: Moscow, 2003; pp. 464.
2. Kologrieva U.A.; Volkov A.I.; Stulov P.E. et al. Technology of Counter-Current Leaching of Vanadium from Slags of Hydrometallurgical Production of Vanadium Pentoxide. *Metallurgy*. 2020. 6. 48–51.
3. Agapitov Y.E.; Karimova L.M.; Khazhimukhametov T.A. et al. Development of a Scheme for Hydrometallurgical Processing of High-Sulfur Copper Sulfide Concentrates. *Scientific and Technical Bulletin of the Volga Region*. 2019. 7. 32–36.
4. Kuzmenkov M.A.; Shipunov L.V. Investigation of Conditions for Stage Cyanidation of Silver Flotation Concentrates with Counter-Current Solutions. *Proceedings of the VIII International Scientific and Practical Conference "Innovative Aspects of Science and Technology Development". "KDU", "Dobrosvet": Moscow, 2021. 141–149.*
5. Lu. J; Dreisinger D.; McElroy R.; Oloman C. Cesium extraction from the Taron deposit. *Hydrometallurgy*. 2022. 210. 105823.
6. Bobyrenko N.A.; Meshkov E.Yu.; Solovyev A.A.; Zakharyan S.V. Laboratory Tests of the Hydrometallurgical Method for Processing Polymetallic Raw Materials from Central Kazakhstan. *Mining Journal*. 2021. 3. 92–97.
7. Smirnov Y.V.; Yefimova Z.I.; Skorovarov D.I.; Ivanov G.F. *Hydrometallurgical Processing of Uranium Ore Raw Materials* (edited by D.I. Skorovarov); Atomizdat: Moscow. 1979. pp. 280.
8. Zefirov A.P.; Nevsky B.V.; Ivanov G.F. *Plants for Processing Uranium Ores in Capitalist Countries*; Gosatomizdat: Moscow, 1962. pp. 372.
9. Brovka G.P.; Dorozhok I.N. Increasing the Efficiency of Leaching Radionuclides, Heavy and Rare Metals from Soils and Waste from Mining and Technological Productions. *Nature Management*. 2021. 2. 106-113.
10. Voon Huey Lim; Yuji Yamashita; Kazuyoshi Ogawa; Yasuhisa Adachi. Comparison of cationic flocculants with different branching structure for the flocculation of negatively charged particles coexisting with humic substances. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2022. 10. 5. 108478.
11. A. Bahmani-Ghaedi A.; Hassanzadeh A.; Sam A.; Entezari-Zarandi A. The effect of residual flocculants in the circulating water on dewatering of Gol-e-Gohar iron ore. *Minerals Engineering*. 2022. 179. 107440.
12. Yongjun Sun; Yuanyuan Yu; Deng Li; Jun Zhai. Enhanced coagulation for TiO<sub>2</sub>-NPs removal by using a hybrid flocculant. *Separation and Purification Technology*. 2021. 27. 119480.
13. Hua Zeng; Honghu Tang; Wei Sun; Li Wang. Deep dewatering of bauxite residue via the synergy of surfactant, coagulant, and flocculant: Effect of surfactants on dewatering and settling properties. *Separation and Purification Technology*. 2022. 302. 122110.
14. Aline da Mata Chiacchio Leite; Érica Linhares Reis. Cationic starches as flocculants of iron ore tailing slime. *Minerals Engineering*. 2020. 148. 106195.
15. Grigoryeva A.N.; Abiev R.Sh. Intensification of Thickening Processes during Dewatering of Pulp by Effective Mixing of Suspensions with Flocculant Solutions. *Non-Ferrous Metals*. 2022. 6. 24–30. DOI 10.17580/tsm.2022.06.02.
16. Stickland A.D.; Skinner S.J.; Cavalida R.G.; Scales P.J. Optimisation of filter design and operation for wastewater treatment sludge. *Separation and Purification Technology*. 2018. 198. 31–37.

17. Mokhireva N.L.; Mirolubov V.R. Filtering of the Pulp from the Complex Processing of Iron-Nickel Concentrate – Waste from Magnesium Oxide Production. *Ecology and Industry of Russia*. 2019. 23. 10. 24–28.

***Сведения об авторах:***

**Майников Дмитрий Вячеславович** – кандидат технических наук, начальник лаборатории АО «ВНИПИПромтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Maynikov.d.v@vnipt.ru

**Толкачев Владислав Александрович** – кандидат технических наук, главный специалист АО «ВНИПИПромтехнологии» (Москва, Россия). E-mail: Tolkachev.v.a@vnipt.ru

***Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.***

***Information about the authors:***

**Maynikov Dmitriy V.** – Candidate of Engineering Sciences, Head of Laboratory, JSC “VNIPIpromtekhnologii” (Moscow, Russia). E-mail: Maynikov.d.v@vnipt.ru

**Tolkachyov Vladislav A.** – Candidate of Engineering Sciences, Chief Specialist, JSC “VNIPIpromtekhnologii” (Moscow, Russia). E-mail: Tolkachev.v.a@vnipt.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 10.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*

*The article was submitted 10.06.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 543.6  
doi: 10.17223/24135542/35/9

## Методики аналитического контроля синтеза $\beta$ -пропиолактона

Алена Евгеньевна Мудрикова<sup>1</sup>, Сергей Игоревич Горбин<sup>2</sup>,  
Виктор Сергеевич Мальков<sup>3</sup>, Марк Васильевич Михальченков<sup>4</sup>,  
Ирина Александровна Курзина<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Томский государственный университет, Томск, Россия

<sup>1</sup> alena.mudrikova@mail.ru

<sup>2</sup> gorbinsergey@gmail.com

<sup>3</sup> malkov.tsu@yandex.ru

<sup>4</sup> mark.michalchenkov@gmail.com

<sup>5</sup> kurzina99@mail.ru

**Аннотация.**  $\beta$ -пропиолактон – циклический эфир  $\beta$ -гидроксипропионовой кислоты, который ввиду высокого напряжения в цикле чрезвычайно реакционно-способен и, как следствие, обладает низкой стабильностью. Данная особенность  $\beta$ -пропиолактона нашла применение в медицине и фармакологии – растворы и пары  $\beta$ -пропиолактона обладают сильным бактерицидным свойством. Данное свойство обуславливает область применения этого соединения в качестве компонента для инактивации вирусов и стерилизации материалов. На химическом факультете Томского государственного университета успешно проведена разработка технологии получения  $\beta$ -пропиолактона. В ходе отработки способов получения данного соединения были разработаны методики аналитического контроля процесса синтеза, позволяющие осуществлять контроль получения исходных реагентов, таких как кетен и газообразный формальдегид, а также конечного продукта ( $\beta$ -пропиолактона) в реакционной массе. Помимо этого, разработаны методики входного контроля сырья – ацетона и хлороформа. Предложенные методики контроля синтеза включают метод газовой хроматографии и метод кислотно-основного титрования. Представленные хроматографические условия позволяют проводить анализ за сравнительно короткий промежуток времени на одном типе носителя, что является весомым фактором для потокового анализа проб.

**Ключевые слова:**  $\beta$ -пропиолактон, бета-пропиолактон, оксетан-2-он, газовая хроматография, кислотно-основное титрование, аналитический контроль синтеза, лактоны

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках Постановления Правительства РФ от 18 февраля 2022 г. № 208 «О предоставлении субсидии из федерального бюджета автономной некоммерческой организации “Агентство по технологическому развитию” на поддержку проектов, предусматривающих разработку конструкторской документации на комплектующие изделия, необходимые для отраслей промышленности».

**Для цитирования:** Мудрикова А.Е., Горбин С.И., Мальков В.С., Михальченков М.В., Курзина И.А. Методики аналитического контроля синтеза  $\beta$ -пропиолактона // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 123–131. doi: 10.17223/24135542/35/9

## Methods for analytical control of $\beta$ -propiolactone synthesis

A.E. Mudrikova<sup>1</sup>, S.I. Gorbin<sup>2</sup>, V.S. Malkov<sup>3</sup>, M.V. Mikhailchenkov<sup>4</sup>, I.A. Kurzina<sup>5</sup>

<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup> alena.mudrikova@mail.ru

<sup>2</sup> gorbinsergey@gmail.com

<sup>3</sup> malkov.tsu@yandex.ru

<sup>4</sup> mark.michalchenkov@gmail.com

<sup>5</sup> kurzina99@mail.ru

**Abstract.**  $\beta$ -propiolactone is a cyclic ester of  $\beta$ -hydroxypropionic acid, which, due to the high voltage in the cycle, is extremely reactive and, as a result, has low stability. This feature of  $\beta$ -propiolactone has found application in medicine and pharmacology – solutions and vapors of  $\beta$ -propiolactone have a strong bactericidal property. This property determines the scope of application of this compound as a component for inactivation of viruses and sterilization of materials. A technology for the production of  $\beta$ -propiolactone has been successfully developed at the Faculty of Chemistry of Tomsk State University. During the development of methods for obtaining this compound, methods for analytical control of the synthesis process were developed. These techniques make it possible to control the production of initial reagents such as ketene and gaseous formaldehyde, as well as the final product ( $\beta$ -propiolactone) in the reaction mass. In addition, methods of input control of raw materials – acetone and chloroform – have been developed. The proposed synthesis control methods include the gas chromatography method and the acid-base titration method. The presented chromatographic conditions allow the analysis to be carried out in a relatively short period of time on one type of carrier, which is a significant factor for the flow analysis of samples.

**Keywords:**  $\beta$ -propiolactone, beta-propiolactone, oxetan-2-one, gas chromatography, acid-base titration, analytical control of synthesis, lactones

**Acknowledgments:** The work was carried out jointly with the Laboratory of Organic Synthesis of the Chemical Department of the Tomsk State University within the framework of the Decree of the Government of the Russian Federation of February 18, 2022 No. 208 “On providing a subsidy from the federal budget to the autonomous non-profit organization “Agency for Technological Development” to support projects involving the development of design documentation for component products, necessary for industries.”

**For citation:** Mudrikova, A.E., Gorbin, S.I., Malkov, V.S., Mikhailchenkov, M.V., Kurzina, I.A. Methods for analytical control of  $\beta$ -propiolactone synthesis. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 123–131. doi: 10.17223/24135542/35/9

### Введение

$\beta$ -пропиолактон – бесцветная жидкость с резким, слегка сладковатым запахом. Бета-пропиолактон – циклический эфир  $\beta$ -гидроксипропионовой кислоты. Благодаря внутреннему напряжению, возникающему в четырех-

членном цикле, БПЛ является чрезвычайно реакционноспособным соединением, что позволяет использовать его для стерилизации в медицине и инактивации в фармакологии [1]. Основная область применения – инактивация вакцин и стерилизация материалов.  $\beta$ -пропиолактон – сильный раздражающий агент, который является канцерогеном для человека и животных [2]. Потребность в использовании  $\beta$ -пропиолактона возросла во время эпидемии коронавируса, поскольку весь используемый в России  $\beta$ -пропиолактон доставляется из-за рубежа и является одним из самых используемых инактиваторов для производства противовирусных вакцин [3–5].

На сегодняшний день разработана лабораторная методика получения  $\beta$ -пропиолактона по реакции взаимодействия кетена и формальдегида [6, 7]. Однако проблема масштабирования технологии и промышленного внедрения связана не только с технологическими трудностями, но и с отсутствием доступных методик анализа промежуточных соединений и конечного продукта. В связи с этим актуальной является разработка отечественных методик анализа не только исходного сырья, но и промежуточных и конечных соединений. Цель работы – разработка методики аналитического контроля синтеза  $\beta$ -пропиолактона, состоящей из следующих этапов: входной контроль исходного сырья (ацетон, хлороформ), контроль промежуточных продуктов реакции (кетен и формальдегид в газовой фазе) методом кислотно-основного титрования и анализ реакционной массы методом газовой хроматографии.

## **Материалы**

**Средства измерения и вспомогательное оборудование.** Комплекс аппаратно-программный для медицинских исследований на базе хроматографа «Кристалл 5000», исполнение 2, с пламенно-ионизационным детектором (ЗАО «СКБ Хроматэк»), укомплектованный пламенно-ионизационным детектором (ПИД), дозатором автоматическим жидкостным, модель ДАЖ 2М, микрошприцем МШ-10 (для ДАЖ) вместимостью 10 мкл; весы лабораторные общего назначения с наибольшим пределом взвешивания 200 г; центрифуга медицинская Elmi CM-50; колонка капиллярная DB-WAX (30 м  $\times$  0,25 мм, 0,5 мкм, Agilent Technologies); одноканальный дозатор переменного объема, 100–1 000 мкл (LLG Labware).

**Реактивы и материалы.** Виала стеклянная вместимостью 2000 мкл с PTFE-септой; микропробирка типа эппендорф, 1 500–2 000 мкл, ПП, с крышкой; колба коническая объемом 250 мл; бюретка объемом 10 мл; пипетка для отбора пробы; азот марки «осч»; ацетонитрил марки «хч»; кислота соляная раствор концентрации  $C_{HCl} = 0,1$  моль/л; метиловый красный (индикатор), раствор с массовой долей 1%; вода дистиллированная; вода деионизованная.

## **Результаты и их обсуждение**

**Методика оценки хроматографической чистоты ацетона и хлороформа методом газовой хроматографии.** Оценку хроматографической

чистоты ацетона и хлороформа проводят методом газовой хроматографии с применением метода внутренней нормализации [8].

*Условия хроматографического разделения.* Температура испарителя – 130°C; температура детектора – 150°C; газ-носитель – азот; скорость потока газ-носителя – 1,0 мл/мин; деление потока – 1:20 (режим с экономией); температурный режим колонки: 60°C – 10 мин, нагрев 30°C/мин до 150°C; объем инъекции – 0,2 мкл.

*Подготовка пробы.* Для проведения анализа отбирают дозатором около 1 000 мкл анализируемой пробы и переносят в виалу.

*Проведение измерений.* Для ввода пробы в испаритель хроматографа используют автосемплер (ДАЖ). В программе «Хроматэк Аналитик» задают режим промывки шприца из виал: растворитель А – ацетонитрил, растворитель Б – деионизованная вода. После выхода хроматографа на готовность ДАЖ по заданному алгоритму проводит отбор и инъекцию заданного объема пробы в испаритель хроматографа. По завершении анализа с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» проводится разметка пиков на хроматограмме в автоматическом режиме.

*Обработка результатов измерений.* На рис. 1, 2 представлены типичные хроматограммы модельных растворов ацетона и хлороформа в разработанных условиях с примесями, указанными в ГОСТ-2768–84 [9] и ГОСТ-20015–88 [10] соответственно.

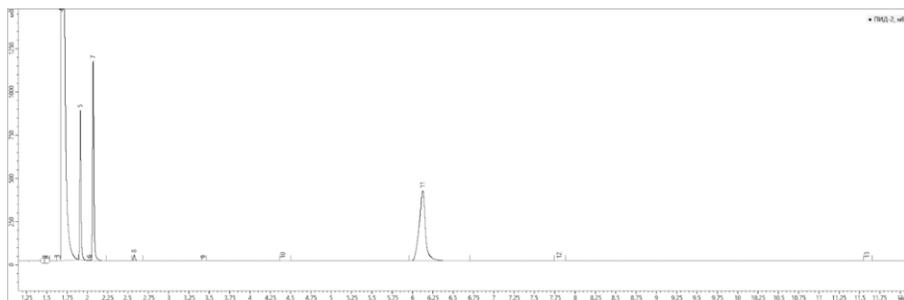


Рис. 1. Хроматограмма модельного раствора ацетона:  
4 – ацетон; 5 – метилловый спирт; 7 – этиловый спирт; 11 – изоамиловый спирт

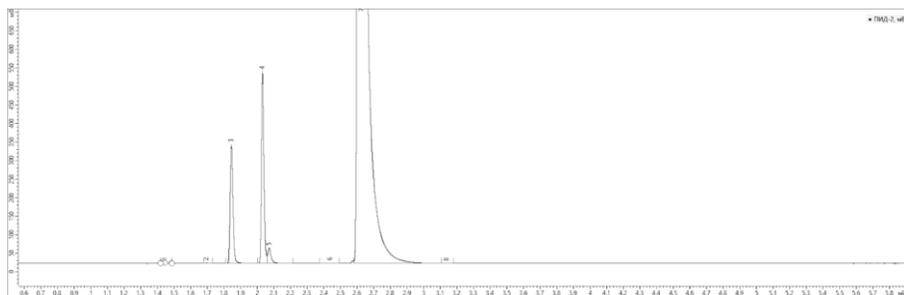


Рис. 2. Хроматограмма модельного раствора хлороформа:  
3 – четыреххлористый углерод; 4 – хлористый метилен; 7 – хлороформ

Хроматографическую чистоту анализируемого раствора ( $X_r$ , об. %) рассчитывают методом внутренней нормализации по площадям пиков всех компонентов по формуле:

$$X_r = \frac{S_r}{\sum S_i} \quad (1)$$

где  $X_r$  – содержание ацетона (хлороформа) в анализируемой пробе, об. %;  $S_r$  – площадь хроматографического пика ацетона (хлороформа), мВ·с;  $S_i$  – площадь хроматографического пика  $i$ -го компонента, мВ·с.

За результат анализа принимают среднее значение двух параллельных измерений.

**Методика контроля выхода кетена при пиролизе ацетона.** Контроль кетена в реакционной массе осуществляли путем отбора пробы газообразного кетена в раствор анилина в толуоле.

Реакция анилина с кетеном приводит к образованию в растворе ацетанилида, количество которого определяли методом газовой хроматографии.

**Условия хроматографического разделения.** Температура испарителя – 220°C; температура детектора – 240°C; газ-носитель – азот; скорость потока газ-носителя – 1,24 мл/мин; деление потока – 1:20 (режим с экономией); температурный режим колонки: 80°C – 2 мин, нагрев 20°C/мин до 100°C, изотерма 5 мин, нагрев 20°C/мин до 185°C, изотерма 5 мин, нагрев 20°C/мин до 230°C, изотерма 10 мин; объем инъекции – 0,2 мкл.

**Подготовка пробы.** Для проведения анализа отбирают дозатором около 1 000 мкл анализируемой пробы и переносят в виалу.

**Проведение измерений.** Для ввода пробы в испаритель хроматографа используют автосемплер (ДАЖ). В программе «Хроматэк Аналитик» задают режим промывки шприца из виал: растворитель А – ацетонитрил, растворитель Б – деионизованная вода. После выхода хроматографа на готовность ДАЖ по заданному алгоритму проводит отбор и инъекцию заданного объема пробы в испаритель хроматографа. По завершении анализа с помощью программного обеспечения «Хроматэк Аналитик» проводится разметка пиков на хроматограмме в автоматическом режиме.

**Обработка результатов измерений.** Типичная хроматограмма образца раствора анилина после реакции с кетеном приведена на рис. 3.

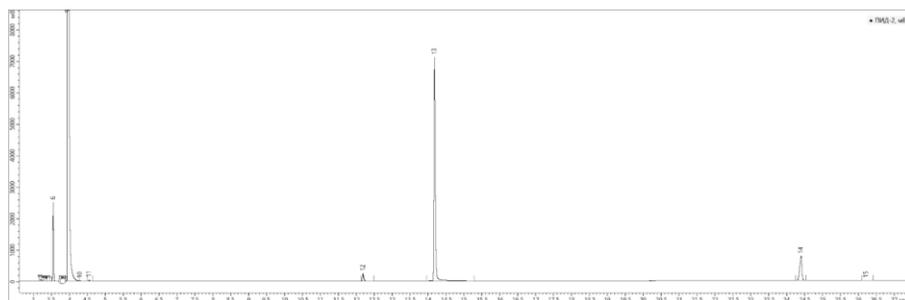


Рис. 3. Хроматограмма образца раствора анилина после реакции с кетеном:  
9 – толуол; 13 – анилин; 14 – ацетанилид

Содержание всех компонентов образца раствора анилина рассчитывают методом внутренней нормализации по формуле (1).

**Методика контроля выхода формальдегида и кетена.** Контроль выхода кетена и формальдегида в реакционную массу осуществляется по реакции взаимодействия реагентов с раствором гидроксида натрия. В ходе реакции образуется уксусная кислота, которая, в свою очередь, взаимодействует с гидроксидом натрия. Анализ полученного раствора проводят методом обратного кислотно-основного титрования.

**Проведение измерений.** Навеску около 0,1 г (массу фиксируют с точностью до 0,0001 г) анализируемого раствора помещают в коническую колбу, растворяют в 25 мл дистиллированной воды, прибавляют 2–3 капли раствора метилового красного и титруют раствором соляной кислоты до изменения цвета раствора из желтого в розовый.

**Обработка результатов измерений.** Содержание остаточного гидроксида натрия в анализируемой пробе ( $X$ , %) вычисляют по формуле

$$X = \frac{0,0040 \cdot V \cdot 100}{m}, \quad (2)$$

где  $V$  – объем раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, мл;  $m$  – масса навески образца, взятая для анализа, г; 0,0040 – масса гидроксида натрия, соответствующая 1 мл раствора соляной кислоты концентрации 0,1 моль/л.

За результат анализа принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений.

**Методика анализа  $\beta$ -пропиолактона в реакционной массе.** Данная методика предназначена для определения содержания  $\beta$ -пропиолактона в реакционной массе методом газовой хроматографии. Расчет содержания  $\beta$ -пропиолактона и сопутствующих примесей проводится методом внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограмме. Данная методика применима для концентрации  $\beta$ -пропиолактона в интервале от 0,1 до 90,0%.

**Условия хроматографического разделения.** Температура испарителя – 220°C; температура детектора – 220°C; газ-носитель – азот; скорость потока газ-носителя – 1,0 мл/мин; деление потока – 1:20 (режим с экономией); температурный режим колонки: 80°C – 10 мин; нагрев 20°C/мин до 220°C, изотерма 220°C – 10 мин; объем инъекции – 0,3 мкл.

**Подготовка пробы.** Для количественного определения методом внутренней нормализации отбирают дозатором около 1 000 мкл пробы и переносят в вials. В случае присутствия взвешенных частиц в реакционной массе пробу предварительно центрифугируют. До проведения анализа и между инъекциями пробу хранят в холодильнике при температуре не выше +5°C.

**Проведение измерений.** Для ввода пробы в испаритель хроматографа используют автосемплер (ДАЖ). В программе «Хроматэк Аналитик» задают режим промывки шприца из вials: растворитель А – ацетонитрил. После выхода хроматографа на готовность ДАЖ по заданному алгоритму проводит отбор и инъекцию заданного объема пробы в испаритель хроматографа. По завершении анализа с помощью программного обеспечения «Хроматэк

Аналитик» проводится разметка пиков на хроматограмме в автоматическом режиме.

*Обработка результатов измерений.* Типичная хроматограмма образца реакционной массы приведена на рис. 4.

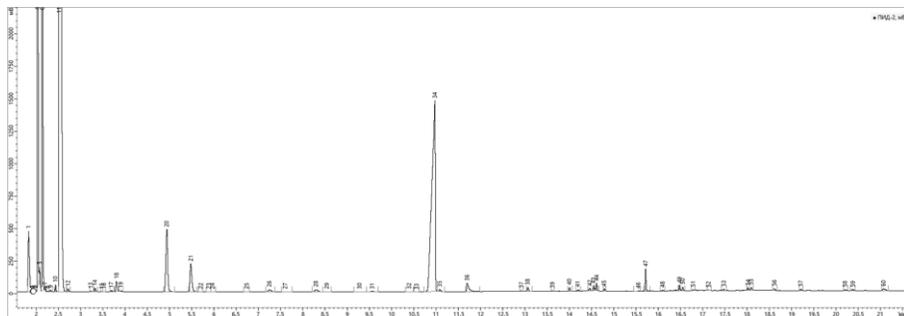


Рис. 4. Хроматограмма реакционной массы  $\beta$ -пропиолактона:  
4 – ацетон; 11 – хлороформ; 20 – уксусный ангидрид; 34 –  $\beta$ -пропиолактон;  
36 – уксусная кислота; 41 – акриловая кислота

Содержание всех компонентов образца реакционной массы  $\beta$ -пропиолактона рассчитывают методом внутренней нормализации по формуле (1).

### Заключение

Разработано четыре методики аналитического контроля процесса синтеза  $\beta$ -пропиолактона методом газовой хроматографии и кислотно-основного титрования. Оценку хроматографической чистоты ацетона и хлороформа проводили методом газовой хроматографии с применением метода внутренней нормализации на неподвижном носителе из полиэтиленгликоля при температурном градиенте от 60 до 150°C. Контроль скорости выхода кетена в реакционную массу осуществляли по реакции взаимодействия кетена с раствором анилина в толуоле или бензоле. Анализ полученного раствора проводили методом газовой хроматографии с применением метода внутренней нормализации на неподвижном носителе из полиэтиленгликоля при ступенчатом температурном градиенте от 80С до 230°C. Контроль скорости выхода кетена и формальдегида в реакционную массу осуществляли по реакции взаимодействия реагентов с раствором гидроксида натрия. Анализ полученного раствора проводили методом кислотно-основного титрования. Количественный расчет содержания  $\beta$ -пропиолактона и сопутствующих примесей в пробах реакционной массы проводили методом газовой хроматографии с применением метода внутренней нормализации по площадям пиков на хроматограмме.

Данная методика применима для концентрации  $\beta$ -пропиолактона в интервале от 0,1 до 90,0%. Разработанные хроматографические условия позволяют проводить анализ на одном типе неподвижного носителя (полиэтиленгликоль), что значительно упрощает процесс потокового анализа проб.

**Список источников**

1. De Peyster A. Beta-Propiolactone // *Encyclopedia of Toxicology*. 3-rd ed. Academic Press, 2014. P. 442–445. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01168-4
2.  $\beta$ -Propiolactone: CAS No. 57-57-8 // *National Toxicology Program : 15th Report on Carcinogens*. Research Triangle Park (NC) : National Toxicology Program, 2021. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK590943> (accessed: 10.03.2024).
3. Uittenbogaard J.P., Zomer B., Hoogerhout P., Metz B. Reactions of  $\beta$ -Propiolactone with Nucleobase Analogues, Nucleosides, and Peptides // *Journal of Biological Chemistry*. 2011. Vol. 286 (42). P. 36198–36214. doi: 10.1074/jbc.m111.279232
4. Ambler A.W., Towne F.D., Brooks B.D. Vaccines // *Side Effects of Drugs Annual*. Elsevier, 2021. Vol. 43. P. 355–374. doi: 10.1016/bs.seda.2021.07.002
5. Qiang Gao et al. Development of an inactivated vaccine candidate for SARS-CoV-2 // *Science*. 2020. Vol. 369. P. 77–81. doi: 10.1126/science.abc1932
6. Miltenberger K. Hydroxycarboxylic Acids, Aliphatic // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. doi: 10.1002/14356007.a13\_507
7. Gorbin S.I., Novolokov K.Y., Sysoev G.O. et al. Synthesis of beta-propiolactone by in situ catalytic interaction of formaldehyde with ketene // *Catalysis: from Science to Industry : Proceedings of VII International Scientific School-Conference for young scientists, October 11–15, 2022*. Tomsk : Publishing House of Tomsk State University, 2022. P. 166.
8. Хроматографические методы анализа : метод. пособие для спец. курса / сост.: Е.Н. Шаповалова, А.В. Пирогов. М. : Изд-во МГУ, 2007. 204 с.
9. ГОСТ 2768–84. Ацетон технический. Технические условия : межгосударственный стандарт : дата введения 1985-07-01. М. : Изд-во стандартов, 1985. 15 с.
10. ГОСТ 20015–88. Хлороформ. Технические условия : государственный стандарт союза ССР : дата введения 1990-01-01. М. : Гос. ком. СССР по стандартам, 1990. 17 с.

**References**

1. De Peyster A. Beta-Propiolactone. *Encyclopedia of Toxicology*. 3-rd ed. Academic Press, 2014. P. 442–445. doi: 10.1016/B978-0-12-386454-3.01168-4
2.  $\beta$ -Propiolactone: CAS No. 57-57-8. *National Toxicology Program : 15th Report on Carcinogens*. Research Triangle Park (NC) : National Toxicology Program, 2021. URL: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK590943> (accessed: 10.03.2024).
3. Uittenbogaard J.P., Zomer B., Hoogerhout P., Metz B. Reactions of  $\beta$ -Propiolactone with Nucleobase Analogues, Nucleosides, and Peptides. *Journal of Biological Chemistry*. 2011. Vol. 286 (42). P. 36198–36214. doi: 10.1074/jbc.m111.279232
4. Ambler A.W., Towne F.D., Brooks B.D. Vaccines. *Side Effects of Drugs Annual*. Elsevier, 2021. Vol. 43. P. 355–374. doi: 10.1016/bs.seda.2021.07.002
5. Qiang Gao et al. Development of an inactivated vaccine candidate for SARS-CoV-2. *Science*. 2020. Vol. 369. P. 77–81. doi: 10.1126/science.abc1932
6. Miltenberger K. Hydroxycarboxylic Acids, Aliphatic. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim : Wiley-VCH, 2000. doi: 10.1002/14356007.a13\_507
7. Gorbin S.I., Novolokov K.Y., Sysoev G.O. et al. Synthesis of beta-propiolactone by in situ catalytic interaction of formaldehyde with ketene // *Catalysis: from Science to Industry : Proceedings of VII International Scientific School-Conference for young scientists, October 11–15, 2022*. Tomsk : Publishing House of Tomsk State University, 2022. P. 166.
8. *Chromatographic methods of analysis : method. handbook for a special course* / comp.: E.N. Shapovalova, A.V. Pirogov. M.: Publishing House of Moscow State University, 2007. – 204 p.
9. *GOST 2768-84. Acetone is technical. Technical specifications* : Interstate standard : date of introduction 1985-07-01. Moscow : IPK Publishing House of Standards, 1985. 15 p.
10. *GOST 20015-88. Chloroform. Technical specifications* : State Standard of the USSR : date of introduction : 1990-01-01. Moscow : USSR State Committee on Standards, 1990. 17 p.

**Сведения об авторах:**

**Мудрикова Алена Евгеньевна** – аспирант, младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

**Горбин Сергей Игоревич** – заведующий лабораторией полимеров и композиционных материалов химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: gorbinsergey@gmail.com

**Мальков Виктор Сергеевич** – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией органического синтеза химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: malkov.tsu@yandex.ru

**Михальченков Марк Васильевич** – младший научный сотрудник лаборатории физико-химических методов анализа химического факультета Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: mark.michalchenkov@gmail.com

**Курзина Ирина Александровна** – доктор физико-математических наук, доцент, заведующая кафедрой природных соединений, фармацевтической и медицинской химии Томского государственного университета (Томск, Россия). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Mudrikova Alena E.** – Graduate Student, Junior Researcher of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: alena.mudrikova@mail.ru

**Gorbin Sergey I.** – Head of the Laboratory of Polymers and Composite Materials, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: gorbinsergey@gmail.com

**Malkov Viktor S.** – PhD, Head of the Laboratory of Organic Synthesis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: malkov.tsu@yandex.ru

**Michalchenkov Mark V.** – Junior Researcher of the Laboratory of physical and Chemical Methods of Analysis, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: mark.michalchenkov@gmail.com

**Kurzina Irina A.** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head of the Department of Natural Compounds, Pharmaceutical and Medicinal Chemistry, Tomsk State University (Tomsk, Russia). E-mail: kurzina99@mail.ru

**Contribution of the authors:** the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.

*Статья поступила в редакцию 23.04.2024; принята к публикации 05.11.2024*  
*The article was submitted 23.04.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 678.744.72:544.77:666.64  
doi: 10.17223/24135542/35/10

## **Стабилизирующее действие поливинилового спирта в коллоидном водном растворе КФ-олигомера и окрашенных соляно- и сернокислых солей кобальта и меди при декорировании пористой керамики красочными композициями**

**Галина Николаевна Папулова<sup>1</sup>, Илья Валерьевич Задорожный<sup>2</sup>**

*<sup>1,2</sup> Московский государственный технологический университет «Станкин»,  
Москва, Россия*

*<sup>1</sup> papulova\_galina@mail.ru*

*<sup>2</sup> ilko2916@mail.ru*

**Аннотация.** Проведены исследования применения глицеринового раствора поливинилового спирта в качестве защитного коллоида в составе дисперсионной среды высоконаполненной красочной композиции, представляющей собой коллоидный водный раствор органических соединений и минеральных веществ. Экспериментально выбранное соотношение смеси водносолевого раствора КФ-Ж и 2%-ного глицеринового раствора ПВС к минеральному наполнителю составило 1:(1,4–2,0). В качестве наполнителей красочной композиции были опробованы различные наполнители и их всевозможные сочетания (в равном соотношении) с учетом их физико-химических характеристик: кварцевая суспензия + диатомит (бура) (мел) (глинозем) (сухая фарфоровая или фаянсовая масса). Готовили красочную композицию как суспензию наполнителей в водноглицериновом растворе смолы КФ-Ж и ПВС. Присутствие ПВС сохраняет агрегативную устойчивость системы и улучшает пропитывающую способность пористого фаянса, чтобы обеспечить требуемые технологические свойства краски: вязкость и кратность нанесения рисунка способом шелкотрафаретной печати. Обжигали образцы после полива глазурью при температуре от 1 140 до 1 160°C. Качество декора оценивали по тону покрытия и качеству глазури: блеск (на блескометре) и разлив (визуально). Приведены табличные данные.

**Ключевые слова:** защитный коллоид, агрегативная устойчивость, пропитывающая способность, окрашенные растворы солей, КФ-олигомеры, пористый фаянс, минеральные наполнители, поливиниловый спирт

**Для цитирования:** Папулова Г.Н., Задорожный И.В. Стабилизирующее действие поливинилового спирта в коллоидном водном растворе КФ-олигомера и окрашенных соляно- и сернокислых солей кобальта и меди при декорировании пористой керамики красочными композициями// Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 132–142. doi: 10.17223/24135542/35/10

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/10

## **Colloidal water-glycerin solutions of resins and nonferrous metals in ceramics decoration**

**Galina N. Papulova<sup>1</sup>, Ilya V. Zadorozhnyy<sup>2</sup>**

<sup>1,2</sup> *Moscow State Technology University "Stankin", Moscow, Russia*

<sup>1</sup> *papulova\_galina@mail.ru*

<sup>2</sup> *ilko2916@mail.ru*

**Abstract.** Studies have been conducted on the use of a glycerin solution of polyvinyl alcohol as a protective colloid in a dispersion medium of a highly filled colorful composition, which is a colloidal aqueous solution of organic compounds and minerals. The experimentally selected ratio of a mixture of an aqueous salt solution of CF-Zh and a 2% glycerin solution of PVA to a mineral filler was -1 : (1.4 -2.0). Various fillers or various combinations of their mixtures (in equal proportions) were tested as fillers of the colorful composition, taking into account their physico-chemical characteristics: quartz suspension +diatomite(borax)(chalk)(alumina) (dry porcelain or earthenware mass). A colorful composition was prepared as a suspension of fillers in an aqueous glycerin solution of CF-Zh and PVA resins. The presence of PVS preserves the aggregative stability of the system and improves the impregnating ability of porous faience to ensure the required technological properties of the paint: viscosity and multiplicity of drawing by silk screen printing. The samples were fired after glaze watering at a temperature from 1140 0C to 1160 0C. The quality of the decor was assessed by the tone of the coating and the quality of the glaze: gloss (on the glossometer) and spill (visually). Tabular data is provided.

**Keywords:** protective colloid, aggregative stability, impregnating ability, colored salt solutions, Cf oligomers, porous earthenware. mineral fillers, polyvinyl alcohol

**For citation:** Papulova, G.N., Zadorozhnyy, I.V. Colloidal water-glycerin solutions of resins and nonferrous metals in ceramics decoration. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 132–142. doi: 10.17223/24135542/35/10

### **Введение**

По росписи фарфора и фаянса растворами солей некоторых металлов накоплен определенный опыт. Формы использования растворов разнообразны. Растворами можно пропитывать массу и получать цветные изделия, имитирующие камни-самоцветы. Еще около 200 лет назад Ломоносов использовал возможность получения искусственных цветных силикатов. Растворы солей редко применяются в фарфоро-фаянсовой промышленности, хотя такой вид росписи известен давно. Это связано с отсутствием теоретического материала в данной области и незначительным практическим опытом. В литературе упоминается о специальном составе краски для рельефной печати через сетку, процессе золочения с однократной декалькоманией и однократным обжигом. Описаны также в основном принципы метода глубинного декорирования неглазурованных плиток окрашенными растворами, при котором

краска в виде раствора проникает по порам с поверхности вглубь плиток, образуя нестирающийся долговечный декор [1]. Говорится о новом разработанном препарате на основе полисахаридов и пептидов, который в смеси с красящим раствором образует пасту [2]. По существующей технологии при декорировании растворами солей до глазурирования или после на окрашенные изделия наносят большой слой глазури, далее следует операция сушки, затем обжиг, что экономически невыгодно. Кроме того, применение красочной композиции МЧ-578 с большим количеством пигментов нецелесообразно, учитывая, что коллоидные системы кинетически устойчивы, однако проявляют способность к агрегированию (агрегативно неустойчивы).

Мы полагаем, что взаимодействие водных растворов солей со смолой КФ-Ж с учетом агрегативной устойчивости краски при минимальном содержании пигмента (2–20%) и без пигмента даст отличительный декоративный эффект при нанесении краски методом шелкотрафаретной печати.

### Объекты и методы исследования

Водорастворимые карбаминоформальдегидные олигомеры – низкомолекулярные продукты поликонденсации карбамида и формальдегида при мольном соотношении 1:1,55 (2) или 1: 2,5; это димеры узкого молекулярно-массового распределения, растворы которых остаются прозрачными и однородными при различных концентрациях. Карбаминоформальдегидные олигомеры, представляющие собой термодинамически устойчивые мицеллярные растворы, являются лиофильными водными дисперсиями, причем характер полярной группы оказывает значительное влияние на способность полимера растворяться в воде [3. С. 84].

Структура низкомолекулярных карбаминоформальдегидных олигомеров представлена на рис. 1.

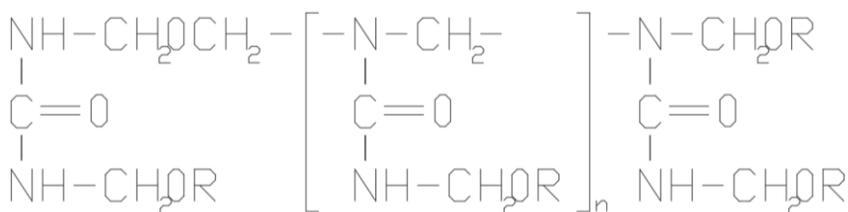


Рис. 1. Структура низкомолекулярных карбаминоформальдегидных олигомеров

Немодифицированные олигомеры растворяются в воде в связи с наличием  $\text{CH}_2\text{OH}$ -групп. Когда соотношение карбамид : формальдегид 1:1, получают линейные макромолекулы с фрагментами  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ . В структуре карбаминоформальдегидных олигомеров содержатся разнообразные активные фрагменты, такие как  $-\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-$ ,  $=\text{NH}-$ , остатки формальдегида, остатки мочевины. Различают в молекуле смолы линейную и разветвленную структуры, третичный и вторичный атомы азота, amino- и имино  $=\text{N}-\text{H}$ -группы, полярные

неионогенные группы, которые обуславливают сродство карбамидоформальдегидных олигомеров к воде:  $=N-H$ ,  $-CH_2-O-CH_2OH$  и т.д. Благодаря этому происходит сильное диполь-дипольное взаимодействие с дисперсионной средой и сольватация этих групп водой за счет водородных связей [3].

Поливиниловый спирт (ПВС)  $[-CH_2-CH(OH)]_n$  – линейный, с небольшой разветвленностью термопластичный полимер, обладает высокой полярностью благодаря наличию ОН-групп, связанных водородными связями. Поливиниловый спирт (ПВС) и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) относятся к защитным коллоидам. ПВС, имеющий в структуре большие неполярные участки с регулярным чередованием полярных групп, не обладает поверхностной активностью [4].

Для характеристики пропитывающей способности пленкообразователей использовали величину  $\tau_0$  – время, за которое высота столба жидкости в калиброванном капилляре снижается в 2,7 раза. Его определяли по известной методике [4. С. 107–113].

Все соли соляной, серной и азотной кислот растворимы в воде. Соли никеля(II) имеют зеленый цвет, кобальта(II) –синий, а их растворы и кристаллогидраты – розовый, например  $[Co(H_2O)_6Cl_2]$ , железа(II) – зеленоватый, а железа(III) – бурый.

Наиболее важными солями являются  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  и др. Способность солей железа, кобальта и никеля к образованию кристаллогидратов свидетельствует о склонности этих элементов к комплексообразованию. Кристаллогидраты-аквакомплексы:  $[Э(H_2O)_6](ClO_4)_2$ ;  $[Э(H_2O)_6](NO_3)_2$ ;  $[Co(H_2O)_6](NO_3)_2$ .

Известно, что для кобальта(II) характерны устойчивые простые соли и неустойчивые комплексные соединения  $K_2[Co(CNS)_4]$ ,  $K_2[Co(CN)_6]$ , которые переходят в соединения кобальта(III)  $K_3[Co(CN)_6]$ ,  $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ .

Никель(II), наоборот, образует много устойчивых комплексных соединений:  $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ ; ион  $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ . Имеют темно-синий цвет.

Медь также образует комплексные соединения:  $H[Cu(CI)_2]$ ,  $K[Cu(CN)_2]$ , ион  $[Cu^{+1}(NH_3)_2]^{2+}$ . Кислородные соединения меди:  $H[Cu(OH)_2]$  – дигидроксокупрат(I) водорода;  $H_2[Cu(OH)_4]$  – тетрагидроксокупрат(II) водорода; ион  $[Cu(OH)_4]^{-2}$  – тетрагидроксо(II)купрат.

Красочные пасты – это связаннодисперсные структурированные системы.

В качестве наполнителей красочной композиции были опробованы всевозможные сочетания различных минеральных веществ (в равном соотношении):

- кварцевая суспензия + диатомит;
- кварцевая суспензия + бура;
- кварцевая суспензия + мел;
- кварцевая суспензия + сухая фарфоровая масса;
- кварцевая суспензия + сухая фаянсовая масса;
- кварцевая суспензия + глинозем;
- диатомит + мел;

- диатомит + сухая фарфоровая масса;
- диатомит + сухая фаянсовая масса;
- диатомит + глинозем;
- мел + бура;
- мел + сухая фарфоровая масса;
- мел + сухая фаянсовая масса;
- мел + глинозем;
- бура + сухая фарфоровая масса;
- бура + сухая фаянсовая масса;
- бура + глинозем;
- сухая фарфоровая масса + сухая фаянсовая масса;
- сухая фарфоровая масса + глинозем;
- глинозем + сухая фаянсовая масса.

### Эксперимент

Для получения окрашенных растворов могут использоваться неорганические соли, комплексы металлов или металлоорганические комплексные соединения, которые при обжиге образуют красящие оксиды или силикаты металлов. Используют азотнокислые, хлористые или сернокислые водные растворы солей металлов: кобальта, железа, никеля, хрома, золота и др.

В табл. 1 представлены составы водных растворов солей различных металлов.

Таблица 1

**Содержание компонентов (в граммах) и цвет водных растворов солей различных металлов**

№ п/п	Цвет	Содержание компонентов, г							
		Co <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Декс-трин	Борная кислота	Глицерин	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Вода
1	Темно-синезеленый	100	20	65					500
2	Светло-зеленоголубой	26,0	47,0		5,25	58,85			500
3	Кобальт темносиний	820		130					1 000
4	Светло-зеленоватосиний	205,0		130			55,5		1 000
5	Серый			65				48,0	500
6	Светлосеробирюзовый	8,33 5,0 г CuSO <sub>4</sub>	13,25	65					500

Из анализа табл. 1 следует, что водные растворы-красители имеют различную концентрацию, поэтому при неумелом нанесении растворы могут пропитать всю толщину образца. В отличие от порошковых подглазурных красок краски-растворы не лежат на пористой поверхности, а проникают в ее поры на значительную глубину. Тон, который получается при применении

данного раствора, можно предсказать только в том случае, если известна структура пористого образца.

Кроме того, один и тот же раствор, нанесенный по пористой неглазурованной поверхности и по глазурованной, но необожженной, может давать различный цвет и различные по силе тона. Чем больше пористость керамического образца, тем больше раствора принимает в себя образец и тем сильнее, насыщеннее будет тон.

При нанесении ручной росписи краски-растворы необходимо «закрепить», т.е. перевести в нерастворимое в воде вещество – безводный оксид соответствующих металлов. Это делается для того, чтобы при глазуровании краска не продолжала растворяться в водной глазури, не прошла всю толщину образца, а также чтобы закрепить контур рисунка. Обычно такое закрепление осуществляется прокаливанием окрашенных изделий при температуре от 700 до 800°C. При прокаливании цвет растворов меняется. В процессе заключительного обжига изделий при температуре от 1 140 до 1 160°C оксиды металлов взаимодействуют с составляющими керамического материала и глазури, окрашивая их. Мы предположили, что водорастворимые соляно- и серноокислые соли некоторых металлов при взаимодействии со смолой КФ-Ж способны образовать комплексы типа  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , и их проникающая способность в пористый фаянс будет ограничена.

С учетом вышеизложенного применяли в красочных композициях с КФ-смолами и наполнителями солевые растворы, полагая возможность закрепления краски-раствора на керамической поверхности без проникновения через всю толщину образца и создания декоративного эффекта.

При приготовлении коллоидного раствора красочной композиции соотношение (мас. %) смеси водносолевого раствора КФ- и глицеринового раствора ПВС к наполнителю составило 1:(1,4–2,0). Экспериментальными исследованиями также ранее было установлено, что добавка ПВС в водноглицериновый раствор олигомера КФ-Ж в количестве 2–8% (к пленкообразователю) улучшает пропитывающую способность пористой керамики с уменьшением краевого угла смачивания  $\tau^0$ , причем оптимальной является добавка 6% ПВС [5, 6].

Готовили красочную композицию как суспензию наполнителей в водноглицериновом растворе смолы КФ-Ж и ПВС с введением туда 12%-ного водного раствора хлористого кобальта с учетом требуемых технологических свойств краски: вязкости и кратности нанесения рисунка. Наносили декор способом шелкотрафаретной печати в виде сплошного покрытия. Обжигали образцы после полива глазурью при температуре от 1 140 до 1 160°C. Качество декора оценивали по тону покрытия и качеству глазури (визуально) [7]. Блеск глазури – на блескомере (по определенной шкале). Результаты представлены в табл. 2.

Из анализа табл. 2 следует, что наполнители ЛКМ (мел, глинозем) в сочетании с солями придают покрытию цвет. Фарфоровая масса придает покрытию блеск. Данные исследования проводили с учетом того, что микронизированные каолины, доломит, бентонит увеличивают вязкостные свойства краски, а малоактивные зернистые наполнители, например кварц, уменьшают.

Таблица 2

Качество глазурного покрытия для составов высоконаполненного ЛКМ на основе коллоидного водного раствора КФ-олигомеров, глицеринового раствора ПВС и 12%-ного водного раствора солянокислого кобальта с различными наполнителями (без пигмента)

№ п/п	Тон покрытия	Блеск и разлив глазури	Наполнители						
			Кварц. суспензия (1)	Диатомит (2)	Мел сухой (3)	Бура (4)	Фарфор. масса сухая (5)	Фаян. масса сух. (6)	Глинозем (7)
1	Блеклый	Отсут.; неровный кратеры	–	–	–	–	–	–	–
2	Блеклый	<b>Отсут. ровный</b>	–	–	–	–	–	–	–
3	<b>Голубой разнотон</b>	Отсут.; неровный	–	–	–	–	–	–	–
4	Блеклый	Отсут. неровный кратеры	–	–	–	–	–	–	–
5	Блеклый	<b>Присут. блеск</b>	–	–	–	–	–	–	–
6	Блеклый разнотон	Отсут. неровный	–	–	–	–	–	–	–
7	<b>Ярко-синий</b>	Отсут.; много кратеров	–	–	–	–	–	–	–

Таблица 3

Цвет и качество глазурных покрытий для различных красочных композиций на основе смеси наполнителей (при отсутствии пигмента в составе)

Дисперсная фаза	Тон покрытия (характеристика цвета)	Качество глазурного покрытия
1 (кварцевая суспензия + диатомит)	(разнотонность) – 2с	Матовость глазури, поверхность неровная (кратеры)
2 (кварцевая суспензия + мел)	голубой	Блеск, хороший разлив (поверхность ровная)
3 (кварцевая суспензия + бура)	(разнотонность) – 2с	Отсутствие блеска (матовость)
4 (кварцевая суспензия + сухая фарфоровая масса)	голубой	Блеск, хороший разлив (поверхность ровная)
5 (кварцевая суспензия + сухая фаянсовая масса)	(разнотонность) – 2с	Отсутствие блеска (матовость)
6 (кварцевая суспензия + глинозем)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость), наколы
7 (диатомит + мел)	голубой	Блеск, хороший разлив (поверхность ровная)
8 (диатомит + бура)	(разнотонность) – 2с	Отсутствие блеска (матовость)
9 (диатомит + сухая фарфоровая масса)	голубой	Блеск, хороший разлив (поверхность ровная)

Окончание табл. 3

Дисперсная фаза	Тон покрытия (характеристика цвета)	Качество глазурного покрытия
10 (диатомит + сухая фаянсовая масса)	(разнотонность) – 2с	Отсутствие блеска (матовость)
11 (диатомит+глинозем)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость), наколы
12 (мел + бура)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость)
13 (мел + сухая фарфоровая масса)	<i>синий</i>	<i>Блеск, хороший разлив</i>
14 (сухая фаянсовая масса + бура)	(разнотонность) – 2с	Отсутствие блеска (матовость)
15 (бура + сухая фарфоровая масса)	<i>голубой</i>	<i>Блеск, наколы на поверхности</i>
16 (глинозем + сухая фаянсовая масса)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость)
17 (мел + глинозем)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость)
18 (бура + глинозем)	(разнотонность) – 1с	Отсутствие блеска (матовость)

*Оценка декоративных свойств покрытий.* Голубой тон покрытий, блеск, ровный разлив глазури, небольшая жесткость контура рисунка (величина солевого ореола, мм) наблюдается для сплошных покрытий, где в качестве наполнителя красочной композиции были выбраны смеси:

- 1) кварцевая суспензия + мел;
- 2) кварцевая суспензия + сухая фарфоровая масса;
- 3) диатомит + мел;
- 4) диатомит + сухая фарфоровая масса;
- 5) мел + сухая фарфоровая масса;
- 6) мел +глинозем.

Результаты представлены в табл. 3 и на рис. 2.

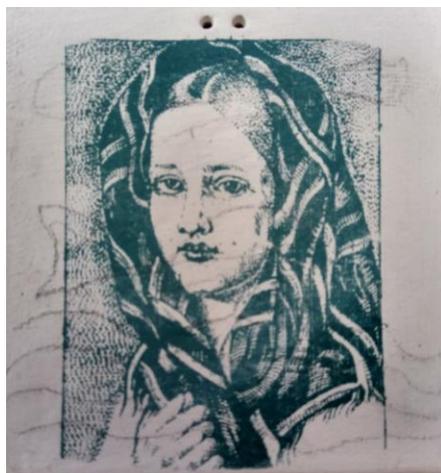


Рис. 2. Декоративные свойства красочных композиций на основе смеси наполнителей (мел + сухая фарфоровая масса; при отсутствии пигмента в составе)

## Результаты исследования

Экспериментально показано, что добавка ПВС в водноглицериновый раствор олигомера КФ-Ж в количестве 6% (к содержанию смолы КФ-Ж) в новом высоконаполненном ЛКМ, повышая агрегативную устойчивость красочной композиции, замедляет пропитывающую способность краски в связи с образованием комплексов соль + КФ-олигомер и получением отличительного декоративного эффекта при нанесении на пористый фаянс методом шелкографаретной печати.

**Практические рекомендации.** *Опробованные составы красок могут быть применены в массовом серийном производстве.*

Технология приготовления красочной композиции для составов высоконаполненного ЛКМ на основе коллоидного водного раствора КФ-олигомеров, глицеринового раствора ПВС и 12%-ного водного раствора солянокислого кобальта с различными наполнителями (без пигмента) [8, 9]:

1. Поливиниловый спирт растворяется в глицерине при нагревании до 135°C, полученный раствор охлаждается до комнатной температуры.

2. Мел и сухье фарфоровое измельчаются, просеиваются через сито 3 600 отв./см<sup>2</sup> с получением порошка.

3. Карбамидоформальдегидная смола смешивается с водным раствором солянокислой соли кобальта, меди или никеля, после чего в этом связующем диспергируются мел и сухье фарфоровое на вальцах (можно в шаровой мельнице).

4. Полученная красочная паста добавляется к глицериновому раствору поливинилового спирта.

5. Перед нанесением на пористые фаянсовые изделия в краску вводится раствор хлорида аммония.

6. Готовая краска наносится методом шелкографии на пористую алюмосиликатную поверхность, покрывается водной суспензией фаянсовой глазури, и производится обжиг при 140–160 °C. При этом пленкообразователь полностью выгорает, а керамические пигменты сплавляются с фаянсовой глазурью, создавая рисунок на поверхности изделия.

## Выводы

Созданы высоконаполненные красочные композиции с присутствием водных растворов соляно- и сернокислых солей Co, Ni, Cu, стабилизированные неионогенным ПАВ (ПВС) с модифицирующим действием, что в перспективе заменяет подглазурную декалькоманию шелкографаретной печатью.

Разработан новый подход к созданию ЛК-композиции на основе КФ-смол с присутствием подглазурных красителей-растворов без пигмента, где дисперсной фазой служит только минеральный наполнитель. Соотношение смеси водносолевого раствора КФ-Ж и глицеринового раствора ПВС к наполнителю составило 1:(1,4–2,0).

Мы обосновали влияние ПВС на вязкость краски, кратность нанесения рисунка, пропитывающие свойства. Можно предположить влияние поливинилового спирта на межмолекулярное взаимодействие в системе КФ-смола – пористый фаянс, так как его макромолекулы «цепляются» в порах, создавая скольжение, за счет чего улучшается пропитывающая способность смол. Предположили не только физическое, но и химическое взаимодействие смолы с растворами солей, различных по природе.

Предположили о взаимодействии соляно- и сернокислых солей некоторых металлов:  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  – зеленый цвет с КФ смолами, с образованием комплексов типа  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  – темно-синий цвет;  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  – неустойчивое комплексное соединение; ионов комплексных:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , и ограничении при этом их проникающей способности в пористый фаянс с появлением отличительного декоративного эффекта. Показана связь пропитывающей способности водных растворов КФ-смол и их агрегативной устойчивости в связи с изменением pH раствора при нанесении на отрицательно заряженную поверхность пористой керамики.

#### Список источников

1. Акунова А.Ф., Приблуда С.З. *Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий*. М. : Высш. школа, 1979. 216 с.
2. Плечова О.Г. *Характеристика сорбционных свойств водорослевой клетчатки* : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Архангельск, 2006. 20 с.
3. Вирпша З., Бжезинский Я. *Аминопласты*. М. : Химия, 1973. 343 с.
4. Цюрупа Н.Н. *Практикум по коллоидной химии*. М. : Высш. Школа, 1963. 184 с.
5. Hobden J.F., Jellineck H. Adsorption of high polymers from solution on to solids. 1. Adsorption of polystyrene on charcoal // *J. Polymer. Sci.* 1953. Vol. 11, № 4. P. 365–378.
6. Исследования в области прикладной физико-химии поверхностных явлений / под ред. П.А. Ребиндера и др. М. ; Л. : Онти, Глав. ред. лит. по цветной металлургии, 1936. 299 с.
7. Папулова Г.Н. Изучение влияния соляно- и сернокислых солей некоторых металлов в рецептуре ЛКМ для декорирования пористого фаянса на декоративные свойства красочных покрытий // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2019. № 3. С. 35–37.
8. Папулова Г.Н. Изучение влияния вида и количества наполнителя в составе высоконаполненной краски на физико-химические свойства ЛКП на керамических поверхностях // *Огнеупоры и техническая керамика*. 2017. № 6. С. 29–33.
9. Папулова Г.Н. Изучение сорбционной способности водорастворимых карбамидоформальдегидных олигомеров, имеющих различную агрегативную устойчивость, на керамической поверхности // *Лакокрасочные материалы и их применение*. 2017. № 1-2. С. 54–57.

#### References

1. Akunova A.F., Pribluda S.Z. *Materials science and technology of production of artistic ceramic products*. M.: Higher School, 1979. 216 p.
2. Plechova O.G. *Characteristics of the sorption properties of algal fiber*. Abstract of the dissertation by K.H.N. Arkhangelsk, 2006. 20 p.
3. Virpsha Z., Brzezinski Ya. *Aminoplasts*. M.: Chemistry, 1973. 343 p.
4. Tsyurupa N.N. *Workshop on colloidal chemistry*. Moscow: Higher School, 1963. 184 p.

5. Hobden J.F., Jellineck H. Adsorption of high polymers from solution on to solids. 1. Adsorption of polystyrene on charcoal. *J. Polymer. Sci.* 1953. Vol. 11, № 4. P. 365–378.
6. *Research in the field of applied physical chemistry of surface phenomena*, edited by P.A. Rebinder et al. M.; L.; Department of Scientific and Technical Information (DSTI), Main editorial office of literature on non-ferrous metallurgy, 1936. 299 p.
7. Papulova G.N. Study of the effect of hydrochloric and sulfuric acid salts of certain metals in the formulation of coatings for decorating porous faience on the decorative properties of colorful coatings. *Paint and varnish materials and their application.* 2019, No. 3. pp. 35-37.
8. Papulova G.N. Study of the effect of the type and amount of filler in the composition of highly filled paint on the physico-chemical properties of paint coatings on ceramic surfaces. *Refractories and technical ceramics.* 2017, No. 6. pp. 29-33.
9. Papulova G.N. Study of the sorption capacity of water-soluble urea-formaldehyde oligomers with different aggregative stability on a ceramic surface. *Paint and varnish materials and their application.* 2017, No. 1-2. pp. 54-57.

***Сведения об авторах:***

**Папулова Галина Николаевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры композиционных материалов Московского государственного технологического университета «Станкин» (Москва, Россия). E-mail: papulova\_galina@mail.ru

**Задорожный Илья Валерьевич** – студент Московского государственного технологического университета «Станкин» (Москва, Россия). E-mail: ilko2916@mail.ru

**Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.**

**Information about the authors:**

**Papulova Galina N.** – PhD, Associate Professor, Department of Composite Materials, Moscow State Technological University “Stankin” (Moscow, Russia). E-mail: papulova\_galina@mail.ru

**Zadorozhnyy Ilya V.** – Student, Moscow State Technological University “Stankin” (Moscow, Russia). E-mail: ilko2916@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*Статья поступила в редакцию 16.08.2024; принята к публикации 05.11.2024*

*The article was submitted 16.08.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 544.016.5, 539.183.4, 539.183.5  
doi: 10.17223/24135542/35/11

## **Двойные стандарты при описании атомов гелия и позитрония**

**Игорь Павлович Попов**

*Курганский государственный университет, Курган, Россия,  
uralakademia@kurganstalmost.ru*

**Аннотация.** Цель работы – проверка правомочности обобщения момента импульса  $\hbar$  куперовской пары на любую многочастичную квантовую систему, в том числе позитроний. Для целей настоящей работы вполне достаточным является полуклассическое рассмотрение. Для повышения достоверности для гелия дополнительно приведено квантовое решение. Считается, что суммарный минимальный момент импульса двухчастичной квантовой системы – позитрония – равен  $\hbar$ . При обобщении момента импульса  $\hbar$  куперовской пары и пары электрон–позитрон на пару электронов гелия его радиус получается практически в четыре раза меньше установленного значения. А это означает только одно: обобщение момента импульса  $\hbar$  куперовской пары на пару электронов гелия неправомочно. Поэтому каждый электрон гелия имеет минимальный момент импульса, равный  $\hbar$ . И момент импульса пары электронов гелия равен сумме моментов импульса каждого электрона. Двойные стандарты заключаются в том, что, с одной стороны, квантом момента импульса  $\hbar$  наделяется квантовая система – пара электрон–позитрон, а с другой стороны, не в меньшей степени квантовая система – пара электронов гелия – этим квантом не наделяется (наделяется двумя квантами). Но поскольку двойные стандарты неприемлемы, возникает элементарная дилемма – либо следует вчетверо умешать радиус гелия, либо вчетверо увеличить радиус позитрония. Задача упрощается тем, что недавно совершенно недвусмысленно скорректировано значение радиуса позитрония, который оказался как раз вчетверо больше, чем было принято считать. Таким образом, атом гелия сохраняет свой размер. Установлено, что наделение куперовской пары электронов квантом момента импульса  $\hbar$  является в той же мере неправомочным, что и в случае позитрония. Момент импульса многочастичной квантовой системы в силу своей аддитивности должен делиться между частицами системы. Установлено, что квант момента импульса  $\hbar$  может приписываться только одной квантовой частице и не может приписываться квантовой совокупности частиц.

**Ключевые слова:** позитроний, гелий, электрон, позитрон, квант, момент импульса, радиус

**Для цитирования:** Попов И.П. Двойные стандарты при описании атомов гелия и позитрония // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 143–151. doi: 10.17223/24135542/35/11

## Double standards when describing helium and positronium atoms

Igor P. Popov

*Kurgan State University, Kurgan, Russia, uralakademia@kurganstalmost.ru*

**Abstract.** The purpose of the work is to check the validity of generalizing the angular momentum  $\hbar$  of a Cooper pair to any many-particle quantum system, including positronium. Methodology. For the purposes of this work, a semiclassical consideration is quite sufficient. To increase the reliability for helium, a quantum solution is additionally given. It is believed that the total minimum angular momentum of a two-particle quantum system – positronium is equal to  $\hbar$ . When generalizing the angular momentum  $\hbar$  of a Cooper pair and an electron-positron pair to a pair of helium electrons, its radius turns out to be almost four times less than the established value. And this means only one thing – the generalization of the angular momentum  $\hbar$  of a Cooper pair to a pair of helium electrons is illegal. Therefore, each helium electron has a minimum angular momentum equal to  $\hbar$ . And the angular momentum of a pair of helium electrons is equal to the sum of the angular momentum of each electron. The double standards lie in the fact that, on the one hand, a quantum system – an electron-positron pair – is endowed with a quantum of angular momentum  $\hbar$ , and on the other hand, a quantum system – a pair of helium electrons – is not endowed with this quantum (it is endowed with two quanta). And since double standards are unacceptable, an elementary dilemma arises – either the radius of helium should be quadrupled, or the radius of positronium should be quadrupled. The task is simplified by the fact that recently the value of the radius of positronium was completely unambiguously corrected, which turned out to be exactly four times larger than was commonly believed. Thus, the helium atom retains its size. It has been established that endowing a Cooper pair of electrons with a quantum of angular momentum  $\hbar$  is just as illegitimate as in the case of positronium. The angular momentum of a many-particle quantum system, due to its additivity, must be divided between the particles of the system. It has been established that the quantum of angular momentum  $\hbar$  can be attributed to only one quantum particle, and cannot be attributed to a quantum collection of particles.

**Keywords:** positronium, helium, electron, positron, quantum, angular momentum, radius

**For citation:** Popov, I.P. Double standards when describing helium and positronium atoms. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 143–151. doi: 10.17223/24135542/35/11

### Артефакты

1. Минимальный момент импульса (без учета спинов) куперовской пары электронов равен  $\hbar$  [1], т.е. в два раза меньше, чем для двух несвязанных электронов.

2. Куперовская пара образуется в результате парной корреляции, обусловленной электрон-фононным притяжением между электронами, превышающим

по величине кулоновское отталкивание (фононы возникают при колебаниях кристаллической решетки) [1].

3. Электрон и позитрон в атоме позитрония не коррелированы электрон-фононным взаимодействием, тем не менее их суммарный минимальный момент импульса (без учета спинов) тоже принимается (косвенно) равным  $\hbar$  [2], т.е. тоже в два раза меньше, чем должен быть для двух некоррелированных частиц. (Строго говоря, не сам момент импульса, а его проекция на направление магнитного поля. Далее имеется в виду именно это.)

Это может объясняться лишь тем, что электрон и позитрон образуют квантовую систему, которая и *наделяется* (кем-то) минимальным моментом импульса  $\hbar$ .

Цель работы – проверка правомерности обобщения момента импульса  $\hbar$  куперовской пары на любую многочастичную квантовую систему, в том числе позитроний.

### Методика

Для целей настоящей работы вполне достаточным является полуклассическое рассмотрение, тем более что в базовом источнике [2] тоже применяется полуклассический метод.

Для повышения достоверности для гелия дополнительно приведено квантовое решение.

### О минимальном моменте импульса атома позитрония (без учета спинов)

В [2] при определении размера позитрония момент импульса непосредственно не фигурирует, однако установлено, что боровский радиус позитрония в два раза больше водородного [2, 3].

Однако поскольку он для позитрония отсчитывается не от центра масс, а от электрона (или позитрона), то геометрический радиус позитрония в два раза меньше его боровского радиуса и равен боровскому радиусу водорода:

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2}.$$

Баланс сил, действующих на электрон / позитрон:

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2a_0)^2} = \frac{m_e v^2}{a_0}.$$

Отсюда

$$4m_e^2 v^2 a_0^2 = \frac{e^2 a_0 m_e}{4\pi\epsilon_0} = \frac{e^2 m_e}{4\pi\epsilon_0} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{m_e e^2} = \hbar^2,$$
$$2m_e v a_0 = \hbar.$$

Действительно, суммарный минимальный момент импульса двухчастичной квантовой системы – позитрония – равен  $\hbar$ . Так принято считать.

**О минимальном моменте импульса атома гелия (без учета спинов)**

За счет кулоновского отталкивания электронов наиболее вероятно, что они диаметрально противоположны друг другу относительно ядра.

Баланс сил, действующих на любой электрон:

$$\frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{He}}^2} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 (2r_{\text{He}})^2} = \frac{m_e v^2}{r_{\text{He}}},$$

$$1,75 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\text{He}}^2} = \frac{m_e v^2}{r_{\text{He}}}. \quad (1)$$

Обобщение момента импульса  $\hbar$  куперовской пары и пары электрон–позитрон на пару электронов гелия:

$$2m_e v r_{\text{He}} = \hbar, \quad (2)$$

$$4m_e^2 v^2 r_{\text{He}}^2 = \hbar^2,$$

$$r_{\text{He}}^3 = \frac{\hbar^2}{4m_e^2 v^2}.$$

Подстановка в (1):

$$1,75 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{4m_e^2 v^2}{\hbar^2} = \frac{m_e v^2}{r_{\text{He}}},$$

$$r_{\text{He}} = \frac{m_e v^2 4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{1,75 e^2 4m_e^2 v^2} = \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{1,75 e^2 4m_e} = \frac{a_0}{7}.$$

В численном значении

$$r_{\text{He}} = \frac{a_0}{7} = \frac{5,2917721092 \cdot 10^{-11}}{7} \approx 7,56 \cdot 10^{-12} (\text{м}).$$

Это практически в четыре раза меньше установленного радиуса гелия.

И это означает только одно – обобщение (2) момента импульса  $\hbar$  куперовской пары на пару электронов гелия неправомерно.

Поэтому *каждый электрон гелия имеет минимальный момент импульса, равный  $\hbar$ :*

$$m_e v r_{\text{He}} = \hbar.$$

*И момент импульса пары электронов гелия равен сумме моментов импульса каждого электрона:*

$$2m_e v r_{\text{He}} = 2\hbar.$$

При этом

$$r_{\text{He}} = \frac{4}{7} a_0. \quad (3)$$

В численном значении

$$r_{\text{He}} = \frac{4}{7} a_0 = \frac{4}{7} 5,2917721092 \cdot 10^{-11} \approx 30,24 \cdot 10^{-12} (\text{м}),$$

что практически совпадает с табличным значением  $31 \cdot 10^{-12} (\text{м})$ .

**Квантовое решение для гелия**

Сила, действующая со стороны поля на электрон, определяется левой частью выражения (1).

Поэтому потенциальная энергия электрона равна

$$U = \int_{\infty}^r 1,75 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = -1,75 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}.$$

Далее используется схема решения из [1, 4].

Уравнение Шредингера в полярных координатах:

$$\frac{d^2\Psi}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d\Psi}{dr} + \left(1,75 \frac{q}{r} - \beta^2\right) \Psi = 0, \quad (4)$$

где

$$\begin{aligned} \beta^2 &= \frac{2m_e E}{\hbar^2}, \\ q &= \frac{2m_e e^2}{\hbar^2}. \end{aligned} \quad (5)$$

Волновая функция

$$\begin{aligned} \Psi(r) &= C e^{-r/a}, \\ \frac{d\Psi}{dr} &= -\frac{1}{a} C e^{-r/a}, \\ \frac{d^2\Psi}{dr^2} &= \frac{1}{a^2} C e^{-r/a}. \end{aligned}$$

Подстановка в (4):

$$\begin{aligned} \frac{1}{a^2} C e^{-r/a} - \frac{2}{r} \frac{1}{a} C e^{-r/a} + \left(1,75 \frac{q}{r} - \beta^2\right) C e^{-r/a} &= 0, \\ \frac{1}{a^2} - \frac{2}{r} \frac{1}{a} + 1,75 \frac{q}{r} - \beta^2 &= 0, \\ \frac{2}{a} &= 1,75q, \\ \frac{1}{a^2} &= \beta^2. \end{aligned}$$

В соответствии с (5)

$$a = \frac{2}{1,75q} = \frac{4}{7} \frac{\hbar^2}{m_e e^2} = \frac{4}{7} a_0 \left( \frac{4}{7} \frac{4\pi\epsilon_0 \hbar^2}{e^2 m_e} \text{ в СИ} \right).$$

Вероятность нахождения электрона / позитрона в сферическом слое между  $r$  и  $r + dr$  равна произведению объема этого слоя  $4\pi r^2 dr$  и объемной плотности вероятности  $|\Psi|^2$ :

$$p_r dr = 4\pi r^2 |\Psi|^2 dr.$$

Здесь  $p_r$  – радиальная плотность вероятности:

$$p_r = 4\pi C^2 r^2 e^{-2r/(4a_0/7)}.$$

Нормировка

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} p_r dr &= 4\pi C^2 \int_0^{\infty} r^2 e^{-14r/(4a_0)} dr = 1, \\ 4\pi C^2 \frac{4a_0}{-2 \cdot 7} r^2 e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} &- 4\pi C^2 2 \frac{4a_0}{-2 \cdot 7} \int_0^{\infty} r e^{-14r/(4a_0)} dr = \\ -2\pi C^2 \frac{4a_0}{7} r^2 e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} &+ 4\pi C^2 \frac{4a_0}{7} \frac{4a_0}{-2 \cdot 7} r e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} - \\ - 4\pi C^2 \frac{4a_0}{7} \frac{4a_0}{-2 \cdot 7} \int_0^{\infty} e^{-14r/(4a_0)} dr &= \\ -2\pi C^2 \frac{4a_0}{7} r^2 e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} &- 2\pi C^2 \frac{16a_0^2}{49} r e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} + 2\pi C^2 \frac{16a_0^2}{49} \frac{4a_0}{-2 \cdot 7} e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} = \\ - \frac{4096}{343} \pi C^2 a_0^3 e^{-14r/(4a_0)} \Big|_0^{\infty} &= \frac{4096}{343} \pi C^2 a_0^3 = 1. \end{aligned}$$

Отсюда

$$C = \sqrt{\frac{1}{\pi(4a_0/7)^3}},$$

$$p_r = \frac{343}{16a_0^3} r^2 e^{-14r/(4a_0)}.$$

Максимум функции  $p_r$  находится из условия

$$\frac{dp_r}{dr} = \frac{343}{8a_0^3} r e^{-14r/(4a_0)} - \frac{343}{16a_0^3} r^2 e^{-14r/(4a_0)} \frac{14}{4a_0} = 0,$$

$$r_1 = \frac{4}{7} a_0.$$

На расстоянии  $4a_0/7$  от ядра вероятность нахождения электрона максимальна. Это подтверждает результат (3).

### Двойные натовские стандарты

Двойные стандарты заключаются в том, что, с одной стороны, квантом момента импульса  $\hbar$  *наделяется* квантовая система – пара электрон–позитрон, а с другой стороны, не в меньшей степени квантовая система – пара электронов гелия – этим квантом **НЕ** *наделяется* (наделяется двумя квантами).

А поскольку двойные натовские стандарты неприемлемы, возникает элементарная дилемма – либо следует вчетверо уменьшать радиус гелия, либо вчетверо увеличивать радиус позитрония.

Задача упрощается тем, что недавно совершенно недвусмысленно скорректировано значение радиуса позитрония, который оказался как раз вчетверо больше, чем было принято считать [4].

Таким образом, атом гелия сохраняет свой размер.

### Как быть с куперовской парой электронов?

Наделение куперовской пары электронов квантом момента импульса  $\hbar$  произошло исключительно при определении кванта магнитного потока.

В соответствии с [1] куперовские пары электронов образуются в плохих проводниках и не образуются в хороших.

В [1] сообщается, что *экспериментально зафиксирован минимальный магнитный поток, созданный одной парой электронов* (куперовской; в плохом проводнике).

Это означает, что нет принципиальных препятствий для регистрации *минимального* магнитного потока, созданного *одним* электроном в хорошем проводнике (особенно с учетом того, что он вдвое больше (!), и с тех пор технологии существенно продвинулись).

Энергия такого электрона равна

$$E = \frac{I\Phi}{2}.$$

(Его) ток равен

$$I = \frac{e}{T},$$

где  $T$  – период обращения электрона в кольцевом проводнике:

$$T = \frac{2\pi R}{v},$$

здесь  $R$  – радиус кольца,  $v$  – скорость электрона.

С другой стороны, энергия электрона равна

$$E = \frac{m_e v^2}{2}.$$

Учитывая последние четыре формулы,

$$\Phi = \frac{2\pi R m_e v}{e} = \frac{2\pi R p}{e},$$

где  $p$  – импульс электрона.

Поскольку электрон *один* (неспаренный), то не возникает никаких разночтений при наделении его квантом момента импульса  $\hbar$ :

$$m_e v R = p R = \hbar.$$

Отсюда

$$\Phi_L = \frac{2\pi\hbar}{e} = \frac{h}{e}.$$

Это квант магнитного потока  $\Phi$ . Лондона («отодвинули» его незаслуженно).

Поэтому, если электрон будет не один, а два (коррелированных куперовских или некоррелированных – не имеет значения), то, учитывая, что **магнитный поток – величина аддитивная, суммарный поток необходимо равен**

$$\Phi_2 = 2\Phi_L = \frac{2h}{e}.$$

Для того чтобы он стал равен величине, которую принято считать квантом магнитного потока

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e}, \quad (6)$$

следует складывать обратные величины:

$$\frac{1}{\Phi} = \frac{1}{\Phi_L} + \frac{1}{\Phi_L} = \frac{2}{\Phi_L} = \frac{2e}{h}. \quad (7)$$

Это по меньшей мере странно.

Микроскопическая теория сверхпроводимости БКШ *удовлетворилась только парными корреляциями электронов.*

В то же время нет никаких противопоказаний для возникновения многочастичных корреляций.

При этом «квант» магнитного потока будет неограниченно уменьшаться:

$$\Phi_0 = \frac{h}{ne}.$$

Конечно, это непродуктивный подход. Это еще более странно, чем (6) и (7).

N.B.-1. Момент импульса – величина аддитивная. Это значит, что квант момента импульса  $\hbar$ , *притисанный* многочастичной квантовой системе, должен делиться между частицами системы. Поэтому каждая частица необходимо будет обладать моментом импульса, меньшим кванта, что неприемлемо.

N.B.-2. Экспериментальное подтверждение величины (6), возможно, связано с погрешностью измерений (вероятно, с учетом того, что в ту пору технологии были менее продвинутыми).

Таким образом, наделение куперовской пары электронов квантом момента импульса  $\hbar$  является в той же мере неправомерным, что и в случае позитрония, особенно на фоне гелия.

### Заключение

Установлено, что имеют место двойные стандарты при описании атомов позитрония и гелия. Пары электрон–позитрон *прписывается* квант момента импульса  $\hbar$ , а пары электронов атома гелия – *нет*.

Установлено, что позитроний наделен квантом момента импульса  $\hbar$  неправомерно. В этой связи его размер должен быть вчетверо больше, чем принято считать. Это подтверждается в публикации [4].

Атом гелия описан в литературе корректно.

Установлено, что наделение куперовской пары электронов квантом момента импульса  $\hbar$  является в той же мере неправомерным, что и в случае позитрония.

Момент импульса многочастичной квантовой системы в силу своей аддитивности должен делиться между частицами системы.

Установлено, что квант момента импульса  $\hbar$  может приписываться только одной квантовой частице и не может приписываться квантовой совокупности частиц.

#### Список источников

1. Сивухин Д.В. Атомная и ядерная физика. М. : Физматлит, 2002. 784 с.
2. Гольдманский В.И. Физическая химия позитрона и позитрония. М. : Наука, 1968. 174 с.
3. Попов И.П. Об одной гипотезе Д.И. Менделеева // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2023. № 32. С. 75–86. doi: 10.17223/24135542/32/6
4. Павлов В.Д. О корректности размера позитрония // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 33. С. 24–32. doi: 10.17223/24135542/33/2

#### References

1. Sivukhin D.V. *Atomnaya i yadernaya fizika*. M.: Fizmatlit, 2002. P. 784. (In Russian)
2. Gol'danskiy V.I. *Fizicheskaya khimiya pozitrona i pozitroniya*. M.: Nauka, 1968. P. 174. (In Russian)
3. Popov I.P. Ob odnoy gipoteze D.I. Mendeleyeva // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya*. 2023. No. 32. P. 75-86. doi: 10.17223/24135542/32/6 (In Russian)
4. Pavlov V.D. O korrektnosti razmera pozitroniya // *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimia*. 2024. No. P. 33. 24–32. doi: 10.17223/24135542/33/2 (In Russian)

#### *Сведения об авторе:*

**Попов Игорь Павлович** – кандидат технических наук, доцент Института естественных наук Курганского государственного университета (Курган, Россия). E-mail: uralakademia@kurganstalmost.ru

*Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.*

#### *Information about the author:*

**Popov Igor P.** – Ph.D. Sci., Associate Professor, Institute of Natural Sciences, Kurgan State University (Kurgan, Russia). E-mail: uralakademia@kurganstalmost.ru

*The author declares no conflicts of interests.*

*Статья поступила в редакцию 01.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*  
*The article was submitted 01.06.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья

УДК 678.742

doi: 10.17223/24135542/35/12

## **Эластомерные материалы для горнодобывающей техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера**

**Виктория Витальевна Портнягина<sup>1</sup>, Наталия Николаевна Петрова<sup>2</sup>,  
Василий Васильевич Мухин<sup>3</sup>, Екатерина Николаевна Тимофеева<sup>4</sup>,  
Тимур Алексеевич Гаврильев<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова,*

*Якутск, Россия*

*<sup>1</sup> vick\_j@mail.ru*

*<sup>2</sup> pnn2002@mail.ru*

*<sup>3</sup> mvvnj@yandex.ru*

*<sup>4</sup> e.n.timofeeva@s-vfu.ru*

*<sup>5</sup> timur.gavr45@gmail.com*

**Аннотация.** Рассмотрены особенности эксплуатации резинотехнических уплотнительных изделий в составе горнодобывающего оборудования, на примере разработок авторов проанализированы основные способы создания морозостойких резин. Особенностью создания резин для горнодобывающей техники является необходимость достижения в одном материале высокого уровня морозо-, износо- и агрессивностойкости. Опробованы различные методы воздействия на структуру эластомера с целью комплексного улучшения свойств резин: модификация их нанонаполнителями и применение композиционного принципа, когда выбираются два или более полимера, один из которых обладает высокой морозостойкостью, а другие – агрессививо- и износостойкостью. Показан высокий потенциал применения каучуков высокой морозостойкости: пропиленоксидного (СКПО,  $T_c = -74^\circ\text{C}$ ) и эпихлоргидринового HYDRIN T6000 (ЭПХГ,  $T_c = -74^\circ\text{C}$ ), износостойкость и агрессивностойкость которых может быть существенно повышена введением природных бентонитов или углеродных нанотрубок. Показано, что при модификации СКПО бентонитами в количествах до 3 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука формируется эксфолированная структура, поверхностный слой обогащен бентонитом, что сопровождается существенным улучшением поверхностных свойств. Введение многостенных нанотрубок в ЭПХГ в количестве 1 мас.ч. приводит к увеличению модуля и условной прочности при растяжении, снижению износа на 40%, повышению стойкости в масле ВМГЗ на 43%. Резины на основе СКПО и ЭПХГ обладают высоким уровнем низкотемпературных характеристик: коэффициент морозостойкости  $K_v$  при  $-50^\circ\text{C}$  составляет от 0,7 до 0,9. Композиционный принцип позволяет придать материалам свойства, присущие каждому из полимерных компонентов и обеспечить им новые характеристики. Преимущества его применения при разработке резин для горнодобывающей техники продемонстрированы на примере смесей СКПО и ультрадисперсного политетрафторполиэтилена (УПТФЭ), БНКС-18, БНКС -28 с УПТФЭ, а также смесей на основе трех каучуков: БНКС-18, СКИ-3 и СКД. Использование в эластомерных композициях УПТФЭ, который обладает низким коэффициентом трения, придает им высокую износо- (показатель улучшается до 44%), маслостойкость и стойкость в шахтных рассолах. Композиция на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКД включает

распространенные каучуки массового производства, она обладает взвешенным комплексом свойств, включающим достаточно высокий уровень низкотемпературных характеристик ( $K_v$  при  $-50^\circ\text{C} = 0,5$ ) и износостойкость. Исследование климатической устойчивости резины проводили в условиях г. Якутска при выдержке в нефти Талаканского месторождения, результаты сопоставляли с динамикой изменения свойств промышленной резины на основе БНКС-28, содержащей пластификатор. В обоих случаях происходит интенсивное вымывание пластификатора дибутилфталата, сопровождающееся необратимым снижением  $K_v$ , однако морозостойкость смесевой резины выше, поскольку она в этом случае обеспечивается полимером, а не добавкой, которая необратимо теряется при эксплуатации вследствие диффузии. Испытания резины в п. Тикси при экспозиции на воздухе показали, что потеря пластификатора происходит с несколько меньшей скоростью. Использование резин на основе смесей каучуков следует считать приоритетным способом для создания резин для горнодобывающей техники по сравнению с традиционным введением больших количеств пластификаторов.

**Ключевые слова:** резины, морозостойкость, агрессивностойкость, износостойкость, бентониты, нанотрубки, ультрадисперсный ПТФЭ, смеси полимеров

**Для цитирования:** Портнягина В.В., Петрова Н.Н., Мухин В.В., Тимофеева Е.Н., Гаврильев Т.А. Эластомерные материалы для горнодобывающей техники, эксплуатирующейся в условиях Крайнего Севера // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 152–167. doi: 10.17223/24135542/35/12

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/12

## **Elastomeric materials for mining equipment operating in the Far North**

**Victoria V. Portniagina<sup>1</sup>, Natalia N. Petrova<sup>2</sup>, Vasily V. Mukhin<sup>3</sup>, Ekaterina N. Timofeeva<sup>4</sup>, Timur A. Gavriliev<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia*

*<sup>1</sup> vick\_i@mail.ru*

*<sup>2</sup> pnn2002@mail.ru*

*<sup>3</sup> mvvnj@yandex.ru*

*<sup>4</sup> e.n.timofeeva@s-vfu.ru*

*<sup>5</sup> timur.gavr45@gmail.com*

**Abstract.** Using the authors' developments, the main methods for creating frost-resistant elastomeric materials for sealing devices in mining equipment are analyzed. A key aspect of that is to achieve high levels of frost, wear, and aggressive media resistance in one material. Various methods have been tested to improve the properties. These include modifying with nanofillers and using the compositional principle with multiple polymers. One polymer has high frost resistance, while the others are aggressive media and wear-resistant. A high potential of high frost-resistant rubbers has been shown: propylene oxide (SKPO,  $T_g = -74^\circ\text{C}$ ) and epichlorohydrin HYDRIN T6000 (ECO,  $T_g = -74^\circ\text{C}$ ). The wear and aggressive media resistance can be increased by introducing bentonites or carbon nanotubes (CN). When modifying SKPO with bentonites up to 3 phr per 100 phr of rubber, an exfoliated structure is formed. The surface layer is enriched with bentonite, which improves surface properties. Introduction of CN into ECO at 1 phr increases the modulus and tensile strength, reduces wear by 40%, and

increases resistance in VMGZ oil by 43%. Elastomers based on SKPO and ECO exhibit excellent low-temperature characteristics, with a frost resistance coefficient (Kv) ranging 0.7–0.9 at -50°C. The compositional principle allows to gain the properties of each polymer component and acquire new characteristics. The benefits of this approach are shown using of SKPO and ultrafine polytetrafluoropolyethylene (UPTFE), BNKS-18 and BNKS-28 with UPTFE, and mixtures based on three rubbers: BNKS-18, SKI-3, SKD. The use of UPTFE, with a low coefficient of friction, enhances their wear, oil and mine brines resistance. The composition based on BNKS-18, SKI-3, and SKD includes common rubbers. It has a balanced set of properties, including a high frost (Kv at -50°C = 0.5) and wear resistance. The climatic stability research of the material was conducted in Yakutsk, examining its stability in oil. The results were compared with the changes in the properties of SKN-26 industrial elastomer containing a plasticizer. In both cases, intensive washout of the plasticizer occurs, leading to an irreversible decrease in Kv. The frost resistance of elastomer based on mixtures of rubbers is higher because of the polymers, not by a plasticizer. Testing material in Tiksi, when exposed to air, showed that the loss of plasticizer occurs at a lower rate. The use of rubber mixtures should be considered a priority method for creating elastomers for mining equipment, compared to the traditional method of introducing plasticizers.

**Keywords:** elastomers, frost resistance, aggressive media resistance, wear resistance, bentonites, nanotubes, ultrafine PTFE, polymer mixtures

**For citation:** Portniagina, V.V., Petrova, N.N., Mukhin, V.V., Timofeeva, E.N., Gavriliev, T.A. Elastomeric materials for mining equipment operating in the Far North. *Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 152–167. doi: 10.17223/24135542/35/12

## Введение

Повышение надежности эксплуатации горнодобывающей техники в сложных горно-геологических и климатических условиях Крайнего Севера позволяет не только поддерживать устойчивость производственного процесса добычи полезных ископаемых за счет продления срока службы оборудования, сократить эксплуатационные расходы на приобретение нового дорогостоящего специализированного оборудования, но и, прежде всего, повысить безопасность ведения горных работ на всех этапах, снизить риск аварийного отказа горной техники. Наблюдаемое в настоящее время на российских предприятиях горнодобывающей промышленности увеличение парка устаревших машин и необходимость в импортозамещении оборудования усилили актуальность и целесообразность повышения безопасности и надежности эксплуатации горнодобывающей техники.

Экстремальные климатические условия Крайнего Севера весьма негативно воздействуют на надежность и безопасность машин и механизмов, питающих, управляющих, силовых и других систем техники вследствие потери работоспособности резинотехнических деталей при крайне низких температурах, температурных перепадах, высоком уровне солнечной радиации и др. Эластомеры подвергаются климатическому старению, деструкции, теряют высокоэластичность вследствие низких температур окружающего воздуха и разрушаются при приложении нагрузки, в агрессивных средах, примерзают к металлическим поверхностям [1]. Для применения в условиях холодного

климата существует лишь несколько промышленно выпускаемых и общедоступных морозостойких каучуков, – это бутадиен-стирольные, изопреновые, силиконовые, бутадиен-нитрильные каучуки [2, 3]. Агрессивными из перечисленных каучуков являются только бутадиен-нитрильные каучуки (БНКС), что предопределило выбор объекта настоящих исследований. Чаще всего для эксплуатации при экстремально низких температурах окружающей среды выбирают БНКС-18 ( $T_c = -50^\circ\text{C}$ ), условно работоспособный до  $-45 \div -50^\circ\text{C}$ . Для получения морозостойких резин уплотнительного назначения в промышленности в резины на основе БНКС вводят значительные количества пластификатора, который, как показали проведенные исследования [4, 5], в процессе эксплуатации материала вследствие диффузии переходит в контактирующую среду, что сопровождается снижением коэффициента морозостойкости. Поэтому, помимо БНКС, особый интерес в связи с актуальностью работы представляют новые эластомеры специального назначения, выпускаемые в настоящее время в опытно-промышленном масштабе – пропиленоксидный (СКПО) и эпихлоргидриновый каучуки (ЭПХГ), которые характеризуются высокой морозостойкостью (от  $-60$  до  $-74^\circ\text{C}$ ). Для регулирования других параметров резин на их основе может быть использована модификация морозостойких каучуков нанонаполнителями [6], которые вследствие высокой поверхностной энергии при введении в эластомер эффективно изменяют его надмолекулярную структуру и позволяют добиться необходимого изменения свойств.

Резины, используемые для горнодобывающей техники в северных регионах, кроме морозостойкости должны иметь высокую износ- и агрессивностойкость (стойкость к высококонцентрированным шахтным рассолам, углеводородным средам, топливам, маслам и смазкам), высокие прочностные и релаксационные свойства. Однако достичь в одном эластомере подобного сочетания практически невозможно, поскольку за каждое из этих свойств отвечают разные факторы, определяющие структуру и химический состав эластомерного материала [7, 8]. Добиться наилучшего сочетания свойств можно с помощью комплексного подхода и совмещения двух или более эластомеров [7]. Применение композиционного принципа (использование смесей полимеров) позволяет за счет формирования определенной фазовой морфологии смесей добиться компромиссного сочетания указанных свойств.

Таким образом, целью данной работы стало создание резин уплотнительного назначения для горнодобывающей промышленности для эксплуатации в экстремальных климатических условиях Севера.

Задачи исследования: использование и анализ эффективности применения различных способов повышения морозостойкости эластомерных материалов на основе как традиционных, так и новых морозостойких каучуков (БНКС, СКПО, ЭПХГ) путем введения наномодификаторов (бентонитовые глины, углеродные нанотрубки), применения смесей полимеров, а также оценка работоспособности разработанных резин в условиях натурной экспозиции на климатическом полигоне Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова.

### **Объекты и методы исследования**

БНКС представляют собой продукты сополимеризации бутадиена и нитрила акриловой кислоты (НАК) от 18 до 50%. Чем выше содержание НАК, тем ниже морозостойкость, но выше агрессивностойкость резин [9, 10]. СКПО – это сополимер пропиленоксида и аллилглицидилового эфира. Имеющиеся в основной цепи эластомера простые эфирные группы обеспечивают макромолекулам каучука высокую гибкость и уникальные низкотемпературные характеристики ( $T_c = -74^\circ\text{C}$ ), высокую стойкость к действию озона, тепла, кислорода [11, 12]. Резины на основе СКПО положительно зарекомендовали себя при натуральных испытаниях в климатических условиях Республики Саха (Якутия) в углеводородной среде в течение 2 лет [13]. Также рассмотрены эксплуатационные свойства резин на основе ЭПХГ NYDRIN T6000, который представляет собой продукт сополимеризации эпихлоргидрина, пропиленоксида с аллилглицидиловым эфиром [14]. Главное достоинство этого каучука – сочетание высокой морозостойкости ( $T_c = -60^\circ\text{C}$ ) с износостойкостью.

Влияние нанонаполнителей на свойства морозостойких каучуков было рассмотрено на примере введения в резину на основе СКПО природных бентонитов – минералов, содержащих не менее 70% наномерных частиц монтмориллонита. Преимуществами бентонитов являются широкое распространение в природе, небольшая стоимость и высокая емкость катионного обмена (до 150 мг экв./100 г). Избыточный отрицательный заряд, компенсирующий обменные катионы межслоевого пространства слоистого силиката, обуславливает высокие адсорбционные свойства и гидрофильность бентонита [15, 16]. В данной работе были использованы бентониты Курганского (БК) и Хакасского месторождений (БХ), которые вводили на стадии смешения основных ингредиентов в количестве от 0,5 до 20,0 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука.

Резины на основе ЭПХГ NYDRIN T6000 модифицировали многостенными углеродными нанотрубками производства компании Research Center for Radiation Application (Китай). Для лучшего совмещения с полярным ЭПХГ они были предварительно функционализированы кислородом. Основные характеристики МУНТ: средний диаметр трубок от 20–50 нм, удельная площадь  $> 170 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержание углеродных нанотрубок по массовой доле  $> 97\%$ . Для разработки рецептуры морозостойких резин на основе данного каучука рассмотрено взаимное влияние технического углерода (ТУ) марки П-803 и углеродных нанотрубок (УНТ). Содержание ТУ составляло 50,0 мас.ч., а УНТ – от 0,5 до 5,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. ЭПХГ.

Для выявления эффективности применения композиционного принципа для получения морозо- и агрессивностойких резин были рассмотрены смеси на основе БНКС-18, БНКС-28 и СКПО. Каучуки совмещали с химически инертным, морозо- и агрессивностойким фторполимером с низким коэффициентом трения – ультрадисперсным политетрафторэтиленом (УПТФЭ, ТУ 2229-004-02698192–2002), полученным газофазной конденсацией продуктов разложения политетрафторэтилена [17–19]. В первой серии экспериментов

содержание УПТФЭ составляло от 0,5 до 20,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука, во второй – от 20,0 до 50,0 мас.ч. на 100,0 мас.ч. каучука.

Для исследования климатической стойкости и работоспособности резин на основе смесей каучуков была разработана модельная рецептура. В состав вошел БНКС-18 как компонент смеси, отвечающий за стойкость к агрессивным рабочим средам, а в качестве компонентов, которые отвечают за морозостойкость, были выбраны диеновые каучуки: бутадиеновый СКД и изопреновый СКИ-3 в соотношении полярного и неполярных каучуков 70:30. В рецептуре резины имелся пластификатор – дибutilфталат (12,7 мас. %). Для сравнения на натурную экспозицию в нефти были выставлены промышленные резины на основе БНКС, предоставленные ОАО «Уральский завод резиновых технических изделий» [20]; смесь под шифром «А» кроме других ингредиентов имела в своем составе бутадиен-нитрильный каучук СКН-26 СНТ и пластификатор дибutilсебагинат (ДБС) в количестве 9,7 мас. %. Исследованные композиции содержали все необходимые ингредиенты резиновых смесей (вулканизирующая система, наполнители, диспергаторы и т.д.). Приготовление резиновых смесей проводили в резиносмесителе пластикордера Plastograph EC Plus (Brabender), а вулканизацию – в гидравлическом прессе GT-7014-Н10С.

Упруго-прочностные свойства резин определяли по ГОСТ 270–75 «Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении» на разрывной машине Autograph AGS-JSTD Shimadzu. Стойкость в рабочих агрессивных средах оценивали в соответствии с ГОСТ 9.030–74 «Методы испытаний на стойкость к воздействию жидких агрессивных сред». Для оценки восстанавливаемости образцов после ускоренного старения применяли ГОСТ 9.029–74 «Методы испытаний на стойкость к старению при статической деформации сжатия (ОДС)». Износостойкость оценивали по сопротивлению истиранию при скольжении на машине трения МИ-2 (Метротекс, Россия) и машине трения AP-40 (Германия). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC 204 F1 Phoenix NETZSCH определяли  $T_c$  резин. Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия резин ( $K_v$ ) оценивали при  $-25$  и  $-50^\circ\text{C}$  по ГОСТ 13808–79 «Метод определения морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия», коэффициент морозостойкости при растяжении ( $K_m$ ) – по ГОСТ 408–78 «Методы определения морозостойкости при растяжении» (в серии опытов с бентонитом).

В качестве агрессивных сред были отобраны нефть Талаканского месторождения, масло ВМГЗ, шахтные рассолы с отм.  $-300$ ,  $-400$  и  $-480$  м подземного кимберлитового рудника «Удачный» (г. Мирный). Структуру материалов исследовали на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM – 6480LV, снабженном рентгеноспектральной приставкой, и методом рентгенофазового анализа в малоугловой области на дифрактометре ДРОН-2 с Си-монохроматическим  $K\alpha$ -излучением в рабочем режиме 30 кВ и 20 мА.

Натурную экспозицию в углеводородной среде проводили в нефти Талаканского месторождения в неотапливаемом складе климатического полигона

в пригороде г. Якутска. Экспозиция на воздухе проводилась в условиях климатического полигона «Полярная геокосмофизическая обсерватория» на расстоянии 7 км от п. Тикси. Одна серия образцов («контроль») была помещена в неотапливаемый склад. Для характеристики изменения эксплуатационных свойств проводили мониторинг таких показателей, как степень набухания (ГОСТ 9.030–74), Км по эластическому восстановлению после сжатия при  $-50^{\circ}\text{C}$  (ГОСТ 13808–79) и содержание пластификатора методом ИК-спектроскопии.

## Результаты и обсуждение

### Модификация морозостойких резин нанонаполнителями

Введение бентонитов показало, что они оказывают комплексное влияние на структуру и свойства резин (табл. 1). Модификация наиболее эффективна для показателей износостойкости (объемный износ снижается до 44%) и агрессивностойкости (степень набухания резин снижается до 22%). Прочностные свойства при этом практически не изменяются, а низкотемпературные показатели увеличиваются (см. табл. 1). Как показали рентгеноструктурные исследования и данные электронной микроскопии, при введении бентонитов формируется эксфолированная структура, причем поверхность образцов обогащена частицами минерала. За счет этого существенно меняются преимущественно поверхностные свойства материалов даже при малом содержании наполнителя. Оптимальное содержание бентонитов не превышает 3,0 мас.ч. СКПО является каучуком уникальной морозостойкости, резины на его основе, содержащие бентониты, обладают самым высоким уровнем низкотемпературных характеристик из рассмотренных нами.

Таблица 1

#### Основные свойства резин на основе СКПО, содержащих бентониты

Наименование	$f_p$ , МПа	ОДС, %	$\Delta V$ , $\text{cm}^3$	$Q$ , %	Км при $-50^{\circ}\text{C}$	$T_c$ , $^{\circ}\text{C}$
СКПО исх.	$6,0 \pm 0,2$	$57,3 \pm 0,8$	$0,169 \pm 0,021$	$35,3 \pm 0,4$	$0,88 \pm 0,01$	$-62,6$
СКПО + 0,5 БХ	$5,9 \pm 0,2$	$38,2 \pm 0,7$	$0,098 \pm 0,012$	$29,6 \pm 0,6$	$0,91 \pm 0,08$	$-64,2$
СКПО + 3,0 БК	$5,6 \pm 0,2$	$42,1 \pm 0,7$	$0,095 \pm 0,018$	$27,4 \pm 0,5$	$0,91 \pm 0,04$	$-64,6$

Примечание.  $f_p$  – условная прочность при растяжении, МПа; ОДС – остаточная деформация сжатия ( $100^{\circ}\text{C} \times 3$  сут.) %;  $\Delta V$  – объемный износ,  $\text{cm}^3$ ;  $Q$  – степень набухания в нефти ( $70^{\circ}\text{C} \times 3$  сут.), %; Км – коэффициент морозостойкости при растяжении, определенный при температуре  $-50^{\circ}\text{C}$ ;  $T_c$  – температура стеклования, определенная методом ДСК (NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix),  $^{\circ}\text{C}$ .

Другой объект исследований – ЭПХГ HYDRIN T6000 – был модифицирован многостенными углеродными нанотрубками. Полярность макромолекул ЭПХГ вследствие присутствия звеньев эпихлоргидрина в цепи обеспечивает более высокую агрессивностойкость, но меньшую морозостойкость, чем у рассмотренного выше СКПО [21, 22]. Выявлено, что по мере увеличения содержания МУНТ в резиновых смесях увеличивается условная прочность

при растяжении до 14%, модуль – до 58%, износостойкость резин улучшается до 40% (рис. 1). В зависимости от содержания МУНТ стойкость к воздействию минерального масла ВМГЗ улучшается в пределах от 38 до 43% по сравнению с исходной резиной. При этом оптимальное содержание МУНТ в составе резин на основе ЭПХГ, наполненных ТУ марки П-803, составляет 1,0 мас.ч. Т.е., функционализированные кислородом нанотрубки могут выполнять роль активного усиливающего наполнителя, комплексно улучшающего свойства, что, по-видимому, связано с тем, что оба наполнителя (ТУ П-803 и нанотрубки), обладающие схожей химической природой, способны адсорбировать на своей поверхности макромолекулы каучука, образуя при этом слабые физические связи ТУ–ЭПХГ и УНТ–ЭПХГ. Таким образом, возможно достижение синергетического эффекта от введения двух наполнителей для улучшения свойств резин на основе ЭПХГ.

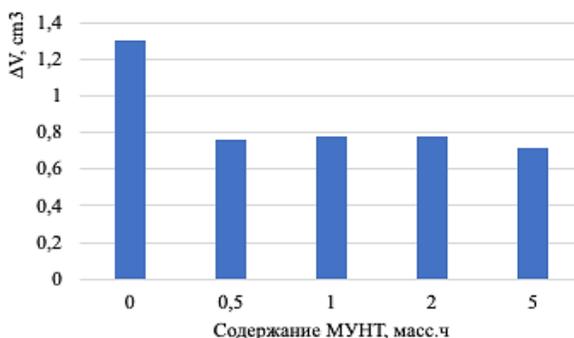


Рис. 1. Объемный износ резин на основе ЭПХГ Hydtrin T-6000, наполненных 50,0 мас. ч. ТУ П-803 и многостенными углеродными нанотрубками

Для резин с оптимальным содержанием УНТ были рассмотрены их показатели морозостойкости (табл. 2). Введение 1,0 мас.ч МУНТ сохраняет  $T_c$  резин на основе ЭПХГ на исходном высоком уровне ( $-57^\circ\text{C}$ ), а также позволяет достичь более высоких значений  $K_v$  при  $-50^\circ\text{C}$  по сравнению с исходной резиной.

Таблица 2

**Низкотемпературные свойства резин на основе ЭПХГ HYDRIN T-6000, модифицированных многостенными углеродными нанотрубками**

Наименование показателей	Исходная	1,0 мас.ч. МУНТ	
Температура стеклования, $^\circ\text{C}$	$-57,0$	$-56,7$	
Коэффициент морозостойкости по эластическому восстановлению:			
	при $-25^\circ\text{C}$	$0,85 \pm 0,01$	$0,88 \pm 0,01$
	при $-50^\circ\text{C}$	$0,68 \pm 0,01$	$0,82 \pm 0,01$

Показано, что взаимодействие малоактивного сорта ТУ марки П-803 и кислородсодержащих многостенных УНТ с макромолекулами каучука приводит к изменению микрогетерогенности системы, фиксируемой на электронных микрофотографиях [6], как следствием взаимодействия нанонаполнителя

и каучука. Физическая сетка, образованная при введении наполнителей, является лабильной и подвижной и не сдерживает развития высокоэластической деформации, что подтверждается повышением  $K_m$  разработанных резин ( $K_v$  при  $-50^\circ\text{C}$  увеличивается на 20%) при сохранении прочности и относительного удлинения резин в оптимуме наполнения.

### Разработка морозостойких резин на основе смесей полимеров

Другой способ разработки морозо- и агрессивностойких резин – использование композиционного принципа. При этом необходимо правильно определить природу смешиваемых полимерных компонентов, их соотношение в смеси, термодинамическую совместимость, количество и размер частиц активных наполнителей и добавок, регулирующих уровень межфазного взаимодействия и фазовую морфологию композитов.

Введение УПТФЭ в резины на основе СКПО и БНКС позволило выделить общие закономерности в изменении свойств эластомерных композитов. По мере увеличения содержания фторсодержащего компонента, имеющего низкий коэффициент трения и высокую химическую стойкость, снижаются объемный износ материалов и степень набухания в углеводородной среде (рис. 2). При увеличении концентрации УПТФЭ в смеси больше фторсодержащего компонента содержится в единице объема образца, что приводит к существенному повышению износостойкости композиций. Для композиции, содержащей 20,0 мас.ч. УПТФЭ, объемный износ снизился до 40%. Наиболее значительные изменения степени набухания в углеводородной среде наблюдаются при введении малых количеств ( $0,5 \div 2,0$  мас.ч.) фторполимерной добавки в эластомерную матрицу.

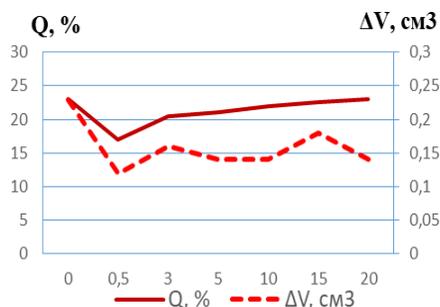


Рис. 2. Зависимость влияния содержания УПТФЭ на степень набухания в нефти и объемный износ резин на основе СКПО

При совмещении БНКС-18 и БНКС-28 с УПТФЭ прослеживается аналогичная тенденция изменения показателей при введении фторполимера: увеличение содержания УПТФЭ приводит к некоторому снижению значений условной прочности при растяжении при значительном улучшении износостойкости композиций (объемный износ снижается на  $40 \div 44\%$  по сравнению с исходным значением (рис. 3, а).

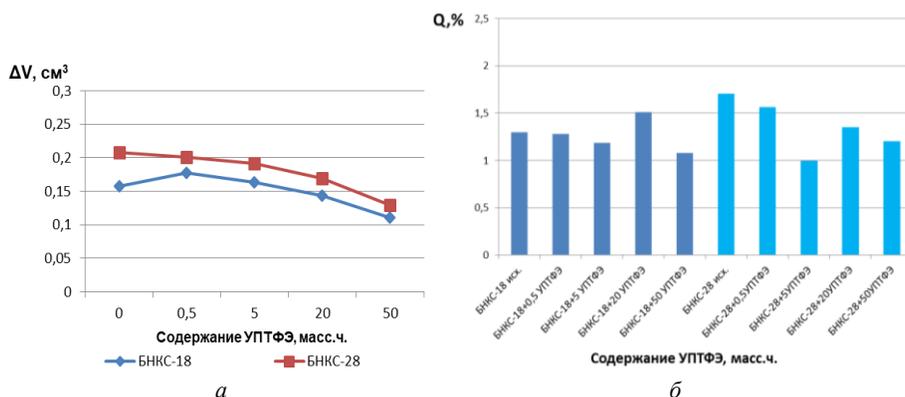


Рис. 3. Зависимость значений объемного износа (а) и степени набухания в рассолах отм. –480 м (б) резин на основе БНКС-18 и БНКС-28 с разным содержанием УПТФЭ

Несмотря на разное содержание НАК в составе БНКС-18 и БНКС-28, значения степени набухания резин в шахтных рассолах близки, невелики по значению, в обоих случаях наблюдается снижение степени набухания резин по мере увеличения количества введенного инертного по отношению к солям УПТФЭ (рис. 3, б). Это происходит вследствие, по-видимому, меньшей скорости диффузии компонентов рассола в эластомерный материал при большом содержании УПТФЭ (50,0 мас.ч.). При малых содержаниях УПТФЭ работает тонкий поверхностный слой, образующийся вследствие преимущественного перераспределения фторполимера между поверхностью и объемом, как было показано при проведении структурных исследований резин.

### Климатические испытания морозостойких резин

В СВФУ им. М.К. Аммосова в течение продолжительного времени проводятся натурные испытания резин уплотнительного назначения при их экспозиции в агрессивных средах в климатических условиях Севера. В качестве примера в данной статье приведены результаты испытаний промышленной резины «А» на основе СКН-26 (аналог БНКС-28) и разработанного нами материала на основе смесей каучука БНКС-18, СКИ-3 и СКД. Данная резина характеризуется высокими морозостойкостью и износостойкостью из-за наличия в ее составе бутадиенового каучука [23].

На рис. 4 представлено изменение степени набухания материалов в зависимости от продолжительности экспозиции в нефти. Резина «А» на основе СКН-26 демонстрирует отрицательные степени набухания. Это обусловлено тем, что процессы вымывания компонентов из резины преобладают над проникновением углеводородов. В свою очередь, резина на основе смеси каучуков демонстрирует более высокие значения степени набухания, обусловленные наличием диеновых каучуков и меньшей стойкостью БНКС-18 к углеводородным средам. Для уплотнительных резин более желательными являются положительные степени набухания, так как при отрицательных

значениях высока вероятность снижения герметичности уплотнительного соединения и утечки рабочих сред.

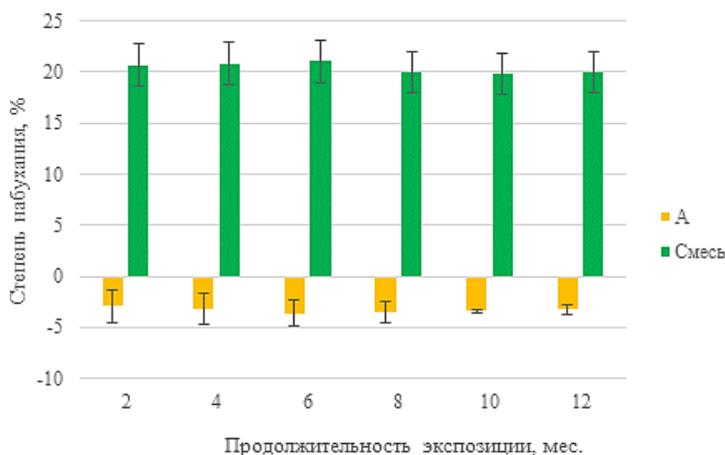


Рис. 4. Зависимость степени набухания исследованных резин от продолжительности натурной экспозиции в углеводородной среде на климатическом полигоне в г. Якутске

При исследовании содержания пластификатора в резинах в процессе экспозиции было обнаружено, что уже на 2-м месяце экспозиции происходит полная миграция пластификатора в углеводородную среду. Однако вымывание пластификатора для резин на основе индивидуального каучука происходит практически в 1,9 раза быстрее по сравнению с резинами на основе смесей каучуков [24]. Содержание пластификатора напрямую влияет на морозостойкость резин. На рис. 5 представлено изменение  $K_m$  в зависимости от продолжительности экспозиции в нефти.

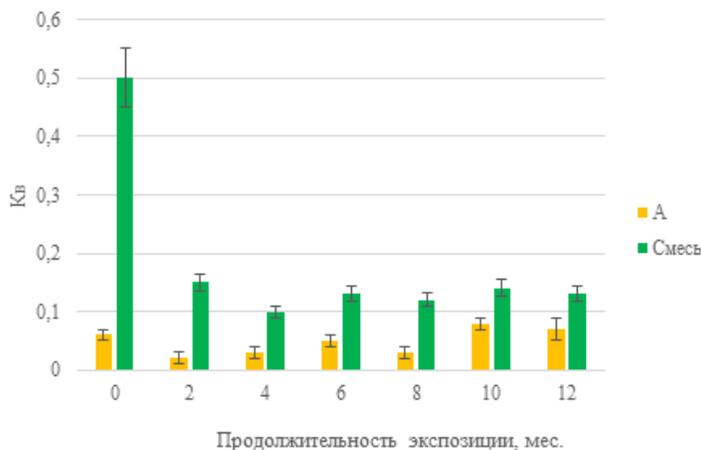


Рис. 5. Зависимость коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия  $-50^{\circ}\text{C}$  от продолжительности экспозиции в углеводородной среде в натуральных условиях на климатическом полигоне в г. Якутске

Резина на основе индивидуального каучука имеет  $K_v$  ниже 0,1 в течение всего периода экспозиции. Резина на основе смесей каучуков, несмотря на полную потерю пластификатора, демонстрирует наличие остаточной морозостойкости, обусловленное присутствием в рецептуре диеновых каучуков, которые вносят значительный вклад в общий уровень низкотемпературных характеристик вследствие высокой морозостойкости.

Интересно сравнить, как меняются свойства разработанной резины при старении в углеводородной среде и на воздухе. В табл. 3 приводятся результаты исследования климатической стойкости резины на основе смесей каучуков после старения на воздухе в п.Тикси, расположенном в Арктической зоне на побережье моря Лаптевых с ноября 2022 по ноябрь 2023 г.

Таблица 3

**Зависимость параметров резины на основе смеси каучуков (БНКС-18, СКИ-3, СКД) от продолжительности натурной экспозиции на воздухе**

Продолжительность экспозиции, мес	0	2	4	6	8	10	12	Контроль
$K_v$ при $-50^\circ\text{C}$	$0,78 \pm 0,08$	$0,74 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,07$	$0,51 \pm 0,06$	$0,31 \pm 0,05$	$0,27 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,03$
Содержание пластификатора, мас.ч.	$25,0 \pm 2,0$	$17,5 \pm 1,6$	$14,0 \pm 1,4$	$11,5 \pm 0,8$	$10,4 \pm 0,9$	$8,4 \pm 0,8$	$7,9 \pm 0,6$	$9,7 \pm 0,8$

Основной факт, который следует особо выделить, – это интенсивное снижение морозостойкости резин вследствие вымывания пластификатора, т.е. диффузия дибутилфталата происходит достаточно активно и без воздействия углеводородной среды. Снижение количества пластификатора происходит практически линейно, одновременно отмечается снижение  $K_v$ . Кроме необратимой потери пластификатора происходит ускоренное старение резины под воздействием климатических факторов. Контрольный образец продемонстрировал высокие показатели по сравнению с образцом, который подвергался старению на открытом воздухе в течение 12 мес.

### Заключение

Разработка морозостойких резин для горнодобывающей техники – сложная задача, поскольку данные резины помимо высоких низкотемпературных свойств должны обладать высокими агрессивной- и износостойкостью. Кроме того, при разработке подобных материалов в связи с необходимостью импортозамещения полимерных комплектующих технических систем и агрегатов предпочтительнее использовать отечественные каучуки и ингредиенты резиновых смесей. Морозостойкость резин и изделий из них обеспечивается низкотемпературными характеристиками каучука как их основного компонента, в этом смысле наиболее перспективны СКПО и ЭПХГ. Введение модификаторов (нанотрубки, бентониты) позволяет значительно увеличить износостойкость, снизить набухание резин в агрессивных средах, как это было

показано в данном исследовании. Однако, несмотря на наличие разработок резин на основе новых каучуков, промышленность работает с традиционными БНКС. Пропиленоксидный каучук является отечественным каучуком, но массовое производство его не налажено. Поставки в РФ ЭПХГ HYDRIN T6000, разработанного корпорацией Zeon, ограничены. В этих условиях наибольший интерес представляют резины на основе известных и доступных каучуков, полученных с использованием композиционного принципа, например смесь на основе БНКС-18, СКИ-3 и СКД или резины на основе БНКС и УПТФЭ. Рецептуры данных резин защищены патентами РФ, прошли всесторонние испытания, в том числе климатические, и готовы к внедрению в промышленность.

### **Выводы**

1. Для разработки эластомерных материалов высокой морозостойкости предпочтительнее использовать каучуки высокой морозостойкости – пропиленоксидный, эпихлоргидриновый HYDRIN T6000, которые обеспечивают крайне высокие значения  $K_v$  при экстремальных температурах эксплуатации ( $K_v$  при  $-50^\circ\text{C}$  составляет от 0,6 до 0,9). Введение нанонаполнителей позволяет направленно изменять их износостойкость и стойкость в углеводородных средах.

2. Необходимо активизировать работу по организации крупнотоннажного выпуска пропиленоксидного каучука для удовлетворения нужд промышленности в каучуках для арктического применения, потребность в которых в последнее время значительно возросла.

3. Промышленные резины на основе бутадиен-нитрильных каучуков БНКС-18 и БНКС-28 обладают взвешенным комплексом свойств, однако пластификаторы, введенные для повышения их низкотемпературных характеристик, необратимо вымываются при контакте материалов с углеводородными свойствами, что приводит к необратимому снижению  $K_v$ .

4. Как показали проведенные натурные испытания, необратимая потеря пластификаторов происходит также при отсутствии контактирующей с материалом жидкой углеводородной среды – при экспозиции на воздухе, что является новым, ранее не зафиксированным фактом.

5. Использование композиционного принципа, когда в одном материале сочетаются разные полимеры, каждый из которых обладает преимущественно или морозо-, или агрессивностойкостью, следует считать наиболее перспективным способом при разработке эластомерных материалов для горнодобывающей техники, предназначенной для эксплуатации в северных и арктических регионах.

### **Список источников**

1. Ишков А.М., Кузьминов М.А., Зудов Г.Ю. Теория и практика надежности техники в условиях Севера / отв. ред. В.П. Ларионов. Якутск : Изд-во СО РАН, Якут. филиал, 2004. 312 с.

2. Каучуки и ингредиенты // Большой справочник резинщика / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М. : Техинформ, 2012. С. 98–339.
3. Корнев А.Е., Буканов А.М., Швердяев О.Н. Технология эластомерных материалов. М. : Исток, 2009. 502 с.
4. Петрова Н.Н., Попова А.Ф., Федотова Е.С. Исследование влияния низких температур и углеводородных сред на свойства резин на основе пропиленоксидного и бутадиен-нитрильного каучуков // Каучук и резина. 2002. № 3. С. 6–9.
5. Fedorova A.F., Davydova M.L., Sokolova M.D., Pavlova V.V. Influence of phenolic anti-oxidants on strength of butadiene-nitrile rubbers during natural exposure // Polymer Science, Series D. 2021. Vol. 14 (2). P. 312–317.
6. Тимофеева Е.Н., Петрова Н.Н., Бечехова К.И. Влияние многостенных углеродных нанотрубок, обработанных ультразвуком, на свойства морозостойких резин // Каучук и резина. 2023. Т. 82, № 4. С. 166–169.
7. Резины и резинотехнические изделия // Большой справочник резинщика / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. М. : Техинформ, 2012. С. 26–96.
8. Джент А.Н. и др. Каучук и резина. Наука и технология / под ред. Дж. Марка, Б. Эрмана, Ф. Эйрича. Долгопрудный : Интеллект, 2011. 767 с.
9. Лысова Г.А., Овсянникова М.А., Морозов Ю.Л., Сигов О.В. Новые бутадиен-нитрильные каучуки Нитриласт. Свойства и перспективы их освоения в производстве РТИ // Каучук и резина. 2000. № 4. С. 16–18.
10. Полоник В.Д., Прокопчук Н.Р., Шашок Ж.С. Технические свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука, модифицированных политетрафторэтиленом // Труды БГТУ. 2012. № 4. С. 102–105.
11. Вишницкий А.С., Чубарова Г.В. и др. Свойства пропиленоксидных каучуков и области их использования // Каучук и резина. 2000. № 4. С. 18–20.
12. Говорова О.А., Морозов Ю.Л., Баженов Ю.П. и др. Пропиленоксидный каучук // Каучук и резина. 1999. № 2. С. 18–20.
13. Petrova N.N., Portniagina V.V., Mukhin V.V., Morozov A.V. Evaluation of the performance of sealing rubbers operated in conditions of abrasive wear and low temperatures // J. of Physics: Conf. Series. 2020. Art. 1431.
14. ECO Hydrin® polymers. URL: <https://www.zeon.eu/eco-hydrin.html>
15. Туторский И.А., Альзицер В.С., Покидько Б.В., Битт В.В. Термостойкие нанокомпозицы со слоистыми силикатами на основе бутадиен-нитрильного каучука // Каучук и резина. 2007. № 2. С. 16–18.
16. Туторский И.А., Кузин В.С., Покидько Б.В. Полимерные композиты со слоистыми силикатами на основе изопренового каучука // Каучук и резина. 2009. № 4. С. 18–22.
17. Бузник В.М., Цветников А.К., Шикинов Б.Ю., Полкин В.В. Размер и форма частиц ультрадисперсного политетрафторэтилена, полученных термогазодинамическим методом // Перспективные материалы. 2002. № 2. С. 89–72.
18. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2005. 258 с.
19. Ignatieva L.N., Bouzник V.M. Quantum chemistry calculations of branched fluorocarbon systems // Journal of Fluorine Chemistry. 2012. Vol. 144. P. 17–23.
20. Мухин В.В., Петрова Н.Н., Маскалонаяте О.Е. Исследование работоспособности резин на основе эписхлоргидринового каучука в углеводородной среде в условиях холодного климата // Каучук и резина. 2018. № 5 (77). С. 314–318.
21. Вишницкий А.С., Чубарова Г.В. и др. Свойства пропиленоксидных каучуков и области их использования // Каучук и резина. 2000. № 4. С. 18–20.
22. Говорова О.А., Морозов Ю.Л., Баженов Ю.П. и др. Пропиленоксидный каучук // Каучук и резина. 1999. № 2. С. 18–20.
23. Мухин В.В., Петрова Н.Н., Капитонов Е.А., Афанасьев А.В. Разработка стойких к авиационным синтетическим маслам резин на основе смесей нитрильных и диеновых

каучуков // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова. 2016. № 6 (56). С. 41–50.

24. Мухин В. В. Эластомерные материалы уплотнительного назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками в климатических условиях Крайнего Севера : дис. ... канд. техн. наук. Якутск, 2022. 153 с.

### References

1. Ishkov, A.M.; Kuzminov, M.A.; Zudov, G.Yu. *Theory and practice of equipment reliability in the North* / Ed. by V.P. Larionov. Yakutsk : Publishing House of the SB RAS: Yakutsk, 2004. 312 p.
2. Rubbers and Ingredients // *The Rubber Technologist's Big Handbook* / Ed. by Reznichenko, S.V.; Morozova, Yu.L. M. : TehInform, 2012. pp. 98–339.
3. Kornev, A.E.; Bukhanov, A.M.; Sheverdyayev, O.N. *Technology of elastomeric materials*. M. : Istok, 2009, 502 p.
4. Petrova, N.N.; Popova, A.F.; Fedotova, E.S. Investigation of influence of low temperatures and hydrocarbon media on properties of elastomers based on propylene oxide and butadiene-nitrile rubbers. *Rubber and Elastomers*. 2002, 3, 6–9.
5. Fedorova, A.F.; Davydova, M.L.; Sokolova, M.D.; Pavlova, V.V. Influence of phenolic antioxidants on strength of butadiene-nitrile rubbers during natural exposure. *Polymer Science, Series D*. 2021, 14, 2, 312–317.
6. Timofeeva, E.N.; Petrova, N.N.; Bechekhova, K.I. Effect of ultrasound-treated multi-walled carbon nanotubes on the properties of frost-resistant elastomers. *Rubber and Elastomers*. 2023, 82, 4, 166–169.
7. Rubbers and Ingredients // *The Rubber Technologist's Big Handbook* / Ed. by Reznichenko, S.V.; Morozova, Yu.L. M. : TehInform, 2012. pp. 26–96.
8. Jent A.N. et al. *The Rubber. Science and Technology* / Ed. By Mark, J.; Erman, B.; Ayriich, F. Dolgoprudny : Intellect, 2011. 767 p.
9. Lysova, G.A.; Ovsyannikova, M.A.; Morozov, Yu.L.; Sigov, O.V. New Nitrilast butadiene-nitrile rubbers. Properties and prospects of their development in rubber goods production. *Rubber and Elastomers*. 2000, 4, 16–18.
10. Polonik, V.D.; Prokopchuk, N.R.; Shashok, Zh.S. Technical properties of elastomeric compositions based on butadiene-nitrile rubber modified with polytetrafluoroethylene. *Proceedings of BGTU*. 2012, 4, 102–105.
11. Govorova, O.A.; Morozov, Yu.L.; Bazhenov, Yu.P. et al. Properties of propylene oxide rubbers and their applications. *Rubber and Elastomers*. 2000, 4, 18–20.
12. Govorova, O.A.; Morozov, Yu.L.; Bazhenov, Yu.P. et al. Propylene oxide rubber. *Rubber and Elastomers*. 1999, 2, 18–20.
13. Petrova, N.N.; Portniagina, V.V.; Mukhin, V.V.; Morozov A.V. Evaluation of the performance of sealing rubbers operated in conditions of abrasive wear and low temperatures. *J. of Physics: Conf. Series*. 2020, 1431.
14. *ECO Hydrin® polymers*. URL: <https://www.zeon.eu/eco-hydrin.html>
15. Tutorsky, I.A.; Altzitzer, V.S.; Pokid'ko, B.V.; Bitt, V.V. Heat-resistant nanocomposites with layered silicates based on butadiene-nitrile rubber. *Rubber and Elastomers*. 2007, 2, 16–18.
16. Tutorsky, I.A.; Kuzin, V.S.; Pokid'ko, B.V. Polymer composites with layered silicates based on isoprene rubber. *Rubber and Elastomers*. 2009, 4, 18–22.
17. Buznik, V.M.; Tsvetnikov, A.K.; Shikunov, B.Yu.; Polkin, V.V. Size and shape of ultradisperse polytetrafluoroethylene particles obtained by thermogasodynamic method. *Prospective Materials*. 2002, 2, 89–72.
18. Buznik, V.M.; Fomin, V.M.; Alkhimov, A.P. *Metal-polymer nanocomposites*. Novosibirsk : Publishing House of SB RAS, 2005. 258 p.

19. Ignatieva, L.N.; Bouznik, V.M. Quantum chemistry calculations of branched fluorocarbon systems. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2012, 144, 17–23.
20. Mukhinn, V.V.; Petrova, N.N.; Maskalunayte, O.E. Study of performance of elastomers based on epichlorohydrin rubber in hydrocarbon environment in cold climate conditions. *Rubber and Elastomers*. 2018, 5, 77, 314–318.
21. Vishnitsky, A.S.; Chubarova, G.V. et al. Properties of propylene oxide rubbers and their applications. *Rubber and Elastomers*. 2000, 4, 18–20.
22. Govorova, O.A.; Morozov, Yu.L.; Bazhenov, Yu.P. et al. Propylene oxide rubber. *Rubber and Elastomers*. 1999, 2, 18–20.
23. Mukhinn, V.V.; Petrova, N.N.; Kapitonov, E.A.; Afanasyev, A.V. Development of elastomers resistant to aviation synthetic oils based on the nitrile and diene rubber blends. *Bulletin of SVFU*. 2016, 6, 56, 41–50.
24. Mukhinn, V.V. *Elastomeric sealing materials with improved operational characteristics in the climatic conditions of the Far North*: diss. for the PhD in Technical Sciences. Yakutsk, 2022. 153 p.

**Сведения об авторах:**

**Портнягина Виктория Витальевна** – кандидат технических наук, доцент Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: vick\_i@mail.ru

**Петрова Наталия Николаевна** – профессор, доктор химических наук, профессор – заведующий химическим отделением Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: pnn2002@mail.ru

**Мухин Василий Васильевич** – кандидат технических наук, доцент Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: mvvnj@yandex.ru

**Тимофеева Екатерина Николаевна** – кандидат технических наук, доцент Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: e.n.timofeeva@s-vfu.ru

**Гаврильев Тимур Алексеевич** – лаборант Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: timur.gavr45@gmail.com

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Portniagina Victoria V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: vick\_i@mail.ru

**Petrova Natalia N.** – Doctor of Sciences in Chemistry, Full Professor, Professor-Head of the Chemical Department of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: pnn2002@mail.ru

**Mukhin Vasily V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: mvvnj@yandex.ru

**Timofeeva Ekaterina N.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: e.n.timofeeva@s-vfu.ru

**Gavriliev Timur A.** – laboratory Assistant, M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: timur.gavr45@gmail.com

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**  
**The authors declare no conflicts of interests.**

*Статья поступила в редакцию 08.07.2024; принята к публикации 05.11.2024*  
*The article was submitted 08.07.2024; accepted for publication 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 66.061.16  
doi: 10.17223/24135542/35/13

## **Некоторые аспекты проблемы автоклавного растворения родия**

**Ольга Евгеньевна Пухова<sup>1</sup>, Ирина Валентиновна Борягина<sup>2</sup>,  
Татьяна Феликсовна Васекина<sup>3</sup>, Алина Владимировна Скопенко<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4 АО НПК «Суперметалл», Солнечногорск, Россия*

*<sup>1</sup> НИУ МИЭТ, Зеленоград, Россия*

*<sup>1</sup> pukhova.o@yandex.ru*

*<sup>2</sup> irinaboryagina@mail.ru*

*<sup>3</sup> nikissav@yandex.ru*

*<sup>4</sup> alinaskopenko2209@gmail.com*

**Аннотация.** Подбор условий для количественного растворения родия и объектов, его содержащих, является перспективной задачей, решение которой актуально как для разработки аналитических методов его определения, так и для совершенствования процессов его аффинажа и получения растворов родия. Работа направлена на изучение автоклавного растворения родия, для чего рассмотрены системы реагентов HCl с HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> и HBr. Исследовано влияние температуры, времени выдержки, реагентов на степень растворения родия. Предпочтительной признана система HCl–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (соотношение реагентов 10:1). При этом оптимальными условиями автоклавного лабораторного количественного растворения родия массой 0,20 г в системе является выдержка в автоклаве в течение 360 мин при температуре 220°C. Также показана перспективность автоклавного растворения родия в смеси HCl и HBr с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** родий, растворение, автоклав, пробоподготовка, аналитическое определение

**Для цитирования:** Пухова О.Е., Борягина И.В., Васекина Т.Ф., Скопенко А.В. Некоторые аспекты проблемы автоклавного растворения родия // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 168–177. doi: 10.17223/24135542/35/13

Original article  
doi: 10.17223/24135542/35/13

## **Some aspects of the problem of autoclave dissolution of rhodium**

**Olga E. Pukhova<sup>1</sup>, Irina V. Boryagina<sup>2</sup>,  
Tatyana F. Vasekina<sup>3</sup>, Alina V. Skopenko<sup>4</sup>**

*1, 2, 3, 4 JSC NPC Supermetall, Solnechnogorsk, Russia*

*<sup>1</sup> NIU MIET, Zelenograd, Russia*

*<sup>1</sup> pukhova.o@yandex.ru*

<sup>2</sup> *irinaboryagina@mail.ru*

<sup>3</sup> *nikissav@yandex.ru*

<sup>4</sup> *alinaskopenko2209@gmail.com*

**Abstract.** The selection of conditions for the quantitative dissolution of rhodium and objects containing it is a promising task, the solution of which is relevant both for the development of analytical methods for its determination and for improving the processes of its refining and irradiation of rhodium solutions. The work is aimed at studying the autoclave dissolution of rhodium, for which the systems of HCl reagents with HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> and HBr are considered. The influence of temperature, holding time, and reagents on the degree of dissolution of rhodium has been studied. The HCl - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system is considered preferable (the ratio of reagents is 10:1). At the same time, the optimal conditions for autoclave laboratory quantitative dissolution of rhodium by weight of 0.20 g in the system is exposure in an autoclave for 360 minutes at a temperature of 220 C. The prospects of autoclave dissolution of rhodium in a mixture of HCl and HBr with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are also shown.

**Keywords:** rhodium, dissolution, autoclave, sample preparation, analytical determination

**For citation:** Pukhova, O.E., Boryagina, I.V., Vasekina, T.F., Skopenko, A.V. Some aspects of the problem of autoclave dissolution of rhodium. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 168–177. doi: 10.17223/24135542/35/13

## Введение

Металлы платиновой группы (МПП) относятся к переходным элементам, характеризующимся высокой прочностью межатомной связи, определяющей кристаллическую структуру, физические и химические свойства металлов и их сплавов. Благодаря сочетанию термостойкости, пластичности, коррозионной устойчивости, тепло- и электропроводности, каталитической активности платиновые металлы находят широкое применение в различных отраслях промышленности, таких как нефтехимия, стеклоплавильная промышленность, изготовление катализаторов для химических процессов, изготовление лабораторного оборудования [1]. Несмотря на постоянный рост цен на МПП, их потребление неуклонно растет. При этом развитие технологий ускоряет развитие требований к скорости и точности анализа и способам переработки сырья, содержащего МПП. Разработка эффективных методов растворения объектов, содержащих родий, с переводом в удобные для дальнейших операций комплексные формы чрезвычайно актуальна в химическом анализе и аффинажном производстве.

Известно, что платиновые металлы, в особенности родий и иридий, в обычных условиях химически весьма устойчивы к действию различных минеральных кислот и щелочей [2]. Металлический родий в компактном состоянии и в виде порошка не растворяется в минеральных кислотах и «царской водке». При этом следует отметить, что смеси кислот способны частично растворять высокодисперсный родий. Например, известно, что родиевая чернь растворима в «царской водке» и соляной кислоте, насыщенной кислородом [3]. Тем не менее для растворения металлического родия эти

реагенты, как правило, не используют. Для количественного растворения родия необходимы более сильные окислители, такие как перекись водорода в сочетании с электрическим током [4].

На сегодняшний день наиболее широко для растворения металлического родия используют методы его сплавления с перекисными соединениями, пиросульфатами щелочных металлов с дальнейшим растворением сульфатов родия в воде или кислотах [5]. На аффинажных предприятиях применяют методы хлорирования платиновых металлов в присутствии галогенидов щелочных металлов [5]. Например, для аналитического определения родия используют метод его хлорирования в присутствии хлорида натрия [5]. К сожалению, данный способ позволяет полностью растворить только небольшие, в несколько миллиграмм, количества. Все перечисленные методы являются многостадийными и трудоемкими.

Для приготовления особо чистых растворов платиновых металлов применяют электролитические методы их растворения под действием постоянного или переменного тока. В качестве электролитов обычно используют соляную, серную или азотную кислоту либо растворы щелочи [6]. Электроды чаще всего выполнены из прессованного порошка растворяемого металла. Специалистами аффинажных заводов разработана и внедрена эффективная технология получения родиевой хлористоводородной кислоты, которая предусматривает электрохлорирование порошка родия в растворе HCl [5].

Все перечисленные выше методы имеют определенные недостатки, один из которых – сложность контроля полного растворения родия, что является необходимым условием при дальнейшем использовании полученных растворов в лабораторной практике.

## Методы

Навески порошка родия марки РДА-0 взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,00010 г, помещали во фторопластовые реакционные камеры (реакторы) установки автоклавного растворения ( $T_{\max}^{\text{раб}} = 230^\circ\text{C}$ ,  $P_{\max}^{\text{раб}} = 10$  МПа), приливали смесь реагентов (табл. 1) и закрывали фторопластовыми крышками. Реактивы HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> квалификации «ос.ч», MnO<sub>2</sub> – «ч.», HBr – «чда». Пероксид водорода всегда добавляли последним. MnO<sub>2</sub> ( $m_{\text{MnO}_2} = 0,507$  г) добавляли в количестве, вдвое большем необходимого, исходя из расчета по реакции [6]. Реакторы герметизировали в металлических кожухах с помощью специального ключа и помещали в холодный термостат установки.

На приборе регулирования температуры устанавливали температуру 200 или 220°C и включали нагрев термостата автоклавной установки. После достижения заданной температуры (~ 15 мин) автоклавы выдерживали  $\tau$  мин. Время выдержки ( $\tau$ ) автоклавов при постоянной температуре составляло от 240 до 360 мин. Затем прибор регулирования температуры отключали, автоклавы при помощи устройства для переноса автоклавов перемещали в камеру охлаждения и охлаждали до комнатной температуры (~ 20 ÷ 30 мин).

После охлаждения проводили разгерметизацию автоклавов и извлекали реакционные камеры. Содержимое каждой камеры количественно переносили из реакторов автоклавов в стеклянные стаканы, используя дистиллированную воду, упаривали вместе с промывными водами до объема ~ 15 см<sup>3</sup> и фильтровали через заранее высушенные при 110°C и взвешенные фильтры Шотта. Фильтры промывали примерно в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Растворы родия с промывными водами количественно переносили в стаканы.

Таблица 1

**Условия автоклавного растворения порошка родия**

Состав смеси	V <sub>HCl</sub> , мл	Соотношение объемов жидких реактивов	T, °C	τ, мин	m <sub>Rh<sup>исх</sup></sub> , г
HCl–HNO <sub>3</sub>	30	3:1	200	240	0,100 ± 0,004
			220	240	0,200 ± 0,002
HCl–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		20:1; 10:1; 6:1; 30:7	200	240	0,100 ± 0,004
			220	240, 300, 360	0,200 ± 0,002, 0,500 ± 0,003
HCl–HNO <sub>3</sub> –H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		30:10:3	220	240	0,200 ± 0,002
HCl–MnO <sub>2</sub>		–			
HCl–MnO <sub>2</sub> –H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20:1				
HCl–HBr–H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	20	20:10:1,5; 20:10:3	220	240, 360	0,200 ± 0,002, 0,500 ± 0,003

В экспериментах, где использовали для растворения азотную кислоту, удаляли оксиды азота, выпаривая раствор до 5–10 см<sup>3</sup> и добавляя к минимальному количеству раствора по 5–10 см<sup>3</sup> концентрированной соляной кислоты не менее 3 раз. Полноту удаления оксидов азота проверяли при помощи раствора дифениламина в серной кислоте. Растворы выпаривали до объема ~ 10 см<sup>3</sup>, количественно переносили в мерные колбы вместимостью 25 см<sup>3</sup> и доводили до метки раствором соляной кислоты (1:5). Содержание родия в растворах подтверждали методом атомно-абсорбционного анализа на спектрометре PinAAcle 500 по методике СМ-007–2015 «Методика измерений массовых долей родия, палладия и платины в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом» [7, 8].

Высушенные при 110°C фильтры Шотта с нерастворившимся родием взвешивали и по разнице с массой пустых фильтров находили массу нерастворившегося родия. Разницу между исходной навеской и нерастворившимся родием считали массой растворившегося родия:

$$m_{Rh}^{раств} = m_{Rh}^{исх} - (m_{(Rh+ф)} - m_{ф}),$$

где  $m_{Rh}^{раств}$  – масса растворившегося родия, г;  $m_{Rh}^{исх}$  – масса исходной навески родия, г;  $m_{ф}$  – масса фильтра Шотта перед фильтрованием, г;  $m_{(Rh+ф)}$  – масса фильтра Шотта после фильтрования раствора родия, г.

Степень растворения родия  $R_{Rh}$  определяли по формуле

$$R_{Rh} = m_{Rh}^{раств} \times 100 / m_{Rh}^{исх}.$$

Для всех экспериментов проводили по два параллельных испытания, результат представляет собой среднее из полученных для каждого опыта степеней растворения.

## Результаты

Одним из самых распространенных реагентов для растворения в технологии и анализе платиновых металлов является «царская водка» – смесь  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  (3:1), в которой родий обычно не растворяется. Представлялось интересным рассмотреть процесс автоклавного растворения родия в смеси  $\text{HCl}:\text{HNO}_3$  (3:1).

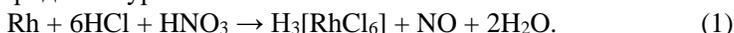
Эксперименты показали, что при одинаковом времени выдержки автоклавов ( $\tau = 240$  мин) практически не наблюдается разницы в степени растворения родия при разных температурах. Так,  $R_{\text{Rh}}$  при  $200^\circ\text{C}$  составляет 6,70%, а при  $220^\circ\text{C}$  – максимум 6,10% (табл. 2).

Таблица 2

Результаты автоклавного растворения родия при  $T = 220^\circ\text{C}$

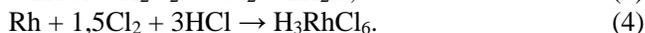
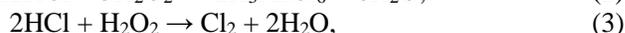
Состав смесей реагентов	$\tau$ , мин	$m_{\text{Rh}}^{\text{исх}}$ , г	$m_{\text{Rh}}^{\text{раств}}$ , г	$R_{\text{Rh}}$ , %	$R_{\text{Rh}}^{\text{сред}}$ , %
$\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ (10:1)	360	0,20033	0,20045	100,06	100,13
		0,20024	0,20066	100,21	
		0,50306	0,35651	70,87	
$\text{HCl}-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}_2$ (20:10:3)		0,50085	0,50004	99,84	
$\text{HCl}-\text{HBr}-\text{H}_2\text{O}_2$ (20:10:1,5)	240	0,20042	0,20027	99,93	67,27
		0,20052	0,12703	63,35	
$\text{HCl}-\text{MnO}_2$	240	0,20033	0,1426	71,18	79,75
		0,20043	0,15978	79,72	
$\text{HCl}-\text{MnO}_2-\text{H}_2\text{O}_2$	240	0,20039	0,15988	79,78	4,59
		0,20035	0,00619	3,09	
$\text{HCl}-\text{HNO}_3$	240	0,20137	0,01228	6,10	42,09
		0,20158	0,08485	42,09	

Вероятнее всего, происходило растворение только высокодисперсной части порошка родия по уравнению



В данных условиях для полного растворения порошка родия в автоклавных реакторах «царская водка» является неподходящим реагентом.

Есть сведения о возможности растворения родия в соляной кислоте с добавлением окислителя. Растворение родия в таком случае связывают с образованием свободного хлора, который окисляет родий [9]. В качестве одного таких окислителей был предложен пероксид водорода:



Проведенные предварительные эксперименты позволили выбрать для автоклавного растворения родия в соляной кислоте в присутствии пероксида водорода в качестве рабочей температуры  $220^\circ\text{C}$ . Растворение проводили, помещая автоклавы в термостат автоклавной установки и сушильный шкаф при одинаковой температуре ( $220^\circ\text{C}$ ), соотношении реагентов  $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$  10:1, массе навески родия  $m_{\text{нав}} = 0,200 \pm 0,002$  г и времени выдержки  $\tau = 240$  мин.

Было установлено, что при использовании автоклавной установки с термостатом степень растворения родия увеличивается на 17% по сравнению с использованием сушильного шкафа: для сушильного шкафа она составляла 75,09%, а для термостата автоклавной установки 91,92%. В дальнейшем эксперименты проводили с использованием термостата автоклавной установки.

Результаты экспериментов по растворению родия в системе реагентов  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  показали, что при прочих равных условиях максимальная степень растворения достигается при соотношении  $\text{HCl:H}_2\text{O}_2$  равном 10:1 (рис. 1), что согласуется со стехиометрическими коэффициентами уравнений (2)–(4).

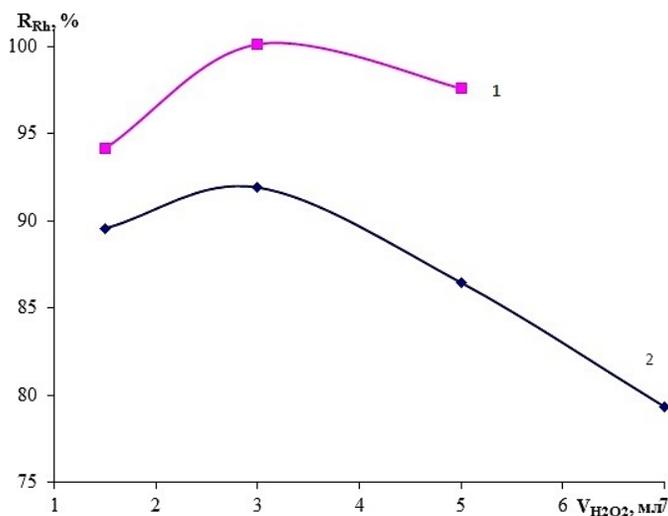


Рис. 1. Степень растворения родия в системе реагентов  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  в зависимости от количества  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $m_{\text{нав}} = 0,200 \pm 0,002$  г,  $V_{\text{HCl}} = 30$  мл,  $T = 220^\circ\text{C}$ ): 1 – 360 мин, 2 – 240 мин

Предположение о том, что увеличение количества пероксида водорода в исходной смеси реактивов приведет к ускорению растворения родия и увеличению степени его растворения, не оправдалось. Уменьшение степени растворения родия с увеличением содержания  $\text{H}_2\text{O}_2$  (см. рис. 1), вероятно, связано с тем, что в этом случае увеличивается скорость образования промежуточного продукта – свободного хлора (реакция (3)). При этом хлор, вероятнее всего, не успевает прореагировать с порошком родия и интенсивно вступает в реакцию с  $\text{H}_2\text{O}_2$ :



Экспериментально также было установлено, что степень растворения порошка родия массой  $\sim 0,200$  г в системе реагентов  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  (10:1) возрастает с увеличением времени выдержки автоклавов (рис. 2). Так, при  $\tau = 240$  мин  $R_{\text{Rh}}$  составляет 91,92%, при 300 мин – 96,68%, а при выдерживании автоклавов в течение 360 мин удается достичь количественного растворения родия более 99,99%.

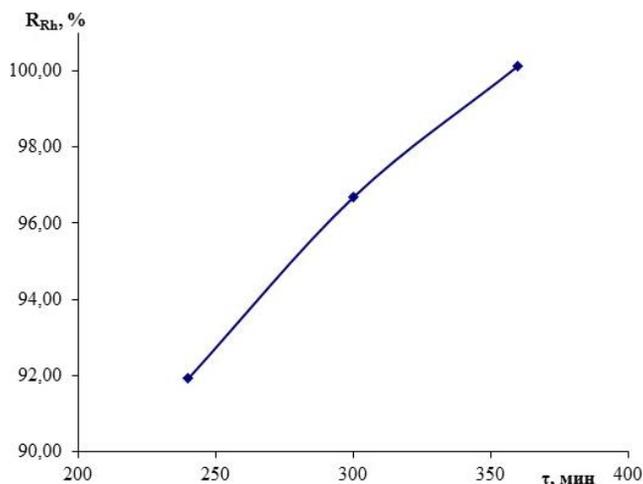
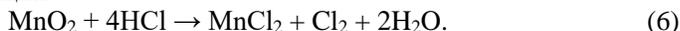


Рис. 2. Степень растворения родия в системе реагентов HCl–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 10:1, T = 220°C) в зависимости от времени выдержки

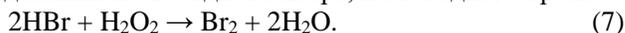
Добавление пероксида водорода к «царской водке» (HCl–HNO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) в автоклавных реакторах при нагреве в сушильном шкафу привело к существенному увеличению степени растворения родия до 42,09% по сравнению с экспериментом без H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (см. табл. 2).

В качестве еще одного окислителя для автоклавного растворения родия в соляной кислоте был применен диоксид марганца MnO<sub>2</sub>. При этом свободный хлор, который в дальнейшем вступает в реакцию с родием, образуется по уравнению реакции



Эксперименты с системой реагентов HCl–MnO<sub>2</sub> и HCl–MnO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> показали, что в случае содержания в системе в качестве окислителя только MnO<sub>2</sub> степень растворения родия достигает максимум 71,18% (см. табл. 2). При добавлении к такой системе пероксида водорода (при HCl:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> = 20:1) R<sub>Rh</sub> увеличивается до 79,75%. Однако полученные данные для системы реагентов HCl–MnO<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> сопоставимы с результатами, имеющимися для системы HCl–H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с избытком пероксида водорода (соотношение объемов реактивов = 30:7), где R<sub>Rh</sub> = 79,35%. Также стоит отметить, что при добавлении MnO<sub>2</sub> в исходную смесь реактивов полученный раствор родия содержит ионы марганца. Это может привести к искажению результатов анализов при определении как родия, так и других элементов, поскольку марганец, содержащийся в растворах, особенно в больших количествах, может влиять на аналитический сигнал.

Для интенсификации процесса растворения родия в автоклаве добавили к смеси соляной кислоты и пероксида водорода бромистоводородную кислоту. При добавлении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> к растворам HCl–HBr наблюдали изменение цвета раствора с бледно-желтого на ярко-оранжевый. Пероксид водорода в этом случае способствует выделению и свободного хлора, и свободного брома:



Растворение в смеси реагентов  $\text{HCl-HBr-H}_2\text{O}_2$  в соотношении 20:10:1,5 показало, что удается достичь практически полного растворения родия массой  $\sim 0,20$  г ( $R_{\text{Rh}} = 99,93\%$ ) за 240 мин. Для массы  $\sim 0,50$  г практически полное растворение ( $R_{\text{Rh}} = 99,84\%$ ) в смеси реагентов  $\text{HCl-HBr-H}_2\text{O}_2$  (20:10:3) достигается за 360 мин (см. табл. 2).

Полученные данные для смеси реагентов  $\text{HCl-HBr-H}_2\text{O}_2$  показывают перспективность использования таких реагентов для растворения родия и родийсодержащих объектов, однако образующиеся в результате бромидно-хлоридные комплексы родия могут вызывать трудности в дальнейшем использовании этих растворов в технологии и анализе МПГ.

Полученные экспериментальные данные подтверждены результатами взаимодополняющих аналитических методов: атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

### **Выводы**

Изучение различных систем реагентов и подбор условий для растворения родия позволили установить оптимальные параметры автоклавного лабораторного количественного растворения родия. Система  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  является предпочтительной, так как в результате достигается полное растворение Rh, а также получаются растворы, не содержащие компонентов, которые могут оказать негативное влияние на проведение анализа этих растворов и их использование.

Для системы реагентов  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  оптимальными являются следующие условия растворения: использование реагентов  $\text{H}_2\text{O}_2:\text{HCl}$  в соотношении 1:10, температура  $220^\circ\text{C}$  и время выдержки 360 мин.

Данный способ позволяет количественно перевести в раствор  $0,20$  г ( $R_{\text{Rh}} > 99,99\%$ ) порошка родия. Этот метод может с успехом использоваться в аналитической химии для количественного определения родия в сплавах, концентратах, рудах и других промышленных продуктах.

В дальнейшем метод автоклавного растворения родия в системе реагентов  $\text{HCl-H}_2\text{O}_2$  может стать основой производства стандартных образцов растворов родия, минуя стадии предварительного сплавления или электрохимического растворения.

Также показана перспективность вскрытия родийсодержащих объектов с использованием смеси реагентов  $\text{HCl-HBr-H}_2\text{O}_2$ .

### **Список источников**

1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение сплавов тугоплавких и редких металлов. М.: Наука, 1971. 356 с.
2. Савицкий Е.М., Полякова В.П., Горина Н.Б., Рошан Н.Р. Металловедение платиновых металлов. М.: Металлургия, 1975. 424 с.
3. Руденко А. Е., Тыкочинский Д.С., Рывин Е. И. Влияние содержания родия на жаропрочность платиновых сплавов // Сплавы тугоплавких и редких металлов для работы при высоких температурах. М.: Наука. 1984. С. 179–181.

4. ИТС 14–2016. Производство драгоценных металлов. Введ. 01.07.2017. М. : Росстандарт, 2016. 182 с.
5. Белоусов О.В. Физико-химические закономерности автоклавных гетерогенных процессов с участием высокодисперсных металлов платиновой группы : дис. ... д-ра хим. наук. Красноярск, 2020. 261 с.
6. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М. : Наука, 1972. 613 с.
7. СМ-007–2015. Методика измерений массовых долей родия, палладия и платины в платиноидах и их сплавах атомно-абсорбционным методом : методика измерений аттестована ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», св-во об аттестации № 222.0237/01.00258/2015.
8. Пухова О.Е. Рафинирование платины и платинородиевых сплавов методом индукционной плавки с гарнижем из порошка глинозема : диссертация ... канд. техн. наук. М., 2023. 160 с.
9. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов Б.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы. 2-е изд., стер. М. : КомКнига, 2005. 591 с.

#### References

1. Savitsky E.M., Burkhanov G.S. *Metallogogy of alloys of refractory and rare metals*. Nauka Publishing House, 1971, 356 p. (in Russian)
2. Savitsky E.M., Polyakova V.P., Gorina N.B., Roshan N.R. *Metallogogy of platinum metals*. M., Metallurgy, 1975. 424 p. (in Russian)
3. Rudenko A. E., Tykochinskij D.S., Rytvin E. I. The rhodium content influence on the heat resistance of platinum alloys. *Alloys of refractory and rare metals for operation at high temperatures*. M. : Nauka. 1984, pp. 179-181.
4. ITS 14-2016. *Production of precious metals*. Introduction. 01.07.2017. Moscow: Rosstandart, 2016. - 182 p. (in Russian)
5. Belousov, O. V. *Physico-chemical patterns of autoclave heterogeneous processes involving highly dispersed platinum group metals*: dissertation ... Doctor of Chemical Sciences. Krasnoyarsk, 2020. 261 p. (in Russian)
6. Ginzburg S. I., Ezerskaya N. A., Prokofieva I. V. et al. *Analytical chemistry of platinum metals*. Nauka Publishing House Moscow 1972. (in Russian)
7. SM-007-2015. *Method of measuring the mass fractions of rhodium, palladium and platinum in platinumoids and their alloys by atomic absorption method*. The measurement methodology is certified by the Federal State Unitary Enterprise "Ural Scientific Research Institute of Metrology" Certificate of attestation No.222.0237/01.00258/2015/ (in Russian)
8. Pukhova, O.E. *Refining of platinum and platinum-rhodium alloys by induction melting with garnishing of alumina powder*: dissertation... Candidate of Technical Sciences. Moscow, 2023. 160 p. (in Russian)
9. Zolotov Yu. A., Varshal G. M., Ivanov B. M. *Analytical chemistry of metals of the platinum group*. 2nd ed., ster. M.: KomKniga, 2005. 591 p. (in Russian)

#### Информация об авторах:

**Пухова Ольга Евгеньевна** – кандидат технических наук, начальник испытательной лаборатории АО НПК «Суперметалл» (Солнечногорск, Россия); доцент Института перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ (Зеленоград, Россия). E-mail: pukhova.o@yandex.ru

**Борягина Ирина Валентиновна** – заместитель начальника испытательной лаборатории АО НПК «Суперметалл» (Солнечногорск, Россия). E-mail: irinaboriyagina@mail.ru

**Васекина Татьяна Феликсовна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник испытательной лаборатории АО НПК «Суперметалл» (Солнечногорск, Россия). E-mail: nikissav@yandex.ru

**Скопенко Алина Владимировна** – лаборант испытательной лаборатории АО НПК «Суперметалл» (Солнечногорск, Россия). E-mail: alinaskopenko2209@gmail.com

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*Information about the authors:*

**Pukhova Olga E.** – Ph.D., Head of the Testing Laboratory of JSC NPK Supermetall (Solnechnogorsk, Russia); Associate Professor, Institute of Advanced Materials and Technologies, National Research University MIET (Zelenograd, Russia). E-mail: pukhova.o@yandex.ru

**Boryagina Irina V.** – Deputy Head of the Testing laboratory of JSC NPK Supermetall (Solnechnogorsk, Russia). E-mail: irinaboryagina@mail.ru

**Vasekina Tatyana F.** – Ph.D., Senior Researcher at the testing laboratory of JSC NPK Supermetall (Solnechnogorsk, Russia). E-mail: nikissav@yandex.ru

**Skopenko Alina V.** – Laboratory Assistant at the Testing Laboratory of JSC NPK Supermetall (Solnechnogorsk, Russia). E-mail: alinaskopenko2209@gmail.com

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.*

*The authors declare no conflicts of interests.*

*The article was submitted 03.06.2024; accepted for publication 05.11.2024  
Статья поступила в редакцию 03.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*

Научная статья

УДК 543.429.23:544.142.4:547.563

doi: 10.17223/24135542/35/14

## Изучение комплексообразования 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с ароматическими растворителями методами ЯМР $^1\text{H}$ и ИК-спектроскопии

Раис Асхатович Садыков<sup>1</sup>, Гульназ Дамировна Сафина<sup>2</sup>,  
Сергей Леонидович Хурсан<sup>3</sup>, Александр Васильевич Кучин<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Уфимский институт химии Уфимского федерального  
исследовательского центра РАН, Уфа, Россия

<sup>4</sup> Институт химии Коми научного центра РАН, Сыктывкар, Россия

<sup>1</sup> epr\_gr@anrb.ru

<sup>2</sup> safiina@rambler.ru

<sup>3</sup> khursansl@anrb.ru

<sup>4</sup> kutchin-av@chemi.komisc.ru

**Аннотация.** В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  2,6-диизоборнил-4-метилфенола **I** обнаружена необычная для стерически затрудненных фенольных антиоксидантов зависимость сигнала H-атома гидроксильной группы  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  от концентрации **I**: в инертном циклогексане с ростом концентрации **I** наблюдается небольшой, но надежно измеряемый сдвиг этого сигнала в сильное поле. Такая же зависимость наблюдается в ароматических растворителях (толуол, мезитилен), но эффект значительно больше. На основании этих данных, а также результатов ИК-спектральных измерений и квантово-химических DFT-расчетов показано, что в ароматических растворителях гидроксильная группа фенола **I** вступает в  $\text{OH}\dots\pi$ -взаимодействие с  $\pi$ -электронами растворителя, что обуславливает смещение  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  в сильное поле. В инертном растворителе  $\text{OH}\dots\pi$ -связь образуется в результате взаимодействия  $\text{OH}$ -группы с  $\pi$ -электронами другой молекулы **I**. С увеличением концентрации ароматического растворителя величина  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  асимптотически стремится к предельному значению  $\sim 4,27$  м.д. в среде толуола и  $\sim 4,03$  м.д. в мезитиле, который определяется константой равновесия фенола **I** в свободном состоянии и в комплексе посредством  $\text{OH}\dots\pi$ -взаимодействия с ароматическим растворителем. В ИК-спектре раствора **I** в инертном тетрахлорметане наблюдается основная полоса валентного колебания  $\nu(\text{O}-\text{H})$  при  $3\,606,9 \pm 0,1 \text{ см}^{-1}$  в виде симметричного пика, соответствующая свободной от водородного связывания гидроксильной группе. В мезитиле кроме основной полосы наблюдается широкое плечо в низкочастотной области спектра. Разложение сложного сигнала позволило выделить новую полосу поглощения  $\text{OH}$ -группы при  $3\,574,0 \pm 0,7 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающую наличие  $\text{OH}\dots\pi$ -контакта **I** с ароматическим растворителем. DFT-моделирование взаимодействия **I** с толуолом и мезитиленом свидетельствует, что фенольный фрагмент изначально плоский, а в комплексе с мезитиленом  $\text{OH}$  группа **I** выходит из плоскости фенола на  $26^\circ$ , что также указывает на ее участие в межмолекулярном взаимодействии. Расстояние между H-атомом гидроксильной группы и ближайшими тремя атомами углерода ароматического кольца мезитилена составляет всего  $2,7\text{--}2,9 \text{ \AA}$ , что согласуется с заметным  $\text{OH}\dots\pi$ -связыванием. Аналогичные структурные мотивы наблюдаются для комплекса **I** с толуолом. Низкочастотный

сдвиг  $\nu(\text{O-H})$  на  $33 \text{ см}^{-1}$  при образовании комплекса хорошо воспроизводится расчетом частоты O-H-колебания в гармоническом приближении,  $\Delta\nu(\text{O-H}) = 42 \text{ см}^{-1}$ . Наконец, GIAO-расчет относительного изменения химического сдвига протона гидроксильной группы  $\Delta\delta_{\text{H}}$  качественно верно передает наблюдаемую тенденцию: в мезитилене сдвиг сигнала в сильное поле на 0,4 м.д. больше, чем в толуоле, что разумно согласуется с экспериментально наблюдаемой разницей предельных химических сдвигов  $\Delta\delta_{\text{H}} = 0,24$  м.д.

**Ключевые слова:** стерически затрудненные фенолы, ЯМР  $^1\text{H}$  спектроскопия, ИК спектроскопия, ароматические растворители, OH...л-взаимодействие, DFT-расчеты

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках Государственного задания (тема № 122031400282-9 Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН и № 1021062211116-4-1.4.1 Института химии Коми НЦ УрО РАН). Авторы выражают благодарность И.Ю. Чукичевой за предоставленное соединение 2,6-диизоборнил-4-метилфенол. Квантовохимические вычисления проводили на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Эксперименты выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» Института химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар).

**Для цитирования:** Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Хурсан С.Л., Кучин А.В. Изучение комплексообразования 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с ароматическими растворителями методами ЯМР  $^1\text{H}$  и ИК спектроскопии // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 178–191. doi: 10.17223/24135542/35/14

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/14

## Study of complex formation of 2,6-diisobornyl-4-methylphenol with aromatic solvents using $^1\text{H}$ NMR and IR spectrometry

**Rais A. Sadykov<sup>1</sup>, Gulnaz D. Safina<sup>2</sup>,  
Sergey L. Khursan<sup>3</sup>, Alexander V. Kuchin<sup>4</sup>**

*<sup>1, 2, 3</sup> Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia*

*<sup>4</sup> Institute of Chemistry of the Komi Research Centre  
of the Russian Academy of Sciences, Syktывkar, Russia*

*<sup>1</sup> epr\_gr@anrb.ru*

*<sup>2</sup> safina@rambler.ru*

*<sup>3</sup> khursansl@anrb.ru*

*<sup>4</sup> kutchin-av@chemi.komisc.ru*

**Abstract.** The  $^1\text{H}$  NMR spectra of 2,6-diisobornyl-4-methylphenol **I** revealed a concentrational dependence of the H signal of hydroxyl group  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$ , which is unusual for sterically hindered phenolic antioxidants: in inert cyclohexane, a small but reliably measured strong field shift of the signal is found with increasing concentration of **I**. The same dependence is observed in aromatic solvents (toluene, mesitylene), but the effect is much greater. Based on these data, as well as the results of IR spectral measurements

and quantum chemical DFT calculations, it is shown that in aromatic solvents hydroxyl group of phenol **I** enters into OH... $\pi$  interaction with  $\pi$ -electrons of the solvent, which causes the  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  shift. In inert solvent, the OH... $\pi$  bond is formed as a result of interaction of OH group with  $\pi$ -electrons of another molecule **I**. With increasing concentration of aromatic solvent, the  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  value asymptotically tends to the limit of  $\sim 4.27$  ppm in toluene and  $\sim 4.03$  ppm in mesitylene. In the IR spectrum of carbon tetrachloride solution of **I**, the main band of stretching vibration  $\nu(\text{O-H})$  at  $3606.9 \pm 0.1 \text{ cm}^{-1}$  is observed as a symmetric peak, corresponding to hydroxyl group free from hydrogen bonding. In mesitylene, in addition to the main band, a broad shoulder is appeared in the low-frequency region of the spectrum. Decomposition of the complex signal made it possible to identify a new absorption band of OH group at  $3574.0 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$ , confirming the presence of OH... $\pi$  contact of **I** with aromatic solvent. DFT modeling of **I** interaction with toluene and mesitylene indicates that the phenolic fragment is initially planar, while in the mesitylene complex OH group moves out of the phenol plane by 26 degrees, which confirmed its participation in intermolecular interactions. The distance between H atom of hydroxyl group and the nearest three carbon atoms of the aromatic ring of mesitylene is only 2.7–2.9 Å, which is consistent with noticeable OH... $\pi$  bonding. Similar structural motifs are observed for toluene-**I** complex. The low-frequency shift  $\nu(\text{O-H})$  by  $33 \text{ cm}^{-1}$  during the complex formation is well reproduced by O-H vibration frequency calculated in the harmonic approximation,  $\Delta\nu(\text{O-H}) = 42 \text{ cm}^{-1}$ . Finally, the GIAO calculation of the relative change in the chemical shift of the proton of hydroxyl group  $\Delta\delta_{\text{H}}$  correctly conveys observed trend: the signal shifts upfield by 0.4 ppm greater in mesitylene than in toluene, which is in reasonable agreement with experimentally observed difference in the limiting chemical shifts  $\Delta\delta_{\text{H}} = 0.24$  ppm.

**Keywords:** sterically hindered phenols,  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy, IR spectroscopy, aromatic solvents, OH... $\pi$  interaction, DFT calculations

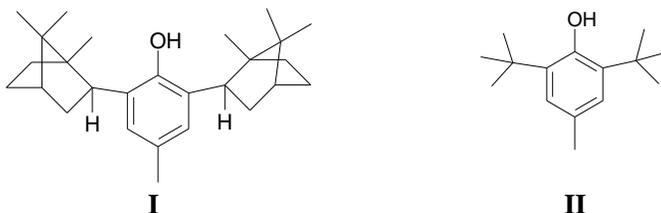
**Acknowledgments:** The work was carried out within the framework of the State assignment (topic No. 122031400282-9 of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences and No. 1021062211116-4-1.4.1 of the Institute of Chemistry of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences). The authors thank I.Yu. Chukicheva for providing the compound 2,6-diisobornyl-4-methylphenol. Quantum chemical calculations were carried out on the equipment of the Center for Collective Use "Chemistry" of the Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences. The experiments were done on the equipment of the Center for Collective Use "Chemistry" of the Institute of Chemistry, Federal Research Center Komi Scientific Center, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Syktyvkar).

**For citation:** Sadykov, R.A., Safina, G.D., Khursan, S.L., Kuchin, A.V. Study of complex formation of 2,6-diisobornyl-4-methylphenol with aromatic solvents using  $^1\text{H}$  NMR and IR spectrometry. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Khimiya – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 178–191. doi: 10.17223/24135542/35/14

## Введение

Фенолы с изоборнильными и изокамфильными заместителями (терпенофенолы) [1] обладают высокой антиоксидантной активностью (АОА), активны в процессах ингибирования полимеризации [2], в качестве стабилизаторов полимеров и материалов различного назначения [3]. Некоторые терпенофенолы обладают биологической активностью и перспективны для разработки

новых лекарственных средств [4–6]. Известно, что значение константы скорости  $k_7$  взаимодействия фенолов с пероксильными радикалами [7–9] для одного из представителей этих фенолов 2,6-диизоборнил-4-метилфенола (I) составляет  $k_7 = 11,5 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup> и в 5,6 раза превышает соответствующее значение для известного антиоксиданта и ближайшего структурного аналога 2,6-дипретбутил-4-метилфенола (II, ионола)  $k_7 = 2,04 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>с<sup>-1</sup>. Структуры фенолов I и II приведены ниже.



Фенол I обладает антиоксидантной, гемореологической, антитромбогенной, нейропротекторной и ретинопротекторной активностями (улучшает свойства крови), увеличивает мозговой кровоток для эффективного лечения больных с хроническими нарушениями кровообращения, снижает вероятность развития окислительного стресса [10]. Проведен полный цикл доклинических испытаний совместно с НИИ фармакологии и регенеративной медицины в Томске. В настоящее время можно утверждать, что стерически затрудненные терпенофенолы являются новым типом высокоэффективных антиоксидантов. 2,6-Диизоборнил-4-метилфенол является одним из наиболее интересных фенолов в этом ряду, поэтому изучение его физико-химических свойств является актуальной задачей.

В работах [11–15] изучены спектры ЭПР ряда терпенофенолов в растворах, а также некоторые другие физико-химические свойства фенола I. Данное сообщение посвящено изучению ОН–π-взаимодействия фенола I друг с другом и с ароматическими растворителями.

### Методы и материалы

Сигналы ЯМР <sup>1</sup>Н гидроксильной группы фенолов регистрировали в смеси растворов инертного циклогексана и активных растворителей (толуол, мезитилен) на спектрометре ЯМР AVANCE II 300 (BRUKER) с рабочей частотой для водорода 300 МГц. Стабилизацию поля осуществляли по CDCl<sub>3</sub> в капилляре, помещенном в ампулу диаметром 5 мм для ЯМР. Химические сдвиги определяли относительно ТМС в ампуле. Установка температуры образца предусмотрена штатным оборудованием с точностью измерения ± 0,1°. Спектры ИК фенолов регистрировали в смеси растворов инертного тетрахлорметана и активного растворителя (толуол, мезитилен) на ИК фурье спектрометре Prestige-21 фирмы Shimadzu (4 000–400 см<sup>-1</sup>). Использовали стандартные кюветы из КВг,  $l = 0,2$  мм.

2,6-Диизоборнил-4-метилфенол синтезирован в Институте химии Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) и передан в УФИХ УФИЦ РАН. Использован

2,6-дипретбутил-4-метилфенол производства Sigma Aldrich. Растворители толуол и мезитилен квалификации «эталонный» использовали без дополнительной очистки. Тетрахлорметан и циклогексан перед использованием были тщательно очищены и осушены по стандартным методикам [16].

Квантово-химические расчеты выполняли на вычислительном кластере Центра коллективного пользования «Химия» Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН. Полную оптимизацию геометрических параметров индивидуальных соединений и комплексов, расчеты частот проводили с использованием программного обеспечения Gaussian 09, версии C.01 [17]. Применяли функционал плотности B3LYP [18, 19] в сочетании с базисным набором тройного валентного расщепления, дополненный поляризационными функциями *d*- и *p*-типа и набором диффузных функций для неводородных атомов – 6–311 + G(*d*, *p*) [20, 21]. Кроме того, в функционал плотности включали дисперсионную поправку Гримме GD3 [22]. Для описания сольватационных эффектов использовали модель поляризованного континуума IEFPCM [23]. Моделирование ЯМР-спектров проводили с использованием метода калибровочно-независимых атомных орбиталей GIAO (Gauge-Independent Atomic Orbitals) [24].

### Результаты и обсуждение

Для 2,6-диизоборнил-4-метилфенола зарегистрирована зависимость химического сдвига  $\delta_{\text{H}}$  протона ОН-группы от концентрации **I** в нейтральном циклогексане. Полученная зависимость приведена на рис. 1. Зависимость  $\delta_{\text{H}}$  протона ОН-группы **I** относительно внутреннего стандарта ТМС от концентрации ароматического растворителя (толуол и мезитилен) в системе, содержащей 0,03 М **I**, инертный растворитель – циклогексан и ароматический растворитель, показана на рис. 2. Фрагменты области 3 350–4 000  $\text{cm}^{-1}$  спектра ИК соединения **I** в нейтральном тетрахлорметане и в ароматическом мезитиле, в которой видна ПП валентного колебания ОН-группы фенола, приведены на рис. 3.

Для известных фенольных антиоксидантов методами ИК- и ЯМР-спектроскопии хорошо изучены межмолекулярные водородные связи (МВС) типа ОН...X, где X = O, N, S, между молекулами фенолов либо фенола с молекулой полярного растворителя [25]. В таком растворителе сигнал ЯМР протона ОН-группы фенола смещается в слабое поле. Увеличение концентрации фенольных антиоксидантов в инертных растворителях, таких как циклогексан или тетрахлорметан, ведет к образованию самоассоциатов фенолов за счет образования МВС между гидроксильными группами фенолов. В этом случае сигналы ЯМР ОН-протонов фенола с ростом его концентрации также смещаются в слабое поле. Исключение составляют только замещенные в *орто*-положения ди-<sup>18</sup>Ви-фенолы. У ионола – стерически затрудненного антиоксиданта, две *трет*-бутильные группы в *орто*-положениях ароматического кольца эффективно экранируют ОН-заместитель, и они не

могут образовывать самоассоциаты посредством МВС, поэтому  $\delta(\text{OH})$  не зависит от концентрации фенола (см. рис. 1, график 1).

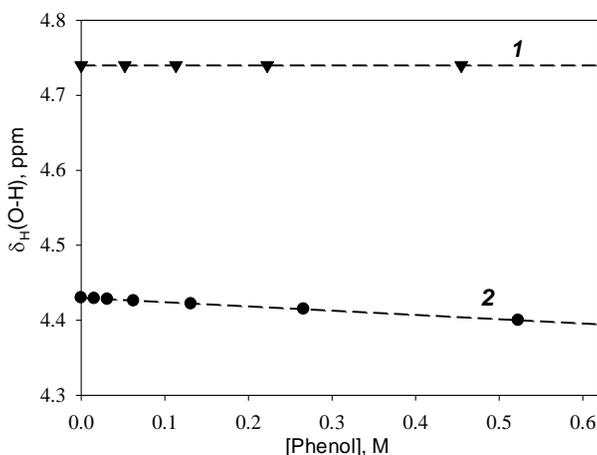


Рис. 1. Зависимость химического сдвига протона гидроксильной группы фенола от концентрации фенола в циклогексане, 1 – 2,6-ди-*т*р-бутил-4-метилфенол (ионол, II), 2 – 2,6-диизоборнил-4-метилфенол, I

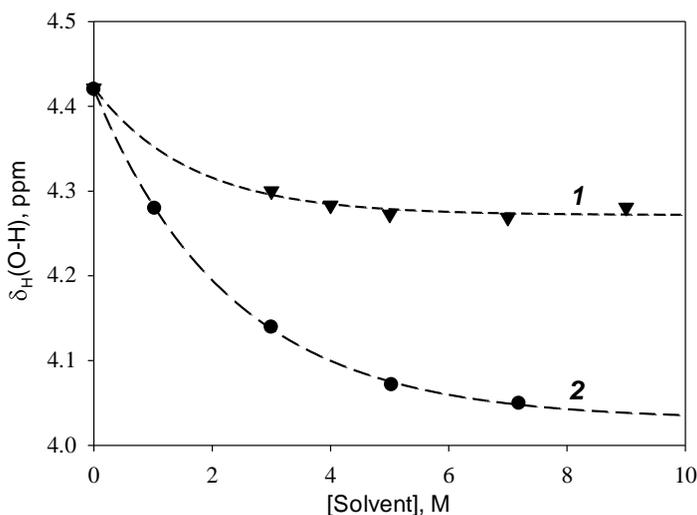


Рис. 2. Зависимость химического сдвига протона гидроксильной группы I от концентрации толуола (1) и мезитилена (2) в системе «I – циклогексан – ароматическое соединение». Содержание I постоянное – 0,03 моль/л

В спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  растворов I в инертном циклогексане нами обнаружена необычная зависимость  $\delta_{\text{H}}(\text{OH})$  от его концентрации: с ростом концентрации I наблюдается небольшой, но надежно измеряемый сдвиг этого сигнала в сильное поле (см. рис. 1, график 2). Этот факт можно объяснить следующим образом. Соединение I, как и II, не образует димеры в инертном растворителе

посредством МВС между ОН-группами, так как они эффективно экранируются *орто*-изоборнильными группами, и сигналы ОН-групп не смещаются в слабое поле. Напротив, они смещаются в сильное поле из-за того, что ОН-группа фенола **I** взаимодействует с  $\pi$ -системой ароматического кольца другой молекулы **I** с образованием ОН- $\pi$ -межмолекулярной связи [26–28]. Атом водорода гидроксильной группы в этом случае приближается к ароматическому кольцу другой молекулы **I** в направлении, перпендикулярном к плоскости кольца. Известно, что при этом наблюдается смещение сигнала ЯМР атома водорода ОН-группы в сильное поле. Экспериментальное подтверждение существования ОН- $\pi$ -взаимодействия продемонстрировано на рис. 2, на котором показан сдвиг сигнала атома водорода ОН группы **I** в сильное поле с ростом концентрации ароматики в системе «**I** – циклогексан – ароматическое соединение». У ионола ОН- $\pi$ -взаимодействие отсутствует из-за стерических препятствий, создаваемых *трет*-бутильными заместителями.

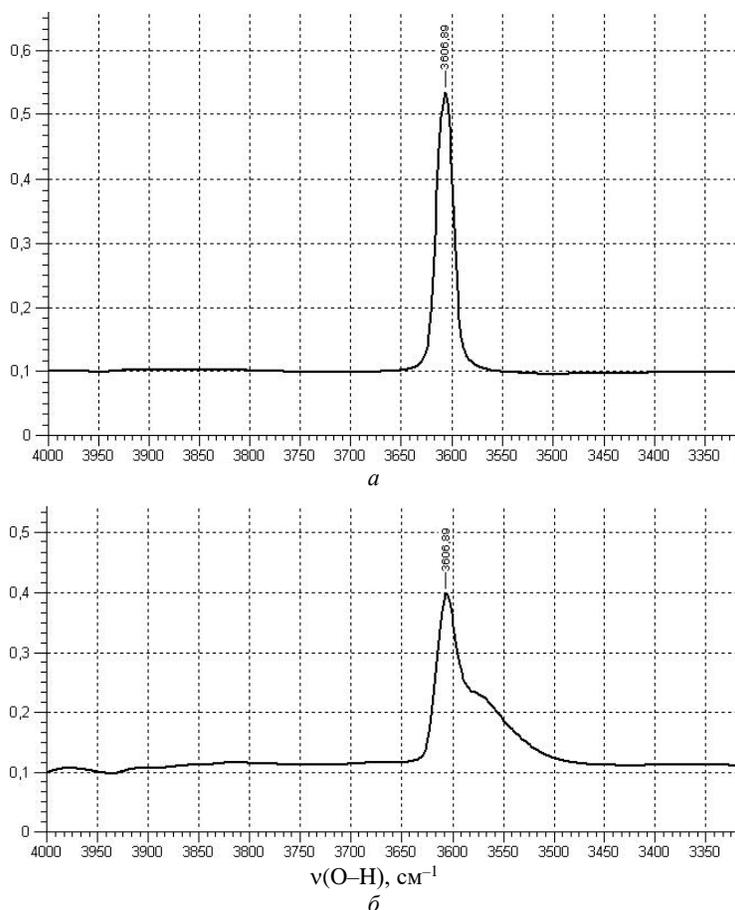


Рис. 3. Полоса ОН-колебаний в ИК-спектре 0,12 М раствора фенола **I** в тетрагидрометане (а) и мезитиле (б)

В мезитилене сигнал ОН-группы сдвигается в сильное поле заметно больше, чем в толуоле, благодаря увеличению электронной плотности  $\pi$ -системы ароматического кольца за счет трех метильных заместителей. Известно, что энергия взаимодействия ОН- $\pi$ - и  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия между ароматическими кольцами составляет примерно 2 ккал/моль [29–31]. Например, измеренная величина энергии диссоциации димера молекулы бензола и гексафторбензола (известные как наиболее сильно связанные ароматические молекулы) равна 2,68 ккал/моль [31]. С увеличением концентрации ароматического растворителя наблюдается уменьшение величины химического сдвига  $\delta_{\text{H}}$ , асимптотически стремящейся к предельному значению  $\sim 4,27$  м.д. в среде толуола и  $\sim 4,03$  м.д. – в мезитилене (см. рис. 2). По-видимому, наблюдаемая асимптота связана с предельным вовлечением фенола в комплекс с ароматическим растворителем при больших концентрациях последнего, а ее величина отражает более прочный комплекс **I** с молекулой мезитилена.

Известно, что при образовании ОН- $\pi$ -комплексов фенольных соединений с ароматическими акцепторами в ИК-спектрах появляется дополнительная полоса поглощения (ПП) валентного колебания ОН-группы с меньшей частотой относительно основной полосы [29–31]. В растворе **I** в тетрахлорметане основная ПП в виде симметричного пика, соответствующая свободной от водородного связывания ОН-группе, наблюдается при  $3\ 606,9 \pm 0,1$  см<sup>-1</sup> (см. рис. 3, а). В мезитилене кроме основной полосы наблюдается широкое плечо в низкочастотной области спектра (см. рис. 3, б). Разложение сложного сигнала на гауссовы компоненты позволило выделить новую полосу поглощения ОН-группы при  $3\ 574,0 \pm 0,7$  см<sup>-1</sup>. Появление новой полосы подтверждает наличие ОН- $\pi$ -взаимодействия **I** с ароматическим растворителем. Относится эта полоса к валентному колебанию ОН-связи фенола **I**, связанной в комплекс с  $\pi$ -электронами ароматического кольца ОН-группы.

Результаты спектрального исследования в целом подтверждаются квантово-химическим моделированием взаимодействия **I** с толуолом и мезитиленом. С помощью теории функционала плотности в приближении B3LYP/6–311 + G(d, p) и дисперсионной поправки Гримме GD3 локализованы вероятные структуры комплексов диизоборнил-4-метилфенола с ароматическими растворителями. На рис. 4 в качестве примера показана оптимизированная геометрия комплекса **I** с мезитиленом. Видно, что объемный изоборнильный заместитель координируется преимущественно по одну сторону от плоскости ароматического кольца, давая возможность ОН-группе фенола вступать в межмолекулярные взаимодействия. Этот факт объясняет возможность участия гидроксильной группы в димерных комплексах соединения **I** (см. рис. 1) в отличие от ионола, в котором *трет*-бутильные заместители экранируют ОН-группу по обе стороны плоскости ароматического кольца.

Если фенольный фрагмент в несвязанной в комплекс молекуле **I** плоский, то в комплексе с мезитиленом ОН-группа **I** выходит из плоскости фенола на 26°, что также указывает на ее участие в межмолекулярном взаимодействии. Кроме того, расстояние между Н-атомом гидроксильной группы и ближайшими тремя атомами углерода ароматического кольца мезитилена

составляет всего 2,7–2,9 Å, что свидетельствует о заметном ОН– $\pi$ -связывании. Также отметим компланарное расположение колец 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и мезитилена, что характерно для стекинг-взаимодействий. Аналогичные структурные мотивы наблюдаются для комплекса **I** с толуолом.

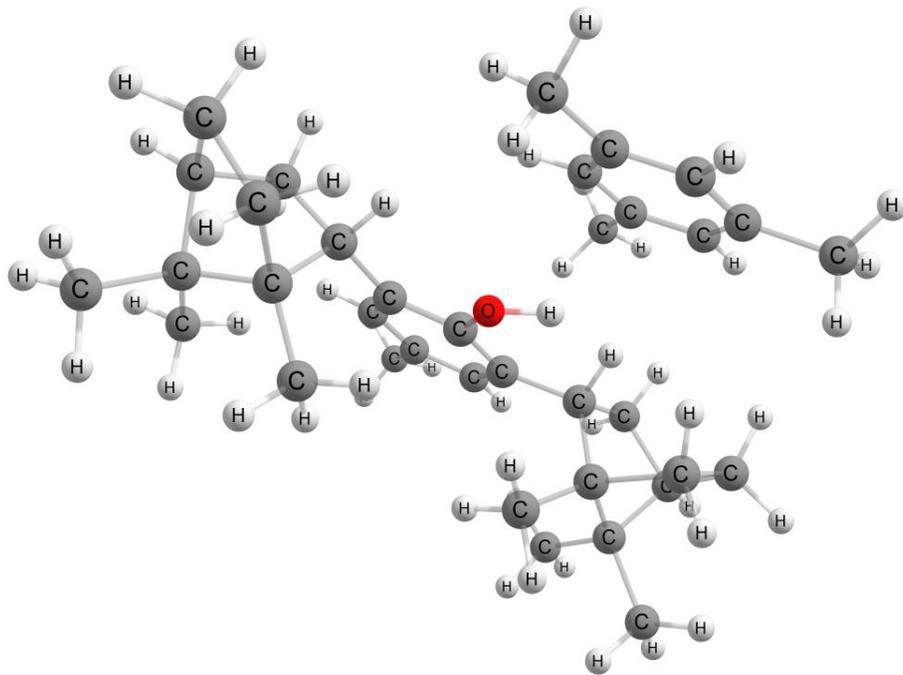


Рис. 4. Структура комплекса 2,6-диизоборнил-4-метилфенола с мезитиленом.  
Расчет в приближении B3LYP/6-311 + G(d, p) + GD3

Частоты валентных колебаний О–Н-связи в свободной молекуле **I** и комплексе с мезитиленом, рассчитанные в гармоническом приближении, свидетельствуют о низкочастотном сдвиге  $\nu(\text{O–H})$  на  $42 \text{ см}^{-1}$  при образовании комплекса, что хорошо согласуется с экспериментально наблюдаемой величиной  $\Delta\nu(\text{O–H}) = 33 \text{ см}^{-1}$  (см. рис. 3). Наконец, расчет величины химического сдвига протона гидроксильной группы  $\delta_{\text{H}}$  качественно верно передает наблюдаемые закономерности: в растворе циклогексана  $\delta_{\text{H}} = 4,57$  м.д. (эксперимент – 4,42 м.д.), в комплексе **I** с мезитиленом и толуолом наблюдается сдвиг  $\delta_{\text{H}}$  в сильное поле. GIAO-расчет завывает масштаб эффекта – расчетное значение  $\delta_{\text{H}}$  в комплексе с мезитиленом  $\sim 3$  м.д. Возможно, наблюдаемое несоответствие связано с несовершенством используемой квантово-химической сольватной модели (IEFPCM), в частности с необходимостью явного учета молекул растворителя и их участием в  $\pi$ -стекинг-контактах с комплексом. В то же время относительное изменение  $\Delta\delta_{\text{H}}$  передается DFT-расчетом значительно лучше: в мезитилене сдвиг сигнала гидроксильного протона в сильное поле на 0,4 м.д. сильнее по сравнению с толуолом,

что разумно согласуется с экспериментально наблюдаемой разницей предельных химических сдвигов  $\Delta\delta_{\text{H}} = 0,24$  м.д. (см. рис. 2).

### **Выводы**

Таким образом, методами ИК и ЯМР установлено ОН– $\pi$ -взаимодействие 2,6-диизоборнил-4-метилфенола в димерных комплексах (в инертных растворителях) или в сольватных комплексах (в ароматических средах).

В последние десятилетия кроме классической водородной связи ОН...Х выявлена важная роль слабых связей типа ОН... $\pi$ -, СН...О- и СН... $\pi$ -взаимодействий при формировании сложных трехмерных структур биологических молекул [32]. На основании вышеизложенного можно предположить, что высокая биологическая активность 2,6-диизоборнил-4-метилфенола обусловлена, во-первых, биологической активностью изоборнильных групп, во-вторых, высокой антиоксидантной активностью фенола, в-третьих, возможно, его способностью формировать не только классические водородные связи, но и ОН... $\pi$  и  $\pi$ – $\pi$  межмолекулярные связи. Эти предположения требуют экспериментальной проверки.

### **Список источников**

1. Чукичева И.Ю., Кучин А.В. Природные и синтетические терпенофенолы // Российский химический журнал. 2004. № 58. С. 2–37.
2. Гоготов А.Ф., Чукичева И.Ю., Левчук А.А. и др. Пространственно затрудненные терпенофенолы в качестве эффективных ингибиторов термополимеризации пиролизных производств // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 287–294.
3. Кучин А.В., Королева А.А., Федорова И.В. и др. Фенольные антиоксиданты – высокомолекулярные стабилизаторы полимеров и материалов различного назначения // Известия Уфимского научного центра РАН. 2012. № 4. 80–93.
4. Плотников М.Б., Чернышева Г.А., Смольякова В.И. и др. Нейропротекторные эффекты диборнола и механизмы действия при ишемии головного мозга // Вестник РАМН. 2009. № 11. С. 12–17.
5. Чернышева Г.А., Смольякова В.И., Плотников М.Б. и др. Фармакокинетика фенольного антиоксиданта 4-метил-2,6- диизоборнилфенола при внутривенном введении // Экспериментальная и клиническая фармакология. 2011. № 74. С. 20–22.
6. Ученые Сыктывкара и Томска разработали новый препарат для улучшения кровообращения // ТАСС. 2018. 9 авг. URL: <https://nauka.tass.ru/nauka/5443249>
7. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. и др. Кинетические характеристики реакции изоборнилфенолов с пероксирадикалами // Нефтехимия. 2011. Т. 51, № 5. С. 354–359.
8. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. и др. Ингибирующая активность изокамфилзамещенных фенолов и их смесей с 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом в реакции инициированного окисления этилбензола // Журнал физической химии. 2012. Т. 86, № 6. С. 1035–1040.
9. Мазалецкая Л.И., Шелудченко Н.И., Шишкина Л.Н. и др. Третичные аминометилфенолы и метилснбисфенолы с изоборнильными заместителями в реакции с пероксирадикалами этилбензола и дифенилпикрилгидразилом // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 4. С. 584–589.

10. Половинкина М.А., Коляда М.Н., Осипова В.П. и др. Редокс-свойства и антирадикальная активность терпенофенолов // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484, № 5. С. 568–571.
11. Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Чукичева И.Ю. и др. Спектры ЭПР феноксильных радикалов из 2,6-диизоборнил-4-метилфенола // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2012. № 8. С. 1650–1651.
12. Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Кожанов К.А. и др. ЭПР фенольных антиоксидантов с терпеновыми заместителями // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 43, № 7. С. 76–81.
13. Садыков Р.А., Сафина Г.Д., Хурсан С.Л., Кучин А.В. Определение методом спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  термодинамических параметров комплексообразования стерически затрудненных фенолов с растворителями — акцепторами водородной связи // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2022. № 9. С. 1856–1862.
14. Садыков Р.А., Хурсан С.Л. Сравнительный анализ реакционной способности 2,6-диизоборнил- и 2,6-дигретбутил-4-метилфенолов при взаимодействии с пероксильными радикалами // Вестник Башкирского университета. 2022. Т. 27, № 3. С. 595–602.
15. Садыков Р.А., Хурсан С.Л., Суханов А.А., Кучин А.В. Сравнительный анализ кинетики и механизма гибели феноксильных радикалов 2,6-диизоборнил-4-метилфенола и 2,6-дигретбутил-4-метилфенола // Химическая физика. 2023. Т. 42, № 12. С. 3–11.
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика : физико-химические свойства, методика, библиография. М. : Мир, 1976. 541 с.
17. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. et al. Gaussian 09 Rev. C.01. Wallingford, CT, 2009.
18. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98. P. 5648–5652.
19. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. 1988. Vol. 37. P. 785–789.
20. Wachters A.J.H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms // J. Chem. Phys. 1970. Vol. 52. P. 1033–1036.
21. McLean A.D., Chandler G.S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z = 11–18$  // J. Chem. Phys. 1980. Vol. 72. P. 5639–5648.
22. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H–Pu // J. Chem. Phys. 2010. Vol. 132 (15). Art. 154104.
23. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // Chem. Rev. 2005. Vol. 105. P. 2999–3094.
24. Cheeseman J.R., Trucks G.W., Keith T.A., Frisch M.J. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors // J. Chem. Phys. 1996. Vol. 104. P. 5497–5509.
25. Бродский А.И., Походенко В.Д., Куц В.С. Исследование ассоциации спиртов и фенолов методом ЯМР // Успехи химии. 1970. Т. 39, № 5. С. 368–371.
26. Эмсли Дж., Финей Дж., Сатклиф Л. Спектроскопия ЯМР высокого разрешения. М. : Мир, 1969. Т. 2. 468 с.
27. Pople J.A. Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons // J. Chem. Phys. 1956. Vol. 24. Art. 1111.
28. Johnson C.E., Bovey F.A. Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Aromatic Hydrocarbons // The Journal of Chemical Physics. 1958. Vol. 29. P. 1012–1014.
29. Wada S. The Energy of the Intermolecular Interaction between the Proton of the OH Group and the  $\pi$  Electron of Some Compounds // Bull. Chem. Soc. Jap. 1962. Vol. 35. P. 707–710.
30. Meyer E.A., Castellano R.K., Diederich F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition // Angew. Chem. Int. Ed. 2003. Vol. 42 (11). P. 1210–1250.

31. Ze-Fan Yao, Jie-Yu Wang, Jian Pei. Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals // *Crystal Growth & Design*. 2017. Vol. 18 (1). P. 7–15.
32. Nishio M., Umezawa Y., Fantini J. et al. CH- $\pi$  Hydrogen Bonds in Biological Macromolecules // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16. P. 12648–12683.

### References

1. Chukicheva, I. Yu.; Kuchin, A. V. Natural and synthetic terpenophenols. *Russian Chemical Journal*. 2004, 58, 2–37.
2. Gogotov, A. F.; Chukicheva, I. Yu.; Levchuk, A. A. et al. Sterically hindered terpenophenols as effective inhibitors of thermopolymerization in pyrolysis processes. *Chemistry of Plant Raw Materials*. 2011, 4, 287–294.
3. Kuchin, A. V.; Koroleva, A. A.; Fedorova, I. V. et al. Phenolic antioxidants – high molecular weight stabilizers of polymers and materials for various purposes. *Proceedings of the Ufa Scientific Center of the Russian Academy of Sciences*. 2012, 4, 80–93.
4. Plotnikov, M. B.; Chernysheva, G. A.; Smolyakova, V. I. et al. Neuroprotective effects of dibornol and mechanisms of action in cerebral ischemia. *Bulletin of the RAMN*, 2009, 11, 12–17.
5. Chernysheva, G. A.; Smolyakova, V. I.; Plotnikov, M. B. et al. Pharmacokinetics of the phenolic antioxidant 4-methyl-2,6-diisobornylphenol upon intravenous administration. *Experimental and Clinical Pharmacology*. 2011, 74, 20–22.
6. TASS Report. *Scientists from Syktyvkar and Tomsk have developed a new drug to improve blood circulation*. <https://nauka.tass.ru/nauka/5443249> – August 9, 2018.
7. Mazaletskaia, L. I.; Sheludchenko, N. I.; Shishkina, L. N. et al. Kinetic parameters of the reaction of isobornylphenols with peroxy radicals. *Oil Chemistry*. 2011, 51, 5, 354–359.
8. Mazaletskaia, L. I.; Sheludchenko, N. I.; Shishkina, L. N. et al. Inhibiting activity of isocamphyl substituted phenols and their mixtures with 2,6-di-tert-butylphenol in the initiated oxidation of ethylbenzene. *Journal of Physical Chemistry*. 2012, 86, 6, 1035–1040.
9. Mazaletskaia, L. I.; Sheludchenko, N. I.; Shishkina, L. N. et al. Tertiary aminomethylphenols and methylene bisphenols with isobornyl substituents in the reaction with diphenylpicrylhydrazyl and peroxy radicals in ethylbenzene. *Journal of Physical Chemistry*. 2013, 87, 4, 584–589.
10. Polovinkina, M. A.; Kolyada, M. N.; Osipova, V. P. et al. Redox properties and antiradical activity of terpenophenols. *Reports of the Russian Academy of Sciences*. 2019, 484, 5, 568–571.
11. Sadikov, R. A.; Safina, G. D.; Chukicheva, I. Yu. et al. ESR spectra of phenoxyl radicals derived from 2,6-diisobornyl-4-methylphenol. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series of Chemistry*, 2012, 8, 1650–1651.
12. Sadikov, R. A.; Safina, G. D.; Kozhanov, K. A. et al. EPR of phenolic antioxidants with terpene substituents. *Butlerov Communications*. 2015, 43, 7, 76–81.
13. Sadikov, R. A.; Khursan, S. L.; Kuchin, A. V. Thermodynamic parameters of complexation of sterically hindered phenols with hydrogen bond acceptor solvents: determination by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. *Proceedings of the Russian Academy of Sciences. Series of Chemical Sciences*. 2022, 9, 1856–1862.
14. Sadikov, R. A.; Khursan, S. L. Comparative analysis of the reactivity of 2,6-diisobornyl- and 2,6-ditert-butyl-4-methylphenols in the interaction with peroxy radicals. *Bulletin of Bashkir University*. 2022, 27, 3, 595–602.
15. Sadikov, R. A.; Khursan, S. L.; Sukhanov, A. A.; Kuchin, A. V. Comparative analysis of the kinetics and mechanism of death of phenoxyl radicals of 2,6-diisobornyl-4-methylphenol and 2,6-ditertbutyl-4-methylphenol. *Chemical Physics*. 2023, 42, 12, 3–11.
16. Gordon, A.; Ford, R. *The Chemist's Companion. A Handbook of Practical Data, Techniques, and References*. Moscow: Mir, 1976, 443 and 438.

17. Frisch M. J.; Trucks G. W.; Schlegel H. B. et al. *Gaussian 09 Rev. C.01*. Wallingford, CT, 2009.
18. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98, 5648–5652.
19. Lee C.; Yang W.; Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 1988, 37, 785–789.
20. Wachters A. J. H. Gaussian basis set for molecular wavefunctions containing third-row atoms. *J. Chem. Phys.*, 1970, 52, 1033–1036.
21. McLean A. D., Chandler G. S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$ . *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 5639–5648.
22. Grimme S.; Antony J.; Ehrlich S.; Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(15), 154104.
23. Tomasi J.; Mennucci B.; Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models. *Chem. Rev.*, 2005, 105, 2999–3094.
24. Cheeseman J. R.; Trucks G. W.; Keith T. A.; Frisch M. J. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *J. Chem. Phys.*, 1996, 104, 5497–5509.
25. Brodsky, A. I., Pokhodenko, V. D., Kuts, V. S. Investigation of the Association of Alcohols and Phenols by the NMR Method. *Advances in Chemistry*. 1970, 39, 5, 368–371.
26. Emsley, J., Finey, J., Satcliffe, L. *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Volume 2*. Moscow: Mir, 1969, 468 p.
27. Pople J. A. Proton Magnetic Resonance of Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* 1956, 24, 1111.
28. Johnson C. E.; Bovey F. A. Calculation of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Chemical Physics*. 1958. 29, 1012–1014.
29. Wada S. The Energy of the Intermolecular Interaction between the Proton of the OH Group and the  $\pi$  Electron of Some Compounds. *Bull. Chem. Soc. Jap.* 1962, 35, 707–710.
30. Meyer E. A.; Castellano R. K.; Diederich F. Interactions with Aromatic Rings in Chemical and Biological Recognition. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, 42, 11, 1210–1250.
31. Ze-Fan Yao; Jie-Yu Wang; Jian Pei. Control of  $\pi$ - $\pi$  Stacking via Crystal Engineering in Organic Conjugated Small Molecule Crystals. *Crystal Growth & Design*. 2017, 18, 1, 7–15.
32. Nishio M.; Umezawa Y.; Fantini J.; Weiss M.S.; Chakrabarti P. CH- $\pi$  Hydrogen Bonds in Biological Macromolecules. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16, 12648–12683.

**Информация об авторах:**

**Садыков Раис Асхатович** – доктор химических наук, старший научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: epr\_gr@anrb.ru

**Сафина Гульназ Дамировна** – старший инженер Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: safiina@ Rambler.ru

**Хурсан Сергей Леонидович** – доктор химических наук, профессор, зам. директора по научной работе, заведующий лабораторией, главный научный сотрудник Уфимского института химии Уфимского федерального исследовательского центра РАН (Уфа, Россия). E-mail: khursansl@anrb.ru

**Кучин Александр Васильевич** – доктор химических наук, академик РАН, зав. лабораторией, главный научный сотрудник Института химии Коми научного центра РАН (Сыктывкар, Россия). E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

**Sadykov Rais A.** – Doctor of Chemical Sciences, Senior Researcher, Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: epr\_gr@anrb.ru

**Safina Gulnaz D.** – Senior Engineer, Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: safiina@rambler.ru

**Khursan Sergey L.** – Doctor of Chemical Sciences, Professor, Deputy Director for Research, Head of Laboratory, Chief Researcher, Ufa Institute of Chemistry of the Ufa Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (Ufa, Russia). E-mail: khursansl@anrb.ru

**Kuchin Alexander V.** – Doctor of Chemical Sciences, Academician of the Russian Academy of Sciences, Head of Laboratory, Chief Researcher, Institute of Chemistry of the Komi Federal Research Centre of the Russian Academy of Sciences (*Syktuykar, Russia*). E-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*The article was submitted 29.05.2024; accepted for publication 05.11.2024*  
*Статья поступила в редакцию 29.05.2024; принята к публикации 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 542.61  
doi: 10.17223/24135542/35/15

## **Экстракционная система на основе N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины для разделения f-элементов из многокомпонентных азотнокислых растворов**

**Алфия Минеровна Сафиулина<sup>1</sup>, Алексей Владимирович Лизунов<sup>2</sup>,  
Евгений Иосифович Горюнов<sup>3</sup>, Валерий Кузмич Брель<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup> *Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. А.А. Бочвара, Москва, Россия*

<sup>1</sup> *Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия*

<sup>3,4</sup> *Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия*

<sup>1</sup> *amsafulina@bochvar.ru*

<sup>2</sup> *avlizunov@bochvar.ru*

<sup>3</sup> *evg.gorynov@yandex.ru*

<sup>4</sup> *v-brel@mail.ru*

**Аннотация.** Исследована экстракция актинидов и лантанидов при использовании производных фосфорилмочевин из азотнокислых растворов на фоне нитратов Fe(III), Ni(II), Cr(III), Zr(IV) и др. Продемонстрирована возможность использования N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины для эффективного экстракционного разделения актинидов и лантанидов из растворов переработки ОЯТ. Предложена принципиальная технологическая схема.

**Ключевые слова:** экстракция, нейтральные фосфорорганические соединения, фосфорилмочевины, актиниды, лантаниды

**Для цитирования:** Сафиулина А.М., Лизунов А.В., Горюнов Е.И., Брель В.К. Экстракционная система на основе N-дифенилфосфорил-N'-n-октилмочевины для разделения f-элементов из многокомпонентных азотнокислых растворов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 192–200. doi: 10.17223/24135542/35/15

Original article  
doi: 10.17223/24135542/35/15

## **Extraction system based on N-diphenylphosphoryl-N'-n-octylurea for the separation of f-elements from multicomponent nitric acid solutions**

**Alfiya M. Safiulina<sup>1</sup>, Alexey V. Lizunov<sup>2</sup>,  
Evgenii I. Goryunov<sup>3</sup>, Valery K. Brel<sup>4</sup>**

<sup>1,2</sup> *JSC Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar, Moscow, Russia*

<sup>1</sup> *Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia*

<sup>3,4</sup> *Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds  
of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

<sup>1</sup> *amsafulina@bochvar.ru*

<sup>2</sup> *avlizunov@bochvar.ru*

<sup>3</sup> *evg.goryunov@yandex.ru*

<sup>4</sup> *v-brel@mail.ru*

**Abstract.** The extraction of actinides and lanthanides using phosphorylurea derivatives from nitric acid solutions in presence of the background of nitrates Fe(III), Ni(II), Cr(III), Zr(IV), etc. has been studied. The possibility of using N-diphenylphosphoryl-N'-n-octylurea for efficient extraction separation of actinides and lanthanides from SNF reprocessing solutions has been demonstrated. A basic technological scheme is proposed.

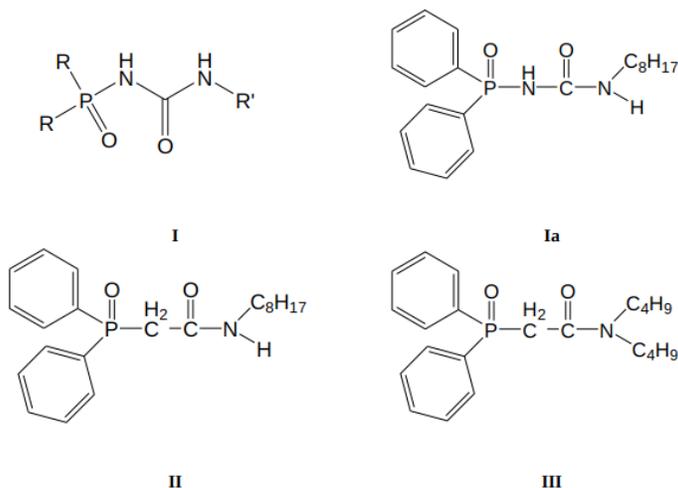
**Keywords:** extraction, neutral organophosphorus compounds, phosphorylureas, actinides, lanthanides

**For citation:** Safulina, A.M., Lizunov, A.V., Goryunov, E.I., Brel, V.K. Extraction system based on N-diphenylphosphoryl-N'-n-octylurea for the separation of f-elements from multicomponent nitric acid solutions. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 192–200. doi: 10.17223/24135542/35/15

## Введение

Долгоживущие радионуклиды, присутствующие в высокоактивных отходах (ВАО), образующихся после переработки отработавшего ядерного топлива, представляют собой серьезную экологическую проблему. ВАО обычно содержат неэкстрагированные U, Pu и основную часть минорных актинидов (МА), таких как Am, Np, Cm. При развитии стратегии фракционирования ВАО предусматривается экстракционное выделение минорных актинидов, в особенности Am(III) и Cm(III). Проведение многолетних систематических исследований в области экстракции актинидов и лантанидов дает основание полагать, что наиболее эффективными и избирательными экстрагентами являются фосфорорганические соединения (ФОС) [1]. Однако известный три-*n*-бутилфосфат, который используется при переработке отработавшего ядерного топлива, непригоден для извлечения минорных актинидов из ВАО. С этой целью были разработаны бидентатные фосфорорганические экстрагенты на основе амидов и оценено извлечение актинидов и лантанидов из ВАО [2–5].

Ранее было установлено, что N-(диорганилфосфорил)мочевины  $R_2P(O)NHC(O)NHR'$  (**I**), преимущественно N-дифенилфосфорилмочевины (**Ia**, R = Ph), обладают высокой экстракционной способностью к *f*-элементам из азотнокислых растворов в широком диапазоне концентраций [6–8]. На экстракционную способность фосфорилмочевин оказывает влияние также природа заместителей у терминального атома азота. Были исследованы N-(дифенилфосфорил)-N'-*n*-алкил( $C_6$ – $C_{10}$ ) мочевины  $Ph_2P(O)NHC(O)NHC_nH_{2n+1}$  ( $n = 6$ – $10$ ) и показано, что наибольшей экстракционной способностью к *f*-элементам обладает N'-*n*-октильное производное (**Ia**) [6].



В настоящей работе исследовали экстракционную способность N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевины (**Ia**) по отношению к *f*-элементам в присутствии солей различных металлов, имитирующих продукты деления и коррозии оборудования в форме нитратов.

### Методы

Для проведения экспериментов по экстракции актинидов и лантанидов растворами **Ia** в хлороформе использовали модельный раствор, имитирующий состав ВАО. Для приготовления модельного раствора использовали имитаторы продуктов деления и коррозии оборудования в форме нитратов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\Sigma\text{Ln}^{3+}$ . Молибден вводили в виде полимолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , нитрат циркония  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  готовили кипячением в течение 72 ч  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в концентрированной азотной кислоте с обратным холодильником с последующим отделением нерастворившегося осадка [9, 10]. При приготовлении исходного модельного раствора ВАО использовали соли «хч». В модельный раствор вводили нитрат  $\text{UO}_2^{2+}$  путем растворения ГСО 8363–2003  $\text{U}_3\text{O}_8$ , аттестованного на содержание урана  $84,784 \pm 0,016\%$  в концентрированной азотной кислоте при нагревании, а также  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («хч»).

При исследовании экстракции металлов в качестве растворителя использовали хлороформ («хч»); экстрагент N-дифенилфосфорил-N'-*n*-октилмочевину (**Ia**) синтезировали по методике [11].

Исследование экстракции катионов металлов проводили в статических условиях при соотношении объемов органической и водной фаз 1:1 и температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ . Фазы перемешивали в ротационном смесителе в течение 15 мин (80 об/мин). Этого времени было достаточно для установления равновесия в системе, что подтверждено контрольным опытом с 120-минутным контактированием фаз. Фазы разделяли центрифугированием, после разделения фаз отбирали пробы на анализ. Анализ элементного состава проводили

методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС с использованием прибора Agilent 7500ce (Agilent Technologies Inc., США). Анализ состава органической фазы не проводили. Концентрацию азотной кислоты определяли только в водной фазе потенциометрическим титрованием раствором NaOH с использованием автоматического титратора T50 Mettler Toledo.

Для каждой концентрации проводили не менее пяти независимых опытов. Суммарная погрешность результатов составила ~ 20%, учитывая неисключенную и случайную составляющие. Соответственно, доверительный интервал определяемых концентраций металлов в эксперименте составляет 0,002 ммоль/л.

Коэффициенты распределения при экстракции катиона металла определяют как отношение равновесной его концентрации в органической фазе к водной ( $D = [M]_{\text{орг}}/[M]_{\text{aq}}$ ).

## Результаты

Для сопоставления экстракционной способности **Ia**, наиболее эффективного представителя этого класса соединений [6, 7, 11], представителями карбамоилфосфиноксидов – дифенил(N-n-октилкарбамоилметил) **II** и дифенил(N-,N-дибутилкарбамоилметил)-фосфиноксидом **III** провели экстракцию урана(VI) и тория(IV) в одинаковых условиях эксперимента. В табл. 1 показано, что фосфорилмочевина **Ia** является более эффективным экстрагентом как для урана(VI), так и для тория(IV) по сравнению с приведенными фосфиноксидами. Этот эффект наиболее выражен при экстракции урана(VI).

Таблица 1

**Экстракция урана(VI) и тория(IV) 0,05 моль/л растворами лигандов Ia, II и III в хлороформе из 2,81 моль/л азотной кислоты**

Соединение	<i>D</i>	
	U(VI)	Th(IV)
Ia	70	24
II	4,5	19
III	1,3	1,8

Одной из ключевых характеристик, определяющих применимость того или иного экстрагента для эффективного обращения с кислыми радиоактивными отходами, является его избирательность по отношению к целевым *f*-элементам на фоне присутствующих в этих отходах солей других металлов, таких как Fe(III), Ni(II) и Cr(III). К сожалению, «фоновая» неселективная экстракция *f*-элементов характерна для многих известных экстрагентов, включая карбамоилметилфосфиноксиды. В связи с этим важно было определить степень селективности новых фосфорорганических экстрагентов – N-дифенилфосфорилированных мочевины.

Для определения селективности **Ia** использовался 0,1 моль/л раствор этого экстрагента в хлороформе для извлечения Eu(III) из 3 моль/л HNO<sub>3</sub> на фоне

различных солей металлов. Обнаружено, что, несмотря на присутствие солей различных металлов, степень извлечения Eu(III) остается высокой (98%) при определенных концентрациях солей. Так, для железа(III), алюминия, никеля(II) и хрома(III) эта концентрация составляет 0,1 моль/л, для кальция и магния – 1 моль/л (табл. 2).

Таблица 2

**Экстракция европия(III) 0,1 моль/л растворами Ia и II из азтнокислых сред в присутствии Fe(III), Al(III), Ni(II), Cr(III), Ca(II) и Mg(II) в диапазоне концентраций от 0,04 до 1 моль/л**

С <sub>ННОЗ</sub> , моль/л	D <sub>Eu</sub>	
	Ia	II
0,5	2,0	0,03
1,0	5,2	0,04
2,0	34	0,06
3,0	51	0,11
4,0	48	0,09
5,0	46	0,07

Далее исследовали экстракцию U(VI), Th(IV) и ΣLn(III) 0,05 моль/л раствором **Ia** в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 моль/л) в присутствии примесных элементов (табл. 3).

Таблица 3

**Экстракция U(VI), Th(IV), La(III), и ΣLn(III) 0,05 моль/л раствором Ia в хлороформе из модельного азотнокислого раствора (2,5 моль/л) в присутствии примесных элементов**

Металл	Содержание металла в водной фазе, г/л		Степень извлечения, %
	До экстракции	После экстракции	
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	0,3	0,004	98,7
Th <sup>4+</sup>	0,005	0,0002	96
ΣLn(III)	2,000	0,063	96,8
Fe <sup>3+</sup>	5,0	4,9	1,96
Zr <sup>4+</sup>	0,2	0,19	2
Mo <sup>4+</sup>	0,2	0,19	2
Al <sup>3+</sup>	10,0	9,800	1,96
Ni <sup>2+</sup>	3,0	2,940	1,97
Cr <sup>3+</sup>	1,0	0,98	2
Mn <sup>2+</sup>	1,0	0,9	2
Ca <sup>2+</sup>	2,0	1,96	1,95
Na <sup>+</sup>	10,0	9,8	1,96

При анализе равновесной водной фазы выявили, что при использовании фосфорилмочевины **Ia** солеобразующие элементы извлекаются незначительно, в то время как U(VI), Th(IV) и ΣLn(III) в присутствии этих элементов экстрагируются практически полностью, что подтверждает высокую эффективность и селективность фосфорилмочевины **Ia** (табл. 3).

**Резэкстракция.** Важным этапом схемы выделения радиоактивных элементов является их резэкстракция. Показано, что в случае N-дифенилфосфорил-

*N'*-*n*-октилмочевины полная реэкстракция U(VI), Th(IV), Am(III) и Eu(III) достигается в одну стадию действием 10%-ного раствора гидрокарбоната аммония или 0,2%-ного раствора оксиэтилиденбисфосфоновой кислоты при отношении объемов фаз 1:1 за 3 мин.

Наряду с вышеописанным способом реэкстракция U(VI), Th(IV) и Eu(III) может быть осуществлена растворами HNO<sub>3</sub> до ≤ 1 М (рис. 1). Для полного извлечения металлов, экстрагированных в органическую фазу, если отсутствует задача их разделения, достаточно проконтактировать нагруженную органическую фазу с 0,1 М раствором азотной кислоты. В случае реализации процесса фракционирования в многостадийном динамическом режиме при реэкстракции оптимальным является применение 0,5 М раствора азотной кислоты. В этом случае удастся извлечь примерно 26% U(VI) и 71% Eu(III), а также около 67% Th(IV), что подтверждает возможность фракционирования *f*-элементов на стадии реэкстракции.

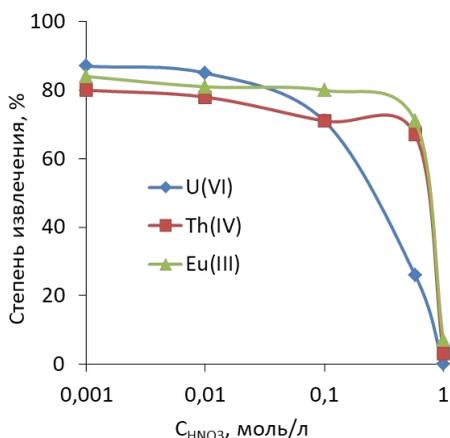


Рис. 1. Реэкстракция U(VI), Th(IV) и Eu(III) из нагруженной органической фазы после экстракции лигандом **Ia** растворами азотной кислоты разной концентрации. Условия экстракции: C<sub>орг(Ia)</sub> = 0,05 М в CHCl<sub>3</sub>, C<sub>вод(HNO<sub>3</sub>)</sub> = 2,5 М, C<sub>исх(M)</sub> = 1 мМ

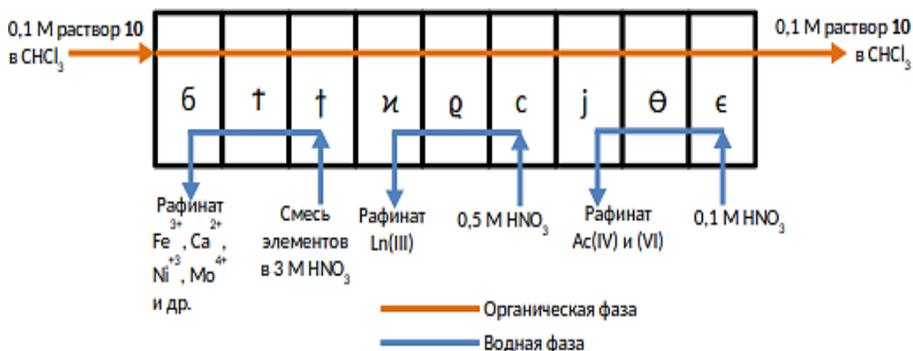


Рис. 2. Схема экстракционного группового фракционирования элементов

На основании проведенных исследований предложена схема экстракционного группового фракционирования элементов. Схема включает три этапа: экстракцию, промывку, реэкстракцию, с выделением фракции солеобразующих элементов на стадии экстракции, продукта трехвалентных лантанидов на стадии промывки, и при реэкстракции получаем продукт, содержащий актиниды (рис. 2).

Таким образом, продемонстрирована возможность использования бидентатных экстрагентов класса фосфорилмочевин для эффективного извлечения ценных целевых компонентов из растворов ВАО при переработке ОЯТ. Полученные результаты могут быть рекомендованы для разработки новой промышленной технологии обращения с радиоактивными отходами.

#### Список источников

1. Розен А.М., Крупнов Б.В. Зависимость экстракционной способности органических соединений от их строения // *Успехи химии*. 1996. № 65 (11). С. 1052–1079. doi: 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
2. Löfström-Engdahl E., Aneheim E., Ekberg Ch. et al. Extraction thermodynamics of Am(III) and Eu(III) using CyMe4-BTBP in various organic diluents // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014. Vol. 76. P. 64–69. doi: 10.1016/j.jct.2014.03.004
3. Ansari S.A., Pathak P., Mohapatra P.K., Manchanda V.K. Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes // *Separation & Purification Reviews*. 2011. Vol. 40 (1). P. 43–76. doi: 10.1080/15422119.2010.545466
4. Musikas C. Solvent extraction for the chemical separations of the 5-f-elements // *Inorg. Chim. Acta*. 1987. Vol. 140. P. 197–206. doi: 10.1016/S0020-1693(00)81087-7
5. Kolarik Z., Mülllich U. Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-substituted benzimidazoles // *Solvent Extraction Ion Exchange*. 1997. Vol. 15 (3). P. 361–379. doi: 10.1080/07366299708934483
6. Тананаев И.Г., Летюшов А.А., Сафиулина А.М. и др. Стратегия поиска новых высокоэффективных фосфорорганических экстрагентов для концентрирования радионуклидов // *Доклады Академии наук*. 2008. Т. 422, № 6. С. 762–766. doi: 10.1134/S0012500808100054
7. Safiulina A.M., Goryunov E.I., Letyushov A.A. et al. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas // *Mendelev Communications*. 2009. Vol. 19. P. 263–265. doi: 10.1016/j.mencom.2009.09.010
8. Горюнов Е.И., Баулина Т.В., Горюнова И.Б. и др. N-алкил-N'-[(алкил/арил)(алкокси/арокси)фосфорил]мочевины: синтез и экстракционные свойства по отношению к f-элементам // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2014. № 1. С. 141–148. doi: 10.1007/s11172-014-0408-y
9. Кашеев В.А., Логунов М.В., Шадрин А.Ю. и др. Стратегия фракционирования ВАО от переработки ОЯТ // *Радиоактивные отходы*. 2022. № 2 (19). С. 6–16. doi: 10.25283/2587-9707-2022-2-6-16.
10. Сафиулина А.М., Аняшев А.В., Лизунов А.В. и др. Экспериментальное моделирование извлечения технеция(VII) из рафинатов после экстракционной переработки ОЯТ // *Журнал неорганической химии*. 2020. № 65 (12). С. 1697–1704. doi: 10.1134/S0036023620120141
11. Моргалюк В.П., Сафиулина А.М., Тананаев И.Г. и др. N-дифенилфосфорил-N'-алкилмочевины – новый тип экстрагентов для концентрирования актинидов // *Доклады Академии наук*. 2005. Т. 403, № 2. С. 201–204. doi: 10.1007/s10631-005-0052-z

## References

1. Rozen A.M.; Krupnov B.V. Dependence of the extraction ability of organic compounds on their structure. *Russian Chemical Reviews*. 1996, 65, 11, 973-1000. DOI: 10.1070/RC1996v065n11ABEH000241
2. Löfström-Engdahl E.; Aneheim E.; Ekberg Ch. et al. Extraction thermodynamics of Am(III) and Eu(III) using CyMe4-BTBP in various organic diluents. *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014, 76, 64-69. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.03.004>
3. Ansari S.A.; Pathak P.; Mohapatra P.K.; Manchanda V.K. Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes. *Separation & Purification Reviews*. 2011; 40, 1, 43-76. <https://doi.org/10.1080/15422119.2010.545466>
4. Musikas C. Solvent extraction for the chemical separations of the 5-f elements. *Inorg. Chim. Acta*. 1987, 140, 197-206. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)81087-7](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)81087-7)
5. Kolarik Z.; Müllich U. Extraction of Am(III) and Eu(III) by 2-substituted benzimidazoles. *Solvent Extraction Ion Exchange*. 1997, 15(3), 361-379. <https://doi.org/10.1080/07366299708934483>
6. Tananaev I.G.; Letyushov A.A.; Safiulina A.M. et al. Search strategy for new efficient organophosphorus extractants for concentrating radionuclides. *Doklady Chemistry*. 2008, 422(2), 260-264. DOI: 10.1134/S0012500808100054
7. Safiulina A.M.; Goryunov E.I.; Letyushov A.A. et al. Effect of anomalous aryl strengthening in the series of N-phosphorylureas. *Mendeleev Communications*. 2009, 19, 263-265. DOI: 10.1016/j.mencom.2009.09.010
8. Goryunov E.I.; Baulina T.V.; Goryunova I.B. et al. N-Alkyl-N'-[(alkyl/aryl)(alkoxy/aroxy)-phosphoryl]ureas: synthesis and extraction properties toward f-elements. *Russian Chemical Bulletin*. 2014, 63(1), 141-148. DOI: 10.1007/s11172-014-0408-y
9. Kashcheev V.A.; Logunov M.V.; Shadrin A.Yu. et al. Strategy for the fractionation of HLW from SNF reprocessing. *Radioactive Waste*. 2022, 2(19), 6-16. DOI: 10.25283/2587-9707-2022-2-6-16
10. Safiulina A.M.; Anan'ev A.V.; Lizunov A.V. et al. Experimental Modeling of Technetium(VII) Recovery from Raffinates after Extractive Reprocessing of Spent Nuclear Fuel. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2020, 65(12), 1928-1934. DOI: 10.1134/S0036023620120141
11. Morgalyuk V.P.; Safiulina A.M.; Tananaev I.G. et al. N-diphenylphosphoryl-N'-alkylureas as a new type of extractants for actinide preconcentration. *Doklady Chemistry*. 2005, 403(1-3), 126-128. DOI: 10.1007/s10631-005-0052-z

### **Информация об авторах:**

**Сафиулина Алфия Минеровна** – доцент, кандидат химических наук, старший научный сотрудник Высокотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов им. А.А. Бочвара (Москва, Россия); доцент РХТУ им. Д.И. Менделеева Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева (Москва, Россия). E-mail: amsafiulina@bochvar.ru

**Лизунов Алексей Владимирович** – кандидат технических наук, директор отделения Высокотехнологического научно-исследовательского института неорганических материалов им. А.А. Бочвара (Москва, Россия). E-mail: avlizunov@bochvar.ru

**Горюнов Евгений Иосифович** – старший научный сотрудник Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва, Россия). E-mail: evg.goryunov@yandex.ru

**Брель Валерий Кузмич** – доктор химических наук, заведующий лабораторией фосфорорганических соединений Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (Москва, Россия). E-mail: v-brel@mail.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

***Information about the authors:***

**Safiulina Alfiya M.** – Candidate of chemical sciences, senior researcher of JSC Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar (Moscow, Russia); Associate Professor in Mendeleev University of Chemical Technology of Russia (Moscow, Russia). E-mail: amsafiulina@bochvar.ru

**Lizunov Alexey V.** – Candidate of Technical Sciences, Director of the department of JSC Advanced Research Institute of Inorganic Materials named after Academician A.A. Bochvar (Moscow, Russia). E-mail: avlizunov@bochvar.ru

**Goryunov Evgenii I.** – Senior Researcher of Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia). E-mail: evg.goryunov@yandex.ru

**Brel Valery K.** – Doctor of Chemical Sciences, Head of the Laboratory of Organophosphorus Compounds of Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia). E-mail: v-brel@mail.ru

***Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.***

***The authors declare no conflicts of interests.***

*The article was submitted 10.06.2024; accepted for publication 05.11.2024  
Статья поступила в редакцию 10.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*

Научная статья

УДК 66.017

doi: 10.17223/24135542/35/16

## **Исследование влияния гидролизата коллагена на адгезию фибробластов на поверхности полилактидных пленок**

**Нина Федоровна Тимофеева<sup>1</sup>, Светлана Федоровна Артахина<sup>2</sup>,  
Анна Ильинична Исакова<sup>3</sup>, Айталипа Алексеевна Охлопкова<sup>4</sup>,  
Наталья Николаевна Петрова<sup>5</sup>**

*1, 2, 3, 4, 5 Северо-Восточный федеральный университет  
им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия*

*<sup>1</sup> ninakswan@mail.ru*

*<sup>2</sup> isf1990@mail.ru*

*<sup>3</sup> isa.a1@mail.ru*

*<sup>4</sup> okhlopkova@yandex.ru*

*<sup>5</sup> pnn2002@mail.ru*

**Аннотация.** Одним из наиболее перспективных подходов в лечении больных с обширными поражениями кожных покровов является создание искусственного аналога дермы, способного стать структурной основой так называемых тканеинженерных конструкций на основе биологических и / или синтетических матриц и клеточного компонента. Разработка и внедрение в клиническую практику новых биотехнологических аналогов (эквивалентов) тканей и органов, в частности эквивалентов кожи человека, призванных временно или постоянно заменять поврежденные или разрушенные ткани, с использованием фибробластов и кератиноцитов человека остаются актуальной задачей регенеративной медицины.

В данной работе рассматриваются получение и модификация поверхности полилактидных (ПЛА) пленок с использованием гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря северных рыб, для повышения адгезии фибробластов на пленках. По результатам физико-механических исследований установлено, что лучшими прочностными характеристиками обладают пленки толщиной 10 мкм. Повышение модуля упругости при растяжении при такой толщине пленок связано с формированием более уплотненной структуры, характеризующейся упорядоченным расположением структурных элементов. Выявлено, что клетки на поверхности ПЛА не только прикрепляются, но и активно разрастаются, несмотря на относительную гидрофобность полимера. Однако наблюдалось неравномерное прикрепление фибробластов на поверхности полилактидных пленок. Пролиферация клеток выражена больше по краям пленки, нежели в центре. Разработана методика нанесения гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря северных рыб, на поверхность полилактидных пленок, что способствовало повышению адгезии клеточной культуры на поверхности матриц.

**Ключевые слова:** полилактид, коллаген, фибробласты, адгезия, биосовместимость

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (госзадание № FSRG-2023-0026 «Разработка физико-химических и технологических основ создания полифункциональных

полимерных композитов и наноматериалов в интересах развития Арктической зоны РФ»).

**Для цитирования:** Тимофеева Н.Ф., Артахинова С.Ф., Исакова А.И., Охлопкова А.А., Петрова Н.Н. Исследование влияния гидролизата коллагена на адгезию фибробластов на поверхности полилактидных пленок // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 201–212. doi: 10.17223/24135542/35/16

Original article

doi: 10.17223/24135542/35/16

## **Study of the effect of collagen hydrolyzate on the adhesion of fibroblasts on the surface of polylactide films**

**Nina F. Timofeeva<sup>1</sup>, Svetlana F. Artakhinova<sup>2</sup>, Anna I. Isakova<sup>3</sup>,  
Aitalina A. Okhlopkova<sup>4</sup>, Natalia N. Petrova<sup>5</sup>**

*<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup> M.K. Ammosov North-Eastern Federal University, Yakutsk, Russia*

*<sup>1</sup> ninakswan@mail.ru*

*<sup>2</sup> isf1990@mail.ru*

*<sup>3</sup> isa.a1@mail.ru*

*<sup>4</sup> okhlopkova@yandex.ru*

*<sup>5</sup> pnn2002@mail.ru*

**Abstract.** One of the most promising approaches in treating patients with extensive skin damage is the creation of an artificial dermis analogue capable of serving as a structural basis for so-called tissue engineering structures (TESS) based on biological and/or synthetic matrices and cellular components. The development and introduction into clinical practice of new biotechnological analogs (equivalents) of tissues and organs, including human skin equivalents (SE), designed to temporarily or permanently replace damaged or destroyed tissues using human fibroblasts and keratinocytes, remains an urgent task for regenerative medicine.

In this study, we consider the production and modification of polylactic acid (PLA) film surfaces using collagen hydrolysate obtained from the swim bladder of northern fishes with alkali-salt hydrolysis followed by freeze-drying to increase fibroblast adhesion to the films. According to the results of physical and mechanical studies, it was found that the films with a thickness of 10 microns have the highest strength characteristics. An increase in elastic modulus at stretching from greater thickness to lesser is explained by the fact that PLA films with a thickness of 10 microns have a more compact structure characterized by an ordered arrangement of structural formations. It was revealed that cells not only attach to the surface of PLA but also actively grow despite the relative hydrophobicity of the polymer. However, uneven attachment of fibroblasts to the surface of polylactic acid films was observed. Cell proliferation is more pronounced at the edges of the film than in the center. A method has been developed for applying collagen hydrolysate obtained from the swim bladder of northern fish to the surface of polylactic acid films, which contributes to increased cell culture adhesion to the matrix.

**Keywords:** polylactide, collagen, fibroblasts, adhesion, biocompatibility

**Acknowledgments:** The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (state task No. FSRG-2023-0026 “Development of physical, chemical and technological founda-

tions for the creation of multifunctional polymer composites and nanomaterials in the interests of the development of the Arctic zone of the Russian Federation”).

**For citation:** Timofeeva, N.F., Artakhinova, S.F., Isakova, A.I., Okhlopkova, A.A., Petrova N.N. Study of the effect of collagen hydrolyzate on the adhesion of fibroblasts on the surface of polylactide films. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 201–212. doi: 10.17223/24135542/35/16

## Введение

Общими требованиями к подложкам для эквивалентов кожи (ЭК) человека являются биологическая и токсикологическая безопасность, эффективность, отсутствие иммуногенности, биodeградируемость и биосовместимость. Желательно, чтобы матрикс разлагался в организме со скоростью, сопоставимой со скоростью роста новых тканей, с образованием нетоксичных соединений, которые могли бы вовлекаться в процессы метаболизма или без труда выводиться из организма [1].

Один из наиболее перспективных из биорезорбируемых материалов синтетического происхождения в качестве подложки для ЭК – полилактид (ПЛА). Полилактид – биосовместимый, термопластичный, биоразлагаемый алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота [2]. Преимущества полилактида: биodeградация, биосовместимость, нетоксичность, отсутствие раздражающего и аллергического эффектов, что определяет актуальность изготовления из него различных медицинских изделий [3]. Поэтому, обладая биосовместимостью и биоразлагаемостью, полимер активно применяется в стоматологии, хирургии, травматологии и ортопедии, а также в качестве хирургических шовных нитей. Несмотря на все достоинства ПЛА, в экспериментах с прямым контактом этого материала и клеток установлено, что вследствие своей высокой гидрофобности полилактидные матрицы обладают низкой адгезией по отношению к клеткам. Поэтому для более активной пролиферации клеток требуется проведение дополнительных модификаций полимера. Разработка матриц для использования в тканевой инженерии требует тщательного выбора свойств, таких как механические характеристики, пористость и биоразложение. Свойства поверхности матриц – важные критерии, поскольку они влияют на адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток. Известно, что адгезия клеток к поверхности биоматериала является ключевым требованием для выживания клеток, поскольку неприлипшие клетки будут погибать (аноикис) путем апоптоза [4].

Различные модификации матриц из ПЛА другими природными или синтетическими полимерами, такими как коллаген, гликозаминогликаны, хитозан, поликапролактон и сополимер молочной и гликолевой кислот, используют для увеличения биостабильности, повышения уровня адгезии и пролиферации фибробластов для выращивания клеточного монослоя на поверхности ПЛА, а также для продления клинической долговечности трансплантата [5, 6].

Дермальные фибробласты продуцируют все основные компоненты межклеточного матрикса – коллаген, гликозаминогликаны, протеогликианы, а также отвечают за непрерывный процесс ремоделирования матрикса [7]. Фибробласты легко выделять и технологически просто выращивать, в то же время они являются активным клеточным компонентом, способны структурировать коллаген дермы, стимулировать грануляцию ран и секретировать ряд факторов роста, ускоряющих регенерацию кожи. Неудивительно, что дермальные эквиваленты с фибробластами получили широкое распространение во всем мире [8].

Коллаген является основным белком внеклеточного матрикса дермального слоя. Медико-биологические свойства коллагена – способность ускорять заживление ран, усиливать адгезию тромбоцитов и вызывать гемостаз, выступать естественным субстратом для миграции клеток кожи пациента при отсутствии антигенности – обусловили его широкое применение в реконструктивной хирургии. В данной работе был использован новый источник коллагена – коллаген из плавательного пузыря северных видов рыб промыслового значения, таких как омуль (*Coregonidae*) [9–11]. Такой коллаген отличается богатым аминокислотным составом [12], экологичностью вследствие отсутствия тяжелых металлов [13]. Биосовместимость с живыми организмами была проверена на подопытных животных в цикле работ, в которых гидролизат коллагена из плавательного пузыря северных рыб был использован в качестве ранозаживляющего средства [14, 15].

Цель работы – разработка и исследование модифицированных матриксов на основе полилактида и гидролизата коллагена, оценка адгезии клеточной культуры в зависимости от морфологии полилактидных пленок.

### Материалы и методы

Объектом исследования выступает полилактид NatureWorks 4043D (NatureWorks, США). Данный полимер представляет собой полупрозрачные гранулы белого цвета с плотностью 1,238 г/см<sup>3</sup>.

В качестве модификатора выбран гидролизат коллагена (ГК), полученный из плавательного пузыря северных рыб (омуля). Выбор модификатора обусловлен тем, что рыбный коллаген является сложным структурным белком, который относится к I типу коллагена. Данный тип коллагена наиболее распространен в организме человека, и, в отличие от существующих аналогов бычьего или свиного коллагена, рыбный коллаген всасывается практически в 1,5 раза эффективнее белков животного происхождения.

ГК омуля был получен с помощью щелочно-солевого гидролиза с последующей сублимационной сушкой [9]. Данный метод гидролиза был использован ввиду его преимуществ: отсутствия побочных реакций, сохранения основных аминокислот в составе гидролизата и более щадящего воздействия по сравнению с кислотным и ферментативным методами. Сублимационную сушку осуществляли в лиофильной камере FD1200 (FLOM, Япония) при температуре –55°C в течение 24 ч. Сублимационная сушка позволяет сохранить питательные вещества в получаемом материале, обеспечивая при

этом длительный срок его хранения. С целью удаления примесей и низкомолекулярных веществ, что особенно важно для медицинских изделий, очистку водной суспензии ГК проводили в диализных мешках с диаметром пор 12–14 кДа в течение 24 ч.

Молекулярная масса ГК, определенная вискозиметрическим методом на приборе Lauda proline PVL 15 (Lauda, Германия) с помощью капиллярного вискозиметра Уббелоде [16], составляла 83 560 г/моль. Константы для расчета средневязкостной молекулярной массы по уравнению Марка–Хаувинка–Куна были следующими:  $K = 1,66 \cdot 10^5$ ,  $a = 0,885$ . Порошок гидролизата коллагена, по данным лазерного анализатора Analysette 22, состоял в основном из частиц со средним размером 27,29 мкм с присутствием высокодисперсной фракции. Распределение частиц по размерам для высокодисперсной фракции ГК определяли методом динамического светорассеяния на приборе Zetasizer Nano ZS (Mavern Instrument LTd., Великобритания). Средний размер частиц этой фракции гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря омуля, составлял 69 нм.

Технология получения образцов ПКМ включала предварительную сушку ПЛА при 80°C в течение 4 ч. Далее образцы пленок получали выдавливаем вязкого расплава через формирующее отверстие экструдера при температуре 172–180°C. Таким образом, были получены полилактидные пленки разной регулируемой толщины – от 10 до 200 мкм. Поверхность полученных полилактидных пленок предварительно обрабатывали в смеси ацетон / вода (7/3) в течение 20 мин, затем пленку быстро переносили в 1%-ный раствор коллагена и инкубировали в течение 2 ч, после чего ее промывали дистиллированной водой, сушили и маркировали в зависимости от толщины пленки.

Физико-механические характеристики образцов ПЛА определяли по ГОСТ 14236–81 [17] на испытательной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония).

Структурные исследования проводили на ИК-спектрометре FTIR 7000 Spectrometer (Varian, США) с использованием метода НПВО, дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch, Германия), а также использовали методы исследования биосовместимости материалов.

Для исследования степени жизнеспособности культивированных клеток, изъятых из ткани кожи добровольцев под наркозом, кусочек ткани в стерильных условиях измельчали на образцы размером от 1 до 2 мм, которые по 2–3 кусочка помещали в чашки Петри (диаметр 60x15 мм). Инкубирование проводили в специальном инкубаторе фирмы NuAire (США) при 37°C в атмосфере, обогащенной 5% CO<sub>2</sub> в течение 5 дней.

После достижения монослойного роста клеток на 2-й день культивирования сделали пассаж во флаконы с площадью дна 75 см<sup>2</sup>. Ежедневный подсчет клеток проводили по снимкам, полученным с помощью инвертированного микроскопа (ЛОМО, Россия) с увеличением в 60 раз (окуляр ×15, объектив ×4) и визуализацией в 5 полей зрения на каждой лунке. Для подсчета прикрепленных клеток применяли суправитальный метод окрашивания по методу Романовского–Гимзе с предварительной фиксацией по Май-Грюнвальду.

## Результаты

Результаты исследования физико-механических свойств пленок, полученных методом экструзии, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования физико-механических свойств полилактидных пленок по ГОСТ 14236–81 [17]

Толщина пленок, мкм	Модуль упругости при растяжении E, МПа	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при разрыве, МПа
10	7 150 ± 715	112 ± 11	94 ± 9
100	3 541 ± 354	68 ± 6	64 ± 6
150	2 775 ± 277	47 ± 4	46 ± 4
200	2 630 ± 263	49 ± 4	53 ± 5

Анализ результатов позволяет сделать вывод, что наиболее высокими прочностными характеристиками обладает пленка толщиной 10 мкм. Повышение модуля упругости при растяжении от большей толщины к меньшей объясняется тем, что у пленок с толщиной 10 мкм более уплотненная структура, характеризующаяся упорядоченным расположением структурных образований. Однако при этом нельзя не учитывать влияние толщины пленок на их физико-механические свойства. В тонких пленках влияние дефектов структуры на прочностные показатели минимальное, снижается вероятность их нахождения на рабочем участке образца.

Для установления процессов, протекающих в ПЛА при повышении температуры, исследовались образцы из пленок методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК). Термограммы фазовых переходов ПЛА при нагревании образца представлены на рис. 1.

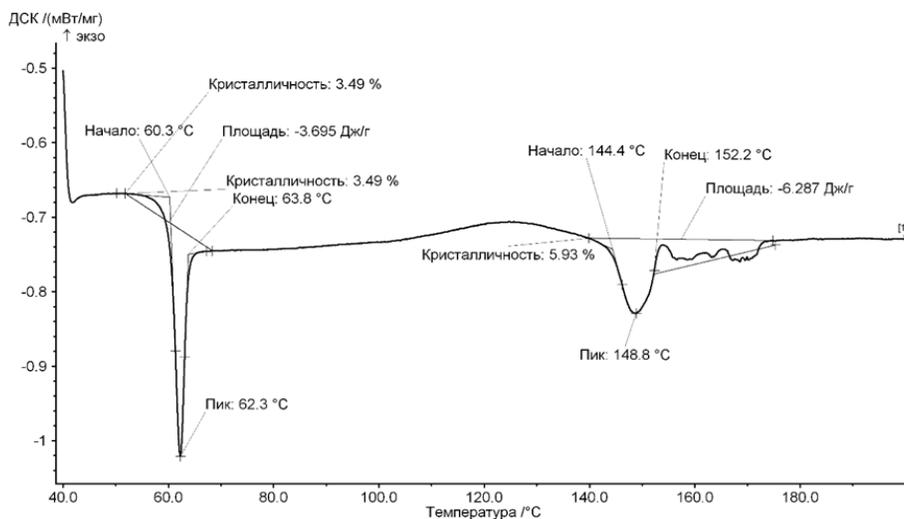


Рис. 1. Термограмма полилактида

Как видно из кривой ДСК, ПЛА имеет два эндотермических пика. Первый пик в диапазоне от 60 до 63°C соответствует температуре стеклования, второй эндотермический пик при 144–152°C отвечает температуре плавления полимера; кроме того, между 100 и 140°C наблюдается экзотермический пик кристаллизации. В соответствии с литературными данными [18], значение температуры плавления указывает на то, что используемый полилактид получен из смеси L- и D-изомеров. Достаточно низкая степень кристалличности указывает на высокое содержание D-изомеров. С другой стороны, довольно высокий уровень температуры стеклования свидетельствует об отсутствии мезоформ молочной кислоты в структуре полилактида. Таким образом, данная марка ПЛА относится к полимеру больше с аморфной структурой, чем с кристаллической, что, однако не является ограничивающим фактором для создания матриц, подходящих в качестве дермальных эквивалентов.

На ИК-спектрах образцов ПЛА обнаружены характеристические полосы поглощения ПЛА (рис. 2). Полосы поглощения с волновыми числами 3 003, 2 950  $\text{см}^{-1}$  относятся к валентным симметричным и ассиметричным колебаниям  $\nu\text{CH}$ , связанной с  $\text{CH}_3$ -группой, пик 1 750  $\text{см}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям карбонильной группы  $\text{C}=\text{O}$ . Полосы поглощения с волновыми числами 1 385, 1 457  $\text{см}^{-1}$  относятся к  $\text{CH}_2$  деформационным колебаниям. Спектры, наблюдаемые в области 870, 1 080–1 200  $\text{см}^{-1}$ , соответствуют валентным симметричным и ассиметричным колебаниям в  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  группе [19].

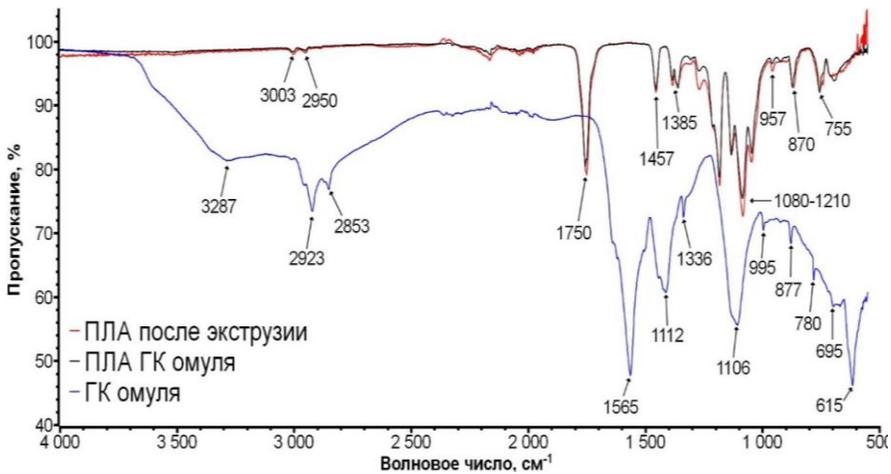


Рис. 2. Инфракрасные спектры образцов исходного полилактида, гидролизата коллагена омуля и модифицированного полилактида

На ИК-спектрах гидролизата коллагена обнаружены следующие пики: 3 287  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $\text{NH}$ -связи; 2 923, 2 853  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям связи  $-\text{CH}_3$ ; 1 565  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям связи  $\text{NH}$ ,  $\text{C}=\text{N}$ -; полосы поглощения 1 376, 1 457  $\text{см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям связи  $-\text{CH}_2$ ; 1 106  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям  $-\text{C}-\text{C}-$ . После модификации поверхности

полилактида ГК омуля не зарегистрировано новых полос поглощения, что, возможно, обусловлено низким содержанием ГК на поверхности образцов.

Для исследования влияния гидролизата коллагена на адгезию и пролиферативную активность клеточной культуры были изготовлены образцы пленок разных толщин: 10 и 30 мкм. Выбор толщины 30 мкм обусловлен тем, что после модификации тонких полилактидных пленок была обнаружена выраженная хрупкость полученных образцов. Для проведения исследования использовали по 9 образцов каждой толщины экструдированного ПЛА (10 и 30 мкм) и подготовили по 9 образцов ПЛА с ГК омуля.

При модификации поверхности полилактида гидролизатом коллагена наблюдалось значительное повышение адгезии клеточной культуры на поверхности полилактидных матриксов (рис. 3). Однако из-за белого цвета полученных образцов ПЛА с ГК омуля оказалось невозможным проведение ручного подсчета количества клеток на поверхности исследуемых образцов для выявления статистики.

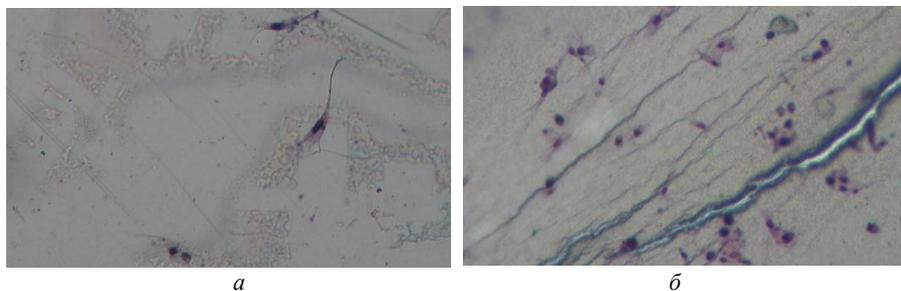


Рис. 3. Прикрепившиеся фибробласты: *а* – на поверхности исходной экструдированной пленки (30 мкм); *б* – на поверхности пленки с гидролизатом коллагена омуля (30 мкм)

В исследовании [20] авторами было выявлено, что на полилактидных пленках фибробласты прикрепляются на поверхности неравномерно, ближе к краю пленок наблюдалось большее количество прикрепленных клеток, чем в центре. После модификации поверхности полилактидных пленок установлено, что клетки прикрепляются равномерно на всей поверхности пленок.

Важным показателем биосовместимости матриксов служит физико-химическая реактивность поверхности. Поверхностная топография, шероховатость, структура, химический и фазовый состав – факторы, оказывающие влияние на прикрепление клеток к поверхности матриксов. При этом первоначальное поведение клетки на поверхности в значительной степени определяет дальнейшие процессы дифференцировки и пролиферации клеток, формирования межклеточного матрикса [21, 22].

### **Выводы**

На основании комплексных исследований образцов матриксов для дермальных эквивалентов на основе коллагена и полилактида были сформулированы следующие выводы:

1. По результатам физико-механических исследований установлено, что лучшими прочностными характеристиками обладают пленки толщиной 10 мкм. Повышение модуля упругости при растяжении от большей толщины к меньшей объясняется тем, что у пленок с толщиной 10 мкм более уплотненная структура, характеризующаяся упорядоченным расположением структурных образований.

2. Выявлено, что клетки на поверхности исходного ПЛА не только прикрепляются, но и активно разрастаются, несмотря на относительную гидрофобность полимера. Однако наблюдалось неравномерное прикрепление фибробластов на поверхности полилактидных пленок. Пролиферация клеток выражена больше по краям пленки, нежели в центре.

3. Разработана методика нанесения гидролизата коллагена, полученного из плавательного пузыря северных рыб, на поверхность полилактидных пленок, что способствует повышению адгезии клеточной культуры на поверхности матриц.

#### Список источников

1. MacNeil S. Progress and opportunities for tissue-engineered skin // *Nature*. 2007. Vol. 445. P. 874–880.
2. Perego G., Cella G.D., Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 59. P. 37–43.
3. Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов : учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-48.01.02 «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий» специализации 1-48.01.04 «Технология пластических масс». Минск : БГТУ. 2014. 105 с.
4. Piasov A., Starkov V., Gosteva E. Influence of Micro- and Nanoporous Silicon Layers with Different Depth and Pore Morphology on Contact Angle, Adhesion and Viability of Cells // *Silicon*. 2023. Vol. 15. P. 3877–3881.
5. Park S.-N., Lee H.J., Suh H. Biological characterization of EDC-crosslinked collagen-hyaluronic acid matrix in dermal tissue restoration // *J Surg Res*. 2010. Vol. 158. P. 162–170.
6. Dezutter-Dambyant C., Black A., Bechettoille N. Evolutive skin reconstructions: from the dermal collagen-glycosaminoglycan-chitosane substrate to an immunocompetent reconstructed skin // *Biomed Mater Eng*. 2006. Vol. 22. P. 85–94.
7. Sorrell J.M., Caplan A.I. Fibroblast heterogeneity: more than skin deep // *Journal of Cell Science*. 2004. Vol. 117. P. 667–675.
8. Мелешина А.В., Быстрова А.С., Роговая О.С. и др. Тканеинженерные конструкторы кожи и использование стволовых клеток для создания кожных эквивалентов (обзор) // *Современные технологии в медицине*. 2017. № 9. С. 198–220.
9. Иванова С.Ф., Петрова Н.Н. Исследование коллагена из плавательного пузыря осетровых (Acipenseridae) и сиговых (Coregonidae) пород рыб // *Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова*. 2015. № 5. С. 51–59.
10. Ivanova S.F., Petrova N.N. Polyfunctional materials based on collagen hydrolysate obtained from swim bladders of northern fish species .. *Materials Science Forum*. Vol. 945. P. 422–427.
11. Петрова Н.Н., Иванова С.Ф., Афанасьева А.А. Изучение химического состава и свойств материалов биомедицинского назначения на основе коллагена из местного сырья // *Новые материалы и технологии в условиях Арктики*. Ставрополь : Логос, 2014. С. 146–151.

12. Васильева В.Т., Ефимова А.А., Слепцова Т.В., Тимофеева С.М. Аминокислотный скор сиговых рыб Якутии // Вестник ДВО РАН. 2019. № 3. С. 127–132.
13. Петрова Н.Н., Иванова С.Ф. Определение физико-химических свойств материалов на основе коллагена // Химия: образование, наука, технология : сб. тр.в всерос. науч.-практ. конф. с элементами научной школы. Якутск : Сев.-Вост. фед. ун-т им. М.К. Аммосова. 2014. С. 76–79.
14. Гармаева Д.К., Петрова Н.Н., Иванова С.Ф. и др. Экспериментальный опыт применения биологического клея на основе местного сырья для заживления кожных ран // Якутский медицинский журнал. 2013. № 1. С. 39–42.
15. Гармаева Д.К., Петрова Н.Н., Иванова С.Ф. и др. Результаты планиметрического анализа заживления кожных ран при аппликации тканевым клеем // Материалы III Межрегиональной научно-практической конференции с международным участием «Экология и здоровье человека на Севере». Якутск, 2012. С. 42–45.
16. Куренкова В.Ф. Практикум по физике и химии полимеров. М. : Химия, 1995. 256 с.
17. ГОСТ 14236–81. Пленки полимерные. Метод испытания на растяжение. Введ. 1981. М. : Изд-во стандартов, 1981.
18. Kalb B., Pennings A.J. General crystallization behaviour of poly(l-lactic acid) // Polymer. 1980. Vol. 21. P. 607–612.
19. Jordá-Vilaplana A., Garcia D.G., Sanchez-Nacher L. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment // European Polymer Journal. 2014. Vol. 56. P. 23–33.
20. Гольдерова А.С., Николаева И.Э., Тимофеева Н.Ф. и др. Пролiferация и адгезия фибробластов in vitro на полилактидных пленках // Якутский медицинский журнал. 2021. № 2. С. 82–85.
21. Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials // Biomaterials. 2000. Vol. 21. P. 667–681.
22. Meyer U., Büchter A., Wiesmann H.P. et al. Basic reactions of osteoblasts on structured material surface // J. Eur. Cells Mater. 2005. Vol. 9. P. 39–49.

### References

1. MacNeil S. Progress and opportunities for tissue-engineered skin. *Nature*. 2007, 445, 874–880. doi:10.1038/nature05664
2. Perego, G.; Cella, G.D.; Bastioli, C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly (lactic acid) mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 59, 37–43. doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N
3. Krutko E. T.; Prokopchuk N. R.; Globa A. I. *Tekhnologiya biorazlagayemykh polimernykh materialov; ucheb.-metod. posobiye dlya studentov 1-48.01.02 «Khimicheskaya tekhnologiya veshchestv, materialov i izdeliy» po spetsialnosti 1-48.01.04 «Tekhnologiya plasticheskikh mass»*. Minsk: BGTU [Technology of biodegradable polymer materials; educational method. manual for students 1-48.01.02 “Chemical technology of substances, materials and products” in the specialty 1-48.01.04 “Technology of plastics”. Minsk: BSTU]. 2014, 105 с. (in Russian)
4. Iliasov, A.; Starkov, V.; Gosteva, E. Influence of Micro- and Nanoporous Silicon Layers with Different Depth and Pore Morphology on Contact Angle, Adhesion and Viability of Cells. *Silicon*. 2023, 15, 3877–3881. doi.org/10.1007/s12633-023-02300-1
5. Park, S.-N.; Lee, H.J.; Suh, H. Biological characterization of EDC-crosslinked collagen-hyaluronic acid matrix in dermal tissue restoration. *J Surg Res*. 2010, 158, 162–170. doi:10.1016/s0142-9612(02)00550-1
6. Dezutter-Dambyant, C.; Black, A.; Bechetoille, N. Evolutive skin reconstructions: from the dermal collagen-glycosaminoglycan-chitosane substrate to an immunocompetent reconstructed skin. *Biomed Mater Eng*. 2006, 22, 85–94. PMID: 16823116

7. Sorrell, J.M.; Caplan, A.I. Fibroblast heterogeneity: more than skin deep. *Journal of Cell Science*. 2004, 117, 667-675. doi: 10.1242/jcs.01005
8. Meleshina A.V.; Bystrova A.S.; Rogovaya O.S.; Vorotelyak E.A.; Vasiliev A.V.; Zagainova E. V. Tkaneinzhenernyye konstruktory kozhi i ispol'zovaniye stvolovykh kletok dlya sozdaniya kozhnykh ekvivalentov (obzor) [Skin tissue-engineering constructs and stem cells application for the skin equivalents creation (Review)]. *Sovremennyye tekhnologii v meditsine*. 2017, 9, 198-220. (in Russian)
9. Ivanova S.F.; Petrova N.N. Issledovaniye kollagena iz plavatel'nogo puzyrya osetrovyykh (ACIPENSERIDAE) i sigovykh (COREGONIDAE) porod ryb [Study of collagen from the swim bladder of sturgeon (ACIPENSERIDAE) and whitefish (COREGONIDAE) fish species]. *Vestnik Severo-Vostochnogo federal'nogo universiteta im. M.K. Ammosova*. 2015, 5, 51-59. (in Russian)
10. Ivanova, S.F.; Petrova, N.N. Polyfunctional materials based on collagen hydrolysate obtained from swim bladders of northern fish species. *Materials Science Forum*. 2019, 945, 422-427. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.945.422
11. Petrova N. N.; Ivanova S. F.; Afanasyeva A. A. Izucheniye khimicheskogo sostava i svoystv materialov biomeditsinskogo naznacheniya na osnove kollagena iz mestnogo syr'ya [Study of the chemical composition and properties of biomedical materials based on collagen from local raw materials]. *Novyye materialy i tekhnologii v usloviyakh Arktiki*. 2014. 146-151. (in Russian)
12. Vasilyeva V.T.; Efimova A.A.; Sleptsova T.V.; Timofeeva S.M. Aminokislotnyy skor sigovykh ryb Yakutii [Amino acid score of whitefish fish of Yakutia]. *Rybnoye khozyaystvo. Vestnik DVO RAN*. 2019, 3, 127-132. (in Russian)
13. Petrova N.N.; Ivanova S.F. Opredeleniye fiziko-khimicheskikh svoystv materialov na osnove kollagena [Determination of physicochemical properties of collagen-based materials]. *Khimiya: obrazovaniye, nauka, tekhnologiya. Sbornik trudov vsrossiyskoy nauchno-prakticheskoy konferentsii s elementami nauchnoy shkoly*. Yakutsk, Severo-Vostochnyy federal'nyy universitet im. M.K. Ammosova. 2014, 76-79. (in Russian)
14. Garmaeva D.K.; Petrova N.N.; Ivanova S.F. et al. Eksperimental'nyy opyt primeneniya biologicheskogo kleya na osnove mestnogo syr'ya dlya zazhivleniya kozhnykh ran [Experimental experience in the use of biological glue based on local raw materials for healing skin wounds]. *Yakutskiy Meditsinskiy zhurnal*. 2013, 1, 39-42. (in Russian)
15. Garmaeva D.K.; Petrova N.N.; Ivanova S.F. et al. Rezultaty planimetriceskogo analiza zazhivleniya kozhnykh ran pri aplikatsii tkanevym kleyem [Results of planimetric analysis of skin wound healing during application with tissue glue]. *Materialy III Mezhhregional'noy nauchno-prakticheskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem «Ekologiya i zdorov'ye cheloveka na Severe»*, Yakutsk. 2012, 42-45. (in Russian)
16. Kurenkova, V.F. *Praktikum po fizike i khimii polimerov* [Workshop on physics and chemistry of polymers]; Khimiya: Moskva, 1995; 256 p. (in Russian)
17. GOST 14236-81 *Plenki polimernyye. Metod ispytaniya na rastyazheniye*. Vved. 1981 g. – M.: Izdatel'stvo standartov, 1981. (in Russian)
18. Kalb, B.; Pennings, A.J. General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid). *Polymer*. 1980, 21, 607-612. doi: 10.1016/0032-3861(80)90315-8
19. Jordá-Vilaplana, A.; Garcia, D.G.; Sanchez-Nacher, L. et al. Surface modification of polylactic acid (PLA) by air atmospheric plasma treatment. *European Polymer Journal*. 2014, 56, 23-33. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.06.002
20. Golderova A.S.; Nikolaeva I.E.; Timofeeva N.F. et al. Proliferatsiya i adgeziya fibroblastov in vitro na polilaktidnykh plenkakh [Proliferation and adhesion of fibroblasts in vitro on polylactide films]. *Yakutskiy meditsinskiy zhurnal*. 2021, 2, 82-85. (in Russian)
21. Anselme K. Osteoblast adhesion on biomaterials. *Biomaterials*. 2000, 21, 667-81. doi: 10.1016/s0142-9612(99)00242-2
22. Meyer U.; Büchter A.; Wiesmann H.P. et al. Basic reactions of osteoblasts on structured material surface. *J. Eur. Cells Mater*. 2005, 9, 39–49. doi: 10.22203/ecm.v009a06

**Информация об авторах:**

**Тимофеева Нина Федоровна** – научный сотрудник учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокompозитов» им. доцента С.А. Слепцовой Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: ninakswan@mail.ru

**Артахинова Светлана Федоровна** – старший преподаватель химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: isf1990@mail.ru

**Исакова Анна Ильинична** – аспирант химического отделения Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: isa.a1@mail.ru

**Охлопкова Айгалина Алексеевна** – профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник – руководитель учебно-научно-технологической лаборатории «Технологии полимерных нанокompозитов» им. доцента С.А. Слепцовой Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: okhlopkova@yandex.ru

**Петрова Наталия Николаевна** – профессор, доктор химических наук, профессор – заведующий химическим отделением Института естественных наук Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (Якутск, Россия). E-mail: pnn2002@mail.ru

*Вклад авторов: все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

**Information about the authors:**

**Timofeeva Nina F.** – Researcher of UNTL “Technologies of Polymer Nanocomposites” named after. Associate Professor S.A. Sleptsova of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: ninakswan@mail.ru

**Artakhinova Svetlana F.** – Senior Lecturer of the Chemical Department of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: isf1990@mail.ru

**Isakova Anna I.** – Graduate Student of the Chemical Department of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: isa.a1@mail.ru

**Okhlopkova Aitalina A.** – Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher – Head of UNTL “Technologies of Polymer Nanocomposites” named after. Associate Professor S.A. Sleptsova of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: okhlopkova@yandex.ru

**Petrova Natalia N.** – Doctor of Sciences in Chemistry, Full Professor, Professor-Head of the Chemical Department of the M.K. Ammosov North-Eastern Federal University (Yakutsk, Russia). E-mail: pnn2002@mail.ru

*Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article. The authors declare no conflicts of interests.*

*The article was submitted 28.06.2024; accepted for publication 05.11.2024  
Статья поступила в редакцию 28.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*

Научная статья

УДК 543.226:661.183.124

doi: 10.17223/24135542/35/17

## **Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита дериватографическим методом**

**Юрий Анатольевич Ферапонтов<sup>1</sup>,  
Людмила Леонидовна Ферапонтова<sup>2</sup>,  
Александр Сергеевич Сергунин<sup>3</sup>, Иннокентий Викторович Захаров<sup>4</sup>**

<sup>1, 2, 3</sup> АО «Росхимзащита», Тамбов, Россия

<sup>4</sup> АО «Технодинамика», Москва, Россия

<sup>1</sup> mail@roshimzaschita.ru

<sup>2</sup> ferapontova2005@yandex.ru

<sup>3</sup> aserg24@mail.ru

<sup>4</sup> inokentyz@yandex.ru

**Аннотация.** Дериватографическим методом в неизотермических условиях в температурном интервале от 500 до 2 500°C для расчета основных кинетических параметров исследован процесс десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита NaX. Показано, что при принятии ряда допущений изучаемый процесс можно рассматривать как топохимическую реакцию, протекающую по кинетическому закону, близкому к первому порядку ( $n = 1,02 \pm 0,03$ ). На основании экспериментальных данных найдены величины энергии активации данного процесса и предэкспоненциального множителя, равные соответственно  $E_{ак} = 89,43 \pm 1,22$  кДж/моль,  $k_0 = (1,30 \pm 0,16) \cdot 10^{10}$  мин<sup>-1</sup>. Установлено, что на величину энергии активации процесса десорбции водяного пара не влияет диффузия молекул адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбента. На основании близких значений энергии активации высказано предположение о схожести механизма десорбции водяного пара микропористыми адсорбирующими материалами и механизма процесса дегидратации гидратов пероксидных соединений лития и щелочноземельных металлов (кальция, бария и стронция). Показаны простота аппаратного оформления и точность предложенного метода для определения основных кинетических параметров процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита NaX.

**Ключевые слова:** адсорбирующие материалы, цеолиты, композиционные сорбционно-активные материалы, адсорбент-наполнитель, полимерная матрица, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальный термический анализ (ДТА), неизотермический режим, линейно повышающаяся температура, кинетика топохимических реакций, энергия активации, порядок реакции, предэкспоненциальный множитель, дегидратация кристаллогидратов

**Для цитирования:** Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Сергунин А.С., Захаров И.В. Определение кинетических параметров процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита дериватографическим методом // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 213–227. doi: 10.17223/24135542/35/17

## Determination of kinetic parameters of the process of desorption of water vapor by adsorbing materials based on zeolite by the derivatographic method

Yuri A. Ferapontov<sup>1</sup>, Lyudmila L. Ferapontova<sup>2</sup>,  
Alexander S. Sergunin<sup>3</sup>, Innokentiy V. Zakharov<sup>4</sup>

<sup>1, 2, 3</sup> Corporation "Roskhimzashchita" JSC, Tambov, Russia

<sup>4</sup> Technodinamika JSC, Moscow, Russia

<sup>1</sup> mail@roshimzaschita.ru

<sup>2</sup> ferapontova2005@yandex.ru

<sup>3</sup> aserg24@mail.ru

<sup>4</sup> inokentyz@yandex.ru

**Abstract.** The process of de-sorption of water vapor by adsorbing materials based on zeolite NaX was studied by the derivatographic method under non-isothermal conditions in the temperature range from 500C to 2500C to calculate the main kinetic parameters. It is shown that, when making a number of assumptions, the process under study can be considered as a topochemical reaction proceeding according to a kinetic law close to the first order ( $n = 1.02 \pm 0.03$ ). Based on experimental data, the values of the activation energy of this process and the pre-exponential multiplier were found, respectively, equal to  $E_{ac} = 89,43 \pm 1,22$  kJ/mol,  $k_0 = (1.30 \pm 0.16) \cdot 10^{10}$  min<sup>-1</sup>. It was found that the amount of activation energy of the water vapor desorption process is not affected by the diffusion of adsorbate molecules in the secondary porous structure of the adsorbent. Based on the close values of the activation energy, it is suggested that the mechanism of desorption of water vapor by microporous adsorbing materials and the mechanism of dehydration of hydrates of lithium oxide compounds and alkaline earth metals (calcium, barium and strontium) are similar. The simplicity of the hardware design and the accuracy of the proposed method for determining the main kinetic parameters of the water vapor desorption process by adsorbing materials based on zeolite NaX are shown.

**Keywords:** adsorbing materials, zeolites, composite sorption-active materials, adsorbent filler, polymer matrix, thermogravimetric (TGA) and differential thermal (DTA) analysis, non-isothermal mode, linearly increasing temperature, kinetics of topochemical reactions, activation energy, reaction order, pre-exponential multiplier, dehydration of crystallohydrates

**For citation:** Ferapontov, Yu.A., Ferapontova, L.L., Sergunin, A.S., Zakharov, I.V. Determination of kinetic parameters of the process of desorption of water vapor by adsorbing materials based on zeolite by the derivatographic method. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 213–227. doi: 10.17223/24135542/35/17

### Введение

Одна из основных стадий любого адсорбционного процесса – десорбция поглощенных веществ – может быть осуществлена различными способами:

путем повышения температуры слоя адсорбента, снижением давления в системе, вакуумированием адсорбента, отдувкой в токе газа-носителя и т.д. Однако практически во всех случаях необходимым условием успешного осуществления стадии десорбции является наличие минимального температурного уровня, обеспечивающего быстрое удаление адсорбата.

Адсорбирующие материалы на основе микропористых адсорбентов-наполнителей (цеолиты, активные угли, силикагели и др.) отличаются трудностью удаления из них адсорбата. Для эффективного проведения десорбции из данных адсорбирующих материалов необходимы достаточно высокие температуры, что повышает требования к правильному выбору температурного режима процесса. Ошибки в выборе оптимальных температур десорбции приводят к уменьшению адсорбционной емкости адсорбента либо за счет неполноты десорбции (если температура процесса слишком низка), либо вследствие разрушения структуры адсорбирующего материала (если температура процесса слишком высока), что крайне нежелательно при многоциклической эксплуатации адсорбентов в промышленных производствах. Для установления оптимального температурного режима стадии десорбции из любого адсорбирующего материала необходимо тщательное определение основных кинетических параметров этого процесса. Настоящая работа посвящена оценке возможности определения основных кинетических параметров процесса десорбции водяного пара из цеолита NaX и композиционных сорбционно активных материалов (КСАМ) на его основе с использованием данных дифференциального термогравиметрического анализа.

### **Теоретический анализ**

Теоретические аспекты стадии десорбции разработаны гораздо слабее теории статики, кинетики и динамики адсорбции. В частности, значение энергии активации процесса десорбции обычно рассчитывается по формуле

$$E_d = Q + E_a \quad (1)$$

где  $Q$  – теплота адсорбции;  $E_a$  – энергия активации процесса адсорбции [1].

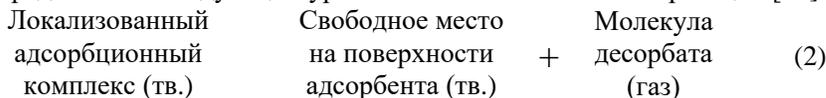
Теплота адсорбции  $Q$  может быть определена калориметрическим, хроматографическим и изостерическим методами [1–6], которые либо довольно длительны и сложны в аппаратном оформлении (калориметрический метод), либо приемлемы не для всех случаев адсорбционных процессов (хроматографический и изостерический методы).

Энергию активации процесса адсорбции определяют на основании изучения кинетики адсорбции методом сорбционных весов при постоянном давлении паров сорбата в вакууме [6–8]. Следует отметить, что данный метод определения энергии активации процесса адсорбции достаточно трудоемок и сложен и, кроме того, при его реализации делается ряд допущений, правомерных далеко не во всех случаях, как отмечают сами же авторы [7, 8].

Процесс десорбции молекул адсорбата из бидисперсных адсорбентов (первичная и вторичная пористость), каковыми являются все формованные цеолиты, включает следующие стадии:

- отрыв молекул адсорбата от активных центров поверхности адсорбента;
- диффузию молекул в первичной пористой структуре;
- диффузию молекул во вторичной пористой структуре;
- испарение с наружной поверхности адсорбента;
- удаление десорбата из газовой фазы [9].

Если принять ряд допущений, обоснованных в работах [7–12], то основными факторами, определяющими механизм процесса десорбции, являются отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента и их диффузия в первичной пористой структуре адсорбента, а остаточная адсорбция после удаления адсорбата из объема адсорбционных полостей происходит мономолекулярным слоем на дискретных центрах однородных поверхностей при отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами (т.е. в соответствии с теорией Ленгмюра). В этом случае процесс десорбции можно рассматривать как типичную топохимическую реакцию, которая может быть схематически представлена следующим уравнением квазихимической реакции [13]:



В связи с совершенствованием лабораторной техники при изучении кинетики топохимических процессов становится все более удобным использование неизо термических методов исследований, в частности термогравиметрического (ТГА) и дифференциального термического анализа (ДТА), особенно эффективных в условиях линейно повышающейся температуры [11, 12, 14, 15].

Скорость гетерогенного процесса, сопровождающегося образованием одного газообразного продукта, удаляемого из зоны реакции, описывается следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dW}{d\tau} \cdot \frac{1}{W_k} = k_0 e^{-E/RT} \cdot \left( \frac{W}{W_k} \right)^n \quad (3)$$

где  $W_k$  – потеря массы изучаемого образца;  $W$  – потеря массы изучаемого образца к моменту времени  $\tau$ ;  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации процесса;  $n$  – порядок реакции;  $T$  – абсолютная температура;  $R$  – универсальная газовая постоянная [16].

Для условий линейного программированного нагрева, когда  $\frac{dT}{d\tau} = q$ , уравнение (3) может быть представлено в виде:

$$\frac{dW}{dT} \cdot \frac{1}{W_k} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} \cdot \left( \frac{W}{W_k} \right)^n \quad (4)$$

где  $q$  – скорость нагрева изучаемого образца.

Современные дериватографы позволяют с высокой точностью одновременно фиксировать как изменение массы изучаемого образца в процессе нагрева (кривая ТГ), так и скорость данного процесса (кривая ДТГ). В этом

случае величина  $\frac{dW}{dT}$  будет пропорциональна отклонению кривой ДТГ от нулевой линии  $h$  [17], т.е.

$$\frac{dW}{dT} = \alpha h. \quad (5)$$

Если

$$W_k = a \int_0^{T_k} \left( \frac{dW}{dT} \right) dT = aF, \quad (6)$$

то

$$W = a \int_0^T \left( \frac{dW}{dT} \right) dT = a(F - f), \quad (7)$$

где  $\alpha$ ,  $a$  – коэффициенты пересчета;  $F$  – площадь под кривой ДТГ, ограниченная нулевой линией;  $f$  – площадь под кривой ДТГ в любой момент времени.

Для конкретных условий эксперимента величины  $\alpha$ ,  $a$ ,  $F$  являются константами, т.е. уравнение (4) с учетом уравнений (5)–(7) может быть записано в виде:

$$\alpha h = \left( \frac{k_0}{q} \right) e^{-E/RT} \left[ \frac{F - f}{F} \right]^n \cdot F \quad (8)$$

Преобразовав уравнение (8), получим

$$\lg \alpha h = \lg \frac{k_0}{q} - \frac{E}{2,3RT} + \lg \frac{(F - f)^n}{F^{n-1}}, \quad (9)$$

или

$$\lg \frac{h}{(F - f)^n} = \lg \frac{k_0}{q \alpha \cdot F^{n-1}} - \frac{E}{2,3RT}. \quad (10)$$

Зависимость в координатах  $\lg \left[ \frac{h}{(F - f)^n} \right]$  от  $\frac{1}{T}$  при правильно определенном

порядке реакции описывается уравнением прямой, угловой коэффициент которой пропорционален энергии активации.

В литературе достаточно подробно описаны методики определения порядка реакции [11, 14, 15, 18–23]. В данной работе порядок реакции определяли по простому и надежному способу, предложенному Киссинджером [19], основанному на нахождении температуры максимума изучаемого эффекта и асимметрии кривой ДТГ. Асимметрия кривой ДТГ, определяемая по уравнению (11) и вычисленная планиметрически как отношение отрезков  $a$  и  $b$ , образованных проекциями восходящей и нисходящей ветвей кривой ДТГ на нулевую линию

$$S = \frac{\frac{d^2W}{dT^2} \text{ нисходящей ветви ДТГ}}{\frac{d^2W}{dT^2} \text{ восходящей ветви ДТГ}} = \frac{b}{a}, \quad (11)$$

связана с порядком реакции  $n$  следующей зависимостью:

$$S = 0,63n^2. \quad (12)$$

В работе [24] показано, что предэкспоненциальный множитель  $k_0$  для топочимических процессов, протекающих в узком температурном интервале, может быть достаточно легко определен из формулы

$$\frac{k_0}{q} \cdot \left( \frac{RT_s^2}{E} \right) \cdot e^{(-E/RT_s)} = 1, \quad (13)$$

где  $T_s$  – температура экстремума изучаемого процесса на кривой ДТГ.

### Экспериментальная часть

Для проверки адекватности предложенной методики расчета основных кинетических параметров процесса десорбции на основании данных дифференциального термического анализа в неизотермических условиях был исследован процесс десорбции воды из кристаллического цеолита NaX – адсорбирующего материала, способного выступать в качестве эталонного вещества, поскольку его десорбция наиболее детально исследована и описана в научной литературе [1, 5–8]. Кроме того, были исследованы образцы композиционного сорбционно активного материала (КСАМ), полученные путем смешения адсорбента-наполнителя, в качестве которого использовали кристаллит NaX дисперсностью  $4 \div 6$  мкм, и фторопласта марки Ф-42В, выступающего в качестве матрицы, растворения полученной сухой смеси в ацетоне и дальнейшей формовки и сушки полученной суспензии [25–29]. Весовое соотношение адсорбент-наполнитель / матрица составляло 85/15. Перед проведением термического анализа образцы кристаллита NaX и КСАМ были обработаны сорбатом (водяным паром) до состояния насыщения (сорбционная емкость изучаемых образцов составила 26,34 и 26,15 вес. % соответственно).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ образцов проводился в неизотермических условиях на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы Setaram (Франция). Для определения основных кинетических параметров десорбции водяного пара из кристаллита NaX и КСАМ было проведено пять последовательных экспериментов. Исследовались образцы массой  $20 \div 80$  мг и дисперсностью  $4 \div 6$  мкм (кристаллит NaX), что обеспечивает равномерность прогрева навески в ходе эксперимента и исключает наличие на термограммах эффектов, отвечающих переходу из неравновесного состояния в равновесное и способных повлиять на корректность полученных результатов [30]. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении в температурном интервале от 20 до 400°C. Выбор условий проведения термического анализа обусловлен тем, что именно при данных условиях происходит термическая регенерация адсорбентов на основе цеолита [1, 26]. Температуру регистрировали с точностью до 0,01°, изменения массы образцов фиксировались с точностью до 0,01 мг. Изучаемые образцы помещались в корундовый тигель. Для измерения температуры

служила платино-платинородиевая термопара, помещенная в объем изучаемого образца и проградуированная по общепринятым реперным точкам. Исследования проводились со скоростью нагрева  $5 \div 10^\circ/\text{мин}$ . Указанная скорость нагрева обеспечивает тождество температур по всему объему изучаемых образцов при проведении эксперимента. При скорости нагрева образцов меньше 5 и выше  $12^\circ/\text{мин}$  наблюдается существенное отклонение кривой изменения температуры  $T$  от прямой линии, приводящее к значительной погрешности при проведении расчетов кинетических параметров изучаемого процесса. Данный экспериментальный факт объясняется нарушением равенства температур внешних и внутренних слоев навески изучаемых образцов, вызванным недостаточной теплопроводностью материалов.

### Результаты и их обсуждение

Основные характерные величины, необходимые для дальнейшей математической обработки полученных результатов, обозначены на рис. 1, иллюстрирующем результаты термического анализа образца цеолита NaX № 3 из таблицы.

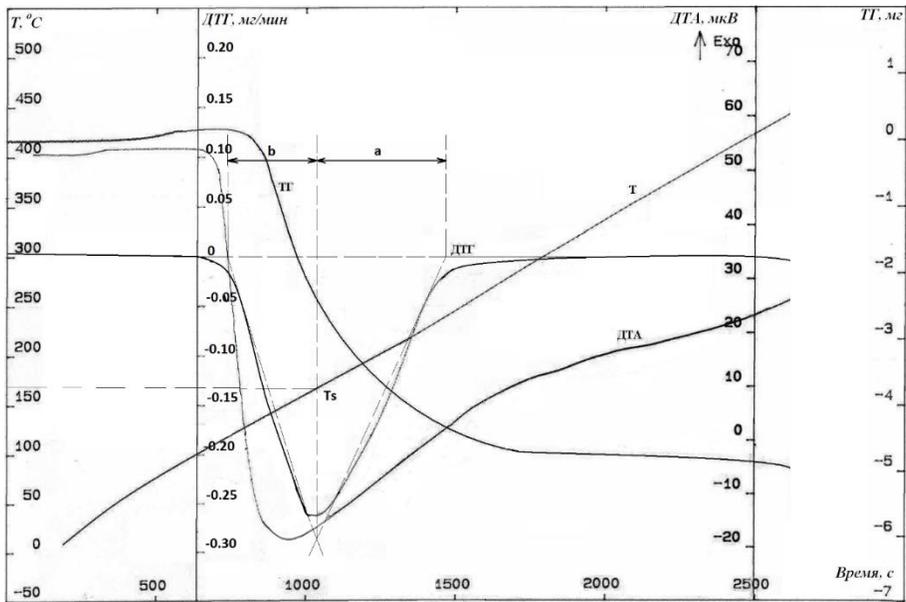


Рис. 1. Комплексный термический анализ с обозначением характерных величин, необходимых для расчета кинетических параметров процесса дегидратации

Математическая обработка экспериментальных данных, полученных при проведении термического анализа адсорбирующих материалов, осуществлялась при помощи специально разработанного программного модуля.

В таблице представлены данные, характеризующие условия проведения эксперимента и основные кинетические параметры изучаемого процесса,

полученные на основании проведения математической обработки экспериментальных данных.

**Условия проведения термического анализа и основные кинетические параметры процесса десорбции изучаемых образцов**

Образец и номер опыта	Масса навески $m$ , мг	Скорость нагрева $q$ , %/мин	Дисперсность адсорбента-наполнителя, мкм	Потеря массы навески, %	Параметры асимметрии кривой ДТГ, ед		Температура экстремума на кривой ДТГ, $T_s$ , °С	Порядок реакции, $n$	Предэкспоненциальный множитель $k_0 \cdot 10^{10}$ , мин <sup>-1</sup>	Энергия активации $E_a$ , кДж/моль
					$a$	$b$				
NaX										
1	21,76	5,0	3,1	26,12	376	262	172,11	1,04	1,20	90,61
2	48,33	6,0	5,2	26,23	375	260	170,90	1,03	1,46	90,42
3	55,61	7,7	5,1	26,30	342	207	171,72	0,98	1,22	89,47
4	76,48	9,0	6,0	26,31	321	213	172,82	1,02	1,24	88,88
5	74,14	10,0	7,1	26,12	304	188	173,31	0,99	1,14	88,29
КСАМ										
1	24,45	5,0	3,2	26,13	379	264	172,03	1,05	1,11	90,34
2	55,54	6,0	5,0	26,04	373	257	171,61	1,03	1,11	89,66
3	48,83	7,0	6,1	26,02	338	203	171,44	0,99	1,14	89,18
4	56,18	9,0	6,2	26,03	322	212	172,34	1,01	1,21	88,65
5	64,76	10,0	7,3	25,91	297	182	173,80	0,99	1,17	88,47

В ходе проведения экспериментов было установлено, что процесс десорбции водяного пара из кристаллита NaX и КСАМ начинается при температуре  $91,22 \pm 1,43$  и  $91,73 \pm 1,52$ °С соответственно, проходит через максимум при  $172,21 \pm 1,32$  и  $172,73 \pm 1,14$ °С соответственно и заканчивается при  $277,74 \pm 1,62$  и  $275,83 \pm 1,92$ °С соответственно (первый эндотермический эффект на кривых ДТА и ДТГ). При этом наблюдается уменьшение массы изучаемых образцов кристаллита NaX и КСАМ на  $26,12 \pm 0,21$  и  $26,04 \pm 0,22$ % (сорбционная емкость изучаемых образцов составляет  $\sim 26,34$  и  $26,15$  вес. % соответственно), что свидетельствует о практически полной десорбции воды из образцов изучаемых адсорбирующих материалов в условиях эксперимента. Наличие на кривых ДТА в температурном интервале от 80 до 280°С только одного эндотермического эффекта свидетельствует о том, что в процессе десорбции энергия затрачивается только на одну стадию – отрыв молекул адсорбата от поверхности адсорбента, т.е. сделанное ранее предположение о возможности рассмотрения процесса адсорбции как топохимического процесса абсолютно корректно. Корректность данного допущения также подтверждается тем, что кривые ДТА и ДТГ десорбции воды из кристаллита NaX и КСАМ практически тождественны (рис. 2) [25, 31–33], что свидетельствует об отсутствии влияния матрицы из фторопласта и диффузии адсорбата во вторичной пористой структуре адсорбирующих материалов на величину

энергии активации процесса десорбции. Данный вывод также подтверждает отсутствие влияния дисперсности исходного кристаллита NaX на основные кинетические параметры процесса десорбции воды из КСАМ.

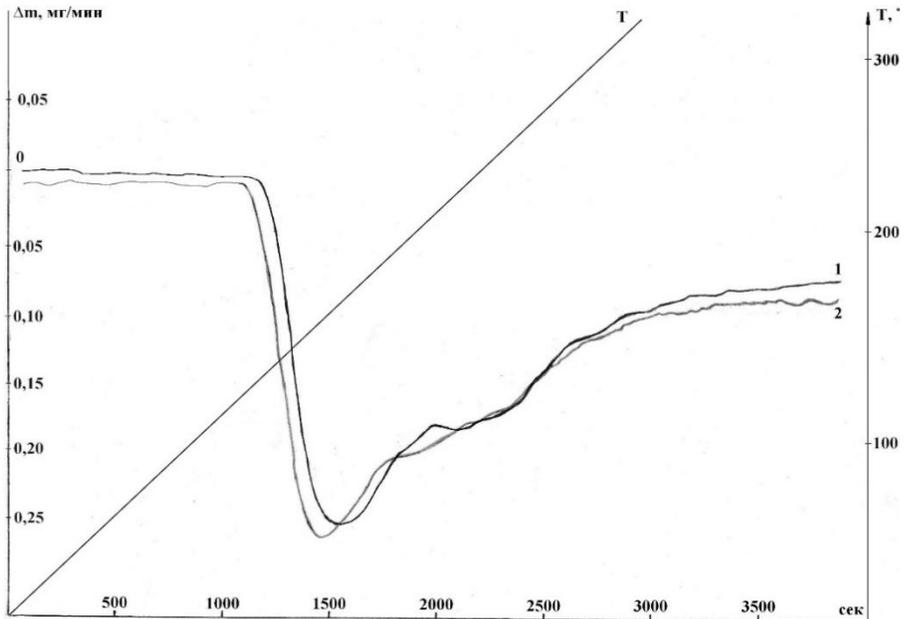


Рис. 2. Термогравиметрический анализ изучаемых материалов: 1 – кривая ДТГ образца КСАМ № 2 из таблицы; 2 – кривая ДТГ образца NaX № 2 из таблицы

Из асимметрии кривых ДТГ по формуле (12) был определен порядок процесса десорбции, равный  $1,02 \pm 0,02$  для цеолита NaX и  $1,01 \pm 0,02$  для КСАМ. Для всех экспериментов на основании определения значений температур по кривым ТГ и проведенных расчетов величин  $h$ ,  $F$  и  $f$  по кривым

ДТГ были построены зависимости в координатах  $\lg \left[ \frac{h}{(F-f)^n} \right]$  от  $\frac{1}{T}$ , имеющие практически идентичный характер. На рис. 3 показана данная зависимость для образца NaX № 3 из таблицы.

Зависимость  $\lg \left[ \frac{h}{(F-f)^n} \right]$  от  $\frac{1}{T}$  близка к линейной на протяжении всего

рассматриваемого температурного интервала, что свидетельствует о корректности рассмотрения процесса десорбции водяного пара адсорбирующими материалами как топохимической реакции и о правильно рассчитанном порядке реакции. Из приведенных графических данных энергия активации изучаемого процесса определялась по формуле

$$E_{\text{ак}} = 19,1 \text{tg} \alpha \cdot \xi \quad (14)$$

где  $\text{tg} \alpha$  – тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс,  $\xi$  – отношение масштабов по оси абсцисс и по оси ординат [34].

Предэкспотенциальный множитель для описания кинетики процесса десорбции по уравнению (4) определялся по уравнению (13) с учетом полученного значения энергии активации и скорости нагрева навески.

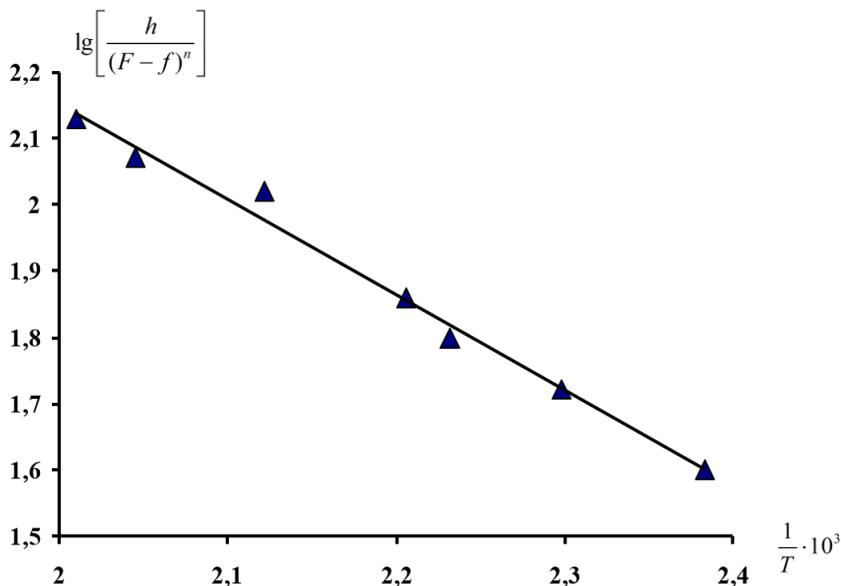


Рис. 3. Зависимость  $\lg \left[ \frac{h}{(F-f)^n} \right]$  от  $\frac{1}{T}$  для процесса десорбции кристаллита NaX

На основании проведенных расчетов было установлено, что энергия активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX и КСАМ составила  $89,43 \pm 1,22$  и  $89,35 \pm 0,95$  кДж/моль, предэкспотенциальный множитель  $k_0 = (1,30 \pm 0,16) \cdot 10^{10}$  и  $(1,16 \pm 0,05) \cdot 10^{10}$  мин<sup>-1</sup>, а порядок реакции  $1,02 \pm 0,02$  и  $1,02 \pm 0,03$  соответственно, что свидетельствует о протекании процесса десорбции водяного пара данными сорбирующими материалами по кинетическому закону, близкому к первому порядку. Практическое тождество значений энергии активации, предэкспотенциального множителя и порядка реакции, полученных для кристаллита NaX и КСАМ, свидетельствует о корректности принятых ранее допущений о механизме процесса десорбции и факторах, влияющих на данный процесс. Хотелось бы особо отметить, что значения перечисленных выше основных кинетических параметров процесса десорбции получены фактически на основании одного эксперимента, что существенно упрощает процесс изучения кинетики стадии десорбции адсорбирующих материалов произвольной формы.

Сравнение энергии активации процесса десорбции водяного пара кристаллитом NaX, приведенной в работе автора [1] и рассчитанной по уравнению (1) на основании определения теплоты адсорбции и энергии активации процесса сорбции водяного пара и равной  $E_d = 86,32$  кДж/моль, с полученной нами величиной свидетельствует о высокой точности предложенной

методики расчета данного параметра на основании данных дифференциального термического анализа, проведенного в неизотермических условиях [31–33].

Представляется интересным отметить достаточно близкое значение величины энергии активации процесса десорбции водяного пара изучаемыми адсорбирующими материалами и величин энергий активации дегидратации гидратов пероксидов щелочных и щелочноземельных металлов (лития, кальция, бария и стронция), составляющих около 82,49 кДж/моль [11, 12, 35–37], на основании чего можно сделать предположение о сходном механизме данных процессов, когда отрыв молекул воды от поверхности твердой фазы происходит в одну стадию и не осложняется протеканием побочных процессов, т.е. представляет собой типичную топохимическую реакцию.

### **Выводы**

1. Дериватографическим методом в неизотермических условиях для расчета основных кинетических параметров в температурном интервале от 50 до 250°C исследован процесс десорбции водяного пара адсорбирующими материалами на основе цеолита NaX. Показано, что при принятии ряда допущений изучаемый процесс можно рассматривать как топохимическую реакцию, протекающую по кинетическому закону, близкому к первому порядку ( $n = 1,02 \pm 0,03$ ).

2. Предложена методика расчета энергии активации процесса десорбции сорбата адсорбирующими материалами на основе цеолита NaX на основании полученных результатов.

3. Найденны величины энергии активации данного процесса и предэкспоненциального множителя, равные соответственно  $E_{ак} = 89,43 \pm 1,22$  кДж/моль,  $k_0 = (1,30 \pm 0,16) \cdot 10^{10}$  мин<sup>-1</sup>.

4. Установлено, что на величину энергии активации процесса десорбции не влияет диффузия молекул адсорбата во вторичной пористой структуре.

### **Список источников**

1. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М. : Химия, 1976. 511 с.
2. Самонин В.В., Подвязников М.Л., Никонова В.Ю. и др. Сорбирующие материалы, изделия, устройства и процессы управляемой адсорбции. СПб. : Наука, 2009. С. 127–145.
3. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Лыгина И.А. Адсорбция и теплота адсорбции изомерных бутанолов на графитированной саже // Коллоидный журнал. 1963. Т. 25, № 2. С. 129–135.
4. Джигит О.М., Жданов С.Н., Киселев А.В., Мутник Г.Г. Дифференциальные теплоты адсорбции *n*-пентана и диэтилового эфира пористыми кристаллами цеолита типа 5A // Журнал физической химии. 1962. Т. 36, № 4. С. 919–921.
5. Barrer R.M. Specificity in physical sorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. Vol. 21. P. 415–434.
6. Bering B.P., Dubinin M.M., Serpinsky V.V. Theory of volume filling for vapor adsorption // Journal of Colloid and Interface Science. 1966. Vol. 21. P. 378–393.

7. Тимофеев Д.П., Ерашко И.Т. О роли тепловых эффектов в кинетике десорбции // Журнал физической химии. 1972. Т. 46, № 5. С. 1014–1016.
8. Тимофеев Д.П., Ерашко И.Т. Кинетика сорбции паров воды на цеолитах типа А // Известия АН СССР. Общие химические науки. 1961. № 7. С. 1192–1197.
9. Кельцев Н.В., Афанасьев Ю.М., Шумяцкий Ю.И. Метод относительного расчета кинетических кривых десорбции углеводородов в вакууме // Журнал физической химии. 1968. Т. 42, № 6. С. 1480–1483.
10. Кельцев Н.В., Жукова З.А., Афанасьев Ю.М. Цеолиты, их синтез, свойства, применение. М. : Изд-во АН СССР, 1965. 352 с.
11. Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Путин С.Б., Путин П.Ю. Изучение кинетики топохимических процессов в неізотермическом режиме дериватографическим методом // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2009. Т. 15, № 4. С. 826–835.
12. Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Путин С.Б. Вычисление кинетических параметров дегидратации моногидрата пероксида лития в неізотермическом режиме дериватографическим методом // Журнал общей химии. 2010. Т. 80, вып. 4. С. 539–543.
13. Курс физической химии / под ред. Я.И. Герасимова. М. : Изд-во хим. лит., 1963. Т. 1. 443 с.
12. Freeman E.S., Carrol V. Thermochemical research // Journal of Physical Chemistry. 1958. Vol. 62. P. 394–398.
13. Goats A.W., Redfern G.P. DTA Studies of Low Temperature Phases of inorganic salts // Nature. 1964. Vol. 68. P. 201–207.
16. Киперман С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М. : Наука, 1964. 608 с.
17. Фотиев А.А., Мочалов В.В. Оценка величины кажущейся энергии активации с помощью дифференциальной термогравиметрии // Журнал неорганической химии. 1968. Т. XIII, вып. 12. С. 3174–3180.
18. Borchartd H.E., Daniels F.D. Inorganic Thermogravimetric Analysis // Journal of the American Chemical Society. 1957. Vol. 79. P. 41–46.
19. Kissinger H.E. Research kinetic constants of the topochemical process // Journal of Analytical Chemistry. 1957. Vol. 29. P. 1702–1711.
20. Horowitz H.H., Metzger G. Determination energy activation of the DTA methods // Journal of Analytical Chemistry. 1963. Vol. 35. P. 1464–1470.
21. Fuoss F.M., Sauler J.O., Wilson H.S. Thermodynamical constants of peroxides compounds of alkali metals definition // Journal of Polymer Science. 1964. Vol. 2. P. 3147–3150.
22. Пилоян Г.О., Новикова О.С. Термографический и термогравиметрический методы определения энергии активации процессов диссоциации // Журнал неорганической химии. 1967. Т. 12, вып. 3. С. 602–605.
23. Van Heek K.H., Juntgen H. Determination kinetic constants of the thermal dissociations same oxalates // Ber der Bunsen Gesellschaft fur Physik. Chemie. 1968. Vol. 72. P. 1223–1226.
24. Padmanabhan V.M., Saraiya S.C., Sundaram A.K. Derivathografic researches of same alkali metals oxalates samples // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1960. Vol. 12. P. 356–359.
25. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. Адсорбент на основе цеолита с использованием в качестве связующего полимеров фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2011. Т. 12, № 4. С. 215–222.
26. Ферапонтова Л.Л., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. Выбор оптимальных условий получения композиционных сорбционно – активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая технология. 2012. Т. 13, № 1. С. 11–17.
27. Ферапонтова Л.Л., Грунский В.Н., Харитонов Н.И., Семенов Г.М. Влияние температуры удаления растворителя на свойства композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Химическая промышленность сегодня. 2016. № 8. С. 13–19.

28. Пат. РФ № 2446876. МПК В01J 20/30. 2012. Способ получения формованного сорбента / Ферапонтов Ю.А., Ферапонтова Л.Л., Козадаев Л.Э. и др. URL: <https://allpatents.ru/patent/2446876.html>
29. Пат. РФ № 2694339 МПК В01J 20/30. 2019. Способ получения гибких адсорбирующих изделий / Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Булаев Н.А. Заявл. 19.10.2018; Оpubл. 11.07.2019; Бюл. № 20. 8 с.
30. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 396 с.
31. Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Путин С.Б., Родаев В.В. Изучение физико-химических свойств композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и полимеров фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 3. С. 470–476.
32. Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Родаев В.В., Умрихина М.А. О термической устойчивости композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86, вып. 5. С. 844–846.
33. Ферапонтова Л.Л., Ферапонтов Ю.А., Сергунин А.С., Захаров И.В. О влиянии сорбента-наполнителя на температуру термической деструкции композиционных сорбционно-активных материалов на основе цеолита и фторпроизводных этилена // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 34. С. 142–154.
34. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. Школа, 1962. 414 с.
35. Ценципер А.Б., Васильева Р.Н. Кинетика термического разложения гидратов пероксидов щелочноземельных металлов // Известия АН СССР. Сер. химическая. 1967. № 11. С. 2563–2566.
36. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 136 с.
37. Ферапонтов Ю.А., Кокорева Н.В., Козлова Н.П., Ульянова М.А. Термический анализ пероксида лития, полученного разными способами // Журнал общей химии. 2009. Т. 79, вып. 5. С. 719–722.

## References

1. Keltsev N.V. *Fundamentals of Adsorption Technology*. Moscow: Chemistry, 1976. 511 p.
2. Samonin V.V.; Podyvaznikov M.L.; Nikonova V.Yu. et al. *Sorbing Materials, Products, Devices, and Processes of Controlled Adsorption*. St. Petersburg: Science, 2009. pp. 127 - 145.
3. Avgul N.N., Kiselev A.V., Lyagina I.A. Adsorption and Heat of Adsorption of Isomeric Butanols on Graphitized Carbon Black. *Colloid Journal*. 1963. Vol. 25. No. 2. pp. 129–135.
4. Djigit O.M., Zhdanov S.N., Kiselev A.V., Mutnik G.G. Differential Heat of Adsorption of n-Pentane and Diethyl Ether by Porous Zeolite Crystals of Type 5A. *Journal of Physical Chemistry*. 1962. Vol. 36. No. 4. pp. 919–921.
5. Barrer R.M. Specificity in physical sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. V.21. P. 415-434.
6. Bering B.P.; Dubinin M. M.; Serpinsry V. V. Theory of volume filling for vapor adorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1966. V.21. P. 378-393.
7. Timofeev D.P.; Erashko I.T. On the Role of Thermal Effects in Desorption Kinetics. *Journal of Physical Chemistry*. 1972. Vol. 46. No. 5. pp. 1014-1016.
8. Timofeev D.P.; Erashko I.T. Kinetics of Water Vapor Sorption on Type A Zeolites. *Izvestiya AN SSSR. General Chemical Sciences*. 1961. No. 7. pp. 1192-1197.
9. Keltsev N.V.; Afanasyev Yu.M.; Shumyatsky Yu.I. Method of Relative Calculation of Kinetic Curves of Desorption of Hydrocarbons in Vacuum. *Journal of Physical Chemistry*. 1968. Vol. 42. No. 6. pp. 1480-1483.

10. Keltsev N.V.; Zhukova Z.A.; Afanasyev Yu.M. *Zeolites, Their Synthesis, Properties, Application*. - Moscow: Publishing House of the AN USSR, 1965. 352 p.
11. Ferapontov Yu.A.; Ferapontova L.L.; Putin S.B.; Putin P.Yu. Study of the Kinetics of Topochemical Processes in a Non-Isothermal Regime by a Derivatographic Method. *Bulletin of TSTU*. 2009. Vol. 15. No. 4. pp. 826-835.
12. Ferapontov Yu.A.; Ferapontova L.L.; Putin S.B. Calculation of Kinetic Parameters of Dehydration of Lithium Peroxide Monohydrate in the Non-Thermal Regime by the Derivatographic Method. *Journal of General Chemistry*. 2010. Vol. 80. Iss. 4. pp. 539-543.
13. *Physical Chemistry Course*. / Edited by Ya.I. Gerasimov. - Moscow: Chemical Literature Publishing House, 1963. Vol. 1. pp. 443.
14. Freeman E.S.; Carrol B. Thermochemical research // *Journal of Physical Chemistry*. 1958. V.62. P. 394-398.
15. Goats A.W.; Redfern G.P. DTA Studies of Low Temperature Phases of inorganic salts. *Nature*. 1964. V. 68. P. 201-207.
16. Kiperman S.L. *Introduction to the Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions*. Moscow: Science, 1964. 608 p.
17. Fotiev A.A.; Mochalov V.V. Estimation of the Apparent Activation Energy Using Differential Thermogravimetry. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1968. Iss. 12. Vol. XIII. pp. 3174-3180.
18. Borchardt H.E.; Daniels F.D. Inorganic Thermogravimetric Analysis. *Journal of the American Chemical Society*. 1957. V.79. P. 41-46.
19. Kissinger H.E. Research kinetic constants of the topochemical process. *Journal of Analytical Chemistry*. 1957. V. 29. P. 1702-1711.
20. Horowitz H.H.; Metzger G. Determination energy activation of the DTA methods. *Journal of Analytical Chemistry*. 1963. V.35. P. 1464-1470.
21. Fuoss F.M.; Sauler J.O.; Wilson H.S. Thermodynamical constants of peroxides compounds of alkali metals definition. *Journal of Polymer Science*. 1964. V. 2. pp. 3147-3150.
22. Pilyoan G.O.; Novikova O.S. Thermographic and Thermogravimetric Methods for Determining the Activation Energy of Dissociation Processes. *Journal of Inorganic Chemistry*. 1967. Vol. 12. Iss. 3. pp. 602-605.
23. Van Heek K.H.; Juntgen H. Determination kinetic constants of the thermal dissociations same oxalates. *Ber der Bunsen Gesellschaft fur Physik. Chemie*. 1968. V. 72. P. 1223-1226.
24. Padmanabhan V.M.; Saraiya S.C.; Sundaram A.K. Derivatographic researches of same alkali metals oxalates samples. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1960. V. 12. P. 356-359.
25. Ferapontova L.L.; Gladyshev N.F.; Putin S.B. A Zeolite-Based Adsorbent Using Ethylene Fluoro-Derivatives as a Binder. *Chemical Technology*. 2011. Vol. 12. No. 4. pp. 215-222.
26. Ferapontova L.L.; Gladyshev N.F.; Putin S.B. Selection of Optimal Conditions for the Production of Composite Sorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene Derivatives. *Chemical Technology*. 2012. Vol. 13. No. 1. pp. 11-17.
27. Ferapontova L.L.; Grunsky V.N.; Kharitonov N.I.; Semenov G.M. Effect of Solvent Removal Temperature on the Properties of Composite Sorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene Derivatives. *Chemical Industry Today*. 2016. No. 8. pp. 13-19.
28. Ferapontov Yu.A., Ferapontova L.L., Kozadaev L.E., Putin B.V., Putin S.B. Patent RF No. 2446876. IPC B01J 20/30. 2012. *Method for Producing a Molded Sorbent*.
29. Ferapontova L.L., Ferapontov Yu.A., Bulaev N.A. Patent RF No. 2694339. IPC B01J 20/30. 2019. *Method for Producing Flexible Adsorbing Products*.
30. Berg L.G. *Introduction to Thermography*. Moscow: Science. 1969. 396 p.
31. Ferapontova L.L.; Ferapontov Yu.A.; Putin S.B.; Rodaev V.V. Study of the Physico-Chemical Properties of Composite Sorption-Active Materials Based on Zeolite and Polymers of Fluorinated Ethylene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry*. 2012. Vol. 85. Iss. 3, pp. 470-476.

32. Ferapontova L.L.; Ferapontov Yu.A.; Rodaev V.V.; Umrikhina M.A. On the Thermal Stability of Composite Sorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene Derivatives. *Journal of Physical Chemistry*. 2013. Vol. 86. Iss. 5, pp. 844-846.
33. Ferapontova L.L., Ferapontov Yu.A., Sergunin A.S., Zakharov I.V. On the Effect of a Sorbent Filler on the Temperature of Thermal Degradation of Composite Sorption-Active Materials Based on Zeolite and Fluorinated Ethylene Derivatives. *Bulletin of Tomsk State University. Chemistry*. 2024. No. 34. pp. 142-154.
34. Emmanuel N.M.; Knorre D.G. *Course on Chemical Kinetics*. Moscow: Higher School. 1962. 414 p.
35. Tsentsiper A.B.; Vasilyeva R.N. Kinetics of Thermal Decomposition of Hydrates of Alkaline Earth Metal Peroxides. *Izvestiya AN USSR. Series Chemistry*. 1967. No. 11. pp. 2563-2566.
36. Volnov I.I. *Peroxide Compounds of Alkaline Earth Metals*. Moscow: Chemistry, 1983. 136 p.
37. Ferapontov Yu.A.; Kokoreva N.V.; Kozlova N.P.; Ulyanova M.A. Thermal Analysis of Lithium Peroxide Obtained by Various Methods. *Journal of Organic Chemistry*. 2009. Vol. 79. Iss. 5, pp. 719-722.

**Информация об авторах:**

**Ферапонтов Юрий Анатольевич** – кандидат технических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: mail@roshimzaschita.ru

**Ферапонтова Людмила Леонидовна** – кандидат технических наук, начальник сектора лаборатории новых химических продуктов и технологий химической регенерации воздуха (Лаборатория № 1) отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

**Сергунин Александр Сергеевич** – старший научный сотрудник лаборатории новых химических продуктов и технологий химической регенерации воздуха (Лаборатория № 1) отдела химии и новых химических технологий АО «Росхимзащита» (Тамбов, Россия). E-mail: aserg24@mail.ru

**Захаров Иннокентий Викторович** – начальник отдела систем жизнеобеспечения АО «Технодинамика» (Москва, Россия). E-mail: inokentyz@yandex.ru

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**Information about the authors:**

**Ferapontov Yuri A.** – Candidate of Technical Sciences, Head of the Department of Chemistry and New Chemical Technologies at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: mail@roshimzaschita.ru

**Ferapontova Lyudmila L.** – Candidate of Technical Sciences, Head of the Sector of the Laboratory of New Chemical Products and Air Chemical Regeneration Technologies (Laboratory No. 1) at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: ferapontova2005@yandex.ru

**Sergunin Alexander S.** – Senior Researcher of the Laboratory of New Chemical Products and Air Chemical Regeneration Technologies (Laboratory No. 1) at JSC “Roskhimzashchita” (Tambov, Russia). E-mail: aserg24@mail.ru

**Zaharov Innokentiy V.** – Head of the Life Support Systems Department at JSC “Tekhnodinamika” (Moscow, Russia). E-mail: inokentyz@yandex.ru

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**

**The authors declare no conflicts of interests.**

*The article was submitted 06.09.2024; accepted for publication 05.11.2024  
Статья поступила в редакцию 06.09.2024; принята к публикации 05.11.2024*

Научная статья  
УДК 621.352.312  
doi: 10.17223/24135542/35/18

## **Электрохимическое извлечение диоксида марганца из серноокислых электролитов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока**

**Гюльнара Георгиевна Хамкова<sup>1</sup>,  
Александр Александрович Черник<sup>2</sup>**

*<sup>1,2</sup> Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь*

*<sup>1</sup> gulnara.pech@gmail.com*

*<sup>2</sup> alexachernik@gmail.com*

**Аннотация.** Исследованы свойства диоксида марганца, полученного электролитическим способом в 10%-ном серноокислом электролите выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока. Диоксид марганца, полученный электролитическим способом, имеет различные маркировки, такие как ЭДМ-1 и ЭДМ-2, и может обладать антикоррозийными, магнитными, ферромагнитными, электрическими, термоэлектрическими свойствами, а также жаростойкостью и жаропрочностью. По изображениям, полученным с помощью электронного микроскопа, определены размеры микрокристаллов зерен, а также выявлено, что размер зерен диоксида марганца не зависит от изменения плотности тока и находится в пределах от 20 до 30 мкм. Исходя из выходов по току диоксида марганца ЭДМ-1, полученных при стационарных условиях электролиза, предпочтительнее использовать 10%-ный серноокислый электролит выщелачивания при плотности тока 0,15 А/дм<sup>2</sup> и температуре 40°С, а для диоксида марганца ЭДМ-2, полученного также электролитическим способом, предпочтительнее использовать 10%-ный серноокислый электролит выщелачивания при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> и температуре 30°С.

**Ключевые слова:** цинк, диоксид марганца, химические источники тока, вторичные источники тока, активная масса

**Для цитирования:** Хамкова Г.Г., Черник А.А. Электрохимическое извлечение диоксида марганца из серноокислых электролитов выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2024. № 35. С. 228–235. doi: 10.17223/24135542/35/18

## Electrochemical extraction of manganese dioxide from sulphuric acid electrolytes of active mass leaching of spent manganese-zinc chemical current sources

Gulnara G. Khamkova<sup>1</sup>, Alexander A. Chernik<sup>2</sup>

<sup>1,2</sup> Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

<sup>1</sup> gulnara.pech@gmail.com

<sup>2</sup> alexachernik@gmail.com

**Abstract.** The properties of manganese dioxide obtained by electrolytic process in 10% sulphuric acid leaching of the active mass of spent manganese-zinc chemical current sources were investigated. The electrolytically produced manganese dioxide has different labels such as EDM-1 and EDM-2, which may have anti-corrosion, magnetic, ferromagnetic, electrical, thermoelectric properties, as well as heat resistance and heat resistance. From the images obtained by electron microscope, we determined the size of microcrystals of grains, and also found that the size of manganese dioxide grains does not depend on the change of current density and is within the range of 20 to 30 microns. Based on the current yields of manganese dioxide EDM-1 obtained under stationary conditions of electrolysis, it is preferable to use 10% sulphuric acid leaching electrolyte at current density 0.15 A/dm<sup>2</sup> and at temperature 40 °C, and for manganese dioxide EDM-2 obtained also by electrolytic method it is preferable to use 10% sulphuric acid leaching electrolyte at current density 0.5 A/dm<sup>2</sup> and at temperature 30 °C.

**Keywords:** zinc, manganese dioxide, chemical current sources, secondary current sources, active weight

**For citation:** Khamkova, G.G., Chernik, A.A. Electrochemical extraction of manganese dioxide from sulphuric acid electrolytes of active mass leaching of spent manganese-zinc chemical current sources. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Chimia – Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2024, 35, 228–235. doi: 10.17223/24135542/35/18

### Введение

В настоящий момент предложено достаточно много различных гидрометаллургических способов переработки МЦ ХИТ. Гидрометаллургические способы основаны на переводе ценного компонента (марганца) в раствор в виде диоксида марганца [1].

Окислительные, каталитические и адсорбционные свойства диоксида марганца MnO<sub>2</sub> обусловлены его высокой степенью окисления и каталитическими свойствами. Он применяется в качестве химического источника тока (ХИТ), в органическом синтезе, в противогасах (окисление CO<sub>2</sub>). Существует множество вариаций, которые имеют отношение к α-, β-, γ-, δ-, ε-модификациям. Они различаются по размерам и форме, а также отличаются от других вариантов тем, что имеют определенные взаимное расположение кристаллов и тип кристаллической решетки [2].

Гидроэлектрометаллургическое производство марганца состоит из четырех стадий (для карбонатных руд необходимы только три стадии): восстановительный обжиг, выщелачивание в кислом электролите, очистка и электролиз. Этот метод имеет ряд преимуществ перед термическим, в том числе возможность получения металла высокой чистоты, использование руд с высоким содержанием фосфора, не переходящего в металл, а также возможность использования низкосортных руд и отходов ферросплавов. Марганец – электроотрицательный металл со стандартным электродным потенциалом 1,185 В. Из-за высокого перенапряжения выделения водорода марганец катодно осаждается вместе с водородом в диапазоне рН 6–9 со средним выходом по току 50–70%. рН при образовании гидроксида марганца  $Mn(OH)_2$  поддерживается на уровне 8,5–9,5 [2].

Электрохимический диоксид марганца (ЭДМ) широко используется в качестве катодного материала в химических источниках тока различных видов и назначений [3, 4].

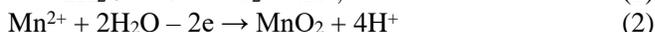
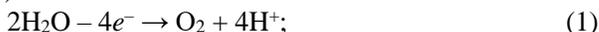
Электролитический марганец получают методом электроэкстракции в виде  $\alpha$ -марганца. Параметры электролиза:

–  $T = 20\text{--}40^\circ\text{C}$  (выше  $40^\circ\text{C}$  температуру повышать нельзя, так как снижается поляризация диоксида марганца;

–  $i_k = 200\text{--}600 \text{ A/m}^2$ ;

–  $C_{Mn^{2+}}^0 = 32\text{--}40 \text{ г/дм}^3$ ;  $C_{Mn^{2+}}^{\text{кон}} = 12\text{--}13 \text{ г/дм}^3$ .

Анодный процесс (1–4):

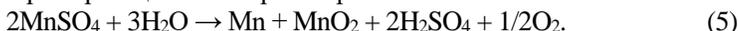


(нежелательный процесс, приводящий к потере марганца в виде  $MnO_2$ ;

$$E_{Mn^{2+}/Mn}^0 = +1,28 \text{ В}; \quad (3)$$

$$E_{O_2, H^+/H_2O}^0 = +1,23 \text{ В}. \quad (4)$$

Общая суммарная реакция в электролизере:



Даже в кислой среде выделение кислорода должно происходить прежде всего до превращения  $Mn^{2+}$ .  $V_{MnO_2} = 20\text{--}25\%$  [5].

$MnO_2$  образует осадок, который частично находится на аноде, а также на дне ванны. В качестве анодов применяют свинец и свинцовые сплавы Sn–Pb, Ag–Pb, при которых напряжение, необходимое для оксигенации, ниже, и это увеличивает эффективность тока [6].

Таким образом, при переработке ХИТ на шредере накапливается активная масса, которая не может быть переработана. Одна выброшенная батарея содержит 80% от ее массы оксидов марганца, 20% высококачественного углерода в виде графита и ряда других соединений. Многие из этих весьма ценных веществ могли бы использоваться повторно; так, при выщелачивании активной массы 10%-ной серной кислотой марганец можно получить в виде чистого готового продукта [7].

### Методы

Для получения диоксида марганца в 10%-ном сернокислом электролите использовалась установка, которая состоит из источника постоянного тока с встроенными в него амперметром и высокоомным вольтметром, а также электролизера со свинцовыми анодами и цилиндрическим алюминиевым катодом, весов и сушильного шкафа (рис. 1) [8].

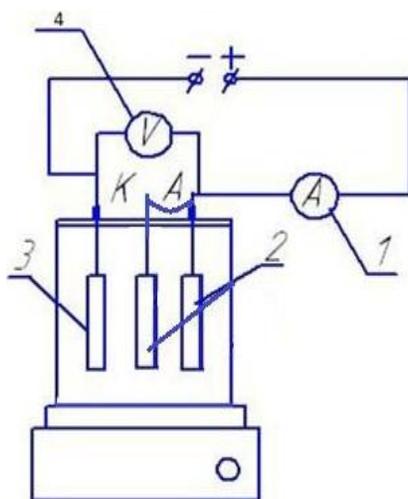


Рис. 1. Схема установки: 1 – амперметр; 2 – аноды; 3 – катод; 4 – вольтметр

Процесс выщелачивания проводили в растворах 10%-ной  $H_2SO_4$  в течение 10 мин. Для этого навеску массой 10 г помещали в раствор кислоты объемом  $250\text{ см}^3$  [9].

Анализ электролитов после выщелачивания на содержание ионов марганца осуществляли титрометрически по следующей методике [10].

В коническую колбу на  $250\text{ см}^3$  поместили  $5\text{ см}^3$  пробы,  $50\text{ см}^3$  воды. Титровали щавелевой кислотой до появления малиновой окраски [11].

Формула для нахождения концентрации марганца ( $C_{Mn}$ , г/дм<sup>3</sup>):

$$C_{Mn} = \frac{V_{H_2C_2O_4} \cdot N_{H_2C_2O_4}}{V_{пробы}} \cdot 13,73 \quad (6)$$

Электролиз растворов выщелачивания проводили при постоянном токе. Поляризацию осуществляли с помощью источника тока Б5-78/6. Для анализа ионного состава в процессе электролиза отбирали пробы каждые 30 мин.

Электрохимические исследования электродных процессов в электролитах выщелачивания проводили с использованием модульного потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2 со свинцовым анодом. В качестве катода использовали цилиндрическую алюминиевую проволоку. Электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод [12].

Выходы по току для всех образцов рассчитывали по формуле

$$W_T = \frac{\Delta m}{q\tau I} \cdot 100\% , \quad (7)$$

здесь  $\Delta m$  – разность массы катода до и после электролиза, г;  $\tau$  – время проведения электролиза, ч;  $I$  – ток при прохождении электролиза, А;  $q$  – электрохимический эквивалент марганца, г/(А·ч), который рассчитывается по формуле (8);

$$q_{Mn} = \frac{\nu \cdot M_{Mn}}{z \cdot F} , \quad (8)$$

где  $\nu$  – стехиометрический коэффициент марганца;  $M_{Mn}$  – молярная масса марганца, г/моль;  $z$  – число электронов;  $F$  – число Фарадея, 26,8 А·ч.

После этого строили графические зависимости.

## Результаты

Кинетика анодного процесса представлена на рис. 2. Анодная поляризационная кривая раствора для получения диоксида марганца показала, что при потенциалах от 1,3 до 2 В и плотности тока 0,3 А/дм<sup>2</sup> наблюдается предельный ток, обеспечивающий осаждение диоксида марганца. При потенциале выше 2 В и плотности тока 0,75 А/дм<sup>2</sup> будет происходить выделение кислорода на аноде.

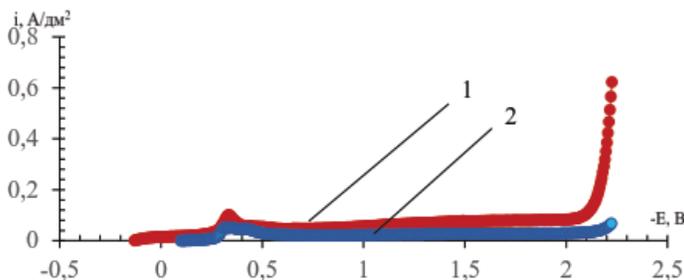


Рис. 2. Поляризационные кривые получения диоксида марганца:  
1 – солевые марганцево-цинковые химические источники тока;  
2 – щелочные марганцево-цинковые источники тока

Диоксид марганца, получаемый стационарным электролизом, не имеют существенных химических загрязнений.

Поскольку по мере образования диоксида марганца истинная плотность тока уменьшается вследствие значительного увеличения действующей поверхности анода, частицы со временем укрупняются, особенно в условиях преобладания концентрационной поляризации [13].

При проведении электролиза анализируемых растворов при разных плотностях тока выяснилось, что процесс имеет интенсивный характер, в нем частицы диоксида марганца имеют малую дисперсность.

По полученным данным построена графическая зависимость, из которой видно, что с повышением плотности тока выход по току снижается (рис. 3).

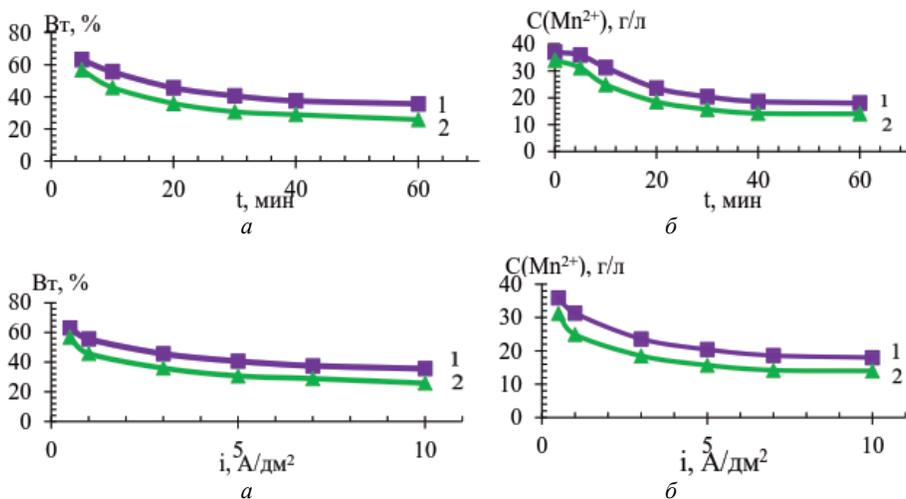


Рис. 3. Зависимости электрохимических параметров: *a* – зависимость выхода по току от времени; *б* – зависимость концентрации ионов марганца от времени; *в* – зависимость выхода по току от плотности тока; *г* – зависимость концентрации ионов марганца от плотности тока; 1 – солевые марганцево-цинковые химические источники тока; 2 – щелочные марганцево-цинковые источники тока

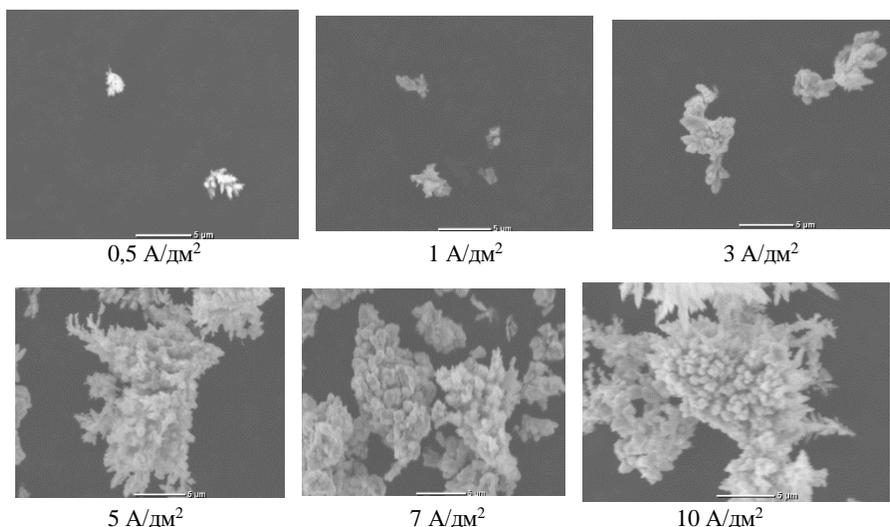


Рис. 4. Микрофотографии диоксида марганца при различных плотностях тока

Установлено, что при электролизе в 10%-ном серноукислом растворе выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников с постоянной плотностью тока  $i = 0,1 \text{ A/dm}^2$  выход по току

ионов марганца  $Mn^{2+}$  уменьшается с 70 до 30%, что связано с уменьшением концентрации ионов марганца  $Mn^{2+}$  в растворе с 38 до 18 г/дм<sup>3</sup>. В диапазоне увеличения плотностей тока от 0,1 А/дм<sup>2</sup> до 10 А/дм<sup>2</sup> наблюдается уменьшение выхода по току диоксида марганца с 78 до 25%, что связано с уменьшением концентрации с 39 до 15 г/дм<sup>3</sup> при увеличении плотности тока.

Дисперсность диоксида марганца, определяли с помощью электронного микроскопа. На рис. 4 представлены формы его частиц.

Частицы диоксида марганца, полученные электролитическим способом, имеют высокую дисперсность, и наблюдается тенденция роста дисперсности с увеличением плотности тока. Эксперименты показали, что при ведении электролиза при плотности тока 0,15 А/дм<sup>2</sup> полученный диоксид марганца имеет размер зерна 6–7 мкм, что характерно для ЭДМ-2. При ведении электролиза при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> получаемый диоксид марганца имеет размер зерна 1–2 мкм, что характерно для ЭДМ-1.

Из полученных данных можно сделать вывод, что размер зерна диоксида марганца зависит от плотности тока.

### **Выводы**

Разработана электролитическая методика выщелачивания диоксида марганца из 10%-ного серноокислого раствора активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока. Установлено, что выход по току диоксида марганца в электролите уменьшается от 70 до 30%. При этом с повышением плотности тока от 0,1 до 10 А/дм<sup>2</sup> выход по току диоксида марганца также уменьшается, но в меньшей степени, – с 78% до 25%, поскольку это связано с понижением концентрации ионов марганца  $Mn^{2+}$  с 39 до 15 г/дм<sup>3</sup>.

Также согласно результатам при проведении электролиза в исследуемых растворах при увеличении плотности тока выщелачивания диоксида марганца размер его зерен увеличивается, и можно получать готовый продукт, соответствующий различным маркировкам: ЭДМ-1 и ЭДМ-2.

### **Список источников**

1. Зарецкий С.А., Сучков В.Н., Животинский П.Б. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока. М. : Высш. школа, 2008. 564 с.
2. Багоцкий В.С., Скундин А.М. Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 2000. 360 с.
3. Дасоян М.А., Новодережкин В.В. Производство электрических аккумуляторов : учеб. пособие для индивидуально-бригадного обучения. М. : Высш. школа, 2005. 412 с.
4. Деордиев С.С. Аккумуляторы и уход за ними. Киев : Техника, 2005. 136 с.
5. Мурыгин И.В. Электродные процессы в твердых электролитах. М. : Наука, 1991. 351 с.
6. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии. Долгопрудный : Интеллект, 2008. 424 с.
7. Гершунский Б.С. Основы электроники и микроэлектроники. Киев : Высш. школа, 2009. 423 с.
8. Юсти Э. Электрохимические генераторы. М. : Энергия, 2004. 208 с.
9. Романов В.В., Хашев Ю.М. Химические источники тока. М. : Сов. радио, 1968. 383 с.

10. Орлов В.А. Малогабаритные источники тока. 2-е изд. М. : Воениздат, 1970. 224 с.
11. Вайнел Дж.В. Аккумуляторные батареи : пер. с англ. 4-е изд. М. ; Л. : Госэнергоиздат, 1960. 480 с.
12. Коровин Н.В. Новые химические источники тока. М. : Энергия, 2012. 194 с.
13. The Primary Battery / G.W. Heise, N.C. Cahoon (eds.). New York ; London, 2018. Vol. 1.

### References

1. Zaretsky S.A., Suchkov V.N., Zhivotinsky P.B. *Electrochemical Technology of Inorganic Compounds and Chemical Current Sources*. Moscow: Higher School, 2008. 564 p.
2. Bagotsky V.S., Skundin A.M. *Chemical Current Sources*. Moscow: Energoizdat, 2000. 360 p.
3. Dasoyan M.A., Novoderezhkin V.V. *Production of Electric Batteries. Tutorial for Individual-Brigade Training*. Moscow: Higher School, 2005. 412 p.
4. Deordiev S.S. *Batteries and Their Maintenance*. Kyiv: Tekhnika, 2005. 136 p.
5. Murygin I.V. *Electrode Processes in Solid Electrolytes*. Moscow: Nauka, 1991. 351 p.
6. Lukomsky Yu.Ya., Hamburg Yu.D. *Physico-Chemical Fundamentals of Electrochemistry*. Dolgoprudny: Intellect, 2008. 424 p.
7. Gershunsky B.S. *Fundamentals of Electronics and Microelectronics*. Kyiv: Higher School, 2009. 423 p.
8. Yusti E. *Electrochemical Generators*. Moscow: Energiya, 2004. 208 p.
9. Romanov V.V., Khashev Yu.M. *Chemical Current Sources*. Moscow, 1968.
10. Orlov V.A. *Compact Current Sources*. 2nd ed. Moscow, 1970.
11. Vainel D.V. *Battery Packs*. Translated from English. 4th ed. Moscow – Leningrad, 1960.
12. Korovin N.V. *New Chemical Current Sources*. Moscow: Energiya, 2012. 194 p.
13. Heise G. W., Cahoon N. C. (ed). *The Primary Battery*; v. 1, N. Y. — L., 2018.

### **Информация об авторах:**

**Хамкова Гюльнара Георгиевна** – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

**Черник Александр Александрович** – кандидат химических наук, заведующий кафедрой химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета (Минск, Беларусь). E-mail: alexachernik@gmail.com

**Вклад авторов:** все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### **Information about the authors:**

**Khamkova Gulnara G.** – PhD Student at the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production, and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus). E-mail: gulnara.pech@gmail.com

**Chernick Alexander A.** – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Department of Chemistry, Technology of Electrochemical Production, and Materials of Electronic Engineering, Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus). E-mail: alexachernik@gmail.com

**Contribution of the authors: the authors contributed equally to this article.**  
**The authors declare no conflicts of interests.**

*The article was submitted 01.06.2024; accepted for publication 05.11.2024*  
*Статья поступила в редакцию 01.06.2024; принята к публикации 05.11.2024*