

ISSN 0044—4618

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ЖУРНАЛ ПРИКЛАДНОЙ ХИМИИ

ТОМ 97

ВЫПУСК 9–10

СЕНТЯБРЬ–ОКТЯБРЬ

2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Теренина М. В., Кардашева Ю. С., Соколов Д. В., Синикова Н. А., Хорошутин А. В., Дубиняк А. М., Куликов Л. А., Караханов Э. А.</i> Полимерсодержащие катализаторы в селективном гидрировании левулиновой кислоты и фурфурола (обзор)	592
--	-----

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

<i>Никулин С. С., Мисин В. М., Никулина Н. С., Чурилина Е. В., Пугачева И. Н., Писарева И. А.</i> Коагулирующий агент на основе бензилтриметиламмоний хлорида в процессе производства бутадиен-стирольного каучука	614
---	-----

Особые технологические решения

<i>Фазылыязнова Г. Р., Охотникова Е. С., Барская Е. Е., Ганеева Ю. М., Юсупова Т. Н.</i> Оценка совместимости модельных и товарных битумов переменного состава и вторичных полиэтиленов	621
<i>Кошевар В. Д., Кажуро И. П., Письменская А. С., Шкадрецова В. Г.</i> Влияние фемтосекундного лазерного облучения на структурно-фазовое состояние поверхности металлических сплавов	633

Органический синтез и технология органических производств

<i>Иванова Ю. Ф., Емельянов В. В., Леванова С. В.</i> Оценка влияния органических растворителей на кинетику этерификации масляной кислоты пентаэритритом	641
---	-----

Сорбционные и ионообменные процессы

<i>Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В.</i> Использование капиллярной колонки с пористым слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) для определения хладонов	647
--	-----

Неорганический синтез и технология неорганических производств

<i>Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Войтов И. В.</i> Получение смешанных удобрений с использованием различных видов фосфат- и магнийсодержащих компонентов	656
---	-----

Композиционные материалы

<i>Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М.</i> Наноструктурный углеродный материал, полученный короткоимпульсным лазерным излучением	668
Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, № 7–8 2024 год	678

ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В СЕЛЕКТИВНОМ ГИДРИРОВАНИИ ЛЕВУЛИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФУРФУРОЛА (обзор)

© М. В. Теренина, Ю. С. Кардашева, Д. В. Соколов, Н. А. Синикова,
А. В. Хорошутин, А. М. Дубиняк,* Л. А. Куликов, Э. А. Караханов

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова, химический факультет,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

* E-mail: atesller@mail.ru

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 27 ноября 2024 г.

Принята к публикации 19 декабря 2024 г.

Гидрирование фурфурола и левулиновой кислоты — это сложный многостадийный процесс, протекающий с образованием большого числа продуктов. Разработка эффективных каталитических систем селективного гидрирования левулиновой кислоты и фурфурола имеет большое практическое значение, поскольку продукты этих превращений — фурфуроловый спирт и γ -валеролактон — являются востребованным сырьем для получения смол, растворителей, пластмасс, клеев, ингибиторов коррозии, полимеров и др. В обзоре обобщены сведения об использовании гетерогенных катализаторов на основе органических полимерных носителей в селективном гидрировании фурфурола и левулиновой кислоты в фурфуроловый спирт и γ -валеролактон соответственно. При проведении процесса селективного гидрирования фурфурола и левулиновой кислоты в условиях повышенного давления водорода используются пористые полимеры с развитой поверхностью, которые могут быть модифицированы функциональными группами для оптимизации кислотных свойств и эффективного закрепления активного металла. В трансферном гидрировании с наибольшей эффективностью применяются полимерные катализаторы, в состав которых входят кислородсодержащие хелатирующие функциональные группы, решающее влияние на активность катализатора оказывает соотношение и сила кислотных центров полимерной матрицы. Использование органических полимеров в качестве носителей для гетерогенных катализаторов гидрирования фурфурола и левулиновой кислоты имеет значительные перспективы развития, обусловленные широкими возможностями получения материалов нужной пористости и модифицирования поверхности путем применения различных исходных соединений и подходов к синтезу, что позволяет создавать на их основе катализаторы, устойчивые к дезактивации и отличающиеся высокой активностью и селективностью по отношению к целевому продукту гидрирования. Основной проблемой разработки новых полимерных каталитических систем является сложность синтеза полимерных подложек. С этой точки зрения заметным потенциалом обладают природные полимеры (гуминовые кислоты, лигнин), получаемые из возобновляемых природных источников.

Ключевые слова: селективное гидрирование; органические полимерные носители; фурфурол; левулиновая кислота; фурфуроловый спирт; γ -валеролактон

DOI: 10.31857/S0044461824090019; EDN: IKMBJU

Введение

Сокращение запасов ископаемых энергоресурсов (уголь, нефть, природный газ) приводит к необходимости поиска новых альтернативных возобновляемых источников энергии и ресурсов. Важным и перспективным направлением развития химических технологий является разработка методов получения из биомассы — возобновляемого растительного сырья — биотоплив (бионефти) и ценных химических сырьевых продуктов [1]. Фурфурол и левулиновая кислота являются важными базовыми соединениями, также получаемыми при переработке биомассы. Эти вещества можно использовать в качестве исходных соединений для синтеза биодобавок к углеводородному моторному топливу, повышающих октановое число, температуру вспышки, изменяющих вязкость и плотность [2, 3]. Кроме топливных добавок из фурфурола и левулиновой кислоты путем гидрирования, окисления или конденсации можно получать целый ряд химических веществ, широко применяемых в качестве растворителей, агрохимикатов, ароматизаторов, фармацевтических препаратов и др. [4, 5].

В настоящее время накоплено большое количество научно-технических данных по переработке фурфурола и левулиновой кислоты в продукты с высокой добавленной стоимостью с использованием разнообразных каталитических систем, как гомогенных, так и гетерогенных (см., например, [6, 7]). Среди продуктов, получаемых из фурфурола и левулиновой кислоты, наиболее заметное место (в количественном выражении) занимают фурфуроловый спирт и γ -валеролактон, которые в свою очередь являются сырьем для получения смол, растворителей, пластмасс, клеев, ингибиторов коррозии, полимеров и др. (см., например, [8, 9]). Оба этих продукта получают путем селективного гидрирования.

Гетерогенный катализ является эффективным и экономичным процессом химической трансформации биомассы [4]. В условиях гетерогенного катализа селективность процессов в значительной мере определяется выбором активной фазы катализатора. Выбор носителя для гетерогенизации металлокатализатора также немаловажен, поскольку, помимо того, что он способен оказывать влияние на селективность процесса, от носителя зависит стабильность работы катализатора и его устойчивость к дезактивации [10]. Наиболее часто используемыми типами носителей для катализаторов гидрирования базовых соединений, получаемых из биомассы, в частности фурфурола и левулиновой кислоты, являются оксидные и углеродные материалы в силу их дешевизны и до-

ступности (см., например, [11, 12]). Их применение не лишено недостатков, связанных со сложностью массопереноса в реакционной среде ввиду микропористой структуры большинства таких носителей. Развитие методов синтеза и технологий определения структурных характеристик способствовало разработке металлических катализаторов, нанесенных на более сложные микроструктурные или гибридные композиты, функционализированные носители с подходящей микроструктурой или сильным взаимодействием с активной фазой, к которым относятся ковалентные каркасные структуры, металлоорганические каркасы, пористые органические полимеры [13–15]. Последние выделяются на общем фоне широкими возможностями получения нужной пористости и модифицирования поверхности путем использования различных исходных соединений и подходов к синтезу, что позволяет создавать на их основе катализаторы, устойчивые к дезактивации и отличающиеся не только высокой активностью, но и селективностью по отношению к целевому продукту гидрирования [14]. Сами по себе пористые органические полимеры практически не обладают каталитической активностью, но благодаря их структурным характеристикам (высокая удельная площадь поверхности, регулируемый размер пор, сшитая трехмерная структура и др.) они могут стабилизировать каталитически активные центры — наночастицы металлов и оксидов металлов, а также позволяют добиться высокой дисперсности наночастиц, внедренных в их структуру [16].

В обзоре приведено обобщение и анализ имеющихся в литературе данных об использовании гетерогенных катализаторов на основе органических полимерных носителей для селективного гидрирования фурфурола и левулиновой кислоты в фурфуроловый спирт и γ -валеролактон соответственно.

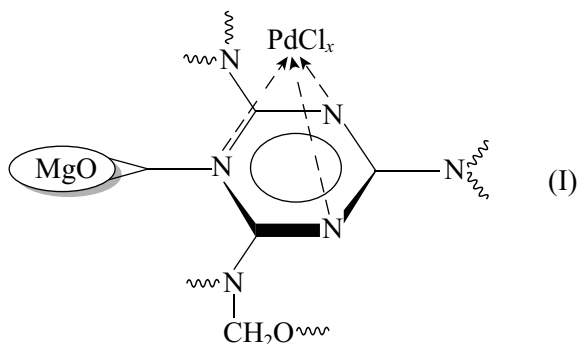
Цель работы — оценка перспективы применения полимерных материалов в качестве носителей для катализаторов селективного гидрирования фурфурола и левулиновой кислоты в фурфуроловый спирт и γ -валеролактон соответственно. Поиск проводился по базам данных Scopus и Web of Science за последние 25 лет по ключевым словам селективное гидрирование, органические полимерные носители, фурфурол, левулиновая кислота, фурфуроловый спирт, γ -валеролактон.

Гидрирование фурфурола до фурфуролового спирта

В настоящее время около 50% производимого фурфурола используется для синтеза фурфуроло-

вого спирта, который в свою очередь применяется в полимерной, парфюмерной, фармацевтической и биохимической промышленности, как компонент моторного топлива (алкиллевулинат).^{*} В процессе гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта может протекать множество побочных реакций, таких как образование тетрагидрофурфурилового спирта, 2-метилфурана и др. [17, 18].

Одно из первых упоминаний применения гетерогенных полимерных катализаторов для селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта приводится в [19]. Авторы использовали комплекс палладия с меламина-формальдегидным полимерным лигандом (I), привитым на MgO, в гидрировании широкого спектра субстратов. Процесс гидрирования фурфурола протекает хоть и с небольшой скоростью (TOF = 144 ч⁻¹), но с практически 100%-ной селективностью по фурфуриловому спирту и в крайне мягких условиях (30°C при атмосферном давлении водорода).



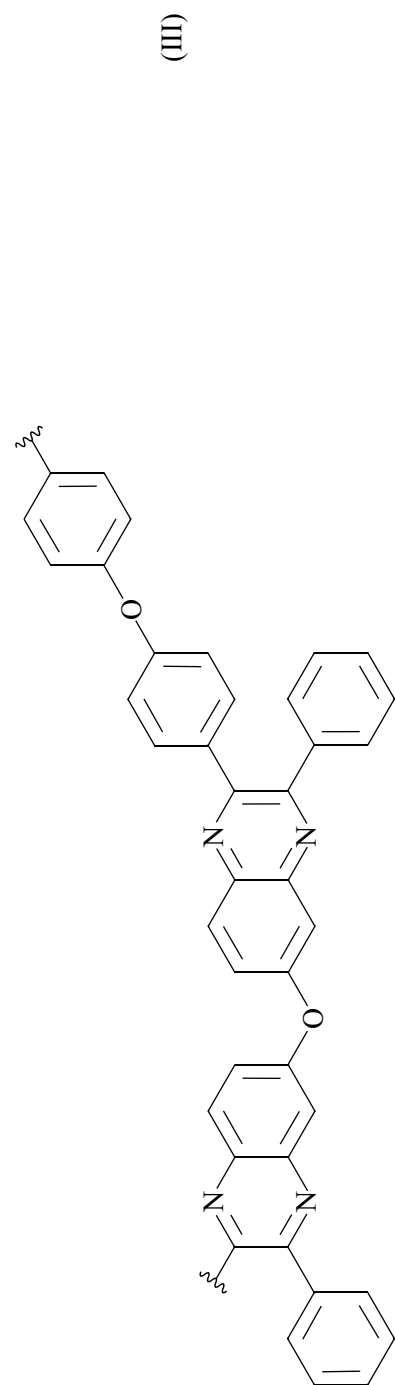
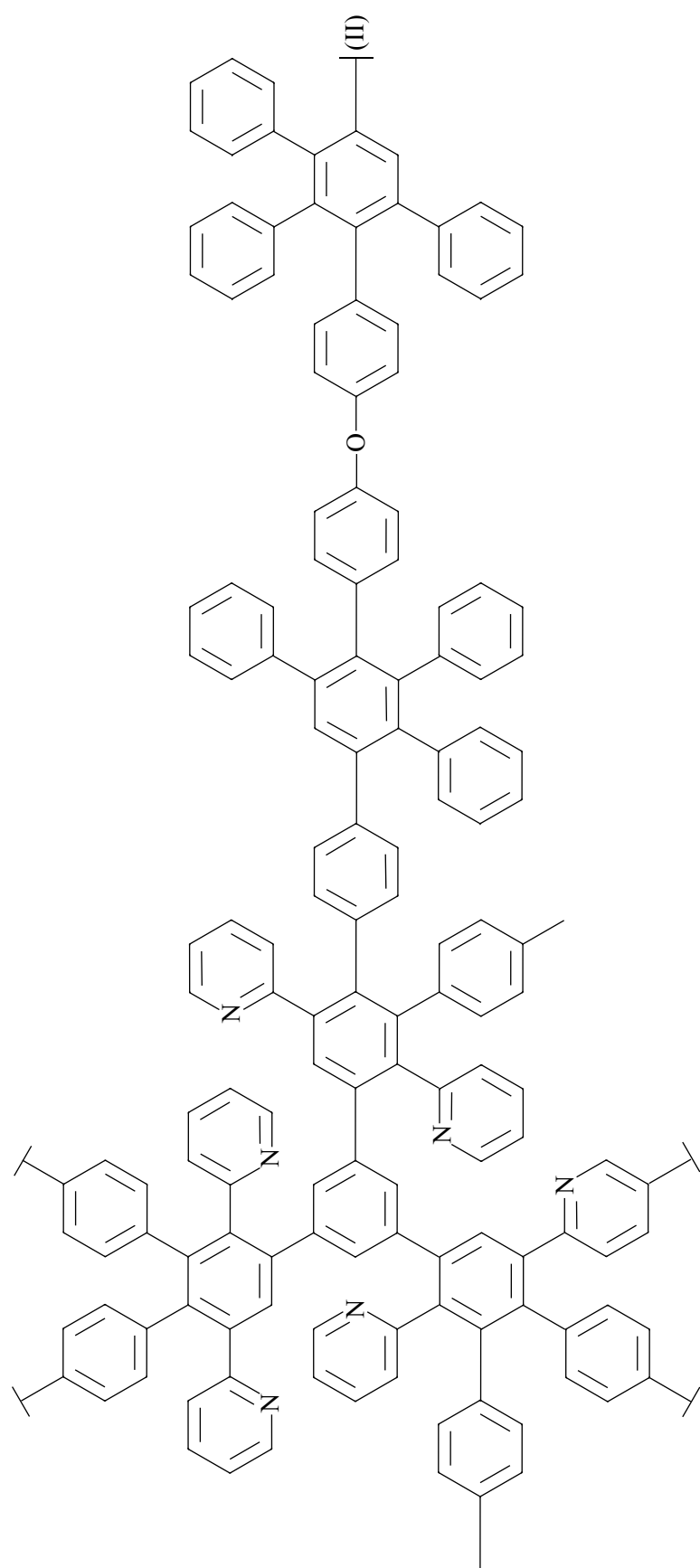
Часто на палладиевых катализаторах наблюдается более глубокое гидрирование — до тетрагидрофурфурилового спирта (см., например, [20–22]), однако немало и удачных примеров селективного гидрирования до фурфурилового спирта [23]. Так, в [24] описан высокоселективный гетерогенный катализатор для этого процесса на основе Pd-содержащих наночастиц магнетита, инкапсулированных в матрицах сверхразветвленного пиридилфениленового полимера (II) и линейного полифенилхиноксалина (III). Наибольшая селективность, составляющая 99.3% при почти 100%-ной конверсии фурфурола, достигается при использовании палладиевых частиц, стабилизированных в жесткой структуре гиперразветвленного

полимера (II) при температуре 120°C и давлении водорода 6 МПа в изопропанол в качестве растворителя; частота оборотов при этом составляет 871 мин⁻¹. Аналогичные платиновые катализаторы оказались гораздо менее активны и селективны. Авторы выяснили, что структура полимера оказывает заметное влияние на активность катализатора — гиперразветвленный полимер (II) обеспечивает лучший доступ к каталитическим центрам по сравнению с линейным полимером (III), что приводит к более высокой каталитической активности. Наличие магнитного сердечника позволяет выделять катализатор из реакционной среды и использовать его многократно — в течение пяти циклов активность катализатора не снижалась, и содержание палладия оставалось на первоначальном уровне.

Среди полимерных носителей для гетерогенных катализаторов заметное место занимают пористые сшитые полимеры, поскольку представляют собой крупнотоннажные продукты, обладающие контролируемыми характеристиками пористости и высокой механической прочностью [25]. Один из типов таких полимеров — сверхсшитый полистирол — характеризуется большой площадью поверхности и наличием жесткой пористой структуры, благодаря которой может быть использован как наноструктурированная матрица для стабилизации наночастиц металлов [11].

Микро/мезопористый сверхсшитый полистирол был успешно использован для закрепления наночастиц палладия, которые исследовались в качестве катализаторов гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт [26]. Установлено, что на активность катализатора значительное влияние оказывает дисперсность частиц металла, которая в свою очередь зависит от используемого прекурсора палладия. Из ацетата палладия наночастицы образовывались большего размера и менее однородные по размеру, тогда как использование гидрофобного $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ приводило к получению моодисперсных частиц со средним диаметром 5.4 нм. Сравнение каталитической активности полученных образцов показало, что в присутствии более дисперсного катализатора наблюдались и более высокие значения конверсии субстрата (56 против 36%) и селективности (87 против 84%) по фурфуриловому спирту, значение числа оборотов реакции (TOF) достигало 128 против 83.7 ч⁻¹. Вместе с тем в более раннем исследовании той же группы ученых [27] утверждалось, что на палладиевом катализаторе, полученном в матрице сверхсшитого полистирола из PdCl_2 с размером частиц 25–30 нм, конверсия фурфурола составила более 95% с селективностью по фурфуриловому спирту

^{*} Furfural market to reach US\$ 672.58 Mn by 2026; rise in demand for furfuryl alcohol to drive market: transparency market research. <https://markets.businessinsider.com/news/stocks/furfural-market-to-reachus-672-58-mn-by-2026-rise-in-demand-for-furfuryl-alcoholto-drive-market-transparency-market-research-1028137958>

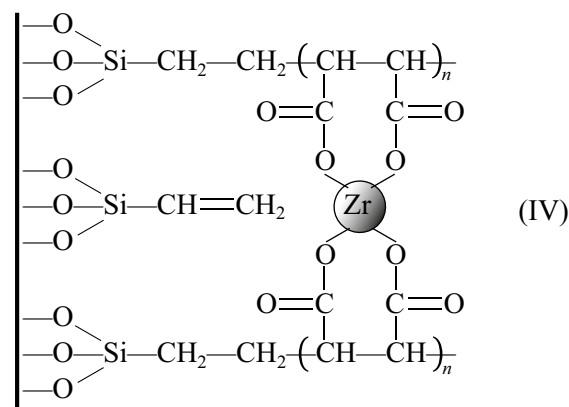


более 94% в идентичных вышеописанным условиях (при температуре 120°C и давлении водорода 6 МПа), в то время как мелкодисперсный катализатор, полученный из $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, оказался менее активным и селективным. Легирование палладиевых частиц, полученных из $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, медью [28] позволило довести конверсию фурфурола до количественной с селективностью по фурфуриловому спирту более 95%. Авторы установили, что оптимальные показатели достигаются при мольном соотношении $\text{Pd}:\text{Cu} = 1:1.7$, а изменение этого соотношения приводит к снижению селективности по фурфуриловому спирту и увеличению доли других соединений в продуктах (тетрагидрофурфуриловый спирт, фуран и 2-метилфуран). Предполагается, что легирование медью приводит к изменению электронной структуры частиц палладия в биметаллической системе, снижая скорость декарбонилирования и одновременно увеличивая скорость гидрирования. При изучении механизма реакции биметаллических наночастиц Pd-Cu было обнаружено, что присутствие Cu улучшает селективность по отношению к фурфуриловому спирту, тогда как Pd в основном увеличивает конверсию фурфурола. Стабильность работы биметаллического катализатора также оказалась весьма высокой — активность сохранялась на неизменном уровне в течение десяти последовательных циклов.

Рутениевые наночастицы, иммобилизованные в матрице сверхсшитого полистирола, проявляют схожие каталитические свойства [29] — конверсия фурфурола 99%, селективность по фурфуриловому спирту 96% в условиях, идентичных вышеописанным. Отмечается, что в данном случае Ru^0 более предпочтителен, а катализатор, содержащий RuO_2 , оказывается менее активным и селективным.

Довольно часто для селективного получения фурфурилового спирта из фурфурола, как и для синтеза γ -валеролактона из левоулиновой кислоты, который будет рассмотрен ниже, используется процесс трансферного гидрирования (или гидрирования с переносом водорода, реакция Меервейна–Понндорфа–Верлея), где донором протонов служит изопропиловый спирт. Полагают, что механизм гетерогенной реакции включает координацию донора водорода с электронодефицитными кислотными центрами Льюиса и его депротонирование с образованием поверхностного алкоксида. Одновременно происходит координация карбонильной группы на соседних центрах, что облегчает образование циклического шестичленного переходного состояния и способствует протеканию трансферного гидрирования [30–33]. Описано множество гетерогенных

катализаторов этой реакции — алкоксиды металлов, комплексы металлов, гидротальциты, оксиды или гидроксиды металлов, металлоорганические гибриды и различные цеолиты [34, 35]; широко используются в этом процессе металлоорганические катализаторы на основе Zr [33]. В последние годы появилось значительное количество работ, описывающих полимерные гетерогенные катализаторы трансферного гидрирования, общей особенностью которых можно назвать наличие кислородсодержащих хелатирующих групп. Поскольку значительное влияние на реакцию Меервейна–Понндорфа–Верлея оказывают кислотно-основные свойства катализатора, внимание исследователей, разрабатывающих катализаторы для этой реакции, в большой степени уделяется регулированию этой характеристики материала.

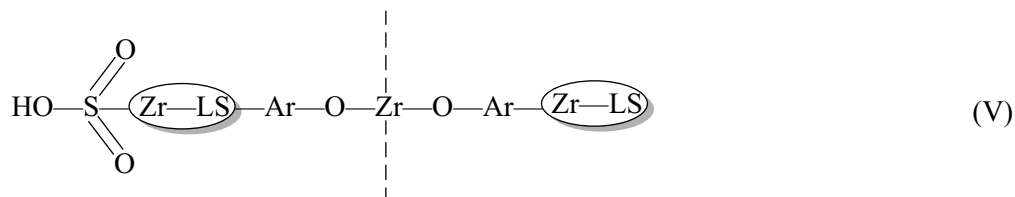


В работе [36] была синтезирована серия органо-неорганических композитных циркониевых гетерогенных катализаторов с различным соотношением кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Обогащенные кислородсодержащими группами полиолефины, привитые на поверхность мезопористого кремнезема, были использованы в качестве лигандов для координации с частицами Zr^{4+} (IV). В качестве мономеров для получения полиолефиновых фрагментов применялись функциональные олефины с различным типом и плотностью кислородсодержащих групп ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и $-\text{OH}$). Наилучшие каталитические характеристики в трансферном гидрировании фурфурола в изопропанол показал материал, синтезированный с использованием дикарбоновой малеиновой кислоты. Кроме того, существенное значение имела кислотность среды при синтезе катализатора — оптимальные кислотно-основные характеристики достигались при pH около 0.2. Основной продукт — фурфуриловый спирт — с высоким выходом 96% и высокой селективностью 98% был получен при 85°C за 8 ч. При повторном использовании выход фурфурилового спирта

постепенно снижался с 96 в 1-м цикле до 84% в 4-м, но при регенерации катализатора промывкой метанолом восстанавливался до 91 и 89% в 5-м и 6-м циклах соответственно. При этом вымывания частиц Zr^{4+} в реакционную среду практически не наблюдалось [36].

Q. Liu с сотр. [37] использовали смесь гуминовых кислот (как коммерческую, так и полученную непо-

средственно экстракцией из бурого угля) в качестве биополимерного макролиганда для координации с частицами Zr^{4+} . В случае обоих вариантов катализатора был достигнут высокий выход фурфуроливого спирта (более 90%) при температуре ниже 100°C и продемонстрирован высокий уровень стабильности в течение 7 циклов.



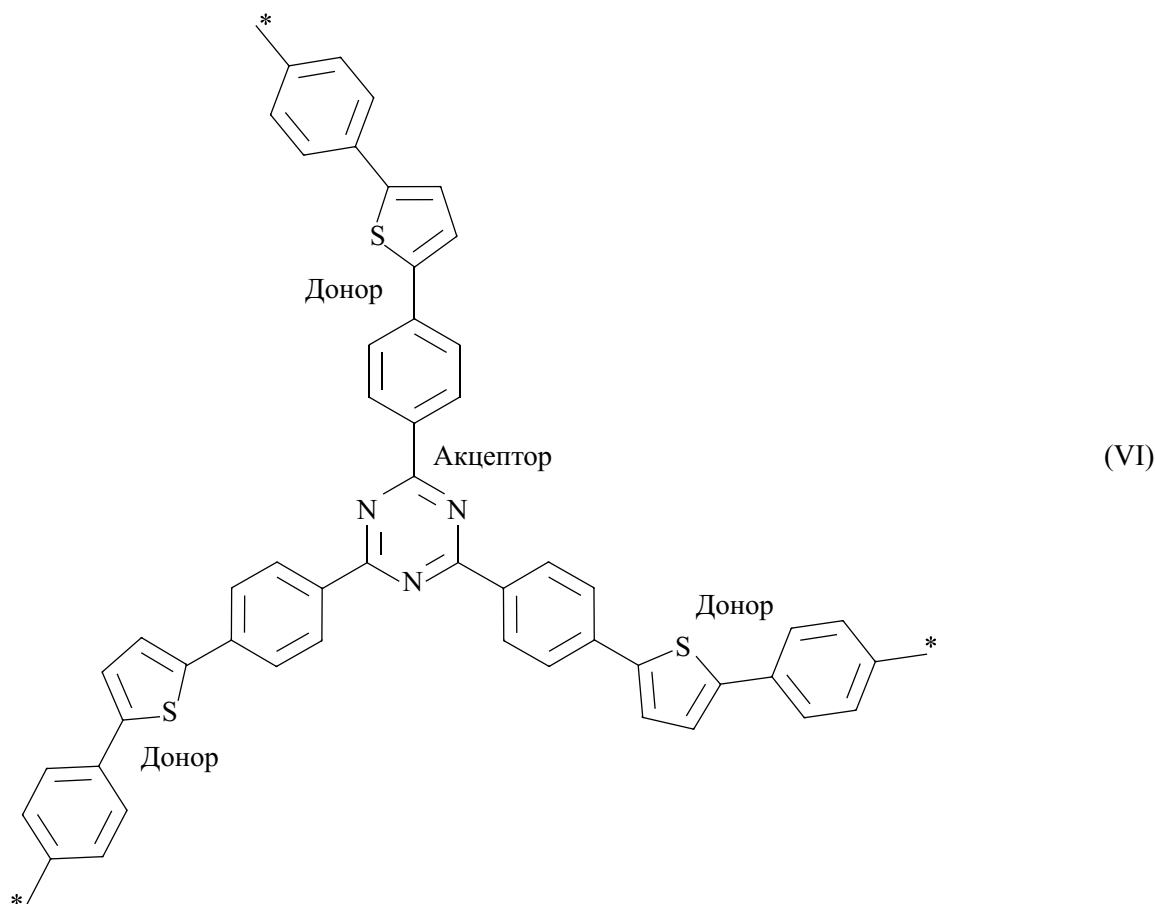
Еще один удачный пример использования биополимера для получения эффективного катализатора селективного трансферного гидрирования фурфурола описан в [38]. В этой работе Zr-содержащий полифенольный биополимерный катализатор (V) получали при взаимодействии побочного продукта бумажной промышленности лигносульфоната (LS) с $ZrCl_4$ в гидротермальных условиях. Авторы полагают, что сильная координация между Zr^{4+} и фенольными гидроксильными группами в лигносульфонате приводит к образованию сильных кислотно-основных пар Льюиса ($Zr^{4+}-O^{2-}$) и пористой неорганической-органической каркасной структуры (мезопоры со средним диаметром 6.1 нм), тогда как сульфоновые группы лигносульфоната могут служить кислотными центрами Бренстеда. Комбинированное действие этих кислотно-основных центров в структуре (V) обеспечивает высокие показатели выходов целевых продуктов в реакции трансферного гидрирования широкого спектра химикатов биологического происхождения в мягких условиях (80°C), особенно для селективного преобразования фурфурола в фурфуриловый спирт с близким к количественному выходом (96%) и высокой скоростью (9600 $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и TOF 4.37 ч^{-1}). Активность катализатора сохранялась по крайней мере в течение 7 реакционных циклов.

Природный лигнин, в составе которого имеется большое число гидроксильных групп, в комбинации с нановолокнами полиакрилонитрила также оказался весьма подходящим носителем для конструирования циркониевого катализатора гидрирования фурфурола [39]. Лигнин способствует координации между ионами циркония и нановолокнами полиакрилонитрила с образованием кислотных и основнх центров Льюиса, что обуславливает высокую каталитическую активность в трансферном гидрировании фурфурола в фурфуриловый спирт с выходом 96% и высоким значением TOF 15.1 ч^{-1} . Кроме того,

катализатор не терял активности при многократном использовании.

Интересный пример не содержащего металл полимерного катализатора селективного трансферного гидрирования фурфурола описан в [40]. Тиофен-содержащий ковалентный триазиновый полимер (VI) эффективно катализирует фотокаталитическое гидрирование под воздействием видимого света. За счет чередования тиофеновых и триазиновых фрагментов возникает уникальная донорно-акцепторная структура, которая способствует делокализации π -электронов и усиливает разделение зарядов. Гидрирование проводили в водном растворе аскорбиновой кислоты, выступавшей донором протонов, скорость преобразования фурфурола в фурфуриловый спирт составила 0.5 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Стабильность работы катализатора продемонстрирована на трех шестичасовых циклах — катализатор сохранил 92% исходной активности, причем снижение активности авторы связывают не с дезактивацией катализатора, а с механическими потерями при выделении и промывке полимера при проведении повторных экспериментов. Структура материала, по данным спектроскопических исследований, изменений не претерпела.

Ковалентная иммобилизация дрожжевой алкогольдегидрогеназы на аминифункционализированной полимерной смоле позволила авторам [41] разработать стабильный гетерогенный биокатализатор селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта (около 60% за 4 ч), причем его активность оказалась сравнимой с активностью растворимого фермента и ~94% активности сохранялось после 20 получасовых циклов. Реакцию проводили в присутствии этилового спирта, выполнявшего роль восстановителя, в среде водного натрий-фосфатного буфера (pH 8) при комнатной температуре.



Гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона

Среди различных вариантов превращения левулиновой кислоты в ценные продукты селективное каталитическое гидрирование до γ -валеролактона считается одним из наиболее важных процессов переработки биомассы и в последние годы вызывает обширный интерес [42]. В качестве источника водорода в этом процессе используют как газообразный водород, так и воду, муравьиную кислоту или спирты [30, 31, 43, 44].

γ -Валеролактон является нетоксичным, биоразлагаемым и универсальным сырьем для производства различных ценных химических соединений, растворителей, углеводов, полимеров, а также может использоваться в качестве пищевой и топливной добавки [45–50]. В литературе представлены несколько обзорных статей по каталитическому гидрированию левулиновой кислоты до γ -валеролактона с использованием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов на основе благородных (Ru, Rh, Pd) и неблагородных металлов (Ni, Cu) [51–57], самые высокие выходы достигались при исполь-

зовании катализаторов на основе Ru, что связано с его способностью в мягких условиях эффективно восстанавливать кето-группу левулиновой кислоты в спиртовую. В настоящее время большинство гомогенных катализаторов реакции превращения левулиновой кислоты в γ -валеролактон основано на фосфиновых комплексах переходных металлов [58]. Однако гомогенные системы не совсем подходят для селективного получения γ -валеролактона, поскольку не выдерживают воздействия высоких температур при отгонке высококипящих продуктов, что делает разделение продукта и катализатора методом дистилляции неэкономичным. Были также исследованы различные двухфазные системы с водорастворимыми лигандами (трифенилфосфинотрисульфат натрия, циклодекстрин, полиэтиленгликоль и др.) [59–63]. Но для крупномасштабных процессов наиболее перспективно использование гетерогенных систем, легко отделяющихся от нелетучего продукта, γ -валеролактона, что сильно затруднено в случае гомогенных катализаторов.

Существует два основных пути синтеза γ -валеролактона из левулиновой кислоты: первый — гидрирование с последующей внутримолекулярной

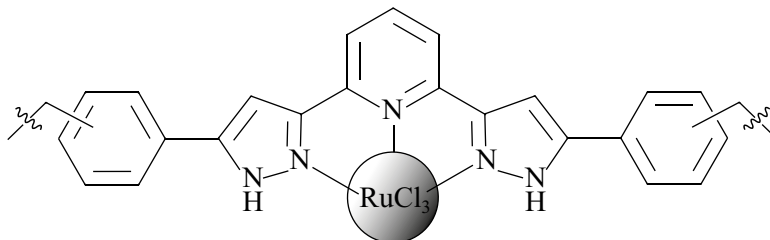
дегидратацией (замыканием цикла и образованием γ -валеролактона), второй — каталитическая дегидратация левулиновой кислоты с образованием α -ангеликактона и его гидрирование в γ -валеролактон.

Как и в случае селективного гидрирования фурфурола до фурфурилового спирта, среди полимерных носителей гетерогенных катализаторов преобразования левулиновой кислоты в γ -валеролактон существенное место занимают гиперразветвленные полистиролы [64]. Так, в работах [65–67] описаны примеры использования рутениевых катализаторов на основе сверхсшитого полистирола (5%-Ru/HPS) в гидрировании левулиновой кислоты в водной среде в мягких условиях: 90°C, 2 МПа H_2 . Выход γ -валеролактона составил 99%. Было показано, что предварительное восстановление катализатора в токе водорода позволяет повысить его активность в гидрировании левулиновой кислоты. Были исследованы два типа сверхсшитого полистирола — содержащий аминогруппы и нефункционализированный. При использовании аминированного полистирола наблюдали образование более мелких наночастиц Ru (диаметр около 1–2 нм). Установлено, что активность катализатора на основе нефункционализированного полистирола в 2.5 раза ниже активности катализатора на основе полистирола, содержащего аминогруппы.

В работе [68] проведено сравнение активности моно- (Ru) и биметаллических (Ru-Co) катализаторов на основе рутенийсодержащих наночастиц, иммобилизованных в сверхсшитом полистироле. Проведение реакции в присутствии монометаллического катализатора позволяет достичь практически количественного выхода γ -валеролактона при 120°C и парциальном давлении водорода 2 МПа за 60 мин. Введение кобальта в состав катализатора приводит к перераспределению Ru внутри полимерного носителя и оказывает влияние на скорость гидрирования левулиновой кислоты — при соотношении Ru:Co = 30:1 (3 мас% Ru, 0.1 мас% Co) она увеличивается в 1.5 раза.

Серия рутениевых катализаторов на носителе из сверхсшитого пористого полимера, полученного с использованием различных гидрофобных (1,3,5-трифенилбензол, этилбензол, метилбензол, дифенилметан) и гидрофильных (1-фенилэтанол-1, фенол) мономеров исследована в работе [69]. Гидрофобные катализаторы показали гораздо более высокую активность в гидрировании левулиновой кислоты — конверсия составила от 67 до 75% при использовании в качестве мономеров этилбензола, метилбензола и дифенилметана, а в случае использования носителя, полученного с использованием 1,3,5-трифенилбензола, конверсия достигала практически 100%. Между тем, два гидрофильных катализатора оказались намного менее активны — конверсия левулиновой кислоты не превышала 21 и 46% соответственно. Авторы полагают, что при проведении реакции в водной среде гидрофильные носители слишком сильно адсорбируют растворитель, который затрудняет контакт поверхности катализатора с субстратом. В случае гидрофобных материалов наблюдается обратная ситуация — поверхность катализатора имеет большее сродство к субстрату, что создает благоприятные условия для протекания каталитического процесса. Следует отметить, что при гидрировании 2-гептана в 2-гептанол было показано, что гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона протекает через образование 4-гидроксипентановой кислоты в качестве промежуточного продукта.

Пористый полимерный материал на основе лиганда пинцерного типа был получен и испытан в работе [70] в качестве носителя для рутениевого катализатора (VII), продемонстрировавшего высокую каталитическую эффективность в гидрировании левулиновой кислоты: за 24 ч конверсия составила 98% при селективности по γ -валеролактону 93% в среде метанол–вода (1:1). Катализатор стабильно работал на протяжении 5 последовательных циклов без выщелачивания рутения, что авторы объясняли прочным связыванием лиганда с металлоцентрами.



(VII)

Диспергирование наночастиц рутения в матрице сульфированного полиэфирсульфона (VIII), полученного с использованием мета-тригидроксibenзола в роли сшивающего агента, позволило авторам [71]

получить активный и стабильный катализатор селективного гидрирования левулиновой кислоты в γ -валеролактон. Конверсия левулиновой кислоты составила 88% за 2 ч при 70°C и 3 МПа H_2 , причем в

течение 5 последовательных циклов она не только не снижалась, а даже несколько возрастала — с 88 до 97%. Этот эффект связывают с набуханием полимерного носителя в реакционной среде, разрыхлением его пористой структуры, приводящим к увеличению площади контакта между реагентами и каталитическими активными центрами. Кроме того, в процессе реакции металл, находившийся на поверхности свежего катализатора в окисленном состоянии, мог восстанавливаться, что тоже приводило к увеличению его активности. К недостаткам данной системы можно отнести довольно продолжительный синтез носителя.

В качестве темплатов и стабилизаторов для получения наночастиц металлов широко используются различные дендримеры [72, 73]. Это свойство дендримерных молекул стабилизировать наночастицы благородных металлов было использовано при синтезе гибридных рутениевых каталитических систем на основе полипропилениминных дендримеров (IX) [74].

При синтезе носителя дендример третьего поколения играл роль темплата в формировании пористой структуры силикатного носителя. Полученный гибридный материал пропитывали раствором соли рутения, при этом происходило комплексообразование ионов Ru^{3+} с дендримерными аминогруппами носителя, затем проводили восстановление $NaBH_4$, приводящее к образованию наночастиц Ru. Отличительной чертой таких гибридных материалов является наличие как слабокислотных (SiO_2), так и органических основных центров (аминогрупп дендримеров), что делает возможным равномерное диспергирование наночастиц Ru в структуре носителя. Показано, что основные аминогруппы в катализаторе стабилизируют наночастицы Ru в процессе синтеза и способствуют адсорбции левулиновой кислоты на поверхности Ru в процессе гидрирования. Синтезированные Ru-катализаторы $[Ru/(IX)/SiO_2]$ доказали свою эффективность в селективном гидрировании левулиновой кислоты и ее эфиров при 80°C, 3.0 МПа H_2 и 50%-ной объемной концентрации субстрата в воде. Количественные выходы γ -валеролактона получены в случае как микро-, так и мезопористых Ru-катализаторов за 2 ч. Было обнаружено, что скорость реакции и селективность по γ -валеролактону в значительной степени зависят не только от условий (температура, давление) реакции и соотношений реагентов, но и от структуры носителя — мезопористый материал оказался более подходящим носителем для катализатора гидрирования ЛК, нежели его аморфный аналог с микропористой

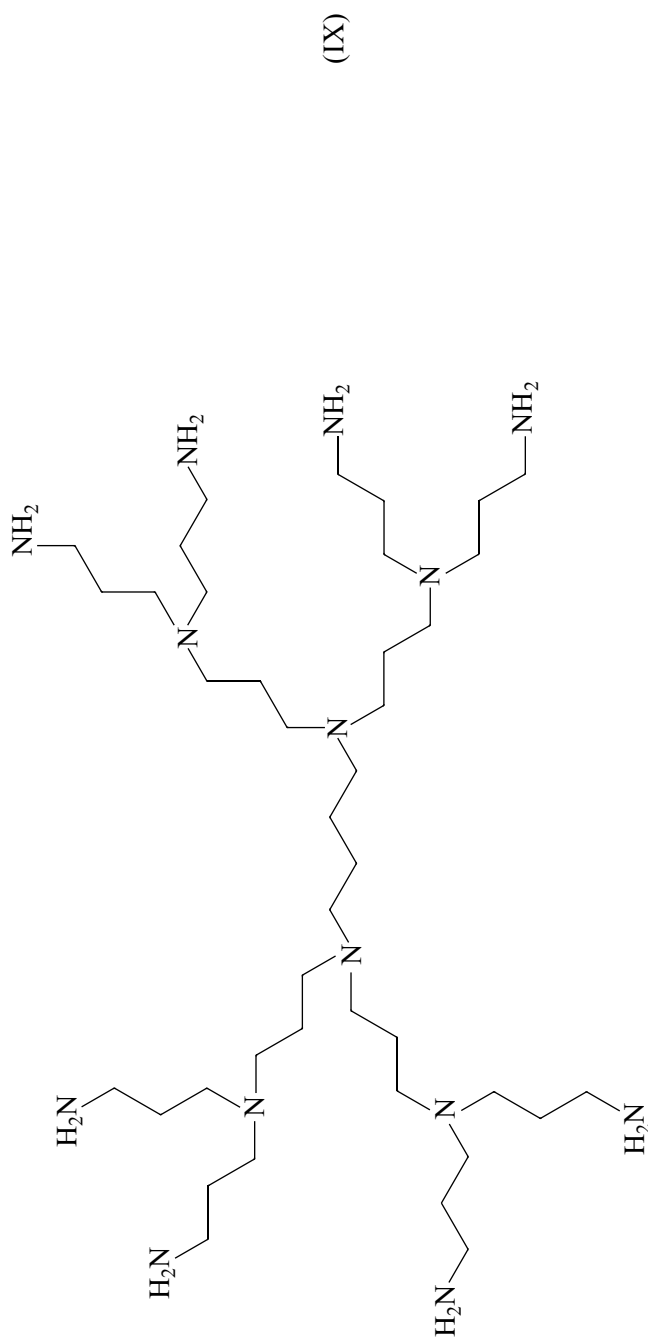
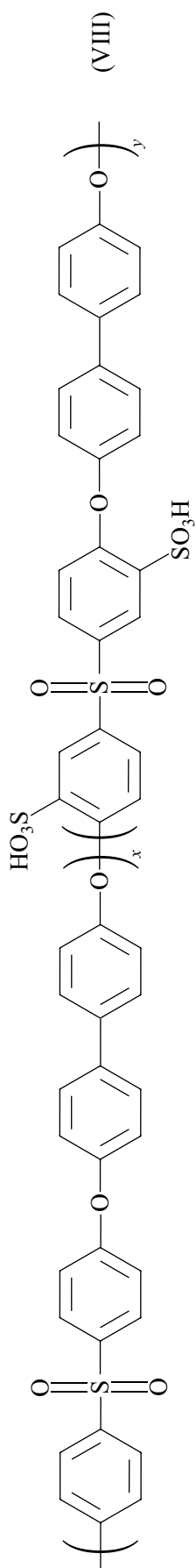
структурой. Повышенная активность катализаторов на основе дендримеров объясняется более высокой дисперсностью наночастиц, а также доступностью активных центров для молекул субстрата.

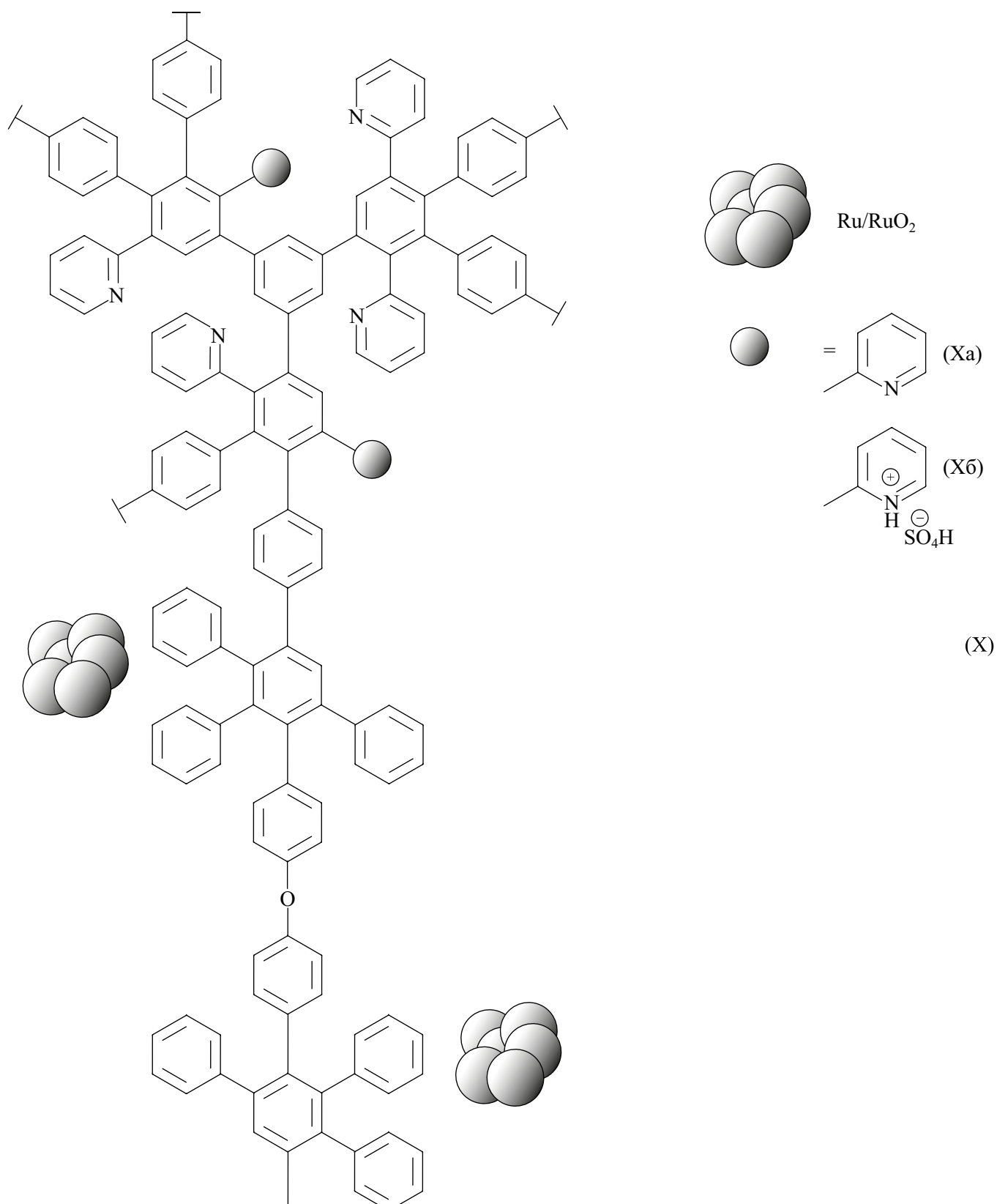
Гиперразветвленные полимеры по своей структуре похожи на дендримеры и являются их альтернативой в связи с менее трудоемкой процедурой их синтеза. В исследовании [75] разработаны наноккомпозиты (X) на основе сверхразветвленного пиридилфениленового полимера (III), служащие мультилигандной стабилизирующей матрицей для наночастиц Ru.

Усиление кислотных свойств носителя путем функционализации его поверхности сульфогруппами позволило существенно повысить активность катализатора при селективном гидрировании левулиновой кислоты до γ -валеролактона в мягких условиях (100°C, 2 МПа H_2) в воде и при низкой загрузке катализатора (0.016 мол%). Количественный выход γ -валеролактона на сульфированном катализаторе достигался уже за 4 ч, а на не содержащем сульфогрупп аналоге составлял лишь 32% за то же время. При этом стабильность работы обоих типов катализаторов отмечалась авторами исследования на протяжении четырех циклов.

Еще один перспективный в катализе тип углеродсодержащих материалов — пористые ароматические каркасы. К настоящему времени пористые полимеры зарекомендовали себя как перспективные системы в улавливании, хранении, транспортировке и разделении газов, хранении водорода и метана, экстракции, катализе, люминесценции [76–79]. Для их модификации различными функциональными группами доступны относительно простые и хорошо изученные способы. Синтез пористых ароматических каркасов (см. схему) не так сложен и дорог, как, например, синтез дендримеров [74]. Наиболее часто применяемый способ их получения — Pd-катализируемая реакция кросс-сочетания по Судзуки между арилборной кислотой и арилгалогенидом. Преимуществами метода являются простота реакции и доступность реагентов [80–82].

Размер пор в получаемых каркасах зависит от того, какая именно диборная кислота (бензол-1,4-диборная или бифенил-4,4'-диборная кислота) была использована при синтезе. Это дает возможность влиять на активность и селективность соответствующих катализаторов за счет сочетания π - π стэкинг-взаимодействий и ограничения по размерам субстратов. Полимерная природа носителя открывает широкие перспективы для модификации его поверхности функциональными группами, что позволяет направленно контролировать состав, структуру и свойства

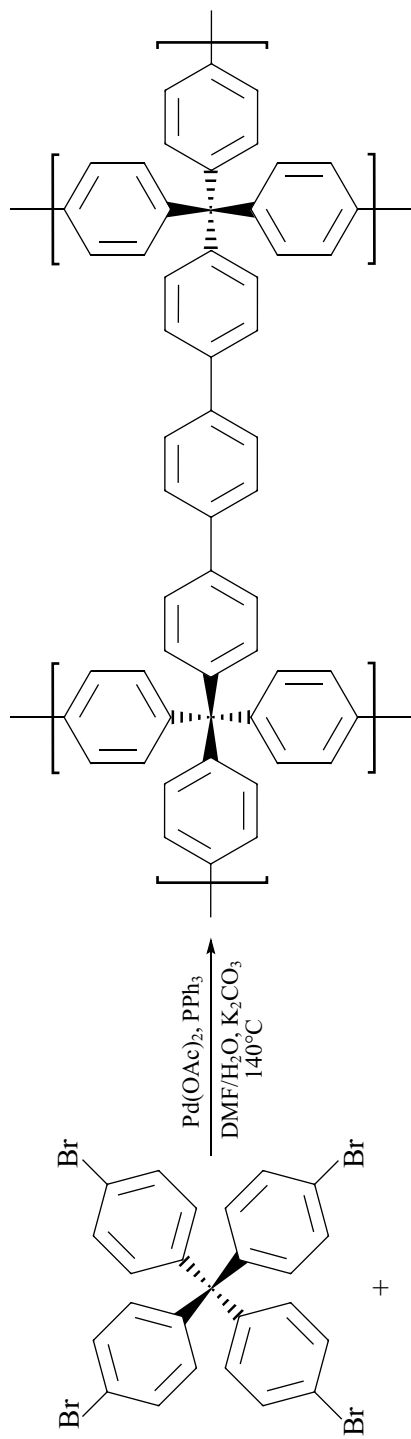
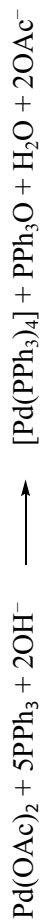




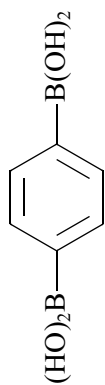
получаемых материалов и каталитических систем с необходимым расположением и конфигурацией активных центров. Кроме того, благодаря гидрофобной

природе носителя катализаторы на основе пористых ароматических каркасов устойчивы к наличию воды в сырье, что особенно важно для процессов гидро-

Схема синтеза пористых ароматических каркасов (XI)

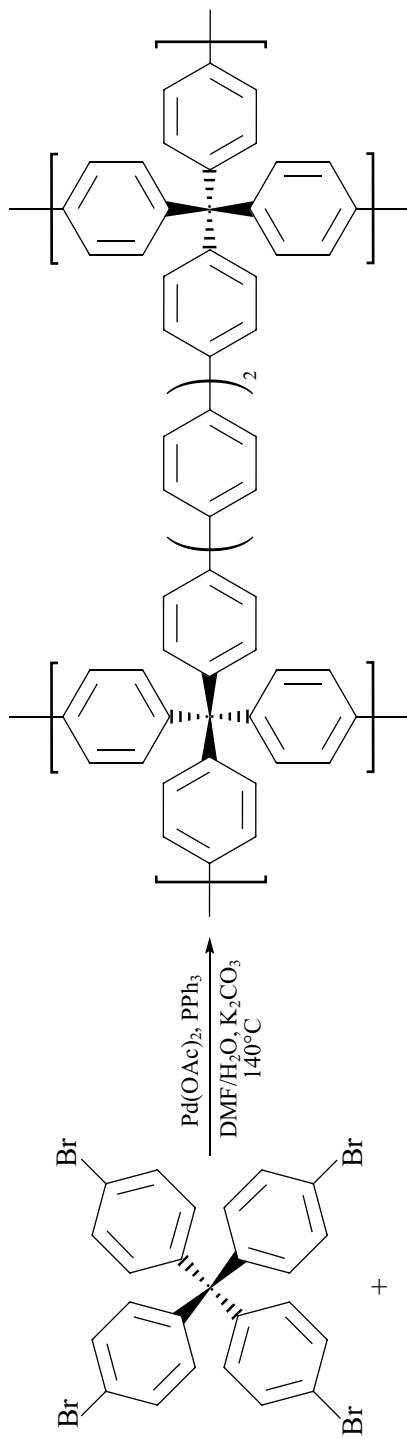


(XIa)

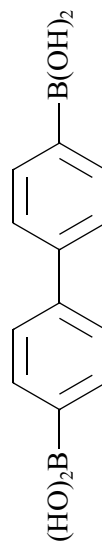


Бензол-1,4-дигидрированная кислота

(XI)



(XI6)



Бифенил-4,4'-дигидрированная кислота

DMF — диметилформамид, PPh_3 — трифенилфосфин, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ — ацетат палладия

облагораживания бионефти. При этом упорядоченная структура углеродсодержащих материалов сохраняется, а контакт активной фазы с водой практически полностью исключается.

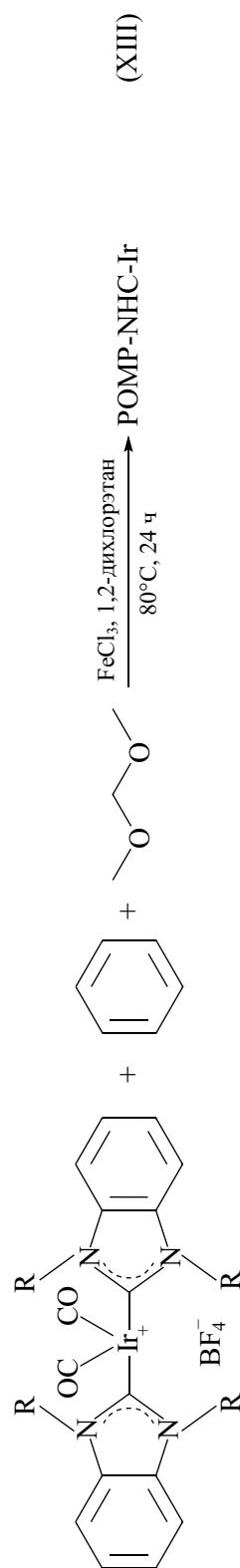
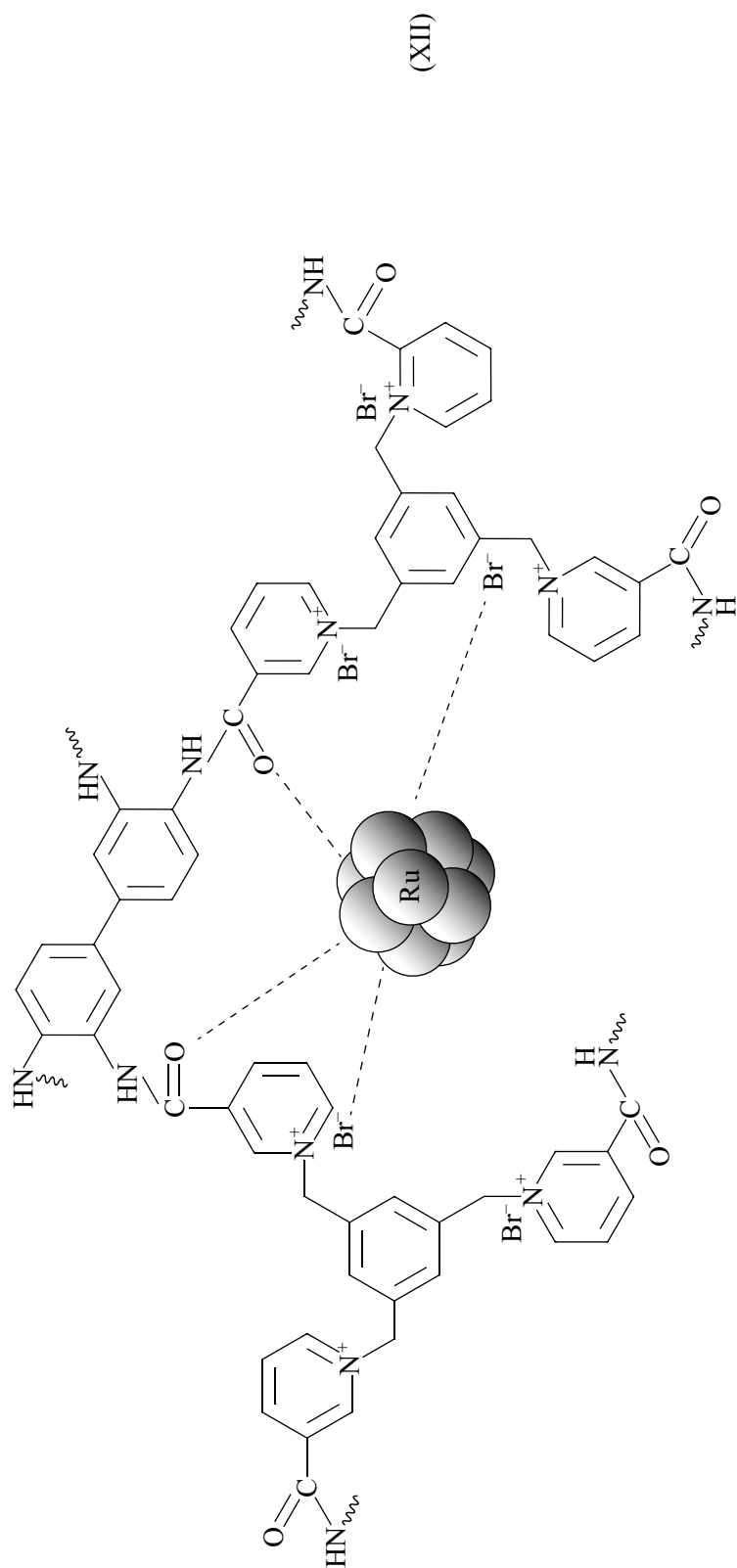
Попытка применения таких материалов в селективном гидрировании левоулиновой кислоты до γ -валеролактона описана в [83]. Были синтезированы как не содержащие функциональных групп каркасные структуры (XIa) и (XIb), так и пористые ароматические каркасы, модифицированные amino- и сульфогруппами, которые, по мнению авторов, были призваны повысить эффективность закрепления рутениевых наночастиц в структуре носителя. В гидрировании левоулиновой кислоты до γ -валеролактона наибольшая активность показана в системах, содержащих катализаторы на основе немодифицированных носителей, конверсия левоулиновой кислоты за 1 ч составила 100% при 100%-ной селективности по γ -валеролактону, при температуре 200°C и давлении 1 МПа. Активность модифицированных катализаторов оказалась несколько ниже (конверсия левоулиновой кислоты 57–95%) вследствие возникающих стерических ограничений внутри пор каркасов, вызванных присутствием на поверхности достаточно объемных сульфо- и аминогрупп. Вместе с тем стабильность работы при повторном использовании катализаторов на основе функционализированных носителей оказалась намного выше — активность сохранялась на неизменном уровне в течение 5 циклов использования, в то время как в случае немодифицированного носителя она планомерно снижалась от цикла к циклу.

Каталитические характеристики наноразмерных катализаторов в значительной степени зависят от их дисперсности, электронного состояния и стабильности. Немаловажную роль в определении этих параметров играет матрица, в которой формируются, в частности, наночастицы активных в катализе металлов. Один из примеров такого влияния описан в [84]. Мезопористый полиамид, в скелете которого амидные группы соседствуют с ионными фрагментами, был синтезирован сольвотермальным методом. Авторы полагают, что за счет синергического воздействия этих двух компонентов мономерного звена происходит формирование ультратонкой (около 2 нм) моноразмерной дисперсии наночастиц рутения (XII). Подбор сочетания мономеров и композиции растворителей, используемых при синтезе, позволил выявить условия, при которых образуется полимер, обладающий оптимальным соотношением плотности амидных и ионных фрагментов с текстурными характеристиками — размером пор и площадью поверхности ($D_p = 16.1$ нм, $S_{\text{ВЕТ}} = 150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). Высокая

стабильность и каталитическая активность в гидрировании левоулиновой кислоты при относительно низком давлении водорода и использовании воды в качестве растворителя наблюдалась в присутствии наночастиц рутения, иммобилизованных в матрице (XII) (150°C, 4 ч, 1 МПа H_2). Выход γ -валеролактона составил 98% при 100% селективности, активность и стабильность полученного катализатора превышала таковую для коммерческого Ru/C при аналогичной нагрузке металлом.

Помимо рутения палладий и иридий также использовались в качестве активного металла для гидрирования левоулиновой кислоты [85]. Пористые металлоорганические полимеры (ПОМП) с иерархической структурой пор, высокой удельной поверхностью и атомно-дисперсными центрами металлов (Ir, Pd, Ru) были успешно получены простым однореакторным синтезом — прямым сшиванием разнообразных N-гетероциклических металлокарбенов. Полученные на их основе катализаторы оказались высокоактивными и селективными в гидрировании левоулиновой кислоты до γ -валеролактона. Наибольшую активность проявил иридиевый катализатор (XIII). Количественный выход γ -валеролактона был достигнут при 100°C, давлении водорода 3.0 МПа в течение 4 ч, все остальные катализаторы приводили к более низким выходам γ -валеролактона (~80%). Катализатор (XIII) можно было повторно использовать до 15 циклов без очевидных потерь каталитической активности даже при загрузке катализатора на уровне 0.678 ppm, а также при его использовании удалось достичь рекордного числа оборотов (TON) $1.01 \cdot 10^6$, что в 750 раз выше, чем при использовании соответствующего комплекса бис-NHC-Ir.

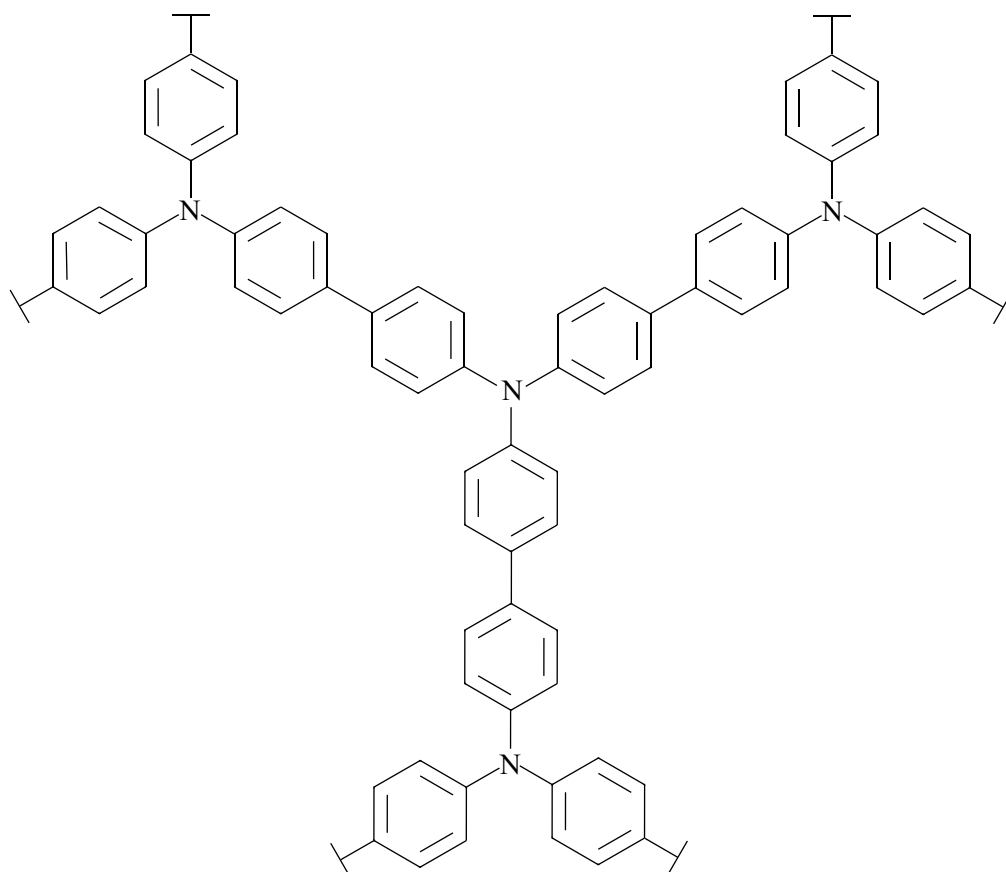
Благородные металлы могут применяться в качестве активных катализаторов при облагораживании биотоплива, но их высокая стоимость и ограниченные запасы в земной коре создают препятствия для широкого практического применения. В связи с этим можно рассматривать создание биметаллических катализаторов на основе благородных металлов с добавками недорогого металла. В работе [86] был получен высокоактивный, стабильный, селективный и магнитно-извлекаемый наногибридный катализатор Pd-Fe₃O₄ на основе пористого органического полимера [PPTPA — нанопористый политрифениламин (XIV)], который в свою очередь получали методом одностадийной окислительной полимеризации из трифениламина. Наногибридный катализатор Pd-Fe₃O₄/PPTPA проявляет существенно более высокую активность по сравнению с монометаллическими аналогами (Pd/PPTPA и Fe₃O₄/PPTPA).



ROMP — пористый металлоорганический полимер

Авторы полагают, что такое повышение активности объясняется синергическим эффектом, вызванным электронными взаимодействиями между Pd и Fe, которые подтверждались различными исследованиями, включая смещение энергии связи в рентгеновских фотоэлектронных спектрах. Кроме того, наногибридный катализатор продемонстрировал исключительную стабильность, сохраняя активность и селективность по γ -валеролактону при многократном повторном использовании — на протяжении 10 циклов — на практически неизменном уровне. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии высокого

разрешения подтвердили образование и равномерное распределение наноггибрида Pd-Fe₃O₄ на внешней поверхности политрифениламина. Наилучшие показатели (96%-ная конверсия левоулиновой кислоты при селективности по γ -валеролактону 94% за 12 ч при 140°C) достигались при использовании в качестве источника водорода муравьиной кислоты, тогда как при давлении водорода эффективность катализатора была несколько ниже (52%-ная конверсия и 71%-ная селективность по γ -валеролактону за 12 ч, 120°C, 0.5 МПа H₂).



(XIV)

Каталитическое трансферное гидрирование левоулиновой кислоты до γ -валеролактона с использованием спиртов в качестве донора водорода и одновременно растворителя позволяет избежать прямого использования взрывчатого H₂ и делает метод более безопасным и экономичным. В работах, представленных ниже, изопропанол был использован именно в качестве источника водорода.

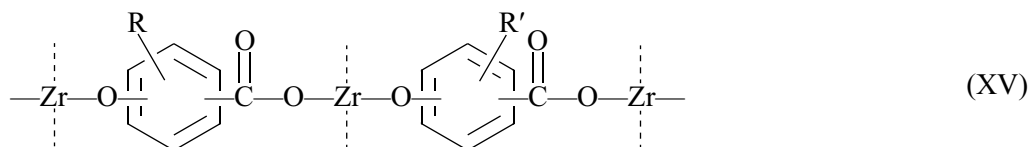
Используя в качестве прекурсора циануровую кислоту, авторы [87] разработали пористый координационный полимер на основе циркония и циануровой кислоты (Zr-CA), который показал не только высокую конверсию левоулиновой кислоты (100%) и селектив-

ность по γ -валеролактону (97%), но и стабильность (система была использована повторно не менее 5 раз без снижения активности и селективности). Реакцию проводили при 150°C в течение 4 ч в изопропанол. Высокую эффективность и прекрасные каталитические характеристики авторы объясняли удачным сочетанием кислотных и основных центров в полученном материале.

В работе [88] были использованы гуминовые кислоты для приготовления Zr-содержащего катализатора (XV), который был испытан в гидрировании этиллевулината до γ -валеролактона. В оптимальных условиях (150°C, 24 ч, изопропанол) выход γ -валеро-

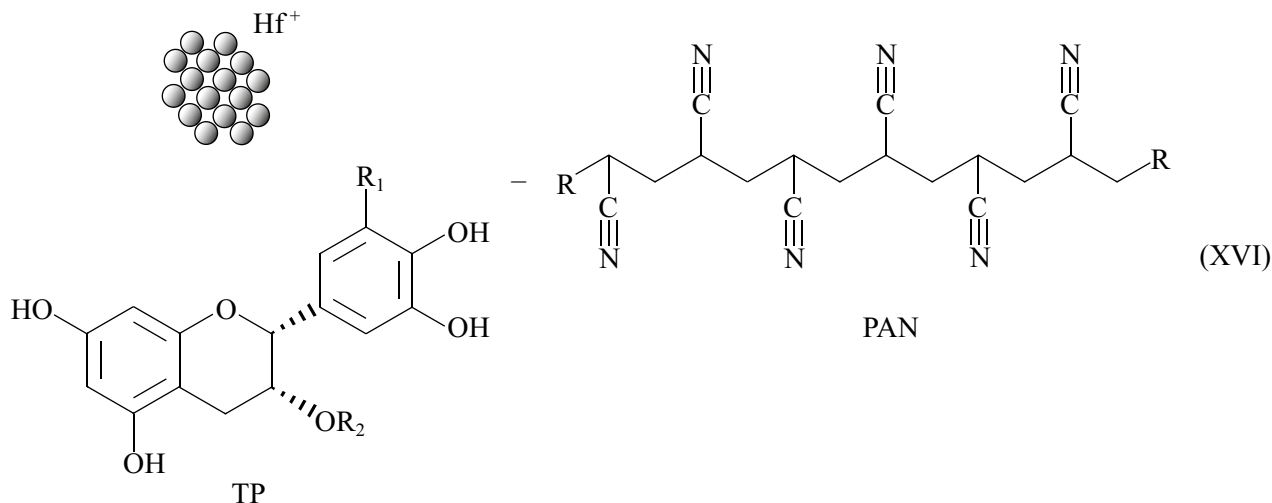
лактона достигал 88% при полной конверсии этиллевулината. Катализатор был использован по меньшей

мере 11 раз без заметных изменений как в активности, так и в структуре.



Еще один полимерный носитель был испытан в гидрировании левулиновой кислоты — это полиакрилонитрильное нановолокно, легированное гафнием (XVI) [89]. Нановолокна из полиакрилонитрила широко используются в качестве носителя для катализаторов в фотокатализе [90]. В данной работе в качестве связующего агента для лучшей стабилизации частиц металла (гафния) на нановолокне был использован полифенол, имеющий в своем составе

хелатирующие фенольные гидроксильные группы. Выход γ -валеролактона составил 99% при 100% конверсии левулиновой кислоты в изопропанол при 170°C в течение 5 ч, при этом каталитическая активность оставалась неизменной в течение пяти циклов. Помимо левулиновой кислоты различные ее эфиры также были преобразованы в γ -валеролактон с выходами и селективностью до 90 и 95% соответственно.



Заключение

Использование органических полимеров в качестве носителей для гетерогенных катализаторов селективного гидрирования различных субстратов, в том числе платформенных молекул бионефти, таких как фурфурол и левулиновая кислота, имеет значительные перспективы развития. Такие катализаторы применяются как в условиях повышенного давления водорода, так и в условиях трансферного гидрирования. В первом случае широко используются пористые полимеры, которые характеризуются развитой поверхностью и могут быть модифицированы соответствующими функциональными группами для оптимизации кислотных свойств и эффективного за-

крепления активного металла. В трансферном гидрировании с наибольшей эффективностью применяются полимерные катализаторы, в состав которых входят кислородсодержащие хелатирующие функциональные группы, а решающее влияние на активность катализатора оказывает соотношение и сила кислотных центров полимерной матрицы.

Основной проблемой разработки новых полимерных каталитических систем является сложность синтеза полимерных подложек. С этой точки зрения заметным потенциалом обладают природные полимеры (гуминовые кислоты, лигнин), сочетающие в себе положительные качества синтетических материалов с относительной доступностью, поскольку их получают из возобновляемых природных источников.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания № 121031300092-6 «Нефтехимия и катализ. Рациональное использование углеродсодержащего сырья».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Э. А. Караханов — разработка концепции и структуры обзора; М. В. Теренина, Ю. С. Кардашева, А. В. Хорошутин — постановка задач исследования, анализ данных литературы; А. М. Дубиняк, Л. А. Куликов — сбор материалов по гидрированию леволиновой кислоты до γ -валеролактона; Д. В. Соколов, Н. А. Синикова — сбор материалов по гидрированию фурфурола до фурфурилового спирта.

Информация об авторах

Теренина Мария Владимировна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4336-9786>

Кардашева Юлия Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6580-1082>

Соколов Даниил Васильевич

ORCID: <https://orcid.org/0009-0001-8414-4751>

Синикова Наталья Александровна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7196-0082>

Хорошутин Андрей Васильевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5161-1221>

Дубиняк Андрей Максимович

ORCID: <https://orcid.org/0009-0002-2994-4243>

Куликов Леонид Андреевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7665-5404>

Караханов Эдуард Аветисович, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-954X>

Список литературы

- [1] *Klass D. L.* Chapter 1. Energy consumption, reserves, depletion, and environmental issues // *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*. 1998. P. 1–27. <https://doi.org/10.1016/B978-012410950-6/50003-9>
- [2] *Варфоломеев С. Д., Моисеев И. И., Мясоедов Б. Ф.* Энергоносители из возобновляемого сырья. Химические аспекты // *Вестн. РАН*. 2009. Т. 79. № 7. С. 595–604. <https://www.elibrary.ru/kptvfj> [*Varfolomeev S. D., Moiseev I. I., Myasoedov B. F.* Energy carriers from renewable raw materials: Chemical aspects // *Herald of RAS*. 2009. V. 79. N 7. P. 595–604. <https://www.elibrary.ru/MWVGFX>].
- [3] *Тарабанько В. Е., Черняк М. Ю., Симакова И. Л., Кайгородов К. Л., Безбородов Ю. Н., Орловская Н. Ф.* Антидетонационные свойства производных фурфурола // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 11. С. 1563–1567. <https://www.elibrary.ru/guxkpw> [*Tarabanko V. E., Chernyak M. Yu., Simakova I. L., Kaigorodov K. L., Bezborodov Yu. N., Orlovskaya N. F.* Antiknock properties of furfural derivatives // *Russ. J. Appl. Chem*. 2015. V. 88. N 1. P. 1778–1782. <https://doi.org/10.1134/S10704272150110063>].
- [4] *Shomal R., Zheng Y.* Development of processes and catalysts for biomass to hydrocarbons at moderate conditions: A comprehensive review // *Nanomaterials*. 2023. V. 13. N 21. ID 2845. <https://doi.org/10.3390/nano13212845>
- [5] *Werpy T., Petersen G.* Top value added chemicals from biomass: Volume I — Results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas // *National Renewable Energy Lab.(NREL). Golden. CO (United States)*. 2004. <https://www.nrel.gov/docs/fy04osti/35523.pdf>
- [6] *Mika L. T., Cséfalvay E., Németh Á.* Catalytic conversion of carbohydrates to initial platform chemicals: Chemistry and sustainability // *Chem. Rev*. 2018. V. 118. N 2. P. 505–613. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00395>
- [7] *Racha A., Samanta C., Sreekantan S., Marimuthu B.* Review on catalytic hydrogenation of biomass-derived furfural to furfuryl alcohol: Recent advances and future trends // *Energy Fuels*. 2023. V. 37. N 16. P. 11475–11496. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.3c01174>
- [8] *Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M.* Furfural: A renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels // *Energy Environ. Sci*. 2016. V. 9. N 4. P. 1144–1189. <https://doi.org/10.1039/C5EE02666K>
- [9] *Khalid M., Granollers Mesa M., Scapens D., Osatiashtiani A.* Advances in sustainable γ -valerolactone (GVL) production via catalytic transfer hydrogenation of levulinic acid and its esters // *ACS Sustain. Chem. Eng*. 2024. V. 12. N 45. P. 16494–16517. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.4c05812>
- [10] *Misono M.* Chapter 1. Basis of heterogeneous catalysis // *Stud. Surf. Sci. Catal*. 2013. P. 1–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00001-6>
- [11] *Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C.* Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 10. ID 796. <https://doi.org/10.3390/catal9100796>
- [12] *Wright W. R. H., Palkovits R.* Development of heterogeneous catalysts for the conversion of levulinic

- acid to γ -valerolactone // *ChemSusChem*. 2012. V. 5. N 9. P. 1657–1667.
<https://doi.org/10.1002/cssc.201200111>
- [13] Yu Z., Lu X., Bai H., Xiong J., Feng W., Ji N. Effects of solid acid supports on the bifunctional catalysis of levulinic acid to γ -valerolactone: Catalytic activity and stability // *Chem. An Asian J.* 2020. V. 15. N 8. P. 1182–1201. <https://doi.org/10.1002/asia.202000006>
- [14] Kaur P., Hupp J. T., Nguyen S. T. Porous organic polymers in catalysis: Opportunities and challenges // *ACS Catal.* 2011. V. 1. N 7. P. 819–835.
<https://doi.org/10.1021/cs200131g>
- [15] Bronstein L. M., Matveeva V. G., Sulman E. M. Nanoparticulate catalysts based on nanostructured polymers // *Nanoparticles and Catalysis*. 2007. P. 93–127. <https://doi.org/10.1002/9783527621323.ch3>
- [16] Tsvetkova I. B., Matveeva V. G., Doluda V. Y., Bykov A. V., Sidorov A. I., Schennikov S. V., Sulman M. G., Valetsky P. M., Stein B. D., Chen C.-H., Sulman E. M., Bronstein L. M. Pd(II) nanoparticles in porous polystyrene: Factors influencing the nanoparticle size and catalytic properties // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. N 13. P. 6441–6448.
<https://doi.org/10.1039/C2JM30634D>
- [17] Audemar M., Wang Y., Zhao D., Royer S., Jérôme R., Len C., De Oliveira Vigier K. Synthesis of furfuryl alcohol from furfural: A comparison between batch and continuous flow reactors // *Energies*. 2020. V. 13. N 4. ID 1002. <https://doi.org/10.3390/en13041002>
- [18] Wang Y., Zhao D., Rodríguez-Padrón D., Len C. Recent advances in catalytic hydrogenation of furfural // *Catalysts*. 2019. V. 9. N 10. ID 796.
<https://doi.org/10.3390/catal9100796>
- [19] Xu S., He J., Cao S. Catalytic behaviors of the palladium complex of MgO-supported melaminoformaldehyde polymer for hydrogenations of different substrates // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1999. V. 147. N 1–2. P. 155–158.
[https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00140-5](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00140-5)
- [20] Szubiakiewicz E., Modelska M., Brzezinska M., Binczarski M. J., Severino C. J., Stanishevsky A., Witonska I. Influence of modification of supported palladium systems by polymers: PVP, AMPS and AcrAMPS on their catalytic properties in the reaction of transformation of biomass into fuel biocomponents // *Fuel*. 2020. V. 271. ID 117584.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117584>
- [21] Yin J. B., Chen X. S., Zhang L., Liu A., Yang Y. N., Yin M., Lou L. Liquid-phase hydrogenation of furfural to tetrahydrofurfuryl alcohol catalyzed by polymer resin supported palladium catalysts // *Chem. J. Chinese Universities*. 2002. V. 23. N 7. P. 1363–1366.
- [22] Boro B., Koley P., Tan H. L., Biswas S., Paul R., Bhargava S., Liu W., Wong B. M., Mondal J. Influence of the intrinsic nanocore environment in a Pd-metalated porous organic polymer for catalytic biomass-derived furfural upgrading // *ACS Appl. Nano Mater.* 2022. V. 5. N 10. P. 14706–14721.
<https://doi.org/10.1021/acsanm.2c03052>
- [23] Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Лихолобов В. А. Влияние растворителя на скорость и направления превращений фурфурола в ходе его гидрирования в присутствии катализатора Pd/C // *Изв. АН, Сер. хим.* 2022. Т. 71. № 1. С. 64–69.
<https://www.elibrary.ru/ehlrvh>
[Mironenko R. M., Belskaya O. B., Likholobov V. A. Solvent effect on the rate and direction of furfural transformations during hydrogenation over the Pd/C catalyst // *Russ. Chem. Bull.* 2022. V. 71. N 1. P. 64–69. <https://www.elibrary.ru/imjqfp>].
- [24] Alibegovic K., Morgan D. G., Losovyj Y., Pink M., Stein B. D., Kuchkina N. V., Serkova E. S., Salnikova K. E., Shifrina Z. B., Matveeva V. G., Sulman E. M., Bronstein L. M. Efficient furfuryl alcohol synthesis from furfural over magnetically recoverable catalysts: Does the catalyst stabilizing medium matter? // *ChemistrySelect*. 2017. V. 2. N 20. P. 5485–5491. <https://doi.org/10.1002/slct.201701100>
- [25] Shifrina Z. B., Matveeva V. G., Bronstein L. M. Role of polymer structures in catalysis by transition metal and metal oxide nanoparticle composites // *Chem. Rev.* 2020. V. 120. N 2. P. 1350–1396.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00137>
- [26] Salnikova K. E., Matveeva V. G., Larichev Y. V., Bykov A. V., Demidenko G. N., Shkileva I. P., Sulman M. G. The liquid phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Catal. Today*. 2019. V. 329. P. 142–148.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.036>
- [27] Сальникова К. Е., Исаев В. С., Матвеева В. Г., Сидоров А. И., Быков А. В., Шкилёва И. П., Сульман Э. М. Каталитическое гидрирование фурфурола // *Катализ в пром-сти*. 2018. Т. 18. № 2. С. 6–10.
<https://doi.org/10.18412/1816-0387-2018-2-6-10>
- [28] Salnikova K. E., Larichev Y. V., Sulman E. M., Bykov A. V., Sidorov A. I., Demidenko G. N., Sulman M. G., Bronstein L. M., Matveeva V. G. Selective hydrogenation of biomass-derived furfural: enhanced catalytic performance of Pd–Cu alloy nanoparticles in porous polymer // *ChemPlusChem*. 2020. V. 85. N 8. P. 1697–1703.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202000383>
- [29] Sulman M., Matveeva V., Salnikova K., Larichev Y., Mikhailov S., Bykov A., Demidenko G., Sidorov A., Sulman E. Catalytic performance of Ru/polymer catalyst in the hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol // *Chem. Eng. Trans.* 2020. V. 81. P. 1231–1236. <https://doi.org/10.3303/CET2081206>
- [30] Kuwahara Y., Kaburagi W., Osada Y., Fujitani T., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to

- γ -valerolactone over ZrO₂ catalyst supported on SBA-15 silica // *Catal. Today*. 2017. V. 281. P. 418–428. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.016>
- [31] Kuwahara Y., Kango H., Yamashita H. Catalytic transfer hydrogenation of biomass-derived levulinic acid and its esters to γ -valerolactone over sulfonic acid-functionalized UiO-66 // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 1. P. 1141–1152. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02464>
- [32] Valekar A. H., Cho K.-H., Chitale S. K., Hong D.-Y., Cha G.-Y., Lee U. H., Hwang D. W., Serre C., Chang J.-S., Hwang Y. K. Catalytic transfer hydrogenation of ethyl levulinate to γ -valerolactone over zirconium-based metal–organic frameworks // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 16. P. 4542–4552. <https://doi.org/10.1039/C6GC00524A>
- [33] Marçon H. M., Pastre J. C. Continuous flow Meerwein–Ponndorf–Verley reduction of HMF and furfural using basic zirconium carbonate // *RSC Adv.* 2022. V. 12. N 13. P. 7980–7989. <https://doi.org/10.1039/d2ra00588c>
- [34] Jiménez-Sanchidrián C., Ruiz J. R. Tin-containing hydrotalcite-like compounds as catalysts for the Meerwein–Ponndorf–Verley reaction // *Appl. Catal. A: General*. 2014. V. 469. P. 367–372. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.09.049>
- [35] Wang Z., Xie C., Li X., Nie J., Yang H., Zhang Z. Amberlyst-15 supported zirconium sulfonate as an efficient catalyst for Meerwein–Ponndorf–Verley reductions // *Chem. Commun.* 2022. V. 58. N 25. P. 4067–4070. <https://doi.org/10.1039/d2cc00157h>
- [36] Cen S., Wang L., Wan C., Chai X., Li L., Linghu W. Oxygenated groups enriched polyolefin-Zr(IV) complexes catalyzing low-temperature transfer hydrogenation of biomass-derived furfural with 2-propanol // *Fuel*. 2024. V. 357. ID 129864. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.129864>
- [37] Sha Y., Xiao Z., Zhou H., Yang K., Song Y., Li N., He R., Zhi K., Liu Q. Direct use of humic acid mixtures to construct efficient Zr-containing catalysts for Meerwein–Ponndorf–Verley reactions // *Green Chem.* 2017. V. 19. N 20. P. 4829–4837. <https://doi.org/10.1039/C7GC01925D>
- [38] Zhou S., Dai F., Xiang Z., Song T., Liu D., Lu F., Qi H. Zirconium–lignosulfonate polyphenolic polymer for highly efficient hydrogen transfer of biomass-derived oxygenates under mild conditions // *Appl. Catal. B: Environmental*. 2019. V. 248. P. 31–43. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.011>
- [39] Lin W., Wang Y., Zhang J., Liu H., Peng L. Lignin-assembled zirconium-based PNA nanofiber for the catalytic transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol // *Sustain. Energy Fuels*. 2023. V. 7. N 15. P. 3716–3726. <https://doi.org/10.1039/D3SE00513E>
- [40] Hu Y., Huang W., Wang H., He Q., Zhou Y., Yang P., Li Y., Li Y. Metal-free photocatalytic hydrogenation using covalent triazine polymers // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020. V. 59. N 34. P. 14378–14382. <https://doi.org/10.1002/anie.202006618>
- [41] Sharma V. K., Binder T. P., Allgeier A. M. Covalent immobilization of yeast alcohol dehydrogenase on an amine-functionalized polymeric resin enhances stability for furfural hydrogenation to furfuryl alcohol using ethanol as the terminal reductant // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2023. V. 62. N 43. P. 17604–17615. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.3c02526>
- [42] Niaze A. A., Dhaker D., Upadhyayula S. A meta-analysis of catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // *ChemBioEng Rev.* 2023. V. 10. N 4. P. 399–411. <https://doi.org/10.1002/cben.202200028>
- [43] Yu Z., Lu X., Xiong J., Li X., Bai H., Ji N. Heterogeneous catalytic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone with formic acid as internal hydrogen source // *ChemSusChem*. 2020. V. 13. N 11. P. 2916–2930. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000175>
- [44] Luo Y., Yi J., Tong D., Hu C. Production of γ -valerolactone via selective catalytic conversion of hemicellulose in pubescens without addition of external hydrogen // *Green Chem.* 2016. V. 18. N 3. P. 848–857. <https://doi.org/10.1039/C5GC01775K>
- [45] Horváth I. T., Mehdi H., Fábos V., Boda L., Mika L. T. γ -Valerolactone — a sustainable liquid for energy and carbon-based chemicals // *Green Chem.* 2008. V. 10. N 2. P. 238–242. <https://doi.org/10.1039/B712863K>
- [46] Martínez Figueredo K. G., Martínez F. A., Segobia D. J., Bertero N. M. Valeric biofuels from biomass-derived γ -valerolactone: A critical overview of production processes // *ChemPlusChem*. 2023. V. 88. N 11. ID e202300381. <https://doi.org/10.1002/cplu.202300381>
- [47] Gallo J. M. R., Alonso D. M., Mellmer M. A., Dumesic J. A. Production and upgrading of 5-hydroxymethylfurfural using heterogeneous catalysts and biomass-derived solvents // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 1. P. 85–90. <https://doi.org/10.1039/C2GC36536G>
- [48] Alonso D. M., Wettstein S. G., Dumesic J. A. Gamma-valerolactone, a sustainable platform molecule derived from lignocellulosic biomass // *Green Chem.* 2013. V. 15. N 3. P. 584–595. <https://doi.org/10.1039/C3GC37065H>
- [49] Kuwahara Y., Magatani Y., Yamashita H. Ru nanoparticles confined in Zr-containing spherical mesoporous silica containers for hydrogenation of levulinic acid and its esters into γ -valerolactone at ambient conditions // *Catal. Today*. 2015. V. 258. P. 262–269. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.01.015>

- [50] Kerkel F., Markiewicz M., Stolte S., Müller E., Kunz W. The green platform molecule gamma-valerolactone — ecotoxicity, biodegradability, solvent properties, and potential applications // *Green Chem.* 2021. V. 23. N 8. P. 2962–2976. <https://doi.org/10.1039/D0GC04353B>
- [51] Song S., Yao S., Cao J., Di L., Wu G., Guan N., Li L. Heterostructured Ni/NiO composite as a robust catalyst for the hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone // *Appl. Catal. B.* 2017. V. 217. P. 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.073>
- [52] Feng J., Gu X., Xue Y., Han Y., Lu X. Production of γ -valerolactone from levulinic acid over a Ru/C catalyst using formic acid as the sole hydrogen source // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 633. P. 426–432. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.03.209>
- [53] Oklu N. K., Makhubela B. C. E. Highly selective and efficient solvent-free transformation of bio-derived levulinic acid to γ -valerolactone by Ru(II) arene catalyst precursors // *Inorg. Chim. Acta.* 2018. V. 482. P. 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2018.06.050>
- [54] Aderemi T. A., Hitler L., Ozioma U. A., Innocent J., Obieze C. E., Dass P. M. A Review on the conversion of levulinic acid and its esters to various useful chemicals // *AIMS Energy.* 2019. V. 7. N 2. P. 165–185. <https://doi.org/10.3934/energy.2019.2.165>
- [55] Dutta S., Yu I. K. M., Tsang D. C. W., Ng Y. H., Ok Y. S., Sherwood J., Clark J. H. Green synthesis of gamma-valerolactone (GVL) through hydrogenation of biomass-derived levulinic acid using non-noble metal catalysts: A critical review // *Chem. Eng. J.* 2019. V. 372. P. 992–1006. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.199>
- [56] Seretis A., Diamantopoulou P., Thanou I., Tzevelekidis P., Fakas C., Lilas P., Papadogianakis G. Recent advances in ruthenium-catalyzed hydrogenation reactions of renewable biomass-derived levulinic acid in aqueous media // *Front. Chem.* 2020. V. 8. ID 221. <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00221>
- [57] Maumela M., Marx S., Meijboom R. Heterogeneous Ru catalysts as the emerging potential superior catalysts in the selective hydrogenation of bio-derived levulinic acid to γ -valerolactone: Effect of particle size, solvent, and support on activity, stability, and selectivity // *Catalysts.* 2021. V. 11. N 2. ID 292. <https://doi.org/10.3390/catal11020292>
- [58] Omoruyi U., Page S., Hallett J., Miller P. W. Homogeneous catalyzed reactions of levulinic acid: To γ -valerolactone and beyond // *ChemSusChem.* 2016. V. 9. N 16. P. 2037–2047. <https://doi.org/10.1002/cssc.201600517>
- [59] Chalid M., Broekhuis A. A., Heeres H. J. Experimental and kinetic modeling studies on the biphasic hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone using a homogeneous water-soluble Ru–(TPPTS) catalyst // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2011. V. 341. N 1. P. 14–21. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.04.004>
- [60] Delhomme C., Schaper L.-A., Zhang-Preße M., Raudaschl-Sieber G., Weuster-Botz D., Kühn F. E. Catalytic hydrogenation of levulinic acid in aqueous phase // *J. Organomet. Chem.* 2013. V. 724. P. 297–299. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.10.030>
- [61] Chen M., Dong Q., Ni W., Zhao X., Gu Q., Tang G., Li D., Ma W., Hou Z. Cyclodextrin-based polymer-assisted Ru nanoparticles for the aqueous hydrogenation of biomass-derived platform molecules // *ChemistrySelect.* 2017. V. 2. N 32. P. 10537–10545. <https://doi.org/10.1002/slct.201702229>
- [62] Patil N. M., Bhanage B. M. Greener, recyclable, and reusable ruthenium(III) chloride/polyethylene glycol/water system for the selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone // *ChemCatChem.* 2016. V. 8. N 22. P. 3458–3462. <https://doi.org/10.1002/cctc.201600872>
- [63] Максимов А. Л., Золотухина А. В., Наранов Е. Р. Супрамолекулярный Ru-нанокатализатор на основе сополимера β -циклодекстрина с эпихлоргидрином в гидрировании непредельных соединений // *Изв. АН. Сер. хим.* 2023. Т. 72. № 4. С. 853–872. <https://www.elibrary.ru/tritjp> [Maksimov A. L., Zolotukhina A. V., Naranov E. R. Supramolecular Ru nanocatalyst, based on a β -cyclodextrin copolymer with epichlorohydrin, in the hydrogenation of unsaturated compounds // *Russ. Chem. Bull.* 2023. V. 72. P. 853–872. <https://doi.org/10.1007/s11172-023-3849-4>]
- [64] Kuchkina N., Sorokina S., Grigoriev M., Sulman M., Bykov A., Shinde S., Shifrina Z., Bhanage B. Polymer supported Ru nanoparticles for highly selective hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to γ -valerolactone: Does the polymer affect the catalytic performance? // *J. Nanopart. Res.* 2024. V. 26. N 2. ID 38. <https://doi.org/10.1007/s11051-024-05951-2>
- [65] Protsenko I., Nikoshvili L., Matveeva V., Sulman E., Rebrov E. Selective hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-based Ru-containing catalysts // *Chem. Eng. Trans.* 2016. V. 52. P. 679–684. <https://doi.org/10.3303/CET1652114>
- [66] Nikoshvili L., Protsenko I., Abusuek D., Zaykovskaya A., Bykov A., Matveeva V., Sulman E. Hydrogenation of biomass-derived levulinic acid to gamma-valerolactone using polymer-based metal-containing catalysts // *Chem. Eng. Trans.* 2017. V. 61. P. 895–900. <https://doi.org/10.3303/CET1761147>
- [67] Protsenko I., Nikoshvili L., Bykov A., Matveeva V., Sulman A., Sulman E., Rebrov E. Hydrogenation of levulinic acid using Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene // *Green. Process. Synth.* 2017. V. 6. N 3. P. 281–286. <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0189>

- [68] Grigorev M. E., Mikhailov S. P., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tiamina I. Y., Vasiliev A. L., Nikoshvili L. Z., Matveeva V. G., Plentz Meneghetti S. M., Sulman M. G., Sulman E. M. Mono- and bimetallic (Ru-Co) polymeric catalysts for levulinic acid hydrogenation // *Catal. Today*. 2021. V. 378. P. 167–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.11.023>
- [69] Gong X., Feng X., Cao J., Wang Y., Zheng X., Yu W., Wang X., Shi S. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over hydrophobic Ru@HCP catalysts // *Chem. Commun.* 2023. V. 59. P. 14717–14720. <https://doi.org/10.1039/D3CC04405J>
- [70] Park K., Padmanaban S., Kim S.-H., Jung K.-D., Yoon S. NNN pincer-functionalized porous organic polymer supported Ru(III) as a heterogeneous catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone // *ChemCatChem*. 2021. V. 13. N 2. P. 695–703. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001376>
- [71] Yao Y., Wang Z., Zhao S., Wang D., Wu Z., Zhang M. A stable and effective Ru/polyethersulfone catalyst for levulinic acid hydrogenation to γ -valerolactone in aqueous solution // *Catal. Today*. 2014. V. 234. P. 245–250. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.01.020>
- [72] King A. S. H., Twyman L. J. Heterogeneous and solid supported dendrimer catalysts // *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 2002. N 20. P. 2209–2218. <https://doi.org/10.1039/B204207J>
- [73] Myers V. S., Weir M. G., Carino E. V., Yancey D. F., Pande S., Crooks R. M. Dendrimer-encapsulated nanoparticles: New synthetic and characterization methods and catalytic applications // *Chem. Sci.* 2011. V. 2. N 9. P. 1632–1646. <https://doi.org/10.1039/C1SC00256B>
- [74] Maximov A. L., Zolotukhina A. V., Mamedli A. A., Kulikov L. A., Karakhanov E. A. Selective levulinic acid hydrogenation in the presence of hybrid dendrimer-based catalysts. Part I: Monometallic // *ChemCatChem*. 2018. V. 10. N 1. P. 222–233. <https://doi.org/10.1002/cctc.201700691>
- [75] Sorokina S. A., Mikhailov S. P., Kuchkina N. V., Bykov A. V., Vasiliev A. L., Ezernitskaya M. G., Golovin A. L., Nikoshvili L. Z., Sulman M. G., Shifrina Z. B. Ru@hyperbranched polymer for hydrogenation of levulinic acid to gamma-valerolactone: The role of the catalyst support // *Int. J. Mol. Sci.* 2022. V. 23. N 2. P. 799. <https://doi.org/10.3390/ijms23020799>
- [76] Zhang S., Li J., Liu J., Jiang S., Chen X., Ren H., Liu T. X., Zou X., Zhu G. Mixed monomer derived porous aromatic frameworks with superior membrane performance for CO₂ capture // *J. Membr. Sci.* 2021. V. 632. ID 119372. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119372>
- [77] Ben T., Pei C., Zhang D., Xu J., Deng F., Jing X., Qiu S. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs) // *Energy Environ. Sci.* 2011. V. 4. N 10. P. 3991–3999. <https://doi.org/10.1039/C1EE01222C>
- [78] Wang Z., Jiang H., Tian Y., Zou X., Zhu G. Porous aromatic frameworks with engineered properties for gas separation membranes // *Trends Chem.* 2023. V. 5. N 6. P. 446–459. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2023.02.011>
- [79] Jing L.-P., Sun J.-S., Sun F., Chen P., Zhu G. Porous aromatic framework with mesopores as a platform for a super-efficient heterogeneous Pd-based organometallic catalysis // *Chem. Sci.* 2018. V. 9. N 14. P. 3523–3530. <https://doi.org/10.1039/C8SC00510A>
- [80] Makeeva D., Kulikov L., Zolotukhina A., Maximov A., Karakhanov E. Functionalization strategy influences the porosity of amino-containing porous aromatic frameworks and the hydrogenation activity of palladium catalysts synthesized on their basis // *Mol. Catal.* 2022. V. 517. ID 112012. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2021.112012>
- [81] Калинина М. А., Куликов Л. А., Чередниченко К. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Влияние сульфогрупп в структуре пористых ароматических каркасов на активность платиновых катализаторов в гидродеоксигенации компонентов бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 5. С. 692–703. <https://doi.org/10.31857/S0028242121050129> [Kalinina M. A., Kulikov L. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A., Cherednichenko K. A. The effect of sulfonate groups in the structure of porous aromatic frameworks on the activity of platinum catalysts towards hydrodeoxygenation of biofuel components // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 9. P. 1061–1070. <https://doi.org/10.1134/S0965544121090115>]
- [82] Куликов Л. А., Макеева Д. А., Калинина М. А., Чередниченко К. А., Максимов А. Л., Караханов Э. А. Pt- и Ru-катализаторы на основе пористого ароматического каркаса для гидрирования компонентов лигнинной бионефти // *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 4. С. 461–472. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X> [Kulikov L. A., Makeeva D. A., Kalinina M. A., Maximov A. L., Karakhanov E. A., Cherednichenko K. A. Pt and Ru catalysts based on porous aromatic frameworks for hydrogenation of lignin biofuel components // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. N 7. P. 711–720. <https://doi.org/10.31857/S002824212104002X>]
- [83] Kulikov L., Dubiniak A., Makeeva D., Egazar'yants S., Maximov A., Karakhanov E. Ruthenium catalysts based on porous aromatic frameworks synthesized by modified impregnation methods for hydrogenation of levulinic acid and its esters // *Mater. Today Sustain.* 2023. V. 25. ID 100637. <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2023.100637>

- [84] Wang Q., Ling X., Ye T., Zhou Y., Wang J. Ionic mesoporous polyamides enable highly dispersed ultrafine Ru nanoparticles: A synergistic stabilization effect and remarkable efficiency in levulinic acid conversion into γ -valerolactone // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. N 32. P. 19140–19151. <https://doi.org/10.1039/C9TA02343G>
- [85] Shen Y., Zheng Q., Zhu H., Tu T. Hierarchical porous organometallic polymers fabricated by direct knitting: Recyclable single-site catalysts with enhanced activity // *Adv. Mater.* 2020. V. 32. N 6. ID 1905950. <https://doi.org/10.1002/adma.201905950>
- [86] Dhanalaxmi K., Singuru R., Mondal S., Bai L., Reddy B. M., Bhaumik A., Mondal J. Magnetic nanohybrid decorated porous organic polymer: Synergistic catalyst for high performance levulinic acid hydrogenation // *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. N 1. P. 1033–1045. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b02338>
- [87] Xue Z., Jiang J., Li G., Zhao W., Wang J., Mu T. Zirconium–cyanuric acid coordination polymer: Highly efficient catalyst for conversion of levulinic acid to γ -valerolactone // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. N 14. P. 5374–5379. <https://doi.org/10.1039/C5CY02215K>
- [88] Xiao Z., Zhou H., Hao J., Hong H., Song Y., He R., Zhi K., Liu Q. A novel and highly efficient Zr-containing catalyst based on humic acids for the conversion of biomass-derived ethyl levulinate into gamma-valerolactone // *Fuel*. 2017. V. 193. P. 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.072>
- [89] Huang R., Liu H., Zhang J., Cheng Y., He L., Peng L. Tea polyphenol and HfCl₄ Co-doped polyacrylonitrile nanofiber for highly efficient transformation of levulinic acid to γ -valerolactone // *Renew. Energy*. 2022. V. 200. P. 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2022.09.105>
- [90] García-Mateos F. J., Berenguer R., Valero-Romero M. J., Rodríguez-Mirasol J., Cordero T. Phosphorus functionalization for the rapid preparation of highly nanoporous submicron-diameter carbon fibers by electrospinning of lignin solutions // *J. Mater. Chem. A*. 2018. V. 6. N 3. P. 1219–1233. <https://doi.org/10.1039/C7TA08788H>
-

КОАГУЛИРУЮЩИЙ АГЕНТ НА ОСНОВЕ БЕНЗИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА В ПРОЦЕССЕ ПРОИЗВОДСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

© С. С. Никулин¹, В. М. Мисин², Н. С. Никулина³, Е. В. Чурилина^{1,*},
И. Н. Пугачева¹, И. А. Писарева¹

¹ Воронежский государственный университет инженерных технологий,
394036, г. Воронеж, пр. Революции, д. 19

² Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН,
119334, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4

³ Воронежский институт повышения квалификации сотрудников
Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации
по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям
и ликвидации последствий стихийных бедствий,
394052, г. Воронеж, ул. Краснознаменная, д. 231
* E-mail: churilina1978@mail.ru

Поступила в Редакцию 26 июня 2024 г.

После доработки 16 декабря 2024 г.

Принята к публикации 20 декабря 2024 г.

Проведена оценка коагулирующей способности бензилтриметиламмоний хлорида в процессе выделения из латексов бутадиен-стирольного каучука. Исследовано влияние расхода данного катионного реагента и температуры на полноту выделения каучука. Отмечено, что полнота выделения бутадиен-стирольного каучука из латекса достигается при расходе катионной соли $3.0 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ и температуре $1-2^\circ\text{C}$. Установлен синергизм в действии гибридного коагулянта на основе катионного компонента и хлорида натрия в процессе выделения каучука из бутадиен-стирольного латекса СКС-30АРК.

Ключевые слова: бутадиен-стирольный латекс; хлорид натрия; бензилтриметиламмоний хлорид; коагуляция; гибридный коагулянт

DOI: 10.31857/S0044461824090020; EDN: GMXMWW

Производство автомобильных шин в России характеризуется достаточно устойчивым ростом, и к 2025 г. их рынок может составлять более 90 миллионов штук [1]. В шинной и резиновой промышленности наиболее востребованы эмульсионные каучуки, которые занимают около половины всего мирового потребления синтетических каучуков. Среди продуктов, получаемых методом эмульсионной сопо-

лимеризации, наиболее высокопроизводительными являются бутадиен-стирольные каучуки, поскольку хорошо смешиваются с различными ингредиентами резиновых смесей и совместимы с другими каучуками общего назначения [2]. Достоинства, присущие эмульсионным каучукам, обуславливают актуальность направлений исследований, касающихся повышения технико-экономической эффективности и

интенсификации существующих технологий производства. Так, например, при производстве каучуков, получаемых эмульсионной полимеризацией, стадия их выделения из латекса несет определенный риск для окружающей среды. Традиционным способом разрушения эмульсии до последнего времени остается коагуляция латексов электролитами [3]. Однако технологии производства эмульсионных каучуков отличаются несовершенством используемых коагулянтов, значительными потерями каучука, компонентов эмульсионной системы, загрязнением окружающей среды сточными водами [4].

В последние годы в качестве эффективных коагулянтов предложены катионные низко- и высокомолекулярные соединения аммониевой природы [5, 6], позволяющие частично или полностью исключить использование неорганических солей (хлорида натрия и др.). Однако применение полимерных четвертичных солей аммония, таких как суперфлоки, нитрофлоки, полидиаллилдиметиламмоний хлорид (в промышленности ВПК-402), сопряжено с рядом трудностей, обусловленных высокой чувствительностью процесса к количествам данных коагулирующих агентов. Так, при большом расходе ВПК-402 происходит потеря компонентов эмульсионной системы, снижается производительность процесса и повышается загрязнение производственных сточных вод компонентами эмульсионной системы [7]. Как показано ранее [8], Катамин АБ, представляющий собой смесь алкилдиметилбензиламмоний хлоридов, применим в методах бессолевой коагуляции и делает возможным получение требуемой для технологии крошки каучука. Интерес к применению бензилтриметиламмоний хлорида, являющегося структурным аналогом препарата Катамин АБ, в производстве эмульсионных каучуков базируется на том, что он используется как эффективный катализатор гетерогенных процессов (межфазный катализ) или комплексообразователь [9]. Также известно [8], что органические соединения, содержащие катионы тетраалкиламмония, способны активировать и ускорять вулканизацию резиновых смесей на основе каучуков различной химической природы. Снижение времени вулканизации должно положительно отразиться на физико-механических показателях получаемых резин. Поэтому рассмотрение возможности использования бензилтриметиламмоний хлорида в процессах выделения каучука и разработка технологических решений с применением данного агента имеет важное как научное, так и прикладное значение и будет способствовать расширению ассортимента веществ, выступающих в качестве эффективных коагулянтов.

Цель работы — оценка коагулирующей способности бензилтриметиламмоний хлорида в технологическом процессе выделения каучука из латекса СКС-30АРК.

Экспериментальная часть

В работе для получения каучука СКС-30АРК использован промышленный (АО «Воронежсинтезкаучук») образец бутадиен-стирольного латекса, обладающий следующими характеристиками: сухой остаток — $21.3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, содержание связанного стирола — $22.5 \text{ мас}\%$, рН — 9.6, поверхностное натяжение — $55.6 \text{ мН} \cdot \text{м}^{-1}$.

Выделение каучука из латекса осуществляли на коагуляционной установке, представляющей собой емкость, снабженную пропеллерной мешалкой, помещенную в термостат для поддержания заданной температуры. Температура $1-2^\circ\text{C}$ достигалась добавлением льда в водяную баню. В качестве коагулирующего агента использовали водный раствор бензилтриметиламмоний хлорида с исходной концентрацией $\sim 2.0 \text{ мас}\%$, который приготавливали из препарата (белое кристаллическое вещество с $t_{\text{пл}} 239^\circ\text{C}$, хорошо растворимое в воде и этаноле, ч., Acros Organics) без дополнительной очистки на дистиллированной воде (аквадистиллятор электрический ДЭ-4М, ООО «Ланфор РУС»). После введения в латекс расчетного количества бензилтриметиламмоний хлорида его перемешивали со скоростью вращения около $100 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 2 мин и вводили $2 \text{ мас}\%$ -ный водный раствор H_2SO_4 (х.ч., ООО ТД «ХИММЕД») до рН среды 3.0–3.5. Перемешивание продолжали дополнительно в течение 2–3 мин, после чего извлекали образовавшуюся крошку каучука из водной фазы (серум), измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили в термостате при $80-85^\circ\text{C}$ до постоянной массы.

При проведении малосолевой коагуляции сначала в латекс вводили NaCl (х.ч., ООО «АО Реахим») в виде $20 \text{ мас}\%$ -ного водного раствора, используемого в промышленных масштабах при выделении каучуков из латекса [3], затем испытуемый коагулянт и далее раствор серной кислоты с исходной концентрацией $\sim 2.0 \text{ мас}\%$ (подкисляющий агент добавляли из расчета $15 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука, как в промышленной технологии).

Полноту коагуляции оценивали визуально по прозрачности серума и гравиметрически — по массе образующейся крошки каучука. Выделенные образцы каучука использовали для изготовления резиновых смесей и вулканизатов по рецептурам, описанным в

стандарте,* которые в дальнейшем подвергали стандартным испытаниям. Определение физико-механических показателей вулканизатов осуществляли согласно требованиям ГОСТ 15627–2019.**

Обсуждение результатов

Катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) должны проявлять наибольшее сродство к эмульсионным бутадиен-стирольным каучукам, поверхность которых заряжена отрицательно, поскольку для их стабилизации используются в основном анионные ПАВ. Представленные в работе [10] данные по применению в процессе коагуляции латексов катионных низкомолекулярных четвертичных солей аммония: тетраметиламмоний хлорида, тетраэтиламмоний хлорида, тетраэтиламмоний бромида и тетра-н-бутиламмоний иодида — показывают снижение их расхода по сравнению с хлоридом натрия в 3–7 раз. Бензилтриметиламмоний хлорид согласно структурной формуле обладает функцией катионного ПАВ, однако сведения о его применении в технологии выделения каучуков из латексов в литературных источниках отсутствуют.*** Установлено (табл. 1), что на эффективность коагуляции оказывают влияние как расход четвертичной соли, так и температура процесса. Так, необходимое количество данного коагулирующего агента для полного выделения каучука из латекса не превышает $3.0 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука для процесса выделения при температуре $1\text{--}2^\circ\text{C}$, что сопоставимо с расходом промышленного ВПК-402 [7]. Аналогичное действие других промышленных катионных ПАВ на эффективность коагуляции описано ранее [11] и объясняется их мицеллообразующей способностью. Дальнейшее повышение температуры до 20°C приводит к возрастанию расхода бензилтриметиламмоний хлорида более чем в 2 раза, т. е. до $7.0 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука, а при 60°C для полноты выделения каучука необходимо не меньше $30.0 \text{ кг} \cdot \text{т}^{-1}$. Это в 10 раз выше расхода данного катионного реагента по сравнению с низкотемпературным процессом выделения.

* ГОСТ 30263–96. Смеси резиновые для испытания. Приготовление, смешение и вулканизация. Оборудование и методы.

** ГОСТ 15627–2019. Межгосударственный стандарт. Каучуки синтетические бутадиен-метилстирольный СКМС-30АРК и бутадиен-стирольный СКС-30АРК.

*** Проведен поиск литературных источников глубиной 15 лет (2008–2023 гг.) на ресурсах scimedirect.com, springer.com и sciencejournals.ru (ключевое слово: *benzyltrimethylammonium chloride*).

Процесс выделения каучука из латекса в случае применения исследуемого катионного реагента основан на взаимодействии латексных глобул с бензилтриметиламмоний хлоридом, протекающем по нейтрализационному механизму между катионом коагулянта с анионсодержащими компонентами эмульсионной системы: диспергатором — лейканолом, входящим в адсорбционный слой на поверхности латексной глобулы, и эмульгатором — солями карбоновых кислот — согласно схемам, представленным в работе [11].

Обязательным условием эффективности коагуляции является полнота превращения мыл в свободные кислоты, остающиеся в каучуке и обеспечивающие ценные для промышленности свойства выпускаемого продукта. Изменение температуры коагуляции в интервале от 1 до 60°C не приводит к снижению содержания свободных органических кислот в каучуке, и значения данного показателя согласуются с требованиями стандарта (табл. 2).

Поскольку в работе [12] отмечено, что мицеллообразующая способность обнаруживается при достаточной длине углеводородного радикала (начиная с $\text{C}_6\text{--}\text{C}_7$) и характерна для молекул, содержащих сильногидрофильную (ионизированную) полярную группу, бензилтриметиламмоний хлорид, строение которого удовлетворяет перечисленным требованиям, должен обладать указанным свойством. Как известно [13], процесс мицеллообразования зависит от природы и условий среды. Изменение межмолекулярных взаимодействий будет изменять критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), а также плотность заряда на поверхности мицелл и их компактность. Однако в отличие от полимеров мицеллы ПАВ образованы за счет слабого физического взаимодействия, поэтому на их форму и структуру сильно влияют такие внешние условия, как pH растворителя, концентрация соли и температура. Таким образом, снижение эффективности коагулирующего действия исследуемого реагента при 20 и 60°C может быть объяснено тем, что с повышением температуры происходит увеличение ККМ ионогенных ПАВ из-за дезагрегирующего действия теплового движения, т. е. при повышенных температурах происходит распад мицелл ионогенного ПАВ на более мелкие ассоциаты: отдельные молекулы, димеры, тримеры, что отражается на степени связывания компонентом эмульсионной системы. Такое суждение подтверждается данными работы [11], в которой показано, что в случае применения низкомолекулярного катионного реагента диаллилдиметиламмоний хлорида, не способного к мицеллообразованию, полнота коагуляции

Таблица 1

Влияние расхода катионного бензилтриметиламмоний хлорида и температуры на полноту выделения каучука из латекса СКС-30АРК

Температура коагуляции, °С	1–2						
Расход коагулянта, кг·т ⁻¹ каучука	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0		
Выход коагулюма, %	65.9	72.3	84.5	95.1	96		
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кп	кп		
Температура коагуляции, °С	20						
Расход коагулянта, кг·т ⁻¹ каучука	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0	7.0	8.0
Выход коагулюма, %	35.0	58.2	70.9	80.0	85.4	94.9	98.7
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп
Температура коагуляции, °С	60						
Расход коагулянта, кг·т ⁻¹ каучука	1.0	3.0	4.0	10.0	20.0	30.0	40.0
Выход коагулюма, %	16.4	56.2	62.7	75.5	84.8	94.6	95.0
Оценка полноты коагуляции	кнп	кнп	кнп	кнп	кнп	кп	кп

Примечание. рН водной фазы (серума) — 2.5–3.0, расход серной кислоты — 15 кг·т⁻¹ каучука; кнп — коагуляция неполная, кп — коагуляция полная.

Таблица 2

Содержание свободных и связанных кислот в каучуке при коагуляции латекса в зависимости от температуры процесса

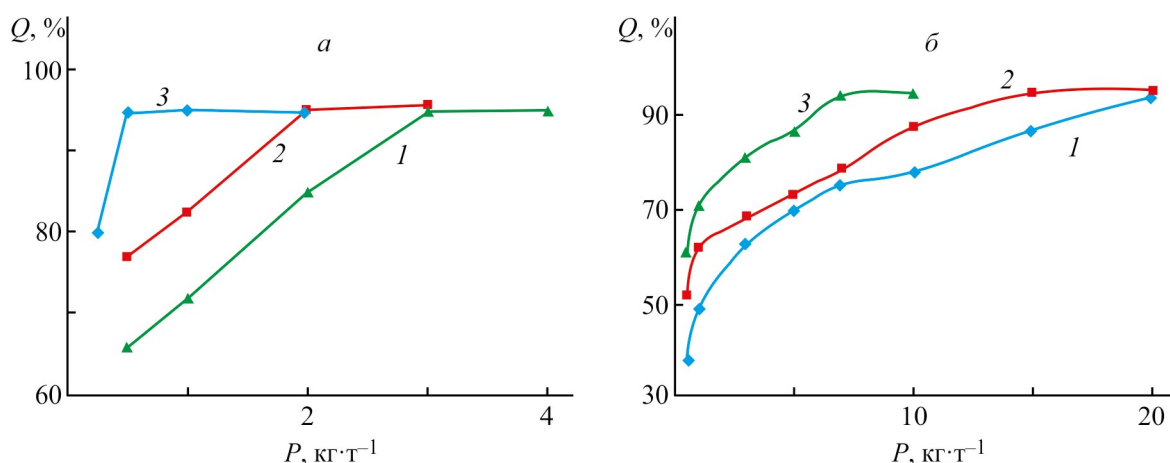
Показатель	Норма по ГОСТ 15627–2019	Температура коагуляции, °С		
		1–2	20	60
Расход бензилтриметиламмоний хлорида, кг·т ⁻¹ каучука	—	3.0	7.0	30.0
Массовая доля органических кислот, %	5.0–7.0	5.8	5.4	6.0
Массовая доля мыл органических кислот, %	не более 0.3	Отсутствует	Отсутствует	0.10

латекса достигается при расходе 25 кг·т⁻¹ каучука. Данный показатель практически соответствует расходу бензилтриметиламмоний хлорида при 60°С (30 кг·т⁻¹ каучука), что показывает его схожесть с низкомолекулярными катионными реагентами при повышенных температурах.

Полученные положительные результаты по применению бензилтриметиламмоний хлорида для выделения каучука из латекса послужили основой для расширения исследований в направлении создания гибридного коагулянта хлорид натрия–четвертичная соль. Интерес к применению хлорида натрия обусловлен тем, что на некоторых предприятиях до сих пор отсутствует возможность изменения традиционной технологической схемы. К тому же использование гибридных коагулянтов в производстве эмульсионных каучуков не только позволяет снизить общий расход коагулирующих агентов и тем самым уменьшить загрязнение окружающей среды [14], но

и устраняет возможность образования крупных агломератов, характерных для бессолевых методов [3].

При использовании гибридного коагулянта бензилтриметиламмоний хлорид–NaCl в процессе выделения каучука СКС-30АРК из латекса коагуляция протекает с меньшим расходом катионного реагента (см. рисунок), что выгодно с экономической точки зрения, поскольку его цена на несколько порядков выше стоимости поваренной соли. С повышением концентрации соли, вводимой в процессе коагуляции, наблюдается снижение расхода бензилтриметиламмоний хлорида в 6 (температура 1–2°С) и в 4 раза (температура 60°С) относительно бессолевого выделения. Практически полное выделение каучука (с 93–95%-ным выходом крошки каучука) достигается при расходах бензилтриметиламмоний хлорида 0.5 кг·т⁻¹ каучука и неорганического электролита — 50 кг·т⁻¹ или 2.0 кг·т⁻¹ четвертичной соли и 30 кг·т⁻¹ NaCl. Выявленные закономерности процесса выде-



Зависимость доли выделенного полимера Q (мас%) от расхода комбинированного коагулянта хлорид натрия–бензилтриметиламмоний хлорид (P , $\text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука) при температуре коагуляции 1–2 (*а*) и 60 °С (*б*).

Расход NaCl ($\text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$): 1 — 10, 2 — 30, 3 — 50.

Таблица 3

Характеристика каучука СКС-30АРК и вулканизатов, полученных коагуляцией с применением бензилтриметиламмоний хлорида и комбинированного реагента на его основе

Показатель	Норма по ГОСТ 15627–2019	Вид коагулянтов		
		хлорид натрия	бензилтриметиламмоний хлорид	хлорид натрия–бензилтриметиламмоний хлорид
Вязкость по Муни каучука	45–58	52	51	50
Условная прочность при растяжении, МПа	не менее 22.5	24.4	25.0	24.7
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 420	550	530	540
Относительная остаточная деформация, %	не больше 20	14	12	12
Массовая доля золы, %	не более 0.6	0.17	0.13	0.14
Эластичность по отскоку, %	не менее 37	39	38	58

ления каучука в присутствии гибридного коагулянта объясняются тем, что с повышением ионной силы среды облегчается сближение латексных частиц за счет интенсивного сжатия диффузной оболочки, т. е. помимо нейтрализационного механизма, описанного выше, добавляется эффект концентрационного действия. Исследования при концентрациях электролита выше расхода 50 $\text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука не проводились, поскольку ранее [15] установлено снижение полноты выделения каучука с повышением содержания соли в растворе.

Необходимо отметить, что максимальный выход крошки каучука достигается при расходе 3 и 200 $\text{кг} \cdot \text{т}^{-1}$ каучука при индивидуальном использовании бензилтриметиламмоний хлорида и хлорида натрия соответственно. При использовании смеси реагентов полнота выделения каучука из латекса достигается при меньших концентрациях (более чем в

5 раз) катионного агента и NaCl , чем в случае применения отдельных компонентов. Таким образом, в процессе выделения каучука из латекса обнаруживается явление синергизма, которое ранее было отмечено в работе [16] при изучении коагуляции с использованием гибридного коагулянта на основе хлорида натрия и мелассы.

Для окончательного решения о возможности использования катионного реагента на основе бензилтриметиламмоний хлорида в технологии выделения каучука из латекса на основе выделенных каучуков были приготовлены резиновые смеси и исследованы показатели их вулканизатов (табл. 3). Для сравнения в качестве коагулянта исследовали хлорид натрия, ранее являвшийся основным коагулянтом эмульсионных каучуков и до настоящего времени используемый в некоторых действующих технологиях. Анализ экспериментальных данных показал, что по всем

основным показателям контрольный и экспериментальные образцы соответствуют требованиям ГОСТ 15627–2019.

Выводы

Бензилтриметиламмоний хлорид может быть использован в технологии выделения каучука из латекса, поскольку обладает высокой коагулирующей способностью, сопоставимой с величиной удельного расхода, применяемого в производстве полиэлектролита ВПК-402. Гидридный коагулянт на основе хлорида натрия и катионного компонента позволяет снизить расходы коагулирующих агентов, что базируется на протекании синергизма в действии солевого и катионного реагентов. Наибольший эффект синергизма достигается при массовом соотношении бензилтриметиламмоний хлорида и NaCl 0.5:50.0 соответственно. Предложенный способ выделения позволяет получить равномерную крошку без налипания и агломератов. По качественным показателям выделенный каучук соответствует требованиям нормативно-технической документации (ГОСТ 15627–2019).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. В. Чурилина, И. Н. Пугачева — выполнение экспериментов по коагуляции; Н. С. Никулина, В. М. Мисин — выполнение эксперимента по определению физико-механических показателей резиновых смесей и вулканизатов на их основе; И. А. Писарева — поиск литературы, выполнение эксперимента по определению содержания свободных и связанных кислот в каучуке; С. С. Никулин — определение цели и объектов исследования с подборкой методик проведения экспериментов по коагуляции латексов.

Информация об авторах

Никулин Сергей Саввович, д.т.н., проф.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8141-8008>

Мисин Вячеслав Михайлович, д.х.н.
ORCID: <http://orcid.org/0009-0002-2178-3377>

Никулина Надежда Сергеевна, к.т.н.
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2586-7738>

Чурилина Елена Васильевна, к.х.н., доцент
РИНЦ Autor ID: 641071

Пугачева Инна Николаевна, д.т.н., доцент
ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5850-2861>

Писарева Ирина Александровна
ORCID: <http://orcid.org/0009-0005-1185-9261>

Список литературы

- [1] Ларионова Г. Н., Масяева Г. И. Современное состояние на рынке шинной отрасли в России // Экономика и бизнес: теория и практика. 2023. № 1–1 (95). С. 166–169. <https://www.elibrary.ru/fcbmak>
<https://doi.org/10.24412/2411-0450-2023-1-1-166-169>
- [2] Аксёнов В. И., Насыров И. Ш. Производство синтетического каучука в России: анализ итогов за 2022 г. перспективы развития // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2023. № 1. С. 3–14.
<https://doi.org/10.24412/2071-8268-2023-1-3-14>
- [3] Панков В. Н., Ривин Э. М., Блинов Е. В. Бутадиен-стирольные каучуки. Синтез и свойства. Воронеж, 2015. С. 168–173.
- [4] Тезикова С. Л. Охрана окружающей среды при производстве синтетического каучука // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 204–210.
<https://www.elibrary.ru/runrfg>
<https://doi.org/10.47664/0022-9466-2020-79-4-204-210>
- [5] Дрябина С. С., Малышева Ж. Н., Навроцкий А. В., Новаков И. А. Дестабилизация водных дисперсий катионными полиэлектролитами. Волгоград: Волгоград. гос. техн. ун-т, 2020. С. 148–150.
- [6] Ботова О. И., Грицкова И. А., Гринфельд Е. А., Лобанова Н. А., Шитов Р. О. Влияние природы и концентрации эмульгатора на дисперсность и устойчивость искусственных латексов с положительным зарядом частиц // Каучук и резина. 2015. № 5. С. 8–11. <https://www.elibrary.ru/vcfodt>
[Botova O. I., Gritskova I. A., Lobanova N. A., Shitov R. O., Grinfel'd E. A. The influence of the nature and concentration of the emulsifier on the degree of dispersion and the stability of artificial latex with positively charged particles // Int. Polym. Sci. Technol. 2016. V. 43. N 4. P. T7–T10.
<https://doi.org/10.1177/0307174X1604300402>].
- [7] Пат. RU 2758384 C1 (опубл. 28.10.2021). Способ получения бутадиен-стирольного каучука.
- [8] Один А. П., Рачинский А. В. Усовершенствованный метод выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков с использованием органических коагулянтов // Каучук и резина. 2009. № 3. С. 2–4.
<https://www.elibrary.ru/tachnn>
- [9] Huang A., Liu X., Li L., Wu X., Liu W., Liang Y. Antimony (V) chloride-benzyltriethylammonium chloride complex as an efficient catalyst for Friedel–Crafts acylation reactions // Adv. Synth. Catal. 2004. V. 346 (6). P. 599–602.
<https://doi.org/10.1002/adsc.200303233>

- [10] Никулина Н. С., Власова Л. А., Вережников В. Н., Никулин С. С., Пугачева И. Н. Применение в производстве эмульсионных каучуков солей аммония // Хим. технология. 2022. Т. 23. № 7. С. 305–309. <https://www.elibrary.ru/vzkmlq> <https://doi.org/10.31044/1684-5811-2022-23-7-305-309>
- [11] Никулин С. С., Никулина Н. С., Чурилина Е. В., Вережников В. Н. Особенности поведения катионных поверхностно-активных веществ при коагуляции каучукового латекса // ЖПХ. 2023. Т. 96. № 9. С. 763–769. <https://doi.org/10.31857/S0044461823090049> [Nikulina S. S., Nikulina N. S., Churilina E. V., Verezhnikov V. N. Behavior of cationic surfactants in rubber latex coagulation // Russ. J. Appl. Chem. 2023. V. 96. N 9. P. 847–852. <https://doi.org/10.1134/S1070427223090033>].
- [12] Вережников В. Н., Гермашева И. И., Крысин М. Ю. Коллоидная химия поверхностно-активных веществ. СПб: Лань, 2015. С.10–12.
- [13] Русанов А. И., Щёкин А. К. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ: монография. СПб: Лань, 2016. С. 82–84.
- [14] Насыров И. Ш., Фаизова В. Ю., Капанова В. А., Никулина Н. С., Никулин С. С. Применение в производстве эмульсионных каучуков комбинированного коагулянта хлорид натрия–катионный электролит // Пром. пр-во и использ. эластомеров. 2020. № 1. С. 14–19. <https://doi.org/10.24411/2071-8268-2020-10103>
- [15] Крючкова Н. В., Орлов Ю. Н., Леванова С. В. Влияние концентрации хлорида натрия на эффективность выделения синтетического каучука из латекса СКМС-30АРК поли-N,N-диметил-2-N-гидроксипропиламмонийхлоридом // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 2. С. 335–337. <https://www.elibrary.ru/hdhzow> [Kryuchkova N. V., Orlov Yu. N., Levanova S. V. Influence of sodium chloride concentration on the efficiency of synthetic rubber separation from SKMS-30ARK latex by poly-N,N-dimethyl-2-N-hydroxypropylammonium chloride // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 2. P. 321–323. <https://doi.org/10.1134/S1070427212020280>].
- [16] Вережников В. Н., Никулин С. С., Никулина Н. С., Провоторова М. А., Булатецкая Т. М. Применение в технологии выделения эмульсионных каучуков бинарного коагулянта меласса–хлорид натрия // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2017. № 1. С. 11–15. <https://www.elibrary.ru/ylebdl>

ОЦЕНКА СОВМЕСТИМОСТИ МОДЕЛЬНЫХ И ТОВАРНЫХ БИТУМОВ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИЭТИЛЕНОВ

© Г. Р. Фазылзянова, Е. С. Охотникова, Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова

Институт органической и физической химии им. А. Е. Арбузова, ФИЦ КазНЦ РАН,
420088, г. Казань, ул. Арбузова, д. 8
E-mail: gul.fazilzyanova@yandex.ru

Поступила в Редакцию 5 июля 2024 г.
После доработки 9 декабря 2024 г.
Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

Исследована совместимость вторичного линейного полиэтилена низкой плотности с модельными и товарными битумами переменного состава. Совместимость оценивали на основании сорбционных свойств вторичного полиэтилена по отношению к компонентам модельного битума и стабильности получаемых смесей. Выявлено влияние асфальтенов на низкую совместимость и дестабилизацию полимерно-битумного вяжущего. Показано, что в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении возможна практически полная сегрегация не только полимерной, но и асфальтеновой фаз. Наглядно продемонстрировано, что оценка стабильности полимерно-битумных вяжущих с использованием параметров, рекомендованных ГОСТ, может давать некорректные результаты и не отражать реальное распределение фаз в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении.

Ключевые слова: состав битума; смолы; асфальтены; модификация; вторичный полиэтилен; совместимость; стабильность

DOI: 10.31857/S0044461824090032; EDN: FNOLTI

Полимерно-битумные вяжущие — это термореологически сложные материалы, которые широко используются в гражданском строительстве в составе дорожных, кровельных и гидроизоляционных смесей [1]. Они представляют собой двухкомпонентные системы, в метастабильном состоянии которых сосуществуют полимер- и асфальтенобогатенная фазы [2]. Первая фаза образована полимером, набухшим в компонентах битума, вторая фаза — битумом, в котором за счет миграции мальтенов в полимеробогащенную фазу концентрируются асфальтены [3, 4].

При получении полимерно-битумных вяжущих с заданными свойствами решающее значение играет совместимость битума и полимера [2]. Под совмести-

мостью понимается способность полимера набухать (в случае неограниченного набухания — растворяться) в компонентах битума и сохранять стабильность при высокотемпературном хранении [5]. С термодинамической точки зрения, все полимерно-битумные вяжущие нестабильны, что выражается в тенденции полимер- и асфальтенобогатенных фаз к седиментации [6]. На практике расслоение полимерно-битумных вяжущих определяется кинетическими факторами — в соответствии с законом Стокса скорость разделения фаз зависит от разницы плотностей между ними и вязкости среды [2, 7]. Таким образом, при модификации битума требуется достичь определенного уровня совместимости, а именно такой степени

набухания, при которой происходит инверсия фаз в полимерно-битумных вяжущих, но при этом сохраняется внутренняя структура полимера и обеспечивается оптимальная разница плотностей между полимером и асфальтенобогатыми фазами для замедления фазового разделения [3]. Растворение полимера в битуме повышает стабильность полимерно-битумных вяжущих за счет увеличения вязкости среды [7], однако влияние данного процесса на другие технологические свойства модифицируемого материала (например, теплостойкость и упругие свойства) неоднозначно [8].

Для прогнозирования совместимости битума и полимера широко используют модель растворимости и теорию Флори–Хаггинса, основанную на расчете степени взаимодействия полимера и растворителя с использованием параметров Хансена [9, 10], а также гетерогенную микромеханическую модель, согласно которой для оценки совместимости используют эффективный объем заполнения [11]. Данные модели не учитывают состав битума, сложность и изменчивость которого сделали практически невозможным обобщить результаты многочисленных исследований по модификации битумных вяжущих и однозначно прогнозировать свойства получаемых битум-полимерных смесей.

Работы по изучению влияния состава битума на его совместимость с полимером немногочисленны, а описанные результаты нередко противоречивы.* На примере стирол–бутадиен–стирола показано, что хорошая совместимость битума и полимера достигается при высоком содержании ароматических углеводородов и низком содержании асфальтенов в битуме и что для прогнозирования свойств полимерно-битумных вяжущих в этих целях может использоваться индекс Гестала I_c (индекс коллоидной неустойчивости), рассчитываемый как отношение суммы асфальтенов и насыщенных соединений к сумме ароматических углеводородов и смол [3]. В работе [12] оценивали совместимость стирол–бутадиен–стирола с отдельными компонентами с использованием метода флуоресцентной микроскопии. Показано, что совместимость уменьшается в ряду ароматические углеводороды–смолы–насыщенные углеводороды. Совместимость стирол–бутадиен–стирола с асфальтенами не рассматривали. Описанные выводы не согласуются с результатами, полученными в работе [13], авторы

которой показали, что с увеличением содержания насыщенных углеводородов снижается разница между температурами размягчения верхнего и нижнего слоев полимерно-битумных вяжущих, а следовательно, повышается его стабильность. Для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол определены параметры состава битума для обеспечения их хорошей совместимости [14], а именно $I_c \approx 0.3$, содержание легких компонентов — более 55% и отношение насыщенных/ароматических углеводородов — 0.42–0.55. Отмечается, что смолы могут действовать как поверхностно-активные вещества, стабилизируя некоторое количество несовместимых с полимером асфальтенов в полимеробогащенной фазе [2], однако их роль в процессе совместимости еще не до конца изучена.

Следует отметить, что все описанные закономерности влияния состава битума на совместимость получены для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол, в которых в отличие от полукристаллических полимеров (полиолефины, этиленвинилацетат и т. п.) жесткие и мягкие сегменты находятся в аморфном состоянии. В этом случае наилучшие результаты при модификации достигаются, когда набухание происходит в мягкой матрице полимера, а жесткие сегменты не затрагиваются [3]. В работах [5, 8] на примере вторичных полиэтиленов показано, что при использовании полукристаллических полимеров полимерно-битумные вяжущие с лучшими свойствами образуются при частичной аморфизации полимерной фазы. В связи с различными процессами, происходящими при модификации битума полимерами различных типов, результаты, полученные для модификаторов типа стирол–бутадиен–стирол, не являются универсальными и требуют уточнения при использовании других полимерных добавок.

Цель исследования — разработка подходов к оценке совместимости вторичного полиэтилена с битумом и стабильности полимерно-битумных смесей.

Экспериментальная часть

Исследование проводили на упрощенной модели битума, в качестве которой использовали минеральное масло И-40А (ПАО «НГК «Славнефть»») (МБ1), а также его смеси со смолами и асфальтенами (МБ2–МБ6), выделенными из битума БНК 40/180 (ООО «Киришинефтеоргсинтез») (табл. 1). Использование в качестве объектов исследования модельных, а не товарных битумов позволяет исключить влияние вариативности химического состава компонентов и тем самым создать теоретическую базу для разработки способов направленного регулирования свойств по-

* Поиск данных литературы выполнен с использованием поисковых инструментов Google scholar, библиотеки Wiley Online Library, временной период поиска 2005–2023 гг., ключевые слова: storage stability, polyethylene, bitumen binders.

Таблица 1
Компонентный состав модельных битумов

Модельный битум	Содержание компонентов, мас%			
	парафинонафтовые углеводороды	ароматические углеводороды	смолы	асфальтены
МБ 1	45	55	0	0
МБ 2	43	52	5	0
МБ 3	29	36	35	0
МБ 4	43	52	0	5
МБ 5	40	50	0	10
МБ 6	36	44	0	20

лимерно-битумных вяжущих путем корректировки состава битума либо путем предварительной пластификации полимера.

Смеси готовили следующим образом: навеску смол или асфальтенов растворяли в хлороформе (х.ч., АО «ВЕКТОН») в массовом соотношении 1:10 до получения однородного раствора, затем добавляли, перемешивая, к маслу и сушили до постоянного веса. Полноту удаления растворителя контролировали методом термического анализа по потерям массы навески до 150°C.

Для приготовления полимерно-битумных вяжущих были использованы два товарных битума: битум нефтяной кровельный БНК 40/180 (ООО «Рязаньоргсинтез») и битум нефтяной дорожный БНД 60/90 (АО «Газпромнефть — Омск НПЗ»). Эксплуатационные свойства и состав битумов приведены в табл. 2.

В качестве модификатора был использован вторичный полиэтилен (ООО «ТЭПС»), по физическим свойствам отнесенный нами к линейному полиэтилену низкой плотности (г-ЛПЭНП). Характеристики (плотность 0,937 г·см⁻³, показатель текучести расплава при 180°C 1,77 г/10 мин, средняя молекулярная масса 166 000 а. е. м.) были определены авторами по стандартным методикам.*

* ГОСТ 15139–69. Пластмассы. Методы определения плотности (объемной массы).

ГОСТ 11645–2021. Пластмассы. Методы определения показателя текучести расплава термопластов.

ГОСТ Р 57268.4–2016 (ИСО 16014-4:2012). Композиты полимерные. Определение средней молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров методом эксклюзионной хроматографии. Часть 4. Высокотемпературный метод. Polymer composites. Determination of average molecular mass and molecular mass distribution of polymers using size-exclusion chromatography. Part 4. High-temperature method.

Полимерно-битумные вяжущие на основе модельных битумов готовили путем механического перемешивания верхнеприводной мешалкой при 150°C в течение 90 мин со скоростью 1000 об·мин⁻¹; полимерно-битумные вяжущие на основе товарных битумов — путем перемешивания при 180°C в течение 180 мин со скоростью 420 об·мин⁻¹. Содержание вторичного полиэтилена в смесях составляло 7 мас%.

Содержание насыщенных и ароматических углеводородов в масле марки И-40А и битумах определяли по ГОСТ 11244–2018.** Выделение асфальтенов проводили согласно ASTM D6560 (растворитель н-гептан, массовое соотношение растворитель:битум 40:1), смол — по ГОСТ 11244–2018. Разделение деасфальтизата на масла и смолы проводили на силикагеле марки АСКГ (ООО «ХромРесурс») с использованием смесей растворителей н-гексан + ССl₄ (до 400 мл, в объемном соотношении 4:1) для получения масел и изопропиловый спирт + бензол (до 350 мл, в объемном соотношении 1:1) для получения смол. Указанные объемы растворителей использованы на навеску деасфальтизата 4,5–5 г. В данной работе были использованы такие растворители, как бензол, изопропиловый спирт, четыреххлористый углерод (все — х.ч.), н-гептан (ч.), н-гексан (ч.д.а.) (все — АО «ЭКОС-1»).

Степень набухания $\alpha_{н1}$ г-ЛПЭНП в модельном битуме оценивали по методике, описанной в работе [15], по изменению массы полимера в растворе. Полимер массой 200 мг выдерживали в 3 мл модельного битума в течение 6 ч (до достижения максимальной степени набухания) при температуре 150°C, затем помещали между листами фильтровальной бумаги, сушили и взвешивали.

** ГОСТ 11244–2018. Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел.

Таблица 2
Эксплуатационные свойства и состав битумов

Показатель	БНК 40/180	БНД 60/90	Метод определения
Температура размягчения, °С	39	44	ГОСТ 11506–73. Битумы нефтяные. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару
Температура хрупкости, °С	–12	–12	ГОСТ 11507–78. Битумы нефтяные. Метод определения температуры хрупкости по Фраасу
Пенетрация при 25°С, 0.1 мм	172	92	ГОСТ 11501–78. Битумы нефтяные. Метод определения глубины проникания иглы
Динамическая вязкость при 60°С, Па·с	102	744	ГОСТ 1929–87. Нефтепродукты. Методы определения динамической вязкости на ротационном вискозиметре
Компонентный состав, мас%:			
насыщенные углеводороды	13.3	24.4	ГОСТ 11244–2018. Нефть. Метод определения потенциального содержания дистиллятных и остаточных масел
ароматические углеводороды	29.0	17.4	То же
смолы	48.4	39.8	» »
асфальтены	9.3	18.4	ASTM D6560. Standard test method for determination of asphaltene (heptane insolubles) in crude petroleum and petroleum products
Индекс Гестала I_c [3]	0.29	0.75	$I_c = \frac{\text{Асфальтены} + \text{Насыщенные углеводороды}}{\text{Смолы} + \text{Ароматические углеводороды}}$

Степень набухания $\alpha_{н2}$ для полимерной фазы, выделенной непосредственно из модельных полимерно-битумных вяжущих, определяли следующим образом. Полимерную фазу выделяли из модельных смесей битум + г-ЛПЭНП через 1 сут после приготовления. Для этого навеску модельных полимерно-битумных вяжущих помещали на фильтровальную бумагу и последовательно промывали н-гексаном (для отмыва масляной части) до полного обесцвечивания элюата, а затем бензолом (для отмыва смолисто-асфальтеновых компонентов) также до полного обесцвечивания растворителя. Нерастворимый осадок на фильтре, представляющий собой набухший полимер, полимеробогащенную фазу, высушивали при комнатной температуре до постоянного веса. Степень набухания $\alpha_{н1}$ и $\alpha_{н2}$ рассчитывали по формуле

$$\alpha_n = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m — масса набухшего полимера или полимера, выделенного из полимерно-битумного вяжущего; m_0 — масса исходного сухого полимера.

Термическое поведение вторичного полиэтилена и смесей исследовано методом калориметрии на калориметре С80 (SETARAM). В ячейку калориметра помещали навеску массой 50 мг. Кривые теплового

потока регистрировали по следующему алгоритму. Образцы нагревали до 150°С для удаления тепловой истории, затем охлаждали до комнатной температуры со скоростью 1 град·мин^{–1}, а затем снова нагревали до 200°С со скоростью 1 град·мин^{–1}. Калибровку прибора по тепловому эффекту проводили по Джоуль-эффекту, корректировку температуры — по температуре плавления чистого индия. Каждый эксперимент проводили в 2–3-кратной повторности. Погрешность измерений температуры составила ±0.2°С, тепловых эффектов — 4%. В г-ЛПЭНП рассчитано содержание кристаллической фазы. В расчетах в качестве теплоты плавления полностью закристаллизованного г-ЛПЭНП использовано значение, равное 293 Дж·г^{–1}.*

Реологические свойства смесей битум + г-ЛПЭНП исследовали на вискозиметре SMART-L (Fungilab) методом Брукфильда. Пробу 40 мл помещали в ячейку вискозиметра и термостатировали в течение 30 мин. Вязкостно-температурные зависимости для всех модельных нефтяных систем были получены в результате непрерывной регистрации динамической вязкости образца при вращении шпинделя (тип шпинделя L3) вискозиметра с постоянной скоростью 6 об·мин^{–1},

* Тагер А. А. Физико-химия полимеров. Изд. 4-е, перераб. и доп. М.: Науч. мир, 2007. С. 279–284.

при этом температура образца в ячейке вискозиметра равномерно снижалась от 150 до 90°C со скоростью 2–3 град·мин⁻¹.

Стабильность полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении определяли по методике, приближенной к ГОСТ EN 13399–2013.* Отличие от методики по ГОСТ EN 13399–2013 состоит во времени выдерживания образца при 180°C. Так как образцы полностью расслаиваются при высокотемпературном хранении в течение 24 ч, то нет необходимости выдерживать их 72 ч. Приготовленные образцы (≈200 г) разливали в алюминиевые трубки диаметром 50 мм и высотой 130 мм и выдерживали в печи при 180°C (±2–3°C) в течение 24 ч в вертикальном положении. По истечении времени образцы извлекали из печи и после охлаждения до комнатной температуры делили по высоте на 3 равные части. Для дальнейшего исследования использовали только верхние и нижние слои. Степень сегрегации (R_d) полимеров (полимеробогащенной фазы) и асфальтенов (асфальтенобогащенной фазы) рассчитывали по формуле

$$R_d = \left| \frac{P1 - P2}{(P1 + P2)/2} \right| \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $P1$ и $P2$ — переменные параметры, которые характеризуют состав или какое-либо свойство верхнего и нижнего слоев: в качестве $P1$ и $P2$ может быть содержание полимер- или асфальтенобогащенной фазы в верхнем слое и нижнем слое соответственно. В случае полимерно-битумных вяжущих, полученных на основе товарных битумов, в качестве $P1$ и $P2$ могут быть температуры размягчения верхнего и нижнего слоев соответственно.

Содержание полимер- и асфальтенобогащенных фаз в слоях определяли следующим образом. Навеску полимерно-битумного вяжущего (до 1.5 г) заливали н-гексаном в массовом соотношении навеска:растворитель 1:40 и оставляли при комнатной температуре в темном месте на 12 ч. Далее смесь фильтровали через бумажный фильтр, остаток на фильтре промывали избытком н-гексана до полного обесцвечивания элюата. Затем подсушенный остаток на фильтре промывали избытком бензола также до прозрачности растворителя. Асфальтенобогащенную фазу получали после отгонки бензола, а полимеробогащенную фазу — в виде остатка на фильтре. Стабильные при хранении полимерно-битумные вяжущие характеризуются сте-

пенью сегрегации полимер- и асфальтенобогащенных фаз ближе к 0%, полное расслаивание смесей наблюдается при степени сегрегации 200%.

Степень сегрегации г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих при высокотемпературном хранении была оценена также с использованием метода калориметрии. Содержание г-ЛПЭНП в верхнем и нижнем слоях оценивали по энтальпии кристаллизации по формуле

$$\omega_{\text{п}} = \frac{\Delta H_{\text{ПБВ}}}{\Delta H_{\text{г-ЛПЭНП}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где $\omega_{\text{п}}$ — содержание г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих (мас%), $\Delta H_{\text{ПБВ}}$ — энтальпия кристаллизации г-ЛПЭНП в полимерно-битумных вяжущих (Дж·г⁻¹), $\Delta H_{\text{г-ЛПЭНП}}$ — энтальпия кристаллизации г-ЛПЭНП (Дж·г⁻¹).

Обсуждение результатов

Согласно данным калориметрии, г-ЛПЭНП представляет собой поликристаллический образец: на кривых теплового потока нагревания и охлаждения фиксируются достаточно широкие (в температурном интервале 80–135°C) эндотермический и экзотермический эффекты с максимумами температур плавления $T_{\text{пл}} = 110.6$ и 127.1°C и кристаллизации $T_{\text{кр}} = 111.3$ и 99.5°C соответственно (рис. 1), свидетельствующие о присутствии в г-ЛПЭНП кристаллитов с различными температурами плавления и кристаллизации. Степень кристалличности $\chi_{\text{к}}$, рассчитанная по энтальпии кристаллизации, составляет 31.6%.

Установлено, что г-ЛПЭНП в среде модельного битума ограниченно набухает (табл. 3). В модельных битумах, содержащих смолисто-асфальтеновые компоненты (МБ2–МБ6), степень набухания поли-

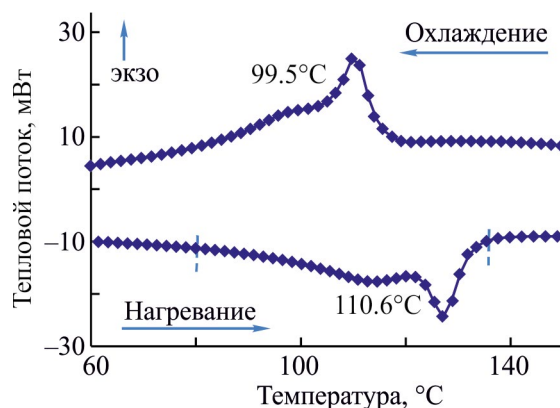


Рис. 1. Кривые теплового потока вторичного линейного полиэтилена низкой плотности.

* ГОСТ EN 13399–2013. Битумы и битуминозные вяжущие. Определение стабильности модифицированных битумов при хранении.

Таблица 3

Сорбционные свойства вторичного линейного полиэтилена низкой плотности по отношению к компонентам модельных битумов

Образец	Степень набухания	
	по методике [15] $\alpha_{н1}$	по методике авторов настоящей работы $\alpha_{н2}$
МБ1 + г-ЛПЭНП	2.2	2.3
МБ2 + г-ЛПЭНП	2.6	0.4
МБ3 + г-ЛПЭНП	2.8	1.2
МБ4 + г-ЛПЭНП	3.8	0.5
МБ5 + г-ЛПЭНП	3.8	0.5
МБ6 + г-ЛПЭНП	3.8	0.2

Примечание. Модельные битумы (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности (г-ЛПЭНП): МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

этилена выше ($\alpha_{н1} = 2.6\text{--}3.8$) по сравнению с МБ1, не содержащим смолисто-асфальтеновых компонентов ($\alpha_{н1} = 2.2$). Отметим также, что в модельных битумах с асфальтенами (МБ4–МБ6) степень набухания г-ЛПЭНП значительно выше по сравнению с модельными битумами, содержащими смолы (МБ2, МБ3), и что концентрация смолисто-асфальтеновых компонентов практически не влияет на степень набухания. Следует отметить, что повышенные значения $\alpha_{н1}$ в модельных битумах, содержащих смолисто-асфальтеновые компоненты, могут являться следствием как объемного поглощения смолисто-асфальтеновых компонентов (набухания), так и их адсорбции на поверхности г-ЛПЭНП.

Несколько иная картина наблюдается при оценке степени набухания $\alpha_{н2}$ г-ЛПЭНП (табл. 3). Степень набухания полиэтилена, находившегося в масле в течение 24 ч ($\alpha_{н2} = 2.3$), практически такая же, как и для полиэтилена, находившегося в масле при температуре 150°C в течение 6 ч ($\alpha_{н1} = 2.2$). Степень набухания г-ЛПЭНП, находившегося в модельном битуме, содержащем смолисто-асфальтеновые компоненты, в течение 24 ч и отмытого растворителями, существенно ниже ($\alpha_{н2} = 0.4\text{--}1.2$) по сравнению со степенью набухания г-ЛПЭНП, извлеченного из модельных битумов соответствующего состава, определенной по методике [15] ($\alpha_{н1} = 2.6\text{--}3.8$). Более низкие значения степени набухания $\alpha_{н2}$ могут быть обусловлены двумя причинами.

1. Смолисто-асфальтеновые компоненты не поглощаются полиэтиленом, а адсорбируются на нем, таким образом препятствуя поглощению компонентов масла и других компонентов модельного битума. При отмывании г-ЛПЭНП растворителями происходит смывание смолисто-асфальтеновых компонентов с поверхности полиэтилена, поэтому масса выделяемого полиэтилена незначительно отличается от массы исходного полимера. Можно предположить, что высокие значения степени набухания, определенные по методике [15], обусловлены не только поглощением масла в структуру полиэтилена, но и дополнительной адсорбцией смолисто-асфальтеновых компонентов на поверхности полиэтилена.

2. Смолисто-асфальтеновые компоненты достаточно хорошо поглощаются полиэтиленом, что не противоречит данным, полученным по стандартной методике. Однако выдерживание г-ЛПЭНП в модельном битуме в течение 1 сут ведет к частичному растворению полимера, что и приводит к снижению показателя степени набухания со временем (если сравнивать соответствующие показатели $\alpha_{н1}$ и $\alpha_{н2}$, определенные через 6 и 24 ч соответственно).

Таким образом, оценка степени набухания г-ЛПЭНП, определенная по разным методикам, позволяет предположить два возможных варианта поведения г-ЛПЭНП в модельных битумах — адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов, затрудняющая в дальнейшем поглощение компонентов масла, или неограниченное набухание г-ЛПЭНП за счет поглощения масляных и смолисто-асфальтеновых компонентов и растворение в среде модельного битума со временем. Поскольку г-ЛПЭНП относится к категории ограниченно набухающих, вероятно, полученные данные свидетельствуют в пользу адсорбции смолисто-асфальтеновых компонентов, затрудняющей в дальнейшем захват масляных компонентов.

Результаты анализа кривых теплового потока, полученных с использованием метода калориметрии, также свидетельствуют в пользу первого варианта.

Сравнительный анализ кривых теплового потока модельных смесей показал, что процесс нагревания описывается двумя эндотермическими эффектами в температурных интервалах 90–110 (далее — низкотемпературный интервал) и 110–120°C (далее — высокотемпературный интервал), что свидетельствует о присутствии как минимум двух типов кристаллитов г-ЛПЭНП в смесях, которые можно охарактеризовать, например, как кристаллиты с менее и более плотными упаковками или построенные из низко- и высокомолекулярных фрагментов соответственно. Выявлены также следующие закономерности:

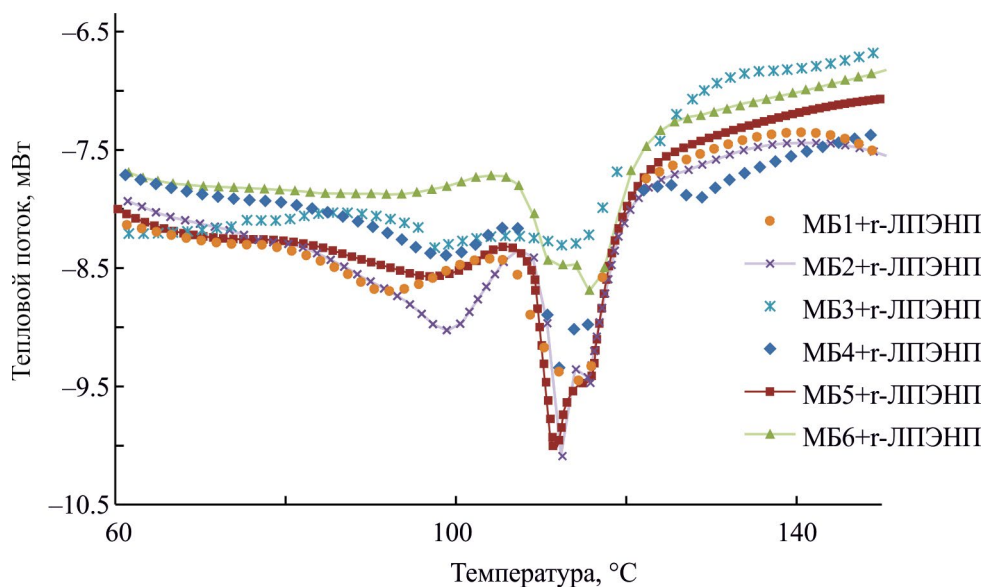


Рис. 2. Кривые теплового потока нагревания смесей модельных битумов (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности.

МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

— низкотемпературный эффект плавления для модельного вяжущего МБ1 + г-ЛПЭНП (на основе масла без добавления смолисто-асфальтеновых компонентов) смещен в сторону более низких температур по сравнению с соответствующим эффектом для других модельных битумов (с добавлением смолисто-асфальтеновых компонентов) (рис. 2), при этом интервал высокотемпературного плавления всех модельных битумов практически одинаковый;

— величины эндотермических эффектов (низко- и высокотемпературных) существенно ниже при повышенных концентрациях смол (35 мас%) и асфальтенов (20 мас%). По кривым теплового потока охлаждения рассчитана степень кристалличности ПЭ в модельных битумах (табл. 4). В среде чистого масла (МБ1 + г-ЛПЭНП) или с добавлением 5 мас% смол (МБ2 + г-ЛПЭНП) степень кристалличности г-ЛПЭНП составляет 22–23% (степень кристалличности г-ЛПЭНП 31.6%). При более высоких содержаниях смолисто-асфальтеновых компонентов степень кристалличности г-ЛПЭНП снижается до 14–18%.

Учитывая вышесказанное, можно предположить, что в среде чистого масла низкомолекулярные компоненты масла проникают в низкотемпературные кристаллиты и способствуют их набуханию без нарушения целостности, более плотные высокотемпературные кристаллиты остаются недоступными для компонентов масла. Именно поэтому на кривой теплового потока наблюдается смещение низкотемпе-

ратурного эффекта плавления в сторону более низких температур (смещение пика плавления с 97–99 до 92°C) и сохранение интервала плавления высокотемпературных кристаллитов. Если же в модельном битуме присутствуют смолисто-асфальтеновые компоненты, то их адсорбция на г-ЛПЭНП будет препятствовать проникновению компонентов масла внутрь как низко-, так и высокотемпературных кристаллитов г-ЛПЭНП, поэтому в этом случае заметных изменений температурных интервалов плавления происходить не должно, что мы и наблюдаем на кривых теплового потока нагревания образцов на основе МБ2–МБ6. Адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов на г-ЛПЭНП, а также увеличение плотности и вязкости модельного битума с увеличением в нем содержания смолисто-асфальтеновых компонентов приводят к снижению степени кристалличности (табл. 4), т. е. к частичной аморфизации г-ЛПЭНП.

Частичная аморфизация г-ЛПЭНП в присутствии смолисто-асфальтеновых компонентов подтверждается также данными вискозиметрии. Как было показано нами в работе [16], сравнительный анализ вязкостно-температурных кривых, полученных при низких скоростях сдвига, позволяет выявить особенности поведения надмолекулярных структур в нефтяных системах. В среде масла (МБ1) массовая кристаллизация г-ЛПЭНП и формирование пространственной структуры полиэтилена начинается при 109°C. При достижении этой температуры и дальнейшем ее по-

Таблица 4

Термические характеристики плавления вторичного линейного полиэтилена низкой плотности в среде модельных битумов и характеристики стабильности полимеробогащенной и асфальтенобогащенной фаз в модельных битумах

Образец	Температурный интервал/температура максимума, °С		Степень кристалличности χ_k , %	Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	Степень сегрегации асфальтенобогащенной фазы, %
	низкотемпературный эффект	высокотемпературный эффект			
Исходный г-ЛПЭНП	71.9–118.9/110.6	118.9–137.0/127.1	31.6	—	—
МБ1 + г-ЛПЭНП	78.8–104.0/92.4	104.0–125.5/114.1	22.9	43.9	—
МБ2 + г-ЛПЭНП	78.8–107.4/99.0	107.4–123.9/111.7	21.5	33.9	—
МБ3 + г-ЛПЭНП	85.6–107.3/99.0	107.3–128.9/114.0	14.6	35.7	—
МБ4 + г-ЛПЭНП	83.8–105.7/97.3	105.7–123.9/112.3	16.1	15.8	25.1
МБ5 + г-ЛПЭНП	81.4–105.7/97.2	105.7–123.9/112.0	18.0	144.9	172.2
МБ6 + г-ЛПЭНП	105.7–78.8/94.0	105.7–125.6/115.6	13.7	200.0	187.2

Примечание. Модельные битумы (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности (г-ЛПЭНП): МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

«—» — полимеробогащенная и асфальтенобогащенная фазы отсутствуют.

нижении вязкость резко увеличивается (рис. 3, а), что, по-видимому, свидетельствует о фазовом переходе системы МБ1 + г-ЛПЭНП из свобододисперсного в связнодисперсное состояние.

Системы, содержащие смолы (5 и 35 мас%), отличаются более высокими значениями вязкости в температурном интервале 110–140°С, чем системы, состоящие из МБ1. В присутствии смол образование кристаллитов и формирование пространственной структуры полимера начинается значительно раньше,

уже при 122–126°С, однако при дальнейшем понижении температуры вязкость смеси растет не так стремительно, как в случае чисто масляной среды. Сделано предположение, что смолы способствуют зарождению кристаллитов г-ЛПЭНП, но ингибируют их дальнейший рост и сцепление, т. е. препятствуют формированию пространственной структуры в полимерно-битумных вяжущих.

Несмотря на то что добавление 5 мас% асфальтенов в масло приводит к такому же повышению

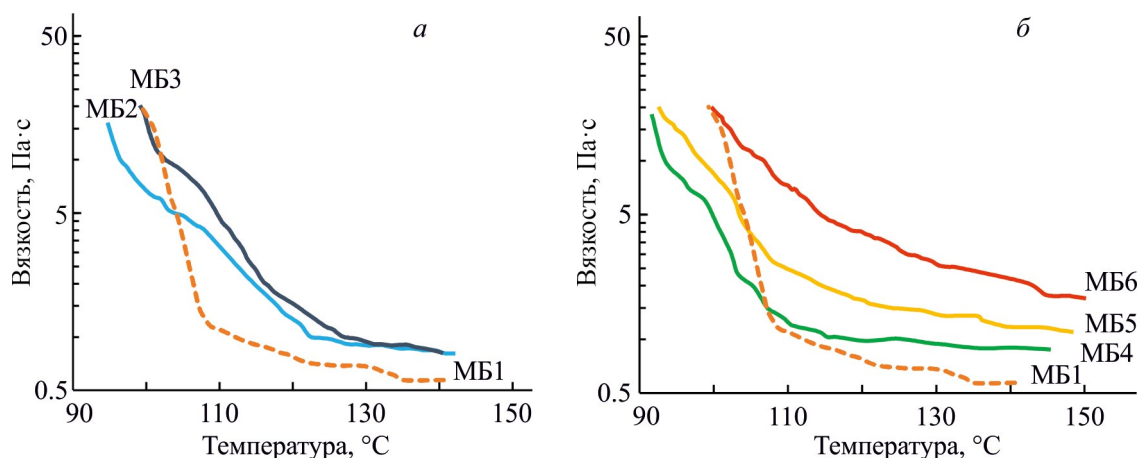


Рис. 3. Вязкостно-температурные зависимости (охлаждение) смесей модельных битумов (МБ) с вторичным линейным полиэтиленом низкой плотности.

а) МБ1 — минеральное масло И-40А; МБ2 и МБ3 — минеральное масло И-40А с добавлением 5 и 35 мас% смол соответственно; б) МБ4, МБ5, МБ6 — минеральное масло И-40А с добавлением 5, 10, 20 мас% асфальтенов соответственно.

вязкости в высокотемпературной области, что и при добавлении смол (≈ 900 мПа·с), поведение полимера в среде МБ4 несколько отличается от поведения в средах МБ2 и МБ3. В среде МБ4 переход полимера из свободнодисперсного в связнодисперсное состояние происходит при температуре примерно на 14°C ниже (практически при той же температуре, что и в среде чистого масла, при 109°C), но скорость формирования сетки примерно такая же, как и в смесях со смолами. При более высоких концентрациях асфальтенов (10 и 25 мас%) вязкость смесей МБ5 и МБ6 заметно выше и во всем исследуемом температурном интервале практически линейно возрастает с понижением температуры. Отсутствие ярко выраженных переходов золь-гель в этих смесях, по-видимому, связано с присутствием асфальтеновых надмолекулярных структур, а также с высокой вязкостью этих модельных смесей, что мешает формированию пространственной полимерной сетки.

Таким образом, на основании данных по сорбционной активности и термическому поведению полимера в модельных битумах сделано предположение, что в среде масла г-ЛПЭНП ограниченно набухает, причем набухание происходит в большей степени за счет низкомолекулярной части поликристаллического образца. При высокой концентрации смол, а также при добавлении асфальтенов происходит адсорбция смолисто-асфальтеновых компонентов на г-ЛПЭНП, что затрудняет проникновение битумных компонентов внутрь полимера, а также приводит к его частичной аморфизации в среде модельного битума.

При повышении содержания смол от 5 до 35 мас% (вязущие на основе МБ2–МБ3) степень сегрегации практически не изменяется, что свидетельствует об отсутствии расслаивания при высокотемпературном хранении при таком составе полимерно-битумных вязущих (табл. 4). Введение 5 мас% асфальтенов в состав модельного битума также не вызывает значительного изменения стабильности вязущего при высокотемпературном хранении. Однако при увеличении содержания асфальтенов до 10 мас% происходит резкое увеличение степени сегрегации полимеробогащенной фазы с 16 до 145%. Одновременно с этим наблюдается процесс сегрегации асфальтенов, приводящий к росту их содержания в нижнем слое, — степень сегрегации полимер- и асфальтенообогащенных фаз увеличивается до 172%. При увеличении содержания асфальтенов до 20 мас% наблюдается полное расслаивание полимерно-битумного вязущего с повышением степени сегрегации полимеробогащенной фазы до 200% и практически

полным осаждением асфальтенов (степень сегрегации асфальтенообогащенной фазы 187%).

Таким образом, показано, что основным дестабилизирующим компонентом в модельных битумах являются асфальтены. Определена их критическая концентрация: резкое расслоение полимеробогащенной фазы происходит при увеличении содержания асфальтенов от 5 до 10 мас%. Количественно установлено, что в полимерно-битумных вязущих наряду с процессами сегрегации полимеробогащенной фазы происходит сегрегация асфальтенообогащенной фазы.

Перераспределение полимер- и асфальтенообогащенных фаз при высокотемпературном хранении зафиксировано и в полимерно-битумных вязущих на основе товарных битумов БНК 40/180 (ПБВ1) и БНД 60/90 (ПБВ2). Битумы, использованные для получения полимерно-битумных вязущих, существенно различаются по компонентному составу и соответственно по индексу коллоидной неустойчивости I_c (табл. 2). Битум БНК 40/180 содержит больше ароматических углеводородов и смол, меньше парафиновых углеводородов и асфальтенов и характеризуется большей коллоидной стабильностью. В обоих образцах содержание асфальтенов выше критического значения, установленного для модельных битумов (5 мас%).

В ПБВ1 и ПБВ2 при высокотемпературном хранении наблюдается сегрегация как полимер-, так и асфальтенообогащенной фазы (табл. 5). Степень сегрегации полимеробогащенной фазы в обоих полимерно-битумных вязущих примерно одинакова и составляет 180–190%, что свидетельствует о практически полной сегрегации полимеробогащенной фазы, а также о том, что всплывание (обратная седиментация) г-ЛПЭНП практически не зависит от состава битума.

Степень сегрегации фазы асфальтенов ПБВ1 равна 88%, для ПБВ2 — 170%. Почти в 2 раза меньшая сегрегация асфальтенов в ПБВ1 при высокотемпературном хранении обусловлена либо более низким содержанием асфальтенов, либо составом дисперсионной среды битума — повышенным содержанием смол и ароматических углеводородов (т. е. более низким индексом коллоидной неустойчивости). Полученный результат, возможно, свидетельствует о том, что степень сегрегации асфальтеновой фазы зависит от состава битума.

Рассчитанная по данным калориметрии степень сегрегации г-ЛПЭНП (табл. 6) достаточно хорошо соответствует данным, рассчитанным весовым методом (табл. 5), и также свидетельствует о полной сегрегации полимерной фазы в ПБВ1 и ПБВ2.

Таблица 5

Степень сегрегации полимеробогащенной и асфальтенобогащенной фаз в полимерно-битумных вяжущих на основе товарных битумов

Параметр	Полимерно-битумное вяжущее 1		Полимерно-битумное вяжущее 2	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Температура размягчения исходных полимерно-битумных вяжущих, °С	104		99	
Температура размягчения, °С	112	62	111	94
Степень сегрегации по температуре размягчения, %	58		16	
Содержание полимера, мас%	12.8	0.3	12.2	0.7
Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	190		178	
Содержание асфальтенов, мас%	5.4	13.9	2.4	29.3
Степень сегрегации асфальтенобогащенной фазы, %	88		170	

При сравнении ПБВ1 и ПБВ2 по высокотемпературной устойчивости к сегрегации установлено, что ПБВ2 является более нестабильным — наблюдается практически полное расслоение как по полимеробогащенной, так и по асфальтенобогащенной фазе. Однако при оценке стабильности полимерно-битумных вяжущих по температурам размягчения верхнего и нижнего слоев наблюдается несколько иная картина — более нестабильным предстает ПБВ1. Степень сегрегации, рассчитанная по температуре размягчения (табл. 5), ПБВ1 составляет 58%, ПБВ2 — всего 16%. При этом температуры размягчения верхних слоев исследуемых полимерно-битумных вяжущих, несмотря на разный состав битумов, примерно одинаковы и составляют 111–112°С. По-видимому, высокая температура размягчения верхних слоев определяется в большей степени высоким содержанием

полимерной фазы в них. Температуры размягчения нижних слоев существенно отличаются от температуры размягчения верхних слоев и друг от друга (62 и 94°С для ПБВ1 и ПБВ2 соответственно). С учетом результатов, полученных выше, сделано предположение, что более высокая температура размягчения нижнего слоя ПБВ2 определяется высоким содержанием асфальтенов в нем, а не более равномерным распределением полимерной фазы, как это можно было бы предположить, не зная об одновременной разнонаправленной сегрегации полимера и асфальтенов в полимерно-битумных вяжущих.

Таким образом, рекомендованные в ГОСТ EN 13399–2013 параметры контроля стабильности полимерно-битумных вяжущих по температуре размягчения не отражают истинные изменения в составе битумных вяжущих, модифицированных

Таблица 6

Термические характеристики вторичного линейного полиэтилена низкой плотности в верхнем и нижнем слоях полимерно-битумных вяжущих при охлаждении

Параметр	Полимерно-битумное вяжущее 1		Полимерно-битумное вяжущее 2	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Температура начала кристаллизации, °С	107.9	—	106.5	—
Температура кристаллизации, °С:				
высокотемпературный эффект	100.3	—	100.5	—
низкотемпературный эффект	89.3	—	89.7	—
Энтальпия кристаллизации $\Delta H_{\text{ПБВ}}$, Дж·г ⁻¹	-12.4	0	-13.8	0
Содержание полимера $\omega_{\text{п}}$, %	13.4	0	14.9	0
Степень сегрегации полимеробогащенной фазы, %	200		200	

Примечание. «—» — отсутствие каких-либо эффектов на кривых теплового потока.

полимером, при высокотемпературном хранении. При высокотемпературном хранении полимерно-битумных вяжущих наряду с полной сегрегацией полимерной фазы происходит также сегрегация фазы асфальтенов, выражающаяся в концентрировании асфальтенов в нижнем слое полимерно-битумных вяжущих. Поскольку и полимер- и асфальтенообогащенные фазы однонаправленно влияют на температуру размягчения битума, определение высокотемпературной стабильности полимерно-битумных вяжущих по температуре размягчения верхнего и нижнего слоев может привести к некорректным данным и ошибочным предположениям о его стабильности.

Выводы

При исследовании полимерно-битумных вяжущих на основе модельных и товарных битумов разработан новый подход к оценке совместимости вторичного полиэтилена с битумом, предусматривающий расчет степени набухания по изменению массы полимера, выделенного непосредственно из полимерно-битумного вяжущего. Степень совместимости вторичного полиэтилена с битумом оценена также с использованием методов калориметрии и вискозиметрии.

Смолисто-асфальтеновые компоненты адсорбируются на поверхности полиэтилена, препятствуя проникновению низкомолекулярных углеводородов внутрь полимера в прежнем объеме, что приводит к снижению степени его набухания. Доказано, что асфальтены являются основным дестабилизирующим компонентом полимерно-битумных вяжущих, определен критический интервал концентраций асфальтенов (5–10 мас%), при котором происходит практически полное расслоение полимерно-битумных вяжущих независимо от состава битума при высокотемпературном хранении с сегрегацией не только полимерной, но и асфальтеновой фаз.

Оценка стабильности полимерно-битумных вяжущих по показателям, рекомендованным в ГОСТ, а именно температуре размягчения, дает некорректные результаты. Одновременная разнонаправленная сегрегация полимерной и асфальтеновой фаз, которая происходит при высокотемпературном хранении, будет приводить к полному расслоению полимерно-битумных вяжущих, при том что верхняя часть, обогащенная полиэтиленом, и нижняя часть, обогащенная асфальтенами, будут иметь сравнимые температуры размягчения, на основании чего могут быть сделаны неверные выводы о стабильности полимерно-битумных вяжущих.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Г. Р. Фазылзянова и Е. С. Охотникова — разработка методики исследования и проведение исследования, написание статьи; Е. Е. Барская — обработка реологических данных; Ю. М. Ганеева — исследования методом калориметрии; Е. Е. Барская, Ю. М. Ганеева, Т. Н. Юсупова — участие в обсуждении результатов.

Информация об авторах

Фазылзянова Гульнур Рафисовна

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9799-5061>

Охотникова Екатерина Сергеевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3309-3453>

Барская Екатерина Евгеньевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8476-4782>

Ганеева Юлия Муратовна, д.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0940-9377>

Юсупова Татьяна Николаевна, д.х.н., проф.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8338-0034>

Список литературы

- [1] Barco Carrion A. J., Subhy A., Izquierdo Rodriguez M. A., Lo Presti D. Optimization of liquid rubber modified bitumen for road pavements and roofing applications // *Constr. Build. Mater.* 2020. V. 249. ID 118630. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118630>
- [2] Rossi D., Filippi S., Merusi F., Giuliani F., Polacco G. Internal structure of bitumen/polymer/wax ternary mixtures for warm mix asphalts // *J. Appl. Polym. Sci.* 2013. V. 129. N 6. P. 3341–3354. <https://doi.org/10.1002/app.39057>
- [3] Polacco G., Filippi S., Giuliani F., Stastna G. A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2015. V. 224. P. 72–112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
- [4] Lu X., Isacsson U. Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens // *Mater. Struct.* 1997. V. 30. P. 618–626. <https://doi.org/10.1007/BF02486904>
- [5] Perez-Lepe A., Martinez-Boza F. J., Attane P., Gallegos C. Destabilization mechanism of

- polyethylene-modified bitumen // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. V. 100. N 1. P. 260–267.
<https://doi.org/10.1002/app.23091>
- [6] *Enfrin M., Giustozzi F.* Recent advances in the construction of sustainable asphalt roads with recycled plastic // *Polym. Int.* 2022. V. 71. N 12. P. 1376–1383.
<https://doi.org/10.1002/pi.6405>
- [7] *Alnadish A. M., Katman H. Y. B., Ibrahim M. R., Gamil Y., Mashaan N. S.* A bibliometric analysis and review on the performance of polymer-modified bitumen // *Front. Mater.* 2023. V. 10. ID 1255830.
<https://doi.org/10.3389/fmats.2023.1225830>
- [8] *Okhotnikova E. S., Ganeeva Yu. M., Frolov I. N., Yusupova T. N., Fazylzyanova G. R.* Structural characterization and application of bitumen modified by recycled polyethylenes // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 316. ID 126118.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126118>
- [9] *Zhu J., Balieu R., Wang H.* The use of solubility parameters and free energy theory for phase behaviour of polymer-modified bitumen: A review // *Road Mater. Pavement Des.* 2021. V. 22. N 4. P. 757–778.
<https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1645725>
- [10] *Zhu J., Lu X., Balieu R., Kringos N.* Modelling and numerical simulation of phase separation in polymer modified bitumen by phase-field method // *Mater. Des.* 2016. V. 107. P. 322–332.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.041>
- [11] *Hajikarimi P., Hosseini A. S., Fini E. H.* Evaluation of the compatibility of waste plastics and bitumen using micromechanical modeling // *Constr. Build. Mater.* 2022. V. 317. ID 126107.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.126107>
- [12] *Liu Z., Xuan M., Zhao Z., Cong Yu., Liao K.* A study of the compatibility between asphalt and SBS // *Pet. Sci. Technol.* 2003. V. 21. N 7–8. P. 1317–1325.
<https://doi.org/10.1081/LFT-120018176>
- [13] *Wieser M., Schaur A., Unterberger S. H.* Polymer-bitumen interaction: A correlation study with six different bitumens to investigate the influence of SARA fractions on the phase stability, swelling, and thermo-rheological properties of SBS-PmB // *Constr. Build. Mater.* 2021. V. 14. N 5. ID 1273.
<https://doi.org/10.3390/ma14051273>
- [14] *Wang T., Yi T., Yuzhen Z.* The compatibility of SBS-modified asphalt // *Pet. Sci. Technol.* 2010. V. 28. N 7. P. 764–772.
<https://doi.org/10.1080/10916460902937026>
- [15] *Шачнева Е. Ю.* Расчет степени набухания высокомолекулярного соединения // *Водоочистка. Водоподготовка. Водоснабжение.* 2017. № 1 (109). С. 28–30. EDN: 27713779. <https://elibrary.ru/xilzdt>
- [16] *Barskaya E. E., Okhotnikova E. S., Ganeeva Yu. M., Yusupova T. N.* Rheological behavior of crude oil and its dependence on the composition and chemical structure of oil components // *Pet. Sci. Technol.* 2023. V. 41. N 2. P. 159–175.
<https://doi.org/10.1080/10916466.2022.2059083>

ВЛИЯНИЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

© В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, А. С. Письменская, В. Г. Шкадрцова

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
220072, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1
E-mail: koshevar@bas-net.by

Поступила в Редакцию 20 августа 2024 г.

После доработки 12 ноября 2024 г.

Принята к публикации 20 декабря 2024 г.

С применением методов оптической, сканирующей электронной микроскопии, гонеометрии и профилометрии исследовано влияние фемтосекундного лазерного излучения с различной поверхностной плотностью энергии и числом падающих импульсов на изменение морфологии поверхности широко используемых для сооружения строительных конструкций стали Ст.08кп и сплава алюминия марки АД1Н. Показано, что в зависимости от режимов облучения возможно формирование различного типа поверхностных микро- и наноструктур, в том числе многоуровневого рельефа, и возникновение полимодальной шероховатости, что обусловило реализацию гетерогенного режима смачивания и появление супергидрофобных свойств поверхностей сплавов как непосредственно после облучения лазером, так при необходимости и в процессе последующей гидрофобизации с применением химического воздействия.

Ключевые слова: фемтосекундный лазер; сталь; сплав алюминия; морфология; смачивание; супергидрофобность; гидрофобизация

DOI: 10.31857/S0044461824090044; EDN: DCJIFS

Методы высокоэнергетического воздействия на поверхность материалов, позволяющие изменять ее механические и физико-химические свойства, имеют важное фундаментальное и прикладное значение. Одним из таких методов является фемтосекундное лазерное облучение, особенно широко применяемое в последние годы [1, 2]. Такое воздействие, приводящее к формированию пространственно-периодических структур, период которых сопоставим с длиной волны света, позволяет управлять отражением и поглощением света, гидрофильно-гидрофобными свойствами материалов [3–6]. Особенностью фемтосекундных лазерных импульсов является малая (суб- и околосекундная) глубина зоны теплового воздействия [7, 8], что позволяет осуществлять локализованную модификацию отдельных обрабатываемых участков поверхности путем их быстрого нагрева до температуры плавления и последующего

быстрого охлаждения [4]. В результате такой обработки возможно инициирование структурно-фазовых превращений и появление внутренних (остаточных) напряжений в материале [8].

При облучении фемтосекундным лазером аустенитных антикоррозионных сталей удалось получить высокогидрофобные поверхности с краевым углом смачивания не более 120°, но при последующей обработке химическими гидрофобизаторами было достигнуто супергидрофобное состояние (150°). При подобной обработке поверхности платины супергидрофобного состояния удалось достигнуть без последующего химического воздействия [9].

Цель работы — оценка изменения структуры поверхности и свойств широко применяемых на практике металлических сплавов (железа и алюминия) при облучении лазером с фемтосекундной длительностью и возможности придания им супергидрофобных

свойств с целью их защиты от разрушительного воздействия атмосферной, химической и биологической коррозии.

Экспериментальная часть

В качестве материалов для исследования были выбраны конструкционная углеродистая сталь обыкновенного качества марки Ст08кп (состав, мас%: железо — 97, углерод — 0.22, никель, медь, хром — каждый не более 0.3, другие примеси — 1.88, ООО «ХотСтил») и сплав алюминия марки АД1Н (состав, мас%: алюминий — 93, железо — 0.3, титан — 0.15, цинк — 0.1, медь — 0.05, другие примеси — остальное, ПКФ «Цветная металлургия»). Для облучения использовали пластины размером $20 \times 12 \times 0.5$ мм, поверхность которых предварительно подвергали механической шлифовке наждачной бумагой Р2000 (ООО «Белгородский образивный завод») и обезжириванию ацетоном (ООО «ТПК «Пентан»). Пластины облучали на воздухе в различных режимах (табл. 1) с использованием иттербиевого волоконного лазера СЛ-2 (НТО «ИРЭ ПОЛЮС») с длиной волны 1030 нм. С целью химической гидрофобизации поверхности сплавов после облучения фемтосекундным лазером в режиме № 1 была изготовлена специальная композиция. Сначала предварительно функционализировали аэросил 380 HL (содержание SiO_2 99.8%, удельная поверхность $380 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, средний размер частиц 0.05 мкм, насыпная плотность $60 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, HIFULL) путем смачивания его пропиткой тетраэтоксисиланом (плотность $0.9350 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, температура кипения 169°C , ООО «Силоксан») при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при $700 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и 20°C 1 г аэросила в 10–20 мл тетраэтоксисилана с помощью магнитной мешалки С-MAG HS 10 (IKA-Werke). Затем порошок аэросила был отделен от жидкой среды путем фильтрования на синем фильтре Аквабрит 20BV АБФ-20ББ-Л (ООО «Терра Ватер Групп») и высу-

шен до постоянного веса при температуре 80°C . Функционализированный таким образом аэросил был использован для приготовления его 0.5–5%-ных дисперсий в 5%-ном растворе фторированного лака ЛФ 32ЛН (ООО «Спец»ЛКМ»); растворитель бутилацетат (ПКФ «ХимАвангард»). Приготовление раствора лака и дисперсий функционализированного аэросила проводили перемешиванием с помощью магнитной мешалки со скоростью вращения $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ в течение 15 мин (при получении раствора лака) и 4 ч (при получении суспензии). Указанную суспензию аэросила наносили методом полива на облученные лазером поверхности сплавов, сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч и подвергали термической обработке при температуре 393 К в течение 30 мин.

Поверхности сплавов после лазерного облучения исследовали с применением оптического микроскопа Альтами МЕТ 1Д с цифровой микрокамерой EZCMOS6300KPA при увеличении $\times 200$ – 2000 и растрового электронного микроскопа высокого разрешения Zeiss Ultra (Zeiss IKON AG).

Энергодисперсионный анализ поверхности образцов после их облучения проводили с применением рентгенофлуоресцентного спектрометра БРА-135 (АО «ИЦ «Буревестник»).

Профилометрические исследования, позволяющие оценить рельеф поверхности после облучения стали и сплава алюминия и сделать вывод о регулярности структуры, определить размерные характеристики пор, такие как R_a (среднеарифметическое отклонение профиля, мкм), R_z (высота неровностей профиля по десяти точкам, мкм), $R_{\max}$ (наибольшая высота профиля, мкм), S_m (средний шаг неровностей профиля, мкм), проводили с использованием профилографа-профилометра Абрис-ПМ7 (ООО «Абрис»).

Краевой угол смачивания (KYC) определяли методом сидячей капли на гониометре KRÜSS DSA 25B (KRÜSS) с диапазоном измерения 1° – 180° с точно-

Таблица 1
Параметры режимов облучения поверхности образцов металлов

№ режима	Энергия в импульсе E , мкДж	Пиковая плотность энергии в импульсе F_0 , Дж·см ⁻²	Число импульсов в точке N , шт	Плотность мощно- сти в импульсе q , Вт·см ⁻²	Краевой угол смачивания, град	
					образец из стали	образец из алюминия
Контрольные образцы					38.8	87.8
1	2	0.25	1440	$0.45 \cdot 10^{12}$	110.5	120.7
2	3	0.25	1440	$1.6 \cdot 10^{12}$	144.2	151.5
3	4	0.58	3400	$1.9 \cdot 10^{12}$	150.7	166.6

стью $\pm 0.1^\circ$. Измерения проводили путем нанесения капель дистиллированной воды, полученной очисткой водопроводной воды перегонкой в бидистилляторе UD-2016 (ULAB), на поверхность образца объемом 7–10 мкл. На каждом образце осуществляли не менее 5 измерений на разных участках поверхности и рассчитывали среднее арифметическое значение КУС.

Обсуждение результатов

После облучения в режиме № 1 на поверхности стали регистрируется образование развитой многомасштабной неупорядоченной текстуры (рис. 1, а, б).

При увеличении энергии в импульсе и неизменном числе импульсов (режим № 2) формируется многоуровневый рельеф, представленный микровыступами шириной ~ 15 мкм с элементами микро- и наноразмерного диапазона (рис. 1, в). Подобное изменение вида поверхности наблюдали и для образцов сплава алюминия (рис. 1, з–е).

После воздействия импульсами фемтосекундного лазера в режиме № 2 поверхность стали, в частности, представляет собой одномерную квазипериодическую структуру (рис. 2, а), состоящую из выступов шириной 80–150 нм (период 200 нм) и отдельных наночастиц с формой, близкой к сферической, и раз-

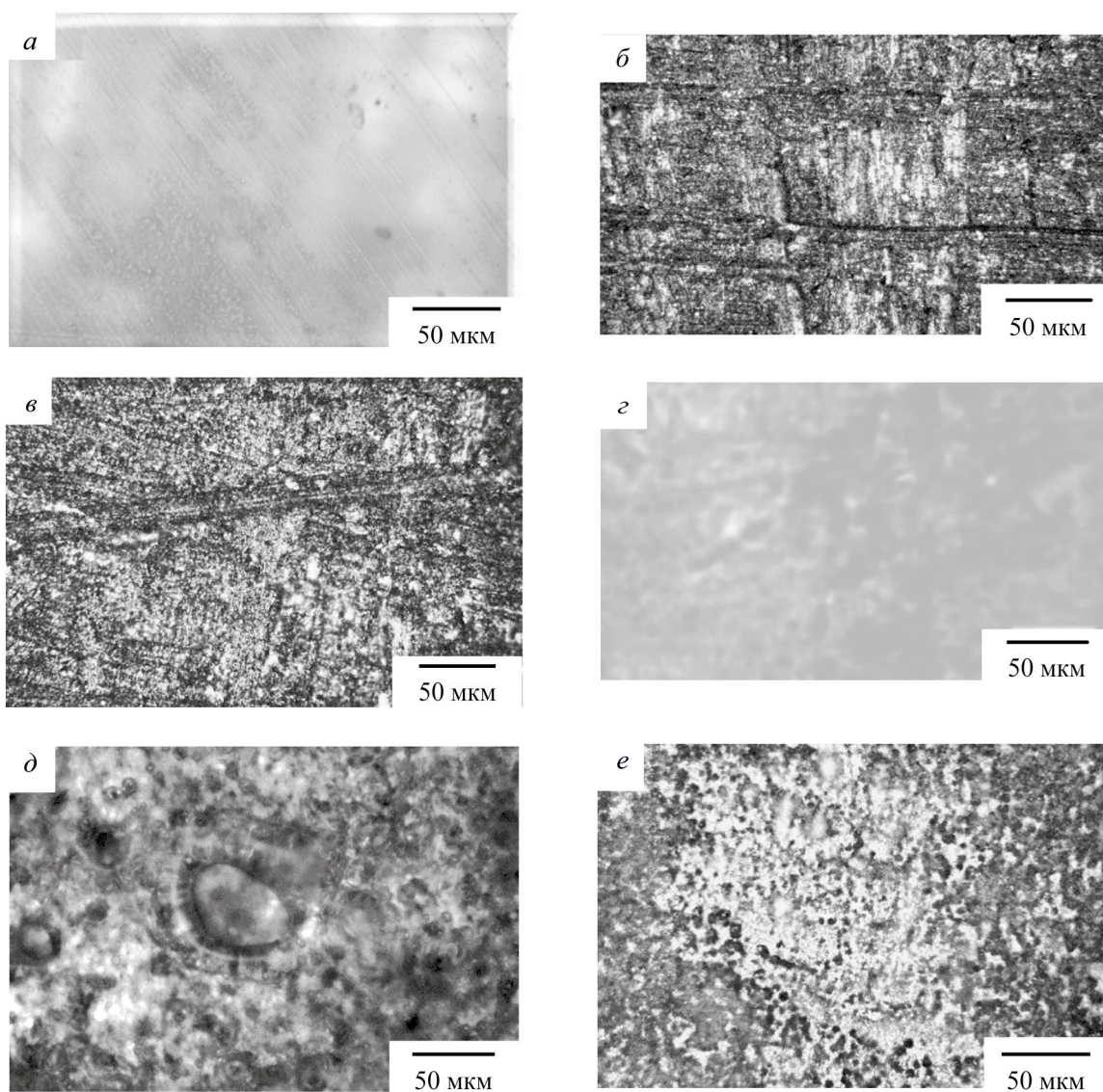


Рис. 1. Изображения поверхностей образцов стали (а–в) и сплава алюминия (з–е), контрольных образцов (а, з), при облучении в режиме № 1 стали (б) и сплава алюминия (д) и в режиме № 2 — стали (в), сплава алюминия (з). Режим: № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N , 1440 шт., плотность мощности в импульсе $0.45 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$); № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

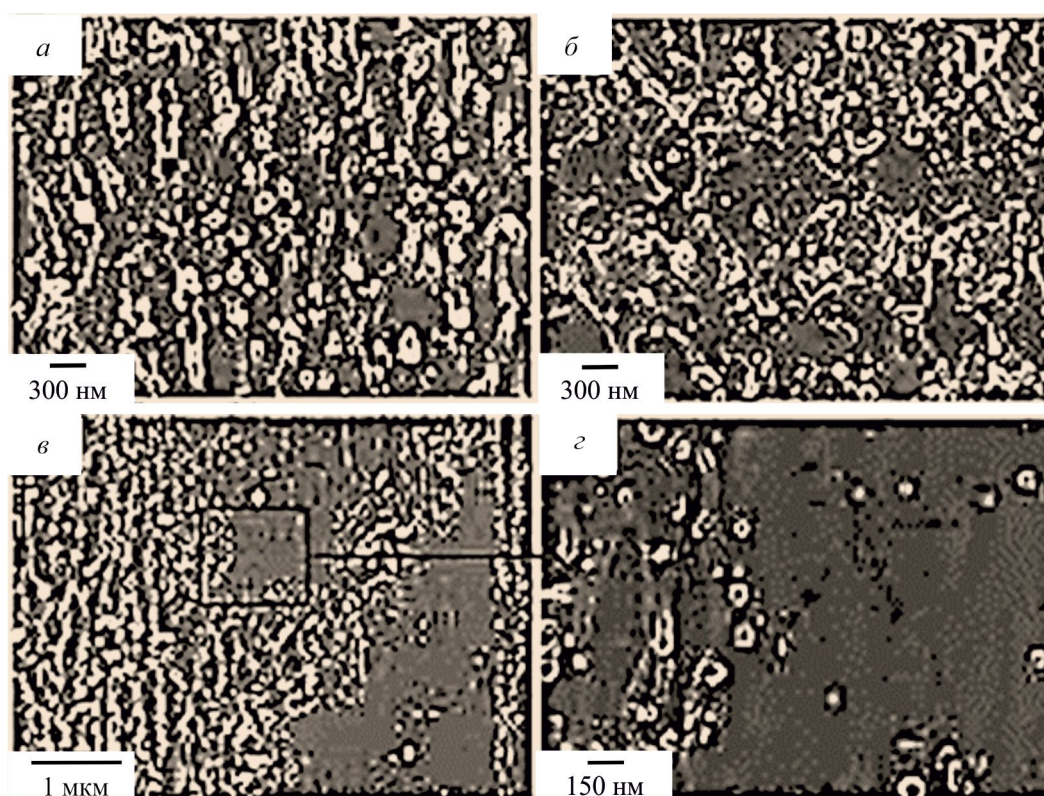


Рис. 2. Изображения, полученные с применением электронной микроскопии с различным увеличением, поверхности стали после облучения фемтосекундным лазером в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

мерами от 30 до 120 нм. Пороги откольной и фрагментарной обляции для аустенитных нержавеющей сталей составляют 0.29 и $0.55 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно [10]. Следовательно, можно предположить, что образование в нашем случае одномерной квазипериодической структуры происходит при плотности энергии ниже порога откольной обляции. Тем не менее на поверхности образца стали Ст08кп наблюдаются небольшие участки (рис. 2, б) со структурой, характерной для механизма откольной обляции, в виде хаотичных неупорядоченных образований, вероятно, в виде остатков отслоившейся после охлаждения пленки. После передачи энергии от электронной подсистемы к ионной и переноса тепла вглубь мишени происходит объемное плавление поверхностного слоя [7]. Плавление сопровождается акустическими явлениями: зарождением волн сжатия и разрежения, формированием ударной волны, возникновением мощных растягивающих напряжений. Действие последних вызывает кавитационное разрушение в расплаве с последующим отрывом и разлетом частиц жидкого слоя в виде откольной пластины (термомеханическая абляция). Вблизи края пограничной области

лазерного воздействия (лазерного пятна) наблюдаются слабо выраженные образования периодической поверхностной наноструктуры (рис. 2, в), наноразмерные полости и кратеры с раскрывшейся вершиной (рис. 2, г). Все это может говорить о кавитационном механизме (гомогенное вскипание) образования указанных поверхностных дефектов [5].

При увеличении числа импульсов до 3400 (режим № 3) наблюдали существенное изменение топологии поверхности. Формируется многоуровневый (полимодалый) рельеф, представляющий собой вытянутые вдоль направления сканирования лазерного луча микроструктуры, на поверхности которых образуется нанорельеф, представленный наночастицами и их кластерами (иерархическая структура). Последние, по-видимому, являются окисленными продуктами обляции.

Из приведенных профилограмм покрытий после модификации путем облучения фемтосекундным лазером в режиме № 2 (рис. 3) определены основные параметры шероховатости. Структура поверхности стали и сплава алюминия после обработки их фемтосекундным лазером достаточно регулярная с

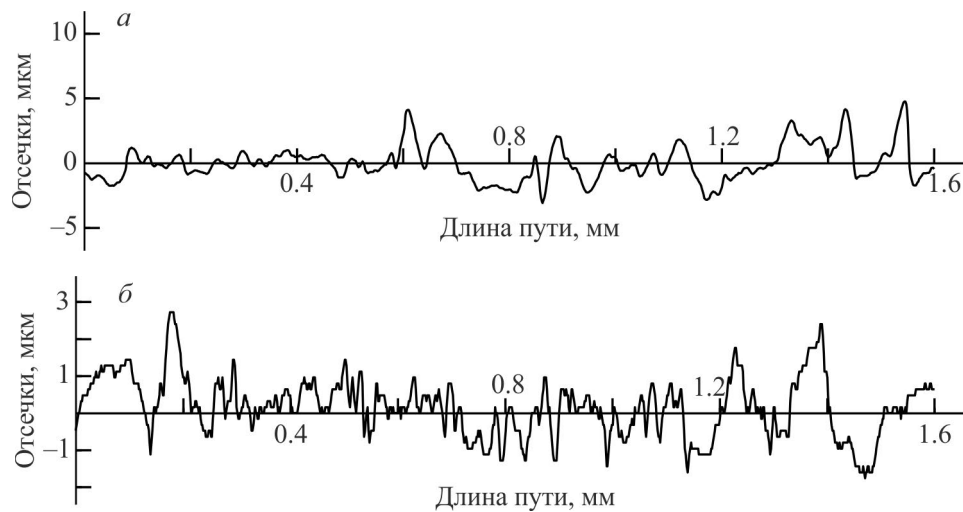


Рис. 3. Профилограммы образцов сплавов после обработки поверхности фемтосекундным лазером.

a — поверхность сплава алюминия, *б* — поверхность стали.

Режим облучения: энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$.

наличием выступов и пор микро- и нанометрового уровня (табл. 2).

Анализ профилограмм (рис. 3, табл. 2) всех исследуемых образцов свидетельствует о том, что структура поверхности стали и сплава алюминия после обработки их фемтосекундным лазером достаточно регулярная с наличием выступов и пор микро- и нанометрового уровня.

После воздействия на исследуемые образцы сплавов лазерного облучения значительно изменяются значения краевых углов смачивания водой поверхностей (табл. 1, рис. 4). Так, если КУС необлученных поверхностей стали и сплава алюминия составлял 38.8° и 87.8° соответственно, то КУС поверхности облученных образцов достиг значений, присущих супергидрофобному состоянию поверхности (150° – 167°). Модифицированная лазером в режиме № 3 поверхность сплава алюминия водой не смачивается. Известно [6], что на гладких поверхностях в результате изменения химического состава материала и его

гидрофобизации можно достичь величин краевых углов смачивания не более 120° . Для получения больших КУС необходимо придать поверхностям многоуровневую шероховатость с определенной геометрией выступов и впадин. В зависимости от типа шероховатости при одинаковом элементном составе материала возможна реализация одного из двух видов смачивания: гомогенного, при котором жидкость будет контактировать со всей поверхностью (рис. 5, *б–г*), заполняя при этом и впадины, и гетерогенного, при котором впадины могут быть частично или полностью заполнены воздухом, и в них не проникает вода (рис. 5, *а–в*).

Таким образом, воздействие фемтосекундного лазера в режимах № 2 и особенно № 3, характеризующихся более высокими значениями энергии импульсов, их числа и плотности мощности в импульсе, на поверхность исследуемых сплавов придает им полимодальную шероховатость (табл. 2), необходимую для реализации гетерогенного режима смачивания (табл. 1; рис. 4, 5, *г*).

Таблица 2

Основные параметры шероховатости поверхности сплавов, подвергнутых облучению фемтосекундным лазером в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке $N 1440$ шт., плотность мощности в импульсе $1.6 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$)

Образец	Среднеарифметическое отклонение профиля R_a , мкм	Высота неровностей профиля по десяти точкам R_z , мкм	Наибольшая величина профиля $R_{\max}$, мкм	Средний шаг неровностей профиля S_m , мкм
Сплав алюминия АД1Н	1.012	4.26	6.474	67.987
Сталь Ст08кп	0.562	2.665	4.46	37.351

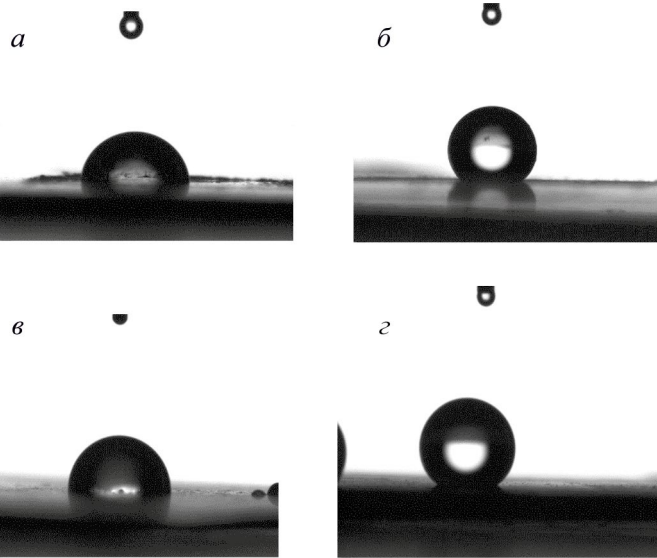


Рис. 4. Фотографии капель воды на поверхности стали (а, б) и сплава алюминия (в, г).

а, в — на необлученных (контрольных) пластинах, б, г — облученных в режиме № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 1.6·10¹² Вт·см⁻²).

Облучение поверхности исследуемых образцов фемтосекундным лазером сопровождается их окрашиванием в черный цвет (табл. 3), оптическая плотность которого возрастает с увеличением энергии облучения. Энергодисперсионный анализ образцов после их модификации (табл. 3) показал, что в их поверхностном слое содержится значительное ко-

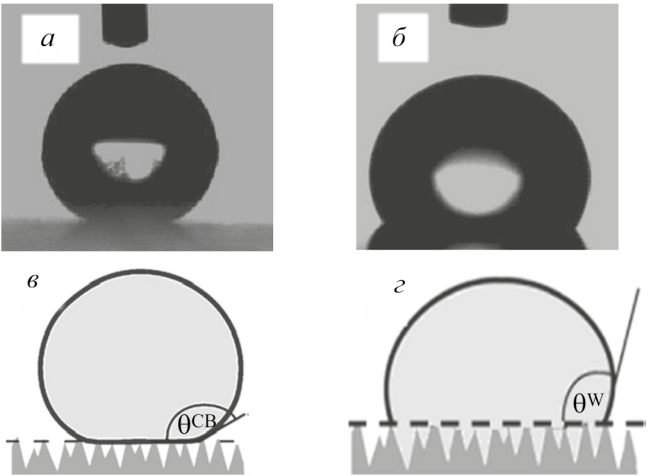


Рис. 5. Статический контактный угол смачивания водой в состоянии Венцеля (а, в) и Касси–Бакстера (б, г), соответственно, гомогенного и гетерогенного режимов смачивания.

личество углерода, а также кислорода, входящего, по-видимому, в состав образующихся оксидов.

Образцы сплавов, подвергнутых облучению с низкой энергией (режим № 1), обладали относительно невысокой гидрофобностью (табл. 1), поэтому с целью повышения гидрофобных свойств их обрабатывали дисперсией аэросила, функционализированного тетраэтоксисиланом, в растворе фторированного лака (рис. 6). Обработка с применением композиции, снижающей поверхностную энергию, привела к появлению у них супергидрофобности. Такая операция позволяет ускорить процесс получения супергидро-

Таблица 3

Оптическая плотность облученных участков поверхности сплавов при различных режимах облучения и содержание углерода и кислорода в поверхностном слое стали

Показатель	Режим		
	№ 1	№ 2	№ 3
Сталь			
Оптическая плотность, усл. ед.	0.4	0.6	1.2
Содержание углерода, мас%	0.7–1.1	1.7–1.95	2.1–2.3
Содержание кислорода, мас%	13.2–14.3	16.2–17.1	18.5–207
Сплав алюминия			
Оптическая плотность, усл. ед.	0.15	0.4	0.6

Примечание. Режим № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 0.45·10¹² Вт·см⁻²); № 2 (энергия в импульсе 3 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.25 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе 1.6·10¹² Вт·см⁻²); № 3 (энергия в импульсе 4 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе 0.58 Дж·см⁻², число импульсов в точке N 3400 шт., плотность мощности в импульсе 1.9·10¹² Вт·см⁻²).

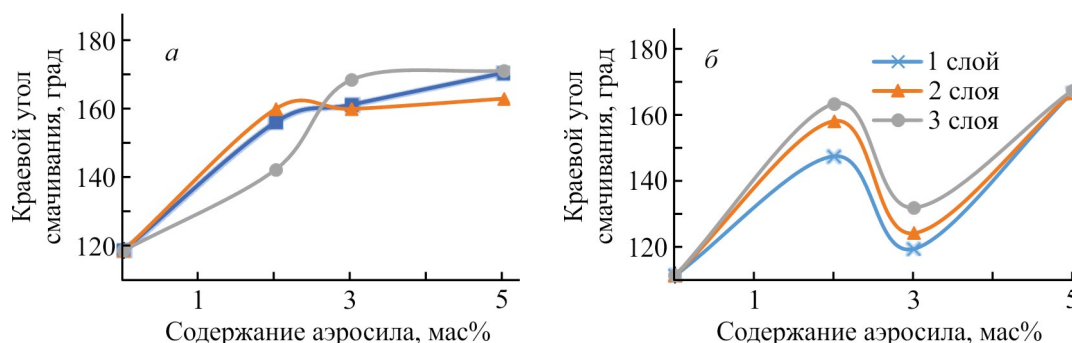


Рис. 6. Зависимость краевого угла смачивания от содержания функционализированного аэросила в растворе фоторированного лака и количества нанесенных слоев покрытия на подложках сплава алюминия АД1Н (а) и стали Ст08кп (б), подвергнутых облучению фемтосекундным лазером в режиме № 1 (энергия в импульсе 2 мкДж, пиковая плотность энергии в импульсе $0.25 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$, число импульсов в точке N 1440 шт., плотность мощности в импульсе $0.45 \cdot 10^{12} \text{ Вт} \cdot \text{см}^{-2}$).

фобной поверхности изделий из данных сплавов и сделать его менее энергозатратным.

Выводы

Изменение энергии, пиковой плотности энергии, плотности мощности в импульсе и количества импульсов фемтосекундного лазерного излучения, воздействующего на поверхности стали Ст08кп и сплава алюминия АД1Н, приводит к формированию различного вида их морфологий: развитого многомасштабного неупорядоченного рельефа, одномерной квазипериодической структуры, микро-рельефа с иерархической (многоуровневой) шероховатостью.

Облучение сплавов с плотностями энергии выше порога фрагментарной абляции, приводящее к образованию полимодальной шероховатости поверхности и накоплению в поверхностном слое углерода, обуславливает существенное увеличение краевых углов смачивания и приобретение ими супергидрофобных свойств.

Для придания супергидрофобных свойств поверхностям сплавов, подвергнутых фемтосекундному лазерному облучению в низкоэнергетическом режиме, потребуется последующее химическое воздействие с применением агентов с низкой поверхностной энергией.

Благодарности

Авторы работы благодарны Е. В. Луценко (Институт физики НАН Беларуси) за предоставленную возможность использования фемтосекундного ИК-лазера по облучению исследуемых образцов сплавов.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X22-018, № гос. регистрации: 20221090).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кажуро Ирина Ивановна, к.х.н.
 ORCID: <https://orcid.org/0009-0009-6293-3037>
 Кошевар Василий Дмитриевич, д.х.н., проф.
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6224-9915>
 Шкадрецова Валентина Георгиевна
 ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2331-2336>
 Письменская Александра Сергеевна
 ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-1563-4337>

Список литературы

- [1] Ликишат П., Шилле Дж., Мюллер М., Вайсмантель С., Райсс Г. Сравнительное исследование микроструктурирования стали с использованием пико- и фемтосекундных лазерных импульсов // Материалы 31-го Междунар. конгресса по применению лазеров и электрооптики (ICALEO). Анахайм, 2012. С. 1261–1266.
- [2] Рупасов А. Е., Данилов П. А., Ионин А. А., Смирнов Н. А., Кудряшов С. И., Хмельницкий Р. А., Шелыгина С. Н., Левченко А. О., Ширяев В. С. Взаимодействие фемтосекундного лазерного излу-

- чения с халькогенидными стеклами различного состава // *Опт. и спектр.* 2022. Т. 130. № 4. С. 550–554.
- [3] *Малинский Т. В., Роголин В. Е., Ямицкий В. А.* Пластическая деформация меди и ее сплавов при воздействии наносекундным ультрафиолетовым лазерным импульсом // *Физика металлов и материаловедение.* 2022. Т. 123. № 2. С. 192–199.
<https://doi.org/10.31857/s0015323022020073>
- [4] *Ашитков С. И., Комаров П. С., Овчинников А. В., Струлёва Е. В., Жаховский В. В., Иногамов Н. А., Агранат М. Б.* Абляция металлов и образование наноструктур под действием фемтосекундных лазерных импульсов // *Квант. электроника.* 2014. Т. 44. № 6. С. 535–539 [*Ashitkov S. I., Komarov P. S., Ovchinnikov A. V., Struleva E. V., Zhakhovskii V. V., Inogamov N. A., Agranat M. B.* Ablation and nanostructuring of metals by femtosecond laser pulses // *Quantum Electronics.* 2014. V. 44. N 6. P. 535–539.
<https://doi.org/10.1070/QE2014v044n06ABEH015448>].
- [5] *Nayk B. K., Mool C. G.* Ultrafast laser-induced self-organized conical micro/nano surface structures and their origin // *Optics and Laser in Engineering.* 2010. V. 48. N 10. P. 966–973.
<https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2010.05.009>
- [6] *Кочуев Д. А., Чкалов Р. В., Прокошев В. Г., Хорьков К. С.* Воздействие лазерного излучения на поверхность твердого тела и формирование микро- и наноструктур // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2020. Т. 84. № 3. С. 443–446.
<https://doi.org/10.31857/S0367676520030151>
- [7] *Костюшко Б. Б., Светохин В. В., Явтушенко И. О.* Исследование влияния различных факторов на структурирование металлов фемтосекундными лазерными импульсами // *Изв. вузов. Поволжский регион.* 2019. Т. 49. № 1. С. 2105–114.
<https://doi.org/10.21685/2072-3040-2019-1-9>
- [8] *Явтушенко И. О., Кадочкин А. Е., Новиков С. Г., Беринцев А. В., Столяров Д. А.* Экспериментальное исследование процесса структурирования поверхности металла фемтосекундными лазерными импульсами высокой мощности // *Изв. Самар. науч. центра РАН.* 2013. Т. 15. № 4 (5). С. 1033–1037.
- [9] *Vorobyev A. Y., Guo C.* Femtosecond laser structuring of titanium implants // *Appl. Surface Sci.* 2007. N 253. P. 7272–7280.
<https://doi.org/10.1016/j.apsus.2007.03.06>
- [10] *Струлева И. Е., Комаров П. С., Ромашевский С. А., Евлашин С. А., Ашитков С. И.* Фемтосекундная лазерная абляция // *Теплофизика высоких температур.* 2021. Т. 59. № 5. С. 663–667.
<https://doi.org/10.31857/S0040364421050197/>

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ЭТЕРИФИКАЦИИ МАСЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ПЕНТАЭРИТРИТОМ

© Ю. Ф. Иванова, В. В. Емельянов*, С. В. Леванова

Самарский государственный технический университет,
443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

* E-mail: koraks95@mail.ru

Поступила в Редакцию 11 октября 2024 г.

После доработки 26 ноября 2024 г.

Принята к публикации 18 декабря 2024 г.

С целью разработки технологии получения сложных эфиров пентаэритрита, используемых в качестве компонентов смазочных материалов, определены кинетические характеристики процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом. Исследования проводили в 18 различных реакционных системах, содержащих растворители с различными значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon = 2.2 \cdot 40 \text{ Ф} \cdot \text{м}^{-1}$) при $110\text{--}150^\circ\text{C}$ в присутствии кислотных катализаторов и в их отсутствие. В результате проведенных исследований установлено увеличение скорости реакции в присутствии растворителей при относительно низких температурах ($T < 120^\circ\text{C}$); обнаружен синергический эффект при сочетании сульфолана с сульфокислотами. В данной системе эффективная константа скорости процесса увеличивается (в одних и тех же условиях) на несколько порядков; энергия активации уменьшается со 129 (самокатализ, без растворителя) до $36 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; время достижения 50% конверсии по пентаэритриту снижается с 20–25 ч до 2–5 мин. Для всех изученных систем определены параметры уравнения Аррениуса, разработаны численные модели, которые могут быть использованы для выбора условий при синтезе сложных эфиров пентаэритрита.

Ключевые слова: пентаэритрит; этерификация; сложные эфиры; энергия активации; инертные растворители; катализ

DOI: 10.31857/S0044461824090056; EDN: OJZCZN

При эксплуатации двигателей с высокой теплонапряженностью, работающих в широком температурном диапазоне, в том числе в арктических зонах, часто используются масла на основе сложных эфиров пентаэритрита и карбоновых кислот различного строения [1]. Промышленный метод производства данных соединений — процесс этерификации карбоновых кислот многоатомными спиртами протекает при нормальных условиях с низкой скоростью [2, 3]. Для оптимизации процесса используют повышение температуры в зоне реакции и (или) введение катализаторов. При этом увеличивается скорость процесса, но наблюдается снижение выхода целевого

продукта за счет протекания нежелательных реакций: термоокислительной или термической деструкции, межмолекулярной или внутримолекулярной дегидратации и др. [4, 5].

Еще одним способом оптимизации процесса является введение в систему инертных растворителей одновременно с катализаторами [6, 7]. Установлено существенное влияние растворителей на ход реакций: изменение скорости реакции и изменение селективности [8, 9].

Цель работы — определение условий получения сложных эфиров пентаэритрита с максимальной эффективностью.

Экспериментальная часть

Расчет кинетических параметров процесса проводили на основании экспериментальных данных, полученных в работе [10], по протеканию реакции этерификации масляной кислоты пентаэритритом в различных растворителях с применением гомогенных кислотных катализаторов и в режиме самокатализа.

Этерификация масляной кислоты пентаэритритом проходит через последовательное образование моно-, ди- и трибутиратов пентаэритрита [11]. Порядок реакции принят равным 2 [уравнение (1)].

$$r = k_{\text{эф}} c_{\text{ПЭ}} c_{\text{МК}}, \quad (1)$$

где r — скорость реакции ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), $c_{\text{ПЭ}}$ — концентрация пентаэритрита ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $c_{\text{МК}}$ — концентрация масляной кислоты ($\text{моль} \cdot \text{л}^{-1}$), $k_{\text{эф}}$ — эффективная константа скорости ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$).

Интегральная форма кинетического уравнения для периодического реактора в условиях стехиометрического избытка одного из реагентов имеет вид

$$\frac{1}{\vartheta_{\text{ПЭ}} c_{\text{МК}_0} - \vartheta_{\text{МК}} c_{\text{ПЭ}_0}} \ln \frac{c_{\text{ПЭ}_0} c_{\text{МК}}}{c_{\text{МК}_0} c_{\text{ПЭ}}} = k\tau, \quad (2)$$

где ϑ_i — стехиометрический коэффициент вещества i .

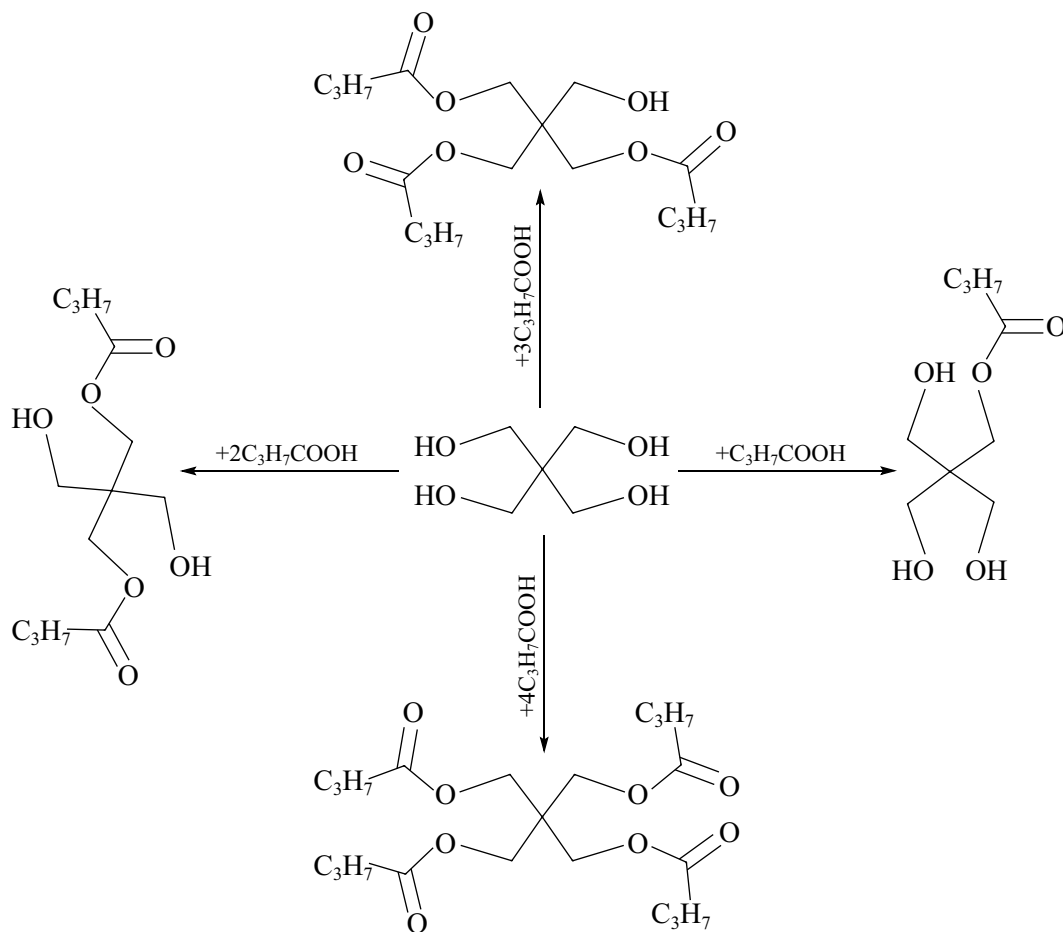
При ограничении глубины превращения пентаэритрита в 50% расходование пентаэритрита в условиях открытой реакторной системы (непрерывный отвод реакционной воды) и избытка карбоновой кислоты можно представить соответствующей схемой.

Интегральная селективность процесса оценивалась по экспериментальным данным [12] по уравнению (3). Константу скорости находили из уравнения (4) с использованием программного пакета Mathcad. Ошибка в значениях констант скоростей оценивалась методом наименьших квадратов и не превышала 3–5%.

$$S_i^{\text{ПЭ}} = \frac{F_{B_i} - F_{B_0}}{\frac{\vartheta_{B_i}}{|\vartheta_{\text{ПЭ}}|} F_{\text{ПЭ}_0} \chi_{\text{ПЭ}_0}}, \quad (3)$$

где $S_i^{\text{ПЭ}}$ — селективность вещества i по пентаэритриту; F_{B_i} — мольный поток вещества i (моль); ϑ_{B_i} — сте-

Схема расходования пентаэритрита



Результаты расчета кинетических параметров процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом в различных условиях

Растворитель	Эффективная константа скорости $k_{эф} \cdot 10^3, \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$					Энергия активации, кДж·моль ⁻¹	Десятичный логарифм предэкспоненциального множителя уравнения Аррениуса
	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C		
Самокатализ							
Без растворителя	0.04	0.10	0.26	0.74	1.52	129.04 ± 3.12	13.15 ± 0.41
Бифенил	0.05	0.14	0.29	0.58	1.38	111.17 ± 4.59	10.86 ± 0.60
Дифенилоксид	0.05	0.13	0.30	0.49	1.52	111.59 ± 7.52	10.91 ± 0.98
Мезителен	0.03	0.08	0.19	0.42	0.95	108.25 ± 0.51	10.39 ± 0.07
Псевдокумол	0.04	0.10	0.23	0.46	1.09	108.25 ± 2.12	10.39 ± 0.28
Сульфолан	0.06	0.13	0.29	0.64	1.33	105.33 ± 0.62	10.13 ± 0.08
Ортофосфорная кислота							
Без растворителя	0.36	0.49	1.06	1.75	3.01	74.28 ± 5.18	6.64 ± 0.67
Бифенил	0.52	0.69	1.49	2.62	4.70	77.05 ± 5.92	7.16 ± 0.77
Дифенилоксид	0.57	0.73	1.69	2.92	4.80	75.91 ± 6.48	7.05 ± 0.84
Мезителен	0.31	0.57	0.99	2.10	2.33	72.38 ± 7.03	6.38 ± 0.91
Сульфолан	0.47	0.84	1.59	2.60	4.04	73.29 ± 1.98	6.68 ± 0.26
n-Толуолсульфокислота							
Бифенил	7.22	9.79	12.35	15.84	19.57	33.40 ± 0.75	2.42 ± 0.10
Сульфолан	11.92	14.20	18.73	24.36	36.04	36.93 ± 3.47	3.08 ± 0.45
Метансульфокислота							
Без растворителя	2.65	3.90	5.61	7.71	9.53	43.75 ± 1.96	3.40 ± 0.25
Бифенил	5.43	7.01	9.27	10.65	13.14	29.51 ± 1.55	1.77 ± 0.20
Дифенилоксид	6.26	7.85	11.09	12.55	15.36	30.57 ± 2.29	1.97 ± 0.30
Мезителен	8.54	12.86	16.40	23.37	33.27	44.65 ± 1.86	4.02 ± 0.24
Сульфолан	11.75	19.36	22.54	29.22	36.22	36.00 ± 3.81	3.02 ± 0.50

Примечание. Размерность предэкспоненциального множителя л·моль⁻¹·мин⁻¹.

хиометрические коэффициенты, отвечающие реакции образования вещества i из пентаэритрита.

$$\begin{aligned}
 & S_1 \frac{1}{c_{МК_0} - c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_2 \frac{1}{c_{МК_0} - 2c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_3 \frac{1}{c_{МК_0} - 3c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} + \\
 & + S_4 \frac{1}{c_{МК_0} - 4c_{ПЭ_0}} \ln \frac{c_{ПЭ_0} c_{МК}}{c_{МК_0} c_{ПЭ}} = k\tau.
 \end{aligned} \quad (4)$$

Рассмотрены следующие варианты синтеза (см. таблицу): самокатализ (без растворителя и с растворителем); в присутствии катализатора (без растворителя и с растворителем). Адекватность кинетической модели оценивали по критерию Пирсона (критерий

согласия χ^2),* значения которого для всего эксперимента составляли не менее 0.99.

Обсуждение результатов

Изменения концентрации пентаэритрита во времени в различных условиях, рассчитанные по уравнению (4), описываются линейными зависимостями с коэффициентом корреляции >99% в интегральных координатах $1/c = f(\tau)$ (рис. 1), что подтверждает принятый второй порядок реакции.

Процесс в системе без растворителя и катализатора протекает с низкой скоростью (константа скорости реакции $0.04\text{--}1.52 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) и характеризуется высокой энергией активации —

* Крохалев В. А., Скопинов С. А., Телешев В. А. Статистика. ЕКБ: Изд-во УГМУ, 2018. С. 22–31.

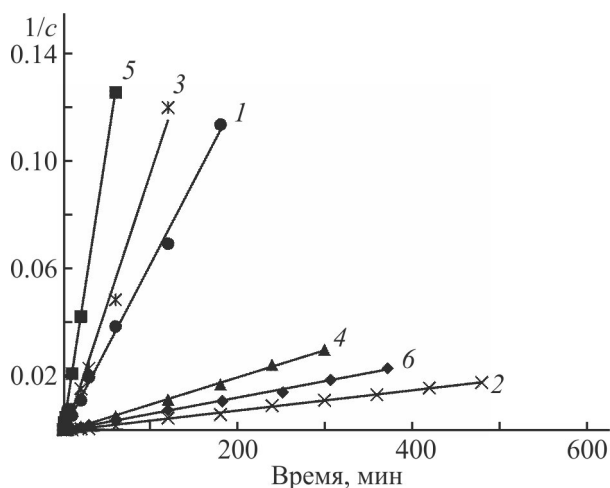


Рис. 1. Логарифмические анаморфозы кинетических кривых по расходу пентаэритрита.

1 — мезителен, ортофосфорная, 110°C, $R^2 = 0.997$; 2 — мезителен, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$; 3 — дифенил-оксид, ортофосфорная, 110°C, $R^2 = 0.991$; 4 — без растворителя, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$; 5 — сульфолан, самокатализ, 150°C, $R^2 = 0.999$; 6 — бифенил, самокатализ, 110°C, $R^2 = 0.998$.

129 кДж·моль⁻¹. В данной системе с повышением температуры возрастает вязкость реакционной системы, что затрудняет отвод образующейся в ходе реакции воды. Все это влечет за собой снижение селективности по целевым продуктам и приводит к существенному ухудшению цветности реакционной массы (>9000 единиц по Хазену). Вследствие вышесказанного рассмотренная система не может быть рекомендована для селективного получения сложных эфиров пентаэритрита.

При добавлении растворителя в зону реакции наблюдается небольшое снижение энергии активации (на 15–25 кДж·моль⁻¹) и константы скорости. Это можно объяснить разбавлением реакционной системы.

При совместном применении растворителей и катализаторов выявлены значительные различия в полученных значениях скорости и селективности процесса (по сравнению с процессом, проводимым в режиме самокатализа без растворителя), которые можно объяснить дифференцирующим действием растворителей разной полярности на протонирующую способность кислот (рис. 2) [12]. Отмечено, что в присутствии сульфокислот без растворителя, а также в случае сульфокислот с мезителеном протекают побочные реакции сульфатирования спирта, приводящие к ухудшению цветности реакционной массы (5000–7000 единиц по Хазену), что нежелательно.

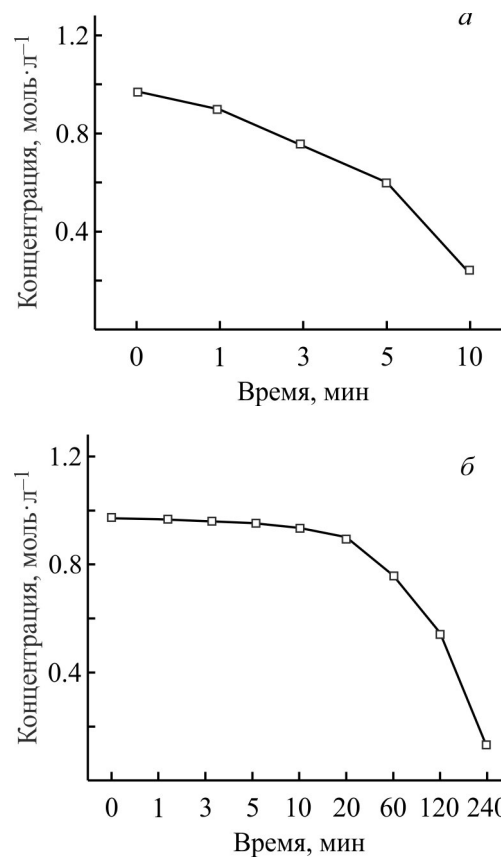


Рис. 2. Изменение концентрации пентаэритрита во времени.

а — сульфолан, метансульфоновая кислота, 110°C; б — сульфолан, ортофосфорная кислота, 110°C; экспериментальные концентрации (точки), рассчитанные по кинетическому уравнению второго порядка (линии).

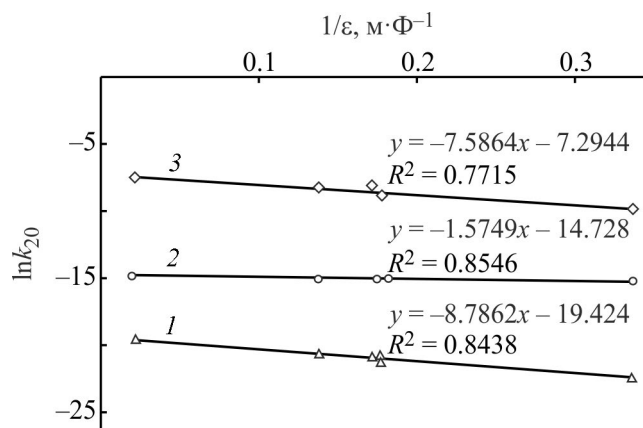


Рис. 3. Зависимость константы скорости процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом при 20°C от диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$).

1 — режим самокатализа, 2 — катализ ортофосфорной кислотой, 3 — катализ метансульфокислотой.

С ростом диэлектрической проницаемости системы наблюдается увеличение скорости реакции этерификации (рис. 3), что согласуется с литературными данными [13]. Наилучшие результаты получены при сочетании сульфолана с метансульфокислотой. В этом случае существенно ускоряется процесс образования моно- и дибутаноатов пентаэритрита, и, как следствие, происходит мгновенная гомогенизация системы (время растворения пентаэритрита <1 мин).

Выводы

Анализ полученных кинетических данных процесса этерификации масляной кислоты пентаэритритом позволяет сделать следующие выводы. Применение растворителей с различной полярностью оптимизирует процесс этерификации. В режиме самокатализа это приводит к небольшому снижению энергии активации — на 15–25 кДж·моль⁻¹. Скорость реакции, энергия активации, эффективные константы скорости реакции этерификации зависят от диэлектрической проницаемости растворителя, что необходимо учитывать при выборе условий синтеза сложных эфиров. При совместном применении сульфолана ($\epsilon = 40$ Ф·м⁻¹) и гомогенного кислотного катализатора — метансульфокислоты наблюдается эффект синергизма: энергия активации процесса снизилась до 36 кДж·моль⁻¹, эффективные константы скорости увеличились на несколько порядков по сравнению с процессом, проводимым в режиме самокатализа, время достижения 50% конверсии по пентаэритриту уменьшилось с 20–25 ч до 2–5 мин.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-79-00158.
<https://rscf.ru/project/24-79-00158>

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Иванова Юлия Федоровна

ORCID: <https://orcid.org/0009-0004-3508-6032>

Емельянов Владимир Владимирович, к.х.н.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6228-5713>

Леванова Светлана Васильевна, д.х.н., проф.

ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-2539-8986>

Список литературы

- [1] Тонконогов Б. П., Попова К. А., Хурумова А. Ф. Перспективы применения сложных эфиров отечественного производства в качестве основ масел для авиационной техники // Тр. Рос. гос. ун-та нефти и газа им. И. М. Губкина. 2015. Т. 278. № 1. С. 109–120. <https://www.elibrary.ru/rureja>
- [2] Овезова М., Савин Г. А. Синтез сложных эфиров термической этерификацией // Грани познания. 2021. Т. 74. № 3. С. 66–68. <https://www.elibrary.ru/fxnrrzu>
- [3] Садретдинов И. Ф., Гашикова С. А., Дегтярев П. Н. Подбор аналогов катализатора этерификации для производства бутилакрилата с применением ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа // Булатовские чтения. 2020. Т. 5. С. 260–263. <https://www.elibrary.ru/mjrtuph>
- [4] Sun L., Zhu L., Xue W., Zeng Z. Kinetics of p-toluene-sulfonic acid catalyzed direct esterification of pentaerythritol with acrylic acid for pentaerythritol diacrylate production // Chem. Eng. Commun. 2020. V. 207. N 3. P. 331–338. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1592750>
- [5] Демидова Ю. В., Демидов П. А., Потехин В. В., Потехин В. М. Побочные продукты при этерификации метакриловой кислоты метиловым эфиром триэтиленгликоля // ЖОХ. 2016. Т. 86. № 6. С. 919–923 [Demidova Y. V., Demidov P. A., Potekhin V. V., Potekhin V. M. Side products of methacrylic acid esterification with triethylene glycol methyl ether // Russ. J. Gen. Chem. 2016. V. 86. N 6. P. 1250–1254. <https://doi.org/10.1134/S1070363216060050>].
- [6] Agwu K. A., Belmont S. R., Enguita J. M., Sheehan J. D. Polar aprotic solvent properties influence pulp characteristics and delignification kinetics of CO₂/organic base organosolv pretreatments of lignocellulosic biomass // Chem. Eng. Sci. 2024. V. 288. ID 119808. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119808>
- [7] Lu Q., Xue K., Wang L., Zhang X., Zou J.-J., Pan L. Mechanism and kinetics of catalytic decalin alkylation for the synthesis of high-performance fuel // Chem. Eng. Sci. 2024. V. 292. ID 120018. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.120018>
- [8] Duan Z. Q., Du W., Liu D. H. The solvent influence on the positional selectivity of Novozym 435 during 1,3-diolein synthesis by esterification // Bioresour. Technol. 2010 V. 101. N 7. P. 2568–2571. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.087>
- [9] Zhang Y., Wang X., Fu Yi., Wang X., Yu J., Chen Ye., Wang X. Impact of solvent and water activity on lipase selectivity and acyl migration of ARA-rich 2-monoacylglycerols in catalytic systems: Kinetic study by particle swarm optimization // Food Chem. 2025. V. 464. ID 141709. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2024.141709>

- [10] Иванова Ю. Ф., Емельянов В. В., Леванова С. В., Фетисов Д. А., Шакун В. А., Красных Е. Л. Особенности синтеза сложных эфиров пентаэритрита в различных растворителях // Нефтехимия. 2024. Т. 64. № 1. С. 73–79.
<https://doi.org/10.31857/S0028242124010068>
- [11] Mardiah M., Samadhi T.W, Wulandari W., Aqsha A., Situmorang Y.A., Indarto A. Recent progress on catalytic of rosin esterification using different agents of reactant // AgriEngineering. 2023. V. 5. P. 2155–2169.
<https://doi.org/10.3390/agriengineering5040132>
- [12] Амерханова Ш. К., Шляпов Р. М., Уали А. С. Особенности процессов протолиза сульфаминовой кислоты в водно-органических растворителях // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер. Химия. Биология. Фармация. 2014. № 3. С. 5–8.
<https://www.elibrary.ru/tccqfz>
- [13] Camp D., Harvey P. J., Jenkins I. D. The effect of solvent polarity on the rate of the Mitsunobu esterification reaction // Tetrahedron. 2015. V. 71. N 23. P. 3932–3938.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2015.04.035>
-

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНОЙ КОЛОНКИ С ПОРИСТЫМ СЛОЕМ ПОЛИ(1-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-1-ПРОПИНА) ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХЛАДОНОВ

© Е. Ю. Яковлева^{1,2}, Ю. В. Патрушев^{1,2}

¹ Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, д. 5

² Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, д. 1
E-mail: yakovl@catalysis.ru

Поступила в Редакцию 23 октября 2024 г.

После доработки 19 ноября 2024 г.

Принята к публикации 19 декабря 2024 г.

Проведена сравнительная оценка разделительной способности двух типов пористослойных капиллярных колонок: 30 м × 0.32 мм с толщиной слоя 1.2 мкм поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП032) и 30 м × 0.32 мм коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля — при определении примесей в хладагентах — дифтордихлорметане (R-12), дифторхлорметане (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтане (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтане (R-114B2) с использованием метода газовой хроматографии. Показано, что колонка ПТМСП032 позволяет обнаружить большее количество сопутствующих примесей в анализируемых хладагентах, чем колонка GS-GasPro. Фактор разрешения между пиками примесей и основным действующим веществом более 1. Форма пиков разделенных компонентов близка к гауссовой на обеих колонках. С использованием капиллярной колонки ПТМСП032 определен качественный и количественный состав хладагентов R-12, R-22, R-113 и R-114B2. Рассчитанные пределы детектирования составляют $(1.19–1.38) \cdot 10^{-12} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ для жидких хладагентов и $(0.54–1.71) \cdot 10^{-9} \text{ г} \cdot \text{с}^{-1}$ для газов без разбавления пробы.

Ключевые слова: капиллярные колонки; силикагель; пористый слой; поли(1-триметилсилил-1-пропин); хладагент; предел детектирования; сходимость; метод хроматомасс-спектрометрии; метод газовой хроматографии

DOI: 10.31857/S0044461824090068; EDN: ONQVHI

Группу насыщенных хлор-, фтор- или бромпроизводных метана или этана называют фреонами. Фреон может находиться при нормальных условиях в жидком или газообразном состоянии. Хладагент — запатентованное в Российской Федерации торговое наименование ряда галогенизированных углеводородов (фреонов), предназначенных для использования в качестве пропеллентов, вспенивателей, растворителей.

Запрет на применение целого класса технически важных веществ, в состав которых входят атомы хлора,

фтора, без достаточных на то оснований привел к многомиллиардным убыткам для всего мирового сообщества [1].

Сегодня в мире намечается тенденция активного использования хладагентов четвертого поколения, не влияющих на озоновый слой и оказывающих минимальное воздействие на глобальное потепление. Однако трудоемкость производства хладагентов данного типа ограничивает их применение.

Из большого списка представленных хладонов¹ наиболее широкое применение нашли следующие: дифтордихлорметан (R-12), дифторхлорметан (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2).

Хладон R-22 используют в качестве хладагента (чистого или как компонент смесей), а также как низкотемпературный пропеллент, к примеру, для создания избыточного давления в аэрозольных баллончиках или как порообразователь (вспенивающее вещество) при производстве пенопласта. R-12 предназначен для использования в качестве хладагента и пропеллента; R-113 — как растворитель для очистки электронного и оптического оборудования, диэлектрик; R-114B2 — как жидкость для пожаротушения.

Одним из необходимых условий для использования хладонов является оценка показателей их качества.

Количественный анализ хладонов осуществляют методом газовой хроматографии с использованием насадочных и капиллярных колонок, приготовленных на основе неорганических и полимерных сорбентов (оксида алюминия, силикагеля, полидивинилбензола, диатомитовых носителей) и неподвижных жидких фаз.

Содержание газообразных R-12, R-22 и жидких R-113, R-114B2 в соответствии с ГОСТ Р 51521–99,² ГОСТ 8502–93,³ ГОСТ 19212–87⁴ определяют в изотермическом режиме с применением пламенно-ионизационного детектора и стальных насадочных колонок длиной 3–6 м и внутренним диаметром 3 мм. Хладоны R-12 и R-22 анализируют на насадочной колонке, заполненной Силохромом и модифицированным жидкой фазой 25 мас%-ным 1,2,3-трис(2-цианэтокси)пропаном (или 20 мас%-ным бис-2-цианэтиловым эфиром) от массы сорбента. На насадочной колонке, заполненной Полисорбом-1 + 5 мас% полиэтиленгликоля с молекулярной массой 1000, проводят анализ газообразных R-12, R-22 или жидких R-113,

R-114B2. В соответствии с ГОСТ 15899–93⁵ содержание R-114B2 определяют на насадочной колонке, приготовленной на основе диатомитового огнеупорного кирпича марки Сфероохром-1 с добавлением 12 мас% смеси полиметилфенилсилоксанов. Качественное и количественное определение содержания R-113 согласно ГОСТ 23844–79⁶ проводят с тем же носителем (Сфероохром-3), но модифицированным 20 мас% полиметилсилоксана.

Газохроматографические способы определения хладонов с использованием насадочных колонок, заполненных силохромом с разной степенью гидроксигилирования; смесью силохрома с диатомитовым носителем, содержащим 23–27 мас% трибутилфосфата; пористыми полимерами (импортными сорбентами) Порапаком Q, Порапаком S, и коммерческих капиллярных колонок с оксидом алюминия, оксидом кремния описаны также в работах [2–4].

В настоящее время наиболее перспективным материалом хорошо зарекомендовал себя пористый полимер поли(1-триметилсилил-1-пропин), используемый в качестве неподвижной фазы для приготовления насадочных, капиллярных и поликапиллярных колонок [5]. Уникальные свойства поли(1-триметилсилил-1-пропина) наблюдаются при разделении разных классов соединений: углеводородных газов C₂–C₄, смесей ароматических углеводородов (бензол, толуол, ксилолы, этилбензол) и n-алканов C₆–C₈ [6, 7]. Высокая селективность поли(1-триметилсилил-1-пропина) проявляется также при разделении структурных изомеров, например, *m*-, *n*- и *o*-изомеры ксилола элюируются в указанном порядке. Это представляет интерес при определении примесей *m*-ксилола в товарном *n*-ксилоле [8]. Исследования применения поли(1-триметилсилил-1-пропина) в капиллярной хроматографии при определении легких углеводородов и сернистых соединений показали, что селективность их газохроматографического разделения выше по сравнению с коммерческой колонкой Rt-Q-BOND [9].

В работе [10] была продемонстрирована перспективность применения насадочной колонки, заполненной Хромосорбом Р NAW + 10 мас% [97% поли(1-триметилсилил-1-пропин) + 3% полифенилпропин], и капиллярной колонки со слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) для селективного разделения продуктов реакции каталитического синтеза пентафторэтана (R-125). Хладон R-125 является

¹ Распоряжение Правительства РФ от 31 декабря 2022 г. № 4408-р «О допустимых объемах потребления в РФ веществ, включенных в список F перечня веществ, разрушающих озоновый слой, обращение которых подлежит государственному регулированию», утвержденное постановлением Правительства РФ от 18 февраля 2022 г. № 206.

² ГОСТ Р 51521–99. Хладагенты, пропелленты, продукция в аэрозольной упаковке и материалы пропиленовые. Методы определения озоноразрушающих веществ.

³ ГОСТ 8502–93. Дифторхлорметан (хладон 22). Технические условия.

⁴ ГОСТ 19212–87. Фтордихлорметан (хладон 12). Технические условия.

⁵ ГОСТ 15899–93. 1,1,2,2-Тетрафтордибромэтан (хладон 114B2). Технические условия.

⁶ ГОСТ 23844–79. 1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (хладон 113). Технические условия.

ся озонобезопасным продуктом [11] и в настоящее время используется во всех бытовых современных кондиционерах в составе смесового хладагента R-410A.¹

В настоящее время анализ хладонов дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) проводят с использованием нескольких типов колонок, в том числе коммерческих, которые являются очень дорогостоящими, а потребность в этих колонках достаточно высокая у производителей хроматографов, в испытательных лабораториях (промышленность, экология) и при проведении исследовательских работ в научных учреждениях. В связи с этим возникла необходимость поиска нового подхода для проведения качественного и количественного анализа вышеупомянутых хладонов, производимых в Российской Федерации.

Цель работы — оценка разделительной способности двух типов пористослойных капиллярных колонок: исследовательской со слоем поли(1-триметилсилил-1-пропина) и коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля — при определении примесей в дифтордихлорметане (R-12), дифторхлорметане (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) с использованием метода газовой хроматографии.

Экспериментальная часть

В работе был использован поли(1-триметилсилил-1-пропин), синтезированный в Институте катализа СО РАН. Полимеризацию мономера 1-(триметилсилил)-1-пропина (кат. № 6224-91-5, Sigma-Aldrich) в присутствии катализатора NbCl_5 (кат. № 10026-12-7, Sigma-Aldrich) проводили в токе сухого аргона (газообразный, особой чистоты, объемная доля не менее 99.999%, ООО «Чистые газы плюс»).

Капиллярную колонку диаметром 0.32 мм готовили статическим методом высокого давления. Для этого капилляр заполняли 2.1 мас%-ным раствором поли(1-триметилсилил-1-пропина) в толуоле (для спектроскопии, СТП ТУ СОМР 3-100-09). После чего один конец капилляра запаивали, а открытый конец вводили с постоянной скоростью в термостат при температуре 200°C. Приготовленная капиллярная колонка (ПТМСР032 — обозначение колонки) имела длину 30 м, диаметр 0.32 мм и толщину пленки полимера поли(1-триметилсилил-1-пропина) 1.2 мкм.

В качестве колонки сравнения использовали коммерческую капиллярную колонку GS-GasPro (Agilent) размером 30×0.32 мм с пористым слоем силикагеля, которая применяется и для анализа фреонов [4].

Образцы хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 были предоставлены ООО «ТЭК».

Для отбора хладонов и ввода их в испаритель хроматографа использовали микрошприцы (серии SGE-Chromatec) объемом 1 мкл (жидкие пробы R-113 и R-114B) и 250 мкл (газовые пробы R-12 и R-22).

Идентификацию компонентного состава хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 на колонках GS-GasPro и ПТМСР032 проводили с использованием хроматографа Agilent 7890 с масс-селективным детектором Agilent 7000B. Регистрацию проводили в режиме полного ионного тока. Полученные масс-спектры веществ сопоставляли с библиотекой масс-спектров NIST08.

Количественный газохроматографический анализ (метод внутренней нормировки) хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 проводили на хроматографе Хромос ГХ-1000 (ООО «ХРОМОС Инжиниринг») с пламенно-ионизационным детектором. Хроматографирование проводили на колонках ПТМСР032 с неполярной неподвижной фазой поли(1-триметилсилил-1-пропин) и коммерческой GS-GasPro с пористым слоем силикагеля. Температуру термостата колонок поддерживали с точностью $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Газ-носитель — азот газообразный, объемная доля не менее 99.6% (ООО «Чистые газы плюс»). Обработку хроматографических данных проводили с использованием программного обеспечения Хромос, версия 2.24.

Идентификацию и количественный анализ проводили в условиях программирования температуры: при 40°C выдерживали 3 мин, затем нагревали со скоростью 7 град·мин⁻¹ до 220°C, при 220°C выдерживали до полной элюции всех сопутствующих примесей в анализируемых хладажах.

Параметры хроматографирования определяли для каждого хладажа (R-12, R-22, R-113 и R-114B2) и сопутствующих им примесей индивидуально.

Пределы обнаружения (пределы детектирования) $c_{\min}$ (г·с⁻¹) дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и дифтордихлорметана (R-12) рассчитывали согласно ГОСТ Р 8.919–2016.²

¹ Хладагенты для кондиционеров.
<https://dantex.ru/articles/khladagenty-dlya-konditsionerov/>

² ГОСТ Р 8.919–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.

Для оценки сходимости результатов измерений хроматографических параметров при анализе хладона R-114B2 использовали автоматическое устройство дозирования проб (автосамплер) в хроматографе (ООО «ХРОМОС Инжиниринг»).

Расчеты показателя сходимости в условиях повторяемости для измеренных времен удерживания, площадей (концентраций) пиков анализируемого хладона R-114B2 проводили согласно Рекомендации по межгосударственной стандартизации (РМГ) 61–2010.¹

Обсуждение результатов

Для определения качественного и количественного состава хладонов дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2) использовали два типа пористослойных капиллярных колонок: капиллярная колонка, приготовленная на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина), и коммерческая GS-GasPro с пористым слоем силикагеля.

Качественный анализ образцов проводили с использованием хроматомасс-спектрометра. Затем те же самые образцы анализировали на колонках ПТМСП032 и GS-GasPro с использованием газового хроматографа Хромос ГХ-1000 и пламенно-ионизационного детектора. Идентификацию пиков на хроматограмме проводили по сопоставлению параметров удерживания, полученных в результате хроматомасс-спектрометрического анализа. Все дальнейшие результаты, включая рисунки, получены на хроматографе Хромос ГХ-1000.

С использованием колонки ПТМСП032 было обнаружено большее количество следовых примесей в анализируемых хладонах по сравнению с колонкой GS-GasPro (рис. 1). Однако некоторые компоненты не удалось надежно идентифицировать методом хроматомасс-спектрометрии вследствие их низких концентраций.

С использованием колонок ПТМСП032 и GS-GasPro в хладоне R-22 удалось идентифицировать 11 соеди-

нений. Компонент 1,1,1,2-тетрафторэтан (R-11), элюирующий как пик-наездник на основном компоненте, идентифицирован на колонке с поли(1-триметилсилил-1-пропином) (рис. 1, б). На колонке с пористым слоем силикагеля 1,1,1,2-тетрафторэтан R-11 не был обнаружен (рис. 1, а). Дифтордихлорметан (R-12) элюируется индивидуальным пиком, а норфлуран (R-134а) и 1,1-дифторэтан (R-152а), вероятно, накладываются на неидентифицированные компоненты на колонке ПТМСП032 (рис. 1, б). На колонке GS-GasPro хладон R-12 не полностью отделяется от R-125, а пики R-134а и R-152а разделяются полностью (рис. 1, а). Также следует отметить, что пик пропана, зарегистрированный на колонке ПТМСП032 (рис. 1, б), не отслеживали на колонке GS-GasPro (рис. 1, а).

При анализе R-114B2 на колонке ПТМСП032 удалось идентифицировать 10 примесных соединений, за исключением гексафторпропена и 1,2-дибромгексафторпропана (рис. 1, з). На колонке GS-GasPro было обнаружено 8 соединений, включая вышеупомянутые. Дифторхлорметан, этилхлорид, 2,2,3,3-тетрафторпропаналь, этилбромид и трихлорметан на данной колонке не были зарегистрированы (рис. 1, в).

Рис. 1. Хроматограммы хладонов дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113), дифтордихлорметана (R-12), полученных с использованием капиллярных колонок GS-GasPro (а, в, д, ж) и ПТМСП032 (б, з, е, з) методом газовой хроматографии.

а, б) 1 — дифформетан (R-32), 2 — пентафторэтан (R-125), 3 — дифтордихлорметан (R-12), 4 — дифторхлорметан (R-22), 5 — изобутан, 6 — норфлуран (R-134а), 7 — хлорметан (R-40), 8 — 1,1-дифторэтан (R-152а), 9 — 1-хлор-1,1-дифторэтан (R-142b), 10 — триформетан, 11 — 1,1,1,2-тетрафторэтан (R-11), 12 — пропан.

в, з) 1 — тетрафторэтилен, 2 — гексафторпропен, 3 — дибромдифформетан, 4 — 1-бром-2-хлортetraфторэтан, 5 — 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2), 6 — 1,2-дибромгексафторпропан, 7 — 1,2-дибром-1,1,2-трифторэтан, 8 — нонафтор-1-бромбутан, 9 — 1,1,3,4-тетрахлор-1,2,2,3,4-гексафторбутан, 10 — дифторхлорметан, 11 — этилхлорид, 12 — 2,2,3,3-тетрафторпропаналь, 13 — этилбромид, 14 — трихлорметан.

д, е) 1 — трихлормоноформетан (R-11), 2 — 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113), 3 — н-гексан, 4 — 2,4-диметилпентан, 5 — 3-метилгексан, 6 — н-гептан, 7 — 1,1,2,2-тетрахлор-1,2-дифторэтан (R-112), 8 — 1,1,3,4-тетрахлор-1,2,2,3,4,4-гексафторбутан, 9 — неидентифицированный, 10 — 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутан, 11 — ацетон, 12 — этилацетат, 13 — хлортрифторэтилен, 14 — этанол, 15 — 1,2-дихлортрифторэтан.

ж, з) 1 — хлортрифформетан, 2 — дифформетан, 3 — дифтордихлорметан (R-12).

¹ Рекомендации по межгосударственной стандартизации. РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки / Под ред. М. И. Максимовой. М.: Стандартинформ, 2013. 62 с. URL: <https://megainorm.ru/Data2/1/4293795/4293795453.pdf> [RMG (Interstate Standardization Recommendations) 61-2010: State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Accuracy, Trueness, and Precision Measures of the Procedures for Quantitative Chemical Analysis. Methods of Evaluation, 2012].

В хладоне R-113 на колонке ПТМСР032 также были идентифицированы 10 примесных соединений. При этом пики 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутана и этилацетата не были обнаружены. Форма пиков основных компонентов близка к гауссовой, исключение составляет асимметричный пик этанола. Такое поведение спиртов характерно

при их десорбции с поверхности полимерной пленки поли(1-триметилсилил-1-пропина) (рис. 1, *е*) [12].

При анализе R-113 на колонке GS-GasPro были идентифицированы 11 примесных компонентов. Этанол сорбируется на поверхности силикагеля, а пики соединений 1,2,3,4-тетрахлор-1,1,2,3,4,4-гексафторбутана и ацетона элюируются с размытым ты-

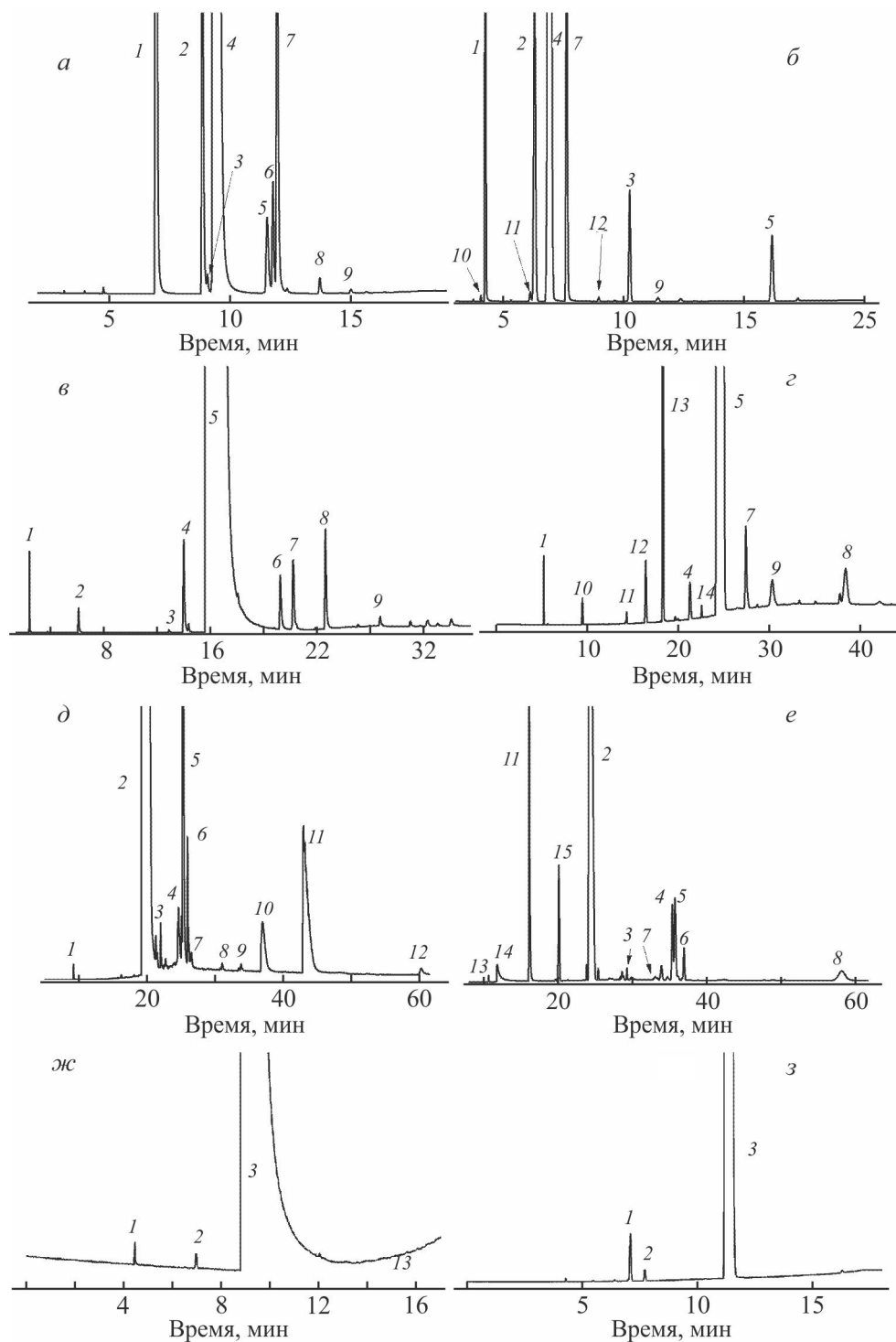


Таблица 1
Хроматографические параметры основных компонентов хладонов, полученные с использованием колонок GS-GasPro и ПТМСП032

Хладон	Время удерживания $t_{уд}$, мин		Величина разрешения R_f		Концентрация c , %		Предел обнаружения c_{min} , $г \cdot г^{-1}$	
	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032	GS-GasPro	ПТМСП032
Дифторхлорметан (R-22)	9.22	6.77	7.28	2.28	76.16	71.50	$1.71 \cdot 10^{-9}$	$0.54 \cdot 10^{-9}$
Пентафторэтан (R-125)	11.85	3.71	3.35	1.83	13.71	6.97		
Хлорметан (R-40)	6.89	4.23	14.85	3.93	5.63	6.88		
1,2-Дибромтетрафторэтан (R-114B2)	16.96	25.06	1.53	4.02	97.81	97.66	$1.19 \cdot 10^{-12}$	$1.19 \cdot 10^{-12}$
1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113)	15.66	18.06	20.60	2.94	1.16	1.18		
1,1,2-Трихлор-1,2,2-трифторэтан (R-113)	19.68	24.88	0.73	2.73	73.39	72.71	$1.38 \cdot 10^{-12}$	$1.26 \cdot 10^{-12}$
Ацетон	42.91	17.12	15.99	7.02	9.58	9.15		
<i>i</i> -C ₆ H ₁₄ углеводороды	25.29	36.77	2.71	4.42	6.43	7.37		
Дифтордихлорметан (R-12)	8.81	2.84	8.06	3.66	99.94	99.52	$1.04 \cdot 10^{-9}$	$0.81 \cdot 10^{-9}$
Дифторхлорметан	6.88	2.05	—	—	0.01	0.03		

Примечание. «—» — значение величины разрешения не рассчитано. Этот параметр рассчитывают относительно двух рядом расположенных пиков.

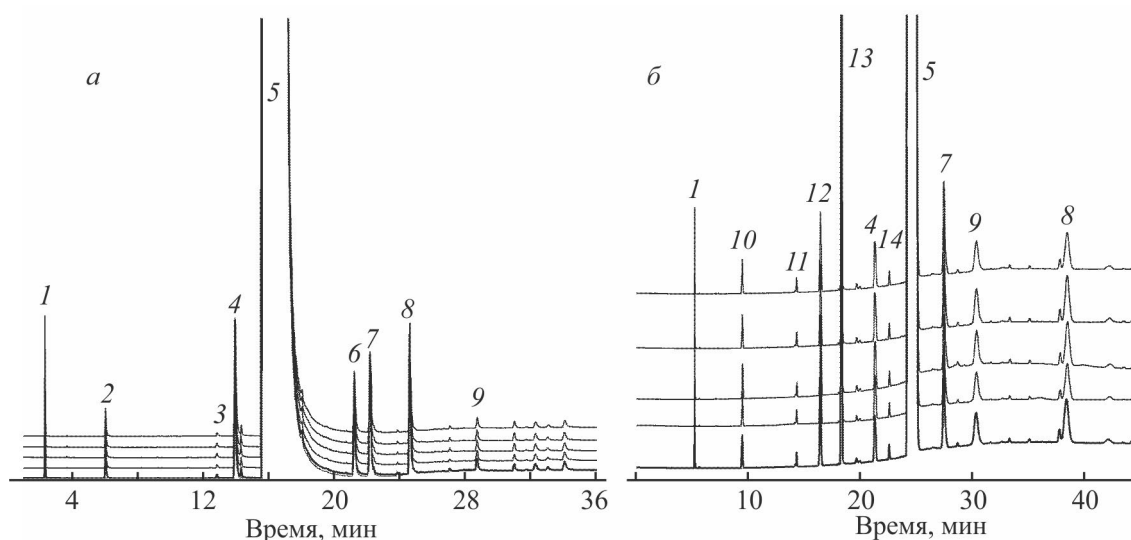


Рис. 2. Пять последовательных хроматограмм R-114B2, полученных в одинаковых условиях с использованием колонок GS-GasPro (а) и ПТМСР032 (б).

Компоненты пробы — см. рис. 1, в, г.

Таблица 2

Результаты измерений площадей пиков и времен удерживания в условиях повторяемости для пробы 1,2-дибромтетрафторэтан (R-114B2),* полученных с использованием колонок GS-GasPro и ПТМСР032

Время удерживания $t_{уд}$, мин		Площадь пика S , мВ·мин	
GS-GasPro	ПТМСР032	GS-GasPro	ПТМСР032
15.66; 15.61; 15.61; 15.63; 15.64	15.09; 15.06; 15.05; 15.05; 15.06	5226.69; 5709.37; 5544.01; 5597.60; 5406.14	3521.1; 3389.28; 3315.66; 3343.17; 3414.87
Среднее значение времени удерживания, мин		Среднее значение площадей пиков, мВ·мин	
15.63	15.06	5496.76	3356.82
Относительное среднееквадратичное отклонение, % времени удерживания		Относительное среднееквадратичное отклонение, % площадей пиков	
0.14	0.11	3.39	2.34

* Ввод пробы — автодозатор. Объем пробы 0.5 мкл.

лом. Низкая эффективность колонки GS-GasPro при анализе кислородсодержащих соединений объясняется образованием водородных связей с поверхностью слоя силикагеля (рис. 1, д).

В хладоне R-12 обнаружено по 3 компонента на колонке GS-GasPro (рис. 1, ж) и на колонке ПТМСР03 (рис. 1, з).

Различие в разделительной способности пористослойных колонок GS-GasPro и ПТМСР032 отразилось на оценке количественного содержания основных соединений и примесей в исследуемых хладагентах. Чем больше количество обнаруженных примесей, тем меньше содержание основного компонента. Например, содержание 4-дифторхлорметана (R-22) составляет 71.50% (колонка ПТМСР032), а на ко-

лонке GS-GasPro его выход — 76.16%. Аналогичную закономерность наблюдали и для всех остальных хладагентов. При этом рассчитанные пределы обнаружения дифторхлорметана (R-22), 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и дихлордифторметана (R-12) имеют близкие значения (табл. 1). Хроматографические параметры (время удерживания, величины разрешения) рассчитывали согласно формулам, приведенным в ссылке [13]. Пределы обнаружения рассчитывали по формуле, описанной в национальном стандарте.¹

¹ ГОСТ Р 8.919–2016. Государственная система обеспечения единства измерений. Эталонные комплексы для аттестации стандартных образцов состава природного газа магистрального и имитаторов природного газа.

При последовательном вводе хлада R-114B2 с использованием автосамплера в колонку GS-GasPro и колонку ПТМСР032 наблюдали удовлетворительные результаты сходимости измерений хроматографических параметров (времени удерживания и площади пика) (рис. 2, а, б; табл. 2).

Рассчитанные значения относительного среднеквадратичного отклонения (%) времени удерживания и площади пика дибромтетрафторэтана (R-114B2), измеренные на двух пористослойных колонках, имеют близкие результаты (табл. 2).

Выводы

Разделительная способность капиллярной колонки с ПТМСР032 размером 30 м × 0.32 мм с толщиной пленки поли(1-триметилсилил-1-пропина) 1.2 мкм не уступает, а в ряде случаев превосходит коммерческую колонку GS-GasPro 30 м × 0.32 мкм с пористым слоем силикагеля при определении качественного (методом хроматомасс-спектрометрии) и количественного состава (методом газовой хроматографии) хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2. Капиллярная колонка ПТМСР032 обеспечивает удовлетворительное разделение примесей от основных действующих веществ [дифтордихлорметана (R-12), дифторхлорметана (R-22), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтана (R-113) и 1,2-дибромтетрафторэтана (R-114B2)]. Селективность данной колонки позволяет без дополнительного этапа пробоподготовки (разбавления пробы) быстро и точно анализировать как жидкие, так и газообразные пробы хладонов. Пригодность использования колонки ПТМСР032 для оценки содержания хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2 подтверждена показателями их пределов обнаружения [диапазон $(1.19\text{--}1.38) \cdot 10^{-12}$ г·с⁻¹ для жидких проб и $(0.54\text{--}1.71) \cdot 10^{-9}$ г·с⁻¹ для газов без разбавления пробы] и сходимости результатов измерений содержания в условиях повторяемости (менее 3.0 %).

Благодарности

Авторы выражают благодарность Испытательной лаборатории ООО «ТЭК» за предоставленные образцы хладонов R-12, R-22, R-113 и R-114B2.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института

катализа СО РАН (проекты FWUR-2024-0035, FWUR-2024-0032).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация о вкладе авторов

Е. Ю. Яковлева — постановка задачи, проведение исследований методом газовой хроматографии, анализ литературы, обсуждение результатов, написание текста статьи; Ю. В. Патрушев — изготовление капиллярной колонки на основе поли(1-триметилсилил-1-пропина), обработка хроматограмм, обсуждение результатов, проведение исследований методом ГХ-МС и идентификация соединений по масс-спектрам.

Информация об авторах

Яковлева Елена Юрьевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8284-7832>

Патрушев Юрий Валерьевич, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2078-5488>

Список литературы

- [1] Мазурин И. М., Герасимов Р. Л., Королёв А. Ф., Уткин Е. Ф. Озонобезопасные фреоны. История легенды и простое решение // *Пространство и время*. 2014. № 3 (17). С. 250–255.
- [2] Пат. РФ 2231058 (опубл. 2004). Способ газохроматографического определения фторуглеродов.
- [3] Сакодынский К. И., Папина Л. И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука, 1977. С. 154.
- [4] Greally B. R., Nickless G., Simmonds P. G., Woodward M., de Zeeuw J. Separation of mixed halocarbons of environmental interest on a new type of silica-based porous-layer open tubular capillary gas chromatographic column // *J. Chromatogr. A*. 1998. V. 810. P. 119–130.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00240-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00240-4)
- [5] Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. Porous-layer columns with a poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) stationary phase for determining of catalytic reactions components, natural gas and its processed products // *J. Chromatogr. A*. 2023. V. 1693. 463883:1-12.
<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2023.463883>
- [6] Березкин В. Г., Королев А. А., Хотимский В. С. ПТМСР как адсорбент в капиллярной газовой хро-

- матографии // Журн. физ. химии. 2000. Т. 370. № 2. С. 200–204. <https://www.elibrary.ru/ltmpff>
- [7] Березкин В. Г., Попова Т. П., Ширяева В. Е., Козлов С. П., Власенко Е. В. Поли(1-триметилсилил-1-пропин) — новый пористый полимерный сорбент для капиллярной газовой хроматографии углеводородного сырья // Завод. лаб. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 10. С. 3–7.
- [8] Березкин В. Г., Попова Т. П., Ширяева В. Е., Королев А. А., Мalyukova И. В. Исследования равновесных хроматографических характеристик на колонке с политриметилсилилпропином для полярных и неполярных органических соединений в капиллярной газовой хроматографии // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 5. С. 765–769.
- [9] Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В. Анализ легких углеводородов и сернистых соединений на пористослойных капиллярных колонках с неполярной фазой // Катализ в пром-сти. 2020. Т. 20. № 2. С. 84–91. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2020-2-84-91> [Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V. Analysis of light hydrocarbons and sulfur compounds on porous layer capillary columns with a nonpolar phase // Catal. Industry. 2020. V. 12. N 4. P. 280–286. <https://doi.org/10.1134/S2070050420040108>].
- [10] Яковлева Е. Ю., Патрушев Ю. В., Белоцерковская В. Ю. Определение состава продуктов реакции каталитического синтеза пентафторэтана гидрофторированием перхлорэтилена на смешанной неподвижной фазе поли-(1-триметилсилил-1-пропин/поли-(1-фенил-1-пропин) методом газовой хроматографии // Катализ в пром-сти. 2015. Т. 15. № 5. С. 15–19 [Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V., Belotserkovskaya V. Y. Determination of the composition of the reaction products of the catalytic synthesis of pentafluoroethane hydrofluorination of perchloroethylene in a mixed stationary phase of poly-(1-trimethylsilyl-1-propyne/poly-(1-phenyl-1-propyne) by gas chromatography // Catal. Industry. 2015. V. 15. N 2. P. 15–19 (In Russ.). <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-2-15-19>].
- [11] Гидаснов Б. В., Максимов Б. Н. Проблемы применения фреонов в холодильной технике // Холодильная техника. 1989. № 3. С. 2–4.
- [12] Yakovleva E. Y., Patrushev Y. V., Shundrina I. K., Glazneva T. S. Properties of chromatographic columns prepared on the basis of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) modified with organic bases // J. Chromatogr. A. 2024. N 1723. 464914:1-10. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.464914>
- [13] Modern practice of Gas chromatography / Ed. by L. R. Grob, E. F. Barry. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2004. P. 1–13.

ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ УДОБРЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ФОСФАТ- И МАГНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ

© О. Б. Дормешкин, А. Н. Гаврилюк, И. В. Войтов

Белорусский государственный технологический университет,
246006, Республика Беларусь, г. Минск, ул. Свердлова, д. 13-а
E-mail: dormeshkin@yandex.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.
После доработки 23 декабря 2024 г.
Принята к публикации 23 декабря 2024 г.

Изучен минералогический состав комплексных NPK(Mg) удобрений с использованием в качестве фосфорсодержащего компонента аммонизированного суперфосфата и аммофоса в зависимости от способов смешения исходных реагентов и видов магнийсодержащего сырья, а также конверсионных процессов, протекающих при их получении. В качестве источника магния использованы наиболее распространенные виды магнийсодержащего сырья: сульфат магния, каустический магнезит, мука известняковая (доломит). Как установлено с использованием методов химического и рентгенофазового анализа, минералогический состав удобрений, полученных методом сухого тукосмешения при использовании в качестве магнийсодержащего компонента магнезита и доломита, соответствует составу исходных компонентов смеси, тогда как дополнительное частичное введение жидкой фазы на стадии гранулирования тукосмесей сопровождается протеканием целого ряда конверсионных процессов, приводящих к образованию новых магнийсодержащих фаз в случае использования всех видов магнийсодержащего сырья. Характер конверсионных процессов и фазовый состав конечных продуктов существенно различаются в зависимости от вида исходного магнийсодержащего компонента и применяемого фосфорсодержащего компонента (суперфосфата либо аммофоса). Рассмотрен возможный механизм химических процессов, приводящих к образованию новых магнийсодержащих фаз.

Ключевые слова: магний; комплексные удобрения; тукосмешение; минералогический состав; конверсия
DOI: 10.31857/S004446182409007X; EDN: IYJKWP

Внесение азотных, фосфорных и калийных удобрений, как правило, усиливает потребность растений в магнии. Среди перспективных направлений развития производства минеральных удобрений большое внимание уделяется расширению производства и разработке новых способов получения магнийсодержащих комплексных удобрений. На основании многочисленных агрохимических исследований доказано, что

наиболее целесообразно применение комплексных магнийсодержащих удобрений — двух-, трех-, четырехкомпонентных (магниево-фосфаты, магний-аммонийфосфаты, бесхлорные калийно-магниево-соли и др.).¹ По данным исследований [1] введение магний-

¹ <https://agrohimija24.ru/kompleksnye-udobreniya/2124-effektivnost-magniysoderzhashih-udobreniy>

содержащих добавок в состав комплексных удобрений наряду с увеличением урожайности сельскохозяйственных культур на фоне NPK улучшает основные механические и физико-механические свойства удобрений. Как показал маркетинговый анализ, спектр производимых магнийсодержащих удобрений достаточно широк и наряду с простыми магнийсодержащими удобрениями типа сульфата магния предлагаются различного типа двойные азотно-магниевые, калийно-магниевые, фосфорно-магниевые, а также полные NPK(Mg)-содержащие удобрения [2]. Предлагаются различные способы производства магнийсодержащих удобрений: с применением в качестве магнийсодержащего компонента оксида магния [3, 4], а также различных магнийсодержащих видов сырья: доломита, брусита, магнезита или их смесей [5–7]. Большинство способов производства сложных и сложно-смешанных магнийсодержащих удобрений включает разложение фосфорсодержащего сырья минеральными кислотами с последующей нейтрализацией фосфорнокислой суспензии, введением азот-, калий- и магнийсодержащих компонентов на стадии гранулирования и сушки [2, 4, 7]. Как установлено в работе [8], при введении магнийсодержащих компонентов (карбонатов и сульфатов магния) в состав сложных и сложно-смешанных комплексных удобрений, полученных путем кислотной переработки фосфатного сырья, протекает ряд реакций обменного взаимодействия, приводящих к образованию двойных сульфатов магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, гидро- и дигидрофосфатов магния $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, а также двойного гидрофосфата магния-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. При использовании в качестве исходного магнийсодержащего компонента MgSO_4 в составе продукта, кроме того, идентифицируются гидратированные формы $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. В случае использования в качестве магнийсодержащего сырья для получения комплексных NPK удобрений доломита, вводимого на стадии кислотного разложения фосфатного сырья, в состав продуктов могут входить сульфаты магния $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ с $n = 1-7$. Еще одним процессом, протекающим при получении магнийсодержащих NPK удобрений, является образование кислых фосфатов магния или двойных фосфатов аммония-магния.

Наряду со сложносмешанными комплексными удобрениями, технологии получения которых основаны на химической переработке природного фосфатного сырья либо экстракционной фосфорной кислоты, широкое применение в настоящее время находят смешанные комплексные удобрения, получаемые путем смешения готовых форм однокомпонентных

либо двухкомпонентных удобрений без дополнительного введения влаги (сухое тукосмешение) либо путем предварительного измельчения готовых форм удобрений с их последующей грануляцией в присутствии влаги (пара) и сушкой. В связи с простотой технологии, возможностью широкого варьирования состава продукта с учетом потребности конкретных сельскохозяйственных культур и почвенно-климатических особенностей применение смешанных удобрений получило особенно широкое распространение за рубежом. Технологии, лежащие в основе их производства в зарубежной технической литературе,¹ обозначают термином *bulk-blending* технологии (далее используется данный термин). Процесс получения смешанных комплексных удобрений традиционно рассматривается как процесс механического смешения, при этом минералогический состав конечного продукта соответствует составу исходных компонентов тукосмесей. Однако, как установлено авторами [9], наличие в гранулируемой смеси жидкой фазы (от 1.5 до 10% в зависимости от метода гранулирования) предопределяет протекание вторичного химического взаимодействия между хлоридом калия, азот- и фосфорсодержащими компонентами на стадиях гранулирования, сушки, хранения и транспортировки удобрений, сопровождающихся изменением их минералогического состава и физико-химических свойств (снижение прочности, возрастание слеживаемости и гигроскопичности). Можно предположить, что магнийсодержащие добавки, введенные дополнительно в состав смешанных комплексных удобрений, также окажут влияние как на механизм вторичных конверсионных процессов, так и на минералогический состав целевого продукта.

Цель работы — установление минералогического состава смешанных NPK(Mg) удобрений и вторичных конверсионных процессов, протекающих при их получении, с учетом вида магнийсодержащего сырья и применяемой технологии тукосмешения.

Экспериментальная часть

В качестве исходных компонентов использовали технические продукты, полупродукты промышленного производства, химические реактивы:

— технические продукты: мука известняковая (доломитовая) с суммарной массовой долей карбонатов кальция и магния не менее 80% (ОАО «Доломит»); доломит для стекольной промышленности с содержанием магния в пересчете на MgO не менее 19 мас%

¹ https://chempedia.info/info/fertilizers_bulk_blends/

(ОАО «Доломит»); порошки каустические магниевые с массовой долей MgO не менее 75%, получаемые обжигом природного магнезита Саткинского месторождения; карбамид гранулированный, массовая доля азота в пересчете на сухое вещество не менее 46.2% (ОАО «Гродно Азот»); калий хлористый галургический или флотационный — 95% KCl (60% K_2O) (ОАО «Беларуськалий»); аммонизированный суперфосфат марки 8:30 (ОАО «Гомельский химический завод»); аммофос (ОАО «Гомельский химический завод»);

— химические реактивы: аммиак водный (ос.ч., с массовой долей NH_3 24 и 25%, АО «ЭКОС-1»), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (ч., АО «Химзавод им. Карпова»).

Для проведения количественных и качественных анализов пробы жидкой и твердой фаз, отбираемые на различных стадиях, анализировали на содержание соответствующих элементов с использованием общепринятых стандартных методов. В частности, содержание различных форм фосфора определяли фотоколориметрическим методом с использованием фосфорнованадиевомолибденового комплекса.¹ Определение содержания общего азота проводили гипохлоритным методом², аммиачного азота — хлораминовым.³ Содержание магния определяли комплексонометрическим методом,⁴ калия — методом пламенной фотометрии.⁵ За результат анализа принимали среднее арифметическое двух параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не превышали 0.2–0.5% при доверительной вероятности $P = 0.95$.

Колориметрические определения проводили с использованием спектрофотометра SP 8001 (Mettler Inc.), пламенно-фотометрические — на фотометре пламенном автоматическом PFP7 JENWAY (Jenway Ltd). Рентгенофазовый анализ проводили с использованием рентгеновского дифрактометра D8 Advance (Bruker). Межплоскостное расстояние рассчитывали

¹ ГОСТ 20851.2–75. Удобрения минеральные. Методы определения содержания фосфора.

² ГОСТ 30181.7–94. Удобрения минеральные. Метод определения суммарной массовой доли азота в сложных удобрениях (в аммонийной и амидной формах гипохлоритным методом).

³ ГОСТ 30181.8–94. Удобрения минеральные. Метод определения массовой доли аммонийного азота в сложных удобрениях (хлораминовый метод).

⁴ ГОСТ 10398–76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества.

⁵ ГОСТ 20851.3–93. Удобрения минеральные. Методы определения массовой доли калия.

по закону Вульфа–Брэгга. При расшифровке рентгенограмм использовали базу данных.⁶

Определение количественного содержания отдельных фаз выполняли на основании данных анализа химического состава путем составления балансов по катионам и анионам с учетом их заряда и интенсивности пиков на рентгенограмме.

Получение смешанных NPK(Mg) магнийсодержащих удобрений по bulk-blending технологии осуществляли следующими способами, моделирующими промышленные стадии процесса.

1. Сухое тукосмешение исходных веществ.
2. Смешение с добавлением воды и сушка при температуре 20–25°C.
3. Смешение с добавлением воды и сушка при 80°C.

В качестве объектов исследования выбраны широко применяемые виды комплексных NPK(Mg) удобрений, получаемые смешением аммофоса или аммонизированного суперфосфата с карбамидом, хлоридом калия и магнийсодержащим соединением — сульфатом магния, магнезитом или доломитом. Расчет соотношения исходных веществ проводили исходя из получения NPK удобрений сбалансированных марок, содержащих магний в количестве 5% (в пересчете на MgO) (табл. 1).

Обсуждение результатов

По данным химического анализа (табл. 2), общее содержание фосфора в удобрениях в пересчете на P_2O_5 находится в пределах 11–17%. Отклонение от расчетного значения в большую сторону (в основном это относится к образцам, содержащим сульфат магния) связано с удалением на стадии сушки большего по сравнению с расчетным количества воды. Отклонение в меньшую сторону, как показано ниже, обусловлено образованием кристаллогидратов в результате конверсионных процессов (в основном это относится к образцам с магнезитом). Содержание P_2O_5 в образцах с доломитом близко к расчетному.

Доля водорастворимых форм фосфатов в полученных удобрениях варьируется в широких пределах (44–87% P_2O_5 от общего его количества), причем наименьшее их содержание определено в образцах удобрений на основе аммонизированного суперфосфата с добавкой магнезита. В удобрениях на основе аммофоса с добавками MgSO_4 и магнезита, высушенных при нагревании, установлено присутствие неболь-

⁶ JCPDS International Centre for Diffraction Data 2023.

Таблица 1
Рецептура приготовления магнийсодержащих смешанных удобрений

Идентификационный номер образца	Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	Состав, г						
		аммофос	аммонизированный суперфосфат	MgSO ₄ ·7H ₂ O	магнезит	доломит	карбамид	KCl
I-1	12.9:12.9:12.9:5.0	25.8	—	31.4	—	—	21.5	21.5
I-2	17.6:17.6:17.6:5.0	35.3	—	—	6.1	—	29.08	29.2
I-3	14.3:14.3:14.3:5.0	28.6	—	—	—	24.0	23.6	23.8
II-1	10.4:10.4:10.4:5.0	—	34.6	31.4	—	—	16.7	17.3
II-2	14.2:14.2:14.2:5.0	—	47.5	—	6.1	—	22.7	23.7
II-3	11.5:11.5:11.5:5.0	—	38.4	—	—	24.0	18.4	19.2

Примечание. «—» — отсутствует.

шого количества фосфора в виде водорастворимых полифосфатов. В других образцах найденное содержание полифосфатов не превышает погрешность метода анализа и не может считаться значимым.

Общее содержание водорастворимого азота близко к содержанию P₂O₅ и находится в пределах 11–17%, в том числе аммонийного азота — 2.5–5.3%, амидного азота — 7.7–12.6%. Отклонение от расчетного значения содержания аммонийного азота в большую сторону в образцах, высушенных при нагревании, вероятно, связано с превращением амидного азота в аммонийный в результате гидролиза карбамида и участием образующегося аммиака в конверсионных процессах. Уменьшение содержания аммонийного азота в образцах с магнезитом может быть связано с образованием нерастворимых в воде двойных аммонийсодержащих фосфатов, что согласуется с более низкой долей водорастворимого P₂O₅ в этих образцах. Отклонение от расчетного значения содержания амидного азота в меньшую сторону составляет 0.1–1.1%; значимое отклонение может быть обусловлено как указанными выше причинами, так и удалением некоторого количества аммиака.

Общее содержание магния близко к расчетному. Доля водорастворимых форм магния в удобрениях, полученных с использованием MgSO₄, составляет большую часть, с использованием магнезита — изменяется в широких пределах, с использованием доломита — очень мала.

Основной кристаллической фазой аммофоса и аммонизированного суперфосфата является дигидрофосфат аммония NH₄H₂PO₄ (табл. 3; рис. 1, 2). В аммофосе присутствуют в небольшом количестве сульфат аммония (NH₄)₂SO₄ и примеси соединений Ca, Mg, Fe, Al. В состав аммонизированного суперфос-

фата кроме NH₄H₂PO₄ в заметном количестве входят кристаллогидраты сульфата кальция: CaSO₄·2H₂O, Ca(SO₄)₂·0.5H₂O и другие, сульфаты аммония-кальция разного состава, например (NH₄)₂Ca(SO₄)₂·H₂O, (NH₄)₂Ca₂(SO₄)₃, (NH₄)₂Ca₅(SO₄)₆·H₂O, возможно также присутствие примесей CaHPO₄, SiO₂.

Фазовый состав удобрений, полученных сухим смешением исходных веществ с использованием в качестве магнийсодержащей добавки магнезита или доломита, соответствует составу исходных веществ (табл. 3; рис. 1, а, 2, а), т. е. при данном способе получения смешанных удобрений взаимодействие исходных компонентов с образованием новых кристаллических фаз не установлено.

В то же время в процессе сухого тукосмешения с использованием в качестве магнийсодержащей добавки MgSO₄·7H₂O отмечается увлажнение смеси с образованием темной пастообразной массы, что, вероятно, обусловлено выделением части кристаллизационной воды в результате взаимодействия MgSO₄ с карбамидом с образованием продуктов с меньшим содержанием воды, чем в исходном кристаллогидрате MgSO₄·7H₂O. Для подтверждения этого MgSO₄·7H₂O смешивали с каждым из исходных компонентов удобрения по отдельности. Смеси MgSO₄ с аммофосом и (или) хлоридом калия оставались сухими, тогда как при введении карбамида смесь увлажнялась до пастообразной массы. Данный факт имеет важное технологическое значение, поскольку может являться одной из причин ухудшения физико-механических свойств продукта на стадии хранения. В литературе имеются сведения о нескольких соединениях сульфата магния с карбамидом разного состава. Так, при изучении растворимости в системах MgSO₄–CO(NH₂)₂–H₂O [10, 11]

Таблица 2
Результаты химического анализа NPK(Mg) удобрений

Показатель	Способ приготовления						
	с добавлением воды и сушка 80°С	сухое смешение	с добавлением воды и сушка 20–25°С	с добавлением воды и сушка 80°С	сухое смешение	с добавлением воды и сушка 20–25°С	с добавлением воды и сушка 80°С
NPK(Mg) удобрение на основе аммофоса							
Идентификационный номер образца	I-1-3	I-2-1	I-2-2	I-2-3	I-3-1	I-3-2	I-3-3
Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	12.9:12.9:12.9:5.0		17.6:17.6:17.6:5.0			14.3:14.3:14.3:5.0	
Содержание фосфора в пересчете на P ₂ O ₅ , %:							
P ₂ O ₅ вод	10.6	13.3	11.2	13.8	12.1	12.0	12.5
в том числе полифосфаты	2.6			2.3			
P ₂ O ₅ усв	11.9	14.8	14.1	15.4	12.4	12.4	12.2
P ₂ O ₅ общ	15.5	16.7	15.4	16.4	14.3	14.4	14.4
Содержание азота в пересчете на N, %:							
N(NH ₄ ⁺) _{вод}	5.3	4.9	3.6	4.3	3.7	3.7	3.7
N[CO(NH ₂) ₂] _{вод}	10.2	12.5	12.3	12.6	10.7	10.0	9.7
ΣN _{вод}	15.5	17.4	15.9	16.9	14.4	13.7	13.4
Содержание магния в пересчете на MgO, %:							
MgO _{вод}	3.1	2.3	2.4	2.7	0.5	0.8	0.3
MgO _{общ}	4.8	4.9	5.0	4.9	5.0	5.2	5.2
NPK(Mg) удобрение на основе аммонизированного суперфосфата							
Идентификационный номер образца	II-1-3	II-2-1	II-2-2	II-2-3	II-3-1	II-3-2	II-3-3
Состав (N:P ₂ O ₅ :K ₂ O: MgO)	10.4:10.4:10.4:5.0		14.2:14.2:14.2:5.0			11.5:11.5:11.5:5.0	
Содержание фосфора в пересчете на P ₂ O ₅ , %:							
P ₂ O ₅ вод	8.9	10.3	5.9	6.2	8.8	6.6	8.3
P ₂ O ₅ усв	10.3	13.0	11.8	12.3	10.7	10.5	9.6
P ₂ O ₅ общ	12.3	13.9	13.4	12.8	12.6	11.3	11.8
Содержание азота в пересчете на N, %:							
N(NH ₄ ⁺) _{вод}	4.0	3.8	2.5	3.7	2.9	2.9	
N[CO(NH ₂) ₂] _{вод}	7.7	9.6	9.6	9.4	8.3	8.2	
ΣN _{вод}	11.7	13.4	12.1	13.1	11.2	11.1	
Содержание магния в пересчете на MgO, %:							
MgO _{вод}	4.8	0.7	1.9	0.3	0.5	1.1	0.3
MgO _{общ}	5.2	5.1	4.7	5.2	4.7	4.7	4.9

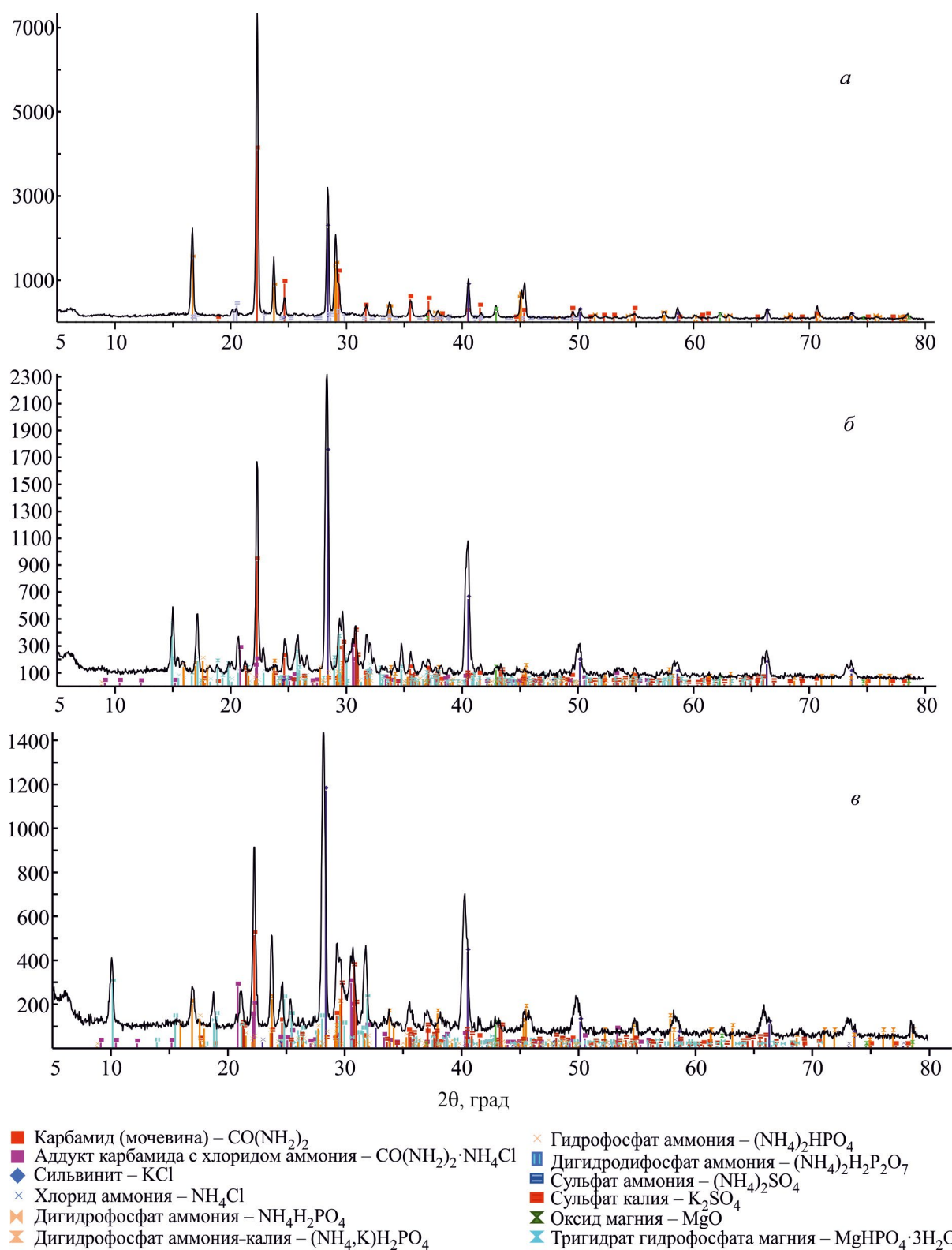


Рис. 1. Рентгенограммы NPK(Mg) удобрения состава $\text{N}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 17.6:17.6:17.6:5.0$ на основе аммофоса с использованием магнезита.

а — сухое смешение, б — смешение с добавлением воды и сушка 20–25°C, в — смешение с добавлением воды и сушка 80°C.

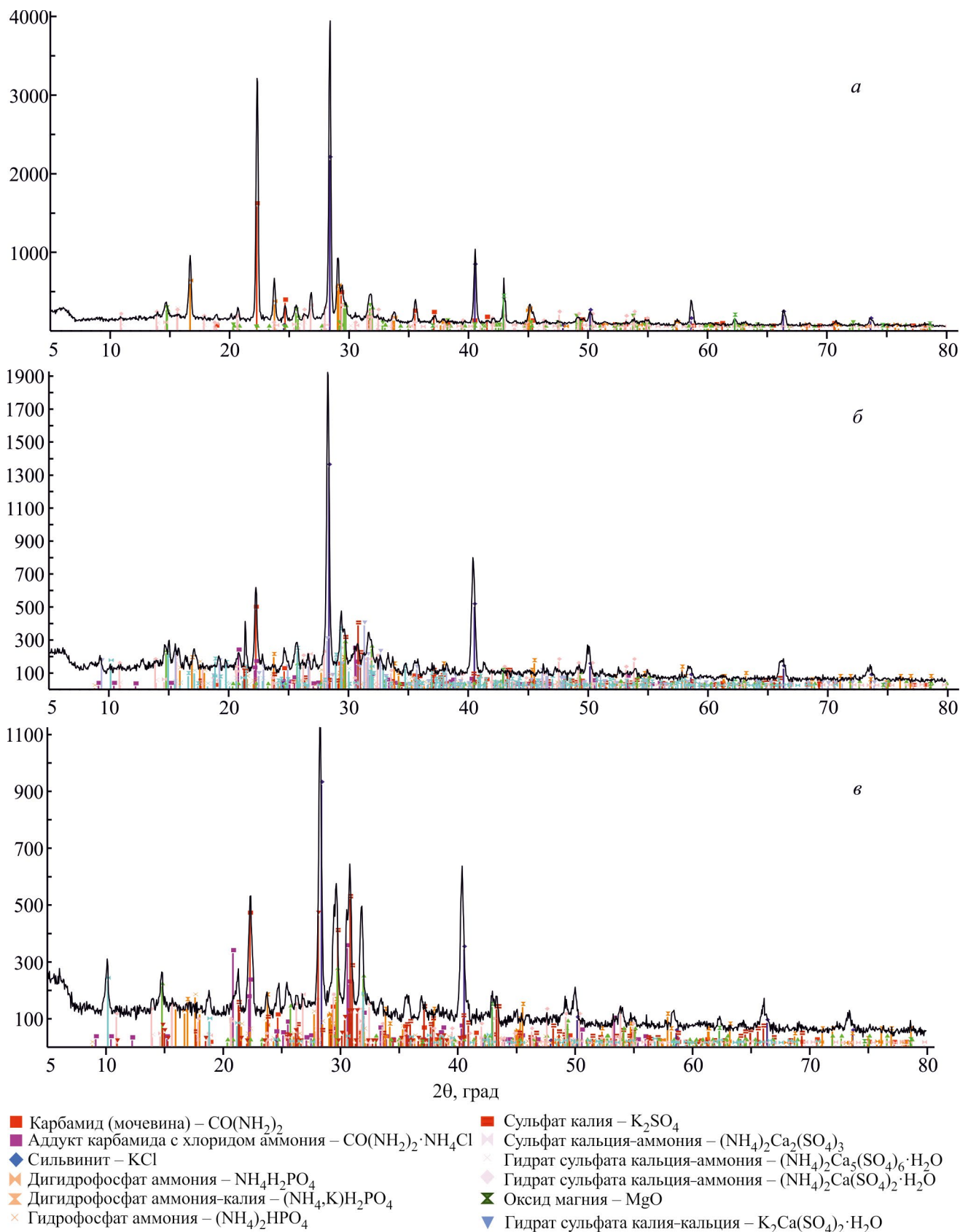


Рис. 2. Рентгенограммы NPK(Mg) удобрения состава $\text{N:P}_2\text{O}_5:\text{K}_2\text{O}:\text{MgO} = 14.2:14.2:14.2:5.0$ на основе аммонизированного суперфосфата с использованием магнезита.

а — сухое смешение, б — смешение с добавлением воды и сушка 20–25°C, в — смешение с добавлением воды и сушка 80°C.

и $\text{MgSO}_4\text{--CO}(\text{NH}_2)_2\text{--H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ [12] установлено образование соединений с молярным соотношением $\text{MgSO}_4\text{:CO}(\text{NH}_2)_2\text{:H}_2\text{O}$, равным 1:1:3, 1:4:1, 1:1:2, а также соединений с молярным соотношением $\text{MgSO}_4\text{:CO}(\text{NH}_2)_2\text{:H}_2\text{SO}_4\text{:H}_2\text{O}$, равным 1:2:1:2 и 1:1:1:1. Образование в исследуемой системе жидкой фазы делает возможным протекание вторичных процессов конверсии хлорида калия с фосфатами и сульфатами, о чем свидетельствует наличие на рентгенограммах рефлексов небольшой интенсивности соответствующих продуктов (рис. 1, 2). Не исключено также взаимодействие сульфата магния с дигидрофосфатом аммония. Однако рентгенографические характеристики и ИК-спектры соединений MgSO_4 с карбамидом в литературе не приводятся, что затрудняет их идентификацию. В базе данных приведены только расчетные рентгенографические характеристики для двух соединений состава 1:4:1 и 1:6:0.5.

По результатам рентгенофазового исследования удобрений, получаемых смешением исходных компонентов в присутствии жидкой фазы (воды) при комнатной температуре с использованием в качестве магнийсодержащей добавки магнезита или доломита, установлено протекание химического взаимодействия, приводящего к изменению фазового состава конечного продукта (табл. 3; рис. 1, б; 2, б). В частности, в составе удобрений, полученных на основе аммофоса и аммонизированного суперфосфата с использованием доломита (образцы I-3-2 и II-3-2), идентифицировано образование новых соединений $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\cdot\text{NH}_4\text{Cl}$, что подтверждает протекание конверсионных процессов взаимодействия хлористого калия с фосфатами и сульфатами в процессе тукосмешения. В состав образца II-3-2, кроме того, входят сульфаты калия-кальция $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ и $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6\cdot\text{H}_2\text{O}$, что указывает на участие в конверсионных процессах также сульфатов кальция и аммония-кальция, присутствующих в аммонизированном суперфосфате. Из соединений магния в продуктах присутствует только исходный доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.

Магнезит, используемый при получении образцов удобрений марок 17.6:17.6:17.6:5.0 и 14.2:14.2:14.2:5.0, является более реакционноспособным по сравнению с доломитом.

Кроме указанных выше продуктов взаимодействия хлорида калия с солями аммония и кальция в результате взаимодействия компонентов смесей с оксидом магния образуются $\text{MgHPO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и фосфаты аммония-магния $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{MgPO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$. В удобрении на основе аммофоса состава $\text{N:P}_2\text{O}_5\text{:K}_2\text{O:MgO} = 17.6:17.6:17.6:5.0$ (образец

I-2-2) возможно присутствие двух первых из указанных фосфатов, в удобрении на основе аммонизированного суперфосфата состава $\text{N:P}_2\text{O}_5\text{:K}_2\text{O:MgO} = 14.2:14.2:14.2:5.0$ (образец II-2-2) идентифицируются все три соединения. Не исключено присутствие примеси гидрофосфата аммония, образующегося в результате конверсионных процессов. Полученные в аналогичных условиях образцы удобрений состава 12.9:12.9:12.9:5.0 и 10.4:10.4:10.4:5.0 с $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ по внешнему виду подобны удобрениям, полученным путем сухого смешения, и представляют собой темную пастообразную массу, остающуюся влажной при комнатной температуре в течение длительного периода времени, что затрудняет идентификацию образующихся соединений.

При использовании в качестве магнийсодержащей добавки доломита фазовый состав тукосмесей на основе аммофоса с введением жидкой фазы (H_2O) и последующей сушкой при 80°C практически не изменяется (табл. 3), что, вероятно, связано с высокой скоростью дегидратации при повышенной температуре, в результате чего скорость конверсионных процессов существенно замедляется. При получении удобрения на основе аммонизированного суперфосфата с использованием магнезита дополнительно идентифицируется образование полигалиита — дигидрата сульфата магния-дикальция-дикалия $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (табл. 3). Кроме того, в удобрениях, полученных с использованием магнезита на основе как аммофоса, так и суперфосфата, идентифицируется NH_4MgPO_4 .

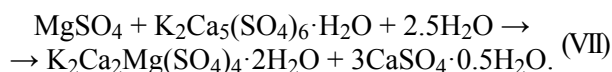
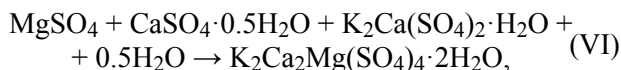
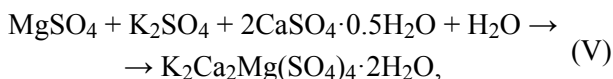
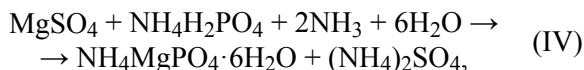
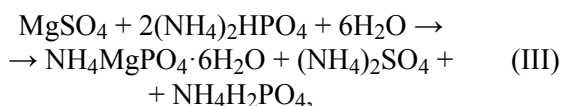
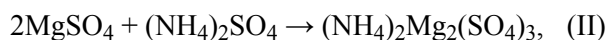
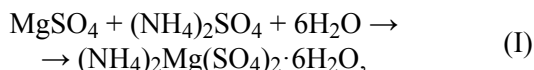
Анализ фазового состава удобрений, полученных с использованием сульфата магния, указывает на протекание конверсионных процессов с участием всех исходных компонентов (табл. 3). Следует отметить, что на рентгенограммах данных образцов резко уменьшается интенсивность рефлексов, характерных для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$. На рентгенограммах удобрений, полученных с использованием сульфата магния и аммонизированного суперфосфата, присутствуют достаточно интенсивные рефлексы, характерные для сульфатов калия-кальция (табл. 3). Как отмечено выше, при смешении исходных веществ с $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ продукт увлажняется, что приводит к увеличению продолжительности сушки, достаточной для образования сульфатов калия-кальция. Из соединений магния в составе удобрений состава $\text{N:P}_2\text{O}_5\text{:K}_2\text{O:MgO} 12.9:12.9:12.9:5.0$ и $10.4:10.4:10.4:5.0$ (образцы I-1-3 и II-1-3) входят $\text{MgSO}_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{MgSO}_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ — кристаллогидраты, образующиеся в результате дегидратации $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ при данной температуре. Кроме то-

Таблица 3
Фазовый состав NPK(Mg) удобрений

Магнийсодержащее соединение	Способ получения образцов		
	сухое смешение	с добавлением воды и сушкой	
		при комнатной температуре	при 80°С
	На основе аммофоса		
Доломит	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
Магнезит	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgO	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2SO_4 , MgO, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 , MgO, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, K_2SO_4 , $(\text{K}, \text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	С добавлением воды и сушкой при 80°С	
	На основе аммонизированного суперфосфата		
Доломит	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgO, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Магнезит	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, MgO	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MgO, $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NH}_4)_2\text{H}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, K_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, MgO, $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		С добавлением воды и сушкой при 80°С	
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, KCl, NH_4Cl , $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{NH}_4\text{Cl}$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4, \text{K})\text{H}_2\text{PO}_4$, CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, сульфаты аммония-кальция, $\text{K}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ca}_5(\text{SO}_4)_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}(\text{NH}_4)\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		

го, в состав удобрения на основе аммофоса входят сульфаты и фосфат аммония-магния, а в состав удобрения на основе аммонизированного суперфосфата — полигалит. В последнем случае проявляется сходство удобрения состава 10.4:10.4:10.4:5.0 (образец II-1-3) с удобрением состава 14.2:14.2:14.2:5.0 (образец II-2-3).

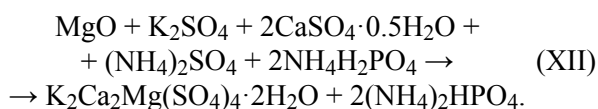
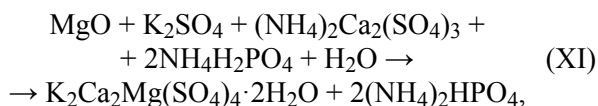
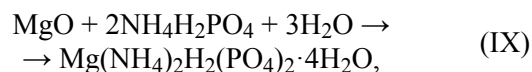
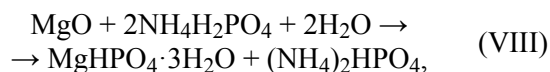
Таким образом, установлено, что на отдельных стадиях получения NPK(Mg) удобрений при смешении основных компонентов (аммофоса или аммонизированного суперфосфата, карбамида, хлорида калия) и соединений магния (сульфата магния, магнезита или доломита) с последующим увлажнением смеси и сушкой продукта протекает ряд конверсионных процессов. Из соединений магния в реакции с компонентами смеси вступают сульфат и оксид; участие доломита в конверсионных процессах не установлено. В удобрениях с использованием сульфата магния и высушенных при повышенной температуре основными магнийсодержащими фазами кроме гидратов сульфата магния являются сульфаты и фосфат аммония-магния, а в присутствии сульфата кальция — сульфат калия-кальция-магния, образующихся по реакциям:



Образование в системе аммиака и, следовательно, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ возможно в результате гидролиза карбамида.

Основными магнийсодержащими фазами, образующимися при введении магнезита, являются фосфаты магния и аммония-магния; в удобрениях содержится также непрореагировавший MgO , а в ре-

зультате сушки при нагревании в присутствии CaSO_4 образуется $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:



При сопоставлении результатов химического и рентгенофазового анализа можно сделать следующее заключение. В полученных смешанных NPK(Mg) удобрениях водорастворимыми магнийсодержащими фазами являются сульфаты магния и аммония-магния; магний в полигалите также является водорастворимым, так как $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяется в воде инконгруэнтно с образованием осадка гипса или сингенита и переходом в раствор сульфата магния. Гидрофосфат магния и фосфаты аммония-магния в воде труднорастворимы, однако они являются цитратнорастворимыми соединениями, и имеются сведения о том, что магний, а также азот и фосфор в виде фосфатов аммония-магния являются доступными для растений. Кроме того, известно, что эти соединения, а также оксид магния и доломит при определенных условиях растворяются в растворах солей аммония, в частности NH_4Cl .¹ Присутствием в исследованных системах фосфата и сульфата аммония, а также хлорида калия, при взаимодействии которых образуется хлорид аммония, можно объяснить заметное количество перешедших в водный раствор соединений магния из удобрений, полученных с использованием магнезита.

Поскольку эти образцы характеризуются невысоким содержанием водорастворимых фосфатов, более вероятно, что присутствие водорастворимого магния обусловлено растворением в солях аммония оксида магния.

¹ Тихонов В. Н. Аналитическая химия магния. М.: Наука, 1973. С. 129.

Присутствие в исследованных системах доступных для растений форм питательных элементов, в том числе и магния, благоприятно сказывается на агрохимических свойствах полученных удобрений [13].

Выводы

В результате выполненных исследований установлено, что минералогический состав смешанных NPK(Mg) удобрений в значительной степени зависит от вида магнийсодержащего компонента, а также способа организации технологического процесса. В частности, при использовании в качестве магнийсодержащей добавки доломита при получении смешанных NPK(Mg) удобрений фазовый состав тукосмесей как при сухом тукосмешении, так и с введением влаги и последующей сушкой практически не изменяется по сравнению с составом исходных компонентов. Тогда как при использовании в качестве магнийсодержащей добавки магнезита, а также сульфата магния в присутствии жидкой фазы, вводимой на стадии гранулирования, отмечено протекание конверсионных процессов, приводящих к образованию ряда новых соединений: полигалита — дигидрата сульфата магния-дикальция-дикалия $K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$, фосфатов аммония-магния $Mg(NH_4)_2H_2(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$, $NH_4MgPO_4 \cdot H_2O$, $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$, сульфатов калия-кальция $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$, $K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O$, кристаллогидратов $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ и $MgSO_4 \cdot 3H_2O$. Отмечено, что механизм химических процессов, протекающих при смешении удобрений различного состава, существенно зависит от вида исходного фосфорсодержащего компонента.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», задание 2.1.9, тема № госрегистрации 20141339.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Дормешкин Олег Борисович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4580-9674>

Гаврилюк Андрей Николаевич, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0009-0003-7632-7739>

Войтов Игорь Витальевич, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8851-6834>

Список литературы

- [1] Норов А. М., Пагалашкин Д. А., Федотов П. С. Влияние примесного состава фосфатного сырья на технологию его переработки и свойства конечных продуктов // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания института. В 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 200–212.
- [2] Дормешкин О. Б., Гаврилюк А. Н., Черняков Д. В., Войтов И. В. Физико-химические основы и технологии получения новых видов комплексных удобрений. Минск: БГТУ, 2024. С 14–28.
- [3] Пат. РФ 2557776 (опубл. 2015). Гранулированное комплексное азотно-магниевое удобрение и способ его получения. <https://www.elibrary.ru/zfjenf>
- [4] Пат. РФ 2527794 (опубл. 2014). Способ получения сложного удобрения. <https://www.elibrary.ru/zfrehj>
- [5] Пат. РФ 2233819 (опубл. 2011). Способ получения сложного удобрения. <https://www.elibrary.ru/gxqaug>
- [6] Пат. РФ 2487105 (опубл. 2013). Калийно-магниевое удобрение. <https://www.elibrary.ru/uhbofb>
- [7] Горбуновский К. Г., Норов А. М., Малявин А. С. Физико-химические свойства карбамидсодержащих NPK удобрений, кондиционированных солями магния // Тр. НИУИФ: к 100-летию основания института. В 2 т. Вологда: Древности севера, 2019. Т. 2. С. 58–64.
- [8] Дормешкин О. Б. Исследование конверсионных процессов, протекающих в многокомпонентных системах при получении комплексных магнийсодержащих удобрений // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 10. С. 1377–1383. <https://www.elibrary.ru/argspq> [Dormeshkin O. B. Study of conversion processes in multicomponent systems in manufacture of complex magnesium containing fertilizers // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 10. P. 1563–1569. <https://doi.org/10.1134/S1070427224030054>].
- [9] Dormeshkin O., Hauryliuk A., Muminov N., Khoshimov B. Studying the composition of complex mineral fertilizers and inorganic salts in accordance with international REACH requirements // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 1068 (2022). 012014. P. 11. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1068/1/012014> <https://www.elibrary.ru/rwxoac>
- [10] Lan T. Y., Cao J. L., Jin H. Y., Liu X. W. Phase diagrams of Na_2SO_4 – $MgSO_4$ – $CO(NH_2)_2$ – H_2O system at 25°C and their application // J. Chem. Eng. Data. 2012. V. 57. N 2. P. 389–393. <https://doi.org/10.1021/JE2009686>

- [11] *Сергеев Ю. А., Кузнецов Н. М., Чирков А. В.* Карбамид: свойства, производство, применение. Нижний Новгород.: Кварц, 2015. С. 325.
- [12] *Еркасов Р. Ш., Оразбаева Р. С., Кусенова Л. А., Колтек А.* Растворимость в системе сульфат магния–карбамид–серная кислота–вода при 25°C // Вестн. ЕНУ им. Л. Н. Гумилева. 2013. Ч. II. № 6 (97). С. 321–327.
- [13] *Якименко В. Н.* Взаимовлияние калия и магния при выращивании картофеля на серой лесной почве // Агрохимия. 2021. № 6. С. 8–15. <https://www.elibrary.ru/jauenh>
-

НАНОСТРУКТУРНЫЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ, ПОЛУЧЕННЫЙ КОРОТКОИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© Т. А. Писарева, Е. В. Харанжевский, С. М. Решетников

Удмуртский государственный университет,
426034, г. Ижевск, ул. Университетская, д. 1
E-mail: tatianaapisareva@gmail.com

Поступила в Редакцию 25 мая 2024 г.
После доработки 17 декабря 2024 г.
Принята к публикации 28 декабря 2024 г.

Рассматривается возможность использования короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки для получения углеродных наноструктур в качестве электродного материала суперконденсаторов. Представленная в работе технология короткоимпульсной лазерной обработки перспективна для изготовления нанодисперсных структур порошков и покрытий с широкими возможностями выбора комбинаций материалов. Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона приводит к формированию мезопористостого нанокристаллического графита с sp^2 -гибридизацией и удельной поверхностью $\sim 1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Функциональные характеристики синтезируемых материалов соответствуют требованиям, предъявляемым к электродному материалу суперконденсатора. Максимальная удельная емкость электродов на основе нанокристаллического графита составила $155 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, метод короткоимпульсной лазерной обработки может быть использован для формирования пористого углеродного материала в качестве компонента материалов для электродов суперконденсаторов.

Ключевые слова: суперконденсатор; короткоимпульсное лазерное излучение; полиимид; наноструктурный углерод

DOI: 10.31857/S0044461824090081; EDN: YJLQTC

Суперконденсаторы, или электрохимические конденсаторы, представляют собой устройства накопления энергии, которые состоят из двух электродов, разделенных сепаратором и погруженных в электролит [1]. В качестве материала электрода наиболее часто используется активированный уголь [2, 3], который смешивают с пластификатором и полученную смесь наносят на алюминиевую фольгу. Авторами работ [4, 5] был предложен способ получения электродов суперконденсаторов на основе лазерно-индуцированного графена, образовавшегося на поверхности полиимидной пленки под действием излучения CO_2 -лазера.

Емкость электродного материала суперконденсаторов может быть увеличена при модифицировании материалов оксидами переходных металлов за счет окислительно-восстановительных реакций, протекающих на поверхности и в объеме частиц оксидов. В работе [6] магнитным напылением Ru на многослойные углеродные нанотрубки в атмосфере Ar/O_2 на танталовую подложку были получены композиционные электродные материалы. Авторы показали, что пленка RuO_2 на поверхности нанотрубок состоит из мелких кристаллических зерен с емкостью $16.9 \text{ мФ} \cdot \text{см}^{-2}$. В работе [7] были получены электроды на основе композиционных материалов,

содержащих многослойные углеродные нанотрубки и RuO_2 , TiO_2 , SnO_2 , их удельная емкость составила 138, 160 и 93 $\text{Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно [7].

Цель работы — получение нанокристаллического углеродного материала посредством использования короткоимпульсной лазерной обработки твердотельным лазером полиимидной пленки с добавлением рутенийсодержащих соединений.

Экспериментальная часть

В качестве материалов и реагентов использовали полиимидную пленку марки ПМ-1 толщиной 40 мкм, порошок RuCl_3OH (ООО «УралИнтех»), нафталин (х.ч., ООО «ХимМаркет»), полистирол (кат. № 32779-4, Sigma-Aldrich), политетрафторэтилен 60 мас%, диспергированный в воде (кат. № 665800, Sigma-Aldrich), этиловый спирт (х.ч., ООО «Кировский биохимический завод»). Для изготовления 1 М растворов нафталина и полистирола применяли ксилол (ос.ч., ООО «ХимМаркет»). В качестве сепаратора использовали ионопроницаемую мембрану на основе целлюлозы марки УФФК (ЗАО НТЦ «Владипор») с диаметром пор ~ 1 мкм. Все исходные материалы взвешивали на электронных аналитических весах Vibra (Shinko Denshi) AF-R220 CE с точностью 0.1 мг. Контроль толщины всех электродов осуществляли микрометром МРМ-25 (ООО НПП «ЧИЗ») с точностью 1 мкм.

Короткоимпульсную лазерную обработку полиимидной пленки производили в среде аргона (ос.ч., ООО «Технические газы») с использованием оптоволоконного иттербиевого лазера LDesigner F1 (ООО «АТЕКО Лазер») при следующих режимах: длина волны излучения 1.065 мкм; частота генерации импульсов 20, 40 и 100 кГц; мощность лазерного излучения 36 Вт; скорость сканирования луча лазера $100 \text{ мм} \cdot \text{с}^{-1}$; длительность импульса ~ 100 нс. При меньшей мощности лазерного излучения в полиимидной пленке не происходили процессы разрушения структуры. При мощности свыше 30 Вт происходит оптический пробой, лавинообразное поглощение лазерного излучения и деструкция полиимидной пленки с образованием углеродных наноструктур [8].

Технология получения порошкового материала короткоимпульсной лазерной обработкой включала следующие стадии:

- промывку полиимидной пленки дистиллированной водой (дистиллятор ДЭ-4М, ООО «Завод «ЭМО»), обезжиривание этиловым спиртом;

- фиксацию полиимидной пленки в герметичной рабочей камере, обеспечивающей пространство

с двух сторон пленки не менее 10 мм для удаления продуктов после лазерной обработки;

- обескислороживание рабочей камеры аргоном высокой чистоты в течение 2 мин;

- короткоимпульсную лазерную обработку оптоволоконным иттербиевым лазером.

Аналогичным образом получали порошковый материал, для формирования которого между двумя полиимидными пленками наносили тонкий слой 1 М раствора нафталина в ксилоле или 1 М раствор полистирола в ксилоле. Для получения раствора, содержащего рутений, использовали RuCl_3OH , который предварительно растворяли в 20%-ном этиловом спирте. В качестве исходного материала был выбран полиимид, поскольку он характеризуется высокой температурой деструкции (при длительном воздействии до 300°C , при кратковременном — 700°C). Нафталин и полистирол были использованы для образования аморфного углерода с высокой удельной поверхностью.

Были изготовлены следующие образцы: порошок, полученный из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 20, 40 и 100 кГц; порошок, полученный из полиимидной пленки с добавлением RuCl_3OH , нафталина или полистирола после лазерной обработки при частоте излучения 100 кГц.

На основе полученных порошковых материалов формировали образцы электродов суперконденсатора с добавлением высокодисперсного порошка политетрафторэтилена 5 и 10 мас%. Синтезированный порошок углерода является гидрофобным, поэтому при формировании образцов электродов для лучшей смачиваемости к суспензии с порошком добавляли 1 мл смеси этилового спирта с дистиллированной водой в объемном соотношении 1:1. После перемешивания полученную суспензию выдерживали в печи при температуре 120°C с целью удаления воды. Образцы для электрохимических исследований представляли собой электроды в виде диска (диаметр 9.5 мм, масса 5.5 мг) из графитового тококоллектора (кат. № 1055560001, Millipore, Sigma-Aldrich, Supelco) с нанесенным на него синтезированным порошковым материалом с добавлением политетрафторэтилена. Перед электрохимическими исследованиями изготовленные электроды выдерживали в растворе электролита в течение 24 ч. В качестве электролита использовали 1 М раствор $\text{C}_4\text{H}_9\text{NBF}_4$ (кат. № 242144-25G, Sigma-Aldrich) в ацетонитриле (ос.ч., ООО «ХимМаркет»), который чаще всего применяется при производстве промышленных суперконденсаторов.

Пористость и удельную площадь поверхности сухих порошковых материалов определяли методом адсорбции смеси газов при температуре +196 (при адсорбции N₂) и 0°C (при адсорбции CO₂) на Quantachrome Autosorb-1. До измерения порошки подвергались отжигу в течение 5 ч при 110°C в условиях высокого вакуума 10⁻⁶ мбар. Для определения площади видимой поверхности $S_{уд}$ и объема микропор W_0 использовали приближение Брунауэра–Эммета–Теллера, среднюю ширину микропор L_0 и площадь поверхности микропор S_{mic} определяли по уравнению Дубинина–Радушкевича. Общий объем пор рассматривался как объем N₂, адсорбированного при $P/P_0 = 0.95$. Для вычисления объема мезопор V_{meso} использовали метод Барретта–Джойнера–Халенды. Площадь $S_{уд}$ оценена из уравнения Брунауэра–Эммета–Теллера по изотерме адсорбции N₂.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образцов были получены на электронных спектрометрах ЭС-2401 (ЭЗНП, СССР) и SPECS (SPECS GmbH — Surface Analysis and Computer Technology) в режиме постоянной энергии пропускания энергоанализатора 15 эВ с использованием MgK_α-излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ). Глубина слоя, который подвергался анализу, составлял 3–5 нм. Послойный анализ методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии провели с помощью облучения поверхности ионами аргона Ar⁺ с энергией 0.9 кэВ и плотностью тока 12 мкА·см⁻². Скорость травления при используемых параметрах ионной пушки (энергия ионов, плотность тока) определяли экспериментально, измеряя толщину распыленного слоя методом атомно-силовой микроскопии. Измеренная таким образом скорость травления составила 1–1.2 нм·мин⁻¹. Для разделения оксидной и металлической компонент при разложении спектров элементов на составляющие использованы эталонные 2р-спектры чистых материалов. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии обработаны с помощью пакета программ CasaXPS. В камере спектрометра поддерживался вакуум 10⁻⁶ Па. Разрешение по линии (ширина на половине высоты) Au^{4f}_{7/2} 1.2 эВ. В области средних концентраций относительная ошибка определения концентрации элементов составляла 5% от измеряемой величины. Точность энергии связи определяли шагом сканирования 0.1 эВ.

Электронно-микроскопические исследования морфологических и размерных параметров частиц порошков и поверхности электродов получены на сканирующем электронном микроскопе FEI Inspect S50 (FEI Company) в интервале увеличений 300–10 000.

Микроанализ химического состава проводили с помощью энергодисперсионного микроанализатора.

Суммарную удельную емкость электродов (C_{cv}) определяли по циклическим вольт-амперным характеристикам при различных скоростях измерения потенциала с использованием потенциостата VMP3 Bio-Logic SA (Bio-Logic SAS). Для измерения характеристик электродов и приближения к условиям, в которых работает суперконденсатор, была изготовлена электрохимическая ячейка с небольшой рабочей площадью электрода, чтобы уменьшить сопротивление электролита [8].

Хронопотенциометрию образцов осуществляли при плотности тока от 0.125 до 6 А·г⁻¹ в диапазоне напряжений от 0 до 2.5 В в электрохимической ячейке. Удельную емкость образцов (C_{cp}) по хронопотенциометрическим характеристикам вычисляли по формуле

$$C_{cp} = \frac{I_d \Delta t}{m_e \Delta U}, \quad (1)$$

где I_d — ток разряда (А); Δt — время заряда или разряда (с); m_e — масса электрода (г); ΔU — интервал напряжений, в котором происходит заряд/разряд (В).

Эквивалентное последовательное сопротивление (ESR) рассчитывали по скачку напряжения при скачке тока в начале заряда суперконденсатора:

$$ESR = \frac{\Delta U_R}{I}, \quad (2)$$

где I — ток заряда (А), ΔU_R — скачок напряжения (В).

Обсуждение результатов

Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона позволяет получить углеродный материал с удельной площадью поверхности от 50 до 1100 м²·г⁻¹ (см. таблицу). Образцы являются мелкодисперсным и пористым материалом, объем пор уменьшается с ростом частоты генерации лазерного излучения. У синтезируемого порошкового материала большая часть пор меньше 6 нм, и все образцы представляют собой порошок с макропорами, объем которых достаточно низок.

Наблюдали уменьшение площади поверхности порошка и среднего размера пор порошков, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки с добавлением нафталина и полистирола, что связано с изменением скорости процесса образования углерода. У синтезированных порошковых материалов отсутствуют макро- и микропоры, необ-

Характеристики углеродных материалов, полученных короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки в режимах с различной частотой генерации лазерного излучения

Режим обработки образца		N ₂ -Адсорбция					CO ₂ -Адсорбция			
частота лазерного излучения, кГц	добавка	площадь поверхности по методу Брунауэра-Эммета-Теллера $S_{уд}$, м ² ·г ⁻¹	объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	ширина пор L_0 , нм	объем мезопор по методу Барретта-Джойнера-Халенды V_{meso} , см ³ ·г ⁻¹	суммарный объем пор $V_{0,95}$, см ³ ·г ⁻¹	собственная энергия E_0 , кДж·моль ⁻¹	объем микропор W_0 , см ³ ·г ⁻¹	площадь микропор S_{mic} , м ² ·г ⁻¹	ширина пор L_0 , нм
20	Без добавок	1096	0.1	5.79	2.07	0.52 для пор меньше 40.1 нм в диаметре	4.49	—	—	—
40	Без добавок	145	0.23	4.4	1.42	0.62 для пор меньше 37.7 нм в диаметре	5.91	—	—	—
100	Без добавок	145	0.24	3.94	1.3	0.66 для пор меньше 38.2 нм в диаметре	6.6	—	—	—
100	RuCl ₃ OH	65	0.1	3	0.71	0.31 для пор меньше 39.8 нм в диаметре	8.68	0.03	84	1.35
100	Нафталин	48	0.09	3.03	0.4	0.24 для пор меньше 37.9 нм в диаметре	8.58	0.03	84	2.53
100	Полистирол	60	0.1	1.72	0.62	0.28 для пор меньше 37.02 нм в диаметре	7.58	0.02	50	2.3

Примечание. «—» — определение не проводили.

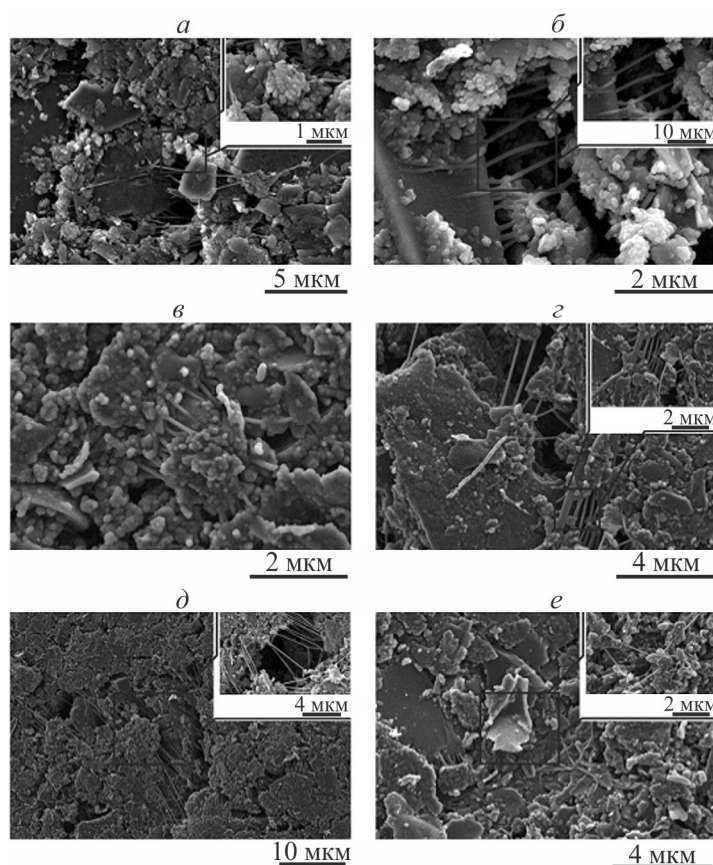


Рис. 1. Изображения, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа, поверхности углеродного материала из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 40, *в–е* — 100.

Обработка выполнена в присутствии добавок: *з* — нафталина, *д* — полистирола, *е* — RuCl_3OH .

ходимые для обеспечения эффективного переноса заряда. Для создания пористой структуры необходимо провести дополнительную обработку полученного углеродного материала, позволяющую формировать макро- и микропоры в структуре.

Под действием лазерного излучения происходит деструкция полиимидной пленки с образованием порошкового углеродного материала с развитой хлопье-подобной структурой с нитевидными включениями (рис. 1). Увеличение частоты генерации импульсов лазерного излучения приводит к увеличению дисперсности порошкового материала. Добавление тонкого слоя 1 М раствора нафталина или полистирола в ксилоле между пластинами полиимидной пленки перед короткоимпульсной лазерной обработкой приводит к «сглаживанию» поверхности частиц и их агрегации (рис. 1 *з, д*).

Спектр комбинационного рассеяния света образцов (рис. 2) содержит 3 хорошо различимых пика в области 1350 , 1600 и 2700 см^{-1} и соответствует нанокристаллическому графиту (nc-G) [9]. Наличие

дополнительных линий первого порядка в области 1355 см^{-1} (D1), около 1620 см^{-1} (D2), а также нескольких слабых пиков в районе $1400\text{--}1500$ (D3) и $1100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ (D4) в спектре графита указывает на неоднородности структуры (дефекты плотно-упакованных плоскостей графита) и малый размер кристаллитов [10].

Рентгеновские фотоэлектронные спектры поверхности образцов на основе порошков, полученных из полиимидной пленки, отличаются от спектра высокоориентированного пиролитического графита и являются многокомпонентным (рис. 3). Пик с $E_{\text{св}} = 284.6\text{ эВ}$ соответствует связи C—C с sp^2 -гибридизацией, характерной для графитоподобных структур. Наличие пика 285.8 эВ свидетельствует о разупорядоченности структуры электрода и может быть связано с наличием C—C-связи с sp^3 -гибридизацией валентных электронов. Пик 289 эВ соответствует связи C—F. В спектре графита основная компонента 284.5 эВ соответствует связи C—C с sp^2 -гибридизацией. Вторая компонента спектра связана с некоторы-

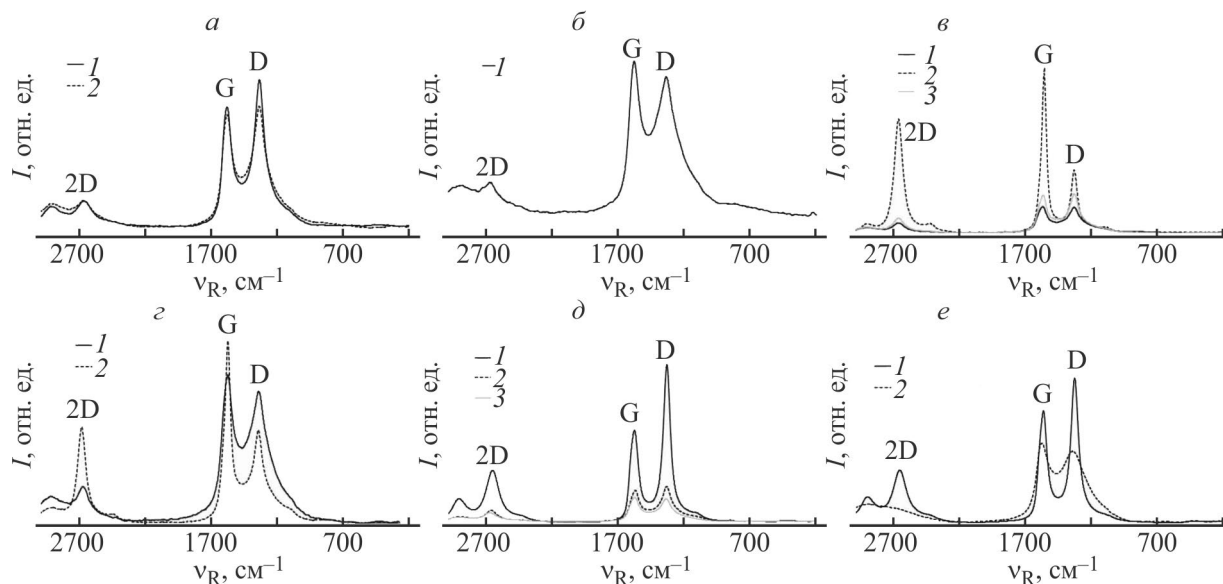


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): *a* — 20, *б* — 40, *в* — 100. Обработка выполнена в присутствии добавок: *г* — RuCl_3OH , *д* — нафталина, *е* — полистирола.

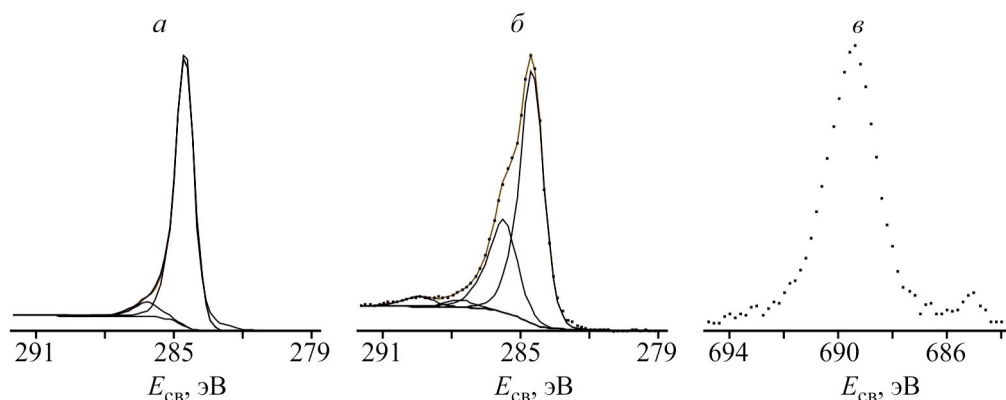


Рис. 3. Спектр C1s высокоориентированного графита (*a*), спектр C1s образца, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (*б*), спектр F1s (*в*).

ми нарушениями идеальной структуры (дефектами, деформациями и другими нарушениями в графеновых плоскостях).

Сателлит в спектре C1s углеродной пленки также является двухкомпонентным с энергиями связи 305 и 312 эВ, в то время как в сателлите спектра C1s графита многокомпонентность не наблюдается, и спектр содержит только один сильно размытый максимум при 312 эВ (рис. 4). В общем спектре образца материала, полученного на основе углеродного порошка с добавлением пластификатора политетрафторэтилена, наиболее явно виден пик на 289–290 эВ, который может быть связан как с взаимодействием C—F , так и с отражением особенностей электронной структуры

углеродной пленки. В составе электродного материала содержится фтор, который входит в пластификатор политетрафторэтилен (рис. 4, *б*).

Таким образом, можно предположить, что при короткоимпульсной лазерной обработке полиимидной пленки под действием лазерного излучения происходит нагрев до температуры, приводящей к деструкции материала с образованием хлопьевидного нанокристаллического графита.

Для электродов на основе синтезированного нанокристаллического углерода характерна прямоугольная форма вольт-амперных кривых, которая искажается с увеличением скорости сканирования развертки потенциала [1]. Такое поведение указывает

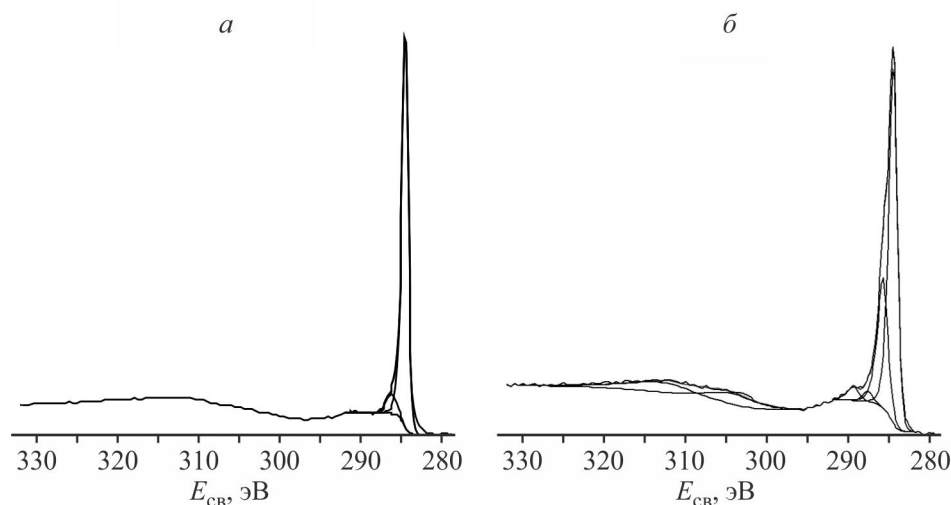


Рис. 4. Сателлит спектра C1s графита (а), спектр C1s материала на основе порошка, полученного из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 40 кГц (б).

на ухудшение эффективности суперконденсатора при высоких скоростях заряда/разряда. Вольт-амперные кривые при скорости сканирования развертки потенциала ниже $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ имеют симметричную форму и близки к идеальному суперконденсатору. При высоких скоростях сканирования вольт-амперные кривые имеют линзообразную форму, что указывает на ухудшение емкостных характеристик. C_{CV} уменьшается при увеличении скорости развертки потенциала (рис. 5, а), так как при низких скоростях сканирования ионы адсорбируются на всей поверхности пористых электродов, в то время как часть внутренней поверхности микропор при высоких скоростях сканирования недоступна вследствие диффузии ионов [11]. В результате удельная емкость образцов, полученных из полиимидной пленки методом короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения 20 и 100 кГц, при увеличении скорости сканирования с 5 до $400 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ снижается с 155 до $12 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и с 40 до $6 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно, что, вероятно, связано с мезопористостью синтезированных материалов (рис. 5, а).

Сохранение емкости при высоком токе нагрузки составляет 10–20% от максимального значения (рис. 5, б). Наилучшие свойства имеет порошок нанокристаллического графита, полученный в режиме с частотой излучения 20 кГц ($ESR = 0.4 \text{ Ом}$ и $C_{SP} = 20 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$). Хронопонциометрические кривые имеют типичную треугольную форму практически

при всех значениях плотности тока, следовательно, электродный материал ведет себя как идеальный суперконденсатор. При плотности тока свыше $4 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ форма кривой отклоняется от идеальной [1], что связано с ограничением диффузии ионов в мезопоры синтезированного нанокристаллического графита и свидетельствует о снижении емкости при высоких скоростях заряда/разряда.

Высокие значения ESR от 0.4 до 13 Ом для разных порошков нанокристаллического графита можно объяснить высокой дисперсностью синтезированного порошка и отсутствием необходимой макропористости материала. Диаметр пор оказывает большое влияние на емкостные характеристики [12, 13], а ESR обратно пропорционально пористости слоя, т. е. объему электролита внутри пористой структуры. Поэтому уменьшение диаметра пор приводит к значительному увеличению сопротивления и уменьшению емкости.

Большие значения действительной $Re(Z)$ и мнимой $Im(Z)$ частей импеданса свидетельствуют о большом сопротивлении электролита в порах и отсутствии макро- и микропор, которые необходимы для обеспечения эффективного транспорта заряда в электроде суперконденсатора (рис. 6). Поэтому синтезированный нанокристаллический графит, полученный короткоимпульсной лазерной обработкой полиимидной пленки, необходимо активировать с целью формирования требуемой пористой структуры.

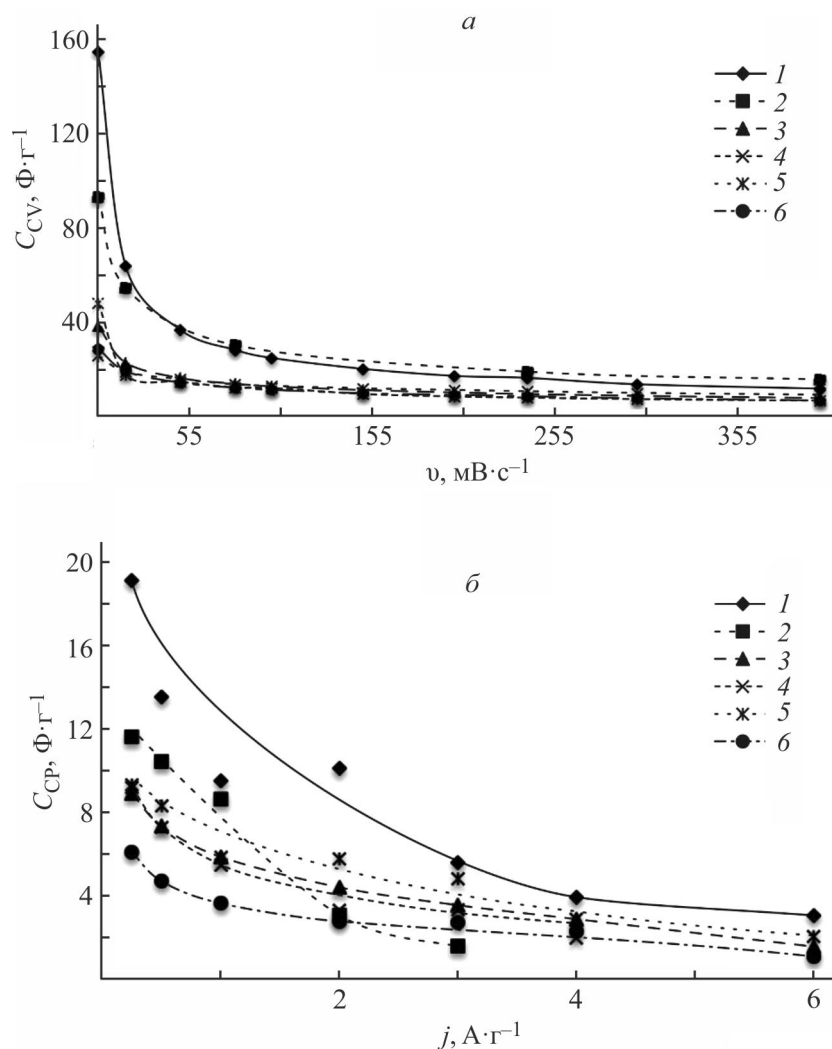


Рис. 5. Зависимость удельной емкости образцов от скорости сканирования потенциала в диапазоне потенциалов от 0 до 2.5 В (а), плотности тока (б).

Электролит: 1 М $C_4H_9 \cdot 4NBF_4$ в ацетонитриле.

Образец: углеродный материал, полученный из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): 1 — 20, 2 — 40, 3–6 — 100. Обработка выполнена в присутствии добавок: 4 — $RuCl_3OH$, 5 — нафталина, 6 — полистирола.

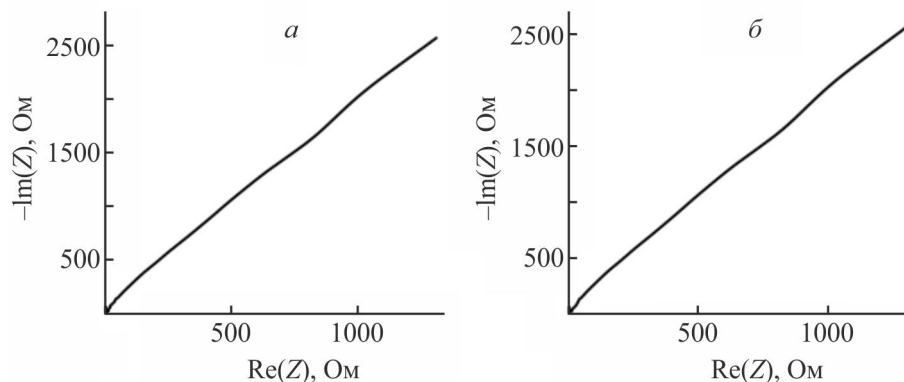


Рис. 6. График Найквиста для электродов из порошка нанокристаллического графита, полученного из полиимидной пленки после короткоимпульсной лазерной обработки при частоте излучения (кГц): а — 20, б — 100.

Выводы

Короткоимпульсная лазерная обработка полиимидной пленки в среде аргона приводит к формированию мезопористостого нанокристаллического графита с sp^2 -гибридизацией, удельной поверхностью $\sim 1100 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и порами менее 6 нм. Функциональные характеристики мезопористостого нанокристаллического графита показали перспективность использования синтезируемых материалов в качестве электродного материала суперконденсатора. Максимальная удельная емкость для электродов на основе синтезированного материала составила $155 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, короткоимпульсная лазерная обработка может быть использована для формирования пористого углеродного материала электродов суперконденсатора.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Писарева Татьяна Александровна, к.т.н., доцент
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8381-2674>

Харанжевский Евгений Викторович, д.т.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1525-2169>

Решетников Сергей Максимович, д.х.н., проф.
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3072-2341>

Список литературы

- [1] Burke A. Ultracapacitors: Why, how, and where is the technology // *J. Power Sources*. 2000. V. 9. N 1. P. 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
- [2] Янилкин И. В., Саметов А. А., Школьников Е. И. Влияние количества связующего фторопласта Ф4 в угольных электродах на характеристики суперконденсаторов // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 2. С. 336–344 [Yanilkin I. V., Sametov A. A., Shkol'nikov E. I. Effect of the amount of f4 fluoroplastic binder in carbon electrodes on characteristics of supercapacitors // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 2. P. 335–342. <https://doi.org/10.1134/S107042721502024X>].
- [3] Янилкин И. В., Саметов А. А., Атаманюк И. Н., Вольперт А., Добеле Г. В., Журилова М. А., Григоренко А. А., Колокольников В. Н., Вервикишко Д. Е., Школьников Е. И. Пористая структура и электрическая емкость углей из древесины в водном и органическом электролите // *ЖПХ*. 2015. Т. 88. № 7. С. 1066–1076 [Yanilkin I. V., Sametov A. A., Atamanyuk I. N., Volpert A., Dobelev G. V., Zhurilova M. A., Grigorenko A. A., Kolokol'nikov V. N., Vervikishko D. E., Shkolnikov E. I. Porous structure and electrical capacitance of charcoals in aqueous and organic electrolytes // *Russ. J. Appl. Chem.* 2015. V. 88. N 7. P. 1157–1167. <https://doi.org/10.1134/S1070427215070095>].
- [4] Peng Zh., Ye R., Mann J. A., Zakhidov D., Li Y., Smalley P. R., Lin J., Tour J. M. Flexible Boron-doped laser-induced graphene microsupercapacitors // *ACS Nano*. 2015. V. 9. N 6. P. 5868–5875. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b00436>
- [5] Peng Zh., Lin J., Ye R., Samuel E. L. G., Tour J. M. Flexible and stackable laser-induced graphene supercapacitors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2015. V. 7. N 5. P. 3414–3419. <https://doi.org/10.1021/am509065d>
- [6] Ye J.-S., Cui H. F., Liu X., Lim T. M., Zhang W.-D., Sheu F.-Sh. Preparation and characterization of aligned carbon nanotube–ruthenium oxide nanocomposites for supercapacitors // *Small*. 2005. V. 1. N 5. P. 560–565. <https://doi.org/10.1002/sml.200400137>
- [7] Reddy A. L. M., Ramaprabhu S. Nanocrystalline metal oxides dispersed multiwalled carbon nanotubes as supercapacitor electrodes // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. N 21. P. 7727–7734. <https://doi.org/10.1021/jp069006m>
- [8] Писарева Т. А., Харанжевский Е. В., Решетников С. М. Синтез нанокристаллического графита для электродов суперконденсаторов методом короткоимпульсной лазерной обработки полиимидной пленки // *ЖПХ*. 2016. V. 89. № 6. С. 736–743 [Pisareva T. A., Kharanzhevskii E. V., Reshetnikov S. M. Synthesis of nanocrystalline graphite for supercapacitor electrodes by short-pulse laser processing of a polyimide film // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 6. P. 897–903. <https://doi.org/10.1134/S1070427216060082>].
- [9] Donnet C., Erdemir A. Tribology of diamond-like carbon films: Fundamentals and applications. Springer, 2008. P. 672.
- [10] Филиппов М. М. Рамановская спектроскопия как метод изучения глубоко углефицированного органического вещества. Часть 1. Основные направления использования // *Тр. Карельского науч. центра РАН*. 2014. № 1. С. 115–134. <https://elibrary.ru/rxwolv>
- [11] Zapata-Benabith Z., Carrasco-Marin F., Vicente J., Moreno-Castilla C. Carbon xerogel microspheres and monoliths from resorcinol-formaldehyde mixtures with varying dilution ratios: Preparation, surface characteristics, and electrochemical double-layer capacitances // *Langmuir*. 2013. V. 29. N 20. P. 6166–6173. <https://doi.org/10.1021/la4007422>
- [12] Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: гальваностатика, определение эффективных коэффициентов, расчет габаритных

характеристик // Электрохимия. 2014. V. 50. № 1. С. 16–31.

<https://doi.org/10.7868/S0424857014010034>

[Chirkov Yu. G., Rostokin V. I. Computer simulation of active layers in double-layer supercapacitors: Galvanostatics, determination of effective coefficients, and calculation of overall characteristics // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 1. P. 13–26.

<https://doi.org/10.1134/S1023193514010030>].

- [13] Чирков Ю. Г., Ростокин В. И. Компьютерное моделирование активных слоев двойнослойного суперконденсатора: оптимизация режимов заряда

и структуры активного слоя, расчет габаритных характеристик // Электрохимия. 2014. V. 50. № 3. С. 235–250.

<https://doi.org/10.7868/S0424857014030037>

[Chirkov Yu. G., Rostokin V. I. Computer simulation of active layers in the electric double layer supercapacitor: Optimization of active layer charging modes and structure, calculation of overall characteristics // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. N 1. P. 208–222.

<https://doi.org/10.1134/S1023193514030033>].

Опечатки и исправления в Журнале прикладной химии, № 7–8 2024 год

В № 7–8 2024 г. изменена рубрикация и, соответственно, порядок следования статей.

DOI: 10.31857/S00444461824090093; EDN: ZWMYLX

СОДЕРЖАНИЕ

Алентьев Д. А., Козлова М. А., Зайцев К. В.

- Каталитическое гидросилилирование циклоолефинов в присутствии комплексов переходных металлов (обзор) 504

Высокомолекулярные соединения и материалы на их основе

Каблов В. Ф., Кочетков В. Г., Кейбал Н. А., Новопольцева О. М., Крюкова Д. А., Уржумов Д. А.

- Полифункциональный модификатор на основе конденсированных соединений азота, фосфора и бора для огнетеплостойких эластомерных материалов 532

Тимофеева В. В., Лебедева О. Е.

- Твердые дисперсии фумаровой кислоты с поливинилпирролидоном К-12 540

Андреев Ф. А., Лукин А. О., Никифоров Р. Ю., Алентьев А. Ю., Бермешев М. В.

- Аддитивный полимер на основе 5-дифенилметилсиллил-замещенного норборнена: синтез и газотранспортные свойства 545

Лазнев К. В., Игнатович Я. С., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.

- Модифицированные микросферы из сшитого глутаральдегидом поливинилового спирта 554

Композиционные материалы

Николаева М. Н.

- Влияние размеров одностенных углеродных нанотрубок в составе композита с полистиролом на их электрическое сопротивление 559

Катализ

Горбунов Д. Н., Ненашева М. В., Теренина М. В., Синикова Н. А., Кардашева Ю. С.

- Гетерогенные родийсодержащие катализаторы гидроаминаметилирования на основе гибридных органо-неорганических материалов 566

Мухтарова М., Голубева М. А.

- Влияние растворителя на гидропревращения терефталевой кислоты на оксидах молибдена и вольфрама ... 575

Клоков С. В., Росляков С. И., Кустов А. Л., Московских Д. О., Савилов С. В.

- Метод золь-гель горения как способ получения железосодержащих катализаторов гидрирования углекислого газа 582